

Fig.5-6-1 Diagrammatic representation of the PCGC instrument system.

Table.5-6-1 PCGC の測定条件

装置: PCGC システム(HP6890GC, GERSTEL)

カラム: SPB-5 (60 m × 0.53 mm × 0.5 film thickness, supelco)

キャリアー: He 6.2 ml/min

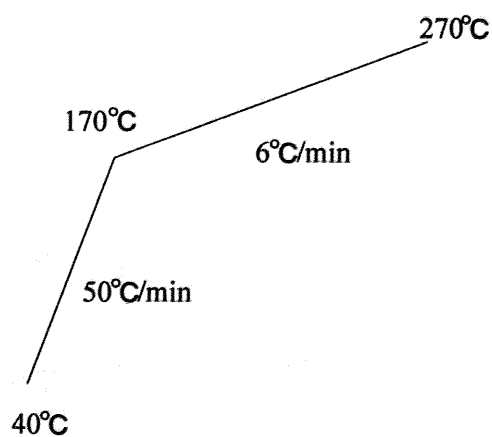
注入方法: スプリット、ソルベントベントモード

注入口温度: 45°C (0.08 min) → (12°C/sec) → 250°C (10 min)

検出器: FID

注入量: 5 µl

分取時間: 14-16 min



第7節 まとめ

確立した条件の流れを Fig.5-7-1 に示す。この条件を用いた分取過程における総回収率は理論的に97%以上となり、実用的な方法を確立できたと言える。以下におおまかな流れを記す。まず $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用の捕集管から250 mlのアセトニトリルで抽出し、ロータリーエバポレーターを用いて10 mlまで濃縮する。その後 HPLC 分取システムにより分取を行い、分取液をロータリーエバポレーターで乾固させる。一部を HPLC に供し、濃度測定した後、残りをアセトアルデヒド濃度として500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ になるよう酢酸エチルにより調製する。その後 PCGC システムによりアセトアルデヒド-DNP_H を単離し、酢酸エチルでトラップから溶出したものを石英燃焼管のインナーチューブに乾固させ、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のための試料調整を行うこととした。

なお確立した分取手順は APPENDEX に加えたのでそちらをご参照いただきたい。

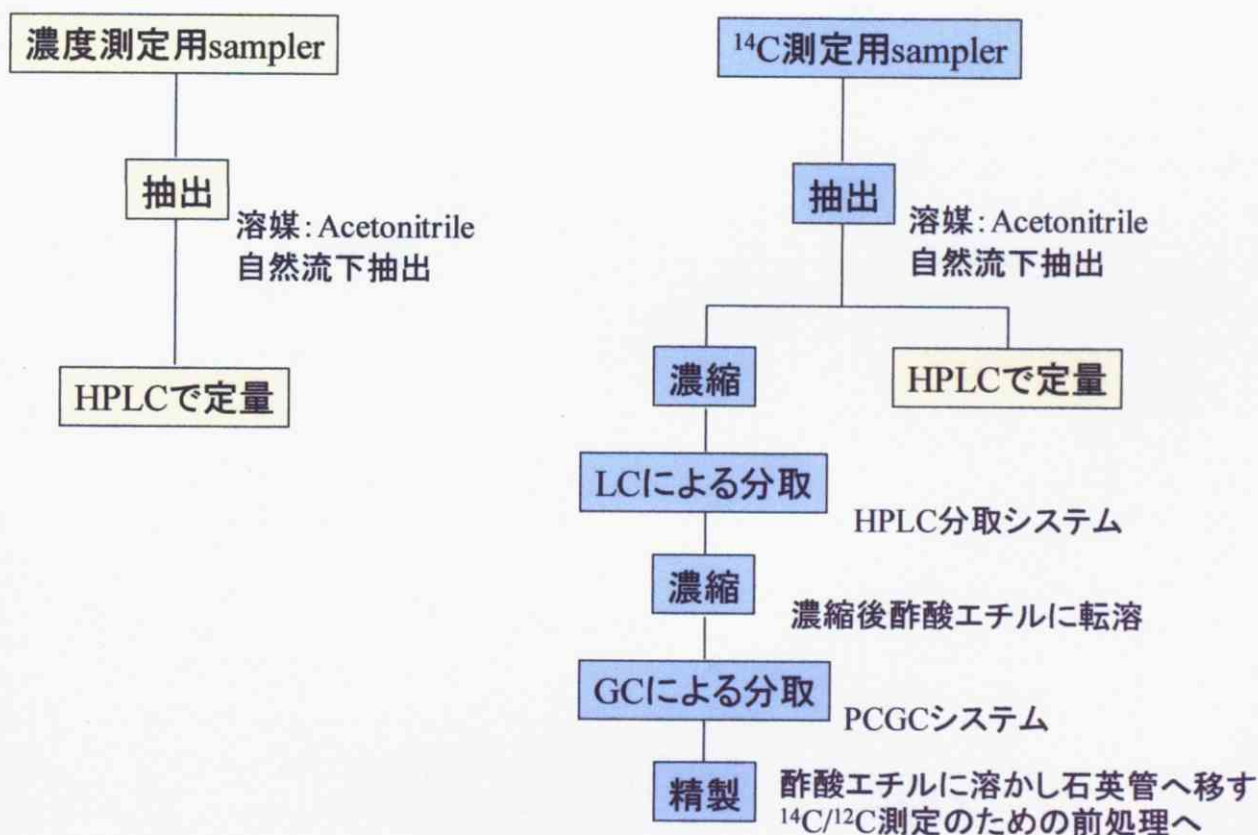


Fig.5-7-1 確立した分取フロー

参考文献

H.Kanke et al., (2004) Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 545-554

Ji-Zhou Dong et al., (2004) Gas chromatography-mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A*, 1027:25-35

河村公隆 (2002) AMS による個別有機分子の ^{14}C 測定:分取キャピラリーGC の製作と地球化学的応用、平成 10 年度-平成 13 年度科学研究費補助金 (基盤研究(A)(2)) 研究成果報告書

環境庁大気保全局大気規制課 (1997) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル

松本公平ら (2002) 分子レベル放射性炭素年代測定法と地球化学・環境試料への応用、地球化学 36:149-159

第6章 未入居新築住宅の室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定

第1節 緒言

前章までに AMS 法による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のために必要なアセトアルデヒド量を捕集し、さらに捕集されたアセトアルデヒド-DNPH を単離する手法を確立した。本章では特に室内のアセトアルデヒド濃度が高い関東近郊の未入居新築住宅において確立した手法を適用し、アセトアルデヒドの pMC を求める。

第2節 目的

確立した手法を用いて関東近郊の未入居新築住宅の室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定を行うことを目的とする。

第3節 サンプルング

6.3.1 方法

第4章で述べた条件に基づき $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用の捕集管を作成し、同第6節で決定した条件に従って、未入居新築住宅にてサンプルングを行った。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用のサンプルングは携帯用ローボリュームエアースンプラーを用いて 10 L/min で 24 時間ずつ捕集し、同時にパッシブサンプラーによる濃度測定も行った。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用のサンプラーは捕集後、アセトニトリル 250 ml で抽出し、ロータリーエバポレーターで濃縮、10 ml に調製して冷凍保存した。濃度測定は 20 倍希釈して HPLC により行った。パッシブサンプラーはアセトニトリルで自然流下抽出し 5 ml に調製、HPLC で濃度測定を行った。

6.3.2 サンプルング場所及び期間

サンプルングは埼玉県飯能市（2005年7月2～4日）、東京都小平市（2005年7月11～13日）、千葉県鎌ヶ谷市（2005年7月14～16日）、茨城県つくば市（2005年7月20～21日）、茨城県水海道市（2005年9月21～22日）、茨城県牛久市（2005年11月1～3日）の計6ヶ所の未入居新築住宅で行った。いずれも同じ工務店によって建てられた一戸建てである。捕集場所はキッチン横のダイニングルームとし、サンプラーは壁・床から 1 m 以上離して出来る限り部屋の中央で捕集した。なお、サンプルング期間中はすべての窓、ドアを締め切った状態であった。

6.3.3 結果及び考察

捕集条件及び室内濃度を Table 6-3-1 に示す。アセトアルデヒドの平均濃度は $289\mu\text{g}/\text{m}^3$ （最小値 $29.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $538\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であり、温度と湿度に依存して高くなる傾向が見られた。Table 6-3-2 に

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用サンプリングの結果を示す。AMS による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定に必要なアセトアルデヒド-DNPH 量は 2.33 mg ($1.04 \times 10^{-5}\text{ mol}$) であることから 3 サンプルを除いて必要量を捕集することが出来た。E 宅のサンプリングから $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用の捕集量が半分程度になっているが、これは Table 6-3-3 に示すように、passive sampling 法による室内濃度と $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用のサンプルから求めた室内濃度の値にかなり開きがあったため、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用のサンプラーに流量による破過が起きていることを疑い、流量を 10 L/min から 5 L/min まで下げたためである。なお、passive sampling 法による室内濃度が正しいかどうか検証するために、F 宅の 11/1-2 のサンプリングでは同時に active sampling 法により室内濃度を測定したところ、ほぼ passive sampling 法と同じ濃度であった (data not shown) ことから、passive sampling 法による濃度測定は信頼性があることが確認された。さらに今回のサンプリングにおいて、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用サンプラーはすべてローボリュームエアサンプラーの上に吸入口を横にして設置し捕集を行っていた。これにより、サンプラー内で short cut が起き、よって $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用サンプラーと passive sampler による濃度値が一致しなかった可能性も考えられる。

これらの中から $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するサンプルは①A 宅の 7/2-3 サンプル、②B 宅 7/11-12 サンプル、③C 宅 7/14-15 サンプル、④E 宅、⑤F 宅 11/1-2、11/2-3 サンプルとした。このうち、⑤については捕集できたアセトアルデヒド量が少なかったため、2 サンプルを合わせて分取し、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定を行うこととした。

D 宅 7/20-21 捕集サンプルについては、パッシブサンプラーによる濃度測定でホルムアルデヒド濃度よりもアセトアルデヒド濃度がはるかに高い値を示しているにも関わらず、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用の捕集管に捕集されたアセトアルデヒド量はホルムアルデヒド量よりも少なかった。よってなんらかの原因による破過が起きている可能性があることから、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定対象からは除外した。

次節ではここで選んだ 5 サンプルについて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のための分取・精製を行う。

Table 6-3-1 室内濃度について

捕集場所	捕集期間	室内平均温度 ($^{\circ}\text{C}$)	平均湿度 (%)	室内濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
				Formaldehyde	Acetaldehyde	Acetone
A 埼玉県飯能市	05/7/2-3	30.1	62	64.6	5.38×10^2	4.35×10^2
	05/7/3-4	25.7	70	64.8	4.69×10^2	4.40×10^2
B 東京都小平市	05/7/11-12	30.9	60	31.0	1.93×10^2	1.49×10^2
	05/7/12-13	27.0	62	—*	—*	—*
C 千葉県鎌ヶ谷市	05/7/14-15	23.8	73	46.4	5.01×10^2	1.95×10^2
	05/7/15-16	25.9	70	43.7	2.11×10^2	77.8
D 茨城県つくば市	05/7/20-21	29.8	50	87.8	3.88×10^2	2.68×10^2
E 茨城県水海道市	05/9/21-22	28.3	64	56.6	2.34×10^2	2.40×10^2
F 茨城県牛久市	05/11/1-2	19.4	49	18.6	29.7	57.1
	05/11/2-3	17.8	64	19.0	31.8	61.2

*B 宅 05/7/12-13 の passive sampler による濃度測定は諸事情により行わなかった。

Table 6-3-2 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用サンプラーにより捕集できた量

	捕集場所	捕集期間	捕集量 (m ³)	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用捕集量 (mg)	
				Formaldehyde-DNPH	Acetaldehyde-DNPH
A	埼玉県飯能市	05/7/2-3 (24.57 hr)	14.7	2.25	5.24
		05/7/3-4 (23.92 hr)	14.4	2.23	7.76
B	東京都小平市	05/7/11-12 (23.9 hr)	14.4	1.40	8.62
		05/7/12-13 (23.9 hr)	14.4	0.76	3.04
C	千葉県鎌ヶ谷市	05/7/14-15 (23.57 hr)	14.1	1.44	12.1
		05/7/15-16 (23.12 hr)	15.1	2.47	5.87
D	茨城県つくば市	05/7/20-21 (24.08 hr)	14.5	6.35	1.48
E	茨城県水海道市	05/9/21-22 (24.25 hr)	7.3	1.75	8.24
F	茨城県牛久市	05/11/1-2 (24.92 hr)	7.5	0.49	0.96
		05/11/2-3 (19.6 hr)	5.9	0.43	0.94

Table 6-3-3 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用のサンプリングから求めた室内濃度との比較

捕集場所	捕集期間	室内濃度(μg/m ³)					
		Formaldehyde		Acetaldehyde		Acetone	
		by passive sampler	for ^{14}C analysis	by passive sampler	for ^{14}C analysis	by passive sampler	for ^{14}C analysis
A 埼玉県飯能市	05/7/2-3	64.6	21.8	5.38×10^2	70.0	4.35×10^2	7.59
	05/7/3-4	64.8	22.2	4.69×10^2	1.06×10^2	4.40×10^2	8.37
B 東京都小平市	05/7/11-12	31.0	14.0	1.93×10^2	1.18×10^2	1.49×10^2	8.91
	05/7/12-13	—*	7.62	—*	41.7	—*	20.8
C 千葉県鎌ヶ谷市	05/7/14-15	46.4	14.6	5.01×10^2	1.69×10^2	1.95×10^2	8.91
	05/7/15-16	43.7	23.4	2.11×10^2	76.6	77.8	6.52
D 茨城県つくば市	05/7/20-21	87.8	62.8	3.88×10^2	20.2	2.68×10^2	2.28
E 茨城県水海道市	05/9/21-22	56.62	34.4	2.34×10^2	2.23×10^2	2.40×10^2	15.1
F 茨城県牛久市	05/11/1-2	18.64	9.34	29.7	25.2	57.1	57.0
	05/11/2-3	19.02	10.5	31.8	31.4	61.2	66.0

*B 宅 05/7/12-13 の passive sampler による濃度測定は諸事情により行わなかった。

第4節 分取による単離

6.4.1 方法

第5章で確立した手法を用いて、HPLC、及びPCGCによる分取・精製を行った。前節で10 mlに濃縮した $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用サンプルは、HPLC分取システムにより、必要量の分取を行い、分取液をロータリーエバポレーターを用いて10 mlに濃縮し、一部をアセトニトリルで10倍希釈してHPLCにて濃度測定を行った。その後窒素吹き付けにより乾固させ、濃度測定結果により、アセトアルデヒド-DNPH 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (誘導体化前濃度)になるように酢酸エチルで調製し、PCGC用サンプルとした。確立した条件に従ってPCGCシステムによる分取を行った後、U字トラップ管から単離されたアセトアルデヒド-DNPHを酢酸エチルで溶出し、1 mlに調製した。それを10倍希釈したものをGC/MSに供し、20倍希釈してアセトニトリルに同濃度で転溶したものをHPLCにて濃度測定を行い、回収率や単離度を確認した。

比較的捕集量の多かった②、③についてまず分取・精製し(2005年10-11月実施)、その後③2回目、①、④、⑤について分取・精製した(2005年12月-2006年1月実施)。

6.4.2 結果及び考察

HPLC分取システムによる分取結果をTable 6-4-1に示す。回収率は⑤を除いて80%以上と良好であった。⑤において回収率が49.2%と低かった理由としては、HPLC分取用に濃縮しておいた溶液中に微小な固体が混じっており、それがHPLCのニードルに詰まり、分取が正常に出来ていなかったからである。この溶液中に混入していた固体はサンプラーからアセトニトリルで抽出する際に入ってしまったシリカゲルである可能性が高い。またHPLC分取用に調製した試料は非常に高濃度であるため、試料中に含まれるなんらかの成分が析出した可能性も考えられる。②についてはHPLCによる分取後の濃縮過程において、一部損失したため、回収率がやや低い結果となった。

PCGCシステムによる分取結果をTable 6-4-2に示す。分取回数にばらつきがあるのは、サンプルパイアルトレイに冷却装置がついていないため、長時間にわたる連続分取によりサンプルに濃縮が起こっていたためである。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定必要量よりやや多めに回収できるように回数を設定したはずであったが、回収率にばらつきがあったために最終的に単離できた量は目標としたアセトアルデヒド-DNPH必要量2.33 mgをほとんど下回ってしまった。

純度については、HPLCによる分取後、①～③で99%、④で92.7%、⑤で97.6%という結果であった。なおここで純度とは、各分取後のHPLCによる濃度測定の際に、他物質の含有量をアセトアルデヒドとして換算し、アセトアルデヒド-DNPH中炭素を1 mg集めたときにアセトアルデヒド換算の他物質由来の炭素がどれだけの割合を占めるのかを求め、完全にアセトアルデヒド-DNPHのみの場合を100%とし、そこから求めた他物質由来の割合を差し引いたものである。⑤については捕集できたアセトアルデヒド-DNPH量が少なかつたため、通常、分取時間内で10 mV以上の検出ピークのみ分取するという設定を、分取時間内のすべてを分取するという設定に変更したために純度が低かったと考えられる。PCGC後の純度はすべてのサンプルにおいて99%以上であり、室内空気中からの捕集物からアセトアルデヒド

-DNPH を単離できたといえる。

技術的な面では、PCGC の条件検討時には分からなかったが、実サンプルで高濃度の分取を長時間繰り返した結果、注入口のセプタムレスヘッド内や grass liner に試料が多く付着するという問題が起き、それが恐らく回収率の低さにつながっていると考えられた。④までは注入口の洗浄、grass liner の交換を行うことで次に分取するサンプルへのコンタミネーションが起らないよう対処するのみであったが、最後の⑤については HPLC による分取ですでに非常に少量になってしまっていたため、確実に分取するために今までの injection 濃度 500 µg/ml (誘導体化前濃度、誘導体化後濃度としては 2.53×10^3 µg/ml) を 100 µg/ml (誘導体化後濃度で 508.98 µg/ml) 以下にまで希釈して injection した結果、注入口部に付着するといったことは起らなかった。よって 1 回に injection する溶質量が多すぎたことが原因であろうと考察した。回収率にばらつきが出た原因としても、同様の理由による注入口におけるサンプルの残存が関係しているのではないと思われる。さらにすべての分取が終了した後で注入口にリークがあることが確認された。ガスパーズバルブの故障によるものだが、このリークにより回収率が下がっていた可能性も考えられる。今後この方法で分取する際には濃縮が起らないようサンプルの希釈をこまめに行うこと、injection する濃度を 100 µg/ml (誘導体化前濃度) くらいにして分取回数を増やすようにすることに留意し、分取前に注入口とトラップのリークチェックを分取実行中の圧力まで上げたうえで必ず行うようにされたい。なお、回収率のばらつきが $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値に影響していることは考えにくい、PCGC における分取過程で回収率が低下した場合、同位体分別が起る可能性が報告されていることから (Eglinton et al., 1996)、今後は安定した高い回収率を得るための検討が必要である。

分取過程のまとめとして、Fig.6-4-1~6-4-4 に各段階における HPLC のクロマトグラム (3D 表示) を示す。ここでは⑤F 宅 (牛久、11/1-2 捕集) のクロマトグラムのみを示し、その他のサンプルの分取過程のクロマトグラムは APPENDEX に加えた。分取前には未反応の DNPH (検出時間 3.6 分前後) のピークが相対的に大きくアセトアルデヒド-DNPH のピークがほとんど見えなかったのに対し (Fig.6-4-1,6-4-2)、HPLC による分取で 210 nm に吸収のある他物質以外はおおよそ分離でき (Fig.6-4-3)、PCGC 後には完全にアセトアルデヒド-DNPH のみに単離できている様子が確認できた。

さらに同じサンプルで PCGC 後に GC/MS で分析した結果を Fig.6-4-5、6-4-6 に示す。TIC ではアセトアルデヒド-DNPH 以外のピークが全く見られず、完全に単離されていることがわかる。さらにマススペクトルの比較では *syn*-アセトアルデヒド-DNPH、*anti*-アセトアルデヒド-DNPH とも STD のマススペクトルと完全に一致していることがわかる。各ピークについてライブラリ検索を行った結果、⑤の *syn*-アセトアルデヒド-DNPH が 88%、①の *syn*-アセトアルデヒド-DNPH が 89% の一致を示し、それ以外のピークはすべて 90% 以上の一致を示した。よってアセトアルデヒド-DNPH を単離できたことを GC/MS による分析においても確認できた。なお、⑤以外の GC/MS 分析結果については APPENDEX に加えた。

Table 6-4-1 HPLC による分取過程

サンプル名		分取回数 (回)	回収量** (mg)	回収率 (%)	純度*** (%)
①A 宅 (飯能、7/3-4)		18	3.31	94.9	99.4
②B 宅 (小平、7/11-12)		33	6.02	80.1	99.7
③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15)	1 回目*	10	3.03	89.4	99.6
	2 回目*	15	4.49	98.9	99.4
④E 宅 (水海道、9/21-22)		15	2.89	93.6	92.7
⑤F 宅 (牛久、11/1-3)		60	0.93	49.2	97.6

*C 宅 7/14-15 捕集サンプルに関しては 1 回目に最終的に得られたグラファイト量が 100 µg 程度であったため、念のため 2 回精製を行い、AMS 測定した。

