

201134030A

厚生労働科学研究費補助金

健康安全・危機管理対策総合研究事業

シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための  
室内環境の実態調査と改善対策に関する研究

H23-健危-一般-010

平成 23 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 櫻田 尚樹

平成 24 年 (2012) 3 月

## 目 次

I. 総括研究報告	
シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と 改善対策に関する研究	----- 1
榊田尚樹	
II. 分担研究報告	
1. 空気中のオゾンとカルボニル化合物測定用拡散サンプラーDSD-BPE/DNPH の開 発	----- 7
内山茂久・稲葉洋平・榊田尚樹	
2. 空気中のアンモニア測定用拡散サンプラーDSD-NH <sub>3</sub> の開発	----- 13
内山茂久・稲葉洋平・榊田尚樹	
3. 小型チャンバーを用いる木材表面から放散する化学物質の分析	----- 18
内山茂久・稲葉洋平・榊田尚樹	
4. 化学物質に高感受性を示す人の分布の経年変化の評価	----- 24
内山巖雄	
5. 室内環境中微量化学物質による人の健康影響に関する分子疫学研究	----- 44
加藤貴彦・嵐谷奎一	
6. 室内環境を改善するための建築学的な対処法の検討	----- 57
大澤元毅	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	----- 61
IV. 研究成果の刊行物・別刷	----- 62

# I. 総括研究報告



厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）

総括研究報告書

シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と  
改善対策に関する研究

研究代表者 櫻田 尚樹 国立保健医療科学院

研究要旨

シックハウス症候群の発症予防のため、産官学連携による各種対応がなされてきたなか、全国規模での室内空気質の疫学的な実態調査を実施するために、ポンプ、電源等を必要としない各種拡散サンプラーを開発し、一次汚染物質と二次汚染物質の動態を含めた幅広い対象の調査手法を開発した。本年度研究においては、オゾンとカルボニル化合物を同時測定することができる拡散サンプラーおよびアンモニア等塩基性ガスを測定するための拡散サンプラーを開発した。これらのサンプラーに加え、これまでに開発してきた揮発性有機化合物用および酸性ガス用拡散サンプラーを計 1,312 個用い、164 家屋において室内外の化学物質濃度の実態調査を開始した。また、QEESI 調査票を用い WEB 調査を実施し化学物質に高感受性を示す人の割合の経年変化を検討した。7,245 名の参加によるインターネット調査の結果、Miller らの設定したカットオフ値を超過し化学物質に対して感受性が高いと考えられる人の割合は 4.4%であった。これらの背景については今後詳細調査を予定している。さらに個人の感受性要因を検討するために 1,084 名を対象に QEESI 得点と薬物代謝酵素の遺伝子多型について比較検討したが有意な関連性は認めなかった。そのほかに実態調査として、防蟻剤等による床下環境汚染実態の調査試行及び、東日本大震災後に設けられた応急仮設住宅の室内空気環境調査を実施した。

研究分担者 所属施設名

内山茂久 国立保健医療科学院  
稲葉洋平 国立保健医療科学院  
大澤元毅 国立保健医療科学院  
緒方裕光 国立保健医療科学院  
加藤貴彦 熊本大学大学院生命科学研究部  
嵐谷奎一 産業医科大学・産業保健学部  
内山巖雄 財団法人ルイ・パストゥール医学  
研究センター

研究協力者 所属施設名

山田智美 国立保健医療科学院  
所 翌萌 千葉大学工学部  
中込秀樹 千葉大学工学部  
東 賢一 近畿大学医学部  
崔 笑怡 熊本大学大学院生命科学研究部  
盧 溪 熊本大学大学院生命科学研究部  
日浦瑞枝 熊本大学大学院生命科学研究部  
平岡朋子 熊本大学大学院生命科学研究部  
鍵 直樹 国立保健医療科学院  
林 基哉 宮城学院女子大学

## A. 研究目的

1980年代ごろより、欧米ではシックビルディング症候群の発症が問題となったが、国内においては、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」に基づき、一定レベルの換気が確保されたことなどから同症候群の発症は大きく問題視されなかった。一方で一般住宅においてシックハウス症候群として大きく問題となり、その後、厚生労働省による濃度指針(ガイドライン)の提示、建築基準法の改正等、幅広く産官学連携で種々の対応がとられ屋内空気質はずいぶん改善してきている<sup>1)</sup>。しかし、ガイドラインに定められなかった、その他の化学物質の濃度がむしろ増加しているとの報告もある。

本研究では、医学のみならず、分析化学、建築衛生、疫学、リスク科学の専門家が一団となって、3年間の研究期間にわたって以下の内容を検討し、快適な住環境の供給・維持管理・改善対策を提言することを目的とする。

### 1. 各種拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング

一次汚染物質に加え、オゾン等により酸化され生成される二次汚染物質を含めた、幅広い種類の有害化学物質を調査し、動態を含めた環境実態を解明し、発生源の対策とともに、汚染の軽減に資する資料とする。

### 2. 室内環境を改善するために、1の結果とともに換気法の改善など建築学的な対処法の検討

### 3. 化学物質に高感受性を示す人の分布の経年変化の評価

分担研究者の内山らは、Millerらによって開発された「Quick Environmental Exposure and Sensitivity Inventory<sup>2)</sup>」(以下QEESI)を用いて、国内の化学物質に高感受性を示す集団比率の検討を行った<sup>3)</sup>。QEESI調査票を、スクリーニングに使うのには問題もあるが、一定の指標で高感受性者の比率の経年変化を知ることは重要である。以前の調査と10年後の今回の結果を分

析し、今後の対策の基礎資料とする。

## 4. 化学物質に高感受性を示す集団の宿主感受性要因の検討

労働者集団およびシックハウス外来の患者の参加協力を得て、QEESI調査とともに、遺伝子的個体差(遺伝子多型)にもとづく感受性リスクの評価を行う。日本の生活環境中化学物質に関するこれらの疫学研究の報告はほとんどない。

## B. 研究方法

### B.1 各種拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング

#### B.1.1 空気中のオゾンとカルボニル化合物を同時測定することができる拡散サンプラーDSD-BPE/DNPHの開発:

DSD-BPE/DNPHはtrans-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)と2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)の混合溶液を含浸させたシリカを捕集剤とし、多孔質のポリエチレンチューブをガス浸透媒体とする構造を有し、分子拡散の原理に基づき空気を捕集する。空気中のオゾンはBPEと反応してピリジン-2-アルデヒド(2PA)を生成する。また、2PAとカルボニル化合物はDNPHと反応してヒドラゾン誘導体を生成する。このヒドラゾン誘導体を分析することで、オゾンとカルボニル化合物を同時測定できる。また、DNPHと共存するBPEはオゾンスクラバーとしても機能する。

#### B.1.2 空気中のアンモニア測定用拡散サンプラーDSD-NH<sub>3</sub>の開発:

空気中のアンモニアを簡便に分析する方法DSD-NH<sub>3</sub>法の開発を行った。DSD-NH<sub>3</sub>はガス浸透媒体である拡散フィルター、捕集剤(リン酸・シリカ)、溶出容器、保護チューブから構成され、長さが9cmの棒状のサンプラーである。空気中のアンモニアやトリメチルアミンなどの塩基性ガスはリン酸と反応し、対応するリン酸塩を生成する。このリン酸塩を純水で溶出し、イオンクロマトグラフで分析することにより空気中濃度を求めることができる。

