

原著論文

DNPH 誘導体化-HPLC 法を用いた 室内空气中ノナナル及びデカナル分析法の確立と実態調査

大貴 文, 斎藤育江, 瀬戸 博, 上原真一

[受付 2004.6.22] [受理 2005.3.10]

Establishment of an Analysis Method for Nonanal and Decanal using 2,4-Dinitrophenylhydrazine - HPLC and a Survey of Indoor Air

Aya ONUKI, Ikue SAITO, Hiroshi SETO and Shin-ichi UEHARA

[Received Jun 22, 2004] [Accepted Mar 10, 2005]

要 旨

厚生労働省はシックハウス問題の対策として、2002年2月までに13物質の室内濃度指針値とノナナルの暫定指針値を設定した。ノナナルは、脂肪族飽和アルデヒド類だが沸点の観点からVOCに分類されるため、一般的にVOC類と同じ方法で測定する。しかし我々は、ノナナルをアクティブ採取しVOC用の分析法で測定した場合に、採取空気量の増加に伴う回収率の低下が見られる事を確認した。そこで我々は、ノナナルがアルデヒド類であることに着目し、採取と同時に安定な誘導体化を得ることができるDNPH誘導体化-HPLC分析法によるアクティブ採取法を検討した。ノナナル及びデカナルについて検討した結果、570L通気した場合のノナナルの回収率は96.5%、デカナルは105.2%と良好で、直線性のある検量線が得られた。短い分析時間などを満たす分析条件を確立し、この方法を用いた一般住宅室内の実態調査を行った。その結果、ノナナル濃度については、洋室の濃度中央値が和室よりも高く、合板等の木質建材に由来することが推察された。デカナル濃度については、居住住宅の方が新築住宅よりも中央値が高くなった。これは、デカナルが香料、アロマオイル、食品用香料を含む生活用品から発生するためと推察された。

Abstract

Japan's Ministry of Health, Labour and Welfare has established a provisional guideline for the concentration of nonanal in indoor air. Nonanal is unstable in air and has a low recovery rate for direct sampling using GC/MS. Thus, we established an HPLC analytical method for nonanal derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine, which is generally used for carbonyl compounds. The method was found to be applicable for the measurement of nonanal and decanal and showed good stability and reproducibility. A survey of the indoor air in several houses with the 2,4-dinitrophenylhydrazine-HPLC method revealed that the concentration of nonanal was 1.3-13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and that of decanal was <0.52-10.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The concentrations in outdoor air were less than in the indoor air.

Key words: 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatization, nonanal, decanal, indoor air, HPLC analysis

1. 緒 言

シックハウス問題に対処するため、厚生労働省は、1997年のホルムアルデヒドを始めとし、2002年2月までに13物質の室内濃度の指針値を設定した¹⁾。また、それに加えて、ノナナルの指針値案(暫定指針

値: 41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)も示した¹⁾。ノナナルは脂肪族飽和アルデヒドで、沸点を基準とした分類では揮発性有機化合物(以下、VOC)に分類される。したがって、ノナナルの測定は、他のVOCと同じ方法で一斉分析するのが一般的と考えられている。厚生労働省が平

成 9-10 年に行った「居住環境中の VOC の全国実態調査」²⁾においても、CarbosieveS-Ⅲチューブを用いた固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下、GC/MS)法で測定された。しかし、ノナナルをアクティブ法で直接採取すると、採取空気量の増加に伴い回収率が低下する事を確認した。

そこで我々は、ノナナルについて他のアクティブ採取法が必要と考え、適切な分析法を作成することとした。測定対象物質は、暫定指針値が設定されているノナナル(炭素数9)と、それより炭素数一つ大きいデカナルとした。厚生労働省の「シックハウス問題に関する検討会」は、脂肪族飽和アルデヒド(炭素数8-12)の指針値を検討中であり³⁾、今後、ノナナル以外の脂肪族飽和アルデヒド分析が必要になると考えられる。