**回収量はアセトアルデヒド-DNPH 量である。

***分取後、HPLC で濃度測定した際に他物質がどれくらい含まれているかをアセトアルデヒド中炭素ベースで算出して他物質含有割合を求め、アセトアルデヒド-DNPH の純度を導いた。

Table 6-4-2 PCGC による分取過程

サンプル名		分取回数 (回)	回収量* (mg)	回収率** (%)	純度*** (%)
①A 宅 (飯能、7/3-4)		198	2.28	76.3	99.9
②B 宅 (小平、7/11-12)		157	2.73	83.6	99.9
③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15)	1 回目	87	1.05	68.9	99.8
	2 回目	62	1.30	29.8	99.9
④E 宅 (水海道、9/21-22)		180	1.77	61.1	99.8
⑤F 宅 (牛久、11/1-3)		133	0.70	82.8	99.5

*回収量はアセトアルデヒド-DNPH 量である。

**PCGC の FID により検出したアセトアルデヒド-DNPH の Area 値から算出。

***PCGC 分取後、HPLC で濃度測定した際に他物質がどれくらい含まれているかをアセトアルデヒド中炭素ベースで算出して他物質含有割合を求め、アセトアルデヒド-DNPH の純度を導いた。

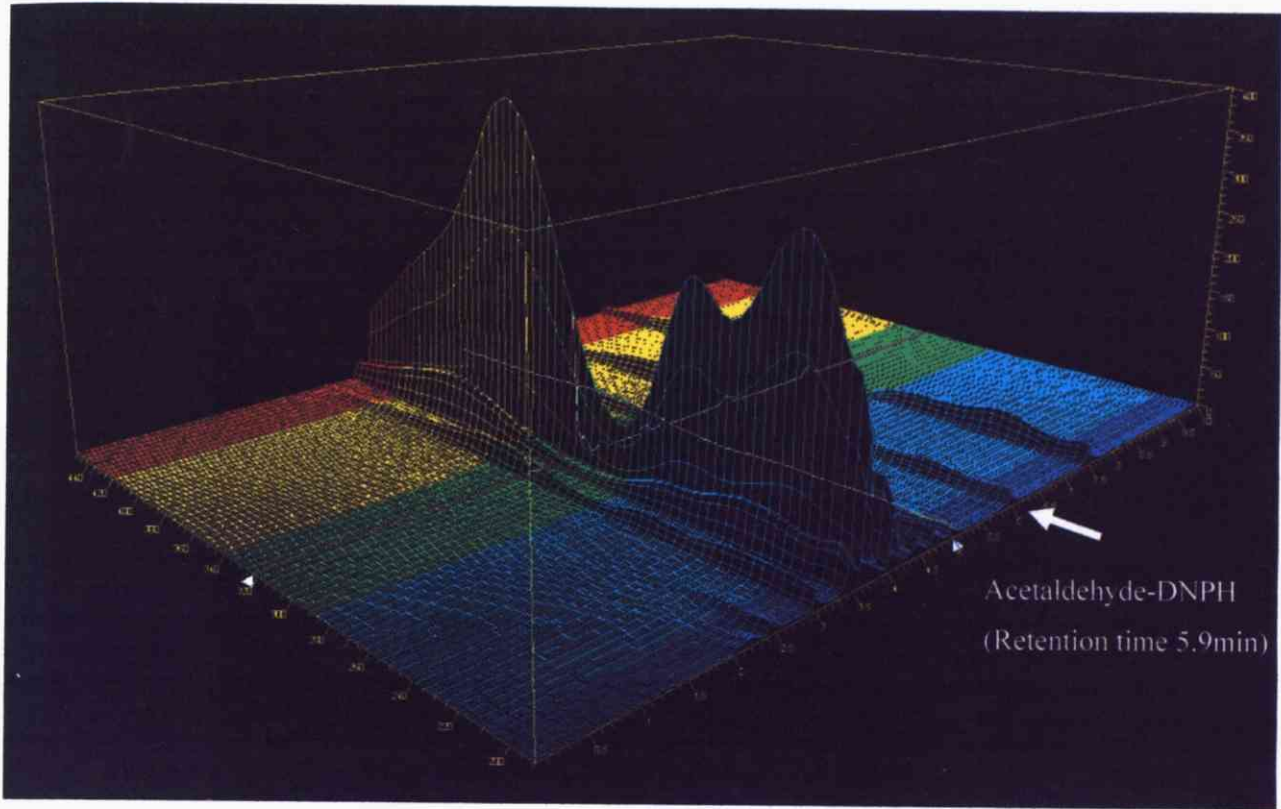


Fig.6-4-1 分取前の⑤F宅(牛久、11/1-2 捕集)のクロマトグラム(HPLC、3D表示による解析)

*左奥に伸びている軸が吸収波長(190~450 nm、手前が 190 nm)、右奥に伸びている軸が検出時間(分)を表している。

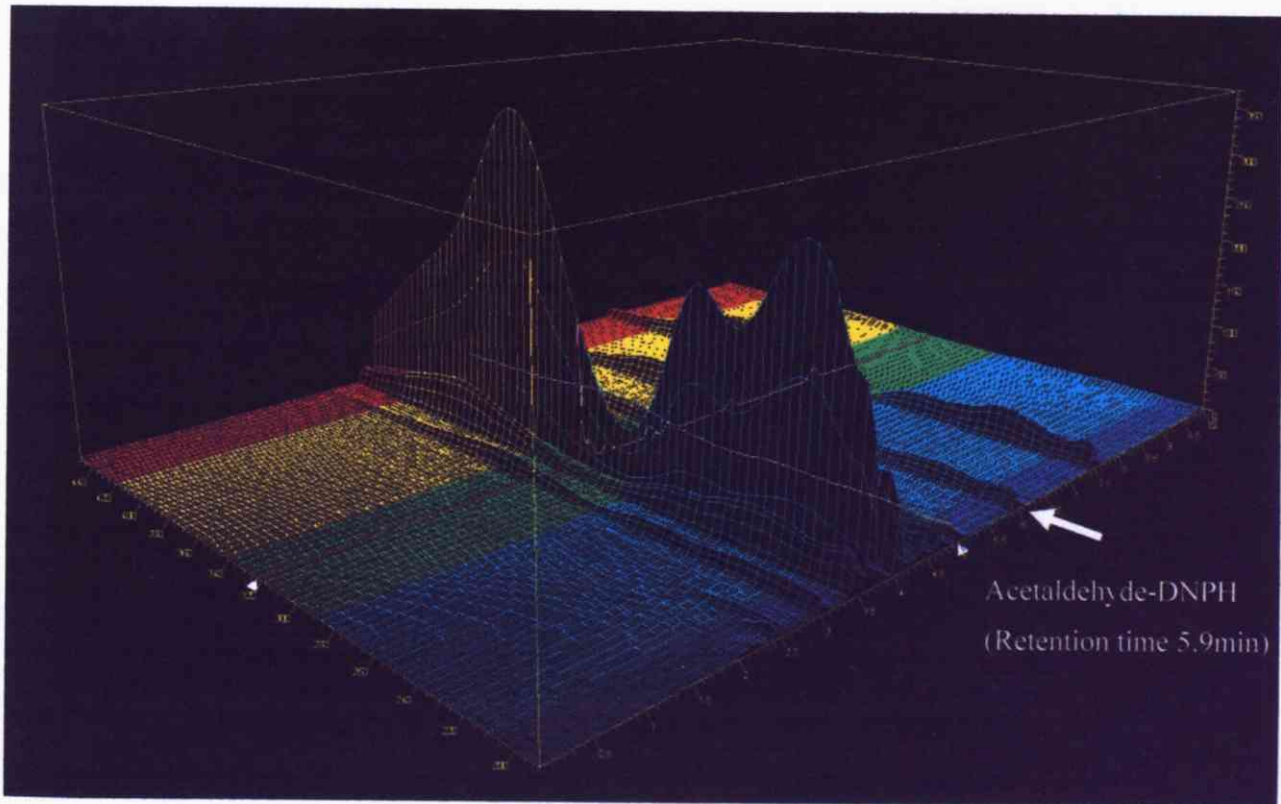


Fig.6-4-2 分取前の⑤F宅(牛久、11/2-3 捕集)のクロマトグラム(HPLC、3D表示による解析)

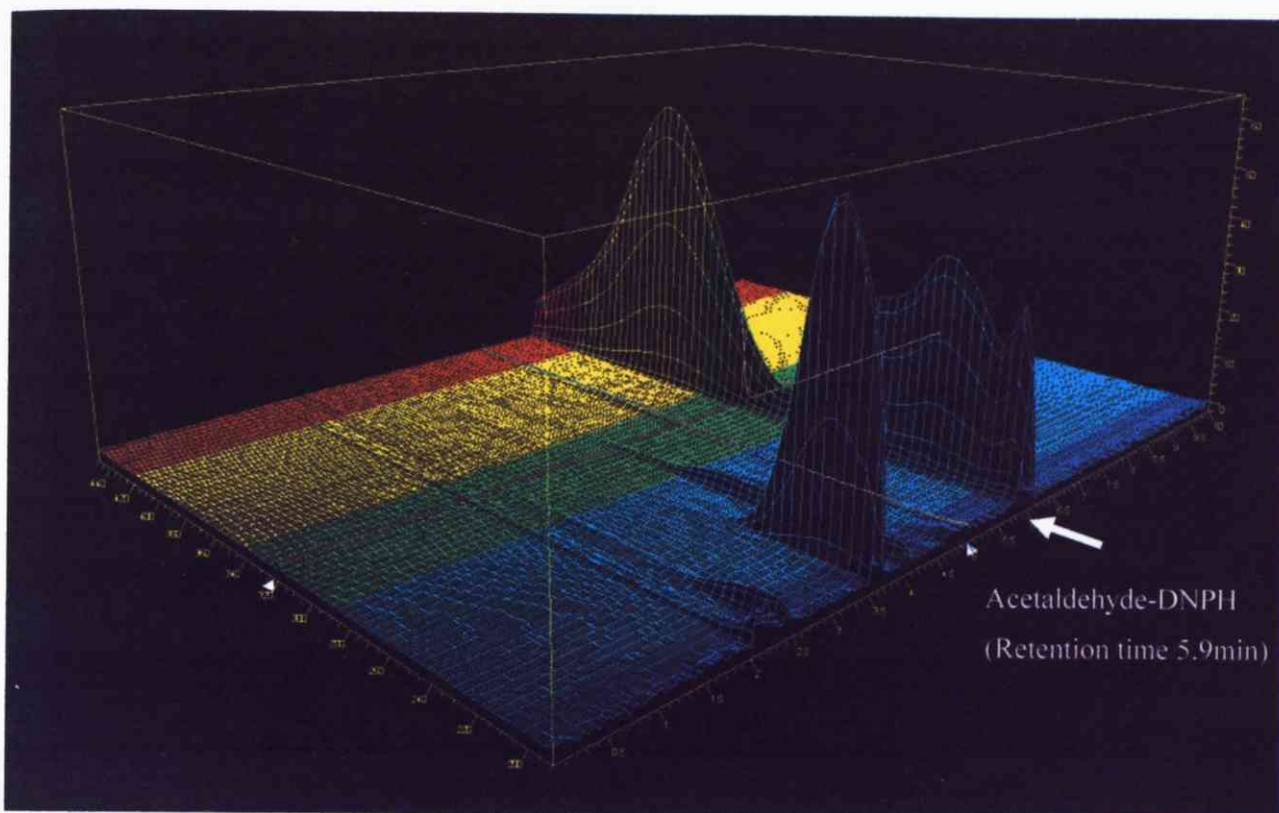


Fig.6-4-3 LC 分取後のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

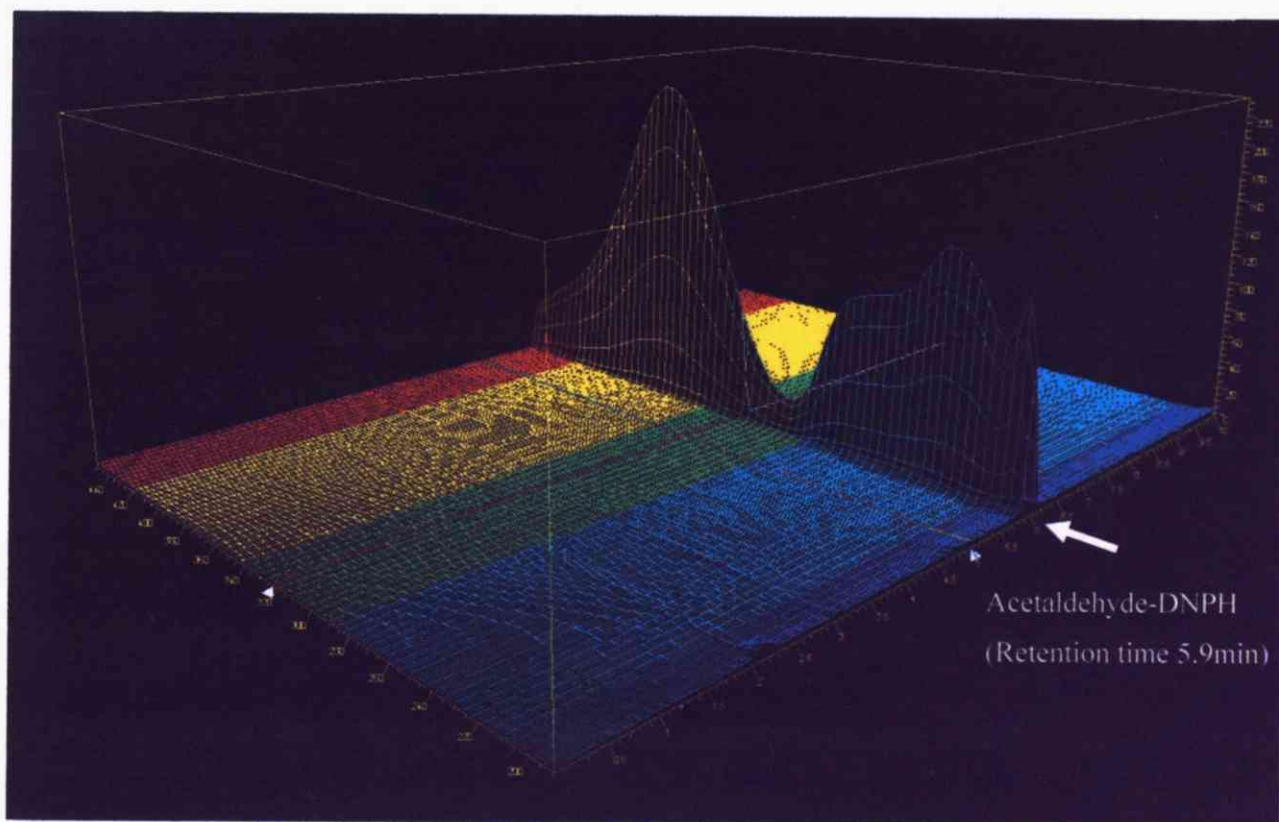


Fig.6-4-4 PCGC 分取後のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

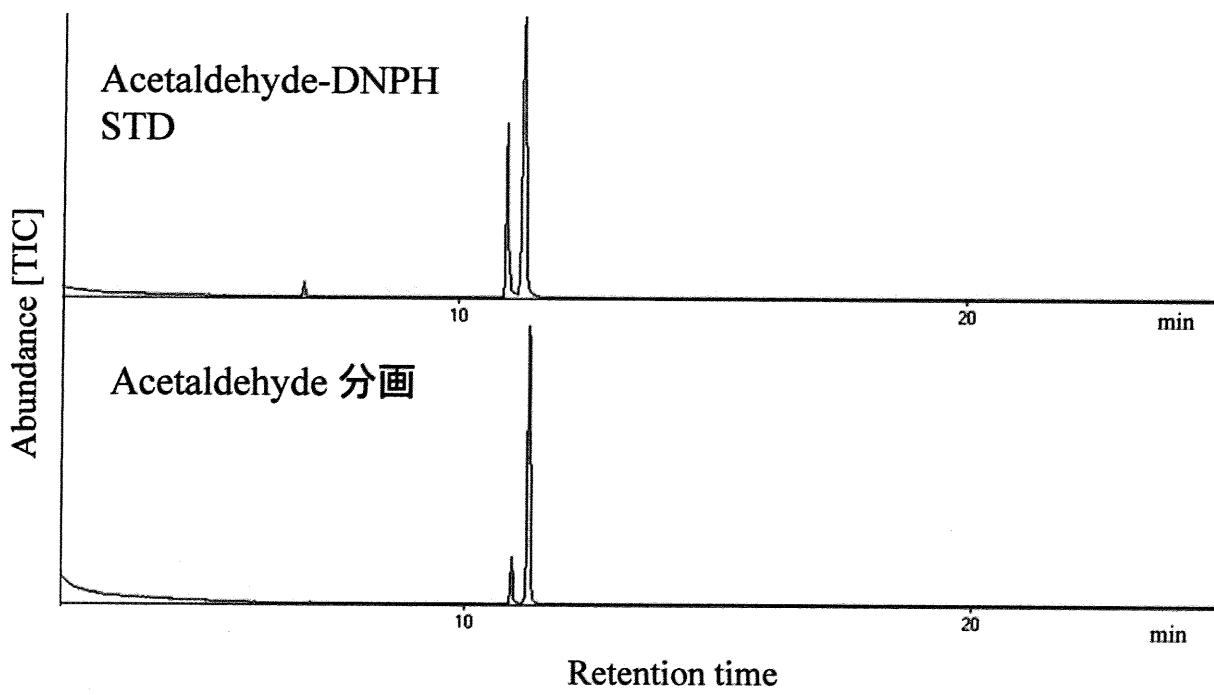


Fig.6-4-5 PCGC 後の⑤F 宅 (牛久) のアセトアルデヒド-DNPH の TIC の STD との比較

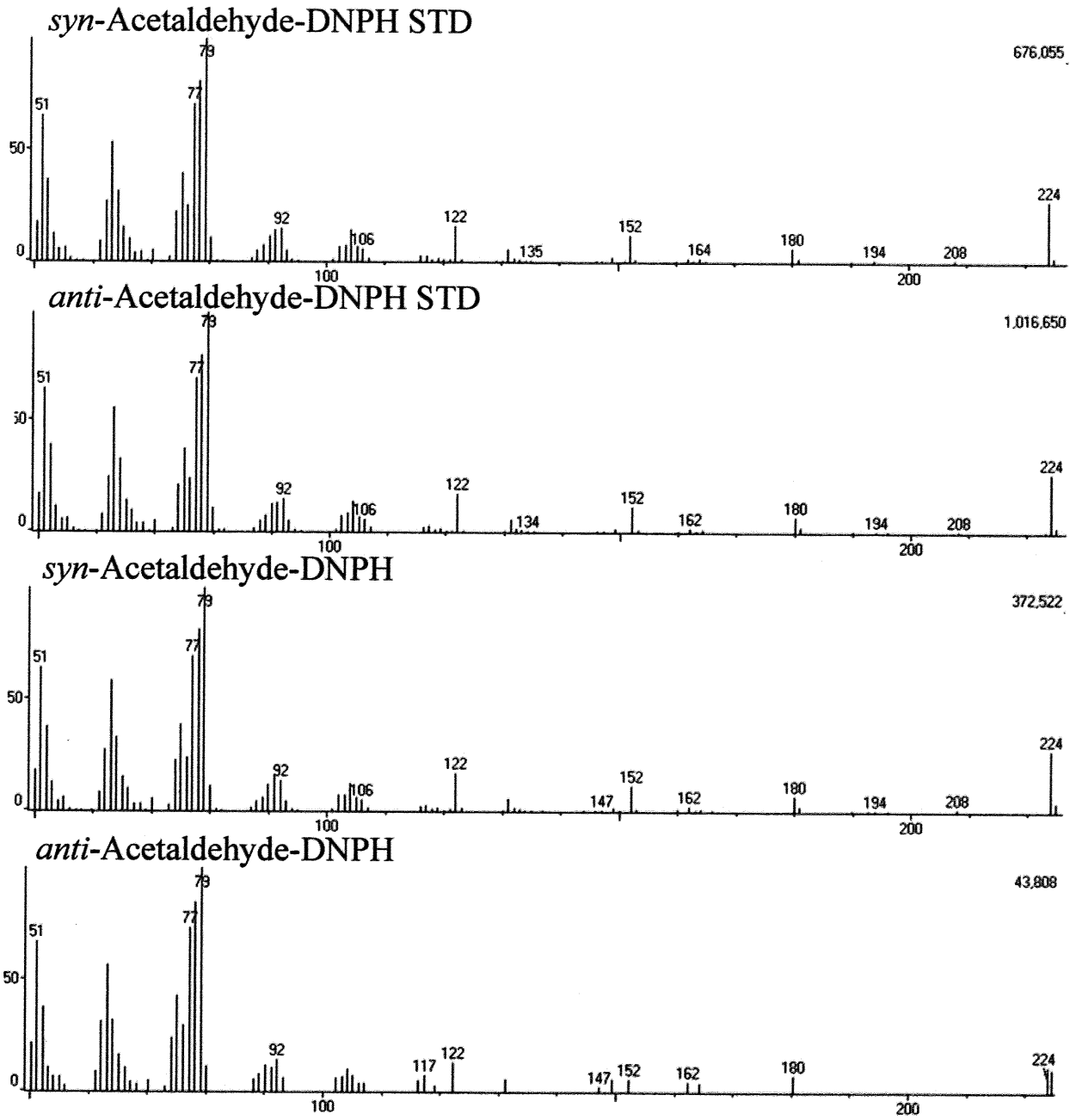


Fig.6-4-6 PCGC 後の⑤F 宅 (牛久) のアセトアルデヒド-DNPH のマススペクトルの STD との比較

第5節 AMS測定のための試料調製

6.5.1 方法

NIES-TERRA のクリーンルーム内で、あらかじめ秤量した石英燃焼管のインナーチューブ内に精製した試料を窒素吹き付けにより乾固させた。再度秤量後、第3章に示したAMS測定のための前処理方法により試料調製を行った。詳細な実験手順はAPPENDEXを参照されたい。

