

# 革(コラーゲン)によるホルムアルデヒドの吸着

城山二郎、小川里恵、南田正紀、松澤一幸<sup>\*1)</sup>

## Adsorption of Formaldehyde by Leather (collagen)

SHIROYAMA Jirou, OGAWA Rie, MINAMIDA Masaki and MATUZAWA Kazuyuki<sup>\*1)</sup>

The adsorption of formaldehyde has been investigated experimentally for leathers, a cellulose fiber, an acryl fiber, and an activated carbon. The kinds of leathers used in this experiment are a deer, a sheep, a pig, and a cow. Experiments were carried out at ambient air of 23 °C with 40% relative humidity.

The amount of formaldehyde absorbed by leathers of the deer, the sheep, the pig, the cow, the cellulose fiber, and the acryl fiber is 1.97, 4.72, 4.68, 1.93, 1.22 and 0.25  $\mu\text{g/g}$ , respectively. The formaldehyde adsorption rate of the deer, the sheep, the pig, the cow, the cellulose fiber, and the acryl is 86.8, 76.0, 86.9, 94.4, 18.3, and 2.0%, respectively.

It has been cleared that leather (collagen) has the property of binding easily with formaldehyde in ambient air.

### 1. 緒言

現代病と言われるシックビル症候群や化学物質過敏症の原因は、室内空気中に存在する微量の化学物質であり、その原因物質の一つとしてホルムアルデヒドが考えられている<sup>1-3)</sup>。これまでの調査によって室内空気中のホルムアルデヒドによる汚染実態が明らかとなってきた<sup>4,5)</sup>。その対策として建材の改良などが行なわれ、ホルムアルデヒドを使用しないもしくは使用量を低減した建築材料が一般住宅で使用されるようになってきた。しかし、室内の家庭用品からは微量の化学物質が放散され続けており、何らかの方法を用いて室内空気中のホルムアルデヒドを除去する必要がある<sup>6)</sup>。

一方、皮のなめし工程においてホルムアルデヒドは革の物性向上のため、コラーゲン繊維間の架橋剤として使用されている。そのことから、革(コラーゲン)が空気中のホルムアルデヒドを吸着する性質を有すると考え、鹿、羊、豚及び牛革(コラーゲン)を吸着材としたホルムアルデヒド吸着実験を行い、吸着材としての検討を行なった。

### 2. 実験方法

#### 2.1 測定試料(吸着材)

吸着材には鹿、羊、豚及び牛革、比較試料としてセルロース繊維、アクリル繊維及び一般的な吸着材である活性炭を用いた。活性炭以外の試料については、直径48mmの円形に切断して使用した。厚さは円周部4点、中心1点の平均値とし、厚さ、質量及び密度をTable 1に示す。なお、セ

ルロース及びアクリル繊維は2枚に重ねて測定試料とし、Table 1の数値はその測定値である。また、活性炭は顆粒状を使用したため厚さ及び密度は算出していない。

**Table 1** Thickness and weight of samples for adsorption experiment

Adsorbent	Thickness (mm)	Weight (g)	Density ( $\text{g/cm}^3$ )
Deer	1.33	1.09	0.45
Sheep	0.57	0.39	0.37
Pig	0.53	0.42	0.44
Cow	0.84	1.13	0.75
Cellulose	0.45	0.34	0.41
Acryl	0.47	0.34	0.40
Active carbon	-	2.00	-

