

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンと 2,4-ジニトロフェニルヒドラジドの典型的なクロマトグラムを示す。標準溶液はカルボン酸類²⁴⁾とアルデヒド、ケトン類の DNPH 誘導体 26 成分(10 μmol/l)から構成され、幾何異性体比を一定にするためにリン酸を 0.1%含んでいる²⁵⁾。OPA-DNPH のピークはヘプタナール-DNPH とオクタナール-DNPH の間に検出され、他のピークと完全に分離された。

結論として、空気中のオルトフタルアルデヒドは DNPH-シリカゲルを用いた固体捕集でビス誘導体として HPLC で分析できることが明らかになった。

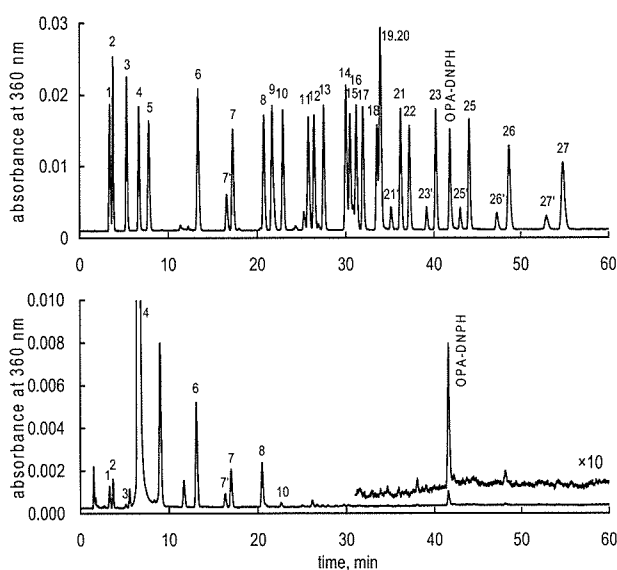


Fig. 8. Chromatograms of carboxylic acid and carbonyl 2,4-dinitrophenylhydrazones. (A) Reference solution (10 μmol/L, 26 components). (B) Sample solution from workplace air. A prime sign indicates the Z-isomer.

1: formic acid-DNPH, 2: acetic acid-DNPH, 3: propionic acid-DNPH, 4: DNPH, 5: butyric acid-DNPH, 6: formaldehyde-DNPH, 7: acetaldehyde-DNPH, 8: acetone-DNPH, 9: acrolein-DNPH, 10: propanal-DNPH, 11: crotonaldehyde-DNPH, 12: 2-butanone-DNPH, 13: butanal-DNPH, 14: cyclohexanone-DNPH, 15: benzaldehyde-DNPH, 16: isopentanal-DNPH, 17: pentanal-DNPH, 18: o-tolualdehyde-DNPH, 19: m-tolualdehyde-DNPH, 20: p-tolualdehyde-DNPH, 21: hexanal-DNPH, 22: 2,5-dimethylbenzaldehyde-DNPH, 23: heptanal-DNPH, 25: octanal-DNPH, 26: nonanal-DNPH, 27: decanal-DNPH

D. 文 献

- 1) K. Rideout, K. Teschke, H. Dimich-Ward, S.M. Kennedy, *J. Hosp. Infect.* 59 (2005) 4.
- 2) E.R. Kennedy, Y.T. Gagnon, J.R. Okenfuss, A.W. Teass, *Appl. Ind. Hyg.* 3 (1988) 274.
- 3) Glutaraldehyde (NIOSH) Method 2532, Issue 1, US National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1994.
- 4) W. Hendricks, Glutaraldehyde (OSHA Method 64), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, UT, 1987.
- 5) S.L. Wellons, E.G. Trawick, M.F. Stowers, S.L.P. Jordan, T.L. Wass, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 59 (1998) 96.
- 6) S.W. Tsai, S.S. Que Hee, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 14 (1999) 255.
- 7) K. Kobayashi, M. Tanaka, S. Kawai, *J. Chromatogr.* 187 (1980) 413.
- 8) D.F. Magin, *J. Chromatogr.* 178 (1979) 219.
- 9) S.J. Swarin, F. Lipari, *J. Liq. Chromatogr.* 6 (1983) 425.
- 10) W. Schmied, M. Przewosnik, K. Baechmann, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 335 (1989) 464.
- 11) A. Büeldt, R. Lindahl, J.O. Levin, U. Karst, *J. Environ. Monit.* 1 (1999) 39.
- 12) J. Attal, S.M. Hendeles, K.B. Eik-Nes, *Anal. Biochem.* 20 (1967) 394.
- 13) R.A. Mead, G.C. Haltmeyer, K.B. Eik-Nes, *J. Chromatogr. Sci.* 7 (1969) 554.
- 14) A. Cecinato, V. Di-Palo, R. Mabilia, M. Possanzini, *Chromatographia* 54

- (2001) 263.
- 15)D. Grosjean, Environ. Sci. Technol. 16 (1982) 254.
- 16)K. Kuwata, M. Uebori, H. Yamasaki, Y. Kuge, Y. Kiso, Anal. Chem. 55 (1983) 2013.
- 17)J.O. Levin, K. Andersson, R. Lindahl, C.A. Nilsson, Anal. Chem. 57 (1985) 1032.
- 18)F. Bohlmann, Chem. Ber. 84 (1951) 490.
- 19)Z. Rappoport, T. Sheradsky, J. Chem. Soc. (B) (1968) 277-291.
- 20)Method for the determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC); 1998; U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development; Research Triangle Park, NC; Compendium method TO-11.
- 21)S. Uchiyama, S. Hasegawa, Atmos. Environ. 33 (1999) 1999.
- 22)S. Uchiyama, E. Matsushima, S. Aoyagi, M. Ando, Anal. Chim. Acta 523 (2004) 157.
- 23)S. Uchiyama, S. Aoyagi, M. Ando, Atmos. Environ. 38 (2004) 6319.
- 24)S. Uchiyama, E. Matsushima, S. Aoyagi, M. Ando, Anal. Chem. 76, (2004) 5849.
- 25)S. Uchiyama, M. Ando, S. Aoyagi, J. Chromatogr. A 996 (2003) 95.

Ⅱ－２． １． 閉鎖空間から放散する化学物質の測定

分担研究者 大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授
内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師
協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所
環境衛生化学部 協力研究員

研究要旨 分子拡散サンプラー（DSD-VOC, DSD-DNPH）を用いて、樹脂製容器の内外部から発生する化学物質を測定する方法を開発した。試験製品の樹脂製密閉容器をテドラーバッグの中に入れ、密閉容器内部に DSD サンプラーを置くことにより、内部から発生する化学物質を捕集し、同時に、テドラーバッグ内に DSD サンプラーを置くことにより、外部から発生する化学物質を捕集した。悪臭を放つ飲用ボトルをサンプルとして測定を行ったところ、検出された VOC、カルボニル化合物のほとんどは内部の方が外部より発生量が多かった。また、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの低級脂肪酸が高濃度で検出され、悪臭の原因であることも明らかになった。これらの脂肪酸は合成樹脂の酸化防止剤として使用されていた物質が、分解して生成することが推測された。この他、可塑剤として使用されていたフタル酸エステル類の発生量も多く、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸 *n*-オクチルなどが検出された。これらのフタル酸エステルの中でフタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチルはボトル内部、外部とも同程度の発生量であったが、フタル酸ジブチル、フタル酸 *n*-オクチルはボトル外部より内部からの発生量の方が多いことがわかった。

本測定法により、密閉空間から発生する化学物質の測定を簡便に行うことが可能になった。

A. 研究目的

VOCs による室内汚染を低減化させるためには、建材・施工材、家庭用品等から VOCs がどの程度発生しているのか、放散量の実態把握が必要となってくる。そのためには、材料からの発生量を高い精度で測定する必要があり、チャンバーを用いて材料からの発生量を測定することが欧米を中心として行われている。

このチャンバー法は公定法として、米国の方法（American Society for Testing and

Materials, ASTM）、ヨーロッパの方法（European Collaborative Action, ECA）に大別できる。そして、ホルムアルデヒドと VOCs に関しては、チャンバーに対する考えが多少異なっている。すなわち、ホルムアルデヒド放散量の測定には、大型チャンバー法と小型チャンバー法がある。大型チャンバーの米国 ASTM 規格は、E1333-96¹⁾に示されている。測定チャンバーはステンレスあるいは他の金属、ガラス製で 22 m³ のサイズである。また、測定環

境条件は 25°C/50%RH, 換気回数は 0.5±0.05 とされている。米国ではホルムアルデヒドに関して D6007-96²⁾という小型チャンバー規格があり, チャンバー容積は 20~1000 L である。実験条件は, 同様に 25 °C ±1 °C, 50 % RH±4 % である。一方, ヨーロッパで用いられている大型チャンバーに関しては, ECA レポート No.2³⁾に示されている。ECA では小型チャンバーが 0.02~1 m³, 大型チャンバーは 12~80 m³ と定義されている。測定条件は 23±0.5 °C, 45±3%RH, 換気回数は 1±0.03 である。

