

スギ材設置室内空間におけるテルペン類の調査

上堀美知子・伊藤耕志

Study on Terpene Compounds in Indoor Air with Sugi Wood

Michiko UEBORI, Koshi ITOH*

I. はじめに

室内環境については、シックハウス症候群、化学物質過敏症等の化学物質由来の室内環境汚染が問題となっており、問題解決のために国の取り組みもなされているところである¹⁾。

最近では、伐採された「木材」(特にスギ材)にも、二酸化窒素、ホルムアルデヒド、オゾンなどの空気汚染物質に対して、長期間にわたる優れた浄化機能があり、特に、スギ心材の木口面において卓越していることが報告されている^{2,3)}。

一方、森林には空気を浄化する機能や、樹木から発散されるフィトンチッドと呼ばれる物質が身体をリフレッシュさせリラックス効果をもたらす、木材の抽出成分である精油についてもストレス症状を緩和する効果のあることが知られている^{4,5)}。また、香気成分として木材に含まれるセドロールの吸入により、円滑な入眠や睡眠内容の改善などの効果が確認されている^{6,7)}。これらの効果は、抽出成分を含む液体を室内に揮散あるいは枕に含浸させて確認したものである。しかし、実際に木材を設置した室内におけるセドロール等の効果についての報告はあまり見られない。

本報告では、スギ材(木口面)に着目したリラックス効果等を評価するために、フィトンチッドの主成分であるテルペン類についての分析法を検討し、室内にスギ材を設置した空間(以下、スギ材設置室内空間という。)におけるテルペン類の調査を行った。

II. 実験方法

1. 試薬及び標準溶液

検討の対象としたテルペン類の標準品については、カ

ンフェン、3-カレン及びテルピノレン(Aldrich社製)、セビネン及び(+)-セドロール(ChromaDexINC製)、(-)- β -ピネン、ミルセン、 α -テルピネン、(S)-(-)-リモネン、(R)-(+)-リモネン、 γ -テルピネン、1,8-シネオール、リナロール、フェンチルアルコール、(±)-カンファー、 β -オイデスモール(和光純薬工業(株)製試薬特級)及び1-酢酸ボルニル(関東化学(株)製試薬特級)を使用した。相対強度測定用の内標準物質として使用したナフタレン-d₈標準品は和光純薬工業(株)製を使用した。

テルペン類標準溶液(0.1~6ng/ml)及びナフタレン-d₈標準溶液(50ng/ml)は、これらの標準品をヘキサンで適宜希釈して調製した。ヘキサンは、和光純薬工業(株)製ダイオキシシン用を使用した。

2. 捕集管の作製及び試料採取

室内空気及び外気試料のテルペン類の捕集は、空チューブ(フリット付、SUPELCO製28286-U)にTenax-TA(表面積35m²/g, 60/80メッシュ, SUPELCO製11982)を200mg充填して作成した捕集管(Tenax-TA捕集管)を使用した。捕集管は、使用前にメタノールで洗浄し、280℃で3時間焼き出しを行った。空試験の結果、Tenax-TAから対象物質とするテルペン類は検出されなかった。

試料採取は、Tenax-TA捕集管にミニポンプ(柴田科学製MP-Σ30)を用いてスギ材設置室内空間等の空気を100ml/minの流速で10~30分間捕集した。

3. 装置及び分析条件

ガスクロマトグラフ-質量分析装置(GC/MS)はAgilent 6890 GC/5973MSD、加熱脱着・低温濃縮Gerstel製TDS2及びCIS4、分析カラムはDB-5MS(J&W Scientific, 30m x 0.25mm.I.d. x 0.25 μ m)を使用した。測定はスキャン分析で行い、定量は第1表に示す設定イオ

*大阪府循環型社会推進産業廃棄物指導課(Recycle-Oriented Society Promotion Office, Industrial Waste Control Division, Osaka Prefectural Government)

第1表 分析条件

加熱脱着・低温濃縮条件 (Gerstel TDS2, CIS4)

昇温条件 : 30°C (1min) - 60°C/min - 260°C (10min)

低温濃縮温度 : -100°C 昇温速度 : 12°C/sec

GC/MS条件 (Agilent 6890GC/5973MSD)

カメラ : DB-5MS (Agilent, Length 30m × I.D. 0.25mm × Film Thickness 0.25 μm)

昇温条件 : 40°C (8min) - 10°C/min - 130°C (0min) - 5°C/min - 190°C (0min)