#### 2.2 試薬

##### 2.2.1 吸着量測定用試薬

アセトニトリル:和光純薬工業社製のLC/MS用を使用した。

標準原液:スペルコ社製のホルムアルデヒドDNPH100 $\mu\text{g/ml}$ (DNPH誘導体化前のホルムアルデヒド濃度)を使用した。

標準溶液:標準原液を段階的にアセトニトリルで希釈し、検量線用の標準溶液を調整して使用した。

活性炭:和光純薬工業社製の活性炭素、顆粒状を使用した。

DNPHカートリッジ:ウォーターズ社製のSep-Pack

<sup>\*1)</sup>食品・毛皮革技術チーム

XPoSure Aldehyde Sampler を使用した。

オゾンスクラバー：ウォーターズ社製の Sep-Pack Ozone Scrubber を使用した。

2.2.2 遊離ホルムアルデヒド量測定用試薬

酢酸：和光純薬工業社製の特級を使用した。

酢酸アンモニウム：和光純薬工業社製の特級を使用した。

アセチルアセトン：ナカライテスク社製の特級を使用した。

2.3 吸着量の測定

ホルムアルデヒド吸着量の測定に使用した装置を Fig.1、測定条件を Table 2 に示す。

室内空気は、Fig.1 の 1 の顆粒状活性炭が充填されたガラス管を通過することにより、微量に含まれているホルムアルデヒドが除去される。その空気を Fig.1 の 2 から放散されるホルムアルデヒドと混合させることにより一定濃度のホルムアルデヒドを含んだ空気（このホルムアルデヒドを含んだ空気を標準ガスとし、吸着材をガラスフィルターに挿入する前のホルムアルデヒド濃度を測定し、標準ガス濃度とした。）を生成させ、吸着材へ導入した。さらに吸着されずに通過してきたホルムアルデヒドを Fig.1 の 6 で捕集し、液体クロマトグラフ質量分析計(Liquid Chromatograph / Mass Spectrometry : LC/MS)により定量した。

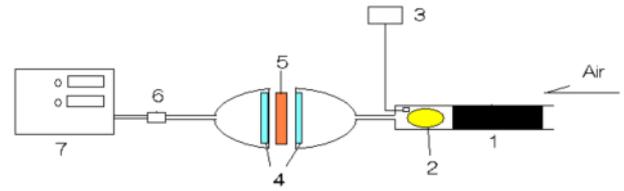
吸着量  $W_1$ ( $\mu$  g/hr)は式(1)、単位質量当たりの吸着量  $W_2$ ( $\mu$  g / g·hr)は式(2)、除去効率 R(%)は式(3)より算出した。

$$W_1 = Q_0 - Q_1 = Q_0 - (C \cdot V) / T \dots (1)$$

$$W_2 = W_1 / M \dots (2)$$

$$R = (Q_0 - Q_1) / Q_0 \times 100 \dots (3)$$

- $Q_0$  : 標準ガス中のホルムアルデヒド量( $\mu$  g/hr)
- $Q_1$  : 吸着材通過後のホルムアルデヒド量( $\mu$  g/hr)
- $C$  : 抽出液中のホルムアルデヒド濃度( $\mu$  g/ml)
- $V$  : 抽出液量(ml)
- $T$  : 試料採取時間(hr)
- $M$  : 吸着材の質量(g)



- 1:Active carbon
- 2:Source of formaldehyde
- 3:Thermometer and hygrometer
- 4:Glass filter
- 5:Adsorbent
- 6:Aldehyde sampler
- 7:Air-flow pump and meter

Fig.1 Apparatus for adsorption measurement

Table 2 Sampling conditions for adsorption measurement

Temperature	23
Relative humidity	40%
Flow rate	50ml/min
Sampling volume	3L

2.4 吸着量の分析方法

DNPH カートリッジ内で誘導体化させたホルムアルデヒドをアセトニトリル 5ml で抽出し、その抽出液を LC/MS により分析を行なった<sup>7)</sup>。LC/MS は島津製作所製 LCMS-2010EV を使用し、分析条件を Table 3 に示す。なお、プローブ電圧と CDL 電圧はチューニング値に対しての値である。

Table 3 Analytical conditions of LC/MS

Column	Symmetry C-18 3.5 $\mu$ m 2.1 $\times$ 150mm
Column temperature	40
Injection volume	2 $\mu$ l
Flow rate	0.25ml/min
Mobile phase	water : acetonitrile = 4 : 6
Detector UV	360nm
Probe voltage	$\pm$ 0kv (ESI-Negative mode)
Probe temperature	250
CDL temperature	250
Block Heater temperature	200
Nebulizing gas flow	1.6L/min
CDL voltage	$\pm$ 0v
Monitoring mode	SIM
Monitor ion ( m/z )	209

2.5 吸着材中の遊離ホルムアルデヒド量の測定及び分析方法

2.3 では式(1)及び(2)に従って経過時間ごとの吸着量を算出したが、活性炭を除く吸着材に対して、2.3 の試験後の吸着材中に含まれるホルムアルデヒド増加量を 2,4-ペンタンジオン法(B 法)に従って遊離ホルムアルデヒド量として測定した<sup>8)</sup>。すなわち試験前後の吸着材中に含まれるホルムアルデヒド全量を測定し、試験中に増加したホルムアルデヒド量を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 吸着材のホルムアルデヒド吸着量