今回選択した分析法は、現在、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド分析に用いられている2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下、DNPH)誘導体化-高速液体クロマトグラフ(以下、HPLC)法である。この方法は、空気採取と同時に対象物質をサンプラー内のDNPHと反応させ誘導体にするため、不安定な物質にも適用できると考えた。

DNPH誘導体化-HPLC法によるノナナル及びデカナルの分析条件を確立し、室内空気及び外気における実態調査を実施したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

DNPH: ナカライテスク。トルエン-*d*₈(100%): ACROS ORGANICS。Dimethyl-*d*₆ sulfoxide: ISOTEC。VOCs 混合標準液(52種混合): スペル

コ。アセトニトリル(高速液体クロマトグラフ用): 関東化学。ノナナル(89%), デカナル(90%), リン酸(85%), メタノール(残留農薬分析用), エタノール(残留農薬分析用), 二硫化炭素(作業環境測定用): 和光純薬工業。

ノナナル-DNPH, デカナル-DNPH: Andrewら⁴⁾の方法に準じて、以下の方法で合成した。85%リン酸25 mLにDNPH 1 gを加え、60℃の水浴中で加温溶解した。放冷後、エタノール25 mL及びノナナル2 mL(デカナル2.2 mL)を攪拌しながら徐々に加えた。室温で1時間及び低温室(10℃)で一晩反応させた後、遠心分離し(2500 rpm, 10分), 下層のリン酸をアスピレーターで除去した。冷水で洗浄を3回行った後、エタノール50 mL及びアセトニトリル50 mLを加えて、沸騰水浴中で溶解した。低温室で再結晶化させた後、ガラスろ過し、得られた黄色針状結晶を真空乾燥させたものを標準物質とした。合成した標準物質は液体クロマトグラフ/質量分析計(以下、LC/MS)及び核磁気共鳴装置(以下、NMR)で分子構造を確認した。反応原理をFig.1に示す。

2.2 装置

空気採取用ミニポンプ: MP-Σ30, MP-Σ100H 柴田科学。HPLC/吸光光度計: CCPS/UV8020 東ソー。LC/MS: Waters2690/996 PAD/Integrity System ウォーターズ。GC/MS: GC5000/QP5050A 島津製作所。加熱脱着装置: ATD400 Perkin-Elmer。NMR: JMN-α500 日本電子。

HPLC/吸光光度計の繰返し導入精度は、HPLCに標準液(0.5 µg/mL)を繰返し導入し、得られたピーク高の変動係数で確認した。

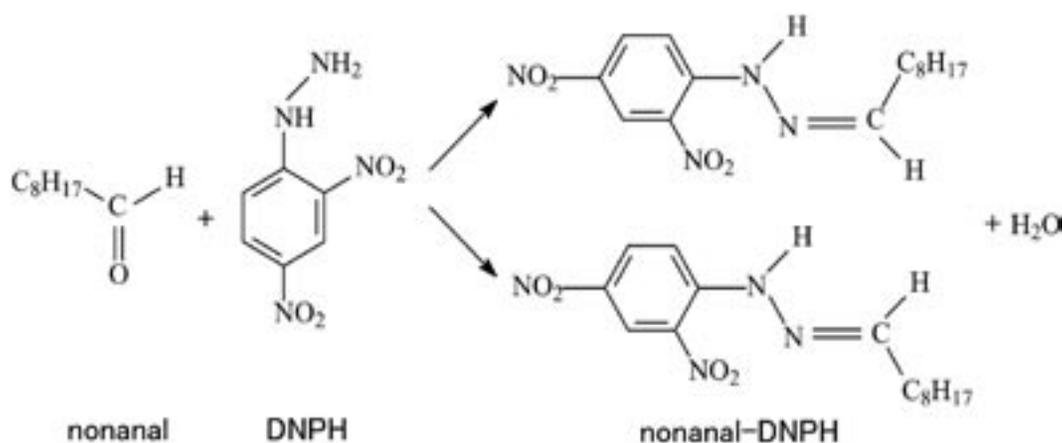


Fig. 1 Derivatization of nonanal with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)

2.3 固相吸着-溶媒抽出/加熱脱着-GC/MS法(以下, VOC用分析法)