VOCs 測定に関しては小型チャンバーが主として用いられている。米国には ASTM D5116-90⁴⁾規格がある。欧州共同研究レポートでは, No.8⁵⁾で小型チャンバー測定方法に関して述べ, No.13⁶⁾, No.16⁷⁾において, ヨーロッパ研究機関での測定例に関して述べている。小型チャンバーの規格には, サイズなどの具体的記述がないため, 各研究機関が ASTM あるいは欧州共同研究レポートを参照して作製している。材料に対する面風速は 0.3~0.5 m/s の範囲, 実験に重要なパラメータは, 温度, 湿度, 換気回数, ローディングファクター, 時間である。

以上, 開放された材料から放散する化学物質の測定方法として多くの方法が確立されているが, 閉鎖された小さな空間内部の測定方法はない。閉鎖空間は化学物質が滞留しやすく濃度が高くなる, そのため複雑な化学反応が起こり予想外の化学物質が生成する可能性もある。特に, 人の健康を考えた場合, プラスチック製の容器等(水筒, 弁当箱)の内部から発生する化学物質は, そのまま人が摂取するので重要である。しかし, このような閉鎖空間の化学物質についての報告は無い。閉鎖空間の化学物質を測定するとき, アクティブサンプリング法で行うと, 強制換気が発生するため正確な測定ができない。拡散サンプリング法は分

子拡散の原理に基づき, 静的に化学物質を捕集する方法であり, 空気の移動を伴わない。したがって, 閉鎖空間の測定には最適である。

本研究では Uchiyama らが開発した拡散サンプラー (DSD-VOC⁸⁾, DSD-DNPH^{9,10)} を用い, プラスチック製容器の内側と外側から発生する化学物質を測定し, その発生メカニズムを検討した。

B. 研究方法

1. 装置と試薬

加熱脱離装置: オートサンプラー (ULTRA) を備えたサーマルディソルバー (UNITY, MARKES 社製) を使用した。捕集管の一次脱離は 280°C で 8 分間行い, 1:15 の比率でスプリットして二次濃縮管に導入した。二次濃縮管には Tenax TA (5 mm), Carbotrap B (15 mm) を使用し, 濃縮時の温度は -10°C, 加熱は 250°C で 5 分間行った。

GC: GC は 6890 (アジレント社製) を使用した。分離カラムは, EQUITY™-5 (60 m×0.25mm i.d., 1.0 µm film, スペルコ社製) を使用し, 以下の昇温条件で分析した。

40°C (5 min) → 100°C (10°C /min) → 280°C (40min)

MS: MS は 5972 (アジレント社製) を使用した。イオン源温度は 250°C, イオン化電圧は 70 eV であった。

HPLC: 2 台の送液ポンプ LC-10ADvp, オートサンプラー SIL-10Advp, 紫外検出器 SPD-10Avp, フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M10Avp を備えた LC-10 (島津製作所製) を使用した。分離カラムは Ascentis RP-Amide (250 mmL × 4.6 mm i.d. 5 µm particle size, スペルコ社製) を用いた。送液は移動相 A: アセトニトリル/水, 40/60 v/v,

移動相 B : アセトニトリル/水, 75/
25 v/v を用い, 以下のプログラムで 2
液グラジエント分析を行った。

Time (min)	0	8	30	60
A (%)	100	100	0	0

流速は 1.5 mL/min であった。

試薬: HPLC および試薬の調整には Milli-Q
Water System を使用した。アセトニ
トリルは HPLC grade (リーデルデハ
ー社製) を使用した。

2. DSD-サンプラーの使用方法

閉鎖空間における VOC の測定には
DSD-VOC⁸⁾を, カルボニル化合物の測定に
は DSD-DNPH^{9,10)}を使用した。

DSD-VOC : 吸着剤として Carboxpack Z
を 100 mg 充填した ATD-tube を 350°C
で 5 時間コンディショニングした後,
ATD-tube の一端のフリットを取り外
し, 拡散フィルターを取り付ける。暴
露開始時に, 拡散フィルター側を下に
して ATD-tube の吸着剤を拡散フィル
ターに移す。一定時間空气中に暴露し
た後, 拡散フィルター側を上にして吸
着剤を再び ATD-tube 側に戻す。拡散
フィルターを外した後, フリットを取
り付けてから加熱脱離装置—GC/MS
で分析した。分析終了後, ステンレ
スチューブを再びエージングすること
で DSD-VOC 再生し, 繰り返し測定がで
きる。DSD-VOC の測定方法の概要を
Fig. 1 に示す。

DSD-DNPH : Fig. 2 に DSD-DNPH によ
るアルデヒド, ケトン類, カルボン酸
類の測定方法の概要を示す。捕集開始
時に, DSD-DNPH (スペルコ社製) を
アルミ製保存袋から取り出し, シェル
ターチューブを外した後, 拡散フィル
ター部を下にして固定する。一定時間
曝露した後, 捕集終了と同時にシェル

ターを取り付け, アルミ製保存袋に保
管する。カルボン酸類分析のため¹¹⁾,

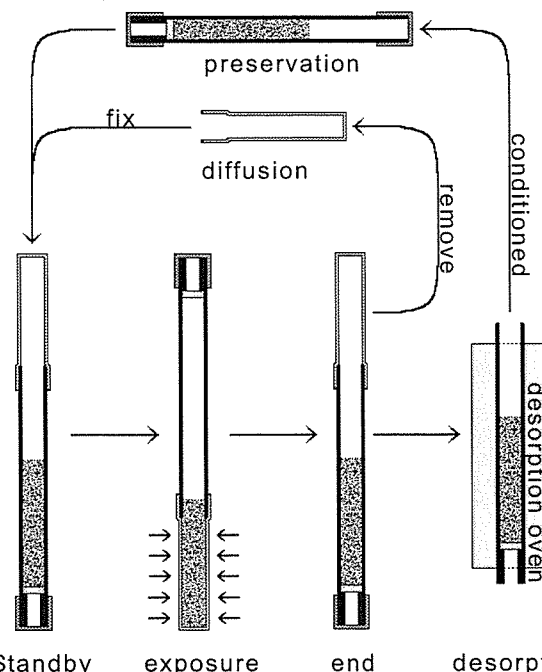


Fig. 1. Schematic diagram of the DSD-voc in conditioning, sampling, and analysis.

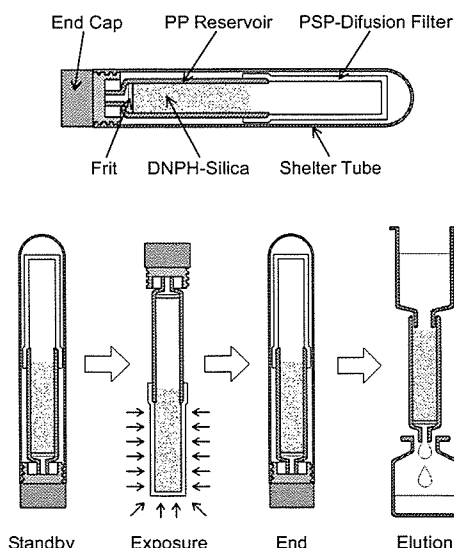


Fig. 2. Measuring carbonyls using the DSD-DNPH device. The collection and the elution steps are conducted by transferring the absorbent to the PSP-diffusion filter and PP-reservoir, respectively.

分析時に DSD-DNPH をアルミ製保存
袋から取り出し, 80°C で 5 時間加熱
した後, 4~5 回振り拡散フィルター
を上にしてシェルターを取り外す。
DSD-DNPH のキャップ側を実験台等
でタッピングした後, 拡散フィルタ
ーを取り外し, アセトニトリルを満たし

た 10 ml の注射筒を取り付ける。2~5 ml/min の流速で溶出し、5 ml に定容する。溶出液の 20 μ l を分取し、HPLC に導入した。

3. 密閉空間の DSD サンプラーによる測定

Uchiyama ら^{9,11)}が開発した DSD サンプラーは分子拡散の原理に基づき化学物質を捕集する器具である。微量成分が x 方向に拡散する場合のフラックスは Fick の第一則により次式で表わされる。

$$N = -D \frac{dC}{dl} \quad (1)$$

ここで、 N は気体のフラックス (mol/cm/sec)、 D は気体の拡散係数 (cm²/sec)、 dC/dl は DSD-DNPH のガス拡散浸透媒体 PSP-tube 内部の濃度勾配である。DSD サンプラーの捕捉剤 (吸着剤、反応試薬) が十分に強ければ、気液境膜における気体濃度は 0 である。したがって、濃度勾配 (dc/dl) は (C/L) で置き換えることができる。ここで、 C_v (ppb) は DSD サンプラー外側の濃度 (気中濃度)、 L (cm) は気体の濃度勾配が成立する PSP-tube (拡散フィルター) の厚さである。(1)式は(2)式で置き換えることができる。

$$N = \frac{DC}{L} \quad (2)$$

DSD サンプラーの捕集速度、 W/t (mol/s) は N に拡散面積 A (cm²) を乗じることで求めることができる。

$$\frac{W}{t} = NA = \frac{DAC}{L} \quad (3)$$

ここで、 W は捕集した化学物質の量 (μ g)、 t は捕集時間 (h) である。したがって、化学物質の気中濃度 (ppb) は次式で計算することができる。

$$C = \frac{LW}{DA t} = a \frac{W}{t} \quad (4)$$

(4)式は化学物質の気中濃度は捕集速度に比例することを示している。 a は比例定数であり、 a の逆数 $1/a = \alpha$ (mol/s/ppb) が uptake rate である。また、濃度を重量濃度 (mol/L) で表せば、uptake rate は sampling rate (L/s) で表すことができる。この uptake rate, sampling rate は定数であるが、DSD サンプラーの場合ホルムアルデヒドの sampling rate (71.9 ml/min) を基に、グレアムの法則から各種化学物質の sampling rate を算出することができる⁹⁾。グレアムの法則により、定温定圧の条件のもとで気体が薄い細孔を通して圧力の低い側へ流出する速度は、その密度 Z (したがって分子量 M) の平方根に反比例する。

$$D_{gr} \propto \frac{1}{\sqrt{Z}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (5)$$