### B.1.3 小型チャンバーを用いる木材表面から放散する化学物質の分析:

天然の木材から放散する化学物質の分析を行うために、小型チャンバーを用いてVOCs, アルデヒド類を捕集し化学分析を実施した。

### B.2 化学物質に高感受性を示す人の分布の経年変化の評価

日本で化学物質に高感受性を示す人の比率を把握するために、2000年7月に全国20歳以上の男女4,000人を対象に、Millerらが開発したQEESI<sup>2)</sup>を用いて訪問面接調査を実施したところ、Millerらが定めたカットオフ値を超えた高感受性と推定される人の割合は0.74%であった<sup>3)</sup>。本研究は、当時から10年以上経過した後の状況について、同じ調査票を用いて調査し、シックハウス症候群に関する今後の対策の基礎資料とすることを目的とした。調査は、全国約107万人のモニターを有するインターネット調査会社に委託し、日本の人口動態統計に基づいて層化多段無作為抽出を行い、7,245件の回答を得た。

### B.3 化学物質に高感受性を示す集団の宿主感受性要因の検討

南九州に所在する事業所従業員1,084名を対象とした。QEESI調査票<sup>2)</sup>による調査結果からカットオフ値により化学物質への曝露に対し、感受性の高い人々を“化学物質過敏性集団”(Chemical Sensitive Population: 以下CSPと略)と定義した。健診時の余剰血液を用いてゲノムDNAを抽出し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の代謝に関与するアルデヒド脱水素酵素(Aldehyde dehydrogenase, ALDH) 2、グルタチオン S-トランスフェラーゼ(Glutathione S-transferase, GST) M1、T1そしてparaoxonase 1 (PON1) 各遺伝子の代表的な遺伝子多型頻度をCSP群とコントロールで比較検討した。

### B.4 建築学的な対処法の検討

本研究は、実態調査等で収集された汚染と健康に関する資料に基づいて、その対策立案とその実効性確保に貢献することと、独自の調査等により特異な汚染や健康影響を発掘することをめざしている。本年度は実態調査が資料収集の段階にあることから、後者の観点から防蟻剤等による床下環境汚染実態の調査試行及び、東日本大震災後に設けられた応急仮設住宅の室内空気環境調査を実施した。

#### (倫理面での配慮)

本研究・調査の実施にあたっては、厚生労働省・文部科学省の「疫学研究の倫理指針」にもとづき、国立保健医療科学院における倫理委員会に申請・承認のちに行うとともに、各々の研究機関においても倫理審査委員会に申請し、審査承認を得た上で実施した。

また、代謝酵素の遺伝子多型に関する調査においては、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」にもとづき、分担研究者の所属機関において倫理審査委員会に申請し、審査承認を得た上で実施した。

## C. 研究結果

### C.1 各種拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング

#### C.1.1 空気中のオゾンとカルボニル化合物を同時測定することができる拡散サンプラーDSD-BPE/DNPHの開発:

オゾン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの捕集速度は、それぞれ53.1、72.0、59.3 mL/minを示し、グレアムの法則から算出した理論値56.9、71.9、59.4 mL/minとよく一致した。また、DSD-BPE/DNPHは高濃度(140 µg/m<sup>3</sup>)のオゾンを経期間捕集(8日間)することが可能であった。オゾンを経期間捕集すると、生成した2PAがオゾンによりニコチン酸に酸化される恐れがある。しかし、DSD-BPE/DNPHはDNPHが共存しているので、2PAが直ち

に DNPH と反応して、さらに酸化されることを防ぐことができた。また、DNPH が全て消費されるまで、捕集時間との間に比例関係が観測されたことから、大気中のオゾンを経長期に亘り連続捕集できることが明らかになった。

### C.1.2 空気中のアンモニア測定用拡散サンプラー-DSD-NH<sub>3</sub>の開発:

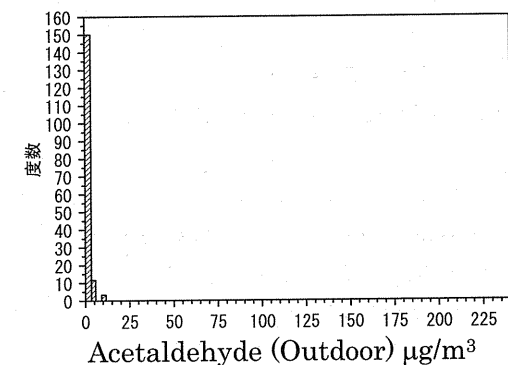
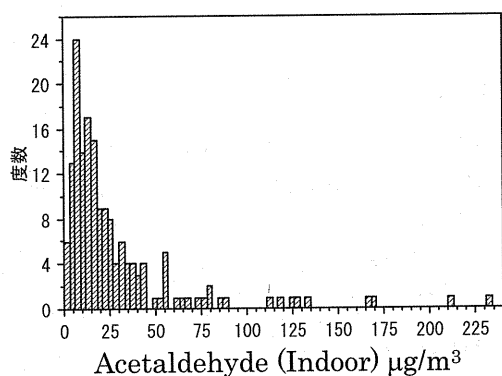
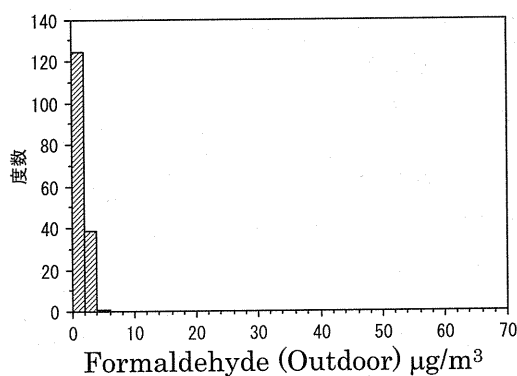
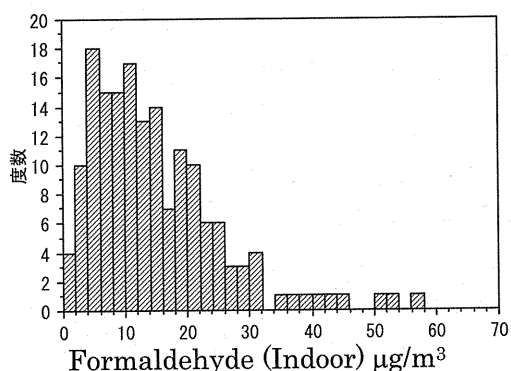
サンプリングポンプを用いたアクティブサンプリング法との比較では、良好な相関関係 ( $r = 0.998$ ) が得られ、94.5 mL/min の捕集速度が算出できた。アンモニアに対する定量下限値は  $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を示し、低濃度の測定が可能である。公定方法である OSHA method (アクティブサンプリング法) との比較でも、非常に良く一致 ( $y = 0.972x$ ) したことから、アクティブサンプリング法と同等の性能を持つことが明らかになった。