サンプラーには, CarbosieveS-Ⅲチューブ(ORBO™-91L・スペルコ)及びTenaxTAを充填したステンレス製加熱脱着チューブ(以下, TenaxTAチューブ・Perkin-Elmer)を用いた。CarbosieveS-Ⅲチューブは二硫化炭素で溶媒抽出, TenaxTAチューブはATD400で加熱脱着し, GC/MSで分析した^{5,6)}。内部標準溶液にはトルエン-*d*₈を用いた。標準溶液にはVOCs混合標準液を二硫化炭素またはメタノールで希釈したものを用いた。

添加回収試験は, ノナナール及びデカナールをCarbosieveS-Ⅲチューブに1.5 µg, TenaxTAチューブに0.15 µg添加し, 室内空気を1 L/minで30分及び100 mL/minで24時間通気した。通気の際には, 添加したサンプラーの上流にクリーンアップ用のサンプラーを, 下流に破過確認用のサンプラーを連結した。

2.4 DNPH誘導体化-HPLC法

サンプラーにはXpoSureアルデヒドサンプラー(ウォーターズ)を用いた。

添加回収・破過試験は, ノナナール及びデカナール溶液をサンプラーに15 µg添加し, 室内空気を400 mL/minで24時間(約570 L)通気した。通気の際には, 添加したサンプラーの上流にクリーンアップ用のサンプラーを, 下流に破過確認用のサンプラーを連結した。通気後は, アセトニトリル5 mL(流速1 mL/min)で抽出し, 抽出液を5 mLにメスアップした。これをHPLC/吸光光度計の分析用試料とした。HPLC/吸光光度計の分析条件をTable 1に示す。空試

Table 1 Conditions for HPLC analysis of nonanal and decanal

Column	ZORBAX Bonus RP 4.6mm i.d. × 15cm, 3.5 µm
Column temp.	40 °C
Eluate	acetonitrile 75 : water 25
Flow rate	1.0 mL/min
Injection vol.	20 µL
Wavelength	360 nm

験については, 未使用のサンプラーをアセトニトリルで抽出した。

定量下限値は, 空試験を行い(n=5), ブランク値を空气中濃度に換算した後, 平均値の3倍を定量下限値とした。空試験によるブランク値が検出されないデカナールは, サンプラーにデカナールを0.15 µg添加し, 測定値を空气中濃度に換算した後, 標準偏差(SD)を算出した。求めたSDより検出下限値(MDL)を算出し(n=5の場合: MDL = SD × 2.132), MDLの3倍を定量下限値とした。

2.5 ノナナール及びデカナールの空气中濃度実態調査

対象としたのは, 鉄筋コンクリート造(RC)の一戸建(detached house)及び集合住宅(condominium, apartment), 軽量鉄骨造(LGS)の一戸建住宅, 木造(wooden)の一戸建及び集合住宅で, 施工直後の未入居住宅を含む, 築半年以内の新築住宅9室とそれ以外の居住住宅14室, 合計23室である。一部の住宅では外気濃度(8ヶ所)を測定した。

採取空気量は, 住宅室内で30 L(1 L/minで30分)または144 L(100 mL/minで24時間), 外気では, 濃度が低い事を予測して約400 L(300 mL/minで24時間)を採取した。外気採取時には, サンプラーの上流にオゾンスクラバー(ウォーターズ)を設置した。

3. 結果

3.1 VOC用分析法によるノナナール及びデカナールの回収率

VOC用サンプラーに30 L及び144 L通気した時の添加回収率をTable 2に示す。CarbosieveS-Ⅲチューブの場合(n=3), 30 L通気におけるノナナールの回収率が99.0%だったが, 通気量が144 Lに増加すると76.1%と, 20%以上低下した。デカナールについても, 通気量の増加に伴う回収率の低下が見られた。TenaxTAチューブ(n=3)の場合, 144 L通気におけるノナナール及びデカナールの回収率が50%以下と低いことが分かった。また, 両サンプラーにおいて破過は見られなかった。

Table 2 Recovery rates (%) of nonanal and decanal in tubes filled with CarbosieveS-Ⅲ and TenaxTA

Volume of air passed through the tube	CarbosieveS-Ⅲ tube (n=3)		TenaxTA tube (n=3)	
	nonanal	decanal	nonanal	decanal
30 L	99.0 ± 4.5	92.0 ± 14.9	72.3 ± 4.6	75.9 ± 1.8
144 L	76.1 ± 8.6	77.1 ± 10.0	48.1 ± 4.7	41.2 ± 4.2

Values are mean ± standard deviation.