したがって、ホルムアルデヒドの拡散係数を M_f とした場合、目的物質の拡散係数 D_{gr} は次の式から算出できる。

$$D_{gr} = D_f \sqrt{\frac{M_f}{M_d}} \quad (6)$$

そして sampling rate は (R) 次式から算出できる。

$$R = \frac{D_d}{D_f} R_f \quad (7)$$

密閉空間に DSD サンプラーを置いた場合、空間内の化学物質が DSD サンプラーに捕集されるときに濃度変化は次式で示される。

$$V \frac{dC}{dt} = ES - \frac{W}{t} \quad (8)$$

ここで、 C は密閉空間内の化学物質濃度 (μ g/m³)、 V は密閉空間の容積 (m³)、 E は材料表面からの化学物質放散速度 (μ g/m²/h)、 S は材料の表面積 (m²) である。

(4)式は、DSD サンプラーの捕集速度は気中濃度に比例することを示している。密閉空間内部が平衡状態になったとき、(5)式は

0になるので，以下の関係が成立する。

$$ES = \frac{W}{t} \quad (9)$$

拡散サンプラーを密閉容器中で使用し，拡散速度を測定するためには，拡散サンプラーの response time (捕集応答速度) を小さくする必要がある。response time T_R は，分子拡散により化学物質が拡散浸透媒体を移動し，捕集剤に到達するのに要する時間である。材料表面から放散した化学物質はサンプラー内に流入するとその距離に比例して直線的に濃度減衰する。この濃度減衰率が 1/2 になるまでの時間を，拡散サンプラーの response time と定義される。すなわち，拡散浸透媒体内の化学物質量の 1/2 を捕集速度で割ったものが response time であり，拡散長 L の二乗を拡散係数 D の 2 倍で割った式で示される。

$$T_R = \frac{C2^{-1}LA}{DACL^{-1}} = \frac{L^2}{2D} \quad (10)$$

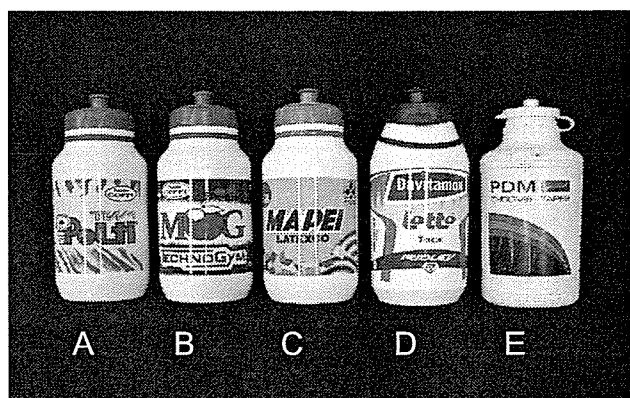
T_R 値の小さいサンプラーの方が，濃度変動のある場合に精度の高い捕集測定ができる。DSD サンプラーの場合，sampling rate が 71.9 ml/min (ホルムアルデヒド) と非常に速いので，密閉空間の測定に適していると思われる。

4. 閉鎖空間の測定方法

4. 1. 試験製品

実験で検討した合成樹脂製品は，下の写真で示した自転車競技に使われている給水ボトル 5 種類である。いずれのボトルも蓋を開けると，不快な臭いがした。

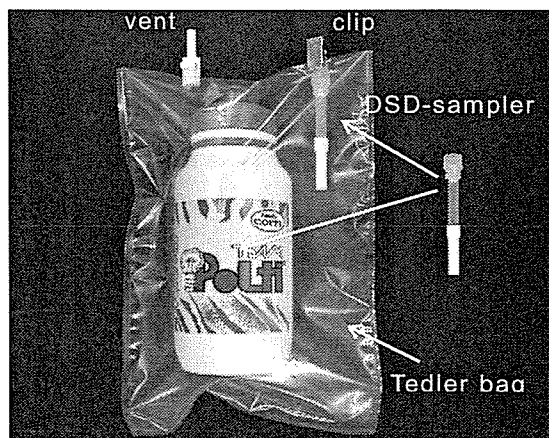
A, B, C はフランス製の同種製品 (未使用) であり図柄が異なる。D はオランダ製の製品 (未使用) 実験の一ヶ月前に購入したものである。E はイタリア製で 15 年前前に購入し，実際に使用していたものである。



4. 2. 樹脂製ボトルの内部と外部から発生する化学物質の測定

テドラーバッグ (2.5 L) の一端を切断し，樹脂製のボトル (500 ml) を入れる。DSD サンプラーをボトル内部およびテドラーバッグ内に設置した後，ヒートシーラーで切断面を溶封した。一旦，テドラーバッグ内の空気を吸引した後，ボトル内部の容積と同じになるように純空気を 500 ml 導入した。

測定の概要を Fig. 3 に示す。30℃ に設定した恒温槽に入れ，DSD-VOC を用いた VOC の測定の場合は 2 時間，DSD-DNPH を用いたアルデヒド類，ケトン類，カルボン酸類の測定の場合は 24 時間曝露した。



Measurement of air inside and outside the water bottle using DSD samplers.

C. 研究結果および考察

ボトルの内部，外部から発生した化学物

質を DSD サンプラーで捕集し、GC/MS、HPLC で分析したときのクロマトグラムを Fig. 5～Fig. 10 に示す。それぞれの図で、上のクロマトグラムはボトル内部、下の反転させたクロマトグラムはボトル外部（テトラバグ内）の分析結果を表示している。

1. ボトルから発生する VOC

全てのボトルにおいて外部の方が、内部のより発生した VOC の種類・量が多かった。また、A, B, C は同種製品であるが、内部から発生する VOC の量が異なり、A が最も発生量が多かった。E は購入後 15 年経っているが、いまだに多くの VOC を発生している。これらのボトルから発生した化学物質の中で特に注目されるのは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの低級脂肪酸である。しかし、これらの低級脂肪酸は GC/MS で直接分析することは非常に困難であり、Fig. 5～Fig. 10 のクロマトグラムにおいてもピークのリーディングが大きく分離が不完全であった。HPLC 分析でもギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸のピークが検出¹¹⁾されていた。この場合はピークが鋭く、GC/MS よりも定量性に優れていると思われる。低級脂肪酸の発生原因としては、2,6-ビス(1,1 ジメチルエチル)-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン、*p-tert*-ブチルフェノール、2-メチル-5-(1-メチルエチル)フェノール、1-メチル-4-(1-メチルエチリデン)シクロヘキセン等からなる Irganox 1010, Irgafos 168, Irganox PS 802 等の酸化防止剤が分解して生成すること¹¹⁾、炭化水素が酸化されて生成したことなどが推測される。この他、プラスチックの可塑剤として使用されていたと思われるフタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フ

タル酸 *n*-オクチル (DnOP) などのフタル酸エステル類が検出された。これらのフタル酸エステルの中で 11:DEP, 12:DIBP はボトル内部、外部とも同程度の発生であったが、14:DBP, 17:DnOP はボトル外部より内部からの発生の方が多かった。

ボトル内部からの発生が少なく、外部からの発生が多かった物質は 15:*N,N*-ジメチルアセトアミド、16:フェノールである。また、ボトル C を除いて、9:酪酸ブチルは外側の方が発生量が多かった。

ボトルから発生するカルボニル化合物

全体として、DSD-DNPH で測定したカルボニル化合物の発生量は、VOC と比較するとボトル外部、内部における差が少ない。これは DSD-DNPH の暴露時間が 24 時間と VOC の 2 時間より非常に長かったためだと思われる。すなわち、長時間暴露したため、ボトル内部の化学物質が、蓋や吸口の隙間から外部に漏れだしたことが考えられる。6:アセトアルデヒド、7:アセトン、8:プロパナール、9:2-ブタノン、10:ブタナール、13:ペンタナールなどの直鎖アルデヒド、ケトン類が比較的高濃度で発生したが、これらのアルデヒドが酸化して生成したと考えられる 1:ギ酸、2:酢酸、3:プロピオン酸、4:酪酸などの低級脂肪酸も比較的高濃度で検出された。これらの脂肪酸は DSD-VOC の測定結果にも対応しているが、ボトルから発生する悪臭の原因物質であることが推測される。この他、未知物質（ピーク No.16, 19, 21, 22, 23）も多く検出された。特に 16 と 19 のピークは比較的大きく、ボトル E を除いて全てに検出された。これらの物質は、DNPH の誘導体でありカルボニル化合物の可能性が高い。LC/MS 等による同定が必要である。