6.5.2 結果及び考察

ライン操作におけるデータをTable 6-5-1に示す。サンプル量の少なかった③の1回目、⑤のグラファイト化率が低かった理由としてはグラファイト秤量の際、静電気により反応管内に飛散してしまったためである。同時に試料調製を行ったSTD (Hox IIとANU、炭素量0.3 mg) の回収率も43%~74%とばらついたため、静電気による飛散を含めた単なる操作ミスによるロスと考察した。

Table 6-5-1 ライン操作におけるデータ

サンプル名	サンプル量* (mg)	CO ₂ 化率 (%)	グラファイト化率 (%)	回収率 (%)	グラファイト重量 (mg)
①A宅 (飯能、7/3-4)	2.07	103.5	69.7	72.1	0.64
②B宅 (小平、7/11-12)	2.23	103.1	80.9	83.5	0.80
③C宅 (鎌ヶ谷、7/14-15)	1回目	1.06	105.4	21.8	0.10
	2回目	1.31	103.7	84.9	0.50
④E宅 (水海道、9/21-22)	1.75	102.8	88.8	91.3	0.68
⑤F宅 (牛久、11/1-3)	0.75	105.0	44.4	46.6	0.15

*サンプル量はアセトアルデヒド-DNPH量を示す。

第6節 回収率について

確立した単離手法を用いた今回の実験の回収率をTable 6-6-1に示す。分取過程における回収率は40.8~95.2%とばらついたが、低い回収率の原因は単純な操作ミスと考えられ、ミスがなかった場合の回収率は95.2%と分取条件の検討時の回収率とほぼ同じ値が得られた。AMS測定のための試料調製過程まで含めると回収率は14.3~51.6%とかなり低くなった。今後は主に大量に分取する条件でさらなる検討を重ね、回収率を向上させることが望ましい。

Table 6-6-1 確立した単離手法を用いた総回収率

サンプル名	分取過程における 回収率 (%)	総回収率 (%)
①A 宅 (飯能、7/3-4)	72.4	47.6
②B 宅 (小平、7/11-12)	66.9	45.6
③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15)	1 回目* 95.2 2 回目* 29.5	14.3 23.9
④E 宅 (水海道、9/21-22)	57.2	51.6
⑤F 宅 (牛久、11/1-3)	40.8	20.3

第7節 AMSによる $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定

AMSにより $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定し、第4章第7節で導いたアセトアルデヒド-DNPHのpMCからアセトアルデヒドのpMCを求める補正式によりアセトアルデヒドのpMCを算出した。各サンプルのアセトアルデヒドのpMCをTable 6-7-1に示す。③については同じサンプルで2回の分取・精製、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定を行っているが、これは1回目に得られたグラファイト量が100 μg と非常に少なかったために、他のサンプル(得られたグラファイト量が500 μg 以上)と比較できない可能性があったからである(グラファイト量100 μg のサンプルと、通常必要となる500 μg 以上のグラファイト量のサンプルの測定は条件を変えてAMSにより測定を行っている)。AMS測定の精度管理に用いるSTDのANU sucrose (IAEA-C6)の不確かさを比較すると、1回目では1.215%RSDだったのに対し、2回目は0.247%RSDであったことから、2回目の測定値の方が精度がよいといえる。値の信頼性は2回目の方が高いものの、この2回のpMCの誤差が10%程度であることから結論に大きな影響はないと結論づけた。これにより、同一サンプルでのおおまかな再現性は得られたが、今後再度確認しておく必要がある。なお、⑤についても得られたグラファイト量が100 μg 程度であったが、同時に測定したANUの値は0.555%RSDであり、測定精度に問題はないと考え、他のサンプルと比較できると判断した。

各サンプルのpMCは7月にサンプリングした①～③で44.9～53.1 pMCとなり、およそ半分がバイオマス起源という結果であった。9月にサンプリングした④では60.0 pMC、11月にサンプリングした⑤では67.0 pMCとなった。室内濃度が平均が289 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、⑤については各日29.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、31.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と7月期の1/10程度にまで低下していることから、濃度と同様に、各発生源からの寄与割合に季節変動がある可能性が考えられる。未入居新築住宅を対象としたため、考えられる主な発生源として

はバイオマス由来の木材、化石燃料由来の接着剤、どちらからの寄与も考えられる二次生成由来である。予測としては接着剤や木材の防蟻剤へのアセトアルデヒドの含有はほとんどないと考えられたことから、木材からの寄与であるバイオマス由来のアセトアルデヒドが多くを占めると思われた。しかしながら、室内に存在するアセトアルデヒドの 3~5 割程度が化石燃料由来という今回の結果は、バイオマス由来として考えられる木材自体からのアセトアルデヒドやそのバイオマス由来の前駆物質（テルペン類など）からの二次生成だけでなく、建材等に使用されている化石燃料由来の他の化学物質が二次生成によってアセトアルデヒドの発生に寄与していることが示唆された。よって、建材等へのアセトアルデヒドの直接使用を抑える今までのアセトアルデヒドの低減策では不十分であり、他の化学物質の反応を考慮した対策を行っていく必要があるといえる。

今後はチャンバー法やデシケータ法による個々の発生源からの放散量測定と $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定を併用することで、より詳細なアセトアルデヒドの発生源の解明につながることを期待される。

Table 6-7-1 未入居新築住宅の室内空气中アセトアルデヒドの pMC

サンプル名	pMC
①A 宅 (飯能、7/3-4)	50.7
②B 宅 (小平、7/11-12)	53.1
③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15)	1 回目* 44.9 2 回目* 49.4
④E 宅 (水海道、9/21-22)	60.0
⑤F 宅 (牛久、11/1-3)	67.0

第7章 総括及び展望

本研究では、室内空气中アセトアルデヒドの発生源を推定する手段の一つとして、アセトアルデヒド中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するために、CSRA法を用いた室内空気試料からのアセトアルデヒドの大量捕集・分取・精製・濃縮などの前処理技術の確立を主要な目的とし、それを用いて関東周辺の未入居新築戸建て住宅の室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定して、アセトアルデヒドの発生源について考察した。

第1章では本研究に着手する経緯について概略を記した。第2章では対象としたアセトアルデヒドの主に室内空气中での動態、発生源、健康影響について述べた。第3章ではツールとして用いたAMSでの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定原理についてまとめた。

第4章では必要量のアセトアルデヒド-DNPHを集めるための捕集管の作成、捕集条件を確立した。この捕集方法ではアセトアルデヒドをヒドラゾン化することで $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定しており、ヒドラゾン化する際に同位体分別が起こっていないことはすでに $\delta^{13}\text{C}$ 値により確認されているが (Sheng Wen et al., 2005)、今後 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値でも確認する必要がある。また、本研究では2,4-DNPH自体のpMCを測定することで、アセトアルデヒド-DNPHのpMCからアセトアルデヒドのpMCを求める補正式を導いたが、今後より正確な発生源推定を行うためには、天然由来のアセトアルデヒドをヒドラゾン化したもののpMCと化石燃料由来のアセトアルデヒドをヒドラゾン化したもののpMCを測定し、アセトアルデヒドのバイオマス寄与割合とpMCの関係を明らかにしておく必要がある。

第5章では捕集物からアセトアルデヒド-DNPHのみを取り出すためにHPLC分取システムとPCGCシステムを組み合わせた単離手法を確立した。理論的な回収率は97%以上であり、得られたアセトアルデヒド-DNPHの純度は99%以上と非常に高い値が得られた。1サンプルの単離にかかる時間はHPLC分取システムによる分取過程におおよそ1日、その後PCGC用に試料調整するのに半日、PCGCシステムによる分取過程に連続で約5日を要するため、おおよそ1週間であった。今後はより実用的な単離手法とするために、要する時間の短縮が求められる。

第6章では前章までに確立された手法を関東近郊の未入居新築住宅に適用した。結果として、未入居新築住宅の室内空气中アセトアルデヒドのpMCは44.9~67.0 pMCという値が得られた。対象は未入居新築住宅であったことから、考えられる主な発生源としてはバイオマス由来の木材、化石燃料由来の接着剤、どちらからの寄与も考えられる二次生成由来である。室内に存在するアセトアルデヒドの3~5割程度が化石燃料由来という今回の結果は、バイオマス由来として考えられる木材自体からのアセトアルデヒドやそのバイオマス由来の前駆物質 (テルペン類など) からの二次生成だけでなく、建材等に使用されている化石燃料由来の他の化学物質が二次生成によってアセトアルデヒドの発生に寄与していることが示唆された。

なお、確立した単離手法によりいずれのサンプルでも純度99%以上のアセトアルデヒド-DNPHが得られたが、回収率はばらつきが目立った。同一のサンプルにおいて、回収率と $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値に相関がないことから、このばらつきが $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値に影響していることは考えにくい。PCGCにおける分取過程で回収率が低下した場合、同位体分別が起こる可能性が報告されていることから (Eglinton et al., 1996)、今後は安定した高い回収率を得るための検討が必要である。また、その単離過程や捕集方法が $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値に与える影響をみるためにもサンプル内変動や、duplicateによるサンプル間変動についても確認する必要がある。

る。

今後はチャンバー法などによる個々の発生源からの放散量測定と組み合わせて発生源ごとの pMC を求めることで、より詳細な発生源の解明につながることが期待される。また本法はヒドラゾン化して捕集できる室内外のアルデヒド・ケトン類に応用することができることから、アセトアルデヒド以外の発生源探索ツールとして活用される可能性も秘めている。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご指導、ご助力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

すばらしい研究の場を与えて下さり、また実験全般に渡って幅広くご指導いただきました吉永淳助教授に心から御礼申し上げます。様々な助言と激励を頂いた柳沢幸雄教授に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり重要な道しるべを示して下さいました産業技術総合研究所の篠原直秀氏に心より御礼申し上げます。貴重なご助言、ご協力、そして励ましの言葉をいただいただけでなく、研究に対する真摯な姿勢も学ばせていただきました。

分取過程での検討について多大なご指導をいただきました、国立環境研究所の柴田康行先生、海洋研究開発機構の内田昌男先生に心から御礼申し上げます。分析機器の使用に関して直接ご指導いただいた国立環境研究所の吉兼光葉氏、松田あゆり氏に深く感謝いたします。放射線炭素同位体関連について様々な助言とご指導をいただきました国立環境研究所の米田穰先生に深く感謝いたします。また、鈴木亮氏にはクリーンルームでのご指導、小林利行氏には AMS による ^{14}C 測定を行っていただきました。心から御礼申し上げます。

2,4-DNPH の爆発危険性評価は産業技術総合研究所の和田有司先生、加藤勝美氏にご協力いただきました。深く感謝いたします。

産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センターの皆様、国立環境研究所のタイムカプセル棟の皆様、加速器 MS 室の皆様、そして環境健康システム学分野、環境プロセス工学分野の研究室の皆様には日々の研究に際し貴重なご助言、ご協力、そして励ましの言葉を頂いただけでなく、公私に渡り様々なご配慮をいただき、充実した二年間を過ごすことが出来ました。この場を借りて深く感謝いたします。

また、サンプリングの際にご協力いただきました皆様に心から御礼申し上げます。

最後になりましたが、影で支えてくれた家族、大学院生活全般にわたって支えてくれた多くの方々に心から感謝いたします。

2006年2月 加藤 好美

APPENDIX

固相捕集・溶媒抽出

1. 補集管の作成(産総研)

<用意するもの>

手袋、60 ml SPE Tube(supelco 製)、フリッツ(Polyethylene Frites 60 ml, supelco 製)、アクリル棒、2,4-DNPH coated silica gel(DNPH 量 3 mg/350 mg silica gel,60-100 mesh、supelco 製)、電子秤量計(PB-3002-S,METTLER TOLEDO 製)、キャップ(supelco 製)、メス型ルアープラグ(supelco 製)、ラミジップ

- ①60 ml の SPE Tube にフリッツをアクリル棒で押し込み、2,4-DNPH coated silica gel を 6 g(DNPH 量 51.2 mg) をはかりとり、充填する。
- ②チューブごと机の上に軽く叩きつけて均一になるようならし、フリッツを同様にアクリル棒で押し込んで、キャップとメス型ルアープラグをつけ、ラミジップに入れて、使用するまで冷凍保存しておく。

2. サンプルング

<用意するもの>

携帯用ローボリュームエアーサンプラー(SL-15P、柴田化学製)、作成した ^{14}C 測定用捕集管、パッシブサンプラー(DSD-DNPH、supelco 製)、たこ糸、はさみ、温湿度計(DATA LOGGER TH-101,SI electronics 製)、筆記用具、記録用ノート

- ①新築住宅のダイニングルームのコンセントから平行に約 1 m の位置にローボリュームエアーサンプラーを置き、捕集管をとりつける。捕集管は何らかの方法で床に対して垂直方向に設置した方がよい(short cut が起きるため)。流量は 5 L/min に設定し、24 hr サンプルングを行う。
- ②同時に、ローボリュームエアーサンプラー設置場所付近に温湿度計、室内濃度測定用のパッシブサンプラーを設置する。
- ③部屋のドアや窓はすべて閉めた状態で測定を開始する。

注)パッシブサンプラーについて詳しくは取り扱い説明書を参照。

3. 溶媒抽出(産総研)

- ①50 ml 三角フラスコ(1 サンプルにつき 2 本)、5 ml 三角フラスコ(1 サンプルにつき 1 本)を用意する。アセトニトリルで 3 回程度洗ってドラフト内で乾かしておく。
- ② ^{14}C 測定用捕集管から 250 ml のアセトニトリルによって自然流下抽出する(50 ml ずつ)。50 ml の三角フラスコをうけにする。同様にパッシブサンプラーからも 5 ml のアセトニトリルで抽出する(5 ml の三角フラスコ使用)。
- ③パッシブサンプラーからの抽出液はバイアル瓶に移し、これを HPLC 測定用溶液とする。
- ④100 ml の SPC ナス形フラスコ(柴田科学製)に抽出溶液を 50 ml ずつ移し、ロータリーエバポレーターで濃縮する(Water bath の温度は 40°C、圧力は 160 ~180 hPa、マニュアル運転)。1 サンプルにつきこの操作を 5 回繰り返す。
- ⑤1 滴程度まで濃縮した ^{14}C 測定用抽出液はアセトニトリルでナス形フラスコを洗いながら、10 ml の三角フラスコ

スコに移し、メスアップする。これを 10 ml 濃縮液とする。さらにそこから 0.5 ml をホールピペットでとり、別の 10 ml の三角フラスコに入れ、メスアップする。この 10 ml 濃縮液を 20 倍した 10 ml の溶液をバイアル瓶に移し、測定溶液とする。

- ⑥ 10 ml 濃縮液は褐色バイアル瓶に移し、冷凍保存する。パッシブサンプラーの抽出液も確認用にバイアル瓶 1 瓶以上を冷凍保存しておく。
- ⑦ 各測定溶液を HPLC (Hewlett Packard 1100 Series) で分析する。各値から室内濃度を算出、 ^{14}C 測定用溶液の濃度を確認し、アセトアルデヒド-DNPH 中炭素 1 mg を満たす量、分取 LC で分取する必要最低量を計算しておく。さらに 3D 解析を行い、アセトアルデヒド-DNPH のピーク付近に他物質のピークがないかなども確認しておく。

注) 分取 LC 用のバイアル瓶の蓋のセプタムの材質はシリコンを用いる。ゴム製だと、ニードルが滑って上手く injection されない。同様のことが PCGC にも言える。

濃度測定

4.HPLC(産総研)

注)ここでは 3D 解析について主に記す。詳しくは Agilent1100 シリーズ ケミステーション 基本操作マニュアルを参照されたい。

- ①HPLC の電源をすべて入れた後、PC の電源を入れ、「Chemistation」の「Instrument1 Online」をダブルクリックして、ソフトウェアを立ち上げる。ポンプを「on」にする。
- ②「File」から「Load」→「Method」を選択、「051014.M」を選択、開く。
- ③このファイルは 3D 解析用に supectrum の波長範囲を 190～950 nm に設定し、検出波長域「All」を選択している。この設定は DAD シグナル設定で行う。「Spectrum」の保存で「All」を選択、検出したい波長域を決める。
- ④シーケンステーブル、シーケンスパラメーターを設定し、シーケンスファイルを保存する。
- ⑤「Start」の絵をクリックしてシーケンスを実行する。
- ⑥3D 解析を行いたい場合、解析画面でメニューバーから Spectra→Iso Plot/3D Option を選択、表示したい波長域や時間などを指定し、「3D Plot」をクリックすると、3D 表示の画面が表示される。

5.分取 LC (PLC-561、ジーエルサイエンス製) (環境研、タイムカプセル棟)

1) PLC-561 の起動

- ①溶媒(アセトニトリル、蒸留水)、洗浄用溶液(アセトニトリル)を用意する。ヘリウムポンペを開け、圧力計(DGU-10B, SHIMAZU 製)の目盛が 3 程度で溶媒中に泡が出ているか確認する。
- ②LC、MIDAS、Fraction Collector の電源を入れる。試験管を Fraction Collector にセットする。
- ③PC の電源を入れ、「自動分取装置 PLC-561」のアイコンをダブルクリックし、ソフトウェアを立ち上げる。「オープンが未検出です、再接続しますか」で「いいえ」を選択する(UV が立ち上がったのを確認してからソフトウェアを立ち上げる)。
- ④プルダウンメニューの「ファイル」で「開く」、「メソッド(環境付き)」を選択する。メソッドは「aldehyde1.MET」を選択し、開く。フォルダーの場所は C:\GLS\YP561-1\method 内。一度 PLC-561 ソフトウェアを閉じた後、再起動する(過去のシステム環境を復元したい場合)。通常はメソッドを選択、開くのみでよい。
- ⑤プルダウンメニューの「環境設定」で「環境設定」を選択する。
- ⑥必要に応じてチェックを入れる。ここでは同一チューブに、繰り返し分取有りを選択する。
- ⑦プルダウンメニューの「ファイル」で「開く」、「ランテーブル」を選択する。ランテーブルは「aldehyde-control.RUN」を選択し、開く。フォルダーの場所は C:\GLS\YP561-1\Sequences 内。「編集」から「ランテーブル」でランテーブル設定画面を開く。
- ⑧メソッドファイルを指定する。メソッドファイル名のセルをダブルクリックして使用するメソッドファイル名を指定する(すでに「aldehyde1.MET」が選択されているはず)。
- ⑨データファイル名のセルをダブルクリックしてデータファイル名を指定する(すでに yk○○○○(日付).DO ○(Counter)などが選択されているが、自分で新しくデータファイル名を入力しないと、上書きされてしまうので注意)。
- ⑩回数の欄は同じメソッドで繰り返す分取操作の回数を入力する。はじめはblankチェックを行うだけなので、1~2 回程度でよい。「Exit」をクリックし、ランテーブル設定画面を閉じる。
- ⑪メソッドを編集する。プルダウンメニューの「編集」から「メソッド」を選択してメソッド設定画面を開く。すでに条件は設定されているが変更したい点があればここで変更する。
- ⑫さらにプルダウンメニューから「フラクションテーブル」、「Edit Fraction Table」を選択、フラクションテーブル画面を開く。自動フラクションにチェックが入っているか確認する。
- ⑬ここで初期チューブ番号を指定する(このメソッドを使った場合の分取液を入れる試験管を選択する)。
- ⑭レベルが 1 mV と設定されているが、サンプルに余裕がある場合(10 回の分取で ^{14}C 測定量を充分確保できるくらい高濃度)は単離度を上げるために 10 mV と設定した方がよい。
- ⑮「Exit」をクリックすることでフラクションテーブル画面を閉じる。同様にしてメソッド設定画面も閉じる。
- ⑯分取時間などを以前のクロマトを見ながら設定し直したい場合、一度メソッド設定画面を閉じ、メイン画面から「ファイル」、「開く」、「クロマトの結果」でクロマトを呼び出してから、再度メソッド設定画面に戻るとクロマトグラムを見ながら分取設定を行うことができる。クロマトを拡大したい場合は「拡大」ボタンを押してからクロマトをドラックすると拡大できる。
- ⑰プルダウンメニューから「ファイル」、「上書き保存」、「メソッドファイル」、「書き込み」で保存する。同様にしてランテーブルの保存も行う。

