DNPH カートリッジによる室内アルデヒドの分析精度の実態調査

SURVEY ON THE PRECISION OF INDOOR AIR QUALITY ANALYTICAL METHODS USING DNPH CARTRIDGE

鍵 直樹 ——— * 1 池田耕一 ——— * 2
柳 宇 ——— * 3 長谷川あゆみ — * 4

Naoki KAGI ——— * 1 Koichi IKEDA ——— * 2
U YANAGI ——— * 3 Ayumi HASEGAWA — * 4

キーワード：
室内空気質, 化学物質汚染, 測定精度, DNPH

Keywords：
Indoor air quality, Chemical contaminant, Measurement precision, DNPH

In recent years, volatile organic compounds have caused chemical sensitivity by increasing indoor air pollutant concentrations. In order to solve the problem, Ministry of Health, Labour and Welfare of Japanese Government established the guideline values for indoor air concentrations, such as formaldehyde, acetaldehyde, toluene and so on. However it is not clear that accuracy of the measurement method for volatile organic compounds in indoor air is sufficient enough to judge the indoor air quality of the room to the guidelines.

This study aimed at investigating precision of the analytical method using DNPH cartridge for indoor formaldehyde and acetaldehyde concentrations. Sample cartridges of the blank, standard and indoor air were prepared. The 5 kinds of DNPH cartridges were used to analyze dispersion of the test results, and the samples for laboratory tests using HPLC were sent to 11 laboratories. Since the CV values were under 20%, the dispersion was not too large. The dispersions found in data were considered to be caused by accuracy of cartridges and analyzing performance of each laboratory. We should recognize that data for indoor concentrations by DNPH cartridge could be fairly dispersed.

1. はじめに

室内空気中のホルムアルデヒドについては、厚生労働省により室内濃度の指針値として、建築物の衛生的環境の確保に関する法律(建築物衛生法)では特定建築物室内の基準値として示されるほど、室内化学物質汚染の中でも社会的な影響は大きい。既往の研究^{1,2)}では、住宅や事務所ビルなどにおいて、ホルムアルデヒドなどの化学物質の測定により、指針値との比較が行われている。その中で、測定・分析の精度及び信頼性が、測定値と指針値又は基準値とを比較する際に問題となってくると考えられる。大気分野では、DNPH及びCNET法の分析精度について検討した調査³⁾はあるが、大気特有のオゾン及び湿度による測定上の影響が室内とは異なる。

そこで本研究では、室内空気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定・分析に関して、測定値の精度の現状について確認することを目的とした。ここでは、室内空気中の上記化学物質の捕集に使用されるDNPHカートリッジを対象として、既知量の濃度調整試料及び実空気捕集試料を作成し、カートリッジ(メーカー間)による違い及び分析機関毎による分析値の違いについて検討を行った。カートリッジによる違いでは、メーカーの異なるカートリッジを対象としたのに対し、分析機関による違いについては、1種類のDNPHカートリッジを対象に複数の分析機関に分析を依頼し、分析結果より精度に関する検討を行った。

2. 試験方法

2.1 調査方法の概要

DNPHカートリッジの測定精度の調査方法としては、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドを対象に、DNPHカートリッジのブランク、及び標準物質を既知量含む試料並びに室内空気採取試料について、複数の種類のカートリッジ及び分析機関による分析値を収集することとした。カートリッジ(メーカー)毎による違い及び分析機関毎による違いについて検討を行うため、カートリッジによる違いでは、5種類のメーカーの異なるカートリッジを用意したのに対し、分析機関による違いについては、1種類のDNPHカートリッジを対象として、11分析機関に配布し、その分析値を収集した。

2.2 試料の作成方法

調査する試料として、ブランク試料、既知量を含んだ標準添加試料及び室内空気採取試料の3種類のDNPHカートリッジを準備した。ブランク試料は、一旦カートリッジを包装から取り出し、付属のアルミラミ袋等に入れたものとした。

標準添加試料は、DNPHカートリッジに、ホルムアルデヒド・DNPH誘導体及びアセトアルデヒド・DNPH誘導体の0.1mg/mL標準溶液(関東科学製)をマイクロピペットで添加し、清浄空気を通

*1 国立保健医療科学院建築衛生部 室長・博士(工学)
(〒351-0197 和光市南2-3-6)

*2 国立保健医療科学院建築衛生部 研究員・工博

*3 国立保健医療科学院建築衛生部 室長・博士(工学)

*4 (株)住化分析センター技術開発センター 管理専門職・修士(家政学)

*1 Chief, Department of Healthy Building and Housing, National Institute of Public Health, Dr. Eng.