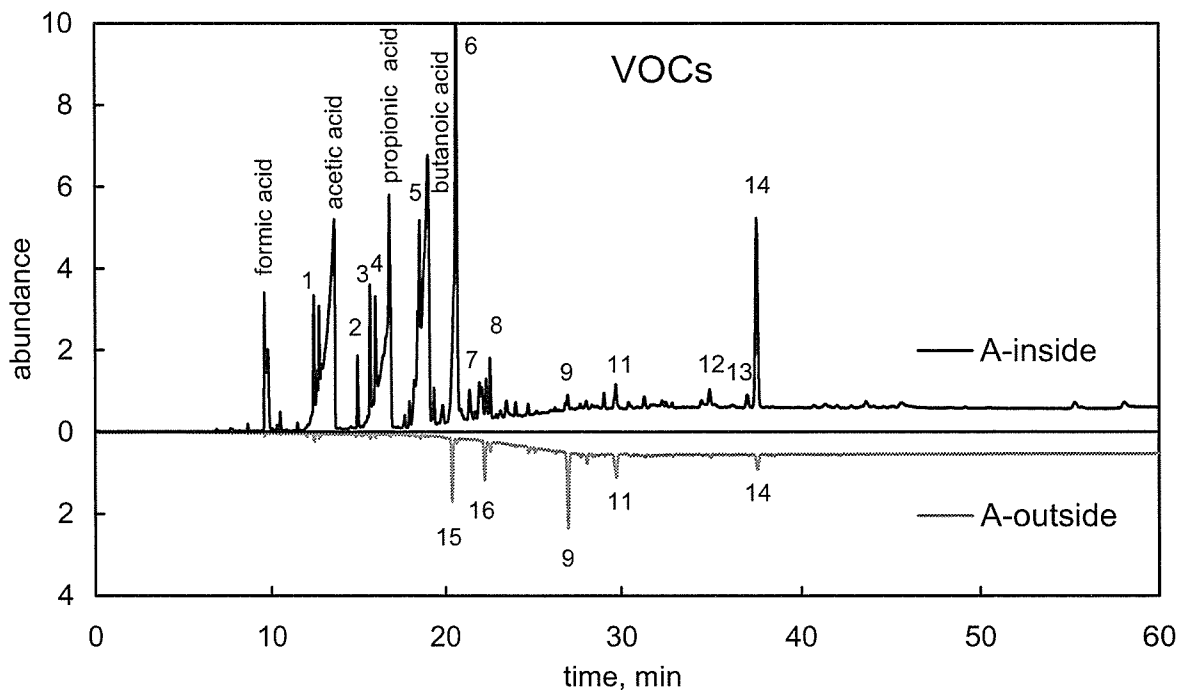


Fig. 5a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-A. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone. 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

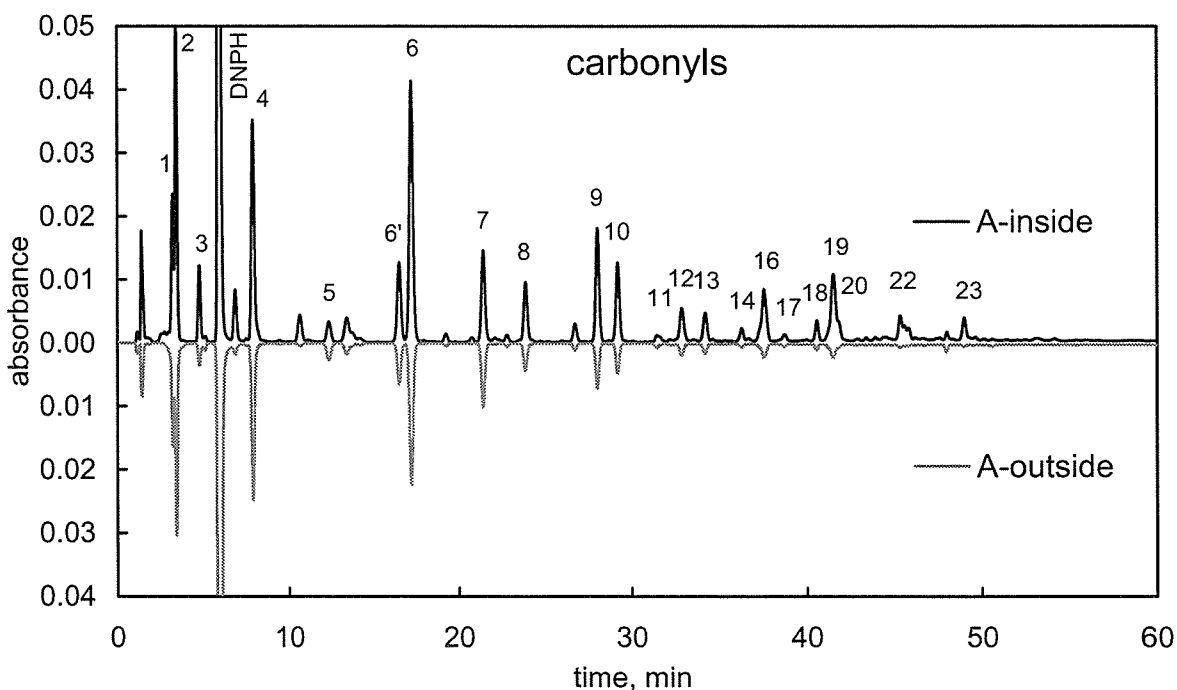


Fig. 5b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-A. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde. 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

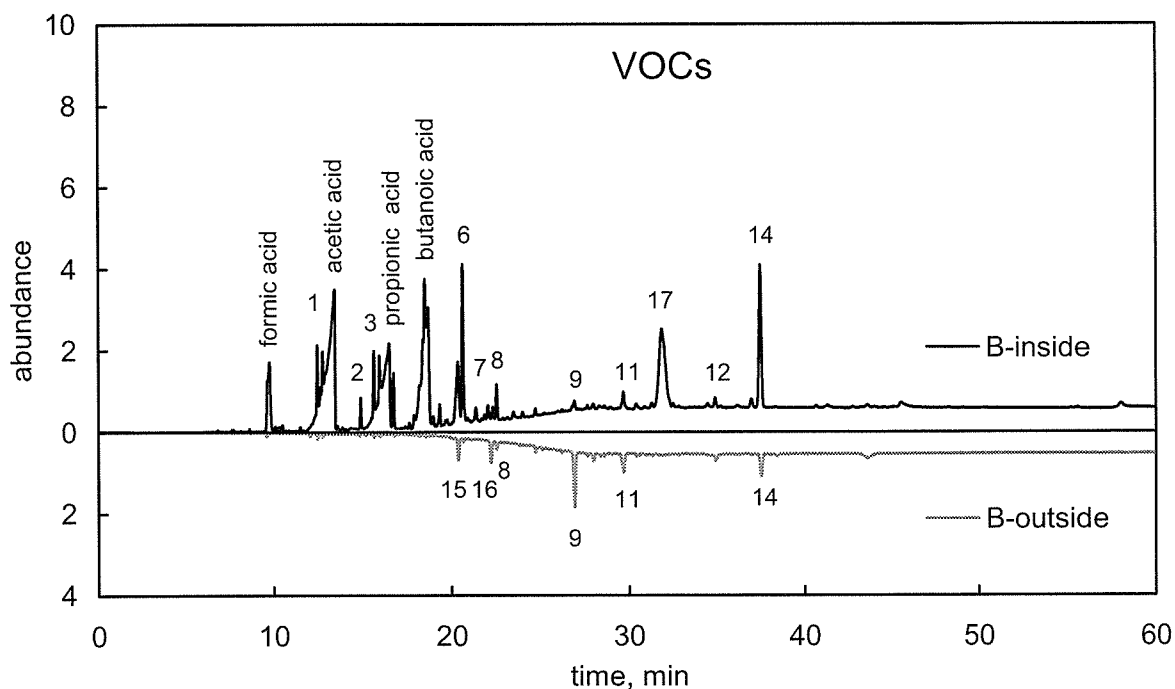


Fig. 6a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-B. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone. 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

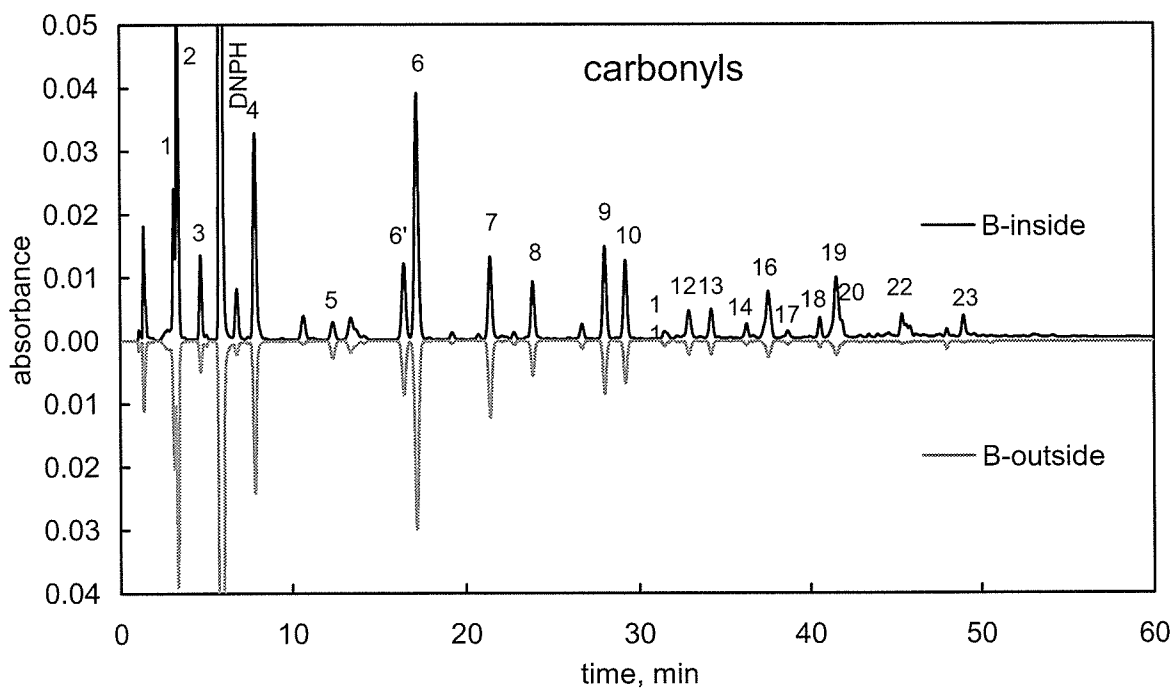


Fig. 6b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-B. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde. 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