### C.1.3 小型チャンバーを用いる木材表面から放散する化学物質の分析:

天然杉材を圧縮加工するとアルデヒド類、テルペン類の放散量が著しく変化し、テルペン類である、 $\beta$ -カジネン、 $\alpha$ -ムウロレン、カラメネンなどは、30%圧縮材において圧縮前の 5~7 倍、50%圧縮材では 5~8 倍の放散量を示したが、70%圧縮材では急激に放散量が減少し、圧縮前の 0.8 倍であった。ホルムアルデヒド、アセトン、アセトアルデヒドの 3 物質では、30%圧縮材において圧縮前の 3~10 倍、50%圧縮材では 1.8~10 倍、70%圧縮材では 1~5 倍の放散速度を示した。一方、これらの木材を 10%尿素溶液に浸し乾燥することで、それぞれの放散量を著しく抑制した。尿素は天然の物質であり、人に対して毒性が極めて低いため、室内の建材に適用することで、汚染物質の低減化が期待できる。

なお、上記で開発した拡散サンプラーを用いて一般住宅における空気質の実態評価を開始した。今年度は、上述のオゾンとカルボニル化合物の同時測定用、アンモニア等

塩基性ガス用、酸性ガス用、および揮発性有機化合物用の 4 種の拡散サンプラーを用



いて、平成24年2月を中心に北海道、関東、九州の164件の家屋について、それぞれ屋内1カ所、屋外1カ所、計1,312サンプラーを用いて捕集、計測した。併せて居住状況等についてアンケートについても実施した。詳細な分析結果については、調査対象を増やし、次年度以降に各分担報告として報告する予定である。室内空気質汚染源として代表的なホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの室内外濃度の度数分布を示すと以下のようなになった(前頁図)。

いずれのアルデヒドも室外より、室内濃度が高いことが確認された。また冬季のサンプリングではあるが、ホルムアルデヒドの室内最高濃度は $57.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、室内濃度指針値 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する家屋はなかった。一方アセトアルデヒドの室内濃度は、幅広い分布を示し、最大濃度は $233 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、室内濃度指針値 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する家屋が46件(28%)で見受けられた。これらの背景については、その他の化学物質濃度の評価、アンケート調査の結果と併せ、今後も検討していく予定である。

### C.2化学物質に高感受性を示す人の分布の経年変化の評価

化学物質過敏症、シックハウス症候群と診断されたことがあると回答した人は、それぞれ1.02%、0.97%であった。2000年の調査では、それぞれ0.81%と0.53%であった<sup>3)</sup>。化学物質過敏症と診断された人は3割程度増加し、シックハウス症候群と診断された人は8割程度増加していた。Millerらの設定したカットオフ値(化学物質曝露による反応 $\geq 40$ 、その他の化学物質曝露による反応 $\geq 25$ 、症状 $\geq 40$ )の3項目を全て満たし、化学物質に対して感受性が高いと考えられる人の割合は4.4%であった。また、上記2項目のカットオフ値を満たしている人の割合は7.7%であった。2000年7月の調査では、それぞれ0.74%と2.1%であった。従って、化学物質に対して感受性が高いと考えられる人は、約11年経過した現在でも、ある程

度の割合で依然として存在していることが明らかとなった。

### C.3化学物質に高感受性を示す集団の宿主感受性要因の検討

北條らが日本人向けに開発した診断基準に基づき<sup>4)</sup>、調査対象者をケース群(CSP)とコントロール群(非ケース)の2群に分け、ALDH2、GSTM1、GSTT1、PON1それぞれのGSTM1 null、GSTT1 null、ALDH2 rs671、PON1 Arg192Gln各遺伝子多型頻度を比較検討した。その結果、各遺伝子多型頻度に関し2群間に統計学的に有意な差は認められなかった。日本人CSPにおいて、これらの遺伝子多型の関与が大きくないと考えられた。

### C.4建築学的な対処法の検討

床下空間の化学物質濃度は何れも検出限界未満と、想定していた以上に低く、かえって外気由来物質の濃度が検出される結果となった。応急仮設住宅の室内空気環境調査においては、TVOCを除けば厚生労働省の指針値に比して十分に低く、養生期間の確保が難しい供給状況の中ではほぼ満足できる水準にあることが確認できた。一方、TVOC値は暫定目標である $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ をはるかに超え、合板など木質材の多用、養生不足などによる影響がうかがわれた。

## D. 結論

シックハウス問題に対応し、室内空気質の実態評価のために、電源等を必要とせず疫学的評価に応用しやすい各種拡散サンプラーを作成し、アクティブサンプリングによる方法と比較検討し、同等の性能を有することを示した。これらを用いて、一部室内空気質の実態調査を開始した。

QEESI調査票を用いて化学物質に対して高感受性を示す人の分布の経年変化を調べた。今回の調査は、10年前に実施した対面調査とは異なりインターネット調査手法を利用したが、ある程度の割合で依然として



高感受性者が存在していることが明らかとなった。

また、シックハウス症候群の発症においては、室内空気質という環境要因だけでなく、化学物質の代謝にかかわる薬物代謝酵素の遺伝子多型による個人の感受性要因の検討も重要な検討課題であるが、今年度調査した遺伝子群においては、化学物質への個人の感受性との関係は見いだせなかった。

これらを踏まえ、次年度以降、拡散サンプラーを用いた実態調査、QEESI 調査票に調査結果の詳細調査、遺伝子多型に基づく個人の感受性要因について、より詳細な検討を進めていく予定である。

#### 参考文献

- 1) Osawa H, Hayashi M. Building and Environment 2009; 44: 1330-1336.
- 2) Miller C: The compelling Anomaly of Chemical Intolerance. The role of Neural Plasticity in Chemical Intolerance. The New York Academy of Sciences, p1-23, 2001.
- 3) 内山巖雄、村山留美子. 平成 11 年度厚生科学研究費補助金報告書—公衆衛生学的立場から見た化学物質過敏症. 2000; 1-5
- 4) Hojo S, Sakabe K, Ishikawa S, Miyata M, Kumano H. Evaluation of subjective symptoms of Japanese patients with multiple chemical sensitivity using QEESI((c)). Environ Health Prev Med. 2009; 14: 267-75.

#### E. 健康危険情報

該当なし

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

Yamada, T.; Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.; Nakagome, N.; Seto, H. A diffusive sampling device for measurement of ammonia

in air. Atmospheric Environment 2012, in press.

Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air. Journal of Chromatography A 2012, 1229, 293-297.

Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography B 2011, 879, 1282-1289.

Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. Analytica Chimica Acta 2011, 691, 119-124.

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 ハイドロキノンと2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを含浸させた二連シリカカートリッジを用いる電子タバコから発生するカルボニル化合物の分析 分析化学 2011, 60(10), 791-797.

Fujimori S, Hiura M, Cui XY, Lu X, Katoh T. Factors in genetic susceptibility in a chemical sensitive population using QEESI. Environ Health Prev Med. (in internet)

Kunugita N, Arashidani K, Katoh T. Investigation of air pollution in large public buildings in Japan and of employees' personal exposure levels. In "Sick Building Syndrome, in Public Buildings and Workplaces" (Ed) Sabah A. Abdul-Wahab Al-Sulaiman, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011; 269-287.