2)オートサンプラーの設定

- ①MIDAS は methods を押し、メソッド番号を選択する(1 はブランクチェック用、2 をサンプル分取用としている)。
- ②<INJECTION>→<PARTIAL>→Enter キー(「E」)を押す。
- ③FLUSH VOLUME 35 μ l、Enter キーを押す。NUMBER OF INJECTIONS PER VIAL でバイアル毎のインジェクション回数を設定、Enter キーを押す。
- ④INJECTION VOLUME 250 μ l、ANALYSIS TIME 0:40:00 でそれぞれ Enter キーを押す。Escape キーでメソッドの初期画面に戻る。
- ⑤次に<WASH>→<SERIES>→Enter キーを押す。次に洗浄回数を選択する。ここでは 5 回選択している。Escape キーを 3 回押して READY 画面に戻る。
- ⑥Series キーを押し、Series 番号を入力する。ここでは 1、Enter キーを押す。
- ⑦METHOD NUMBER で使用する Method 番号を入力、Enter キーを押す。FIRST SAMPLE VIAL で最初のサンプルバイアル番号を入力、Enter キーで同様に最後のサンプルバイアル番号を入力して Enter キーを押す。Escape キーを 3 回押して READY 画面に戻る。
- ⑧ランテーブル運転を始める前に<WASH>を押し、数回シリンジ、ニードルの洗浄を行っておく。

3)ブランクチェック

- ①PC のメイン画面の「ランテーブル運転」をクリックし、ランテーブルを実行する。
- ②「フラクション初期化中 10 秒待ち」の表示の後、「サンプル注入待ち」の画面になる。MIDAS のトレイにサンプルが入っていることを確認する。
- ③MIDAS の Start/Stop キーを押し、START AT SERIES で最初の Series 番号を入力、Enter キーを押す。同様に最後の Series 番号を入力し、<Start>を押して注入動作を開始させる。
- ④ブランクチェックを行い、異常がなければ実サンプルの分取に取り掛かる。

4)実サンプル分取(250 μ l×6 回×3 バイアル瓶の場合)

- ①ブランクチェックと同様の手順で行う。
- ②ランテーブルは「aldehyde.RUN」を選択する。ランテーブル設定画面でメソッドファイルを選択、回数も選択する。ここでは「aldehyde1.MET」、「aldehyde2.MET」、「aldehyde3.MET」を使用し、回数は 6 回ずつにしてある。
- ③各メソッドを編集する。フラクションテーブル画面で初期チューブ番号を指定する。「aldehyde1.MET」では 1、「aldehyde2.MET」では 3、「aldehyde3.MET」では 5 が入力されているはずである。つまり、「aldehyde.RUN」でランテーブル運転を行った場合、6 回目までは「aldehyde1.MET」のメソッドで、Fraction Collector の 1 番目の試験管にホルムアルデヒド分画(フラクション TblNo.1 で設定した条件)、2 番目の試験管にアセトアルデヒド分画(フラクション TblNo.2)が繰り返し、分取される。7 回目からは「aldehyde2.MET」のメソッドで 3 番目からの試験管に同様に分取され、さらに 13 回目からは「aldehyde3.MET」で 5 番目からの試験管に分取されるといった意味である。
- ④すべてを上書き保存する。
- ⑤MIDAS の設定はバイアル毎のインジェクション回数を 6 回にする。
- ⑥シリーズの設定では最初のバイアル番号を 1、最後のバイアル番号を 3 とする。

- ⑦ランテーブル運転を開始させ、MIDAS の注入動作も開始させる。
- ⑧廃液があふれないように気をつける。
- ⑨分取 LC により分取した液は 50 ml の三角フラスコに入れ、パラフィルムなどで口をしっかり密閉しアルミホイルで遮光して、産総研に持っていく。
- ⑩使い終わった試験管はとなりの分析前処理室で洗浄、MilliQ でリンスした後、オーブンで加熱滅菌する。その後ジッパー付のポリ袋に入れて、パソコン台の 2 番目の引き出しに入れておく。

6.濃縮(産総研)

- ①分取液を 100 ml のナス形フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで濃縮する。このとき溶媒がアセトニトリルと水であるため、圧力を最初は 180 hPa 程度から、突沸が起こらないように 30 hPa 程度まで下げて、水を完全にとばす。
- ②10 ml の三角フラスコにアセトニトリルで移す。メスアップ後、そこからホールピペットで 0.5 ml とり、5 ml の三角フラスコに移してメスアップする。この希釈溶液を HPLC での分析用溶液とする。
- ③HPLC で分析し、回収率を求める。分析後、希釈したすべての溶液を窒素吹き付けにより乾固させ、2 ml の酢酸エチルに溶かす(濃度として誘導体化前濃度で 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度。ただし、この濃度では PCGC の grass liner に析出してしまうので、検討の余地あり)。これを PCGC 用溶液とする。

7.PCGC(HP6890GC、GERSTEL)(環境研、タイムカプセル棟)

- ①ガラストラップを取り付ける。冷却器、PFC、GC の電源を入れる。ガスボンベの栓を開ける。
- ②PCGC と GC-FID をつなぐガス管のコックを縦にする。
- ③PC の電源を入れる。
- ④HP Chemistations の「Instrument 1 online」アイコンをダブルクリックして立ち上げる。
- ⑤カラムの絵の中に 1 と書いてあるアイコンをクリックし、oven を選択、oven をチェックを入れて on にする。
- ⑥Detector を選択し、すべてにチェックを入れ、Apply をクリックして、flame を on にする。off になった場合は flame の check をはずして、Apply、つけて再度 Apply をクリックする操作を繰り返し、flame が on の状態で安定させる。
- ⑦Method は「051009YK.M」をプルダウンメニューの「File」→「Method」→「Open」で開き、さらに「Run control」→「Sample Info...」をクリック、datafile を作成しておく。Subdirectory に日付、Signal1 に Prefix と始めたい Counter を入力する。
- ⑧PFC MAster を立ち上げる。
- ⑨「File」→「Method」→「Open」で「051020yk」を選択、同様にして Sequence も「051020yk」を呼び出す。
- ⑩「GC-Runtime」は Chemistation で設定した total time より 1 分少なく入力する。
- ⑪「Trap」をクリックして分取時間の設定、各トラップの温度や Transfer line、Swithing Device の温度を設定する。
- ⑫「Sequence」をクリックして Sequence の条件を入力する。100 回まで連続分取できる。
- ⑬すべてを設定したら、Method、Sequence 共に上書き保存しておく。
- ⑭「Control」の Environment の Status Info. にチェックを入れると、CIS の温度、injection しているバイアル番号、時間を確認できる。
- ⑮トラップのリークチェックを行う。流圧をオープン温度が 250℃に達したときの圧力と同じ程度(100 kPa)まで上げて、リークディテクターで調べる。
- ⑯洗浄液をヘキサン 95%、アセトン 5%の割合で作る。洗浄液を設置後、息を吹き込んでチューブ内を洗浄液で満たし、廃液まで洗浄液が満たされているのを確認する。
- ⑰PFC MAster の CIS 温度が設定温度まで上がったら、Sequence の Start をクリックし、分取を開始する(ブランクチェックを数回行ったほうがよい)。Air がなくなりやすいので、常に残量をチェックしておく。特に over night で動かす場合気をつける。
- ⑱目的物質をトラップしたガラストラップをはずし、バイアル瓶内にトラップの先を入れ、もう一方から酢酸エチルを 250 μ l シリンジで流し込み、溶出させる。最後はシリンジの先をトラップ内に入れ、すべての溶媒が出切るまで空気を送り込む。⑲分取終了後、Detector のチェック、oven のチェックをはずし、カラム温度が 100℃以下になってから、Chemistation を終了する。ガスボンベの栓をすべて閉め、GC、PFC の電源を切る。
- ⑲分取後ブランクチェックをして、コンタミが見られる、もしくはサンプルピークが検出される場合、次のサンプルの分取前に注入口の洗浄を行った方がよい。特に grass liner が汚れている場合、交換し、カラム温度を 320℃で 30 min 程度保つようなプログラムを組み、グラファイトや他物質ピークが見られなくなるまで酢酸エチルで流す。grass liner を交換する場合は一度カラムをはずしてから grass liner を取り付け、その後カラムを再度取り付ける。リークが起こるのを防ぐためである。

8.GC/FID(環境研)、GC/MS、HPLC(産総研)による精製確認

- ①PCGC 後、ガラストラップから溶出したサンプルは窒素吹き付けにより乾固させ、酢酸エチルに再溶させてアセトアルデヒド-DNPH で約 100 $\mu\text{g/ml}$ になるように調整し、GC/FID、GC/MS 分析用の測定溶液とする。
- ②さらにその一部分をとり、窒素吹き付けにより乾固、アセトアルデヒド-DNPH 10 $\mu\text{g/ml}$ になるように溶媒アセトニトリルで調整し HPLC 分析用の測定溶液とする。
- ③GC/FID ではピークの形状を確認、GC/MS では検出されたピークのマススペクトルにより単離されていることを確認する。
- ④HPLC による測定により、回収できた量を算出する。さらに単離度を算出、3D 解析で、他物質のピークが他波長でも検出されていないことを確認する。
- ⑤分析後、すべてをまとめて乾固し、適量の酢酸エチルに溶かして、加速器室のクリーンルームに持っていく。

9.AMS 精製(環境研、加速器室)

- ①加熱滅菌したパスツールピペット、サンプル、窒素吹き付けのための圧力調整計を加速器室のクリーンルームに持っていく。
- ②インナーチューブを秤量する。
- ③PCGC 済の溶液をインナーチューブに窒素吹き付けにより乾固させる。パスツールピペットを使い、少しずつインナーチューブ内に移しながら、乾固させていく。
- ④再度インナーチューブを秤量し、インナーチューブ内に乾固させたアセトアルデヒド-DNPH 量が 2.33mg(炭素量で約 1 mg)になるように調整する。アセトアルデヒド-DNPH は乾固させた直後は重さが変わるので、しばらく放置した後、秤量するようにする。
- ⑤その後の作業はサンプル秤量の手順に従う。

CO₂ 精製・グラファイト化

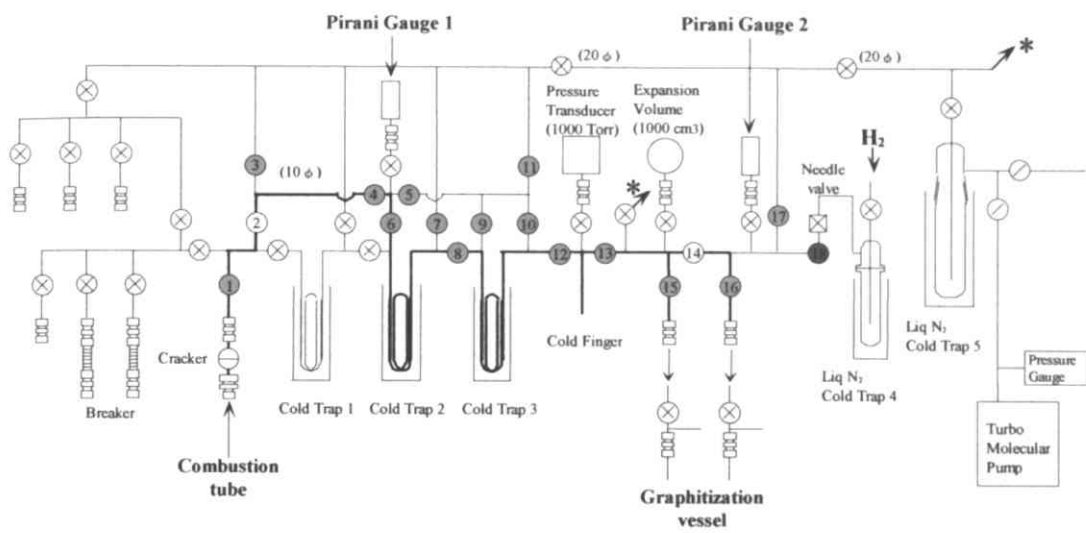
1. トラップ5を liqN₂ で冷やす。
2. (真空引き中のサンプルなどがあればその直上のコックを閉めてから)H₂ 供給ラインの共洗いを2回行う。
3. <共洗い2回:黒コック 18 とニードルバルブを開き、トラップ4を十分真空引きする。ニードルバルブを閉じ、トラップ4を liqN₂ で冷やす。壁にある H₂ の元栓を開ける。*トラップ4直上の黄コックを瞬時的(0.5S)に開閉する。ニードルバルブを開き、トラップ4に入った H₂ を排気する。ニードルバルブを閉じる。もう一度*以下の作業を繰り返し、最後に再び黄コックを瞬時的に開閉しトラップ4に H₂ を入れて完了>
4. 空気式バルブを動かし、しっかり開閉するかを確認する。(稀にグリースが固くなり、動かないときがある)
5. 導入部に燃焼済のサンプルを、反応管接続部に 470℃・2hr 焼いた Fe 反応管を接続して、さらに10分間真空引きをする。
6. 真空引後、使用する全ての Greaseless Cock をまわして残留している気体を真空引し、その後開いた状態にしておく(コック 12 を除く)。
7. トラップ1周辺の三つのコック、及び精製ライン背面など、使用しない部分のコックは閉じておく。
8. 導入部を閉める。
9. トラップ2に liqN₂ を 3/4 程度流し入れたデュワー瓶を下段に置く。
10. 導入部からトラップ2に気体を集めるため、周りの Greaseless Cock (コック8、7、5、3)を閉めて、リークチェックする。
11. Pirani Gauge 1 が0のまま上がらないことを確認する。
12. コック3を開ける。(20S)
13. コック1(サンプル導入部)とコック3を閉じる。
14. チューブクラッカーで燃焼管を割る(リークしないように燃焼管を押さえてぶれないようにする)。
15. Pirani Gauge 1 を Sレンジに変えて、コック1を開き、デュワー瓶を上段に上げ、liqN₂ をトラップがひたる程度まで流し入れる。
16. Pirani Gauge 1 が下がらなくなってから3分待つ(トラップが liqN₂ にひたっている状態を維持)。
17. liqN₂ をデュワー瓶いっぱいまで流し入れた後、Pirani Gauge 1 で残圧が変わらないことを確認し、その値を記録する。
18. コック7を開け、トラップ2を通して残ガスをポンプで流す(Pirani Gauge 1 の針がベースに戻る)。
19. ベースになったら(ならない時は Pirani Gauge 1 の読みが一定になってから1分待つ)、コック6、4、1(サンプル導入部)を閉める。
20. トラップ2のみを隔離するためにコック7を閉める。
21. トラップ2を liqN₂ からドライアイス+エタノールに取り替える。コック5を開け、4分おく。
22. 4分待つ間に導入部のサンプルを外し、ウルトラツールを圧搾空気クリーニングする。
23. 次のサンプルを導入部に接続する。
24. トラップ3に liqN₂ を 3/4 程度流し入れたデュワー瓶を下段に置き、Pirani Gauge 1 で0を確認した後、回りの Greaseless Cock (コック9、10)を閉める。
25. コック8を開け、トラップ2からトラップ3へ、CO₂ を移動させる。
26. トラップ3のデュワー瓶を上段に置き、さらに liqN₂ をトラップがひたる程度まで流し入れる。1分待つ。
27. デュワー瓶いっぱいまで liqN₂ を入れた後、コック5を閉めてコック6を開け、Pirani Gauge 1 で残圧0を確認する。

28. コック6、8を閉め、トラップ3を隔離する。
29. トラップ2のドライアイス+エタノールを外し、よくかき混ぜる。
30. トラップ3を liqN₂ からドライアイス+エタノールに入れ替える。コック5を開けて4分おく。
31. トラップ2は水が付着しているため Greaseless Cock を開けない。
32. 被圧管に liqN₂ を 3/4 程度流し入れたデュワー瓶を下段に置く。コック 13 を閉める。
33. コック 12 を開けてトラップ3から被圧管へ CO₂ を移動させる。デュワー瓶を上段に置き liqN₂ を8割程度まで流し入れる。1分待つ。
34. デュワー瓶いっぱいまで liqN₂ を入れる。コック 11 を閉じ、Pirani Gauge 1 で0を確認した後、コック 10 を開けて Pirani Gauge 1 が0のままであることを確認する。
35. コック 12、10 を閉じて被圧管を隔離する。
36. 被圧管の liqN₂ を外し、トラップ3のドライアイス+エタノールも外す。被圧管をドライヤーで温めてから (HOT で温めすぎないこと) 水につけて室温 (22°C) にする。

37. コック 15、16 (ただし、16 側の末端ですでに精製を終えている場合、16 を開いてはいけない) 14、17 及び グラファイト反応管のコックを再びまわして残留している気体を真空引きし、ポンプ直前の Pressure Gauge が下がりきるまで待つ。黒コック(18)は閉じておく。
38. 使用するグラファイト反応管をカップ半分程度の liqN₂ につけてからコック 17 を閉め、Pirani Gauge 2 が上がらないことを確認する。
39. (15 側の末端でまだ精製を行ってない場合、一度コック 17 を開け、開いているコック 15 を閉じ、再び 17 を閉じる)
40. 被圧管をひたしている水を外し、Pressure Transducer で CO₂ 圧力を測定して記録する。グラファイト反応管へ入れる H₂ 量を確認する。
41. Pirani Gauge を Sレンジに変えて、コック 13 を開き被圧管からグラファイト反応管へ CO₂ を移動させる。(1分) 10S 前に liqN₂ を満タンにする。
42. Pirani Gauge 2 で0を確認。
43. Pirani Gauge 2 をスイッチオフ。黒コック(18)を開けて微量流量調整バルブをゆるめ H₂ を入れる。(CO₂:H₂=1:2.2)
44. グラファイト反応管のコックを閉めてから Pressure Transducer で H₂ 圧力を記録する。
45. 黒コック(18)を閉め、15(or16)を閉めてから、17 を開け、H₂ を排気する。
46. グラファイト反応管を外す。
47. 次の反応管を接続してから、No.4 に戻る。

精製終了後

1. 精製した Fe は、(670°C・8H) 炉で焼く。
2. 使用したコックは 12 を除き全て開け、真空引きする。



鉄秤量の手順

(準備する器具)

- ・鉄(1本につき1mg)
- ・反応管 9本
- ・水トラップ 9本
- ・インナーチューブ(2cm) 9本
- ・スパチュラ 2本
- ・アルミホイル
- ・ガラス管立て
- ・ピンセット 1本
- ・圧搾空気
- ・静電気フロアー
- ・試験管立て

(手順)

1. 圧搾空気の圧力を4に固定する。
2. テーブルの上を圧搾空気ですくって空気洗浄する。
3. 静電気フロアーの電源を ON にする。
4. テーブルに作業分のアルミホイルを敷く。
5. スパチュラを置くためのアルミホイルを用意する。
6. アルミホイルで皿を作り、空気洗浄したピンセットで取り出したインナーチューブ(9本)を入れる。
7. 反応管(9本)と水トラップ(9本)を試験管立てに置き、静電気フロアー前に置く。
8. 空気洗浄したガラス管立てを右側の秤の上に置いて、ゼロプルーフする。
9. インナーチューブをピンセットで取り出し、秤で重さを記録する。
10. 記入後、ゼロプルーフする。
11. インナーチューブを取り出し、空気洗浄したスパチュラで鉄(1mg)を取り、静電気に注意しながら鉄を入れ込む。
12. インナーチューブを静電気フロアーにかけてから、秤に置き重さを記録する。(注:多く取り過ぎた時は、スパチュラで取り出しアルミホイルで作ったゴミ箱に捨てる。)
13. インナーチューブを取り出した後、反応管を傾け別のスパチュラを添えながら丁寧にインナーチューブを入れ込む。(注:静電気で飛ばされないようにする)
14. 反応管を揺らさず、水トラップに接続する。
15. 接続した反応管は、試験管立てに置く。(プラスチックの筒に入れないこと。静電気防止のため。)
16. 真空ラインに接続した後、20分以上真空引きする。
17. 水素の準備をする。(圧力は2に固定)
18. Pirani Gauge を閉めてから、微量調整バルブをゆるめ水素を PressureTransd で380torr 入れる。
19. 水素入り反応管を炉で470°C・2H焼く。
20. 焼き終わったら、真空ラインに接続して20分以上真空引きする。

サンプル秤量の手順

(準備する器具)

- ・サンプル
- ・アウターチューブ 9本
- ・インナーチューブ(4cm) 9本
- ・還元銅(1本につき0.5・)
- ・線状酸化銅(1本につき1.0・)
- ・銀
- ・チューブカッター
- ・還元銅専用ロート
- ・酸化銅専用ロート
- ・ガラス管立て
- ・スパチュラ
- ・ピンセット
- ・圧搾空気
- ・プラスチック皿
- ・静電気フロアー
- ・アルミホイル
- ・試験管立て

(参考: グラファイト1mg精製するために必要なサンプル重量)

- ・HOXII 6mg
- ・ANU 3mg
- ・IAEA-C4 2.4～2.5 mg
- ・IAEA-C5 2.4～2.5 mg
- ・GS-36 6 mg
- ・GS-37 6 mg

(手順)

1. 圧搾空気の圧力を4に固定する。
2. 試験管立てにアウターチューブ(9本)を置く。
3. テーブルの上を圧搾空気ですく洗った後、作業分のアルミホイルを敷く。
4. 左側の秤にプラスチックの皿を置き、ゼロプルーフする。
5. チューブカッターで還元銅のガラスを割る。
6. 皿に少しずつ還元銅を入れ0.5・はかる。(注: 多く入れ過ぎた時はピンセットで取り出し、アルミホイルで作ったゴミ箱に捨てる)
7. 空気洗った還元銅専用ロートをアウターチューブに差し込み、還元銅を入れていく。(使用していないアウターチューブは、アルミホイルでふたをする)
8. 静電気フロアーの電源をONする。
9. 右側の秤を使用するのでテーブルを空気洗ったあと、作業分のアルミホイルを敷く。
10. スパチュラを置くためのアルミホイルを用意する。