吸着量の経時変化を Fig.2、単位質量当たりの吸着量の変化を Fig.3、標準ガス濃度を 100%とした除去効率の変化を Fig.4 に示した。なお、標準ガス濃度は革及びセルロース繊維が 2.3~2.5 μg/hr、アクリル繊維が 4.2 μg/hr、活性炭が 3.7 μg/hr であった。

Fig.4 より最初の 1 時間における鹿、羊、豚及び牛革のホルムアルデヒド除去効率(R)は、それぞれ 86.8、76.0、86.9 及び 94.4%であった。またセルロース及びアクリル繊維の除去効率(R)は 18 及び 2%であった。これより革(コラーゲン)は活性炭と同様にホルムアルデヒドを吸着する能力を有していることが確認できた。

鹿及び牛革は除去効率(R)が 85%以上あり、24 時間後も 70%以上の除去率を保っていた。今回使用した革の質量は 1g 前後であったが、活性炭と同じ 2g を使用することにより、活性炭に近い除去効率を得られるものと推測できる。

Fig.2、4 から羊及び豚革は 2 時間後から吸着力の低下が見られるが、Fig.3 より吸着量(W<sub>2</sub>)の値では他の吸着材より優れており、24 時間後の吸着量(W<sub>2</sub>)の値が他の革と変わらないことから羊及び豚革においても他の革と同様の吸着能力を有していると推測できる。

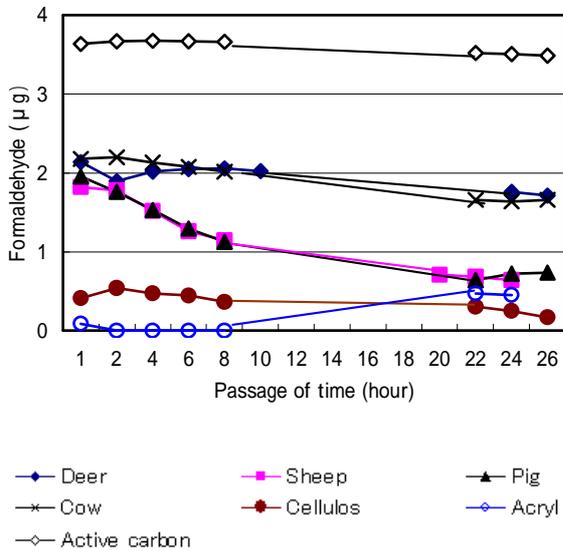


Fig.2 Change of formaldehyde with the time

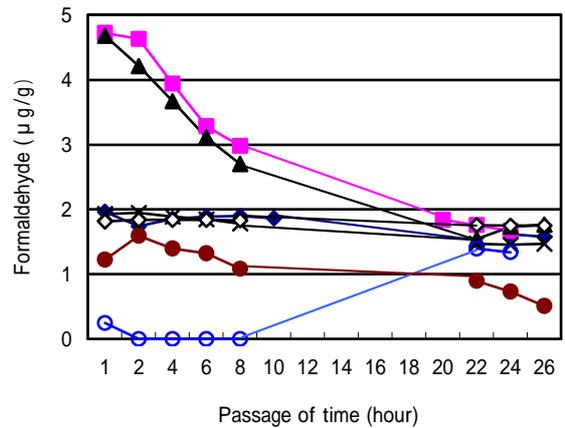


Fig.3 Change of formaldehyde per adsorbate with the time  
The sample names corresponding to the signs are the same as in Fig.2.

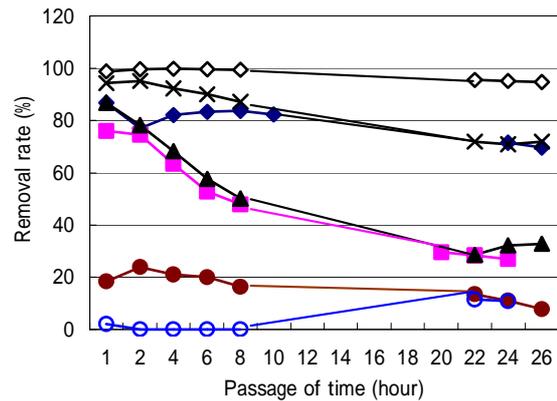


Fig.4 Change of formaldehyde removal rate with the time  
The sample names corresponding to the signs are the same as in Fig.2.