##### 2. 学会発表

各分担報告書に記載

#### G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

## II. 分担研究報告

## 空気中のオゾンとカルボニル化合物測定用拡散サンプラーDSD-BPE/DNPHの開発

分担研究者 内山茂久・稲葉洋平・樺田尚樹 国立保健医療科学院

**研究要旨** 空気中のオゾンとカルボニル化合物を同時測定することができる拡散サンプラーDSD-BPE/DNPHの開発を行った。DSD-BPE/DNPHは *trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)と2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)の混合溶液を含浸させたシリカを捕集剤とし、多孔質のポリエチレンチューブをガス浸透媒体とする構造を有し、分子拡散の原理に基づき空気を捕集する。空気中のオゾンはBPEと反応してピリジン-2-アルデヒド(2PA)を生成する。また、2PAとカルボニル化合物はDNPHと反応してヒドラゾン誘導体を生成する。このヒドラゾン誘導体を分析することで、オゾンとカルボニル化合物を同時測定できる。また、DNPHと共存するBPEはオゾンスクラバーとしても機能する。本研究では、BPEとDNPHを混合させたサンプラーを作製し、拡散サンプリングへの適用を検討した。その結果、実験で求めたオゾン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの捕集速度は、それぞれ53.1, 72.0, 59.3 mL/minを示し、グレアムの法則から算出した理論値56.9, 71.9, 59.4 mL/minとよく一致した。また、DSD-BPE/DNPHは高濃度(140 µg/m<sup>3</sup>)のオゾンを長期間捕集(8日間)することが可能であった。オゾンをBPEで長期間捕集すると、生成した2PAがオゾンによりニコチン酸に酸化される恐れがある。しかし、DSD-BPE/DNPHはDNPHが共存しているので、2PAが直ちにDNPHと反応して、さらに酸化されることを防ぐことができた。また、DNPHが全て消費されるまで、捕集時間との間に比例関係が観測されたことから、大気中のオゾンを長期間に亘り連続捕集できることが明らかになった。

### A. 研究目的

ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのカルボニル化合物は、ヒトに対して刺激を与えるばかりでなく、喘息などのアレルギー症状<sup>1)</sup>や発がん<sup>2)</sup>を引き起こす疑いのある有害物質であり、変異原性を有する<sup>3)</sup>。昨今、シックビルディングシンドロームや化学物質過敏性といった様々な建物に関連した健康被害の問題が浮上しているが、これらの原因物質としても取りざたされている。また、室内空気中には $\alpha$ -ピネンや $\alpha$ -リモネンなどのテルペン類が比較的高濃度で存在するが、これらのテルペン類が外気から流入したオゾンと反応し、アルデヒド類を二次的に生成する恐れがある。したがって、カルボニル化合物だけではなく、二次生成に関与するオゾンも同時に測定しなければ、室内汚染のメカニズムを解明できない。

我々は、大気中のオゾンとカルボニル化合物を同時に測定する方法として、BPE/DNPH-カートリッジ法

4<sup>5)</sup>を開発してきた。これはオゾンの捕集用の *trans*-1,2-ビス(ピリジル)エチレン(BPE)を含浸させたシリカを前段に、カルボニル測定用の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)を含浸させたシリカを後段に充填したカートリッジを用いる方法であり、エチレンのオゾン分解によるアルデヒド生成反応を利用している。しかし、その2層構造のため、ポンプを接続したアクティブサンプリングしか行えない欠点がある。一方、拡散サンプラー(Diffusive Sampling Device, DSD)は、分子拡散の原理に基づきガス状化学物質を捕集するので、ポンプ等の動力や電力を必要としない。そのため、室内濃度や個人曝露濃度の測定に適している。また、郵送等により遠隔地で捕集したり、同時多地点で測定できたりする利点もある。そこで、本研究では、BPEとDNPHの混合溶液を含浸させたシリカを捕集剤とするサンプラーを作製し、室内空間や個人曝露濃度が測定できる拡散サンプリングへの適用を検討した。

## B. 研究方法

### B.1. オゾンとカルボニル化合物同時測定の原理

Fig. 1にオゾンとカルボニル化合物同時測定の概略を示す。空気中のアルデヒド類はDNPHと反応してヒドラゾン誘導体を生成する。また、オゾンはBPEと反応してピリジン-2-アルデヒド(2PA)を生成する。この2PAをDNPHでヒドラゾン誘導体にして、他のアルデヒド誘導体と共に高速液体クロマトグラフ (HPLC) で分析することにより、オゾンとカルボニル化合物の同時測定が可能になる<sup>4-6</sup>。また、DNPH及びアルデヒドのヒドラゾン誘導体はオゾンで破壊されることが報告<sup>7-9</sup>されているが、DNPHと共存するBPEはオゾンスクラバーとしても機能し、破壊を防ぐことができる。

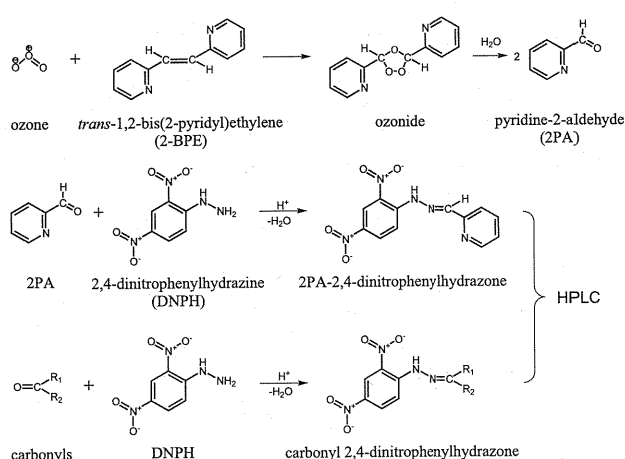


Fig. 1. Scheme for the simultaneous determination of ozone and carbonyls.

### B.2 DSD-BPE/DNPHの作製と分析方法

純水、アセトニトリルで十分に洗浄したシリカ (60/80 mesh, 120 Å) 100 g にBPE (7 g), DNPH塩酸塩 (1 g), リン酸 (1.2 mL) を、ロータリーエバポレーターを用いて含浸させる。この試薬含浸シリカ270 mgを空の拡散サンプラー (DSD) に充填しDSD-BPE/DNPHとした。Fig. 2にDSD-BPE/DNPHの構造を示す。

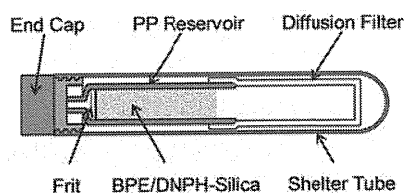


Fig. 2. Schematic representation of the DSD-BPE/DNPH sampler.

