

Dimethyl sulfide	Eugenol	Hydrazine
Dimethylamine	Farnesylacetone	Hydrquinone
Dimethylcarbazole	Ferulic acid	Hydrogen
Dimethylchlorysene	Fluorathene	Hydrogen cyanide
Dimethylcyanopyridine	Fluorene	Hydrogen sulfide
Dimethylethylpyrazine	Fluorene-carboxylic acid	Hydrogen sulfide
Dimethylfluoranthene	Formaldehyde	Hydroquinone
Dimethylpyridine	Formic acid	Indene
Dimethylpyrazole	Furan	Indenol[1,2,3-cd]fluoranthene
Dimethylpyrrolidine	Furfural	Indenol[1,2,3-cd]pyrene
Dipentene	Furfuryl alcohol	Indole
Diphenylamine	Furoic acid	Ionene
Dipropylamine	Furyl-2'-pyrazine	Iron*
Dyrne#	γ -Aminobutyric acid	Isoamylamine
Endosulfan#	Glutamic acid	Isobutyl alcohol
Endrin#	Glutamine	Isobutylamine
Esculetin	Glutaric acid	Isobutyraldehyde
Ethyl acetate	Glycerol	Isobutyric acid
Ethyl alcohol	Glyceryl triacetate	Isobutyronitrile
Ethyl b-methylvalate	Glycine	Isocaproic acid
Ethyl butyrate	Glycolic acid	Isocapronitrile
Ethyl caproate	Glyoxal	Isomeric squalene
Ethyl formate	Glyoxylic acid	Isonicotin
Ethyl isovalerate	Guaiacol	Isoprene
Ethyl propionate	Guthion#	Isoprenoid polyolefines
Ethyl-1-indanone	Harmone	Isopropylpiperidine
Ethylamine	Hentriacontanyl hentriacontanoate	Isopropyl formate
Ethylbenzen	Heptanoic acid	Isopropylamine
Ethylene	Hexahydrofarnesylacetone	Isopropyltoluene
Ethylpyrazine	Hexylamine	Isoquinoline

Isovaleric acid	Malonic acid	Methylfuran
Isovaleraldehyde	Manganese*	Methylglyoxal
Isovaleronitrile	Megastigmaricone	Methylhydroquinone
Isovanillic acid	Menthol	Methylisoamylamine
Lactic acid	Metanicoine	Methylisopropylpyrazine
Lauric acid	Methacrolein	Methylpyrrocol
Lead*	Methacrylonitrile	Methylpyrrole-2-carbonitrile
Leucine	Methanethiol	Methylpyrroline, <i>N</i> -methylpyrroline
Levulinic acid	Methanol	Methylsuccinic acid
Levulinic acid	Methyl acetate	Methylsopropylamine
Limonene	Methyl acrylate	Methylpropylamine
Linoleic acid	Methyl amine	Myosmine
Linolenic acid	Methyl chloride	Myristic acid
<i>m</i> -Anisidine	Methyl formate	<i>N</i> -Carbimethoxyanabasine
<i>m</i> -Cresol	Methyl isocyanate	<i>N</i> -Carbomethoxynornicotine
<i>m</i> -Ethyltoluenece	Methyl naphthyl ketone	<i>N</i> -Methylanabasine
<i>m</i> -Hydrobenzoic acid	Methyl nitrite	<i>N</i> -Methylmyosmine
<i>m</i> -Hydroxyacetophenone	Methyl propionate	<i>N</i> -Nitrosonornicotine
<i>m</i> -Hydroxybenzaldehyde	Methyl thionitrile	<i>N</i> -(Furfuryl-2)pyrrole
<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	Methyl- <i>n</i> -butylamine	<i>N</i> -Alkylaminophenols
<i>m</i> -Methyl acetophenone	Methyl-pyrrole-2-carbonitrile	<i>n</i> -Amylamine
<i>m</i> -Methylstyrene	Methyl-sec-butylamine	<i>n</i> -Butylamine
<i>m</i> -Toluidine	Methylacetylene	<i>n</i> -Butylisobutylamine
<i>m</i> -Toluic acid	Methylamine	<i>n</i> -Ethylaniline
<i>m</i> -Tolunitrile	Methylbenzolalpyrene	<i>N</i> -Etylpyrrole
<i>m</i> -Xylene	Methylcarbazole	<i>n</i> -Hentracontane
Magnesium*	Methylchloride	<i>n</i> -Heptylamine
Malathion#	Methylchrysene	<i>n</i> -Hexylamine
Maleic hydrazide#	Methylcyanopyridine	<i>N</i> -Isoamylpyrrole
Malic acid	Methylethylamine	<i>N</i> -Isobutylbutylamine

<i>N</i> -Isobutylpyrrole	<i>N</i> -Phenyl-4-isopropyl-phenylamine	Nitromethane
<i>N</i> -Isopropylpropylamine	<i>N</i> -Phenyl- <i>b</i> -naphthylamine	Nitrous oxide
<i>N</i> -Isopropylpyrrole	<i>n</i> -Propylamine	NNK
<i>N</i> -Methyl-2-phenylethylamine	<i>n</i> -Propylisopropylamine	Nonanoic acid
<i>N</i> -Methyl- <i>b</i> -phenethylamine	Naphthacene	Norharmane
<i>N</i> -Methyl- <i>m</i> -ethylamine	Naphthalene	Nornicotine
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -ethylamine	Naphтол[2,3- <i>ab</i>]pyrene	Nornicotine
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -toluidine	Neochlorogenic acid	Norphylene
<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -ethylamine	Neophytadiene	<i>o</i> -Aminostibene
<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -toluidine	Neophytadiene dimers	<i>o</i> -Chloroaniline
<i>N</i> -Methyl-phenylenediamine	Nickel*	<i>o</i> -Cresol
<i>N</i> -Methylamine	Nicotelline	<i>o</i> -Ethyltoluenece
<i>N</i> -Methylbutylamine	Nicotinic acid	<i>o</i> -Hydroxyacetophenone
<i>N</i> -Methylcicotine	Nicotinamide	<i>o</i> -Methylstyrene
<i>N</i> -Methylmvosamine	Nicotine	<i>o</i> -Toluidine
<i>N</i> -Methylpyrrole	Nicotinonitrile	<i>o</i> -Tolunitrile
<i>N</i> -Methylpyrrolidine	Nicotyrine	<i>o</i> -Xylene
<i>N</i> - <i>n</i> -Amylpyrrole	Nitric acid	Octanoic acid
<i>N</i> - <i>n</i> -Butylpyrrole	Nitric oxide	Oleic acid
<i>N</i> - <i>n</i> -Propylpyrrole	Nitro-dihydroxybenzene	Ornithine
<i>N</i> -Nitrosodi- <i>n</i> -butylamine	Nitro-ethyl-dihydroxybenzene	Oxalic acid
<i>N</i> -Nitrosodi- <i>n</i> -propylamine	Nitro-ethylphenol	<i>p</i> -Coumaric acid
<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	Nitro-methyl-dihydroxybenzen	<i>p</i> -Cresol
<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	Nitro-methyl-ethylphenol	<i>p</i> -Ethyltoluenece
<i>N</i> -Nitrosoethylmethylamine	Nitro-methylnaphthol	<i>p</i> -Hydroxyacetophenone
<i>N</i> -Nitrosomethyl- <i>n</i> -butylamine	Nitro-methylphenol	<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde
<i>N</i> -Nitrosomornicotine	Nitrobenzene	<i>p</i> -Methyl acetophenone
<i>N</i> -Nitrosopiperidine	Nitroethane	<i>p</i> -Methylstyrene
<i>N</i> -Nitrosopyrrolidine	Nitrogen	<i>p</i> -Toluidine
<i>n</i> -Octylamine	Nitrogen dioxide	<i>p</i> -Toluic acid

