

B-44 L-システインを用いた 空気中からのアセトアルデヒド除去

○山下 喬子^{1*}・野口 美由貴²・水越 厚史³・柳沢 幸雄²

¹ 東京大学大学院 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

² 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 (〒277-8653 千葉県柏市柏の葉5-1-5)

³ 東京都立産業技術研究センター (〒115-8586 東京都北区西が丘3-13-10)

* E-mail: yamashita@env.t.u-tokyo.ac.jp

1. 背景

(1) 室内空気中のアセトアルデヒド

アセトアルデヒドは、主に室内に発生源を持ち、空気中に存在する化学物質である。化学物質過敏症など様々な健康影響が報告されており、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer, IARC) の発がんリスク評価では、グループ 2B (ヒトに対して発がん性があるかもしれない) に分類されている。

国土交通省による新築家屋における調査では、シックハウスの主要な原因物質であるホルムアルデヒドの濃度は年々減少しているのに対し、アセトアルデヒド濃度は横ばいとなっており (図-1)、対策が進んでいないと考えられる。この違いは、ホルムアルデヒドの主要な発生源が建材や家具であるために、発生源対策の効果が得ら

れるのに対し、アセトアルデヒドは、木材や接着剤などの建材、家具の材料に加え、喫煙や調理、飲食などの生活行為によって発生することも原因となっている。

空気中のアセトアルデヒドの除去方法としてはプラズマや光触媒による分解、活性炭などの吸着剤による吸着除去が主流である。しかし、分解反応では副生成物が生じることや、活性炭は物理吸着を利用するため、低濃度雰囲気では脱離が起こりやすいなどの問題がある。従って、化学吸着により脱離を防ぐ除去方法が有効であると考えられる。

(2) 化学反応を利用したアセトアルデヒド除去

カルボニル類はアミノ基 ($-NH_2$) と反応してイミン ($R_1-C(=NR_2)-R_3$) を生成することが知られている。本研究ではアミノ基を有し、生体への毒性が低い物質としてアミノ酸に着目した。アミノ酸とアセトアルデヒドが結合することによって、脱離を伴わない吸着除去が期待できる。

2. 目的

本研究では、空気中からアセトアルデヒドを除去するための化学反応としてアミノ酸との反応を利用し、その効果を検証することを目的とする。

3. アミノ酸水溶液 (懸濁液) を用いたバブリング実験

(1) 目的

アミノ酸水溶液又は懸濁液を用いて、アセトアルデヒドを含む空気をバブリングした時の除去効率を比較する。

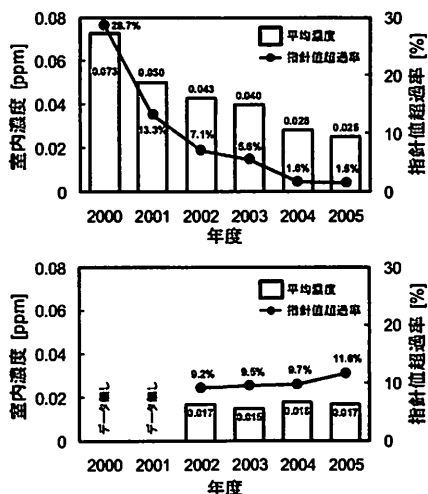


図-1 ホルムアルデヒド (上) とアセトアルデヒド (下) の室内平均濃度及び厚生省指針値 (ホルムアルデヒド 0.08ppm, アセトアルデヒド 0.03ppm) 超過率¹⁾

(2) 実験方法

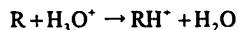
a) 実験装置

図-2に示す装置を用いて実験を行った。パーミエーターでアセトアルデヒドガスを発生させ、水又は各水溶液（懸濁液）30 mlに通気させた。出口ガス中のアセトアルデヒド濃度は(2-b)で述べる陽子移動反応質量分析計（PTR-MS, ionicon 製）により連続的に測定した。

導入ガス中のアセトアルデヒド濃度は実験前後の2回、パーミエーター出口にてPTR-MSを用いて測定した。

b) PTR-MS

PTR-MSは、従来の捕集剤及び機器分析では検出が困難な含酸素物質も含む広範な揮発性有機化合物（VOCs）を高感度で分析できる装置である。水よりもプロトン親和性の高い物質（R）は、次式で示す陽子移動反応によって、ドリフトチューブ内で水由来の H_3O^+ と反応して RH^+ を生成し、この分子イオンが質量分析部分で検出される。