DSD-BPE/DNPHを一定時間暴露した後、1%のリン酸を含む25%DMSO/ACN混合溶液で溶出し5 mLに定容する。30分放置した後、この溶出液をHPLCで分析した。

## C. 研究結果と考察

### C.1. HPLC 分析

DSD-BPE/DNPHに含まれる2BPEがオゾンと反応して2PA-DNPhydrazoneを生成するが、この物質の極大吸収波長は378 nmを示したので、他のアルデヒド誘導体と共に単波長 (360 nm) で検出することが可能である。HPLCの分離カラムにAscentis Express C18 (15 cm × 4.6 mm id, 2.7 μm), 移動相に5 mMの酢酸アンモニウムを含む55%アセトニトリル水溶液を使用し、流速0.6 mL/min, 注入量10 μLで分析したときの各種誘導体 (100 μM) のクロマトグラムをFig. 3に示す。ピリジン-2-アルデヒド (2PA), ホルムアルデヒド (FA), アセトアルデヒド (AA), アセトン (AC) のDNPH誘導体は完全に分離した。2PAはオゾンとBPEの反応により生成した物質である。DSD-BPE-DNPH法の検出下限値 (LOD), 定量下限値 (LOQ) はTable 1の通りである。

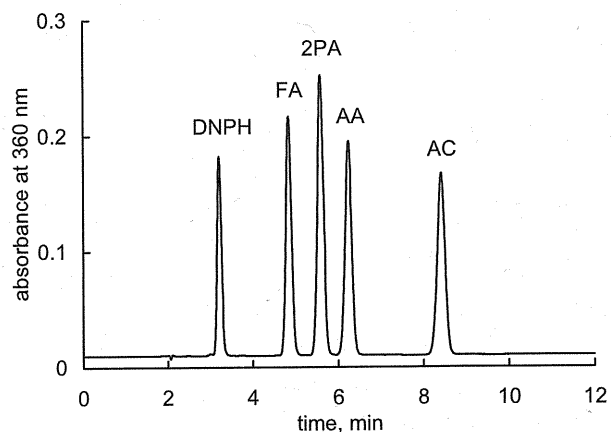


Fig. 3. Chromatogram of pyridine-2-aldehyde and other carbonyl 2,4-DNPhydrazones.

Table 1. LOD and LOQ of DSD-BPE/DNPH-HPLC.

compound	LOD, μmol L <sup>-1</sup>	LOQ, μmol L <sup>-1</sup>
2PA (ozone)	0.056	0.19
formaldehyde	0.039	0.13
acetaldehyde	0.054	0.18
acetone	0.12	0.39

## C.2 DSD-BPE/DNPH の捕集剤量の検討

BPE の含浸量が 0~20% の DSD-BPE/DNPH を作製し、オゾン濃度  $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ホルムアルデヒド濃度  $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、気温  $25^\circ\text{C}$ 、湿度 60% に設定した人工気候室に 24 時間暴露した後、2PA、FA、AA-DNPhydrazone を分析した。BPE 含浸量による 2PA-DNPhydrazone 生成量の変化を Fig. 4 に示す。

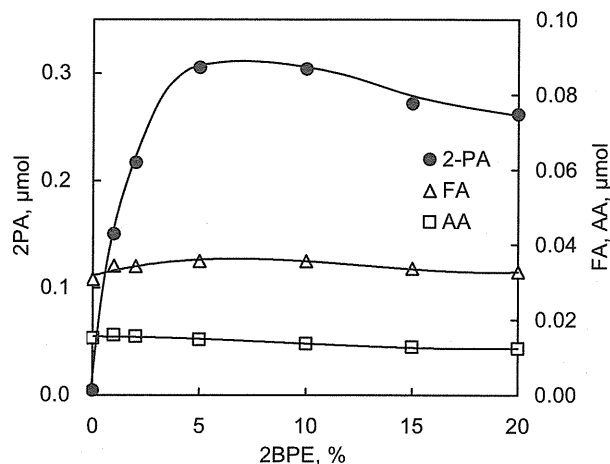


Fig. 4. Changes in 2PA formation with the concentrations of 2BPE in BPE/DNPH-silica particles.

BPE 含浸量に対応して 2PA-DNPhydrazone 生成量は増加するが、5~10% のとき最大の値を示した。この結果から、BPE の含浸量を 7% に決定した。次に、酸触媒であるリン酸の添加量を検討した。リン酸の添加量が 0~1% の DSD-BPE/DNPH を作製し、前述の人工気候室に 24 時間暴露した。なお、BPE と DNPH 含浸量は、それぞれ 7%、0.5% である。Fig. 5 に様々なリン酸濃度における 2PA 生成量の変化を

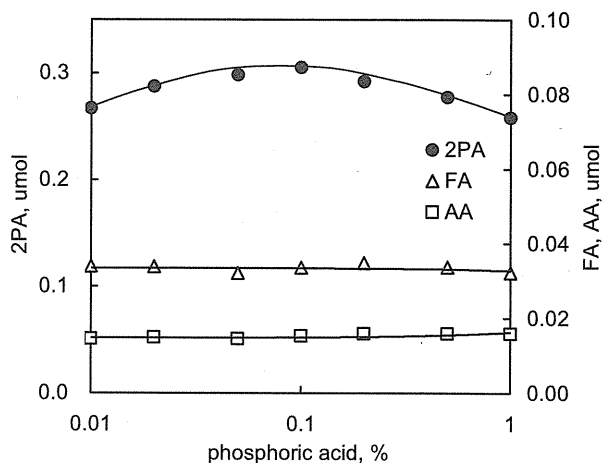


Fig. 5. Change in the amount of 2PA with the phosphoric acid content of 2BPE/DNPH-silica.

示す。リン酸の添加量に応じて 2PA 生成量は変化した。0.1% 添加したとき最大の値を示した。しかし、リン酸を 0.1% 以上添加すると白い沈殿を生じた。BPE は塩基なのでリン酸塩を生成したことが考えられる。これらの結果からリン酸の添加量を 0.1% とした。

## C.2 オゾンとカルボニル化合物の同時測定

オゾン濃度  $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ホルムアルデヒド濃度  $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、気温  $25^\circ\text{C}$ 、湿度 60% に設定した人工気候室に 7 個の DSD-BPE/DNPH、DSD-DNPH を同時に設置し、24 時間毎にサンプラーを回収し分析を行った。この時、同時に BPE/DNPH-cartridge<sup>4,5)</sup>を用いて、100 ml/min の流速で 24 時間毎にアクティブサンプリングを行った。Fig. 6 に曝露期間に対するホルムアルデヒド、オゾン (2PA) 捕集量の変化を

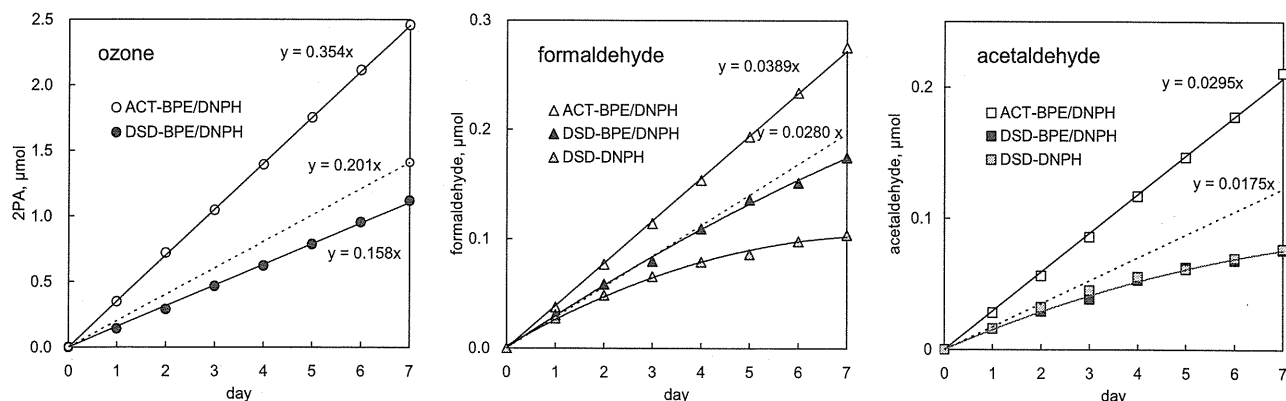


Fig. 6. Comparison of diffusive and active sampling of ozone (left panel), formaldehyde (middle panel) and acetaldehyde (right panel) by using DSD-DNPH and DSD-BPE/DNPH diffusive samplers. Air sampling was performed continuously for several days. Open symbols indicate cumulative data obtained by using BPE/DNPH active sampling with a one-day sampling period. Dashed lines represent theoretical values calculated from Graham's law of effusion.