3.2 ノナナル-DNPH 及びデカナル-DNPH 誘導体の分析

3.2.1 HPLC クロマトグラムとマススペクトル

標準液の HPLC クロマトグラムを Fig. 2 に示す。ノナナル-DNPH 及びデカナル-DNPH のピークを、それぞれ 2 本ずつ検出した。誘導体化の際に生成した幾何異性体の可能性を確認するため⁷⁾、各物質の 2 本のピークのマススペクトルを LC/MS で分析した。その結果を Fig.3 に示す。ノナナル-DNPH (質量数 322) 及びデカナル-DNPH (質量数 336) とともに、2 本のピークのマススペクトルが一致しており、幾何異性体であると判断した。したがって、濃度算出の際には 2 本のピーク高を足した値を用いた。

3.2.2 検量線

アセトニトリルで段階希釈した標準液 (0.01 ~ 1.0 µg/mL) で検量線を作成した結果、直線性が確認でき、相関係数は 1.000 と良好であった (Fig. 4)。

3.2.3 繰返し導入精度

標準液を HPLC/ 吸光度計に繰返し導入した結果

(n=5)、ピーク高の変動係数はノナナル-DNPH が 0.65%、デカナル-DNPH が 0.54% で、HPLC/ 吸光度計の繰返し導入精度は良好であった。

3.3 DNPH 誘導体化-HPLC 法によるノナナル及びデカナル測定の検討

3.3.1 添加回収率

添加回収試験の結果を Table 3 に示す。回収率は 144 L 通気の場合 (n=7)、ノナナルが 99.5 ± 6.8%、デカナルが 98.5 ± 4.3%、570 L 通気の場合 (n=3) でも、それぞれ 96.5 ± 7.4% 及び 105.2 ± 5.4% で、通気量が増加しても回収率は低下しなかった。また両物質とも、下流に連結した破過確認用のサンプラーからは検出されず、約 570 L の通気量では破過しない事が分かった。

3.3.2 定量下限値

定量下限値を Table 4 に示す。採取空気量を 144 L (100 mL/min で 24 時間採取) と仮定した場合、定量下限値はノナナルが 1.1 µg/m³、デカナルが

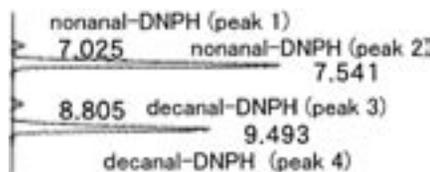


Fig. 2 HPLC chromatogram obtained from a standard solution of nonanal-DNPH and decanal-DNPH

Table 3 Recovery rates (%) of nonanal and decanal in DNPH cartridge

Volume of air passed through the cartridge	nonanal	decanal
144 L (n=7)	99.5 ± 6.8	98.5 ± 4.3
560 L (n=3)	96.5 ± 7.4	105.2 ± 5.4

Values are mean ± standard deviation.