*2 Researcher, Department of Healthy Building and Housing, National Institute of Public Health, Dr. Eng.

*3 Chief, Department of Healthy Building and Housing, National Institute of Public Health, Dr. Eng.

*4 Deputy Manager, Technical Development Center, Sumika Chemical Analysis Service Ltd., M. Home Economics

気して標準溶液の溶媒（アセトニトリル）を乾燥させて作成した。標準液の添加量は3水準（低濃度:L, 中濃度:M, 高濃度:H）として、10, 20, 30 μL とした。添加量を正確に把握するため、マクロピペットで純水分取、秤量し、その重量から添加量を求めた。ちなみに、マクロピペットの精度としては、純水分取、秤量し、20回ずつ繰り返した重量から添加量を求めた3水準の変動係数（CV値）がそれぞれの水準で、2.9, 2.4, 3.8%であった。それぞれのホルムアルデヒド添加量は、室内空気を0.5 L/minで30分吸引した場合（15 L捕集）に、ホルムアルデヒドの室内空気指針値（ $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の約0.6, 1.2, 1.8倍に相当する濃度である。また、アセトアルデヒドの場合には、室内濃度指針値（ $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の約1.2, 2.4, 3.6倍に相当する濃度となる。

室内空気捕集試料は、千葉県袖ヶ浦市内の事務所室内において、0.5 L/minの流量で30分捕集を2回に分けて行ったもので、同程度の試料の作成を行った。

2.3 カートリッジによる違い

カートリッジの違いを検討する試料は、表1に示す5種類のカートリッジを対象とした。試料Dのみ外装がガラス管であるほかは、樹脂製であった。

各カートリッジに対して、ブランク試料、標準添加試料及び室内空気捕集試料を各4, 12, 8検体の計120検体作成し、2機関において抽出・分析を行った。作成した試験体については、アセトニトリルで溶出し、5 mLとした。なお、試料Cについては、ガラスを切断し、内容物を取り出し、アセトニトリルで15分間の超音波抽出を行った。分析については、両機関とも同様に高速液体クロマトグラフを用い、移動相としてアセトニトリル及び水を用いた方法で行った。

2.4 分析機関毎の違い

分析機関の違いについては、同様の試料を各分析機関に配布し、それぞれの機関から得られた分析値を収集することとした。配布試料は、1種類のDNPHカートリッジ（short body, Waters製）を用いて、ブランク試料、標準添加試料、室内空気捕集試料を作成した。そして、各々から無作為に2試料ずつを11機関に配布した。分析条件については、各分析機関における通常の方法で行って頂き、抽出、分析条件についてもアンケートを行った。作成試料のうち一部は実施者にて置き置き分析し、配布試料自身の均一性の確認用とした。

3. 実験結果

3.1 カートリッジによる違い

図1に各カートリッジの4検体のブランク試料を2機関で分析した、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの結果を示す。両物質共にカートリッジC, D, Eで比較的高い値を示した。カートリッジCについては、外装ガラス管を切断し、内容物を取り出し、超音波抽出を行うことによる操作ブランクも発生しているものと考えられる。図2に低濃度標準添加試料について、図3に空気捕集試料について、カートリッジ毎のブランク試料の平均値を差し引いた検出量及び空気濃度に換算した濃度について示す。カートリッジC-3, 4に

表1 本調査に用いたDNPHカートリッジの種類

サンプル	DNPH量	シリカゲル量	粒径 [μm]	メッシュ
A	1mg	300mg	120	-
B	1mg	350mg	-	-
C	-	150/300mg	-	-
D	1mg	350mg	150-250	60/100
E	5 μmol	350mg	500-1000	-

図1 各カートリッジのブランク試料の分析結果

図2 低濃度標準添加試料の分析結果

図3 室内空気捕集試料の分析結果

については、標準液をガラス管内に添加したため、ガラス管内面に付着していたものの回収が行われず、検出量が非常に低くなっているものもある。それ以外については、添加量に近い値となっている。また、室内空気捕集試料については、ブランクを差し引いているため、低く検出されるもの、非常に多く検出されるものと、カートリッジによって違いが確認された。比較的低い室内空気であったために、ばらつきも相対的に大きく読み取れる。