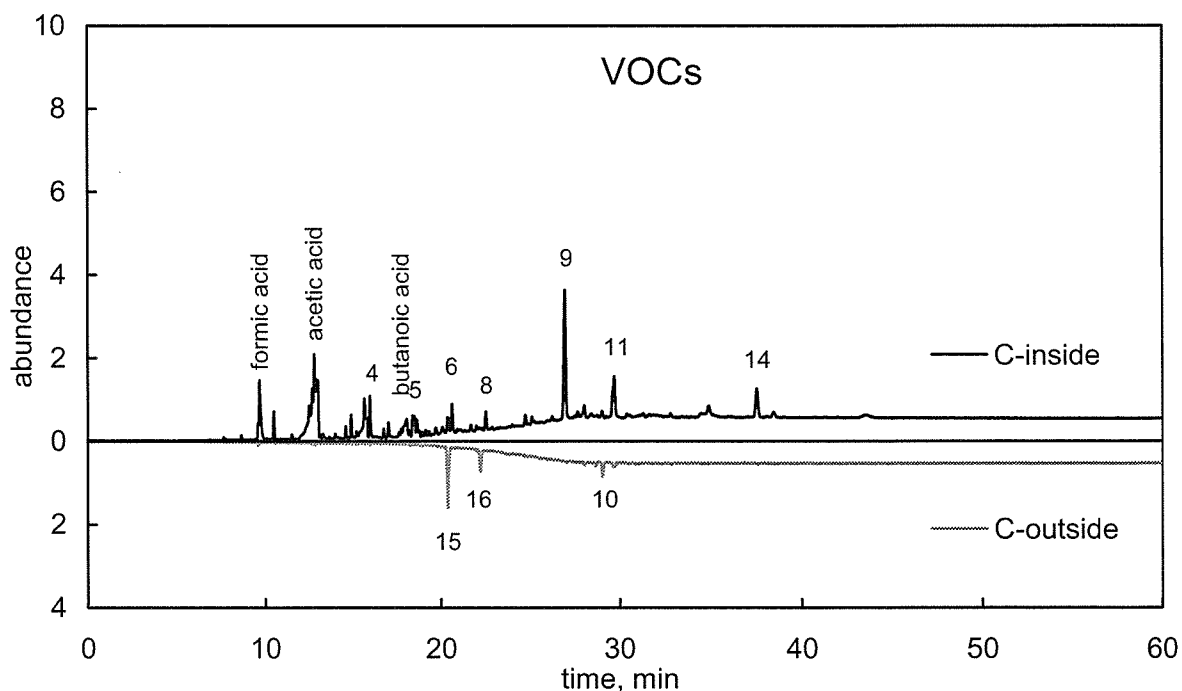


Fig. 7a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-C. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone. 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

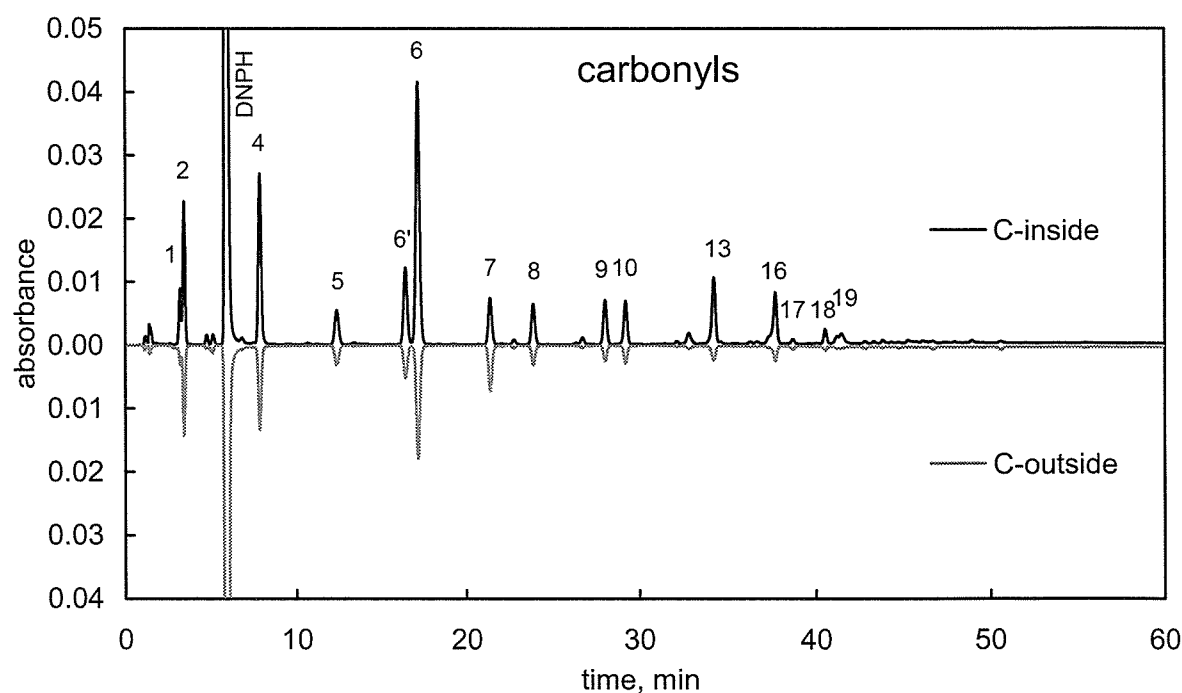


Fig. 7b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-C. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde. 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

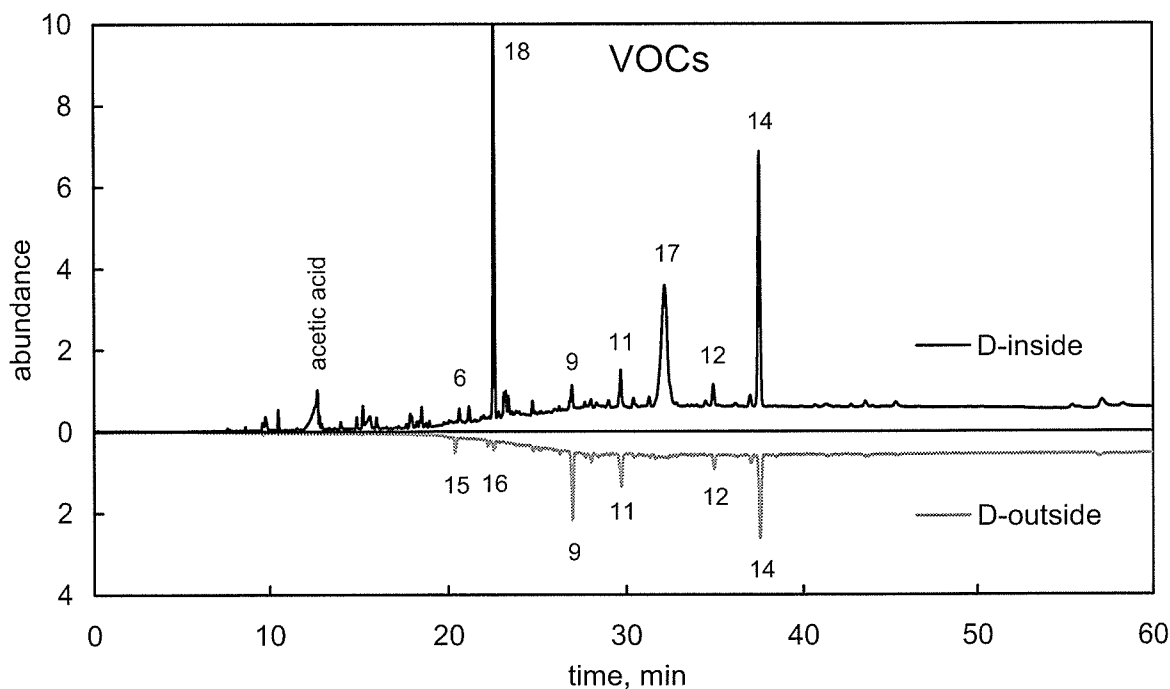


Fig. 8a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-D. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-bunanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone. 6: 3-heptanone, 7: butyrolacetone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