示す。ホルムアルデヒド捕集量は、DSD-BPE/DNPH の場合、5 日までは捕集時間に比例し直線的に増加するが、6 日以降は増加が鈍化した。BPE を含まない DSD-DNPH の場合、1 日の捕集時間では DSD-BPE/DNPH の捕集量と一致したが、2 日以降は捕集量の増加が著しく鈍化し、BPE/DNPH と比較して 5 日で 64%、7 日で 51% の値を示した。これは、空气中のオゾンが DSD-DNPH のヒドラゾン誘導体や DNPH を破壊したため、捕集量の増加が鈍化したことが考えられる。DSD-BPE/DNPH は含有する BPE がオゾンスクラバーとして機能するので、ヒドラゾン誘導体の分解が抑制されたことが推測される。

Fig. 6 左図において、1 日毎に行われた ACT-BPE/DNPH は、100 mL/min の捕集速度で行われたため、回帰直線の傾きの比に 100 を乗じた値 ( $0.0280 / 0.0389 \times 100 = 72.0$  mL/min) が DSD-BPE/DNPH の捕集速度に相当する。

DSD-BPE/DNPH の捕集速度は Graham の法則から算出することもできる。Graham の法則により、気体の拡散係数( $D_{gr}$ )は分子の密度、すなわち分子量の平方根に反比例する。

$$D_{gr} \propto \frac{1}{\sqrt{Z}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (1)$$

従って、ホルムアルデヒドの拡散係数 ( $D_f$ ) が分かれば、様々なカルボニル化合物の拡散係数は(2)式から計算することが可能である。ここで、 $M_f$ はホルムアルデヒドの分子量、 $M_d$ は目的成分の分子量である。

$$D_{gr} = D_f \sqrt{\frac{M_f}{M_d}} \quad (2)$$

カルボニル化合物の捕集速度は(3)式から求めることができる。

$$R = \frac{D_d}{D_f} R_f \quad (3)$$

$R$ は目的カルボニル化合物の捕集速度、 $D_d$ は目的カルボニル化合物の拡散係数である。また、 $R_f$ は、DSD-BPE/DNPH と同じ構造を持つ拡散サンプラー (DSD-DNPH)<sup>10)</sup>で測定したホルムアルデヒドの捕集速度の実験値 (71.9 mL/min) である。従って、(3)式から DSD-BPE/DNPH で捕集した各物質の捕集速度を算出することができる。Fig. 6 の点線は、

Graham の法則による(3)式から求めた直線を示している。オゾンの場合、(3)式で求めた捕集速度の理論値は 56.9 mL/min であり、実験値は 44.6 mL/min であった。しかし、実験値はオゾンと BPE の反応係数 0.84<sup>5)</sup>を考慮していない。この反応係数を適用すると、オゾンの捕集速度は 53.1 mL/min になり、理論値に近い値となる。実験値が理論値よりやや低いのは、オゾンが拡散フィルターを通過するときに、多少分解するためだと思われるが、Fig. 6 の回帰直線の相関係数が非常に高い (0.999) ことから、オゾンの捕集速度を 53.1 mL/min と決定した。

ホルムアルデヒドの場合、72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  のオゾン濃度下で、5 日間は直線関係が得られた。Fig. 6 の拡散サンプリングとアクティブサンプリングの回帰直線の傾きは、それぞれ 0.0280, 0.0389  $\mu\text{mol}/\text{d}$  であったので、捕集速度の実験値  $R_f$ は、

$$R_f = \frac{0.0280}{0.0389} \times 100 = 72.0 \text{ mL/min}$$

となる。DSD-DNPH の捕集速度 (71.9 mL/min)<sup>10)</sup> と非常に良く一致した。DSD-DNPH では、オゾン濃度の高い環境大気中において、24 時間の捕集が限界であった。しかし、DSD-BPE/DNPH は BPE がオゾンスクラバーとして働くので、より長期間の捕集が可能になった。

アセトアルデヒドの場合、72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  のオゾン濃度下で、2 日間は直線関係が得られた。Fig. 6 の拡散サンプリングとアクティブサンプリングの回帰直線の傾きは、それぞれ 0.02950, 0.0175  $\mu\text{mol}/\text{d}$  であったので、捕集速度の実験値  $R_a$ は、

$$R_a = \frac{0.0175}{0.0295} \times 100 = 59.3 \text{ mL/min}$$

となる。DSD-DNPH の捕集速度 (59.4 mL/min)<sup>10)</sup> と非常に良く一致した。

### C.3 高濃度オゾンの長期間捕集

オゾン濃度 136  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、気温 25°C、湿度 60% に設定した人工気候室内に、DSD-BPE/DNPH を 10 本設置した。24 時間毎にサンプラーを回収し、オゾン濃度を分析した。Fig. 7 に捕集時間と生成した 2PA の関係を示す。また、DNPH 量の変化も図示した。DNPH が完全に消費されるまで、2PA 量は直線的に増加した。オゾンを BPE で長期間捕集すると、生

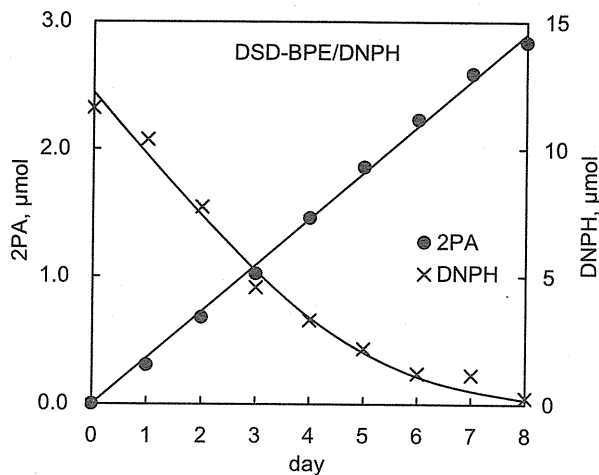


Fig. 7. Change in the amount of 2PA formed with sampling duration.

成した 2PA がオゾンにより 2-ピリジンカルボン酸に酸化される恐れがある。しかし、DSD-BPE/DNPH には過剰な DNPH が共存しているので、オゾンと BPE により生成した 2PA が直ちに DNPH と反応して誘導体を作るため、さらに酸化されるのを防いでいることが推測される (Fig. 8)。

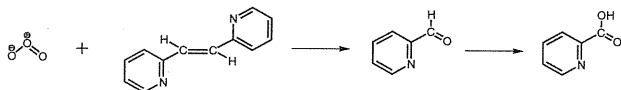


Fig. 8. Reaction of ozone with BPE.

