

令和7年度 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

室内空気汚染化学物質対策の推進に資する総合的研究

室内空气中化学物質の標準試験法の整備

アルデヒド分析におけるオゾンスクラバーの効果および影響

研究分担者 酒井 信夫 国立医薬品食品衛生研究所 食品添加物部 室長
研究協力者 千葉 真弘 北海道立衛生研究所 生活科学部 生活衛生グループ 主査
市村 天 北海道立衛生研究所 生活科学部 生活衛生グループ 研究職員
田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長

室内空气中におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの試験法は、「室内空气中化学物質の測定マニュアル（統合版）」に示されている。同試験法では、室内外においてオゾンの発生または存在が懸念される場合、オゾンスクラバーの使用が可能とされているが、その効果および測定値への影響については十分に明らかにされていない。そこで本研究では、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定におけるオゾンスクラバーの効果および影響を明らかにすることを目的として、添加回収試験の実施条件について検討を行った。

その結果、添加試料の面積値がブランク面積値に対して低い場合には、回収率が低くなることが明らかとなった。特に、現行の実験条件において指針値の10分の1濃度を想定した添加回収試験では、ブランク面積値の影響が相対的に大きくなり、回収率が目標とする評価基準（70～130%）を満足しない場合が認められた。一方で、添加試料の面積値がブランク面積値の概ね3倍以上となる条件では、添加量に依らず回収率は評価基準を満足することが確認された。さらに、添加捕集管の前段に無添加の捕集管をブランク除去用として接続する手法を検討したところ、ブランク面積値の低減に伴い回収率は改善し、指針値の10分の1濃度を想定した条件においても評価基準を満足した。

以上の結果から、低濃度域における添加回収試験ではブランクの影響が支配的であり、これを低減する前処理の導入が有効であることが示唆された。今後は、除去用捕集管を用いた手法を含めた試験条件の最適化を進めるとともに、オゾンスクラバーの効果および測定値への影響について体系的に検証する予定である。

A. 目的

室内空気中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの標準的測定方法は、「室内空気中化学物質の測定マニュアル(統合版)」¹⁾(以下、公定法)として厚生労働省より示されている。公定法では、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(DNPH)を担持した捕集剤を用い、両物質をDNPH誘導体として定量する方法が採用されている。

一方、生成したDNPH誘導体は、空気中のオゾンにより分解されることが知られており、この影響を低減するためにオゾンスクラバーの使用が認められている。しかしながら、オゾンスクラバーの使用が測定結果に与える影響や、その効果の程度については十分に明らかになっていない。

そこで本研究では、種々の条件における添加回収試験を実施し、その結果に基づいてオゾンスクラバーの効果および測定への影響を明らかにすることを目的とした。まず、評価に先立ち実験条件を確立するための添加回収試験を行ったため、本報ではその結果について報告する。

B. 研究方法

B1. 試薬及び器具

アセトニトリルは関東化学製(LC/MS用)を使用した。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは、DNPH誘導体化された混合標準液(富士フイルム和光純薬製、2種アルデヒド-DNPH混合標準液、100 µg/mL)を使用した。捕集管には、ジーエルサイエンス製 DNPH 含浸捕集管(InertSep mini AERO DNPH)を使用した。

B2. 分析装置とその他の使用機器

液体クロマトグラフ(HPLC)は島津製作所製 Prominence を、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器(GC-FID)は同社製 GC-2014 を用いた。各装置の詳細な分析条件は Table 1 に示す。溶離液調製に用いる超純水は、アドバンテック東洋製超純水製造装置(RFD270NC)により作製した。通気には、ガステック製 GSP-400FT(1 L/min)

およびジーエルサイエンス製 SP208-100 Dual, SP209-100 Dual (各 100 mL/min)を使用した。

B3. 通気場所の選定と添加回収試験

通気場所の選定は、公定法における「最大濃度推定法」¹⁾に準拠して実施した。すなわち、捕集管に通気後、アセトニトリルで溶出し、HPLCにより測定したホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの DNPH 誘導体の面積値が最も低い地点を通気場所として選定した。