本研究では、アセトアルデヒドのプロトン化イオン $m/z=45$ を積算時間60sで選択的に分析した。

c) 使用したアミノ酸

グリシン、L-リシン、L-メチオニン、L-システイン、L-シスチンを用いた。それぞれの構造式を図-3に示す。なお、溶液中のアミノ基の濃度が一定となるように注意し、グリシン、L-メチオニンは33 mM、L-システインは3.4 mM、L-リシンは1.7 mMの水溶液を、L-シスチンについては1.7 mM相当の懸濁液を調整した。

各水溶液を用いた試行回数（n）と入口アセトアルデヒド濃度の測定結果を表-1に示す。

(3) 結果

水に対してバブリングした時の、入口ガスに対する出口ガスのアセトアルデヒド濃度比を図-4(a)に示す。時間が経過すると濃度が上昇しており、この上昇は気液平衡が成立していると仮定した場合の分圧の比

$$\frac{P_{out}}{P_{in}} = 1 - \exp\left(-\frac{G}{VHRT}t\right)$$

とほぼ一致する。但し、 P : 分圧[Pa]、 G : ガス流量[m^3/min]、 V : 液量[m^3]、 H : ヘンリー定数[$mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$]、 R : 気体定数[$Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$]、 T : 温度[K]、 t : 時間[min]である。更に、L-リシン、L-メチオニン水溶液、L-シスチン懸濁液を用いた場合にも、水の場合と同様に濃度が上昇した。

一方、L-システイン水溶液を用いた場合では、実験時間60分間の中では出口濃度は殆ど上昇しなかった（図-4(b)）。これは、水に溶解したアセトアルデヒドがL-

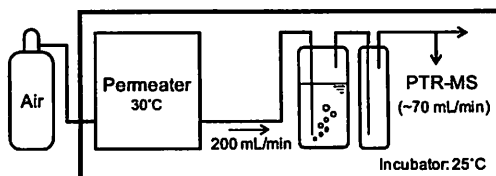


図-2 バブリング実験装置

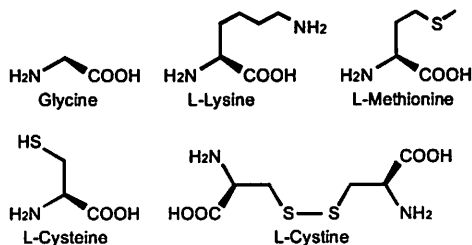


図-3 使用したアミノ酸の構造式

表-1 試行回数と入口アセトアルデヒド濃度

	n	入口濃度[ppm]
水	3	1.59~1.67
グリシン	3	1.66~1.67
L-リシン	1	1.11
L-メチオニン	1	1.02
L-システイン	3	1.58~1.59
L-シスチン	3	1.66~1.68

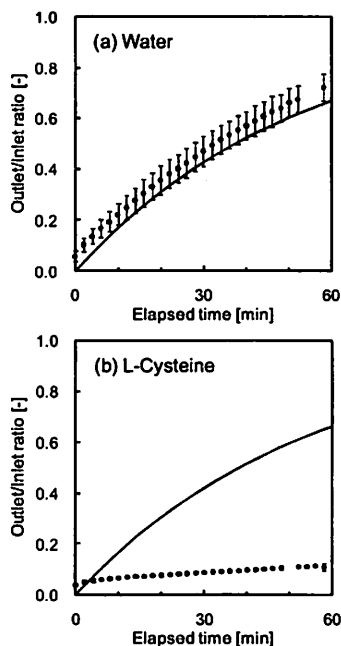


図-4 アセトアルデヒド出口濃度/入口濃度比。
(a)水の場合、(b)L-システイン水溶液の場合
●:測定値、—:計算値、エラーバーはSDを示す（ $n=3$ ）

ステインと即座に反応して消費されたためであると考えられる。L-システインは、アセトアルデヒドと反応して図-5に示す反応により2-メチルチアゾリジン4-カルボン酸 (MTCA) を生成する反応が知られている²⁾。一般的なアミノ酸は、アミノ基がカルボニル基と反応してイミンを生成するが、L-システインの場合には、アミノ基と同様に求核性を持つチオール基により、イミンから環を有するMTCAを生成する反応が進行する。一般的にイミンは容易に加水分解されるが、図-5のように環を形成することで、より安定化していると考えられる。