#### C.4 屋内、屋外濃度の測定

DSD-BPE/DNPHを屋内、屋外に24時間設置して、分析を行った。HPLCの分離カラムにAscentis Express C18 (15 cm × 4.6 mm id, 2.7 μm), 移動相に5 mMの酢酸アンモニウムを含む55%アセトリル水溶液を使用し、流速0.6 mL/min, 注入量 10 μLで分析したときのクロマトグラムをFig. 9に示す。各ピークは完全に分離され、屋外では2PA (オゾン)の大きなピークが検出された。

#### D. 結論

拡散サンプラーDSD-BPE/DNPHを用いて、オゾンとカルボニル化合物を同時に測定することが可能であった。また、DNPHが全て消費されるまで、捕集時間との間に比例関係が観測されたことから、大気中のオゾンを経期間に亘り連続捕集できることが明らかになった。

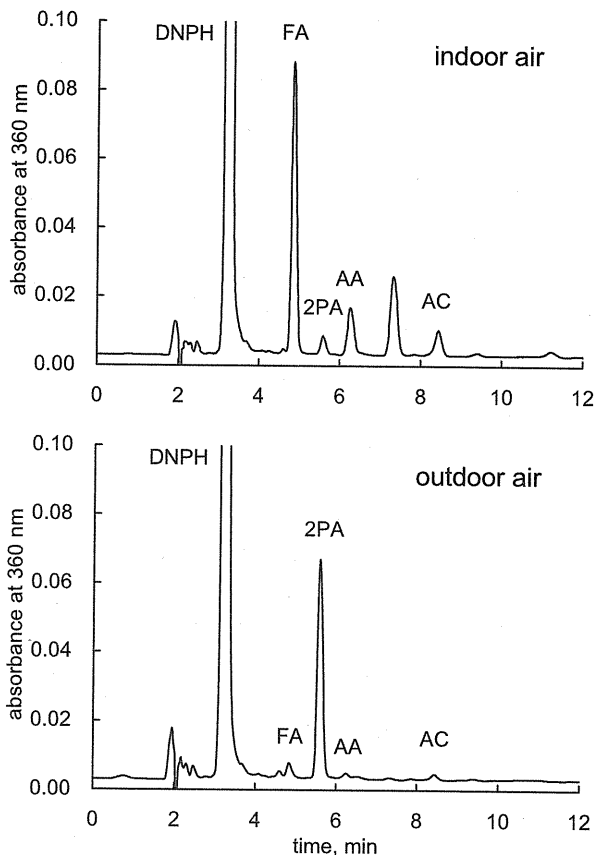


Fig. 9. Comparative carbonyl 2,4-DNPhydrazone profiles of indoor air (upper chromatogram) and outdoor air (lower chromatogram).

#### 参考文献

- 1) Kiec, Swierczynska, M.; Krecisz, B.; Krysiak, B.; Kuchowicz, E.; Rydzynski, K. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* **1998**, *11*, 349-358.
- 2) Kerns, W. D.; Pavkov, K. L.; Donofrio, D. J.; Gralla, E. J.; Swenberg, J. A. *Cancer Research*, **1983**, *43*, 4382-4392.
- 3) Ma, T.H., Harris, M.M. *Mutation. Research.*, **1988**, *196*, 37-59.
- 4) Uchiyama, S.; Otsubo, Y. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 3285-3290.
- 5) Uchiyama, S.; Naito, S.; Matsumoto, M.; Inaba, Y.; Kunugita, N. *Analytical Chemistry* **2009**, *81*, 6552-6557.
- 6) Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *691*, 119-124.
- 7) Arnsts, R.R. Tejada, S.B. *Environmental Science & Technology* **1989**, *23*, 1428-1430.
- 8) Smith, D.F. Kleindienst, T.E. Hudgens, E.E. *J. Chromatography A* **1989**, *483* 431-436.
- 9) Rodier, D.R. Nondek, L. Birks, J.W. *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 2814-2820.
- 10) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*, 6319-6326.

## E. 研究発表

### 論文発表

Yamada, T.; Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.; Nakagome, N.; Seto, H. A diffusive sampling device for measurement of ammonia in air. *Atmospheric Environment* 2012, in press.

Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air. *Journal of Chromatography A* 2012, 1229, 293-297.

Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B* 2011, 879, 1282-1289.

Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. *Analytica Chimica Acta* 2011, 691, 119-124.

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 ハイドロキノンと2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを含浸させた二連シリカカートリッジを用いる電子タバコから発生するカルボニル化合物の分析 *分析化学* 2011, 60(10), 791-797.

### 学会発表

内山茂久; 稲葉洋平; 樺田尚樹 ピリジン-2-アルデヒド及びtrans-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレンを含浸させた2層シリカカートリッジを用いる大気中ヒドラジン類の分析 日本化学会第91春季年会 2012年3月, 慶応大学, 日本化学会第92春季年会講演要旨集 (CD-ROM)

富澤卓弥; 内山茂久; 稲葉洋平; 太田敏博; 樺田尚樹 ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ法による空气中揮発性有機化合物の分析 日本化学会第91春季年会 2012年3月, 慶応大学, 日本化学会第92春季年会講演要旨集 (CD-ROM)

所翌萌; 内山茂久; 稲葉洋平; 足立真理子; 中込秀樹; 樺田尚樹 木材から放散するテルペン類の小型チャンバーを用いた分析 平成23年度室内環境学会学術大会, 2011年12月, 静岡

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹; ハイドロキノンと2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを含浸させた二連シリカカートリッジを用いた電子タバコから発生するカルボニル化合物の分析 平成23年度室内環境学会学術大会, 2011年12月, 静岡

富澤卓弥; 内山茂久; 稲葉洋平; 太田敏博; 樺田尚樹 ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ法による空气中揮発性有機化合物の分析 日本化学会第91

春季年会 2012年3月, 慶応大学, 日本化学会第92春季年会講演要旨集 (CD-ROM)

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹; ハイドロキノンと2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを含浸させた二連シリカカートリッジを用いた電子タバコから発生するカルボニル化合物の分析 平成23年度室内環境学会学術大会, 2011年12月, 静岡

山田智美; 内山茂久; 稲葉洋平; 樺田尚樹; 中込秀樹; 瀬戸博 空気中のアンモニア測定用拡散サンプラー 平成23年度室内環境学会学術大会, 2011年12月, 静岡

稲葉洋平; 大久保忠利; 内山茂久; 鈴木元; 樺田尚樹 個人輸入たばこと国産たばことの化学物質量の比較 第70回日本公衆衛生学会総会, 2011年10月, 秋田大学, 第70回日本公衆衛生学会総会抄録集 p. 504.

宇津木里香; 稲葉洋平; 内山茂久; 太田敏博; 大和浩; 樺田尚樹 無煙タバコの吸引時に放散されるニコチン量の測定 第70回日本公衆衛生学会総会, 2011年10月, 秋田大学, 第70回日本公衆衛生学会総会抄録集 p. 504.

大久保忠利; 稲葉洋平; 内山茂久; 緒方裕光; 樺田尚樹 薬用吸煙剤ネオシーダーの化学分析及び遺伝毒性試験 第70回日本公衆衛生学会総会, 2011年10月, 秋田大学, 第70回日本公衆衛生学会総会抄録集 p. 504.