<i>p</i> -Tolunitrile	Propylene glycol	sec-Butyl alcohol
<i>p</i> -Xylene	Protocatechuic acid	sec-Butylamine
Palmitic acid	Protocatechuic aldehyde	Serine
Palmitoleic acid	Purrole-2-carbonitrile	Sevin#
Palmitone	Pyrazine	Silicon*
Pentenylamine	Pyrene	Silicone
Perylene	Pyricoll	Sinapic acid
Phenanthrene	Pyridine	Sodium*
Phenol	Pyridine-3-aldehyde	Solanesenes
Phenyl acetic acid	Pyridol[2,3- <i>b</i>]indole	Solanesol
Phenylacetylene	Pyrocoll	Solanone
Phenylalanine	Pyrrrole	Sorbic acid
Phthalic acid	Pyrrrole-2-carbonitrile	Squalene
Phthalide	Pyrrrole-2-carbonitrile	Stearic acid
Phytadienes	Pyrrolidine	Steryl esters
Phytol	Pyrrrol[2,3- <i>b</i>]pyridine	Stigmasterol
Phytol esters	Pyruvic acid	Strontium*
Piperidine	Quinic acid <i>g</i> -lactone	Styrene
Piperidine	Quinoline	Succinic acid
Pivaldehyde	Quinoxaline	Syringic acid
Polonium*	Quinoxaline	Syringaldehyde
Porphyrin	Reductive acid	TDDE#
Potassium*	Resin	TDDEE#
Proline	Resorcinol	Telodrin#
Propene	Salicylaldehyde	tert-Butylisopropylamine
Propionic acid	Salicylic acid	Tetrahydrofuran
Propionaldehyde	Salicylic acid	Tetrahydrofuran
Propionitrile	Scopolein	Tetramethylamine
Propyl alcohol	Scopolin	Tetramethylpyrazine
Propylamine	sec-Amylamine	Thiocyanic acid

Thiocyanogen
Thiodan#
Thiophene
Threonine
Thymol
Titanium*
Tocopherols
Toluene
Tribenz[a,c,h]anthracene
Triethylene glycol
Trimethylamine
Trimethylindole
Trimethylpyrazine
Valeric acid
Valeraldehyde
Valeronitrile
Valeronitrile
Valine
Vanillic acid
Vanillin
Vinyl acetate
Vinyl Chloride
Vinylamine
Water
Zinc*

#は農薬, *は重金属

健康科学総合研究事業
分担 研究報告書

室内空気汚染に及ぼす喫煙の影響

分担研究者 松村年郎 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第一室長

実際の居住環境内で喫煙を行った際、燃焼生成物によって室内がどの程度汚染されるのか、モデルハウス（約 8 畳）を用いて実験を行った。具体的にはタバコの種類を変えながら喫煙実験を行い、タール含量の違いによる汚染実態の把握を行った。その結果、浮遊粒子状物質 (PM10) と二酸化炭素がビル管理法の基準を超えていた。換気扇を使用した場合は基準を満たしていた。また、喫煙時に多環芳香族炭化水素の Benzo(a)pyrene, Benzo(ghi)perylene 等の発癌性物質が検出された。

A. 研究目的

モデルハウスを用いて喫煙実験を行い、室内汚染に及ぼすタバコの種類及び換気の影響を明らかにすることを目的とした。

B. 研究方法

(1) 実験対象住宅

床面積 14m²(約 8 畳)、容積 33m³、換気回数は 0.5 回/hr のワンルームマンションをモデルハウスとして実験に用いた。

(2) 喫煙条件

第 1 日目から 3 日目までは自然換気の状態で行った。1 日 1 銘柄、タバコの種類を変えながら喫煙した。喫煙条件は一般的に考えられる条件を想定し、以下のような条件を設定した。実験は喫煙者 3 人に 1 時間に計 6 本(11:0-11:10 に 3 本、11:30-11:40 に 3 本)喫煙してもらった。

第 4 日目は換気扇稼働しながら喫煙実験を行った。喫煙はフィルターの先端約 1cm まで喫煙した。具体的には第 1 日目がタール 1mg(ニコチン 0.1mg)、第 2 日目がタール 6mg(ニコチン 0.5mg)、第 3 日目がタール 24mg(ニコチン 2.4mg)のタバコを喫煙した。第 4 日目は換気扇稼働しながらタ

ール 1mg(ニコチン 0.1mg)のタバコを喫煙した。

(3) 測定物質

一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、窒素酸化物(NO_x, NO, NO₂)、浮遊粒子状物質(Dust PM10)、浮遊粒子個数(Dust >5 μm, Dust <0.5 μm)、ホルムアルデヒド(HCHO)、多環芳香族炭化水素類(PAHs)。気象要素として温度、湿度を測定対象とした。

(4) 計測器

CO：定電位電解法、ガステック製、CMCD-10P 型、0-50ppm

CO₂：赤外線吸収法、ガステック製、CMCD-10P 型、0-5000ppm

NO_x：化学発光法、DKK 製、GLN-25 型、0-1ppm

浮遊粒子状物質 (PM10)：光散乱法、AP-635 型、0.001-10mg/m³

浮遊粒子個数：レーザーダイオード法、Biotest 社、APC-1000 型、0-10⁶ 個

HCHO：テープ光電光度法、理研計器製、FP-250FL 型、0-1ppm

温度、湿度：半導体センサー法

以上は自動計測器である。

PAHs：ロシ捕集溶媒抽出-HPLC 法

換気回数：CO₂減衰法

(5) サンプルング

試料空気のサンプルングは部屋の中央、床上約 1.2m 地点にサンプルングポイントを設けた。

(6) サンプルング時間

自動計測器は原則として 24 時間連続測定、多環芳香族炭化水素類は 11 時から 16 時まで 5 時間サンプルングした。非喫煙時は 17 時から翌朝の 10 時まで 17 時間サンプルングした。

(7) 測定値の集計

自動計測器によって得られる測定値は 1 時間平均値に整理した。ここで、11-12 時に得られた 1 時間平均値は 11 時の測定値と言う表示にした。

C：研究結果

表 1 に測定期間中の各汚染物質の 1 時間値、表 2 に PAHs 類の測定結果の概要を示した。CO₂ 及び Dust (PM10) の最高値は 1632ppm 及び 3635 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ でビル管理法の基準 (CO₂ 1000ppm, PM10 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えていた。一方、NO₂ (大気環境基準 0.06ppm) 及び CO (ビル管理法基準 10ppm) は基準以下であった。HCHO は最高値で 0.212ppm、非喫煙時の平均値で 0.178ppm を示したことからこの部屋の場合、喫煙よりも建物それ自体からの放散量が高いものと思われる。また、Dust 濃度、特に、Dust (<0.5 μm) の微細粒子は喫煙時に約 24 万個と高い値を示していた。

表 1 より単純に自然換気時と換気扇使用時の汚染物質濃度を比較すると、換気扇使用時は各物質とも減少 (34-99%) しており換気扇の使用効果は大きい。

一方、PAHs 濃度は喫煙時に高く、Benzo (ghi) perylene が 5.5ng/m³、Benzo (a) pyrene が 3.2ng/m³、Benz (a) anthracene が 2.1ng/m³