11. アルミホイルで皿を作り、空気洗浄したピンセットで取り出したインナーチューブ(9本)を入れる。
12. 秤にガラス管立てと、インナーチューブを置き、ゼロプルーフする。
13. インナーチューブを取り出し、空気洗浄したスパチュラでサンプルをはかる。
14. インナーチューブを静電気フローアーにかけてから、秤に置き重さを記録する。(注:多く取り過ぎた時はスパチュラで取り出し、アルミホイルで作ったゴミ箱に捨てる。)
15. インナーチューブを取り出した後、アウターチューブを傾け別のスパチュラを添えながら丁寧にインナーチューブを入れ込む。(注:静電気で飛ばされないようにする)
16. 左側の秤を使用するために、先ほど使用したアルミホイルを新しく取り替える。
17. 秤に別のプラスチックの皿を置きゼロプルーフする。
18. 皿に少しずつ線状酸化銅を入れ 1.0g はかる。
19. 空気洗浄した線状酸化銅専用ロートをアウターチューブに差し込み、線状酸化銅を入れていく。(注:多く入れ過ぎた時はピンセットで取り出し、アルミホイルで作ったゴミ箱に捨てる)
20. 空気洗浄したピンセットで銀を取り出しアウターチューブの中に落とし入れる。
21. テープに、ナンバー・シリーズ・サンプル名・日付けを書き込みアウターチューブの下の方に貼る。
22. 真空ラインに接続した後、数時間真空引きする。
23. 真空引きしながらサンプルを焼き切る。(しかし、危険なので男性に頼むと良い)
計測棟の準備室にある炉でサンプルを燃焼(パターン:試料燃焼)する。(注:テープは剥がしておく)

グラファイト秤量の手順

(準備する器具)

- ・水素入り反応管(470℃・2H焼き済み)
- ・バイアル瓶(9個)
- ・ピンセット
- ・スパチュラ(9本)
- ・ガラス管立て
- ・アルミホイル
- ・シール
- ・圧搾空気
- ・静電気フローアー
- ・試験管立て

(手順)

1. 圧搾空気の圧力を4に固定する。
2. テーブルの上を圧搾空気ですくって空気洗浄する。
3. 静電気フローアーの電源をONにする。
4. 真空引き済みの反応管を試験管立てに置き、静電気フローアーの前に置く。(プラスチックの筒に入れないこと)
5. テーブルに作業分のアルミホイルを敷く。
6. スパチュラを置くためのアルミホイルを用意する。
7. アルミホイルで使用済みのインナーチューブを入れるゴミ箱を作る。
8. 右側の秤に小さく切ったアルミホイルを乗せ、その上にガラス管立てを置く。
9. 反応管に接続している水トラップのコックを開け、反応管を揺らさずにウルトラツールを外す。
10. 静電気フローアーに反応管をあててから、空気洗浄したスパチュラで中にあるインナーチューブを取り出す。
(注: 静電気で大変こぼれやすい)
11. 空気洗浄したピンセットでインナーチューブをつまみ取り、静電気フローアーにかけてから秤に置き記録する。
12. インナーチューブを取り出したら、バイアル瓶にグラファイトをいれる。
13. 秤の上のアルミホイルは捨て、ガラス管立ては空気洗浄する。
14. テーブルのアルミホイルも新しく取り替える。
15. 使用したスパチュラは、後の作業には使わないこと。(コンタミネーションを防ぐため)

2,4-DNPH の AMS 測定のための試料調整過程におけるデータ

Table A-1 ライン操作データ

Sample name	CO ₂ 化率(%)	グラファイト化率(%)	回収率(%)
1 回目 (n=3)	90.72±3.18	87.2±8.1	79.15±8.84
2 回目 (n=5)	68.22±2.53	93.2±3.7	63.57±3.27

未入居新築住宅における ¹⁴C/¹²C 測定データ

1) 各サンプルの分取段階におけるクロマトグラム

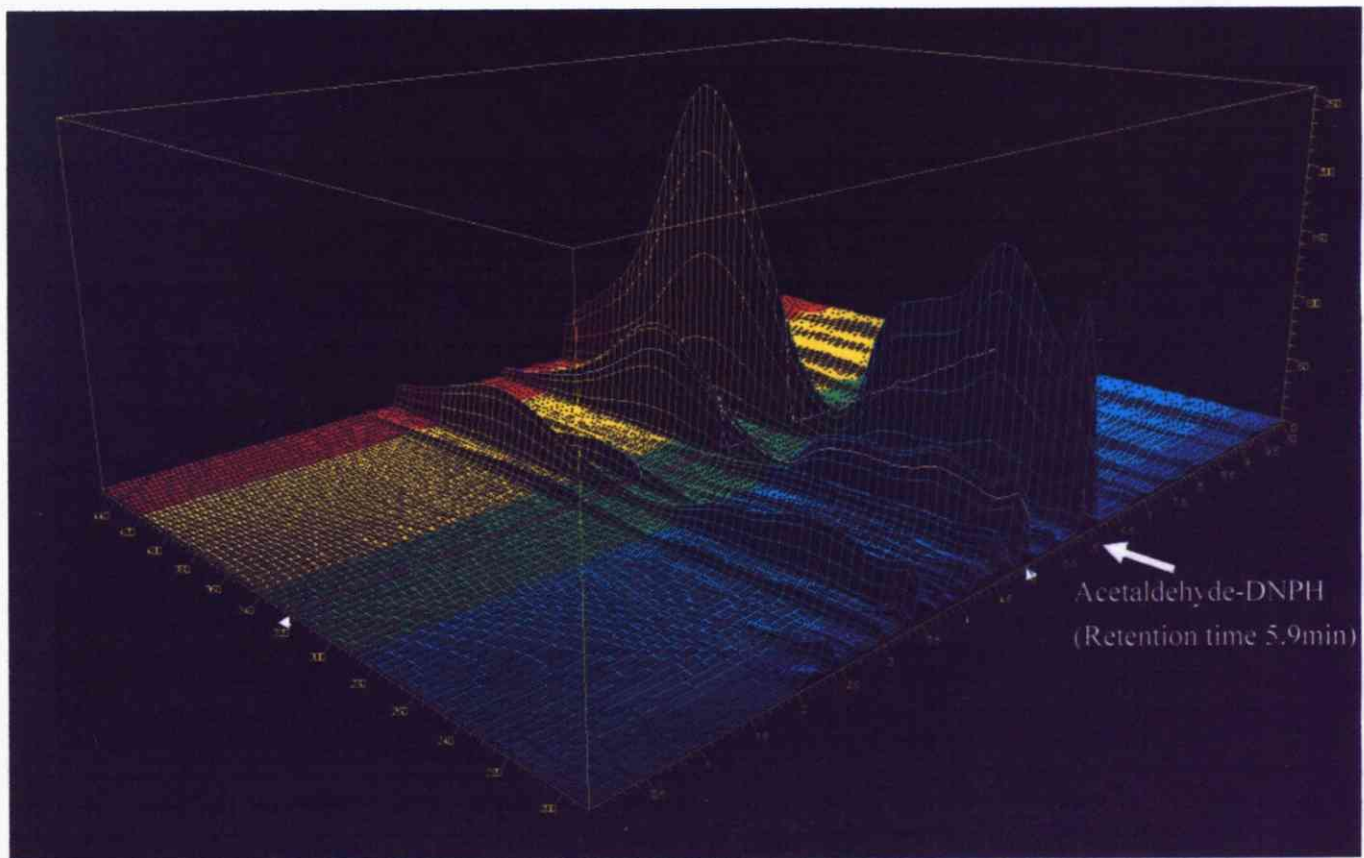


Fig.A-1 分取前の①A 宅（飯能、7/2-3 捕集）のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

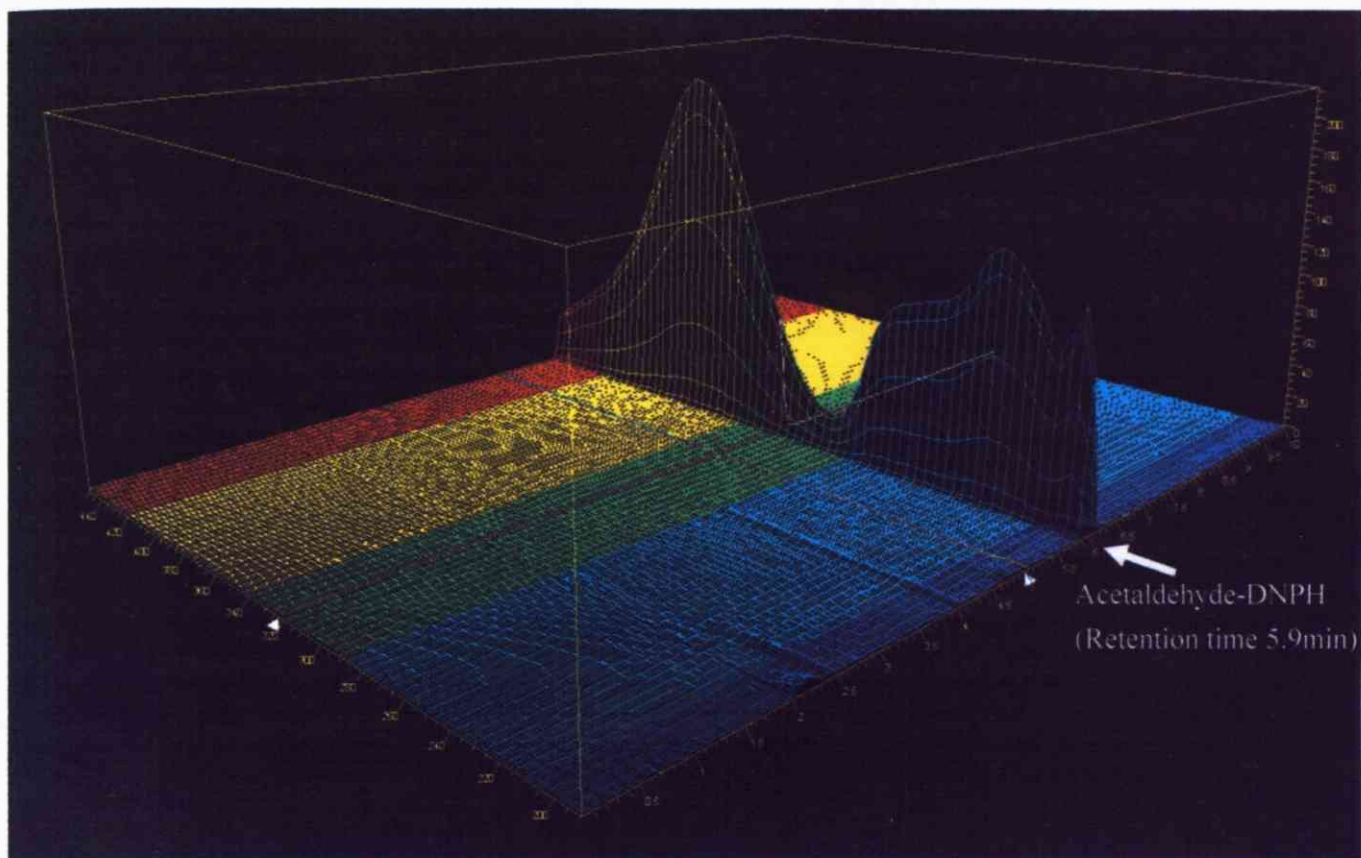


Fig.A-2 HPLC による分取後の①A 宅（飯能、7/2-3 捕集）のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

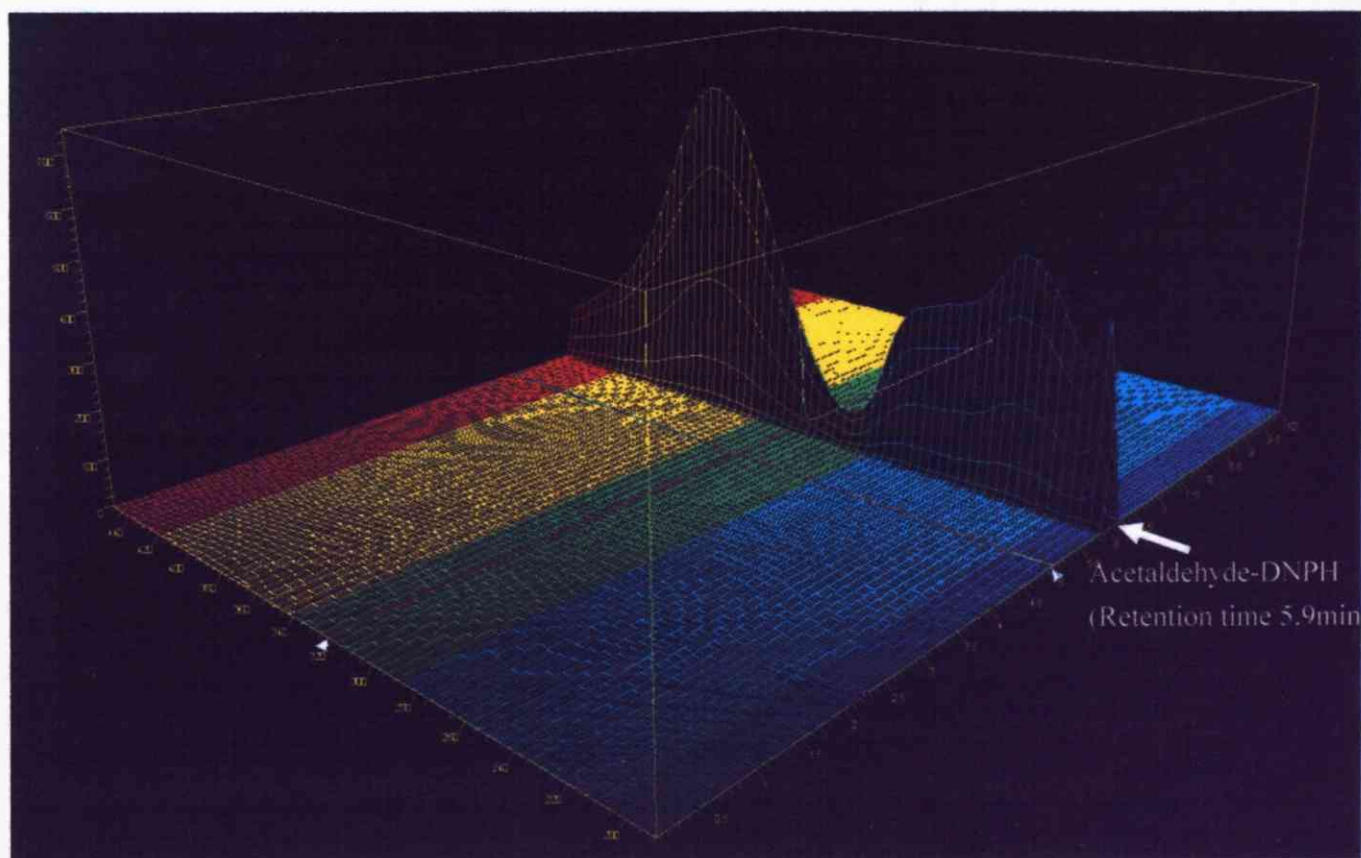


Fig.A-3 PCGC による分取後の①A 宅（飯能、7/2-3 捕集）のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

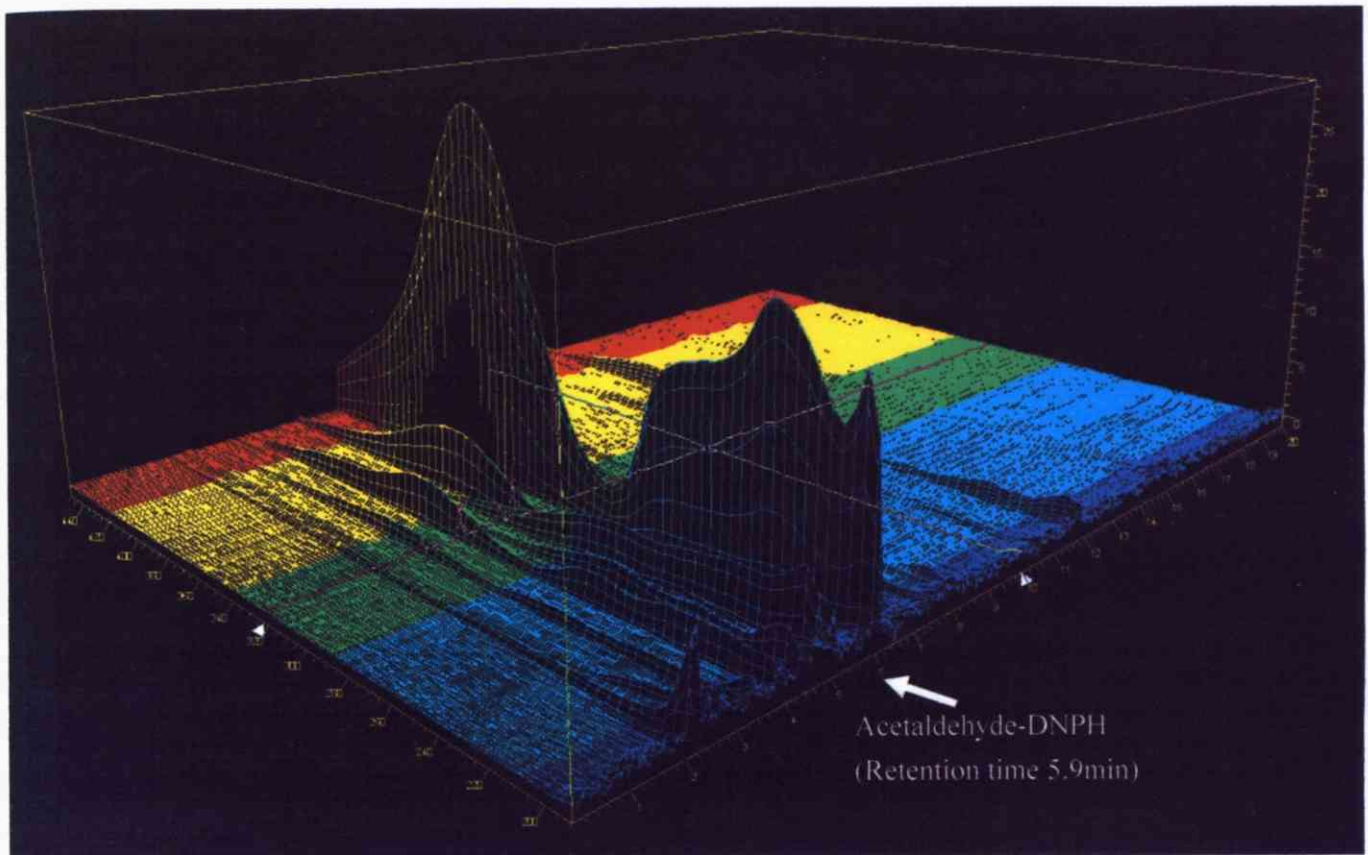


Fig.A-4 分取前の②B宅 (小平、7/11-12 捕集) のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

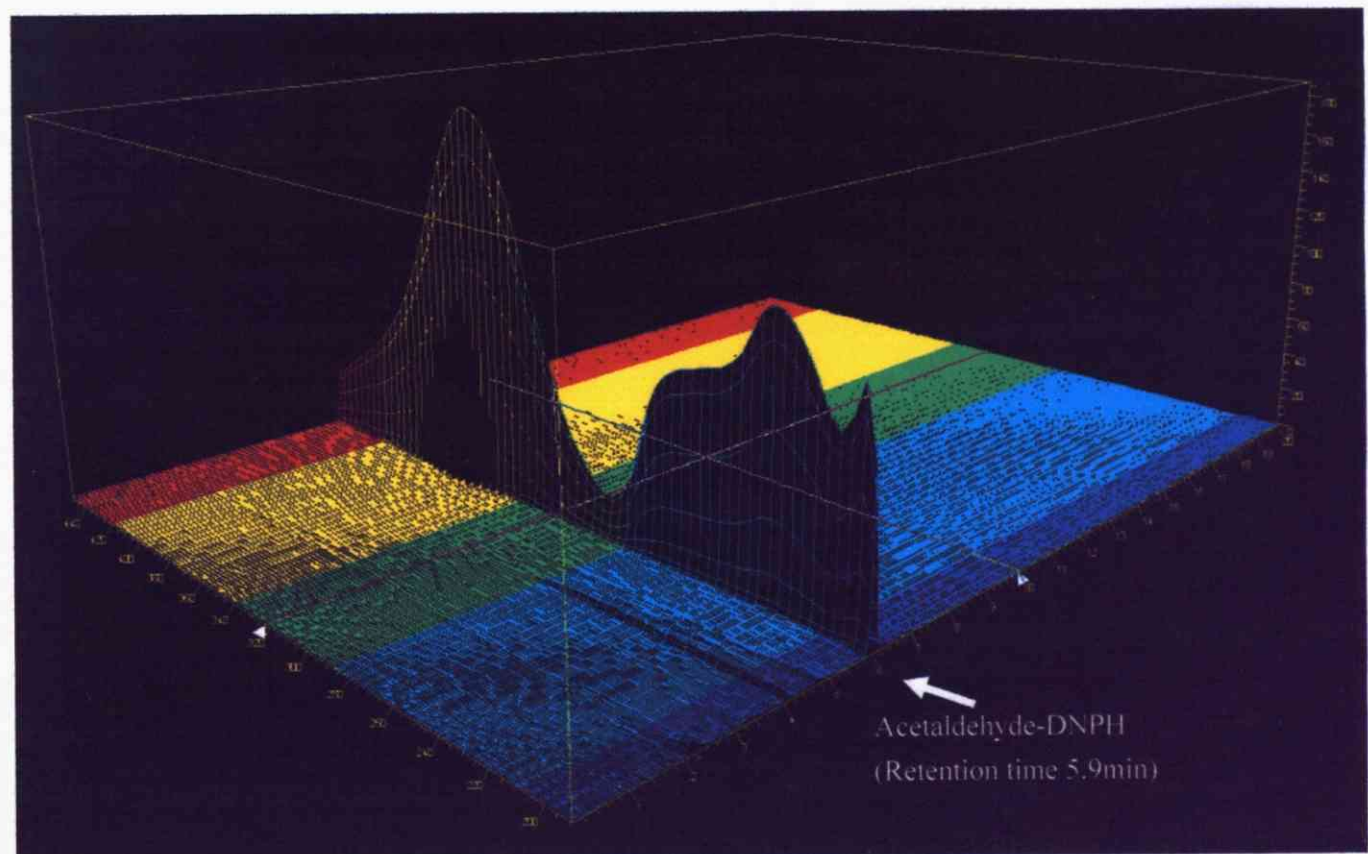


Fig.A-5 HPLC による分取後の②B宅 (小平、7/11-12 捕集) のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