図4に全ての濃度水準の試料について、標準物質添加量に対する

検出量の割合、即ち回収率とした統計データを示す。どの試験体もばらつきはあるものの、100%近くの回収率が得られ、変動係数(CV値)も4.4から14.6%といずれも20%以下であり、必ずしも大きい値とはいえない。

図5に室内空気捕集試料の統計データを示す。試料A,Bについては、ばらつきも少ないが(CV値:7.9~18.2%),その他の試料は、ブランク量にも関係するが、CV値が19.8~98.1%となった。

室内空気捕集量のばらつきの要因であるが、カートリッジ自体のブランク、空気捕集量、捕集効率の違い(カートリッジのDNPH量、メッシュの違いなどによるもの)、トラベルブランク、抽出時及び分析上のばらつきなどが考えられる。カートリッジのブランクについても、少量とはいえ、低濃度の環境を測定するときには、測定結果に影響を与える。

3.2 分析機関毎の違い

ブランク、標準添加及び室内空気捕集試料の分析を各機関から得られた測定結果によるそれぞれの集計結果について、図6~8に示す。図6のブランク試料については、ホルムアルデヒドが50 ng程度、アセトアルデヒドが130 ng程度となり、ばらつきも大きいものとなった。原因については、カートリッジ自体のブランク、トラベルブランクなどが考えられるが、各分析機関における抽出・分析条件によっても生じている可能性もある。

標準添加試料については、図7に各濃度水準の回収率として示しているが、高濃度標準添加試料(Lシリーズ)についてはCV値も小さな値となった。マイクロシリンジのCV値が2.9, 2.4, 3.8%であったことから、これを超過する程度のばらつきが実試料の分析結果が得られており、各分析機関によりばらつきが大きくなっていることが考えられる。しかし、CV値はいずれも20%以下であり、既往の試験所間試験の結果³⁾と比較しても特に大きいとはいえない。

図8に空気捕集試料の検出量と捕集量で換算した空気濃度試料の統計値を示す。空気の捕集を2回に分けて行っているため、それぞれの捕集時期毎に示している。空気濃度としては15~25 µg/m³と事務所室内であるため指針値に比較しても低濃度となっているが、CV値も20%以下となった。標準添加試料よりもCV値が大きな値となっていることは、捕集の際の誤差も含まれると共に、低濃度による分析のばらつきも大きくなっていることが予想される。

3.3 分析機関の標準添加試料のzスコアによる結果の満足度

JIS Q0043⁴⁾では、試験所間の技能試験結果の解析・評価手段としてzスコアを用いて評価を行っている。zスコアは、以下の式により求められる。

$$z = (x - \bar{X}) / s$$

ここで、 x は各機関の測定値、 s はスキームの要求事項を満たすように選ばれた「適切なばらつきの推定値または基準のひとつ」であり、第3四分位数と第1四分位数との差に正規分布に関連付けるための係数0.7413を乗じた値、 $\bar{X}$ は「付与された値」で、理論値である。zスコアについては、 $|z| \leq 2$ の場合は「満足」となるが、 $2 < |z| < 3$ の場合は「疑わしい」、 $|z| \geq 3$ の場合には、「不満足」と判定される。

マイクロピペットの純水重量測定から添加量を求めた3水準の標

図4 標準添加試料試料の回収率の統計値

図5 空気濃度結果の統計値

図6 ブランク試料の各機関集計

図7 標準添加試料の回収率の集計

図8 室内空気捕集試料の各機関集計結果

標準添加試料 L, M, H について、zスコアを算出した。純水重量測定から求めた添加量を「付与された値」として、zスコアを計算した結果を表2に示す。室内空気指針値付近の濃度として作成した試料 M では、ホルムアルデヒドの結果で zスコアが 3 を超える不満

足判定となった機関は無かったが、試料 L,H では数機関認められた。また、アセトアルデヒドの結果では z-スコアが 3 を超える機関が散見された。今回は配布した分析機関数が 11 機関と少ないため中央値が適当かは議論が残る。

また、分析機関の試験結果の中央値を「付与された値」として計算した場合の結果を表 3 に示す。この場合、アセトアルデヒドで 1 検体を除いて、多くの機関において判定結果は満足となり、試験所間のばらつきとしては、小さいものと判定された。

4. まとめ

DNPH カートリッジの測定精度については、5 種類のカートリッジの違い及び 11 種の分析機関による違いを、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドを対象として、実態調査を行った。

1)カートリッジの違いによつては、そのブランク試料及び空気捕集試料のばらつきが存在したものの、標準試料による評価では、CV 値がどのカートリッジでも 20%以下となった。