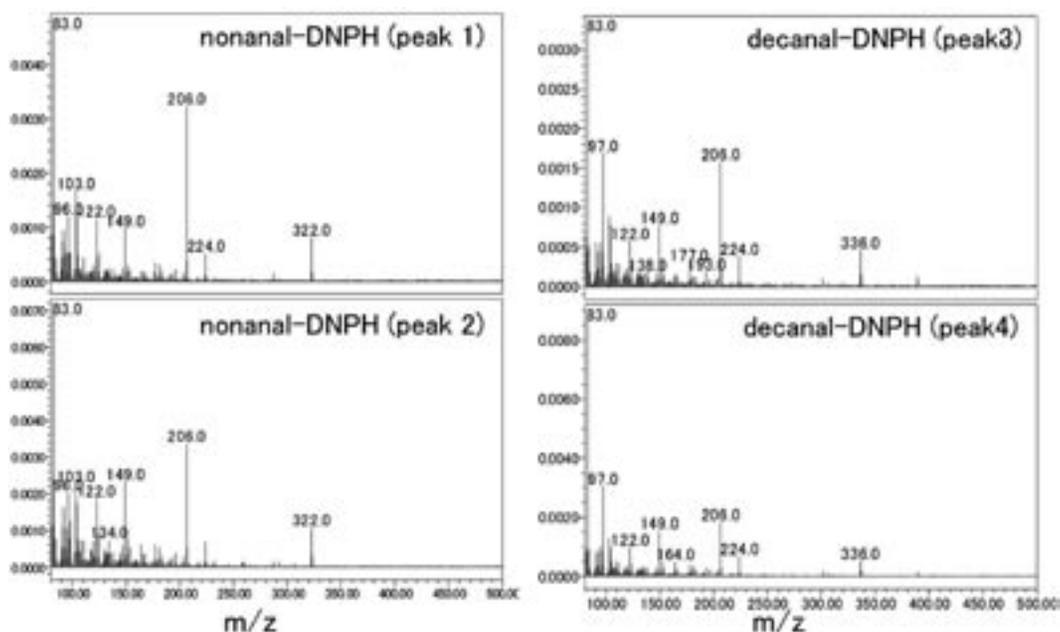


Fig. 3 LC/MS spectrum obtained from a standard solution of nonanal-DNPH and decanal-DNPH
 Column: ZORBAX Bonus-RP (4.6mm i.d. × 15cm, 3.5 µm), Column temp.: 40 °C, Elute: acetonitrile 75 : water 25, Flow rate: 0.25mL/min (The total flow of 0.8mL/min was branched.), EI (70eV), Peaks 1-4 correspond to the peaks in Fig. 2.

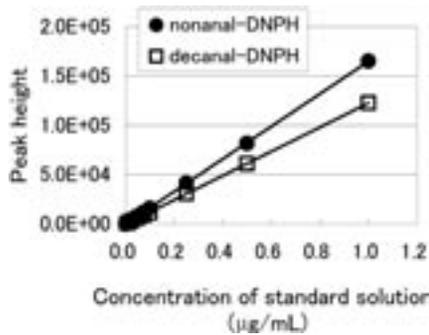


Fig. 4 Calibration curves of nonanal-DNPH and decanal-DNPH

Table 4 Detection limits (µg/m³) of nonanal and decanal using DNPH cartridge

Volume of air sampled	nonanal	decanal
30 L	5.3	2.5
144 L	1.1	0.52
400 L (outdoor)	0.40	0.19

0.52 µg/m³であった。ノナナルの暫定指針値は 41 µg/m³であり、その 10 分の 1 以下 (4.1 µg/m³ 以下) の定量下限値を確保した。

3.4 空気中濃度の測定

3.4.1 築年数による比較

ノナナル及びデカナル濃度の実態調査について、新築住宅の結果を Table 5 に、その他の居住住宅の結果を Table 6 に示す。住宅の構造、和室または洋室、築年数、室温、換気状況を併記した。換気状況については、一部の住宅では調査不足により不明 (unknown) とした。

Table 5 の新築住宅については、竣工直後の未入居住宅 (6 室) と、築年数 0.5 年の木造一戸建住宅 (3 室) を調査した。その結果、ノナナルの濃度範囲は 2.1 ~ 13.2 µg/m³ (中央値 4.5 µg/m³)、デカナルの濃度範囲は <0.52 ~ 1.9 µg/m³ (中央値 <0.52 µg/m³) であった。検出頻度はノナナルが 8/9 室、デカナルが 4/9 室であった。中央値、検出頻度ともにノナナルの方がデカナルよりも高かった。