で他の PAHs に比較し高い値を示していた。バックグラウンドは各物質とも微量ではあるが検出 (0.02-0.28ng/m³ の範囲) されていた。

タバコの種類別 (銘柄別) 喫煙実験の結果を図 1-図 11 に示した。測定期間中の温度は 27-32 °C、湿度は 50%程度であった。CO₂ 濃度はタール 1mg (ニコチン 0.1mg)、NO は各銘柄とも高かった。NO₂ は喫煙時に濃度が上がらず (発生しない)、むしろ換気扇稼働時に濃度が高く、換気扇を使用することにより外気の影響を受けたものと思われる。この原因としては実験住宅の近くに高速道路が走っており、大気中の NO₂ 濃度が高かったものと思われる。

CO、Dust (PM10) 及び Dust (<0.5 μm) については共にタール 24mg (ニコチン 2.4mg) の時にそれぞれ濃度が高い傾向を示していた。

D：考察

約 8 畳のワンルームマンション内で喫煙者 3 人が 1 時間に計 6 本喫煙、ごくありふれた条件下で喫煙実験を行った。その結果、CO₂ と浮遊粒子状物質 (PM10) がビル管理法の基準 (CO₂ 1000ppm, Dust 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えており、CO (ビル管理法 10ppm) や NO₂ (大気環境基準 0.06ppm) は基準以下であった。また、Dust (PM10) の経時変化をみると、自然換気の場合、実験開始後 5 時間経過してもビル管理法の基準 (どの銘柄を喫煙しても) を超えていた。一方、換気扇稼働の場合は 1 時間後に 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下にまで低下し基準を満たしていた。このことから、約 8 畳の部屋で 1 時間に 6 本程度の喫煙では Dust (PM10) についてのみ注意が必要と思われる。その低減対策としてはキッチンに設置してある換気扇を 1 時間程度稼働すれば Dust (PM10) についても基準を満たすことが判った。

喫煙時における NO₂/NO_x 比をみると、
タール 1mg 喫煙時は平均(11-15 時)で
16.4%, タール 6mg 時で 36.3%, タール
24mg 時で 13.4%, 3 者平均で 22%を示し、
大気中の NO₂/NO_x 比に比較し低く、喫煙
時は NO₂ の発生量が低いことを示してい
る。因みに大気中の NO₂/NO_x 比は東京都
内霞ヶ関の自動車排出局で 45%程度を示
している。なお、換気扇稼働時(タール 1mg
喫煙時)は外気が室内に導入されるので
NO₂/NO_x 比は 38.2%と高くなっている。

これは前述したように実験住宅の近くに高
速道路があり、大気中の NO₂ が高かった
ものと思われる。

PAHs 濃度は図 11 に示したようにター
ル 6mg, タール 24mg のタバコ喫煙時に高
い傾向を示し、特に、BghiP はタール 6mg
の時に 5.5ng/m³を示していた。また、換気
扇稼働時が他に比較し高い傾向を示してい
た。原因は明確でないが大気汚染の室内侵
入とも考えられる。

次に、喫煙時における各汚染物質の経時
変化について考察する。

11 時に喫煙を開始し、自然換気で 16 時
まで放置した時、すなわち、5 時間後に各
物質がどの程度減少するのか、タール 24mg
のタバコ喫煙時について検討した。その結
果、CO は 62%, CO₂ は 47%, NO は 70%,
NO₂ は 0%, Dust(<0.5 μ m) は 99%, Dust(>5
μ m) は 50%, Dust(PM10) は 92%, HCHO
は 0%であった。HCHO の場合、建材等か
らの HCHO 放散量と自然換気によって排
出される HCHO 量が平衡状態になり、事
実上、自然換気による減少が起きていない
ことになる。

次に、換気扇使用時の低減効果(換気扇
稼働 1 時間後の減少率、同一銘柄(タール
1mg)の喫煙時比較)について検討した。そ
の結果、以下のような結果が得られた。

(1) 温度は 2-3 °C 低下。

(2) 湿度は影響は認められなかった。

(3) CO は 50%減少。

(4) CO₂ は 64%減少。

(5) NO は 45%減少。

(6) NO₂ は 70%増加。

(7) Dust(<0.5 μ m) は 40%減少。

(8) Dust(>5 μ m) は 64%減少。

(9) Dust(PM10) は 97%減少。

(10) HCHO は 70%

E: 結論

(I) 約 8 畳のワンルームマンション(換気回
数 0.5 回/hr)でタール含量の多いタバコ
(24mg)を 1 時間に 6 本喫煙した場合、Dust
(PM10)がビル管理法の基準(150 μ g/m³)
の 20 倍以上の高濃度を示したが、CO や
NO₂ 濃度はビル管理法や大気環境基準以下
であり、6 本/hr 程度の喫煙では Dust
(PM10)以外はそれほど問題となる濃度で
はなかった。

一方、PAHs についてみると、BaP が
3.2ng/m³, BghiP が 3ng/m³, BaA が 2.1ng/m³
が検出されており、大気環境濃度よりは
若干高い傾向を示していた。

(2) 換気扇の低減効果は大きく、喫煙後 1
時間で Dust(PM10)濃度は 95%以上減少し
た。その他、CO, CO₂, NO, Dust(>5 μ m),
Dust(<0.5 μ m)等についても 40-70%程度
の低減効果が認められた。但し、NO₂ は喫
煙によって殆ど発生しないので、むしろ換
気扇を稼働することにより外気が室内に取
り込まれ外気汚染の影響(外気 NO₂ 濃度
が高い場合)を受けて室内濃度が上昇する
ことが判明した。

F: 研究発表

1. 学会発表

日本薬学会 120 年会発表予定

表1 喫煙時及び非喫煙時における各汚染物質及び環境条件の測定結果

試料採取日	測定物質	1時間値		平均
		最低	最高	
1999.6.22 ∫ 1999.6.24 (喫煙) ^{3*} (自然換気)	CO (ppm)	2.4	7.2	4.0
	CO ₂ (ppm)	578	1632	1052
	HCHO (ppm)	0.159	0.212	0.190
	NO (ppm)	0.015	0.111	0.070
	NO ₂ (ppm)	0.006	0.023	0.013
	Dust (μg/m ³) ^{1*}	105	3635	870.3
	Dust (<0.5 μm) ^{2*}	31360	240500	141842
	Dust (>5 μm)	1	24658	1893
	湿度 (%)	47	49	48.2
温度 (°C)	30.2	31.0	30.5	
1999.6.25 喫煙) ^{4*} (換気扇稼働)	CO (ppm)	1.8	3.2	2.2
	CO ₂ (ppm)	433	535	473
	HCHO (ppm)	0.051	0.094	0.068
	NO (ppm)	0.032	0.065	0.046
	NO ₂ (ppm)	0.024	0.031	0.028
	Dust (μg/m ³) ^{1*}	26	367	95
	Dust (<0.5 μm) ^{2*}	12315	132317	44414
	Dust (>5 μm)	2	13	6
	湿度 (%)	47	50	48.4
温度 (°C)	27	30	27.9	
1999.6.21 (非喫煙) (自然換気)	CO (ppm)	0.9	1.2	1.0
	CO ₂ (ppm)	450	462	455
	HCHO (ppm)	0.154	0.178	0.162
	NO (ppm)	0.006	0.030	0.024
	NO ₂ (ppm)	0.003	0.028	0.012
	Dust (μg/m ³) ^{1*}	5	21	11
	Dust (<0.5 μm) ^{2*}	9876	10608	9902
	Dust (>5 μm)	2	3	2
	湿度 (%)	46	51	49
温度 (°C)	28	31	29.4	