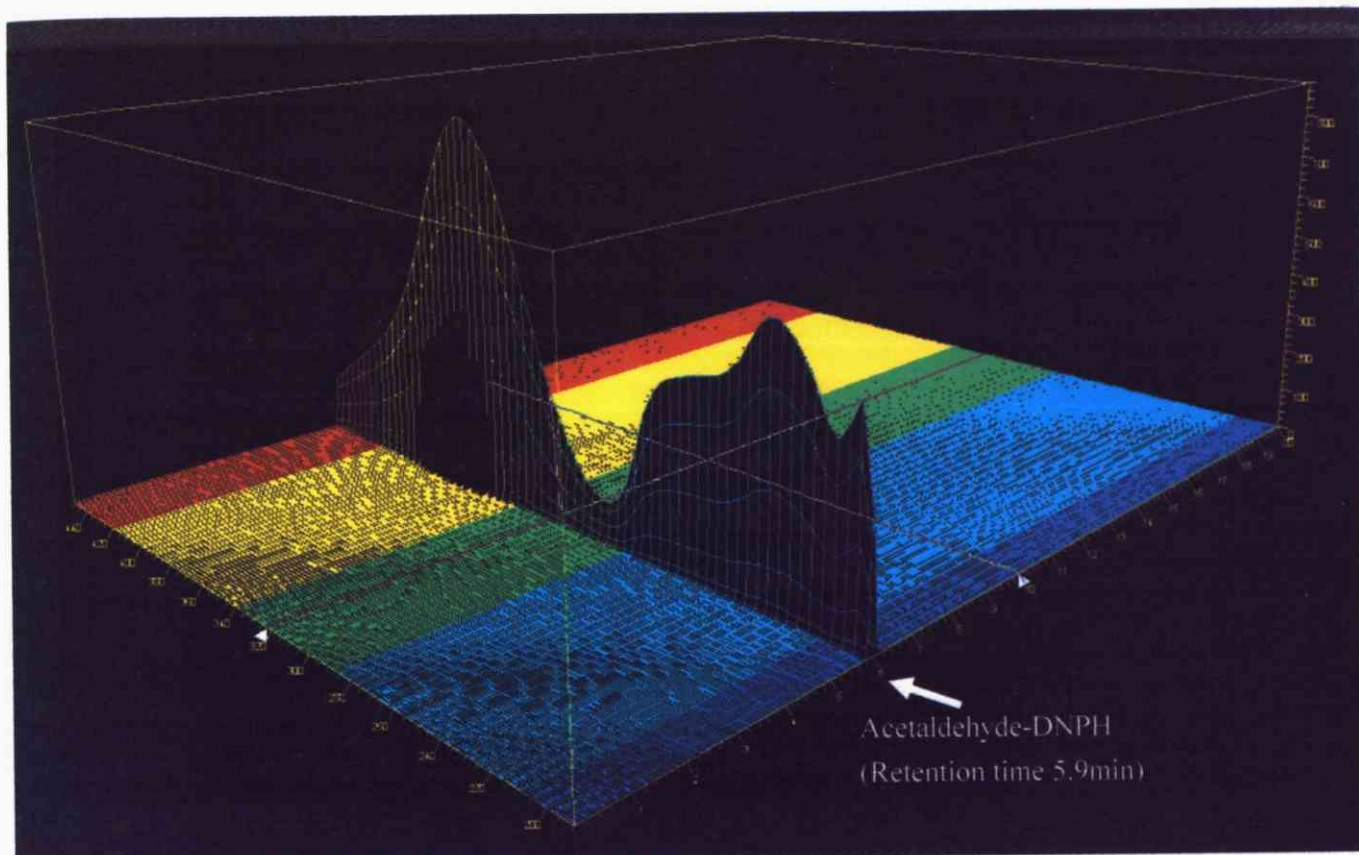


Fig.A-6 PCGC による分取後の②B 宅 (小平、7/11-12 捕集) のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

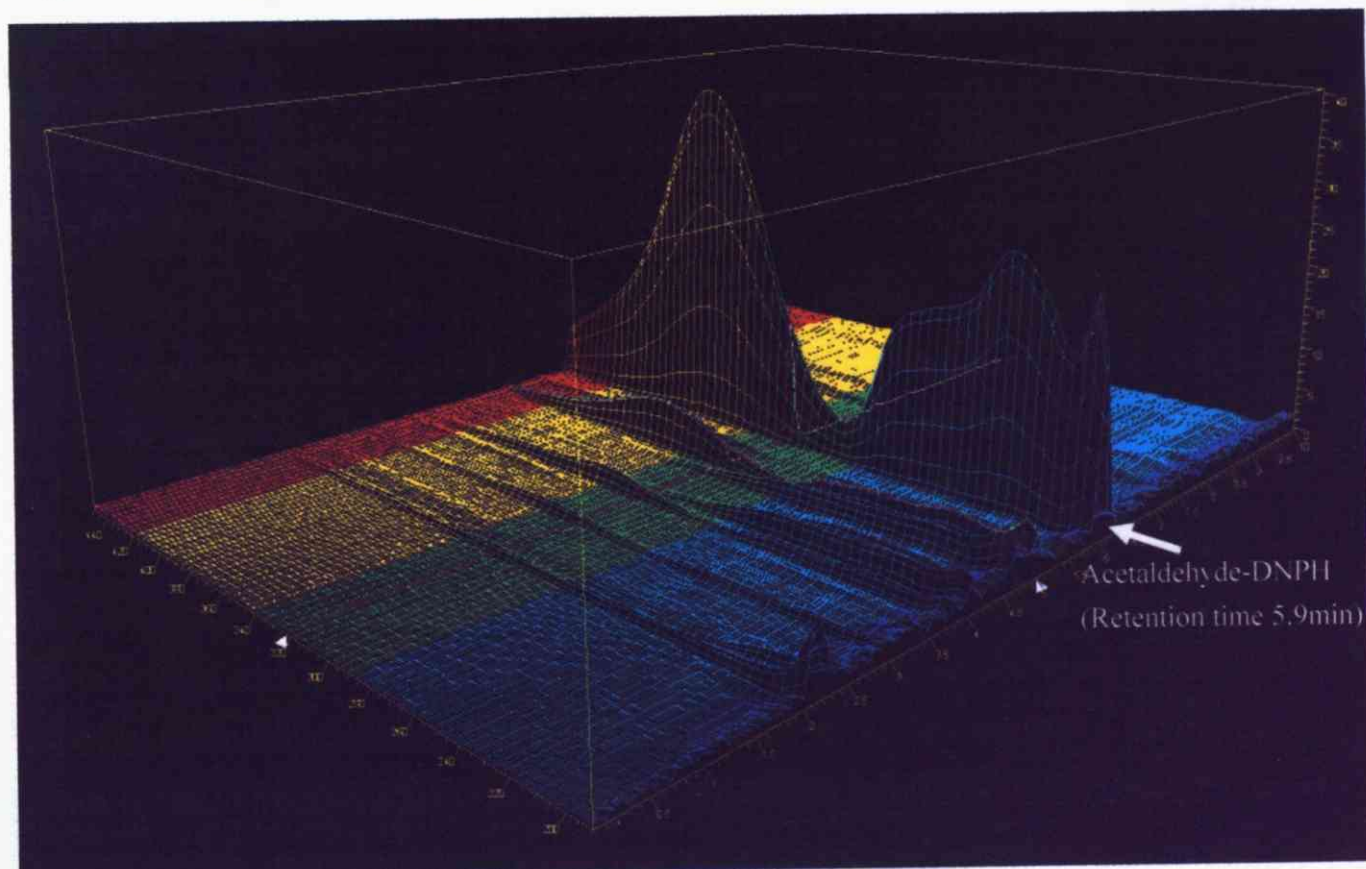


Fig.A-7 分取前の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集) のクロマトグラム(HPLC、3D 表示による解析)

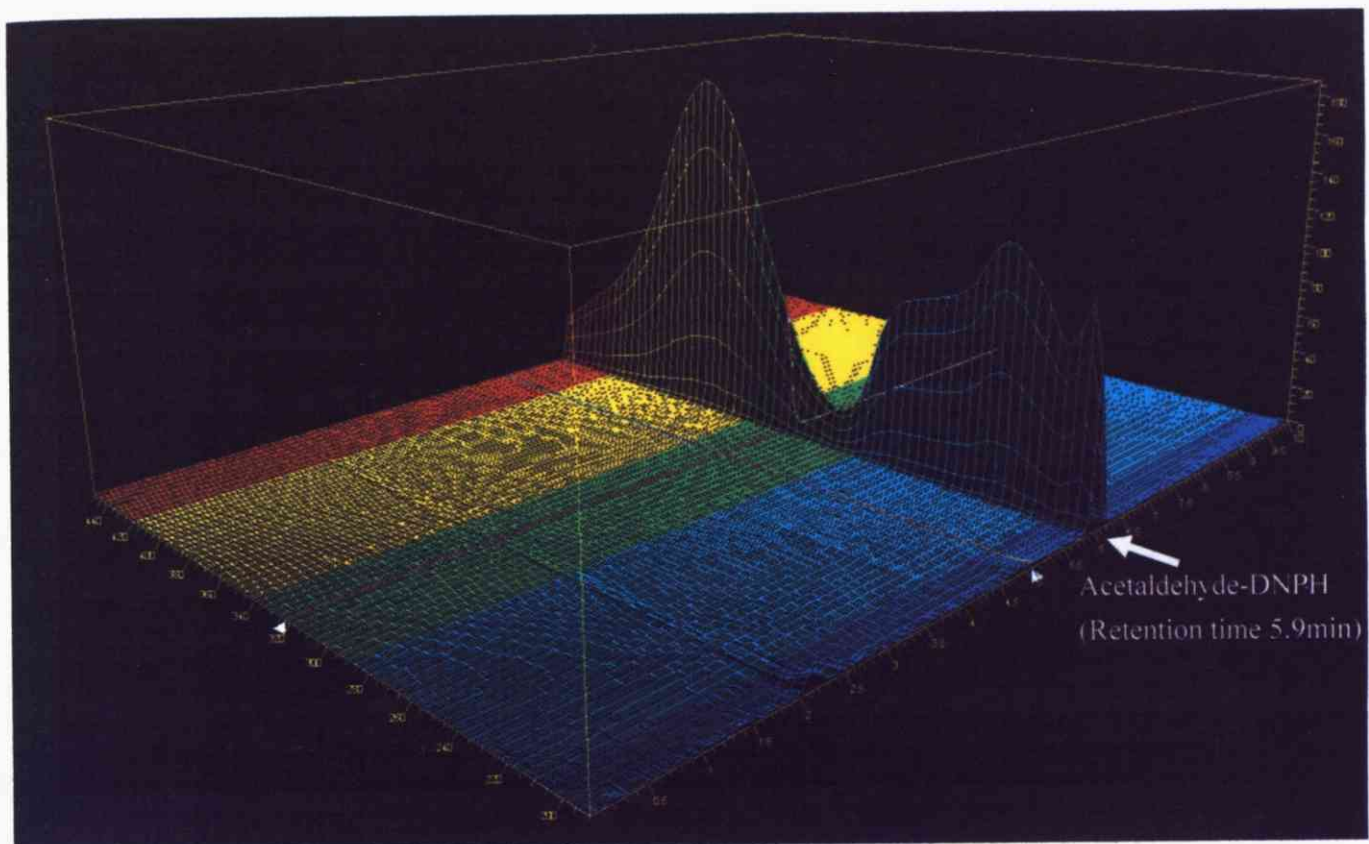


Fig.A-8 HPLC による分取後の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集)-1 回目のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

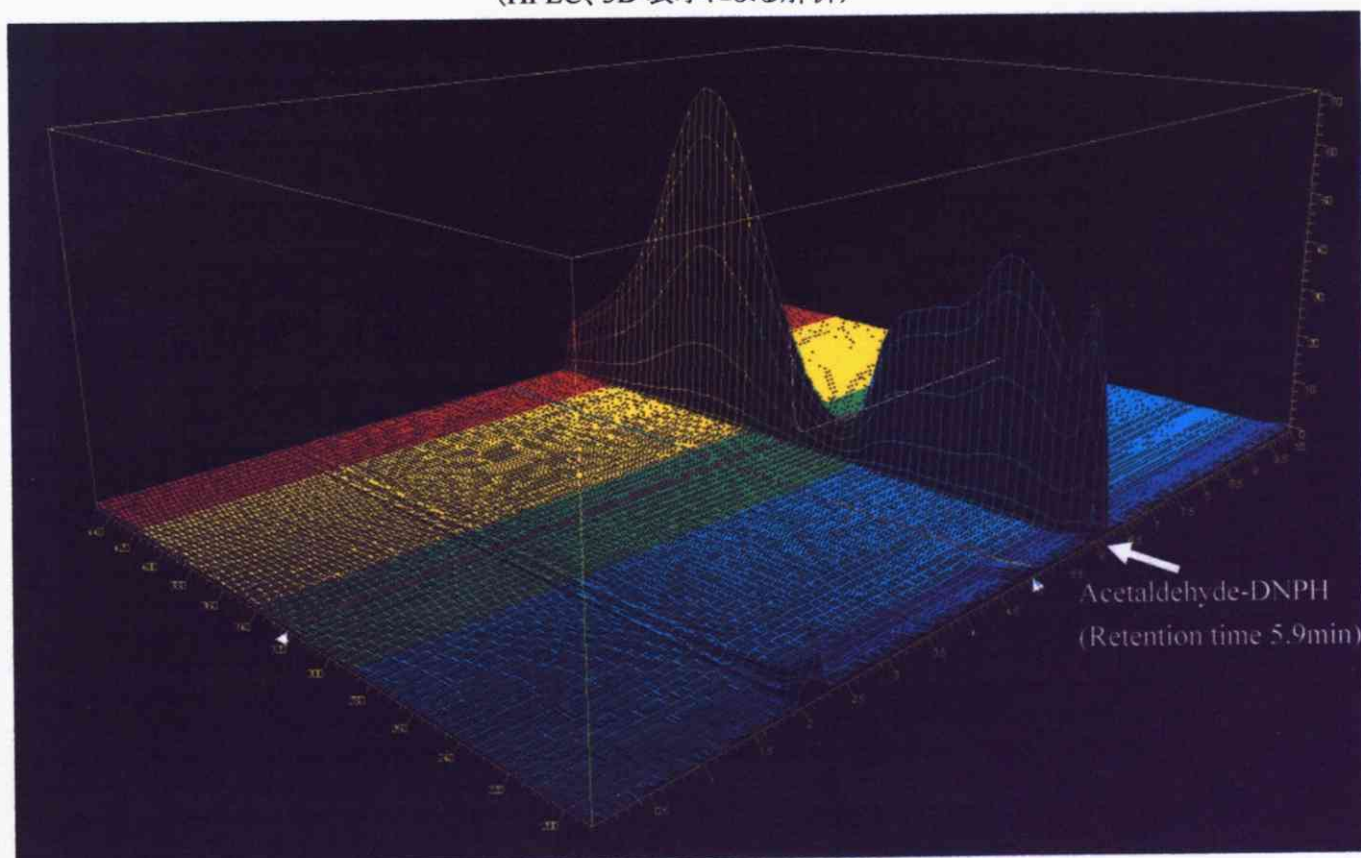


Fig.A-9 PCGC による分取後の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集) -1 回目のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

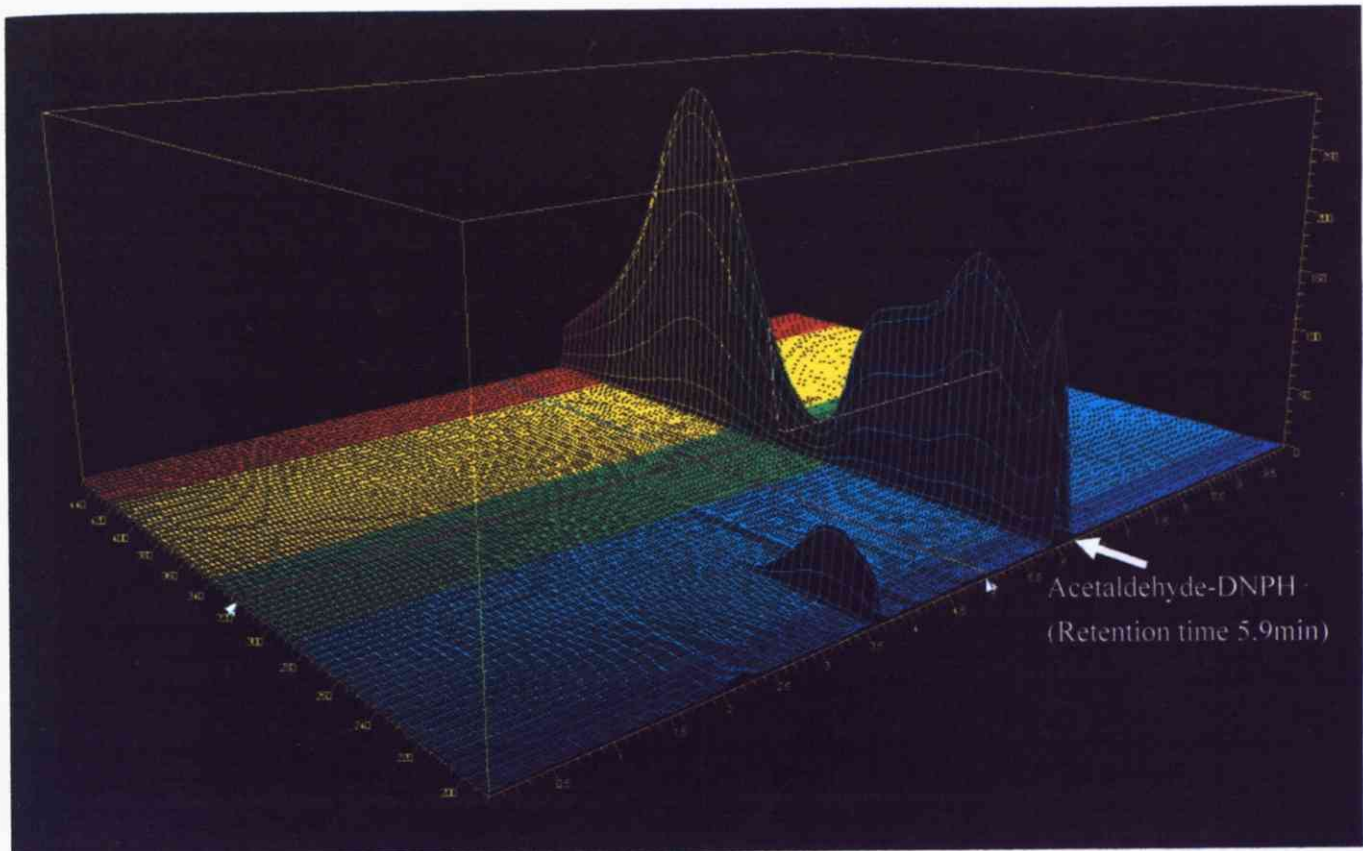


Fig.A-10 HPLC による分取後の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集)-2 回目のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