キャリアーガス : He 流量 : 1.0 mL/min

インターフェース温度 : 230°C MS測定モード : Scan

脱着ガス : He, 脱着流量 : 50 mL/min

インジェクション温度 : 260°C (splitless)

ンで行った。分析条件を第1表に示す。

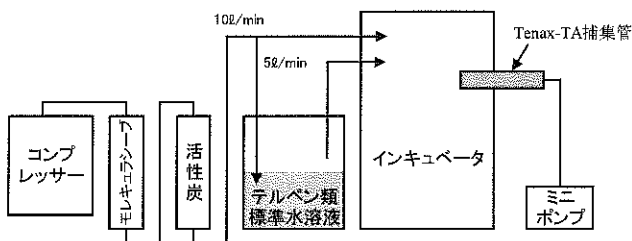
4. 検量線の作成及び定量

検量線はTenax-TA捕集管にテルペン類標準物質を0.1~10ngの範囲で添加し、高純度窒素を200ml/minで3分間通気した後、加熱脱着-GC/MS法により測定し、濃度とその応答値から作成した。対象物質の定量は絶対検量線法により行った。

5. 捕集効率

捕集管によるテルペン類の捕集効率は、テルペン類を含む空気を通気したインキュベーター（アズワン製、PCI-301）（温度：22°C，相対湿度：45%）内に存在するテルペン類を、直列に接続した2本のTenax-TA捕集管に100ml/minの流量で30分間通気して、各段の捕集管について求めた。

インキュベーターへのテルペン類を含む空気の供給は、コンプレッサーで加圧した空気をシリカゲル及び活性炭を通して浄化し、そのうちの半量（5 l/min程度）の空気をガラス瓶（1 l 容量）に調製したテルペン類標準水溶液（蒸留水500ml程度に1 μg/mlの標準液5 μl 添加）にバブリングさせることにより行った。第1図に装置の概要を示す。



第1図 捕集試験における装置の概要

6. 試料空気採取量と応答値の関係（破過試験）

試料空気採取量とGC/MS応答値との関係については、II. 5と同様の方法で清浄空気のみを供給したインキュ

ベーター内にスギ材の角片（30mmW×15mmD×147mmH，3片）を入れ、角片から揮散するテルペン類を含む空気をTenax-TA捕集管に100ml/minで10~120分間通気，捕集して求めた。なお，インキュベーター内のテルペン類の濃度を均一にするために2時間程度平衡化した。

7. 添加回収試験

添加回収試験は，Tenax-TA捕集管を直列に2本接続し，その後段にテルペン類標準液（1.0 μg/mlヘキサン溶液）を1 μl（1ng）添加し，室内空気を100ml/minで30分間通気して，後段に残存するテルペン類の濃度を求める方法で行った。なお，前段のTenax-TA捕集管は，室内空気に含まれるテルペン類の除去に用いた。

8. スギ材設置室内空間におけるテルペン類の定量及び同定

スギ材設置室内空間におけるテルペン類は，室内A（2550mmW×3550mmD×2400mmH）及び室内B（5020mmW×8130mmD×2500mmH）にスギ木口スリットパネル（スリット，W:5mm，D:7mm）を設置（室内A:片面スリット6m²，室内B:両面スリット7.2m²）した空間で，II.2に従って捕集し測定した。また，対照として室内A及び室内Bと同程度のスギ材を設置していない室内（対照A及び対照B）及び各スギ材設置室内の近隣の外気（外気-1及び外気-2）についても測定した。

III. 結果及び考察

1. 検量線・検出下限

検量線は，捕集管に検量線用テルペン類標準溶液（0.1~6 μg/ml）を1 μl 添加し，高純度窒素200ml/minで3分間通気した後，加熱脱着-GC/MS法により測定し，テルペン類の濃度及び応答値（ピーク面積）から作成した（相関係数R=0.9698~0.9998）。結果を第2表に示す。なお，(S)-(-)-リモネンと(R)-(+)-リモネンはGCによる分離が困難なため，(S)-(-)-リモネンとして定量した。また，