測定値：1時間平均値

1* : PM10

2* : 粒子個数濃度：個/L

3* : 3 銘柄喫煙時 (タール 1mg, ニコチン 0.1mg, タール 6mg, ニコチン 0.5mg, タール 24mg, ニコチン 0.1mg)

4* : 1 銘柄喫煙時 (タール 1mg, ニコチン 0.1mg)

表2 喫煙時及び非喫煙時における多環芳香族炭化水素
濃度の測定結果

単位：ng/m³

換気の種類	実験日	タバコの種類	BaA	BkF	BaP	dBahA	BbC	BghiP	dBaeP
自然換気 (喫煙)	6月22日	タール 1mg ニコチン 0.1mg							
	6月23日	タール 6mg ニコチン 0.5mg	0.25	0.68	2.96	0.24	0.61	5.46	0.30
	6月24日	タール 24mg ニコチン 2.4mg	2.11	0.71	3.18	0.23	0.69	3.0	
換気扇 (喫煙)	6月25日	タール 1mg ニコチン 0.1mg	0.34	0.54	1.26	0.14	0.22	1.87	
自然換気 (非喫煙)	6月21日	なし	0.03	0.08	0.15	0.03	0.02	0.28	
	6月22日								

試料採取は Low volume air sampler で 20L/min でサンプリング

喫煙時の試料採取時間：11-16時(5時間)

非喫煙時の試料採取時間：17-10時(17時間)