以上より、本実験の条件において、L-システイン水溶液のみがアセトアルデヒドと即座に反応し、空気中からアセトアルデヒドを除去することが示された。

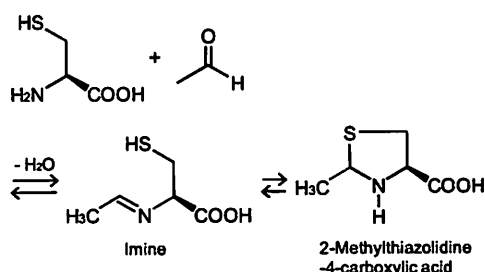


図-5 L-システインとアセトアルデヒドによる MTCA 生成反応

4. バッグ法によるアセトアルデヒド除去実験

(1) 目的

3. よりL-システイン水溶液のみが空気中から即座にアセトアルデヒドを除去していることが示唆された。次に、水溶液を吸水性ポリマーに吸収させて作成したゲルを用いて、空気中からアセトアルデヒドを除去することを目的としてバッグ法による除去実験を行った。

(2) 実験方法

吸水性樹脂 (アクリホープ®、日本触媒製) 0.05 g に水又はL-システイン水溶液 (4.7 mM) を 1 mL 吸水させ、ゲルを作成した。これをテフロンバッグ内に入れ、クリップにより密閉した。バッグ内から全ての空気を排出した後、パーミエーターで発生させたアセトアルデヒドを含む空気をバッグ内に 1 L 導入した (図-6)。バッグ導入口のcockを開め、バッグを 25°C のインキュベーター内に 24 時間放置した後、内部のアセトアルデヒド濃度を PTR-MS によって測定した。なお、実験に先立ち、空のバッグを同様に操作したブランク実験を行った。

また、パーミエーター出口でのアセトアルデヒド濃度を、バッグへのアセトアルデヒドガス導入操作の前後に

1 回ずつ PTR-MS により測定し、2 回の平均値 157 ppm を導入ガス中のアセトアルデヒド濃度とした。また、24 時間放置後の濃度はバッグ内に PTR-MS の導入チューブを差し込むことにより測定した。

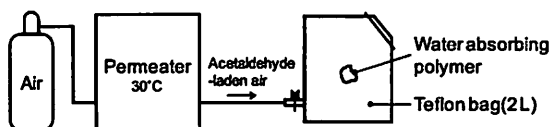


図-6 フッ素樹脂バッグへのアセトアルデヒドガス導入

(3) 結果

表-2 に、24 時間後のバッグ内アセトアルデヒド濃度と、除去率を示した。除去率はブランク、水のゲル、L-システイン水溶液のゲルの場合でそれぞれ 13, 9.5, 92% であった。これより、水のゲルではアセトアルデヒドが除去されず、L-システイン水溶液のゲルによって空気中のアセトアルデヒドが除去されたことが示された。

表-2 バッグ内アセトアルデヒド濃度と除去率

	バッグ内濃度 [ppm]		除去率 [%]
	導入時	24 時間後	
ブランク	1.57	1.37±0.0062	13±0.39
ゲル (水)	1.57	1.42±0.018	9.5±1.2
ゲル (L-Cysteine)	1.57	0.118±0.0055	92±0.30

* 24 時間後濃度、除去率の値は平均値 ± SD (n=3)

5. 結論

本研究において、①アセトアルデヒドを含む空気を L-システイン水溶液へバブリングする、②アセトアルデヒドを含む空気中に L-システイン水溶液を含む吸水性樹脂を設置する、という方法によって空気中からアセトアルデヒドを除去できることが明らかになった。

参考文献

- 国土交通省; http://www.chord.or.jp/information/docs/h17_jizakupif
- Friedman, M.; The Chemistry and biochemistry of the sulfhydryl group in amino acids, peptides, and proteins, Pergamon press, 1973

謝辞

本研究は、(独)科学技術振興機構 (JST) 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」及び、喫煙科学研究財団 特定研究「日常生活環境下における ETS 個人曝露量の測定・評価に関する研究」のもとで実施されました。深く感謝申し上げます。