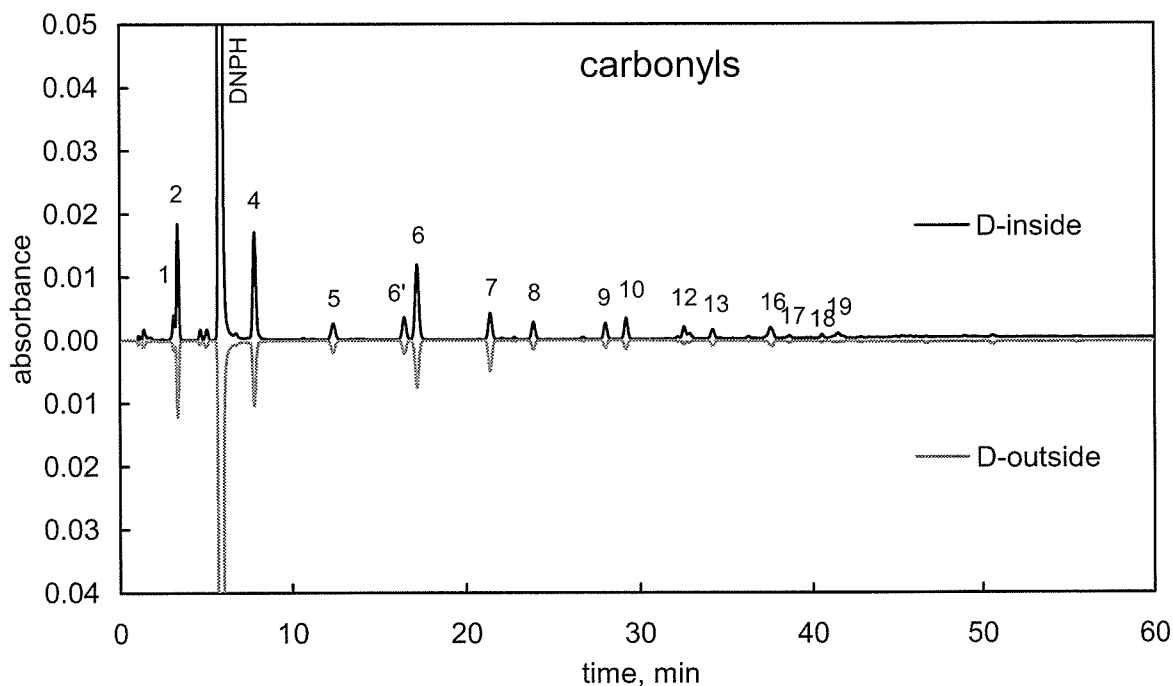


Fig. 8b HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-D. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde. 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

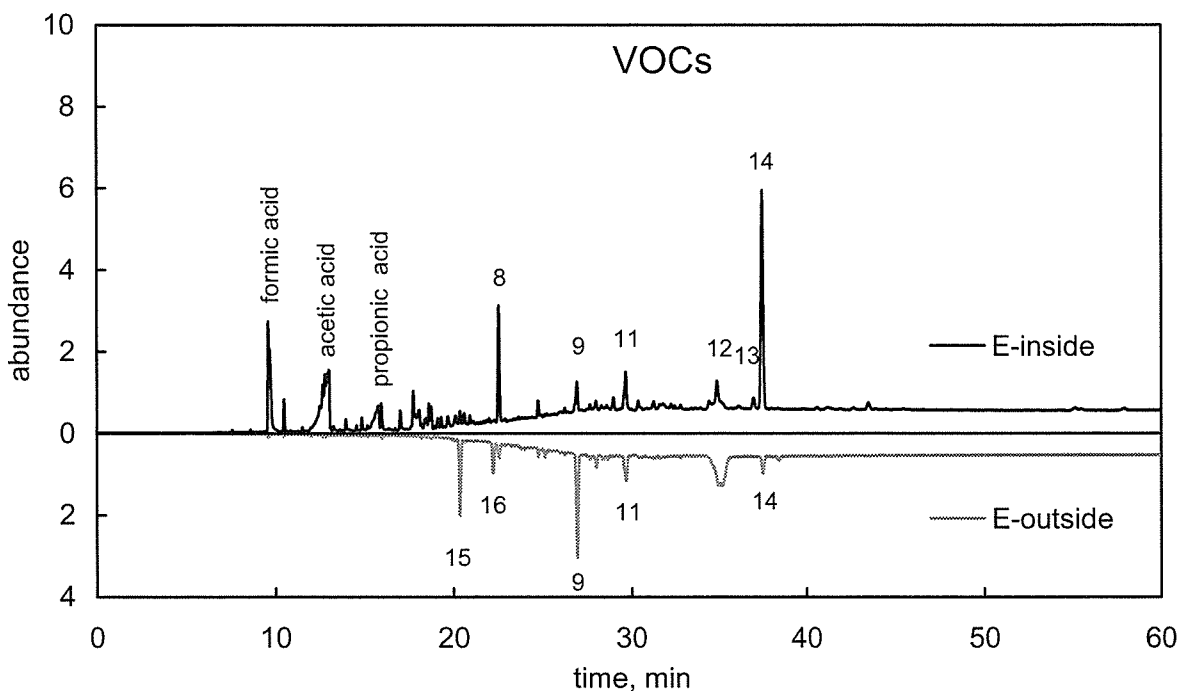


Fig. 9a. GC/MS chromatograms showing the compounds desorbed by a thermal desorber from DSD-VOCs exposed in air inside and outside bottle-E. Exposure time was 2h.

1: methyl vinyl ketone, 2: 1-butanol, 3: 1-penten-3-one, 4: 3-pentanone, 5: 2-hexanone, 6: 3-heptanone, 7: butyrolactone, 8: 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 9: butyl butyrate, 11: diethylphthalate (DEP), 12: diisobutylphthalate (DiBP), 14: di-*n*-butyl phthalate (DBP), 15: *N,N*-dimethylacetamide, 16: phenol, 17: di-*n*-octyl phthalate (DnOP), 18: 2,2-dimethyldecane

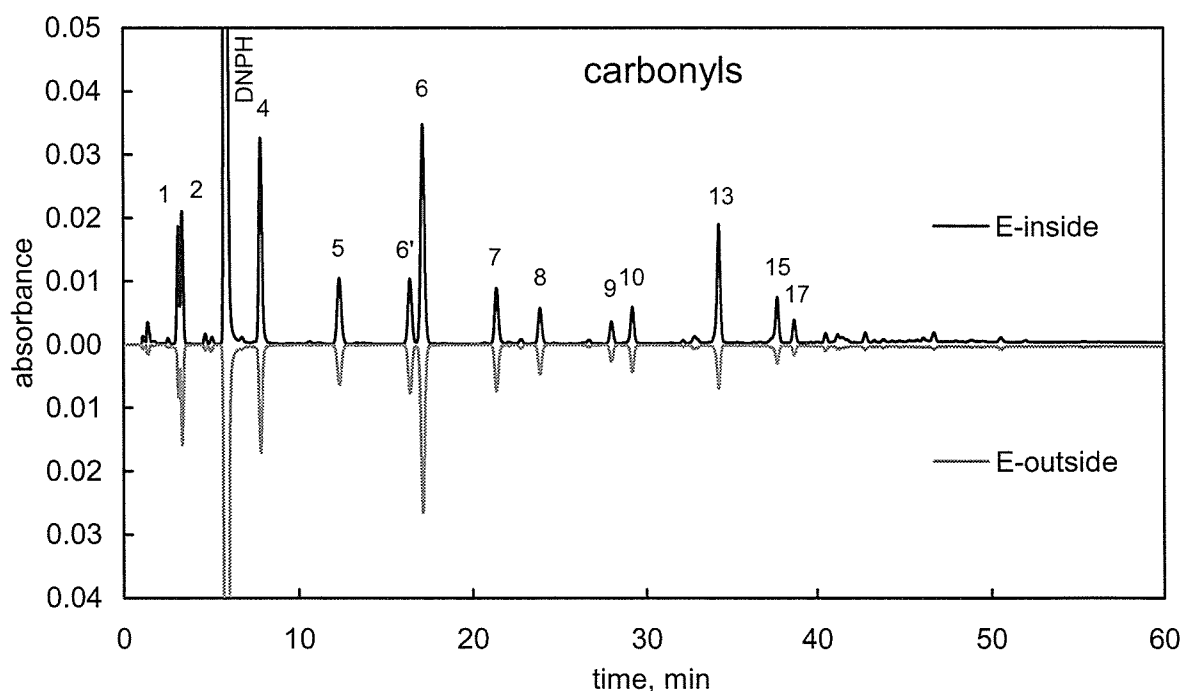


Fig. 9b. HPLC chromatograms showing the compounds extracted by acetonitrile from DSD-DNPH exposed in air inside and outside bottle-E. Exposure time was 24h.