BaA : Benz(a)anthracene BkF : Benzo(k)fluoranthene

BaP : Benzo(a)pyrene dBahA : Dibenzo(a,h)anthracene

BbC : Benzo(b)chrysene BghiP : Benzo(ghi)perylene

dBaeP : Dibenzo(a,e)pyrene

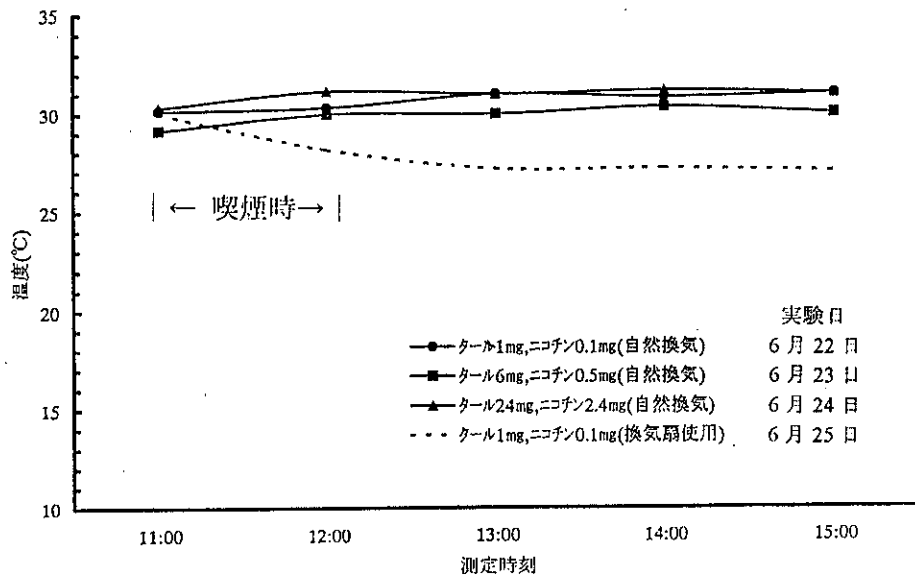


図1 室内温度の経時変化

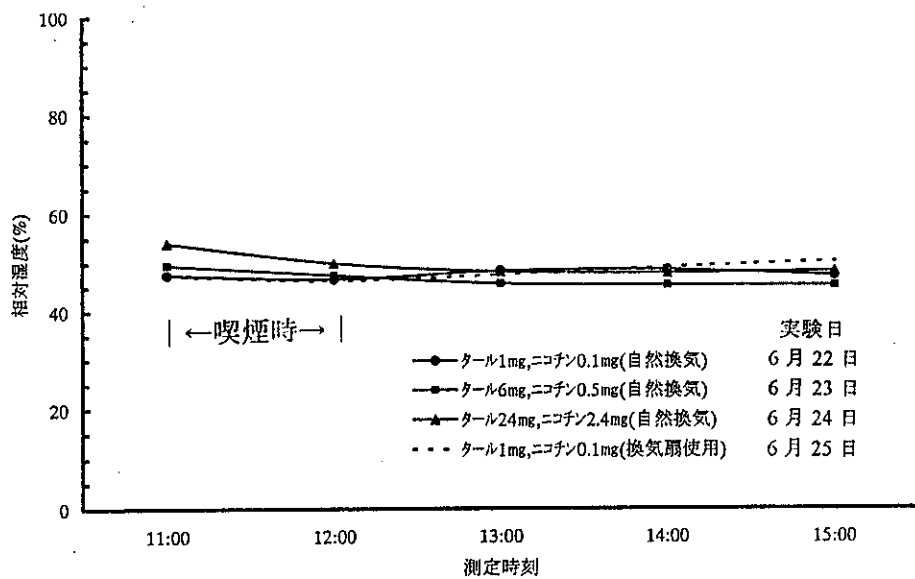


図2 室内湿度の経時変化

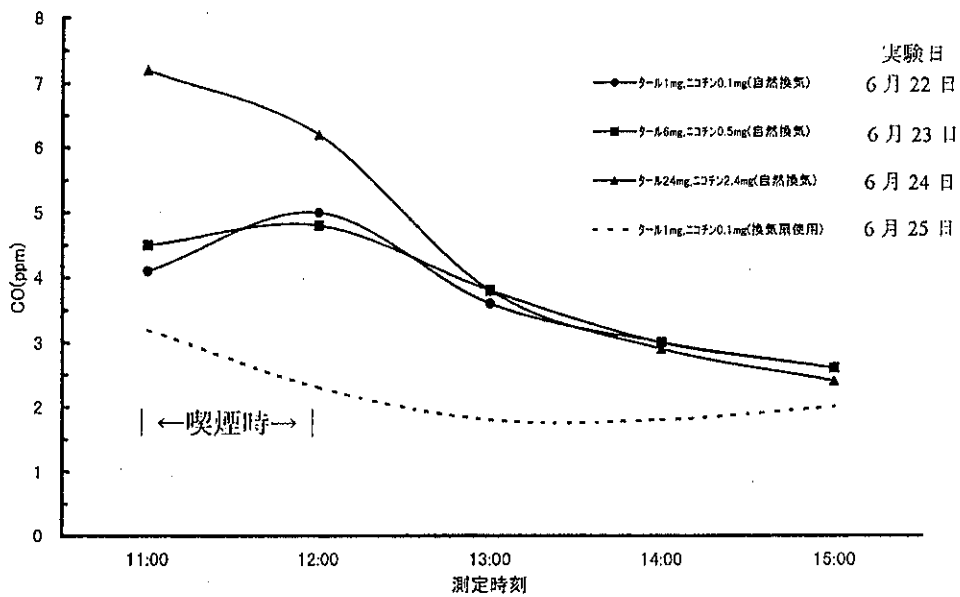


図3 一酸化炭素濃度の経時変化

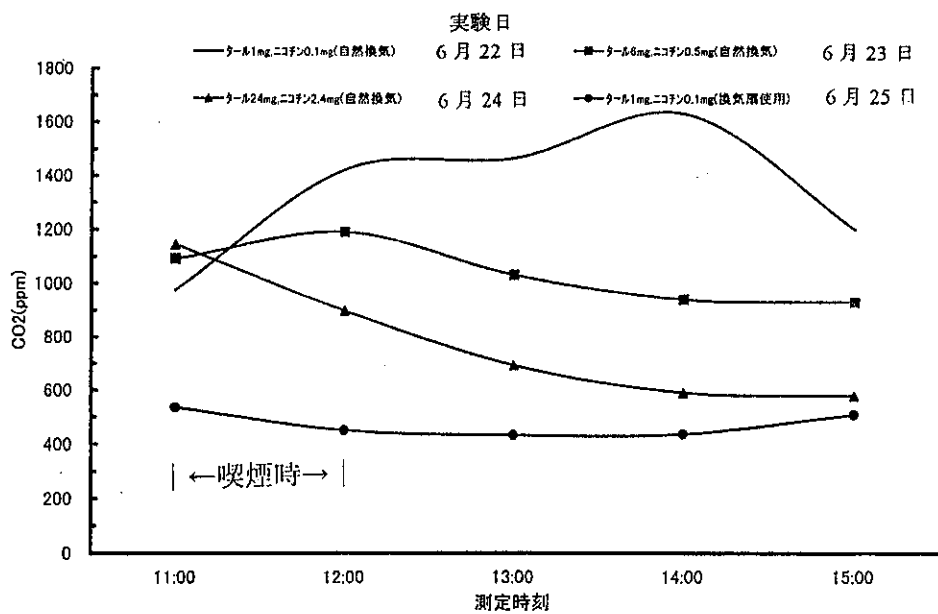


図4 二酸化炭素濃度の経時変化

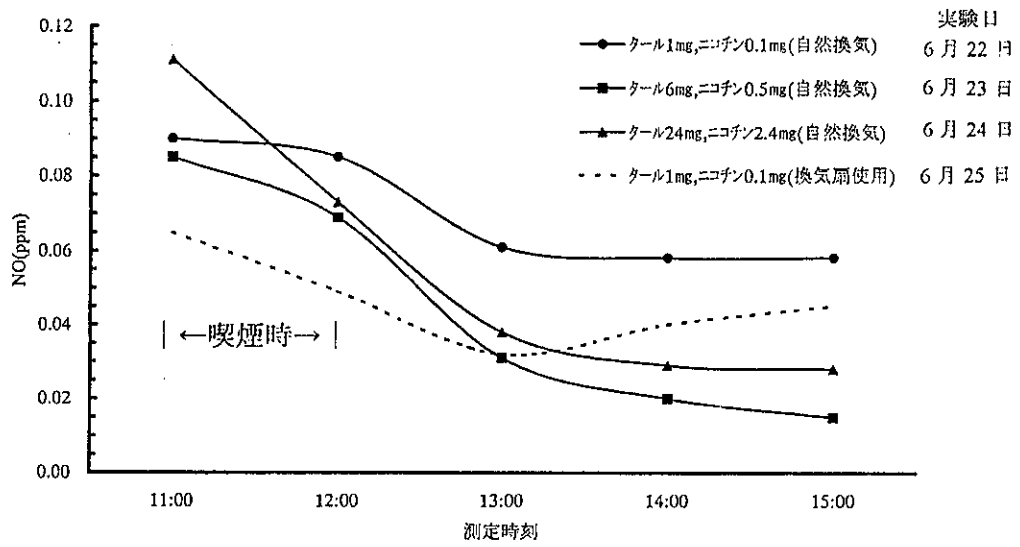


図5 一酸化窒素濃度の経時変化