添加回収試験は、鍵らの報告²⁾を参考に行った。添加捕集管は、捕集管の吸気部に DNPH 混合標準液を添加し、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの添加量がそれぞれ 500, 750, 1,000 ng および 5,000 ng となるよう調製した。その後、室内空気を 100 mL/min で 24 時間(総通気量 144 L)通気した。これらの添加量は、それぞれ 3.47, 5.21, 6.94 および 34.7 µg/m³に相当する。

通気後、捕集管からアセトニトリル 5 mL で溶出し、溶出液は全量を 5 mL に調製した後、HPLCにより DNPH 誘導体の面積値を測定した。回収率は当該面積値に基づき算出した。回収率の評価は、水道水質の妥当性評価ガイドライン(有機物)³⁾を参考とし、70~130%を評価基準とした。

C. 研究結果および考察

C1. 通気場所の選定

はじめに、添加捕集管を作製するための通気場所の選定を行った。地点 A~D の 4 地点において室内空気を採取し(各 1 併行)、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの DNPH 誘導体の面積値を比較した。その結果、両物質の面積値が相対的に低い地点を通気場所として選定した(Table 2)。

ホルムアルデヒド DNPH 誘導体の面積値は実験室 D で最少となり、アセトアルデヒド DNPH 誘導体の面積値は実験室 A が最小であった。一方、実験室 D におけるアセトアルデヒド DNPH 誘導体の面積値は実験室 A と同程度であったことから、

総合的に判断し、添加捕集管の作製は実験室 D で実施することとした。

なお、本実験で得られたクロマトグラフにおいて、アセトアルデヒド DNPH 誘導体ピークの直前に未知ピークが確認された (Fig. 1)。アセトアルデヒドは DNPH による誘導体化により *syn* 体および *anti* 体の 2 種類の異性体を生成することが知られており、岡本ら⁴⁾は HPLC 分析条件によりこれらが分離して検出されることを報告している。そこで、本ピークが異性体由来する可能性について検討を行った。

DNPH 混合標準液を GC-FID および HPLC で測定したところ、GC-FID ではアセトアルデヒド DNPH 誘導体由来するピークが 2 本確認され、標準液中に 2 種類の異性体が含まれていることが確認された (Fig. 2a)。一方、HPLC 測定では、ピークは 1 本として検出されたことから、本研究で用いた HPLC 分析条件においては、これら異性体は単一ピークとして検出されるものと判断した (Fig. 2b)。

以上の結果を踏まえ、以降の添加回収試験は当該 HPLC 条件下で実施することとした。

C2. 添加回収試験

はじめに、予備検討として添加量 750 ng (144 L 通気で 5.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) における添加回収試験を実施した (1 併行, Table 3)。その結果、アセトアルデヒドの回収率は 78.9% と評価基準を満足した。一方、ホルムアルデヒドの回収率は 57.8% と基準を下回った。添加試料の面積値は、ブランク面積値に対してホルムアルデヒドで 0.37 倍、アセトアルデヒドで 0.76 倍であった。

一方、指針値相当量に近い 5,000 ng (34.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) を添加した場合、ホルムアルデヒドの回収率は 79.2~85.7%、アセトアルデヒドは 84.7~91.1% となり、いずれも評価基準 (70~130%) を満足した (1 併行×3 日, Table 4)。このとき、添加試料の面積値はブランク面積値に対してホルムアルデヒドで 2.2~2.6 倍、アセトアルデヒドで 3.4

~5.0 倍であった。

次に、指針値の約 10 分の 1 濃度に相当する条件で検討を行った。ホルムアルデヒドは 750 ng から 1,000 ng (6.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) へ添加量を増量し、アセトアルデヒドは 750 ng から 500 ng (3.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) へ減量して、それぞれ 3 併行で試験を実施した。その結果、ホルムアルデヒドの回収率は 60.1~70.8%、アセトアルデヒドは 54.0~83.2% であり、一部条件で評価基準を満たさなかった (Table 5)。このとき、添加試料の面積値は、ブランク面積値に対してホルムアルデヒドで 0.60~0.71 倍、アセトアルデヒドで 0.39~0.60 倍であった。

鍵ら²⁾は、ブランク面積値が大きい場合、低添加試料では回収率が低下することを報告している。本研究においても同様に、低濃度条件ではブランクの寄与が相対的に大きく、添加試料の面積値がブランク面積値を下回る場合に回収率が低下する傾向が確認された。一方、高濃度条件では添加試料の面積値がブランクに対して十分に大きくなるため、回収率が改善したと考えられる。