3.2 初期段階におけるホルムアルデヒド吸着能力

W<sub>1</sub> 及び Table 2 より算出した最初の 1 時間における吸

着材通過前後のホルムアルデヒド濃度を Table 4 に示す。

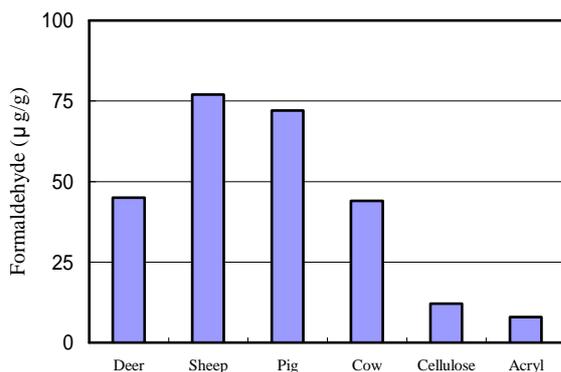
厚生省による室内空気中のホルムアルデヒド濃度指針値は  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で(室内 23 ある<sup>9)</sup>。Table 4 より吸着材としての革は室内空気中に存在するホルムアルデヒド濃度領域において適した吸着材と思われる。

**Table 4** Formaldehyde concentration of inlet and outlet

Adsorbent	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	Inlet	Outlet
Deer	820	108
Sheep	798	192
Pig	749	98
Cow	770	43
Cellulose	749	612
Acryl	1392	1363
Active carbon	1227	15

### 3.3 吸着材中のホルムアルデヒド量

吸着実験前後における吸着材中の遊離ホルムアルデヒド量の差を Fig.5 に示す。鹿、羊、豚及び牛革の遊離ホルムアルデヒド量は 45、77、72 及び  $44 \mu\text{g}/\text{g}$ 、セルロース及びアクリル繊維は 12 及び  $8 \mu\text{g}/\text{g}$  増加していた。このことから革(コラーゲン)はホルムアルデヒドを分解するのではなく、吸着材中において水素結合やファン・デル・ワールス力により吸着しているか、コラーゲンとの縮合反応により除去されていることが推測できる。



**Fig. 5** Isolated formaldehyde of before and after by adsorption measurement

## 4. 結言

鹿、羊、豚及び牛革、またセルロース繊維、アクリル繊維及び活性炭について空気中のホルムアルデヒドを吸着する能力について検討をおこなった。その結果、以下のことが確認できた。

(1)ホルムアルデヒド濃度  $2.3 \sim 2.5 \mu\text{g}/\text{hr}$  の標準ガスを鹿、羊、豚及び牛革に通過させると初期段階において 2.0、4.7、4.7 及び  $1.9 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{hr})$  の量が吸着された。除去効率は 86.8、76.0、86.9 及び 94.4%であった。また、セルロース繊維、アクリル繊維及び活性炭の除去効率は 18.3、2.0 及び 99%であった。

(2)吸着実験前後における吸着材中のホルムアルデヒド量は、鹿、羊、豚及び牛革において 45、77、72 及び  $44 \mu\text{g}/\text{g}$  増加していた。

以上より、革(コラーゲン)は室内空気中のホルムアルデヒドを吸着するのに適した吸着材であることが認められた。

## 参考文献

- Richard A.Wadden, Peter A.Scheff : 室内空気汚染, (1990)井上書院
- 池田 耕一 : Bull.Natl.Inst.Public Health, 45, (4)391 ~ 408(1996)
- 松村年郎 : 大気環境学会誌, 31, (6)154 ~ 163(1996)
- 城山二郎, 大前多壽子, 平井佐紀子, 宇野正清, 北田善三, 松村年郎, 安藤正典 : 奈良県衛生研究所年報, 32, 107 ~ 110(1998)
- 城山二郎, 安村浩平, 宇野正清, 玉置守人 : 「新築住宅における室内環境中の化学物質濃度変化」室内環境学会誌 1, (2), 55 ~ 56 (1998)
- 小和順一, 榎田博 : 住まいにひそむ「農薬」がわかる本, (1995)学陽書房
- 有害大気汚染物質測定法マニュアル, 環境庁大気保全局大気規制課, 41(1996)
- JIS L 1041 : 樹脂加工織物及び編物の試験方法, 3 ~ 6 (1994)
- 厚生省, 健康で快適な住宅に関する検討会議 : 快適で健康的な住宅に関する検討会議報告書, (1997)