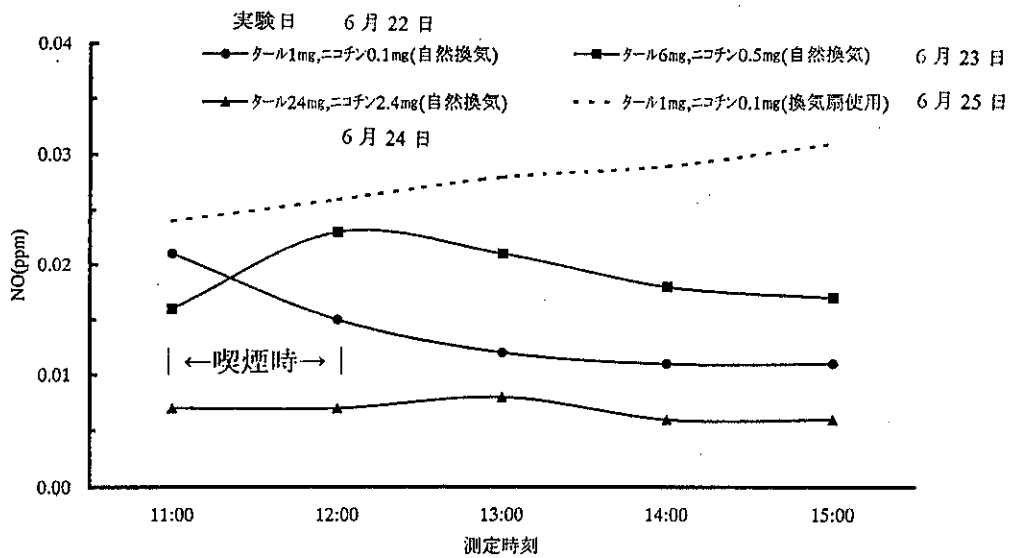


図6 二酸化窒素濃度の経時変化

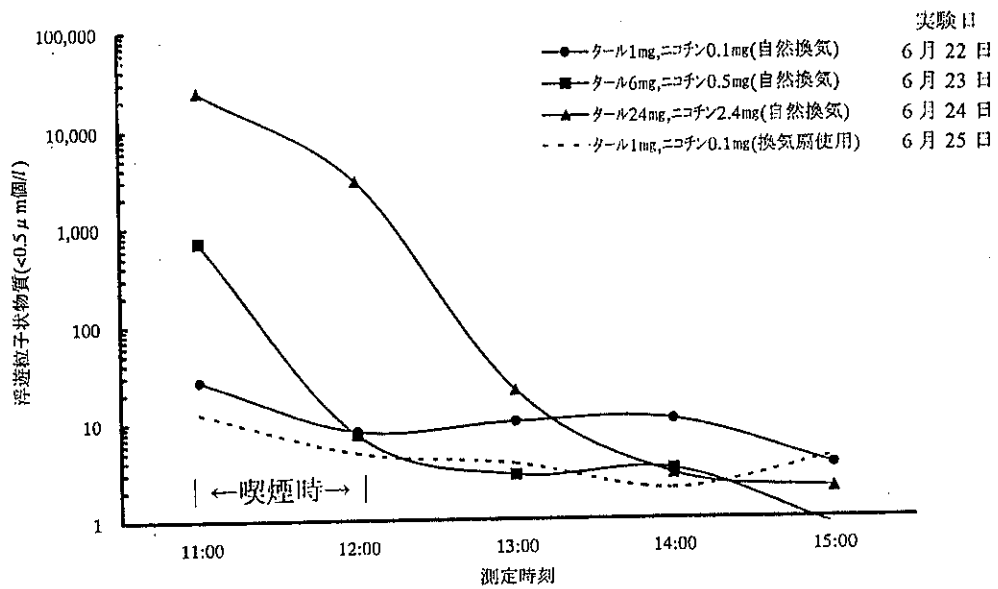


図7 浮遊粒子個数濃度 (<math><0.5 \mu m</math>) の経時変化

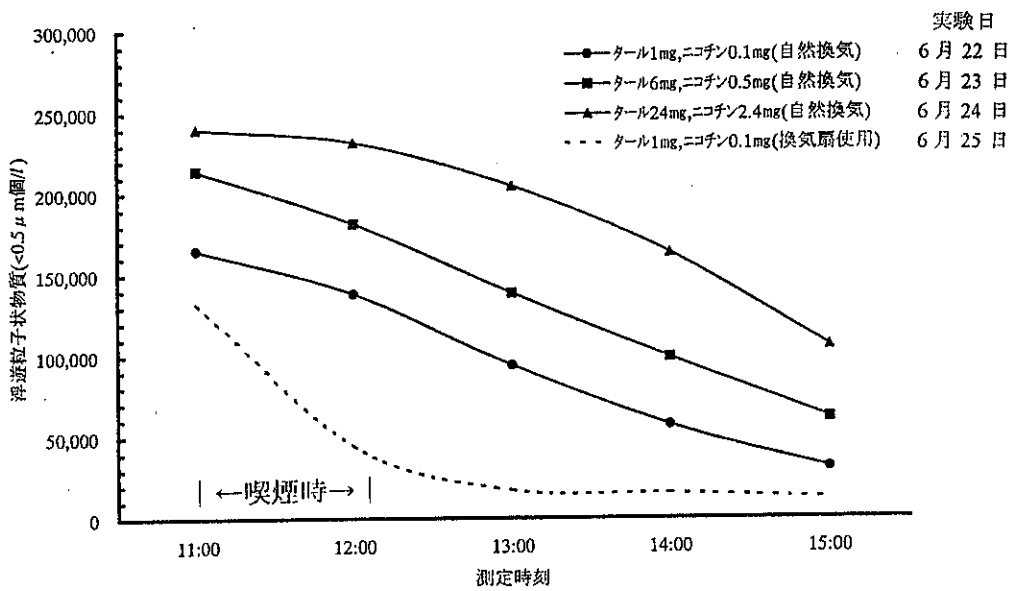


図8 浮遊粒子個数濃度 (>5 μm) の経時変化

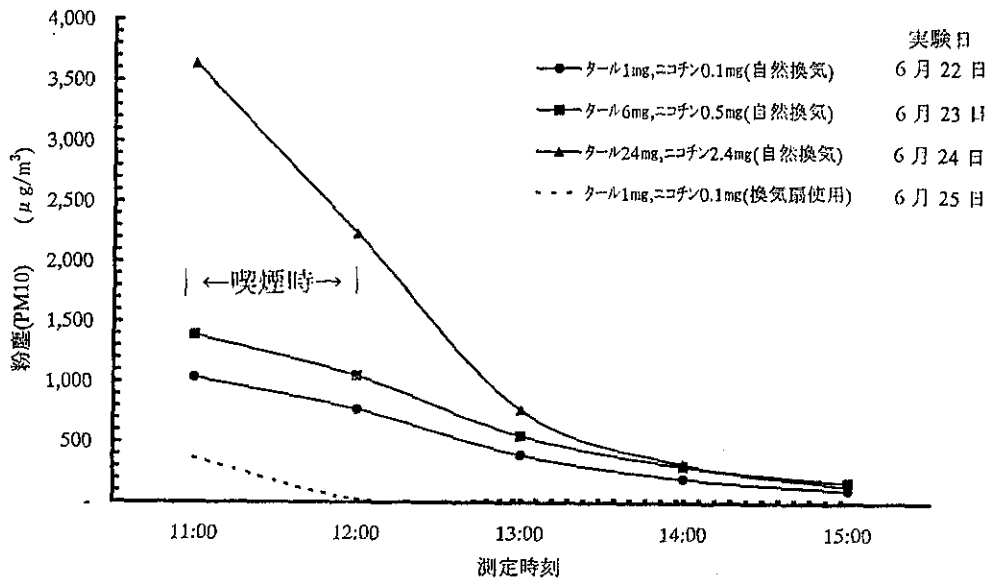


図9 浮遊粒子状物質 (PM10)濃度の経時変化

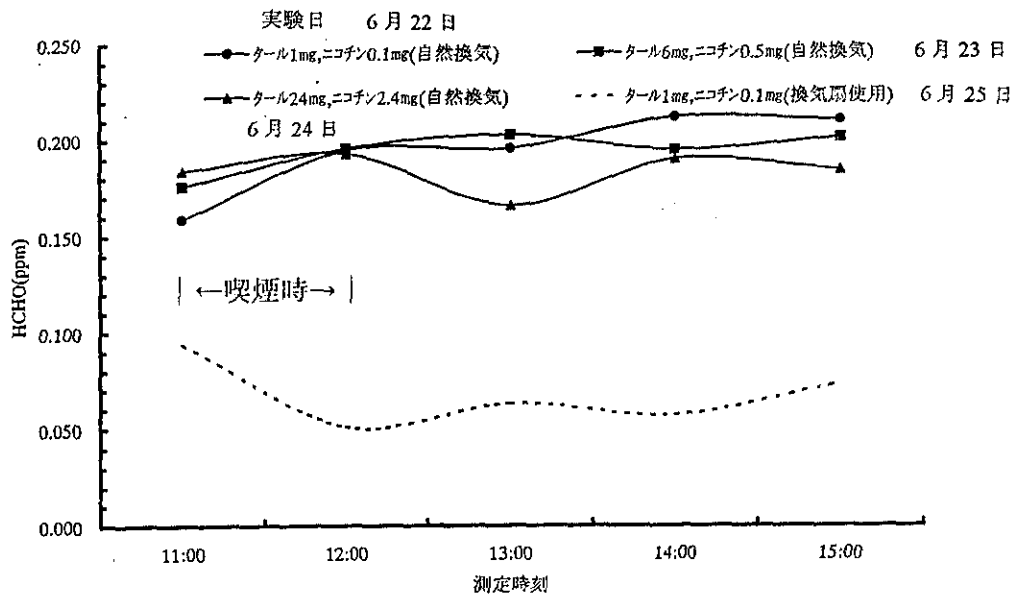


図10 ホルムアルデヒド濃度の経時変化

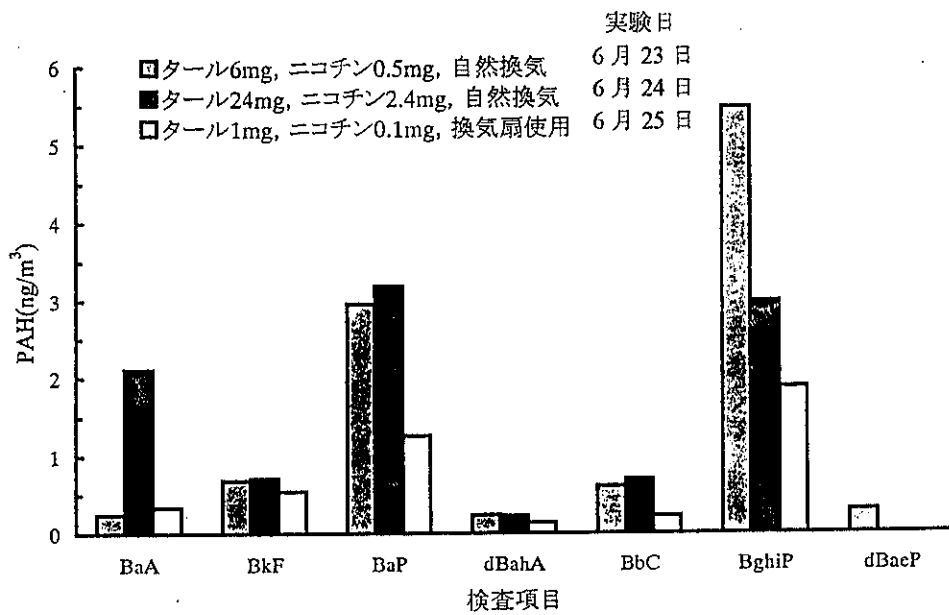


図 1 1 喫煙時における多環芳香族炭化水素濃度の測定結果

試料採取は Low volume air sampler で 20 l/min でサンプリング
 喫煙時の試料採取時間：11-16 時 (5 時間)