そこで、これまでに得られた添加回収試験データについて、添加試料の面積値に対するブランク面積値の比と回収率との関係を整理した。その結果、添加試料の面積値がブランク面積値の概ね 3 倍以上となる条件では、回収率が評価基準 (70~130%) を満足することが示された (Fig. 3)。

さらに、通気時に添加捕集管の前段へ無添加の捕集管をブランク除去用として接続し、その効果を検証した。500 ng 添加 (3 併行) において、未接続条件では、ホルムアルデヒドの回収率は 67.6~74.8%、アセトアルデヒドは 73.3~82.4% であったのに対し、接続条件ではそれぞれ 79.8~81.6% および 77.8~81.2% となり、いずれも評価基準を満足した (Table 6)。これは、ブランク除去用捕集管の導入によりブランク面積値が低減し、添加試料の面積値に対する相対値が増大したこと (ホルムアルデヒドで 14 倍、アセトアルデヒドではブランクが検出限界未満) によるものと考えられた。

以上より、低濃度域における添加回収試験ではブランクの影響が支配的であり、ブランク低減処理の導入が回収率改善に有効であることが示された。今後は、除去用捕集管の連結等による実験条件の最適化を図るとともに、オゾンスクラバーおよびオゾンの影響について詳細に検討する予定である。

D. 結論

本研究では、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定におけるオゾンスクラバーの効果および影響の評価に先立ち、添加回収試験を通じた実験条件の確立を行った。

その結果、添加試料の面積値がブランク面積値に対して相対的に小さい場合には回収率が低下することが明らかとなり、特に指針値の10分の1程度の濃度域では、ブランクの寄与により回収率が評価基準(70~130%)を満たさない場合があることが示された。一方、添加試料の面積値がブランク面積値の概ね3倍以上となる条件では、回収率は安定して評価基準を満足した。

また、添加捕集管の前段に無添加の捕集管をブランク除去用として接続することにより、ブランクの影響が低減され、低濃度条件においても良好な回収率が得られることが確認された。

以上より、低濃度域における添加回収試験ではブランクの影響が支配的であり、その低減が測定精度確保の鍵となることが示された。今後は、除去用捕集管の適用条件の最適化を進めるとともに、オゾンスクラバーおよびオゾンの影響について体系的に検討する予定である。

【引用文献】

- 1) 厚生労働省医薬局医薬品審査管理課長通知医薬審発0117第4号、室内空气中化学物質の測定マニュアル(統合版)について(令和7年1月17日)
- 2) 鍵直樹, 池田耕一, 柳宇, 長谷川あゆみ, 日本建築学会技術報告書, 15(29), 163-166 (2009)

- 3) 厚生労働省健康局水道課長通知 健水発 0906 第1号, 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて(平成24年9月6日), 別添 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン
- 4) 岡本誓志, 坂元宏成, 千葉県環境保健研究所年報, 23, 69-73 (2016)

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 書籍等刊行物

- 1) 酒井信夫: 環境化学物質 室内濃度指針値, 実例から学ぶレギュラトリーサイエンス, レギュラトリーサイエンス研究会, 194-197: 株式会社じほう (2025)

3. 学会発表

- 1) 酒井信夫, 田原麻衣子: 規制の最前線 シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会の新たなフェーズ, 室内環境学会 車室内環境分科会, 東京, 2025年8月
- 2) 酒井信夫: 室内空气中化学物質に関するレギュラトリーサイエンス研究, 名古屋市衛生研究所講演会: 生活環境衛生分野のレギュラトリーサイエンス研究, 名古屋, 2025年9月
- 3) Shinobu Sakai: Regulatory Science for Indoor Air Chemicals in Japan, 2025 Asian Indoor Environment Forum, Seoul, September (2025)
- 4) 高木規峰野, 大嶋直浩, 酒井信夫, 内山奈穂子, 千葉真弘, 西堀祐司, 涌井玲, 大槻良子, 熊谷貴美代, 草原紀子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 三宅崇弘, 堀井裕子, 望月映希, 羽田好孝, 山本優子, 若山貴成, 和田拓樹, 吉田俊明, 古市裕子, 吉野共広, 伊達