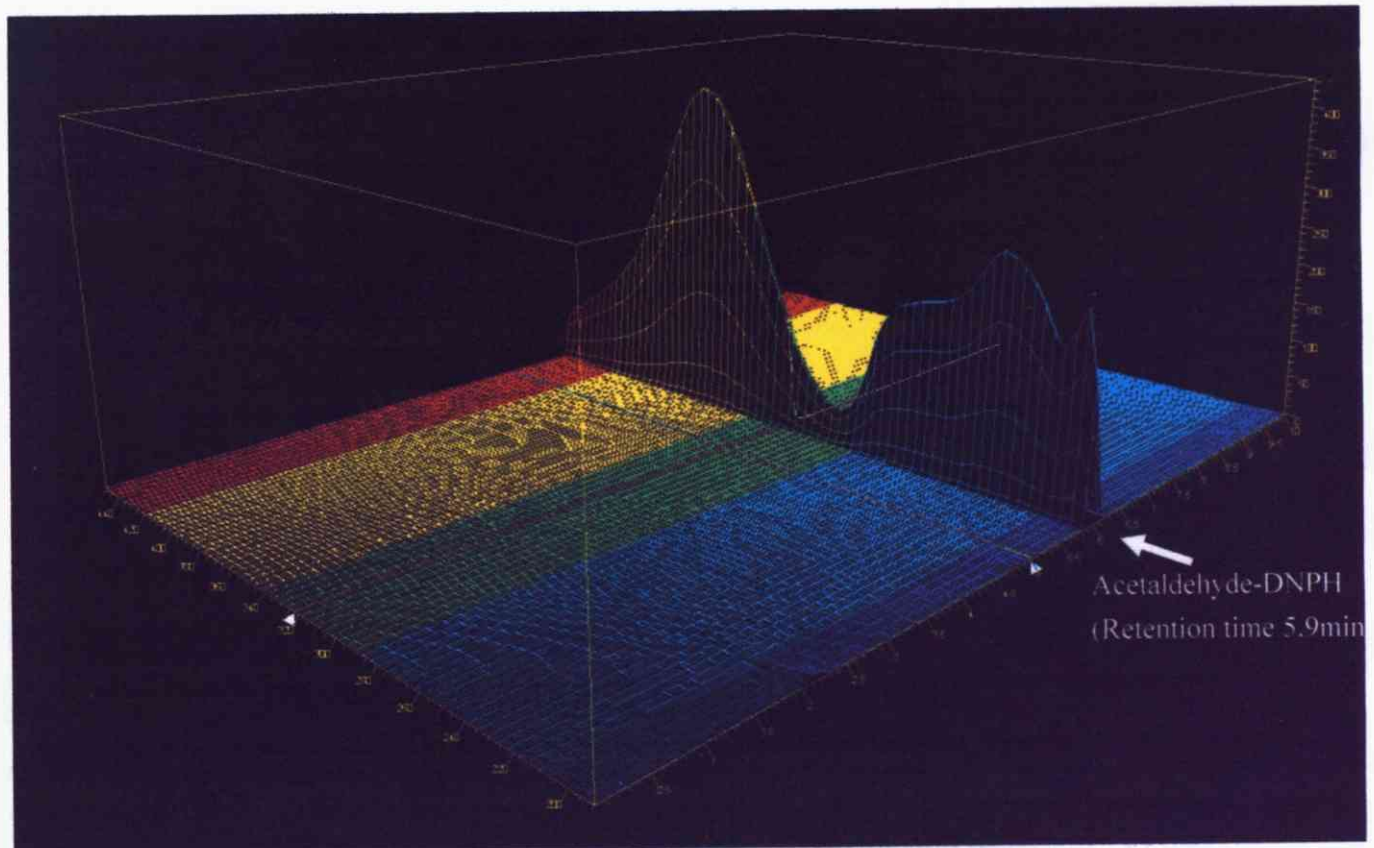


Fig.A-11 PCGC による分取後の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集) -2 回目のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

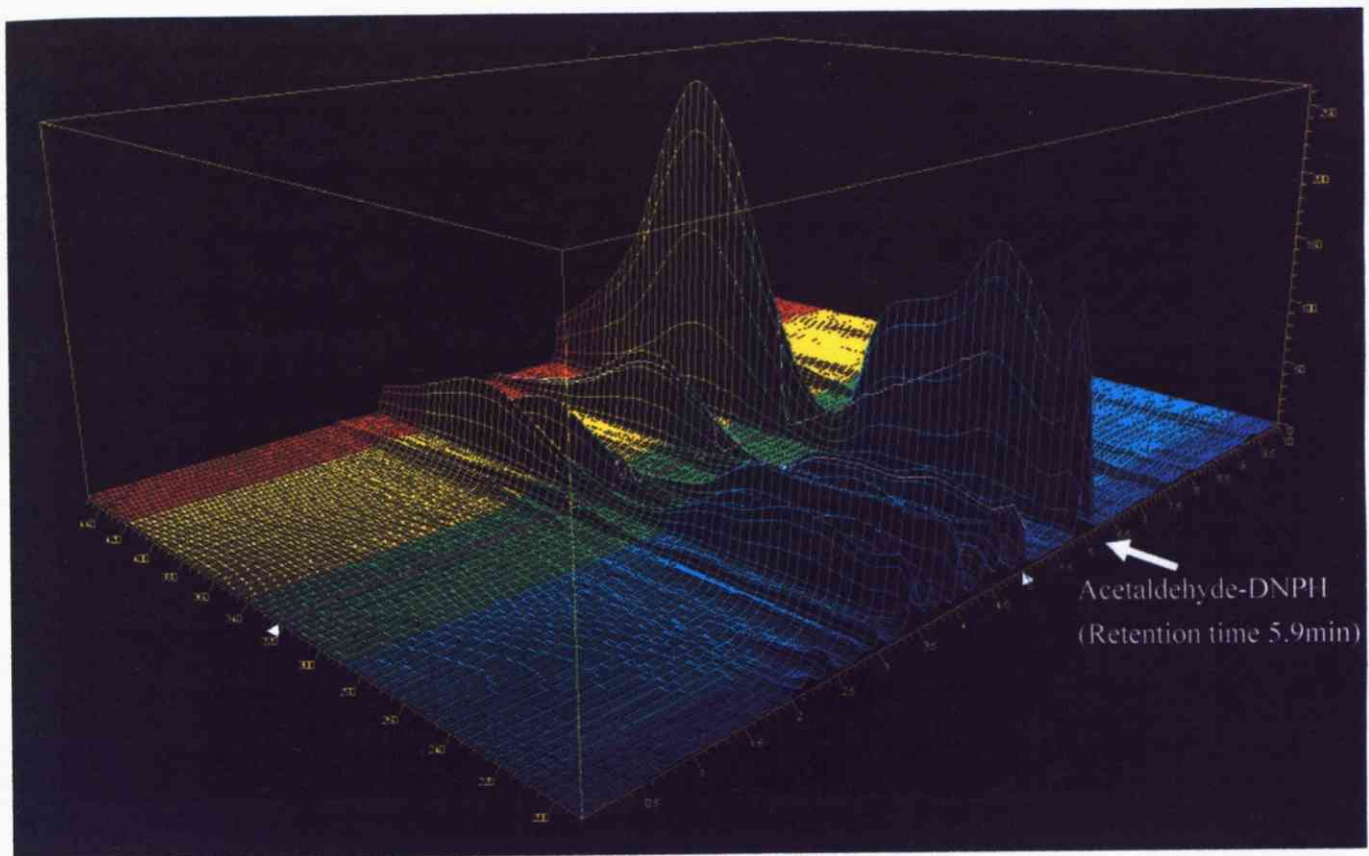


Fig.A-12 分取前の④E宅 (水海道、9/21-22 捕集) のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

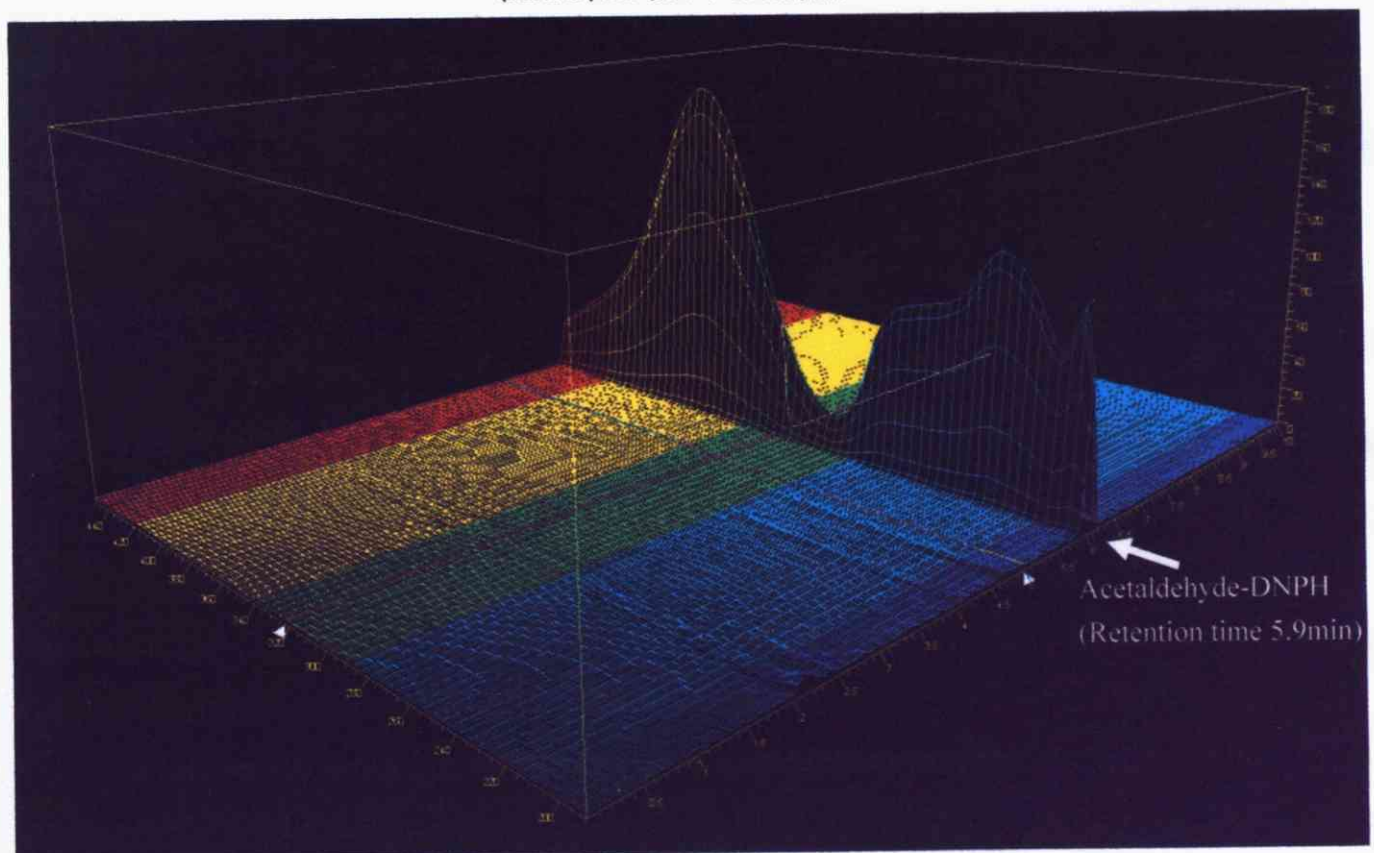


Fig.A-13 HPLC による分取後の④E宅 (水海道、9/21-22 捕集) のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

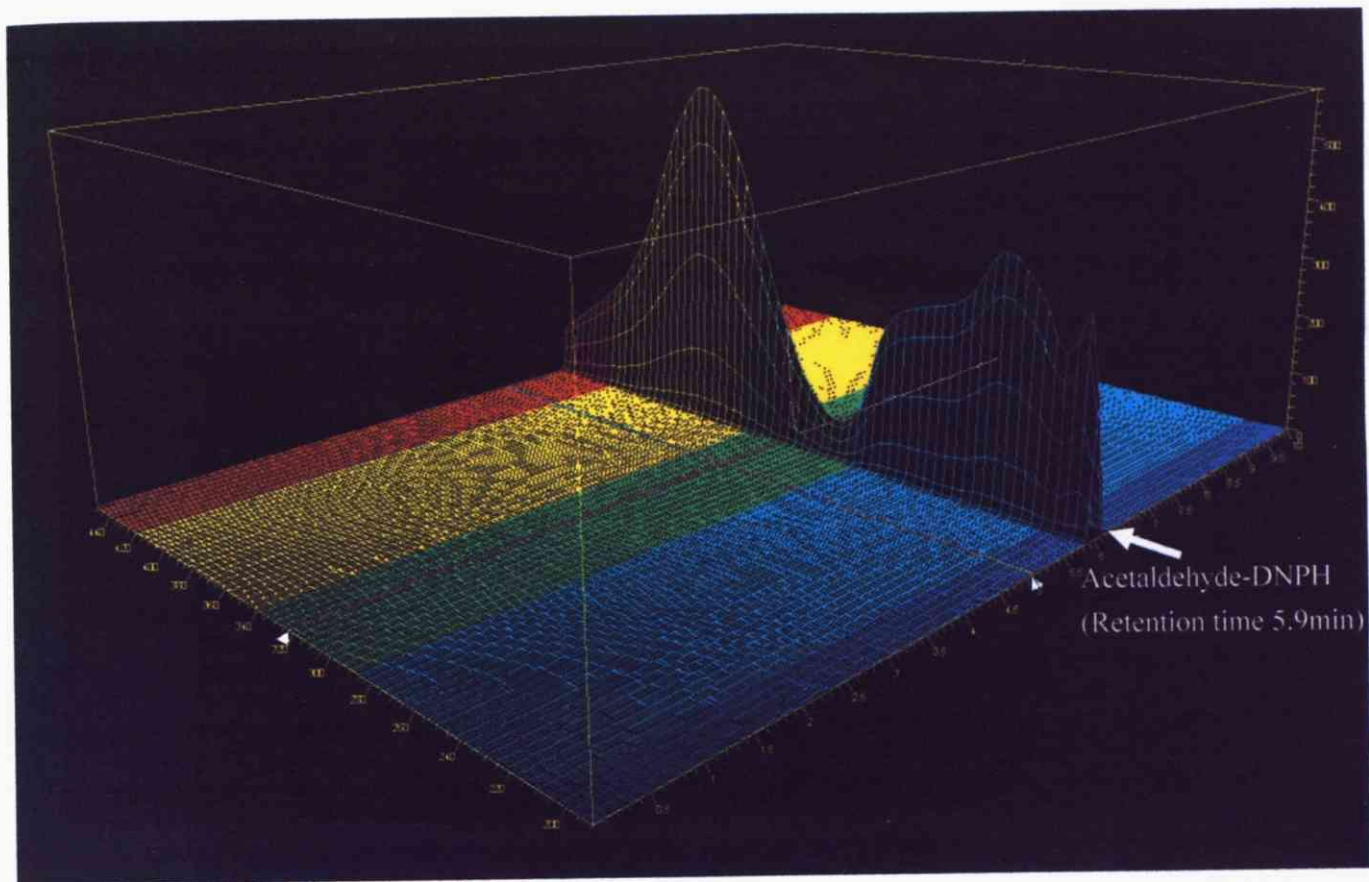


Fig.A-14 PCGC による分取後の④E 宅 (水海道、9/21-22 捕集) のクロマトグラム
(HPLC、3D 表示による解析)

2)GC/MS の TIC

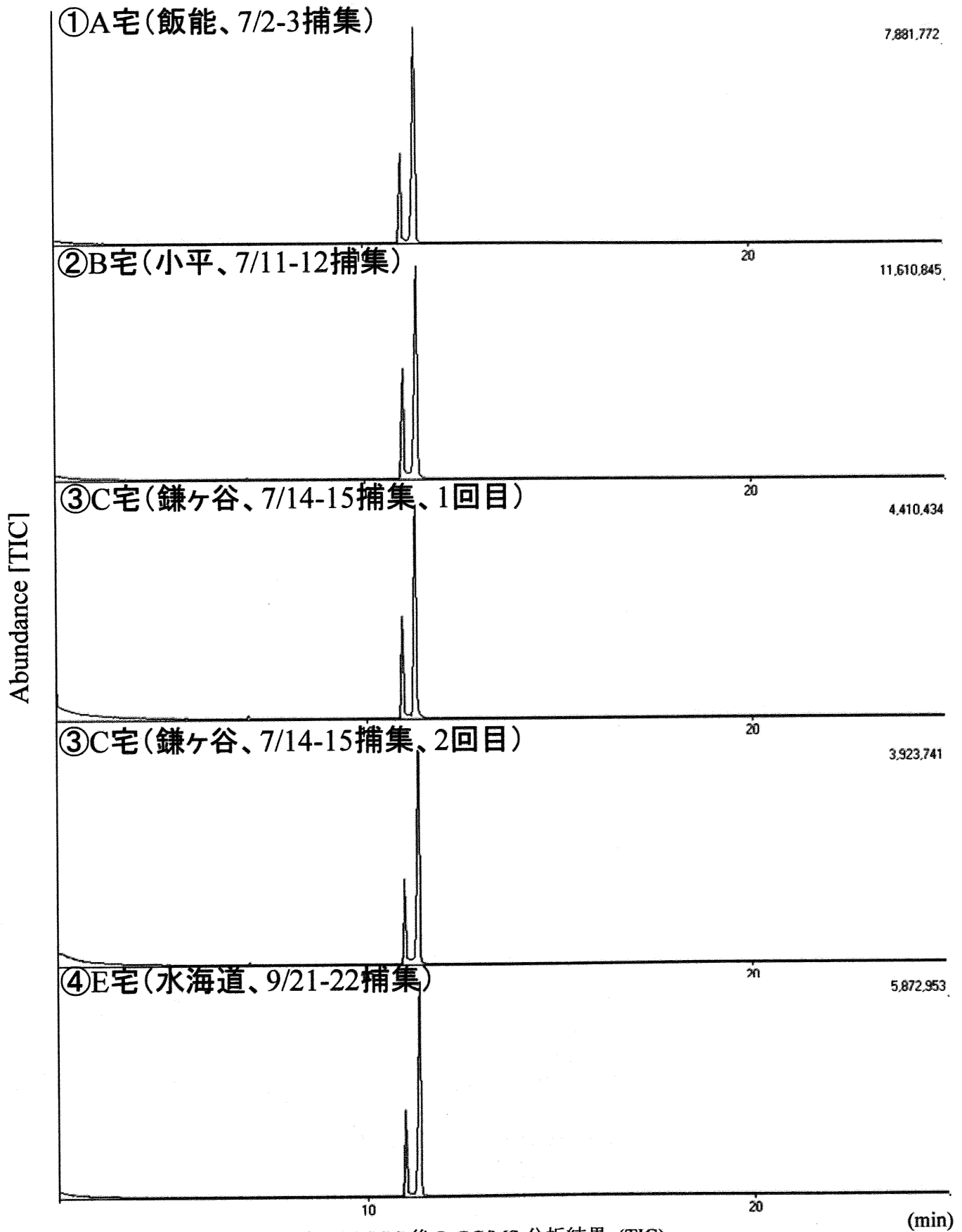


Fig.A-15 PCGC 後の GC/MS 分析結果 (TIC)