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| BaA : Benz (a) anthracene | BkF : Benzo (k) fluoranthene |
| BaP : Benzo (a) pyrene | dBahA : Dibenz (a,h) anthracene |
| BbC : Benzo (b) chrysene | BghiP : Benzo (ghi) perylene |
| dBaeP : Dibenzo (a,e) pyrene | |

たばこ含有物質による健康増進に及ぼす影響に関する研究

たばこの葉の添加物の分析

分担研究者 山田 隆 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部部長

協力研究者 杉本直樹 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部研究員

米谷民雄 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部室長

研究要旨 たばこの煙中の化学成分について検討するための基礎的研究として、市販たばこの葉の成分及び添加物について検討した。低・中極性成分については、GC/MS により分析し、1999 年までに公表された情報及び NIST ライブラリ検索を行い、主成分のニコチンを含め 23 種の化合物を同定した。また、高極性成分については、各種クロマトグラフィー及び分取 HPLC により各化合物を単離し、その構造を NMR により同定した。

A. 研究目的

近年、女性の喫煙者の増加や喫煙の初心年齢の低下などたばこに対する消費、または、認識の変化が見られる。長期間にわたって喫煙することが、健康に有害であることは多く報告されているが、喫煙をしない人においても、いわゆる着火端から立ち昇る煙である副流煙による健康被害を懸念されている。このような背景より、たばこの害に対して社会的に関心を持たれ、特にたばこの煙中の化学成分に対する関心が高まっている。

一方、喫煙者においては、最近の健康志向を背景に低ニコチン・低タールたばこへと移行している。しかし、低ニコチン・低タールたばこは、本来の香りと喫味が乏しいこともあり、香味を付加する目的として多彩な香料を添加することが一般的になりつつある。実際、たばこには、主成分であるニコチン以外にも数百種類の香料が添加され、市販製品によって異なっている。しかしながら、各製品への添加物の添加量、及びその種類については、明確に公開されていない。

たばこの煙中に存在の確認された化学成分の総数は約 2,000 であり、未同定の微量成分を含めると、数万にのぼるものと推定される。これは、

糖、アミノ酸、セルロース、リグニン等の不揮発性物質の熱分解生成物が煙に移行するためであると考えられる。さらに、最近では、前記したように香料としての添加物が、熱分解あるいは熱反応によって化学構造が変換され、煙中にどのような化合物で存在するのか検討されておらず、この点からもたばこの煙の成分組成の非常に複雑化していると考えられる。

実際に、我々は、昨年度の報告において、市販たばこの主流煙の分析をガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS) によって行い、たばこ煙中に既に報告されている化学成分として 106 種類、また、現時点までに報告されていない化学成分として、165 種類の化合物を検出した。しかしながら、検出された化合物は、すべて NIST パブリックライブラリを用いて推定された化合物であり、確実な同定までは至らなかった。

そこで今年度では、たばこの煙中の化学成分を同定するための基礎的研究として、燃焼前のたばこの葉の成分組成、すなわち、熱分解及び熱合成前の主要成分の組成を可能な限り明確にする目的で、市販たばこの葉の成分組成を GC/MS を用いて分析する方法を開発すると共に、実際に主

要成分あるいは微量成分を単離し、その構造を検討した。

B. 研究方法

1) 実験材料及び装置

日本製たばこ(商品名:ピース)は、市場より購入した(1999.5.10)ものを用いた。

薄層クロマトグラフィー (TLC) は、順層として Silica gel 60 F254 Art. 1.05715 (20 x 20 cm, Merck), 逆層として HPTLC RP-18WF254s Art.13124 (10 x 10 cm, Merck) を用いた。TLC 上のスポットは、UV 検出器 (254, 365 nm), 10% 硫酸噴霧後の加熱呈色により検出した。オープンカラムの担体としては、Silica gel 60: 70-230 mesh Art. 1.07734 (Merck), Chromatorex ODS: 200-350 mesh Pro. No. DM2035MT (Fuji Silysia Chemical LTD.), Diaion HP-20 (日本錬水) を用いた。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC) には、以下のシステムを用いた。Shimadzu LC-10Avp system (島津製作所製, ポンプ: LC-6A x2, システムコントローラー: SCL-6A, 紫外可視検出器: SPD-6AV, カラムオープン: CTO-6A, オートインジェクター: SIL-6A) に、紫外可視多波長検出器 (PDA) として、SPD-M10Avp を、インテグレーターとして Class-VP ソフトウェア (島津製作所製) を接続したものを用いた。

核磁気共鳴スペクトル (NMR) の測定には、JEOL alpha-500 (JEOL) を用いて測定した。また、homonuclear shift correlation spectroscopy (COSY), heteronuclear multiple-quantum coherence (HMQC) 及び heteronuclear multiple bonds correlation (HMBC) には磁場勾配システムを用いた。NMR のケミカルシフト値は、TMS (tetramethylsilane) を内部標準とし、 δ 値を ppm 単位で表した。結合定数 (J) は、Hz 単位で表し、シグナルの多重度の記載は次の記号で表した。s: singlet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet, br: broad.

GC/MS には、Shimadzu GCMS-5050A system (島津製作所製ガスクロマトグラフ: GC-17A), イン

テグレーター及びデータ解析システムとして Class-5000 ソフトウェア (島津製作所製) を接続したのを用い、以下の条件で分析した。また、単離した化合物の質量分析(EI-MS)は、同システムに直接導入して行った。

GC conditions; column: DB-5 (0.25 mm i.d x 25 m), inj. temp.: 200°C, column temp.: 50°C (3 min) \rightarrow (2.5°C/min) \rightarrow 300°C (37 min), carrier gas: He 2.5 ml/min, detect. temp.: 300°C, ionization voltage, 70 eV: acceleration voltage, 1.2 kV.