第2表 テルペン類のモニターイオン，検量線及び検出下限値

成分名	モニターイオン	検量線の傾き	R	DL (pg)	CV(%)	試料換算濃度 (pg/l)
α -ピネン	136	y = 1.52E+05 x	0.9978	31	7.8	11
カンフェン	121	y = 7.56E+05 x	0.9982	42	14	14
3-カレン	136	y = 2.75E+05 x	0.9929	27	7.3	8.8
α -テルピネン	121	y = 7.95E+05 x	0.9915	34	7.7	11
S(-)-リモネン	136	y = 5.45E+05 x	0.9949	51	14	17
1,8-シネオール	154	y = 2.77E+05 x	0.9975	33	8.5	11
γ -テルピネン	136	y = 6.07E+05 x	0.9980	36	7.7	12
テルピノレン	136	y = 6.36E+05 x	0.9975	37	9.0	12
フェンチルアルコール	81	y = 7.61E+05 x	0.9978	30	8.2	10
(±)-カンファー	152	y = 3.19E+05 x	0.9989	34	10	12
酢酸ボルニル	136	y = 3.94E+05 x	0.9944	32	7.8	11
セドロール	150	y = 6.09E+05 x	0.9994	70	16	23
β -オイデスマール	164	y = 6.27E+05 x	0.9993	67	17	22

DL：検出下限値 CV：相対標準偏差 R：相関係数

サビネン， β -ピネン，ミルセン及びリナロールは検量線の直線性が得られなかったため，検討対象から除いた。

検出下限 (DL) は，検量線用標準溶液 (0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を1 μl 添加した捕集管にN₂ガスを100 ml/min で3分間通気した5試料について測定し，測定値の標準偏差 (SD) の3倍の値とした。DLは27~70 pg であり，相対標準偏差 (CV) は7.3~17%であった。空気採取量を3 l (100 ml/min で30分間通気) とした場合，DLから算出した試料換算濃度は8.8~23 pg/l であった (第2表)。標準試料のクロマトグラムを第2図に示す。

2. 捕集効率

テルペン類のTenax-TA捕集管への捕集効率は2本のTenax-TA捕集管を直列に接続し，II.5で調製したテルペン類を含む空気 (温度：22℃，相対湿度：45%) を100 ml/min の流量で30分間通気し，各段の捕集管に捕集されたテルペン類濃度を測定して求めた。結果を第3表に示す。5試料について検討した結果，1段目の捕集管に捕集されたテルペン類は81~9140 pg (CV：2.7~6.2%)，2段目の捕集管で捕集されたテルペン類は α -ピネンが133 pg であったが，他の成分については検出下限未満であった。試料空気中のテルペン類の捕集は1段目の捕集管でほぼ100%捕集可能であることがわかった。

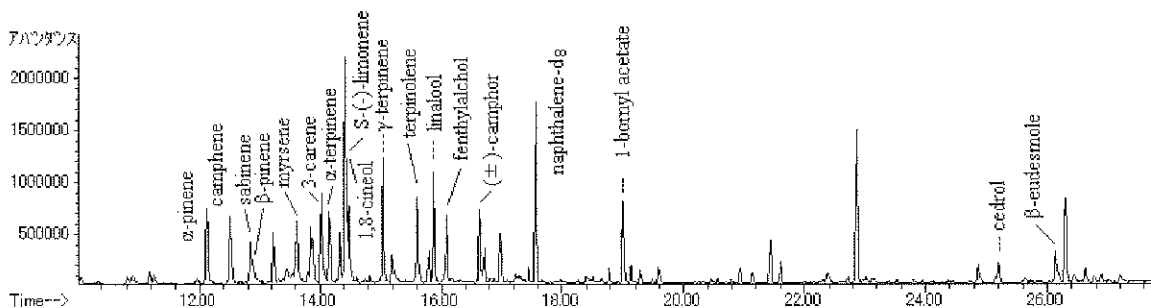
第3表 テルペン類の捕集効率

	前段		後段		Rec. (%)	
	捕集量 (pg)	SD (pg)	CV (%)	捕集量 (pg)	前段	後段
α -ピネン	1520	41	2.7	133	92	8.0
カンフェン	183	5	3.0	*	100	0
3-カレン	468	15	3.1	-	100	0
α -テルピネン	104	6	5.7	-	100	0
S(-)-リモネン	498	15	3.0	-	100	0
1,8-シネオール	81	4	4.7	-	100	0
γ -テルピネン	190	7	3.5	-	100	0
テルピノレン	172	10	5.9	-	100	0
(±)-カンファー	369	23	6.2	-	100	0
酢酸ボルニル	1400	48	3.4	-	100	0
セドロール	320	11	3.6	-	100	0
β -オイデスマール	9140	255	2.8	-	100	0

SD：標準偏差 Rec.：回収率 *：検出下限未満

3. 試料空気採取量と応答値の関係 (破過試験)