Table 6 の居住住宅については、築年数が 1 年から 26 年の 14 室について、客間 (GR)、居間 (LR)、子供部屋 (CR) 及び書斎 (study) を調査した。その結果、ノナナルの濃度範囲は 1.3 ~ 13.4 µg/m³ (中央値 6.0 µg/m³)、デカナルの濃度範囲は <0.52 ~ 10.9 µg/m³ (中央値 2.2 µg/m³) で、検出頻度はノナナルが 14/14 室、デカナルが 12/14 室であった。

新築住宅と居住住宅を比較すると、ノナナルについては中央値、検出頻度ともに大きな差は見られなかった。しかしデカナルについては、居住住宅の方が、中央値及び検出頻度が高く、最高濃度については、居住住宅 (10.9 µg/m³) が新築住宅 (1.9 µg/m³) の 5 倍以上高かった。

3.4.2 和室と洋室の比較

和室と洋室のノナナル及びデカナル濃度の結果を Table 7 に示す。ノナナル濃度の中央値は和室が 3.5 µg/m³、洋室が 6.2 µg/m³ で洋室の方が高い傾向が見られた。またデカナル濃度についても洋室 (1.9 µg/m³) の方が和室 (1.0 µg/m³) よりもやや高濃度であった。

Table 5 Concentrations of nonanal and decanal in newly built houses

Construction material	Type of residence	Type of room		Age of house (years)	Room temp. (°C)	ventilation	nonanal	decanal
RC	condominium	E	-	0	26.7	closed	11.5	1.9
RC	condominium	E	-	0	29.6	closed	4.9	1.5
RC	condominium	E	-	0	22.0	closed	ND	ND
RC	condominium	J	-	0	31.0	closed	3.9	1.4
RC	condominium	J	-	0	31.7	closed	10.9	1.8
RC	condominium	J	-	0	20.0	closed	13.2	ND
wooden	detached house	E	LR	0.5	24.3	unknown	4.2	ND
wooden	detached house	E	LR	0.5	24.3	unknown	2.1	ND
wooden	detached house	E	GR	0.5	24.3	unknown	2.3	ND
Maximum (µg/m ³)							13.2	1.9
Minimum (µg/m ³)							2.1	<0.52
Median (µg/m ³)							4.5	<0.52
Frequency*							8/9	4/9

RC: Reinforced concrete, E: European-style room, J: Japanese-style room, LR: Living room, GR: Guest room, ND: Not detected, *The number of rooms in which concentrations were detected / The number of measured rooms.

3.4.3 外気中濃度

外気中濃度の結果を Table 8 に示す。外気においては、ノナナールが 5/8 ヶ所、デカナールが 1/8 ヶ所から検出され、それらの濃度は全て 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。ノナナール濃度の中央値について住宅室内（新築 4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、居住 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と比較すると、外気 (0.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) は 1/10 以下と低濃度であった。

4. 考察

今回我々は、ノナナール及びデカナールの測定に用いられるアクティブ採取-VOC 分析法の問題点を認めた。すなわち、VOC 分析に利用している CarbosieveS-III や TenaxTA を充填したサンプラーでアクティブ採取を行った場合、採取空気量の増加に伴い回収率が低下した。破過試験では、後段に連結し

たサンプラーに破過が見られなかったことから、空気採取中にノナナール及びデカナールが酸化あるいは分解し、回収率低下の一因となることが推察された。そこで代替法として、DNPH 誘導体化-HPLC 法によるノナナール分析法を検討した。本法は、捕集時に誘導体化する方法の一種で、分析ニーズが高いホルムアルデヒドと同じ検体が利用できる利点がある。しかし、ホルムアルデヒド分析と同様の HPLC 条件⁸⁾で分析すると溶出に 30 分以上を要したため、ノナナール-DNPH 及びデカナール-DNPH のための溶出条件を検討した。カラムや溶離液の組成を変更し、提示したアイソクラティックな条件で両誘導体が 10 分以内に溶出することを確認した。この条件の場合、ホルムアルデヒドを含む炭素数の小さいアルデヒド類（炭素数 1 ~ 6）は 5 分以内に溶出するため、一斉分析にはグラ