3)GC-MS のマススペクトル

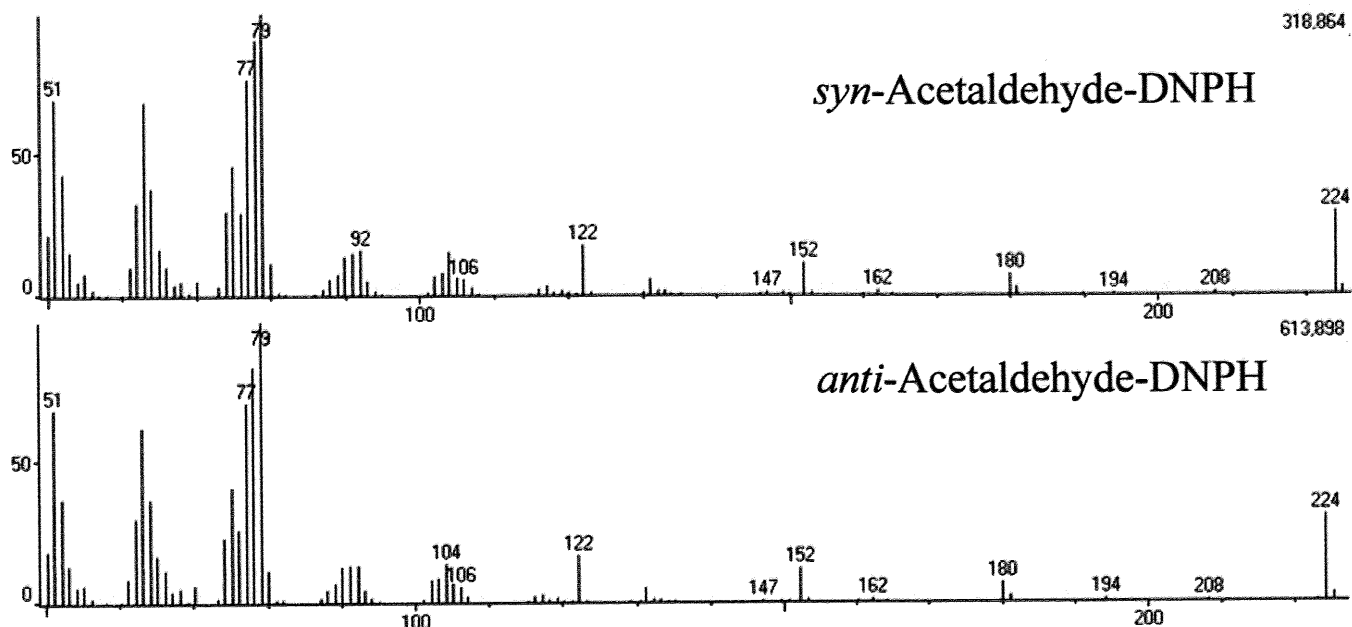


Fig.A-16 PCGC 後の①A 宅 (飯能、7/2-3 捕集) のマススペクトル

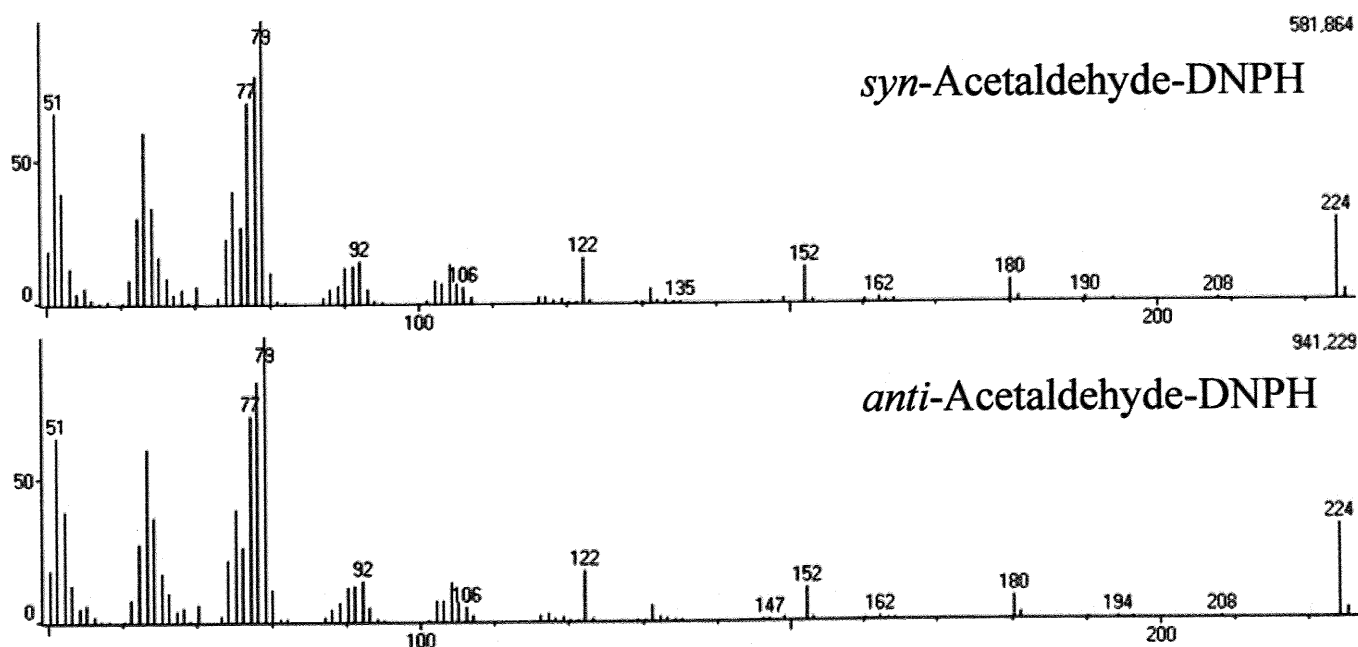


Fig.A-17 PCGC 後の②B 宅(小平、7/11-12 捕集)のマススペクトル

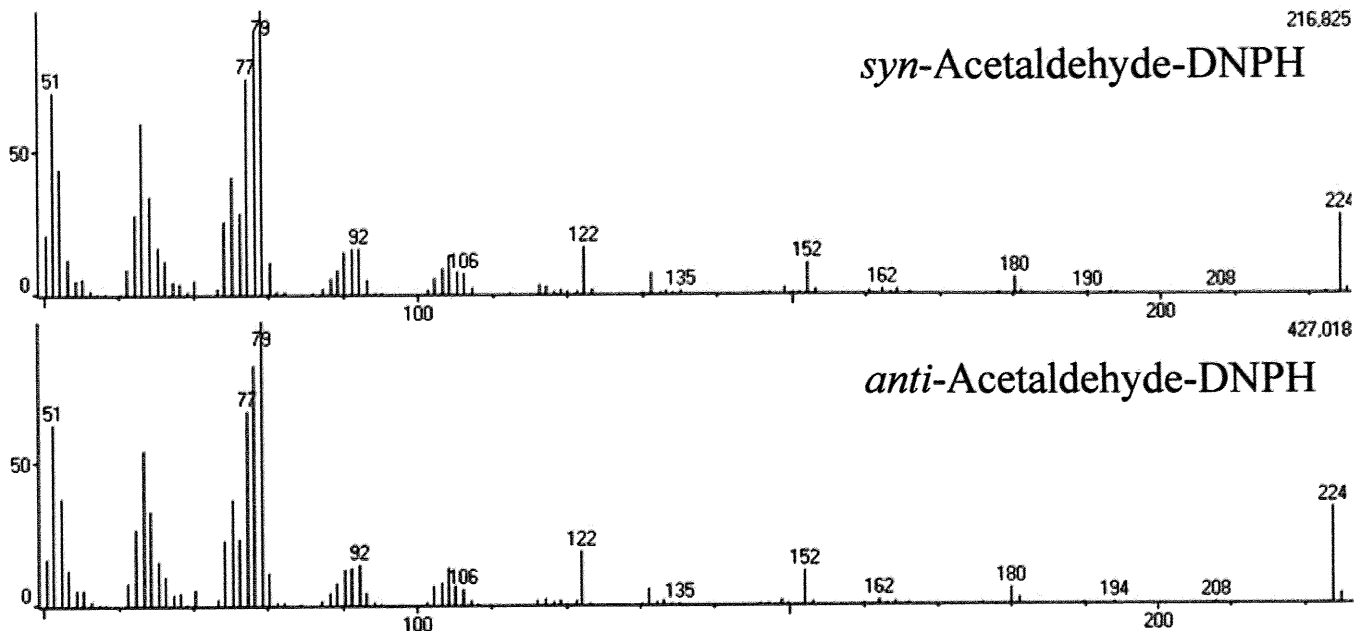


Fig.A-18 PCGC 後の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集)-1 回目のマススペクトル

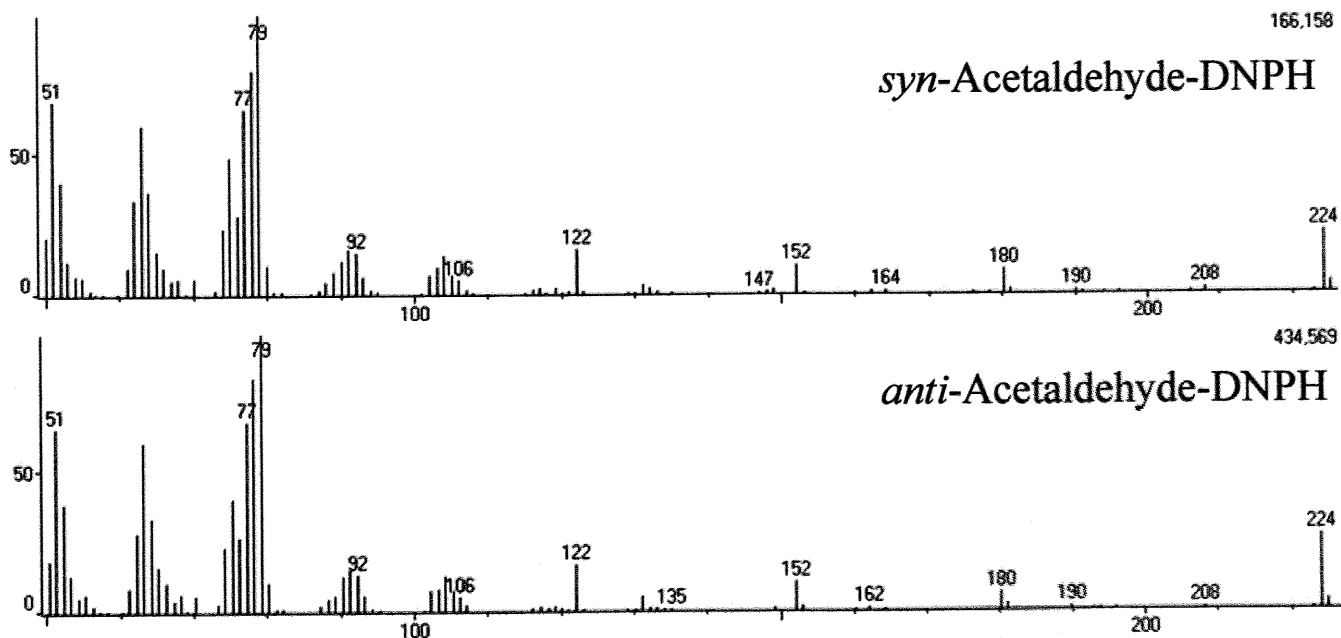


Fig.A-19 PCGC 後の③C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15 捕集)-2 回目のマススペクトル

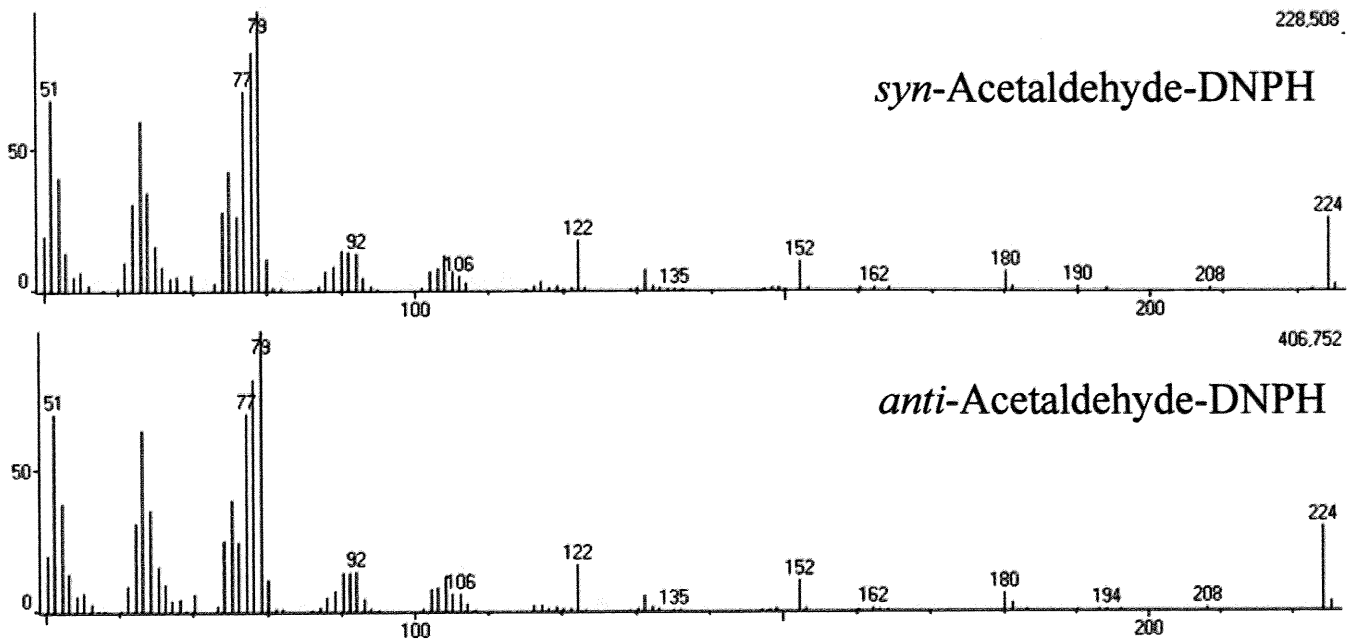


Fig.A-20 PCGC 後の④E 宅 (水海道、9/21-22 捕集) のマススペクトル

室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定法の確立

○加藤好美⁽¹⁾、篠原直秀⁽²⁾、吉永淳^{**⁽¹⁾}、松田あゆり^{**⁽³⁾}、内田昌男^{**⁽⁴⁾}、米田穰^{**⁽³⁾}、柴田康行^{**⁽³⁾}

(1)東京大学・新領域(2)産業技術総合研究所(3)国立環境研究所(4)海洋研究開発機構

*学生会員、**非会員

1. 緒言

アセトアルデヒドは室内空气中に頻りに検出されるが、発生源の把握が正確になされていない。室内の主な発生源は、内装・家具などの接着剤からの放散、化石燃料燃焼、木材、喫煙やアルコール摂取等によるヒトからの放散など、様々なものが知られている。

室内環境問題の顕在化によって、近年建材への化学物質使用は減少しているものの、全国の一般住宅のアセトアルデヒド室内濃度は最近の調査の結果でも、平均値 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $86 \mu\text{g}/\text{m}^3$)¹⁾ と依然と高い傾向にある。このことから木材自体からの放散など、人為起源ではないものが、従来考えられてきたよりも大きな寄与をしている可能性がある。

以上より、アセトアルデヒドの発生源を天然由来・人為起源に切り分けることができれば、これまでよりも有効なアセトアルデヒド低減対策の提案が可能となるかもしれない。その手法の一つとして、アセトアルデヒド中の炭素の ^{14}C を指標とした方法が考えられる。この方法はバイオマス由来と化石燃料由来の炭素の ^{14}C 含有割合が異なることを利用するものである。

2. 目的

本研究では、アセトアルデヒド分子中炭素の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を指標として用いた新たなアセトアルデヒド起源分析法を確立することを目的とする。

3. 捕集方法の検討

3.1 目的

まず加速器質量分析(AMS)法で $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定するために必要な炭素量 1 mg に相当するアセトアルデヒドを捕集するために適当な捕集剤の検討、捕集管の作成、測定条件の検討などを行った。

3.2 捕集剤の決定及び捕集剤中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定

2,4-dinitrophenyl hydrazine(DNPH)を捕集剤として用いることとした。この捕集剤により、アセトアルデヒドはヒドラゾン化され、アセトアルデヒド-DNPHとして捕集される。この誘導体からアセトアルデヒドのみを分離することは困難であるので、アセトアルデヒド-DNPH誘導体の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定し、その測定値を補正してアセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を算出する方針で検討を進めた。本研究で捕集剤として使用する2,4-DNPH coated silica gel (DNPH量 $3 \text{ mg}/350 \text{ mg silica gel}$, 60-100 mesh, supelco 製)からアセトニトリルで2,4-DNPHを抽出・乾固し、遠藤らの方法²⁾に従って $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定のための前処理を行い、国立環境研究所加速器質量分析施設(NIES-TERRA)にて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定を行った。結果として2,4-DNPH中炭素のpMC(percent modern carbon; バイオマス炭素起源の寄与割合)は 1.99 ± 0.04 (mean \pm SD) とほぼ一定の値を持つことが分かったので、アセトアルデヒド-DNPH誘導体全体の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比から2,4-DNPH由来の分を補正してアセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を推定することが可能であると判断した。

3.3 捕集管の作成

2,4-DNPH coated silica gel を 60 ml SPE チューブ(supelco 製)に 6 g (DNPH量 51.2 mg) 充填し、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用の大量捕集管とした。

3.4 捕集条件の確立

対象は新築未入居住宅とし、捕集方法はActive sampling法で携帯用ローボリュームエアーサンプラー(SL-15P, 柴田化学製)を用いて、流量 $10 \text{ L}/\text{min}$ で 24 時間捕集することとした。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用の捕集と同時に、パッシブサンプラー(DSD-DNPH, supelco 製)を用いた濃度測定も行った。現在新築未入居住宅5軒10サンプルを得ている。

4. 分取方法の確立及び $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定

4.1 目的

アセトアルデヒド-DNPHを単離するために、分取 LC・PCGC の条件の決定、単離に伴う濃縮・精製過程について検討した。

4.2 HPLC による基礎検討

新築住宅から捕集してきたサンプルを用いて、HPLC (HP1100, Agilent 製) のダイオードアレイ検出器により 190 nm~950 nm の吸収スペクトルを測定し 3D 表示によりアセトアルデヒド-DNPH の保持時間付近に他物質の吸収がないかどうか検索した。その結果、アセトアルデヒド-DNPH の保持時間の直前に 210 nm の吸収を持つピークが見られた。このことから LC のみではアセトアルデヒドだけを完全に分取出来ないため、分取 LC と分取キャピラリークロマトグラフィー(PCGC)³⁾による二段階の分取を行うこととした。抽出・分取・濃縮過程のフローチャートを Fig.1 に示した。

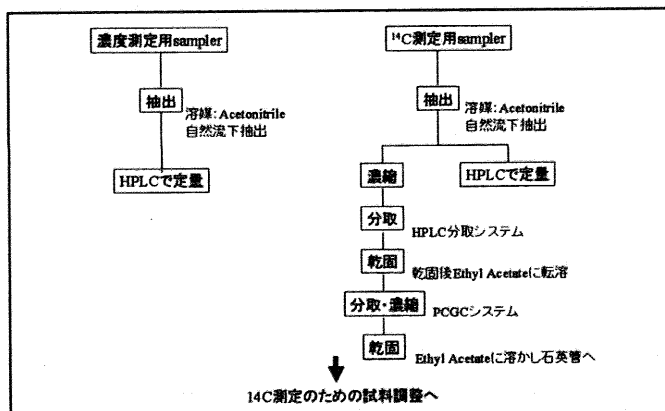


Fig.1 抽出・分取・濃縮過程

4.3 分取条件の確立及び $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定

分取 LC で保持時間・レベルから分取条件を決定し (Table.1)、新築住宅から捕集したサンプルを用いて分取を行った。分取液は基礎検討時と同様 HPLC で 190 nm~950 nm の吸収を 3D 表示により解析し、GC-MS (QP5050A, 島津製作所製) でも分析した (Fig.2,3)。Fig.3 より実際に室内空気から捕集・LC 分取したアセトアルデヒド-DNPH のピークのマススペクトルは、STD のそれと完全に一致していることから、分取 LC と GC を組み合わせればアセトアルデヒド-DNPH を完全に単離することが可能で

あることが分かった。

分取 LC で分離したアセトアルデヒド-DNPH は PCGC システム (GERSTEL, HP6890GC) によりさらに単離、精製を行った。その後単離した試料を $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定のための前処理を行い、NIES-TERRA にて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定を行い報告する予定である。

Table.1 分取条件

装置: HPLC 分取システム (PLC561, GL サイエンス社製)
カラム: Inertsil PREP-ODS (10 I.D. × 250 mm)
移動相: $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=65:35(\text{v/v})$
流速: 5 ml/min
注入量: 50 μl
検出器: UV (360 nm)

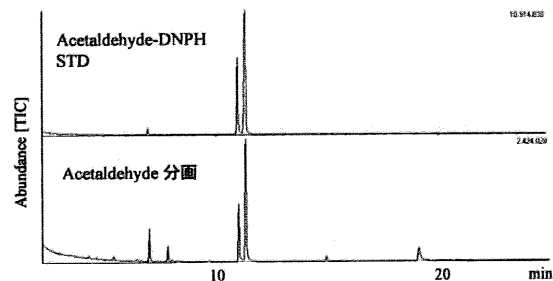


Fig.2 LC 分取液の GC-MS による TIC

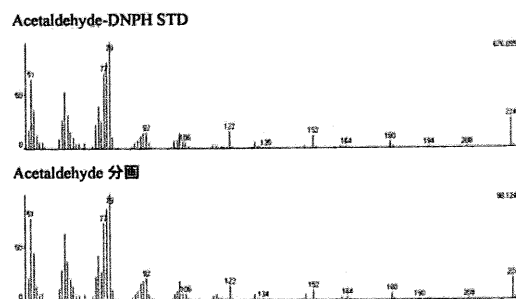


Fig.3 LC 分取した Acetaldehyde 分画のマススペクトル

【参考文献】

- 1) 神野透人ほか、第 46 回大気環境学会年会講演要旨集、2005、p606
- 2) 遠藤充雄、2003、東京大学大学院修士論文
- 3) Uchida M. et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2000, 172, 583-588

Measurement of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ of acetaldehyde in indoor air

Yoshimi KATO(1), Naohide SHINOHARA(2), Jun YOSHINAGA(1), Ayuri MATSUDA(3), Masao UCHIDA(4), Minoru YONEDA(3), Yasuyuki SHIBATA(3)

- (1) Institute of Environmental Studies, The University of Tokyo, Tokyo, Japan
- (2) Research Center for Chemical Risk Management, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan
- (3) National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan
- (4) Institute of Oceanographic Research for Global Changes, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka, Japan

Acetaldehyde, which is ubiquitous in the ambient environment, especially in indoor air, is considered a probable human carcinogen. Acetaldehyde is often detected at high concentration in indoor air in Japan, but the source of it is only partly known.

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ measurement of acetaldehyde bears the potential to distinguish between fossil carbon and contemporary carbon and, consequently, between anthropogenic and biogenic emission sources of it. Therefore, radiocarbon can be a powerful tool in source apportionment studies of acetaldehyde in indoor air.

In this study, we developed a methodology using compound-specific radiocarbon analysis (CSRA), to understand the source of acetaldehyde in indoor air, and applied it to air samples from new residential housings in suburb Tokyo.

Indoor air samples were collected using the conventional 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization method. Typically 14.4 m^3 air was drawn for collecting adequate amount of acetaldehyde for ^{14}C analysis. Solvent extractions of the samples were performed with acetonitrile. After quantification of acetaldehyde on HPLC, leftover extracts were separated by the use of a preparative liquid chromatography system. The acetaldehyde-DNPH fraction was further purified by a preparative capillary gas chromatography system (PCGC). Comparison of the mass spectra of the separated fractions of acetaldehyde-DNPH complex of authentic standard and samples indicated adequate purity for ^{14}C analysis. Purified samples were combusted to CO_2 and then reduced to graphite, which was analyzed for $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ by AMS at National Institute for Environmental Studies (NIES-TERRA), Tsukuba, Japan. Since $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ of acetaldehyde-DNPH was measured in this analysis, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ of acetaldehyde was calculated by correcting that of DNPH. Our results will be shown at the conference.