試料空気採取量とGC/MS応答値との関係は，試料空気採取量1~12 l について求めた。結果を第4表に示す。 α -ピネン等9成分は空気採取量1~12 l について直線性が得られ，Rは0.9319~0.9999であった。カンフェン， α -テルピネン， γ -テルピネン及びテルピノレンは1~5 l の範囲で直線性が得られ，Rは0.9713~0.9946であった。



第2図 標準試料のTICクロマトグラム (テルペン類：2ng)

第4表 試料空気採取量と応答値の関係

成分名	R
α -ピネン	0.9714
カンフェン	0.9922 *
3-カレン	0.9734
α -テルピネン	0.9713 *
S(-)-リモネン	0.9892
1,8-シネオール	0.9918
γ -テルピネン	0.9946 *
テルピノレン	0.9935 *
フェンチルアルコール	0.9319
(±)-カンファー	0.9660
酢酸ボルニル	0.9922
セドロール	0.9990
β -オイデスマール	0.9999

試料空気採取量：1~12 ℓ (*:1~5 ℓ)

4. 添加回収

添加回収率は、テルペン類標準液 (1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ヘキサン溶液) を1 $\mu\ell$ (1ng) 添加したTenax-TA捕集管に室内空気を100 ml/min で30分間通気して、残存するテルペン類の量を測定して求めた。結果を第5表に示す。添加回収率は106~118%の範囲にあった。なお、室内のテルペン類の影響は前段に接続したTA捕集管により除いた。

第5表 添加回収

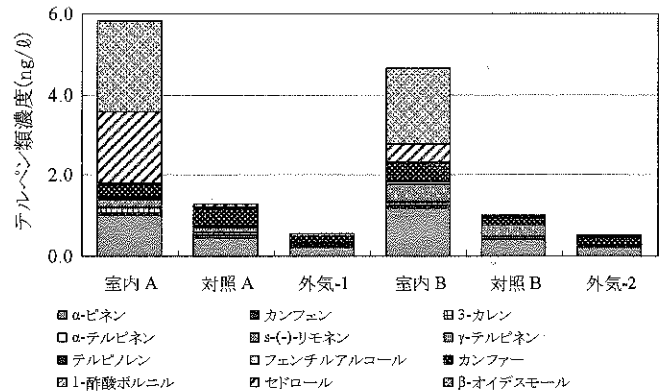
(n=5)

	Rec. (%)	SD	CV (%)
α -ピネン	113	8.4	7.4
カンフェン	109	8.4	7.7
3-カレン	116	4.6	4.0
α -テルピネン	109	26	24
S(-)-リモネン	110	6.9	6.2
1,8-シネオール	118	6.0	5.1
γ -テルピネン	113	15	13
テルピノレン	118	22	18
フェンチルアルコール	109	7.7	7.1
(±)-カンファー	108	6.2	5.8
酢酸ボルニル	106	7.9	7.4
セドロール	114	24	21
β -オイデスマール	114	10	9.1

添加量：1ng

5. スギ材設置室内空間におけるテルペン類の定量及び同定

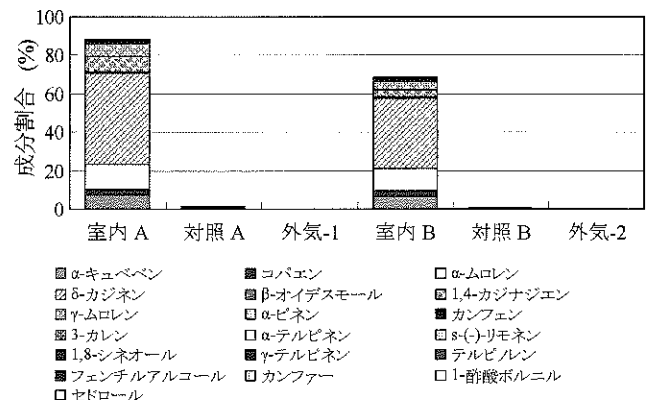
本方法を用いて、スギ材設置室内空間 (室内A及び室内B)、スギ材を設置していない室内空間 (対照A及び対照B) の空気及び外気 (外気-1及び外気-2) について、テルペン類濃度を測定した。結果を第3図に示す。スギ材設置室内空間で選択的に検出された成分は主にセドロール及び β -オイデスマールであり、室内Aでは1.8及び2.2 ng/ℓ 、室内Bでは0.47及び1.8 ng/ℓ (n=3) 検出された。この2成分は、フィトンチッドの中でも重要な働きをするセスキテルペンであり、セドロールはリラクゼーシヨ