1: formic acid, 2: acetic acid, 3: propionic acid, 4: butyric acid, 5: formaldehyde, 6: *E*-acetaldehyde, 7: acetone, 8: propanal, 9: *E*-2-butanone, 10: butanal, 11: benzaldehyde, 12: cyclohexanone, 13: valeraldehyde, 14: *o*-tolualdehyde, 15: *m+p*-tolualdehyde, 16: unknown-1, 17: *E*-hexanal, 18: 2,5-dimethylbenzaldehyde, 19: unknown-2, 20: *E*-heptanal, 21: unknown-3, 22: unknown-4, 23: unknown-5

D. 結 論

密閉空間は化学物質濃度が高くなりやすいため、化学反応が起きやすく、予期せぬ化学物質が発生する可能性がある。本研究で開発した測定方法は、密閉空間の内部、外部を同時に測定できるため、化学物質発生メカニズムを解明する上で極めて有効である。

E. 文 献

- 1) ASTM E1333-96, Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber, 1996.
- 2) ASTM D6007-96, Standard Test Methods for Determining Formaldehyde Concentration in Air from Wood Products Using a Small Scale Chamber, 1996.
- 3) European Concerted Action, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No. 2, Guide line for the Determination of Steady State Concentrations in Test Chambers, 1989.
- 4) ASTM D5116-90, Standard Guide for Small Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions From Indoor Materials/Products, 1990.
- 5) European Concerted Action, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No. 8, Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers, 1991.
- 6) European Concerted Action, Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No. 131 Determination of VOCs Emitted from Indoor Materials and Products, 1993. Interlaboratory Comparison of Small Chamber Measurements
- 7) European Concerted Action. Indoor Air Quality & Its Impact on Man, Report No.16 Determination of VOCs Emitted from Indoor Materials and Products, 1995, Second Interlaboratory Comparison of Small Chamber Measurements
- 8) Uchiyama, S.; Asai, M.; Hasegawa, S., A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. *Atmospheric Environment*, 1999, *33* (12), 1913-1920.
- 9) Uchiyama, S.; Hasegawa, S., A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air, *Atmospheric Environment*, 1999, *33*, (13), 1999-2005.
- 10) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. Evaluation of a Diffusive Sampler for Measurement of Carbonyl Compounds in Air. *Atmospheric Environment* 2004, *38*, 6319-6326.
- 11) Uchiyama, S.; Matsushima, E.; Aoyagi, S.; Ando, M. Simultaneous determination of C₁-C₄ carboxylic acids and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 2004, *76*,

- 5849-5854.
- 11) Espert, A.; A. de las Heras, L.; Karlsson, A. Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GCeMS, Polymer Degradation and Stability 2005, 90, 555-562.

Ⅱ－３． １． 家庭用品から放散される揮発性有機化合物の 相対的評価測定方法に関する研究

分担研究者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第一室長
研究協力者 香川 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 研究補助員
大河原 晋 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 助手

研究要旨 室内空気中及び家庭用品から放散される揮発性有機化合物（VOCs）の統一的分析法を開発する目的で、我が国の室内空気中で高頻度に検出される70種類のVOCsを選定し、Thermal Desorption - GC/MS及びDynamic Headspace - GC/MSによる分析法を確立した。さらに、Dynamic Headspace Samplerを使用して家庭用品放散試験のHigh Throughput化についても基礎的な検討を行い、実試料を用いて適用可能性の検証を行った。

A. 研究目的

各種家庭用品からの揮発性有機化合物（VOC）の放散量を定量的に評価し、室内空気中で検出されるVOCsに対する家庭用品の寄与を明らかにすることが本研究事業の主要な目的の一つである。そのためには、室内空気中のVOCs及び家庭用品から放散されるVOCsを統一された方法で測定するための分析法が不可欠である。しかし、小形チャンバーを使用する放散試験法自体はJIS A 1901で詳細に規定されているものの、VOCs、特にTotal VOC（TVOC）については測定対象とする化合物群の定義を含め測定法として確立しているとは言い難いのが現状である。また、室内空気中のTVOC測定においても実態調査を反映した「必須VOCリスト」の提示をはじめとして、TVOC測定法の確立までには検討すべき課題が多数残されている。

そこで、本研究では厚生労働省の委託により平成15年度及び平成16年度に国立医薬品食品衛生研究所において実施した「室内空気中の揮発性有機化合物に関する全国調査」の結

果を踏まえ、室内空気中で高頻度に検出されるVOCsを選定した。ついで、選定した一群のVOCsについてGC/MSによる分析法を確立し、Dynamic Headspace（DHS）サンプラーによる家庭用品放散試験への適用可能性についても検討を行った。

B. 研究方法

（１）TVOC定量対象化合物の選定

平成15年度（安藤正典前環境衛生化学部長）及び平成16年度（徳永裕司環境衛生化学部長）に国立医薬品食品衛生研究所において実施した全国調査のデータを解析し、何れかの年度において室内（居間）空気中で50%以上の頻度で検出された70種類のVOCsを選定した。

（２）Thermal Desorption（TD）-GC/MS及びDHS-GC/MSによるVOCsの測定

TD-GC/MS及びDHS-GC/MSによるVOCsの測定はそれぞれ表1、表2に示した条件で行った。

表1 TD-GC/MSの分析条件

Thermal Desorption (Shimadzu TDTS-2010)	
Desorption:	280°C, 60 ml/He/min, 10 min
Cold Trap Temp:	-15°C
Trap Desorption:	280°C, 10 min
Split Ratio:	25
GC/MS (Shimadzu GC/MS-QP2010)	
Column:	Rtx-1 (0.32 mm×60 m, 1 μm)
Carrier Gas:	He, 2.35 ml/min (39.1 cm/sec)
Column Temp.:	40°C - 5°C/min - 250°C
Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C
Scan Range:	m/z 35 - 350

表2 DHS-GC/MSの分析条件

Headspace (Tekmar HT3)	
Valve Oven Temp:	180°C
Transfer Line Temp.:	180°C
Sample Temp.:	40°C
Sweep Flow:	50 ml/He/min, 10 min
Desorb:	220°C, 2 min
Split Ratio:	10
GC/MS (Shimadzu GC/MS-QP2010)	
Column:	Rtx-1 (0.32 mm×60 m, 1 μm)
Carrier Gas:	He, 2.35 ml/min (39.1 cm/sec)
Column Temp.:	40°C(2 min) - 5°C/min - 250°C
Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C
Scan Range:	m/z 35 - 350

C. 研究結果

(1) TVOC定量対象化合物の選定

平成15年度及び平成16年度の全国調査において、少なくとも何れかの年度で50%以上の頻度で検出された化合物として70種類のVOCsを選定した(表3)。その内訳は、芳香族炭化水素類 18物質、鎖状脂肪族炭化水素類 21物質、環状脂肪族炭化水素類 4物質、

テルペン類 6物質、アルコール・フェノール類 3物質、グリコール・グリコールエーテル類 1物質、ケトン類 3種、有機塩素化合物 8物質、エステル類 5物質、エーテル類 1物質であった。それぞれのVOCsを100 μg/ml (*m*-、*p*-Xyleneについては各50 μg/ml)の濃度で含む混合標準溶液を作成し、TD-GC/MS法で測定したTotal Ion Chromatogramを図1に示した。

本研究で選定した70種のVOCsには室内空気中で検出されるC6~C16までの直鎖脂肪族炭化水素が含まれており、下式のようなVan den Dool and Kratzの定義による保持指標 I_{TPGC} を容易に導入することができる。

$$I_{TPGC} = 100n + 100 \times (T_{Rx} - T_{Rn}) / (T_{Rn+1} - T_{Rn})$$

(単一の昇温プログラムによるGC分析においては保持温度 T_R は保持時間 t_R で置き換えられる)

70種VOCsについて上式で算出した I_{TPGC} をまとめて表4に示した。

(2) DHS-GC/MS法による家庭用品の放散ガス分析

70種のVOCs (100 ng)をTD-GC/MS法で測定したTotal Ion Chromatogramを図2に示した。揮発性の低い2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB)及び*n*-Hexadecaneのピークが顕著に減少しているものの、分離のパターンはTD-GC/MS法で測定したTotal Ion Chromatogram(図1)と概ね一致した。TD装置とGC/MSあるいはDHS装置とGC/MSを接続する流路の構成が異なるため保持時間に最大で2ないし3 min程度の差異がみられるが、上述した保持指標 I_{TPGC} を導入することで両者を直接比較することが可能である。

DHS-GC/MS法による放散ガス分析を実施した家庭用品13試料の品目及び材質等を

表5にまとめた。これらの他に、塩化ビニル製テーブルクロス、ウレタン製低反発枕、コルクマット、家具・建材補修用粘着シート2点、台所壁面用粘着ポリエステルフィルム及びフェルトシートの計7点について試験を実施したが、ある種のVOCsが比較的高い濃度で存在しMS測定ができなかったために割愛した。

図3にDHS-GC/MS法で測定した家庭用品放散ガスのTotal Ion Chromatogramを示した。検出された全てのピークをToluene換算値として定量し合算した値を便宜的にTVOCとすると、検体No.1～No.13の単位重量当たりのTVOC量は28.3 ng/mg、0.3 ng/mg、5.8 ng/mg、30.1 ng/mg、1.7 ng/mg、0.5 ng/mg、0.1 ng/mg、0.4 ng/mg、0.3 ng/mg、0.2 ng/mg、0.2 ng/mg、3.4 ng/mg、3.7 ng/mgであった。同一メーカーの製品である食器棚シート(No.1)及び押入用防虫シート(No.4)で高い濃度の放散ガスが検出され、主な成分は保持時間 20-25 min の脂肪族炭化水素(C10-C12)であった。インテリア用粘着フェルト(No.13)からは Toluene 及び Ethyl Acetateの他に2-Propenoic Acid, 2-Ethylhexyl Esterと見られる化合物が検出された。テーブルクロス(No.12)では Methyl Isobutyl Ketone及びTolueneが主要な成分であった。