英代, 別役由香, 島田友梨, 出口雄也, 田崎盛也: 令和6年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査, 第62回全国衛生化学技術協議会年会, 群馬, 2025年11月

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

Table 1 HPLC 及び GC-FID の分析条件

a) HPLC

HPLC	島津製作所製 Prominence
分離カラム	GLサイエンス製 Inertsil ODS-P (4.6 × 250 mm、5 μm)
移動相	A : 水 B : アセトニトリル (0 - 14.0 min) A : 40%、B : 60% (14.0 - 27.0 min) A : 40% → 20%、B : 60% → 80% (27.0 - 30.0 min) B : 100% (30.0 - 50.0 min) A : 40% B : 60%
流速	1 mL/min
カラムオーブン温度	40°C
検出器光源	D ₂
検出波長	360 nm
試料注入量	10 μL

b) GC-FID

GC-FID	島津製作所製 GC-2014
分離カラム	Agilent製 DB-1 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)
昇温条件	50°C (5 min) — 10°C/min — 250°C (10 min)
注入口温度	250°C
注入モード	スプリット
キャリアガス	ヘリウム (21.5 cm/sec)
スプリット比	1:30
注入量	1 μL
検出器	FID
検出器温度	250°C

Table 2 各実験室におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド DNPH 誘導体の面積値

	面積値			
	実験室A	実験室B	実験室C	実験室D
ホルムアルデヒド	21488	42348	32443	16389
アセトアルデヒド	6073	11963	10136	6076
空気採取量(L)	29.98	29.98	29.95	29.93

Table 3 予備実験における DNPH 誘導体の面積値と回収率

	面積値		回収率 (%)
	ブランク	添加	
ホルムアルデヒド	88664	33052	57.8
アセトアルデヒド	45161	34218	78.9

Table 4 添加量 5,000 ng における DNPH 誘導体の面積値と回収率

	1回目			2回目			3回目		
	面積値		回収率 (%)	面積値		回収率 (%)	面積値		回収率 (%)
	ブランク	添加		ブランク	添加		ブランク	添加	
ホルムアルデヒド	128521	339346	85.7	140636	307514	79.2	126188	316202	81.1
アセトアルデヒド	55231	274411	91.1	74054	252776	86.0	58334	250764	84.7

Table 5 指針値の約 10 分の 1 相当を想定した添加量における DNPH 誘導体の面積値と回収率

	面積値				回収率 (%)			
	ブランク	1	2	3	1	2	3	平均
ホルムアルデヒド	80176	56723	48102	53770	70.8	60.1	67.2	66.0
アセトアルデヒド	42185	25211	16369	22321	83.2	54.0	73.7	70.3

ホルムアルデヒド添加量：1000 ng (6.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当)

アセトアルデヒド添加量：500 ng (3.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当)

Table 6 除去用捕集管の有無による DNPH 誘導体の面積値と回収率 (添加量：各 500 ng)

a) 除去用捕集管無し

	面積値				回収率 (%)			
	ブランク	1	2	3	1	2	3	平均
ホルムアルデヒド	29941	27315	30209	27763	67.6	74.8	68.7	70.4
アセトアルデヒド	25575	22532	25321	24124	73.3	82.4	78.5	78.1

b) 除去用捕集管有り

	面積値				回収率 (%)			
	ブランク	1	2	3	1	2	3	平均
ホルムアルデヒド	2335	32217	32964	32304	79.8	81.6	80.0	80.5
アセトアルデヒド	0	23989	24948	23894	78.1	81.2	77.8	79.0