第3図 スギ材設置室内空間におけるテルペン類の濃度

ンの誘導、ストレスの軽減等の作用があると言われている^{2,3)}。これら以外の成分については、スギ材設置室内空間、対照及び外気の全ての試料から検出されたが、濃度に大きな差異はなかった。主に検出された成分は、 α -ピネン及びカンファーであり、濃度は16~39及び4.6~33 ng/ℓ であった。

また、スギ材設置室内空間から検出された対象物質以外の成分について、NISTライブラリー検索により同定した。同定の確からしさの確率が95%以上で検索した結果、12成分が同定できた。対象物質及び同定できた成分について、ナフタレン- d_8 に対するGC/MS測定による応答値 (ピーク面積) の相対強度による割合を求めた。結果を第4図に示す。室内A及びBにおける応答値の全体に占める割合 (%) の上位3成分は δ -カジネン (38)、 α -ムロレン (13) 及び α -キュベベン (11) であり、全体の62%を占めていた。これらの成分は、スギ材から放散される揮発性成分である⁸⁾。また、セドロール等と同様のセスキテルペンアルコールであるエレモールも同定できた。スギ室内空間から選択的に検出されたセドロール及び β -オイデスマールの相対強度による割合は、共に1%程度であった。

第4図 GC/MS応答値の相対強度による成分割合 (ナフタレン- d_8 による相対強度比)

IV. おわりに

Tenax-TA捕集管を用いてテルペン類を捕集し、加熱脱着-GC/MS法で測定する方法により、スギ材を設置した空間におけるテルペン類の分析が可能であることがわかった。また、スギ材設置室内空間において、フィトンチッドの中でも重要な働きをするセスキテルペンであるセドロール及び β -オイデスマールが検出された。

フィトンチッドとリラックス効果等との関係の評価するには、セドロール及び β -オイデスマール以外で同定された成分等についての濃度の把握及びスギ材の設置面積等詳細な調査が必要である。

謝 辞

本研究の推進については、大和ハウス工業(株)の草木順子氏、(有)ホームアイの藤田佐枝子氏、京都大学生存圏研究所教授の川井秀一氏、京都大学大学院の仲村匡司氏、近畿大学の東賢一氏、甲田勝康氏、当研究所の辻野喜夫及び服部幸和氏の協力及び適切な助言を頂いたことに感謝致します。

参考文献

- 1) 厚生労働省；14ス学健第4号（平成14年4月10日）室内濃度指針，室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について
- 2) 辻野喜夫，中戸靖子，畑瀬繁和，根来好孝，川井秀一，

中村幸樹，藤田佐枝子，山本堯子，服部幸和：(I)スギ木口の大気(NO_2)浄化機能に関する研究．第49回大気環境学会年会講演要旨集，pp. 142-143, 2008.

- 3) 辻野喜夫，中戸靖子，畑瀬繁和，根来好孝，川井秀一，中村幸樹，藤田佐枝子，山本堯子，服部幸和：(II)スギ木口の大気(O_3 , HCHO)浄化機能に関する研究．第49回大気環境学会年会講演要旨集，pp. 144-145, 2008.
- 4) Yada Y., Sadachi H., Nagashima Y., Suzuki T.: (2007) Overseas Survey of the Effect of Cedrol on the Autonomic Nervous System in Three Countries. *Journal of Physiological Anthropology*; 26, pp.349-354, 2007.
- 5) 花輪尚子，才木祐司，山口昌樹：日本古来の香りが日本人にもたらす交感神経活動の鎮静作用．*日本生理人類学会誌*, 13(1), pp. 49-56, 2008.
- 6) 山本由華吏，白川修一郎，永嶋 義直ら：香気成分セドロールが睡眠に及ぼす影響．*日本生理人類学会誌*, 8(2), pp. 69-73, 2003.
- 7) 松浦倫子，安藤直美，有富良二ら：香気成分セドロールを含浸させた枕カバーが睡眠に及ぼす効果．*日本生理人類学会誌*，第57回大会要旨集．12特別号(2)，pp. 38-39, 2007.
- 8) (独)森林総合研究所：木質建材から放散される揮発性有機化合物の評価と快適性増進効果の解明．森林総合研究所交付金プロジェクト研究成果集5 (ISSN 1349-0605), 2005.