2)分析機関による違いについても、標準添加試料及び室内空気捕集試料共にばらつきが存在した。z-スコアによる評価では、付与された値に各試験期間の中央値を用いた場合には、各機関で満足される分析値が得られていることを示した。

3)分析機関に係わる誤差に関わる要因としては、DNPH カートリッジの違いのほか、抽出条件・分析条件による違い、検量線、定量方法による違い、今回は同一であるが捕集方法（捕集流量など）による違い、その他にもトラベルブランク、各作業によるブランクなどが考えられる。また、DNPH カートリッジ自体のブランクがある程度存在し、ばらつきもあることから、DNPH カートリッジの選択・管理と共に、ブランク値の扱いについても、考慮する必要がある。

以上のように、測定結果については、誤差要因があることを認識して、測定値の評価を行うことが重要であると考えられる。

謝辞

本研究は平成 17 年度厚生労働科学研究費補助金（健康科学総合研究事業）「建築物における環境衛生管理に関する研究（代表者：目黒克己：(財)ビル管理教育センター）」及び平成 18 年度厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）「シックハウス症候群の診断・治療法及び具体的対応方策に関する研究（代表者：相澤好治：北里大学）」の一部により行われた。記してここに感謝の意を表す。

表 2 z-スコア計算結果

（付与された値にピペット校正値を用いた場合）

配布機関	試料L		試料M		試料H	
	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
No.1	2.2	3.1	- 0.7	2.4	3.4	3.8
No.2	2.0	2.5	- 0.2	1.6	2.9	1.4
No.3	3.6	3.8	- 1.0	- 0.5	2.4	2.8
No.4	2.4	2.5	1.3	2.7	3.1	2.2
No.5	3.2	3.9	0.5	2.7	2.3	2.7
No.6	1.6	4.2	0.0	4.4	1.1	5.1
No.7	4.1	3.9	2.5	5.1	2.9	3.7
No.8	2.0	2.5	1.1	3.0	3.1	3.9
No.9	2.0	2.8	- 0.2	3.0	2.3	2.7
No.10	2.0	1.9	- 0.2	1.9	2.5	1.7
No.11	4.8	3.8	1.1	4.0	2.8	3.6

z-スコアの評価
満足 |z| ≤2
疑わしい2<|z| <3
不満足 |z| ≥3

表 3 z-スコア計算結果

（付与された値に各分析機関の結果の中央値を用いた場合）

配布機関	試料L		試料M		試料H	
	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
No.1	0.0	0.0	- 0.6	- 0.3	0.6	1.1
No.2	- 0.2	- 0.6	- 0.2	- 1.0	0.1	- 1.4
No.3	1.3	0.7	- 0.9	- 3.2	- 0.4	0.0
No.4	0.2	- 0.6	1.4	0.0	0.3	- 0.5
No.5	0.9	0.8	0.6	0.0	- 0.5	- 0.1
No.6	- 0.6	1.1	0.0	1.7	- 1.7	2.4
No.7	1.8	0.8	2.5	2.4	0.1	1.0
No.8	- 0.2	- 0.6	1.2	0.3	0.3	1.1
No.9	- 0.2	- 0.2	- 0.2	0.3	- 0.5	- 0.1
No.10	- 0.3	- 1.2	- 0.2	- 0.8	- 0.3	- 1.1
No.11	2.5	0.7	1.1	1.3	0.0	0.8

z-スコアの評価
満足 |z| ≤2
疑わしい2<|z| <3
不満足 |z| ≥3

参考文献

- 1) 大澤元毅，池田耕一，林基哉，桑沢保夫，真鍋純，中林由行：2000 年全国実態調査に基づく化学物質による住居室内空気汚染の状況，日本建築学会環境系論文集，第 566 号，pp. 65-71，2003
- 2) 桑沢保夫，大澤元毅，坊垣和明，住田浩典：官庁建築物における室内空気環境実態調査：平成 13 年から平成 15 年度における測定結果のまとめ，日本建築学会環境系論文集，第 592 号，pp. 29-33，2005
- 3) 環境分析技術協議会：第 23 共同実験部会第 8 回共同実験結果報告書，No.153，2004
- 4) 日本工業規格：JIS Q0043 試験所間比較による技能試験 第 1 部：技能試験スキームの開発及び運営，1998

〔2008年 6 月18日原稿受理 2008年 9 月 1 日採用決定〕