Table 6 Concentrations of nonanal and decanal in residences in use

Construction material	Type of residence	Type of room		Age of house (years)	Room temp. ($^{\circ}\text{C}$)	ventilation	nonanal	decanal
RC	detached house	J	GR	3	13.6	closed	1.3	ND
RC	detached house	E	LR	3	25.0	closed	6.5	1.8
RC	detached house	E	CR	3	16.5	closed	7.7	1.9
RC	condominium	E	LR	11	14.6	ventilator	6.2	2.6
RC	apartment	J	LR	26	29.0	closed	2.1	0.69
RC	apartment	J	LR	26	28.6	closed	1.3	ND
LGS	detached house	E	LR	1	18.4	unknown	7.2	6.1
LGS	detached house	E	LR	9	17.7	unknown	5.9	1.9
wooden	detached house	E	study	3	15.0	closed	9.0	1.4
wooden	detached house	E	study	10	18.4	unknown	13.4	10.9
wooden	detached house	E	LR	20	18.3	unknown	4.0	2.5
wooden	detached house	E	LR	15	18.3	unknown	9.3	8.2
wooden	apartment	J	LR	19	16.2	closed	3.1	2.7
wooden	apartment	J	LR	20	15.8	closed	4.9	3.3
Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							13.4	10.9
Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							1.3	<0.52
Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							6.0	2.2
Frequency*							14/14	12/14

RC: Reinforced concrete, LGS: Light gauge steel, J: Japanese-style room, E: European-style room, GR: Guest room, LR: Living room, CR: Children's room, ND: Not detected, *The number of rooms in which concentrations were detected / The number of measured rooms.

Table 7 Comparison of nonanal and decanal concentrations in Japanese-style rooms and European-style rooms

	nonanal		decanal	
	Japan	Euro	Japan	Euro
Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	13.2	13.4	3.3	10.9
Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.3	<1.1	<0.52	<0.52
Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.5	6.2	1.0	1.9
Frequency*	8/8	14/15	5/8	11/15

Japan: Japanese-style room, Euro: European-style room, *The number of rooms in which concentrations were detected / The number of measured rooms.

Table 8 Concentrations of nonanal and decanal in outdoor air

	nonanal	decanal
Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.90	0.96
Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	< 0.40	< 0.19
Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.44	< 0.19
Frequency*	5/8	1/8

*The number of places in the outdoor air at which concentrations were detected / The number of places measured in the outdoor air.

ジェントが必要と考えられた。

分析法を確立したので、次に住宅室内空気及び外気のノナナール及びデカナール濃度実態調査を行った。

ノナナール濃度について、築半年以内の新築住宅とそれ以外の居住住宅の結果を比較したが、中央値、検出頻度、最高濃度等、ほぼ同じレベルの結果が得られ、築年数と室内濃度は関連しないことが分かった。しかし、和室と洋室で比較すると、洋室の中央値 ($6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の方が和室 ($3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) よりもやや高濃度になることが分かった。

ノナナールは、ラミネート加工されたパーティクルボード、ポリ塩化ビニルシートで覆われた中密度繊維板、ベニア床板等から発生することが知られている⁹⁾。したがって、これらの素材をより多く使用している洋室の方が、和室よりも高濃度の傾向が見られたと考えた。

次に、デカナールについて、新築住宅と居住住宅を比較すると、居住住宅の中央値の方が高く(居住： $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、新築： $<0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、検出頻度も居住住宅の方が高いことが分かった(居住：12/14、新築：4/9)。デカナールは、花香調の香粧品用調合香料、アロマオイル、バナナ、チェリー、ホップ、オレンジなどの食品用香料に用いられている¹⁰⁾ことから、生活用品を使用している居住住宅で高濃度・高頻度に検出されたと考えられた。