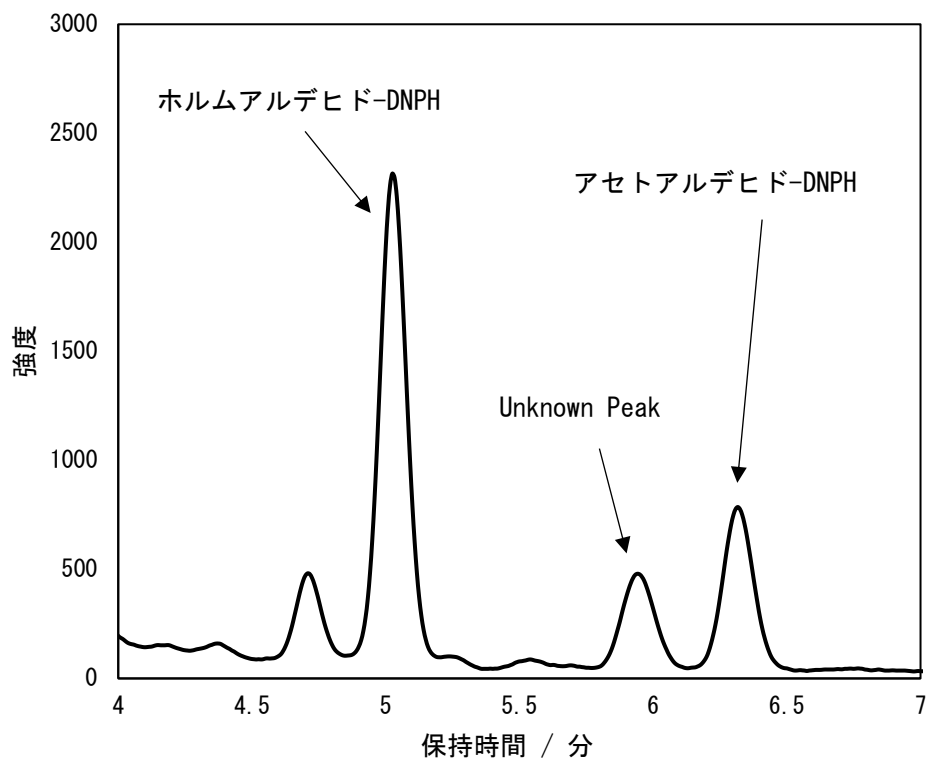


Fig.1 実験室 D における室内空気のカロマトグラム

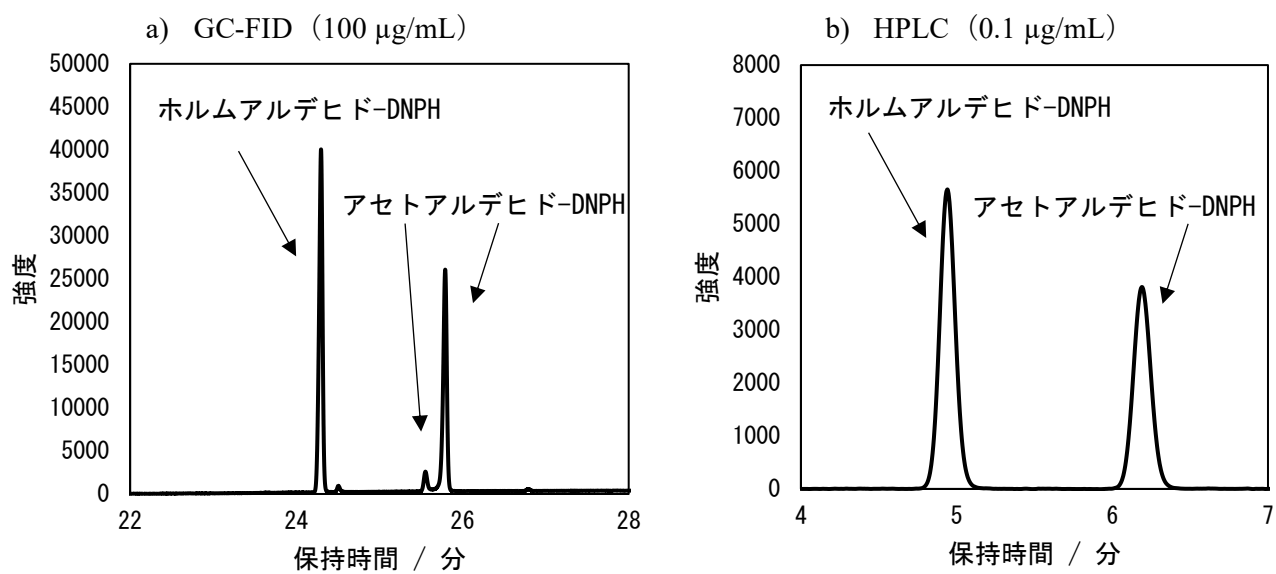