D. 考察

平成15年度及び平成16年度の全国調査では室内空気中のおよそ120-130種類のVOCsにつ

いて分析を実施した。それらの化合物の中で、何れかの年度において50%以上の頻度で検出された70化合物をTVOC定量対象化合物として選定した。調査を実施した居室の大部分(147/150)において、検出された全VOC量の80%以上を今回選定した70種類のVOCsで説明することができ、「必須VOCリスト」として極めて有用であると考えられる。尚、平成15年度の全国調査においてDNPH誘導体化-HPLC法で定量を行った化合物の中で5種類のアルデヒド類(Butanal、Pentanal、Hexanal、Nonanal、Benzaldehyde)が50%以上の頻度で検出されている。これらのアルデヒド類はTD-GC/MS法においても検出され得るため、TVOCを測定する際には留意する必要がある。

小形チャンバー法による放散試験(JIS A 1901)はチャンバー内の空気を連続的に置換し、その際に揮発してくる化学物質を測定するものであり、その原理はDynamic Headspace法そのものである。本研究ではDHS-GC/MS法により家庭用品から放散するVOCsの定性的、あるいは半定量的なHigh Throughput分析を実施できることを実証した。本法で得られる放散量は、小形チャンバー法等の放散試験で得られる放散速度とは本質的に異なるものであるが、両者の関係を帰納的に明らかにすることにより家庭用品から揮散する化学物質のデータベースを構築する上で必要不可欠なHigh Throughput分析を確立できるものと考えられる。

表3 日本の室内空气中で高頻度に検出される70種類の揮発性有機化合物

VOCs		Indoor Air Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Aromatic Hydrocarbons	1	Benzene	2.7
	2	Toluene	14
	3	Ethylbenzene	3.3
	4	<i>o</i> -Xylene	2.4
	5	<i>m,p</i> -Xylene	6.1
	6	<i>n</i> -Propylbenzene	0.79
	7	<i>iso</i> -Propylbenzene	0.22
	8	2-Ethyltoluene	0.87
	9	1,2,3-Trimethylbenzene	0.90
	10	1,2,4-Trimethylbenzene	3.7
	11	1,3,5-Trimethylbenzene	0.99
	12	<i>n</i> -Butylbenzene	0.22
	13	1-Methyl-3-propylbenzene *	0.44
	14	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0.29
	15	Styrene	0.71
	16	α -Methylstyrene *	0.39
	17	Naphthalene	0.48
Aliphatic Hydrocarbons	18	<i>n</i> -Hexane	1.9
	19	2-Methylpentane	2.2
	20	3-Methylpentane	1.5
	21	<i>n</i> -Heptane	2.8
	22	2-Methylhexane	1.3
	23	3-Methylhexane	1.5
	24	2,4-Dimethylpentane	0.16
	25	<i>n</i> -Octane	3.7
	26	2,2,4-Trimethylpentane	0.16
	27	<i>n</i> -Nonane	6.8
	28	2-Methyloctane	1.4
	29	3-Methyloctane	1.4
	30	<i>n</i> -Decane	6.3
	31	2-Methylnonane	1.1
	32	3,5-Dimethyloctane	0.37
	33	<i>n</i> -Undecane	5.5
	34	<i>n</i> -Dodecane	4.3
	35	<i>n</i> -Tridecane	3.0
	36	<i>n</i> -Tetradecane	2.5
	37	<i>n</i> -Pentadecane	1.2
	38	<i>n</i> -Hexadecane	1.1
Cycloalkanes	39	Methylcyclopentane	1.1
	40	Cyclohexane	1.5
	41	Methylcyclohexane	2.2
	42	<i>cis-trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexane	2.2
Terpenes	43	Limonene	13
	44	α -Pinene	2.5
	45	β -Pinene *	2.0
	46	3-Carene *	3.9
	47	(+/-)-Camphene *	1.9
	48	Camphor *	0.70
Alcohols/Phenols	49	2-Propanol	3.8
	50	1-Butanol	0.48
	51	Phenol	2.6
Glycols/Glycoethers	52	1-Methoxy-2-propanol	0.48
Ketones	53	Acetone	16
	54	Methylethylketone	0.71
	55	Methylisobutylketone	0.66
Halocarbons	56	Dichloromethane	1.2
	57	Chloroform	0.33
	58	Carbon tetrachloride	0.61
	59	1,1,1-Trichloroethane *	0.16
	60	Trichloroethene	0.11
	61	Tetrachloroethene	0.11
	62	1,4-Dichlorobenzene	2.0
	63	1,3,5-Trichlorobenzene	0.99
Esters	64	Methyl acetate	0.46
	65	Ethylacetate	3.2
	66	Butylacetate	1.3
	67	Isobutylacetate	0.20
	68	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB) *	0.87
Ethers	69	2-Pentylfuran *	0.25

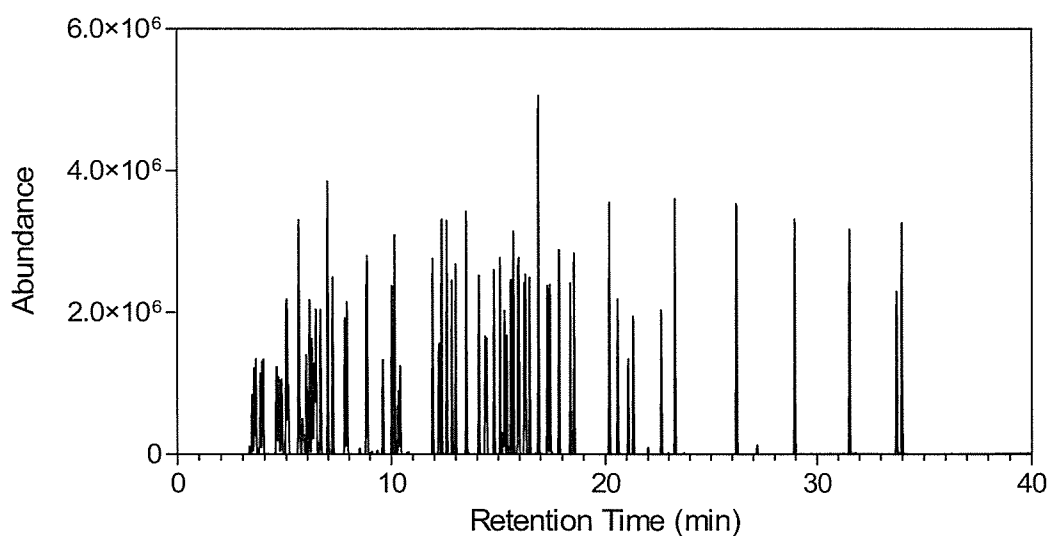


図1 TD-GC/MS法で測定した70種揮発性有機化合物のTotal Ion Chromatogram

表4 70種揮発性有機化合物の保持指標

VOCs	I_{TPGC}	VOCs	I_{TPGC}	VOCs	I_{TPGC}	VOCs	I_{TPGC}
Acetone	< 600	2-Methylhexane	663	3-Methyloctane	872	<i>n</i> -Decane	1000
2-Propanol	< 600	3-Methylhexane	673	Styrene	880	1,4-Dichlorobenzene	1000
Methyl acetate	< 600	Trichloroethylene	689	<i>o</i> -Xylene	885	3-Carene	1013
Dichloromethane	< 600	2,2,4-Trimethylpentane	689	<i>n</i> -Nonane	900	1,2,3-Trimethylbenzene	1016
2-Methylpentane	< 600	<i>n</i> -Heptane	700	Isopropylbenzene	917	Limonene	1029
Methylethylketone	< 600	Methylisobutylketone	720	3,5-Dimethyloctane	928	1-Methyl-3-propylbenzene	1045
3-Methylpentane	< 600	Methylcyclohexane	723	α -Pinene	938	<i>n</i> -Butylbenzene	1051
Ethyl acetate	< 600	Isobutyl acetate	755	<i>n</i> -Propylbenzene	947	<i>n</i> -Undecane	1100
<i>n</i> -Hexane	600	Toluene	756	(+/-)-Camphene 1	951	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1113
Chloroform	603	1,4-dimethylcyclohexane	781	(+/-)-Camphene 2	953	1,3,5-trichlorobenzene	1128
2,4-Dimethylpentane	625	Butyl acetate	795	Phenol	956	Camphor	1136
Methylcyclopentane	626	<i>n</i> -Octane	800	1,3,5-Trimethylbenzene	962	Naphthalene	1179
1,1,1-Trichloroethane	634	Tetrachloroethylene	805	2-Methylnonane	965	<i>n</i> -Dodecane	1200
1-Butanol	642	1,4-dimethylcyclohexane	807	α -Methylstyrene	972	<i>n</i> -Tridecane	1300
Benzene	649	Ethylbenzene	853	2-Ethyltoluene	973	<i>n</i> -Tetradecane	1400
1-Methoxy-2-propanol	654	<i>m</i> -Xylene	862	β -Pinene	980	<i>n</i> -Pentadecane	1500
Carbon tetrachloride	655	<i>p</i> -Xylene	862	2-Pentylfuran	982	TXIB	1591
Cyclohexane	659	2-Methyloctane	865	1,2,4-Trimethylbenzene	988	<i>n</i> -Hexadecane	1600