居住住宅室内の実態について、我々は、ノナナール濃度の中央値が $6.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大濃度が $13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、デカナール濃度の中央値が $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大濃度が $10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (各 $n=14$) という結果を得た。その他の報告としては、厚生労働省による全国実態調査がある²⁾。この調査は、CarbosieveS-Ⅲチューブにアクティブ採取 (100 mL/min で 24 時間) し、溶媒抽出-GC/MS 法で分析しており、平成 10 年度の結果は、ノナナール濃度の中央値が $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大濃度が $421.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=192$)、デカナール濃度の中央値が $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大濃度が $169.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=181$) であった。この調査の分析条件における回収率低下を考慮して我々の結果と比較すると、中央値はほぼ同レベルと思われた。しかし、最大濃度は我々の結果に比べて非常に大きく、ノナナールは 30 倍以上、デカナールは 15 倍以上高濃度であった。これは測定数が多く稀なケースを検出したと推測された。このことを検証するため、我々も、多数の室内空気を測定し、実態及び発生源について調査していく予定である。

外気中のノナナール及びデカナール濃度について、室内濃度と比較すると、外気濃度は全て $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下で、室内に比べ低濃度であることが分かった。特にデカナールは検出頻度も低く、検出したのは 8ヶ所中 1ヶ所からだけだった。外気濃度については、郊外の大気を測定した Cecinato ら⁷⁾による報告がある。Cecinato らは、ノナナールの濃度範囲が $0.28 \sim 1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、デカナールが $0.50 \sim 1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告している。これは、検出した全ての濃度が $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下という我々の結果とほぼ同レベルだったが、少し高いケースも見られた。これは、ノナナールやデカナールが植物や柑橘類、オレイン酸のオゾン分解等により発生するため^{11,12)}、都市部の大気を測定した我々の結果よりも、郊外の大気を測定した Cecinato らの方が高くなったと考えた。

以上のように、今回我々は、ノナナール及びデカナールの測定法として、アクティブ採取による DNPH 誘導体化-HPLC 法の分析条件を確立し、住宅室内及び外気の実態調査を行った。今後はこの方法を HPLC/MS/MS に発展させ、ノナナールを含めたアルデヒド・カルボニル類の、より信頼性の高い測定法を開発していく予定である。

文 献

- 1) 厚生労働省：室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定法等について (2002)。
- 2) 厚生省：居住環境内における揮発性有機化合物の全国実態調査 (1999)。
- 3) 厚生労働省：シックハウス問題に関する検討会中間報告書—第 8 回～第 9 回のまとめについて (2002)。
- 4) A.G.H.Lea, G.D.Ford, S.Fowler: Analytical techniques for the estimation of sulphite binding components in ciders and wines., *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 105-112 (2000)。
- 5) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 上原眞一, 藤井孝: 室内空気汚染発生源の推定事例—靴用補修剤からのテトラクロロエチレンの発生—, *東京衛研年報*, 52, 217-220 (2001)。
- 6) 斎藤育江, 瀬戸博, 竹内正博: 室内空気中化学物質が原因と見られる健康阻害の事例について, *東京衛研年報*, 49, 225-231 (1998)。
- 7) A.Cecinato, V.Di Palo, R.Mabilia, M.Possanzini: Pentafluorophenylhydrozine as a coating reagent for the HRGS-MS determination of semi-volatile carbonyl compounds in air., *Chromatographia*, 54, 3/4, 263-267 (2001)。
- 8) 大貫文, 斎藤育江, 瀬戸博, 上原眞一, 鈴木孝人: 新築住宅におけるホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物濃

- 度の年次推移－室内濃度指針値との関係－，東京衛研年報，53, 206-210 (2002).
- 9) A.T.Hodgson, A.F.Rudd, D.Beal, S.Chandra: Volatile Organic compound concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses., *Indoor Air*, 10, 178-192 (2000) .
- 10) 化学工業日報社：「13700の化学商品」，pp1329 (2000).
- 11) Yoko Yokouchi, Hitoshi Mukai, Kazu Nakajima, Yoshinari Ambe: Semi-volatile aldehydes as predominant organic gases in remote areas., *Atmospheric Environment*, 24A, 2, 439-442 (1990) .
- 12) A.T.Hodgson, D.Beal, J.E.R.McIlvaine: Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house., *Indoor Air*, 12, 235-242 (2002) .