Fig.2 標準液のカロマトグラム

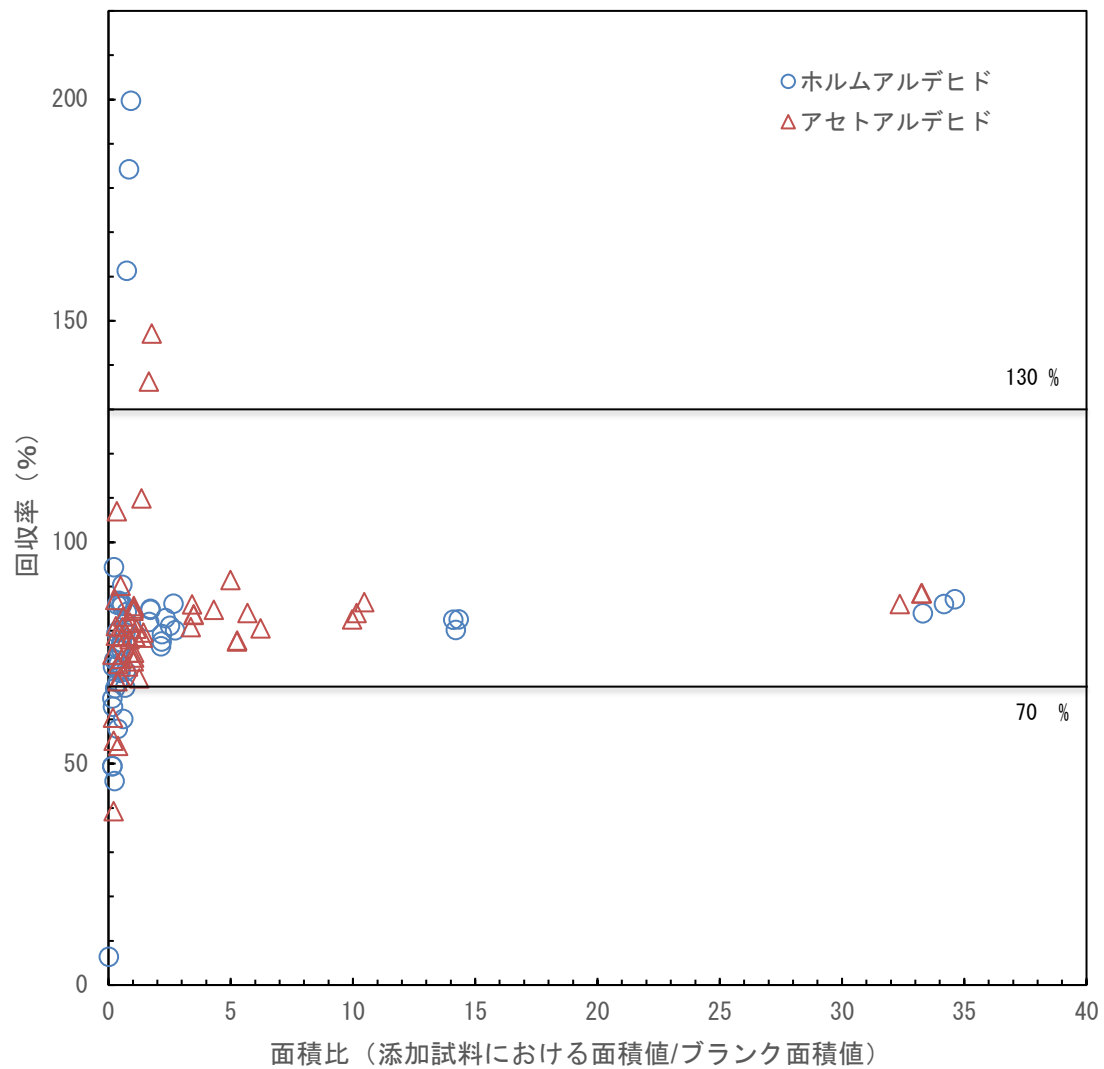


Fig.3 添加試料における面積値に対するblank面積値の比と回収率の関係