2) 抽出および分離

たばこの葉 156g を hexane, CHCl_3 , AcOEt, acetone, MeOH, H_2O (各 500 ml) で順次室温で冷浸し、溶媒を留去して hexane ext. (3.4g), CHCl_3 ext. (5.5g), AcOEt ext. (1.9g), acetone ext. (0.9g), MeOH ext. (28.0g), H_2O ext. (23.1g) を得た。Hexane ext. をシリカゲルカラムクロマト (hexane:AcOEt) に付し、化合物 **I** を得た。また、 H_2O ext. は、更に BuOH 及び H_2O で分配し、溶媒を留去して BuOH ext. (3.0g) を得た。BuOH ext. を HP-20 及び ODS を担体とするカラムに付し、分画を繰り返し化合物 **II** を得た。また、MeOH ext. は、Prep. HPLC に付し、化合物 **III**, **IV** を得た。

Compound **I** (peak 8); neophytadiene: colorless oil, EIMS m/z 123(18), 109(14), 97(21), 96(14), 95(46), 83(29), 82(49), 81(28), 71(25), 69(43), 68(75), 67(40), 57(67), 56(20), 55(58), 53(14), 43(100). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl) δ : 0.87(12H), 1.25(10H), 1.33(1H, m), 1.35(3H, m), 4.99(1H, s), 2.17(1H, br t, $J = 9.2$ Hz), 5.00(1H, s), 5.04(1H, d, $J = 10.8$ Hz), 5.22(1H, d, $J = 17.0$ Hz), 6.36(1H, dd, $J = 10.8, 17.0$ Hz)

Compound **II**; caffeic acid: colorless powder, mp 190°C(dec.), EIMS m/z 136(M-CO_2^+ , 100), 110(15), 107(11), 90(21), 89(45), 79(16), 77(18), 63(20), 53(16). $^1\text{H-NMR}$ (methanol- d_4) δ : 6.29(1H, d, $J = 16.0$ Hz), 6.84(1H, d, $J = 7.5$ Hz), 6.99(1H, d, $J = 7.5$ Hz), 7.10(1H, br s), 7.58(1H, d, $J = 16.0$ Hz).

Compound **III**; scopolin (scopoletin 7-*O*- β -glucoside): yellowish plates, $^1\text{H-NMR}$ (methanol-

d_4) δ : 3.40(1H, t, $J = 8.7$ Hz), 3.49(1H, t, $J = 8.8$ Hz), 3.52(1H, m), 3.54(1H, t, $J = 8.3$ Hz), 3.69(1H, dd, $J = 5.8, 12.2$ Hz), 3.90(1H, dd, $J = 1.2, 12.2$ Hz), 3.91(3H, s), 5.06(1H, d, $J = 7.7$ Hz), 6.30(1H, d, $J = 9.4$ Hz), 7.18(1H, s), 7.21(1H, s), 7.89(1H, d, $J = 9.4$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (methanol- d_4) δ : 57.0, 62.4, 71.2, 74.7, 77.8, 78.4, 102.0, 105.2, 110.8, 114.5, 114.5, 145.6, 148.2, 150.6, 151.7, 163.5.

Compound **IV**; rutin (quercetin-3-*O*- β -rutinoside): yellowish powder, mp 195°C(dec.), $^1\text{H-NMR}$ (methanol- d_4) δ : 1.02(3H, d, $J = 6.1$ Hz), 3.17(1H, t, $J = 8.3$ Hz), 3.18(1H, dd, $J = 3.4, 8.5$ Hz), 3.21(1H, m), 3.29(1H, dd, $J = 4.3, 12.5$ Hz), 3.32(1H, t, $J = 8.3$ Hz), 3.35(1H, m), 3.38(1H, t, $J = 8.0$ Hz), 3.44(1H, dd, $J = 3.4, 9.5$ Hz), 3.53(1H, dd, $J = 1.5, 3.4$ Hz), 3.71(1H, dd, $J = 2.0, 12.5$ Hz), 4.42(1H, d, $J = 1.5$ Hz), 5.01(1H, d, $J = 7.6$ Hz), 6.11(1H, $J = 2.1$ Hz), 6.30(1H, d, $J = 2.1$ Hz), 6.78(1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.53(1H, dd, $J = 2.1, 8.5$ Hz), 7.57(1H, d, $J = 2.1$ Hz).

C. 研究結果及び考察

市販たばこ(ピース)の葉を hexane, CHCl_3 , AcOEt, acetone, MeOH 及び H_2O で順次抽出し, hexane, CHCl_3 , AcOEt 及び acetone 抽出物について GC/MS によって検討した. その結果, 得られた GC/MS クロマトグラムは, 良好な分離を示し, 多数のピークが検出された(Fig. 1). 各ピークについて, NIST パブリックライブラリ (NIST62, NIST12)を用い, 類似度約 85 以上を検索し, 更に, それぞれのマスフラグメントスペクトルより確認した. Hexane ext. は, nicotine(2)をはじめ, 多数のピークが観察され, isomenthol (1), vanillin (4) の香料成分, 及び nicotin *N*'-oxide (5), cotinine (7) の含窒素化合物, carotenoide 分解物(6)等が検出された. また, 長鎖カルボン酸(9), エステル(10, 11), 長鎖炭化水素類(12~17)などが検出され, また, nicotine (2)の次に含有量の高いピーク 8 についてはシリカゲルクロマトに付し, 精製してその構造

シリカゲルクロマトに付し, 精製してその構造について NMR により検討した. その結果, たばこ特有のジテルペン炭化水素 neophentadiene (**I:8**)と確定した. これは, 喫煙時に高率で煙中に移行することが知られている. 次に, CHCl_3 ext. からは, nicotine (2) と neophentadiene (8)の他に微量の scopoletin (18)及び vitamin E (19)が検出された. また, AcOEt ext. 及び acetone ext. からは, glycerol (20), isopropylidene glycol (23)等の香料の保留性, 保湿効果の促進を目的としてたばこ製品に加えられたと考えられる化合物を検出した.

また, 高極性成分として, MeOH ext. を UV 210, 254, 280 nm を検出波長とした分取 HPLC に付し分画を繰り返し, 化合物 **III**, **IV** を得た. 化合物 **III** は, 各種 NMR により, scopoletin を aglycone とする配糖体の scopolin (scopoletin 7-*O*- β -glucoside)と同定し, 化合物 **IV** は, flavonol 配糖体の rutin (quercetin-3-*O*- β -rutinoside)と同定した. また, H_2O ext. については, BuOH 及び H_2O で分配し, BuOH ext. より caffeic acid (**II**)を得た.

D. 結論

GC/MS により, 市販たばこの葉の低~中極性成分として合計 23 種の化合物を同定した. これらは, 比較的揮発性が高く, 喫煙時にはその殆どが, 熱分解や熱合成されることなくそのままの形で煙中に含有されると考えられる. Novotny らは, たばこの煙中の中性化合物について GC/MS で分析を行っているが, 我々が得た GC クロマトグラムは, 彼らの得たものとほぼ同様のパターンを示し, このことから, 低~中極性成分は, 喫煙時に煙中に速やかに移行することが示唆される.

また, 低~中極性成分が含有される hexane ext., CHCl_3 ext., AcOEt ext., acetone ext. の和が 11.7g であるのに対して, 高極性成分が含有される MeOH ext., H_2O ext. の和は, 51.3g と 5 倍近く多いことから, たばこの葉は非常に多くの高極性化合物から構成されていることが予想され, たばこの煙中には, これらが熱分解あるいは熱合成さ

煙中には、これらが熱分解あるいは熱合成されて生成した化合物も多く含有されと考えられる。従って、高極性成分として今回 2 種の配糖体を含む 3 種の化合物を同定したが、今後更にたばこの葉の高極性成分を単離・精製し、NMR 等により構造決定を行わなければならない。今後、以上の点について検討を行う予定である。

E. 研究発表

- 1) 尹 永淑, 杉本 直樹, 関田 節子, 佐竹 元吉, 米谷 民雄, 山田 隆, 日本薬学会第 120 年会, 岐阜, 2000 年 3 月, 講演要旨集 4p.173.
- 2) 杉本 直樹, 尹 永淑, 関田 節子, 佐竹 元吉, 米谷 民雄, 山田 隆, 日本薬学会第 120 年会, 岐阜, 2000 年 3 月, 講演要旨集 4p.173.