内山茂久; 稲葉洋平; 樺田尚樹 ハイドロキノンと2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをを用いた大気中オゾンとアルデヒドの同時測定 日本分析化学会第60年会, 2011年9月, 名古屋大学, 日本分析化学会第60年会講演要旨集 P. 310.

内山茂久; 坂元宏成; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 2-ピコリンボランを用いたグルタルアルデヒド2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの還元的アミノ化および高速液体クロマトグラフ分析 第20回環境化学討論会, 2011年7月, 熊本県立大学, 第20回環境化学討論会講演要旨集, P. 751-752.

稲葉洋平; 内山茂久; 後藤純雄; 高木敬彦; 樺田尚樹 尿中酸化ストレスマーカーの測定-家庭飼育犬の尿中濃度 第20回環境化学討論会, 2011年7月, 熊本県立大学, 第20回環境化学討論会講演要旨集, P. 808-809.

大久保忠利; 杉山晃一; 稲葉洋平; 内山茂久; 樺田尚樹 国産たばこ主流煙中及び葉中のたばこ特異的ニトロソアミンの測定 第20回環境化学討論会, 2011年7月, 熊本県立大学, 第20回環境化学討論会講演要旨集, P. 810-811.

杉田和俊; 鈴木ひとみ; 稲葉洋平; 内山茂久; 後藤純雄; 樺田尚樹 たばこ葉中の重金属類 第20回環境化学討論会, 2011年7月, 熊本県立大学, 第20回環境化学討論会講演要旨集, P. 862-863.

## 空気中のアンモニア測定用拡散サンプラー-DSD-NH<sub>3</sub>の開発

分担研究者 内山茂久・稲葉洋平・樺田尚樹 国立保健医療科学院  
研究協力者 山田智美 国立保健医療科学院

**研究要旨** 居住環境に存在するアンモニアは、人を不快にする悪臭物質の一つである。また、目、鼻、喉の炎症を引き起こす場合もあり、シックハウス対策を講じる上にも重要な物質である。しかし、室内空気中のアンモニアを簡便に、高い精度で分析する方法は無い。また、居住環境のアンモニア濃度を測定した報告は非常に少ない。そこで、空気中のアンモニアを簡便に分析する方法 DSD-NH<sub>3</sub> 法の開発を行った。DSD-NH<sub>3</sub> はガス浸透媒体である拡散フィルター、捕集剤（リン酸-シリカ）、溶出容器、保護チューブから構成され、長さが 9 cm の棒状のサンプラーである。捕集剤であるリン酸-シリカのリン酸濃度は 0.5～10% の範囲で一定の捕集速度が得られたので、2% を含浸量に決定した。空気中のアンモニアやトリメチルアミンなどの塩基性ガスはリン酸と反応し、対応するリン酸塩を生成する。このリン酸塩を純水で溶出し、イオンクロマトグラフで分析することにより空気中濃度を求めることができる。サンプリングポンプを用いたアクティブサンプリング法との比較では、良好な相関関係 ( $r = 0.998$ ) が得られ、94.5 mL/min の捕集速度が算出できた。この実験値はグレアムの法則から求めた捕集速度の理論値 (95.4 mL/min) と良く一致している。アンモニアに対する定量下限値は 0.14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示し、低濃度の測定が可能である。DSD-NH<sub>3</sub> の捕集速度に与える温湿度の影響は、5～35°C、7～93% の範囲でそれほど認められなかった。また、風速の影響は 0～5 m/s の範囲では、あまり影響を受けず、捕集速度のバラツキは変動係数 4.7% 程度であった。公定方法である OSHA method (アクティブサンプリング法) との比較でも、非常に良く一致 ( $y = 0.972 x$ ) したことから、アクティブサンプリング法と同等の性能を持つことが明らかになった。

### A. 研究目的

アンモニアは腐食性があり、1 ppm を上回ると、多くの人は匂いに気づき始めると同時に、目、鼻、喉の炎症を引き起こす可能性もある。さらに、25 ppm を超えると頭痛や吐き気、目、鼻、喉と皮膚に激しい炎症を引き起こすことがある。したがって、健康障害を予防するためには、正確なモニタリングが不可欠である。拡散サンプラーは、分子拡散の原理に基づきガス状化学物質を捕集するので、ポンプ等の動力や電力を必要としない。そのため、室内濃度や個人曝露濃度の測定に適している。また、郵送等により遠隔地で捕集したり、同時多地点で測定できたりする利点もある。そこで、本研究では簡易に測定できる拡散サンプラー (DSD-NH<sub>3</sub>) の開発をおこなった。

### B. 研究方法

**B.1. 原理** 大気中のアンモニアはリン酸と反応し、リン酸アンモニウムを生成する。このアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフ(IC)で分析することにより、空気中のアンモニアを定量する。  
**B.2. DSD-NH<sub>3</sub> の作製と捕集方法** シリカゲル 100 g を純水でよく洗浄した後、リン酸を 2 mL 添加する。ロータリーエバポレーターを用いて 50°C で減圧乾固させ、空の DSD-サンプラー<sup>1,2)</sup> に 250 mg 充填し、DSD-NH<sub>3</sub> とした。<sup>3)</sup>

測定開始時に、DSD-NH<sub>3</sub> の保護チューブを取り外す。一定時間曝露した後、再び保護チューブを付けることにより、測定を終了する。捕集後、DSD-NH<sub>3</sub> を純水 5 mL で溶出し、ICで分析した。DSD-NH<sub>3</sub> の概要を Fig. 1 に示す。

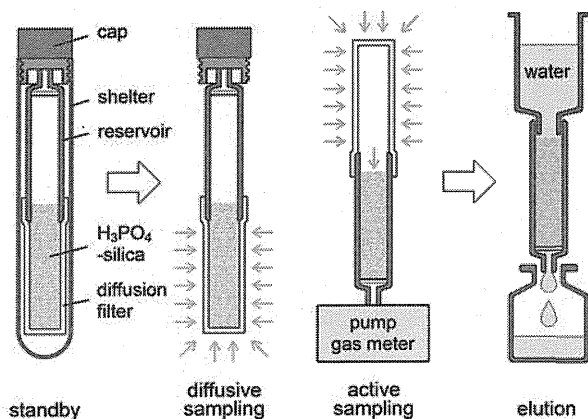


Fig. 1. Measurement of ammonia using the DSD-NH<sub>3</sub> device. The collection and elution steps are conducted by transferring the absorbent to the diffusion filter and reservoir, respectively.

### C. 結果と考察

#### C.1. リン酸添加量の検討

0.001~10%のリン酸を含むシリカゲルを充填した拡散サンプラー (DSD-NH<sub>3</sub>) を、温湿度を制御することが可能な人工気候室内 (25°C, 50%) に設置し、一定濃度のアンモニアを発生させた後、各サンプラーを同時に 24 時間曝露した。リン酸濃度とアンモニア捕集量の関係を Fig. 2 に示す。アンモニアの量はリン酸濃度が 0.5% になるまで徐々に増加したが、0.5~10% の範囲で一定になった。リン酸濃度が高いと、ブランク値が高くなる傾向が見られたため、DSD-NH<sub>3</sub> の捕集剤は 2% のリン酸を含むシリカに決定した。

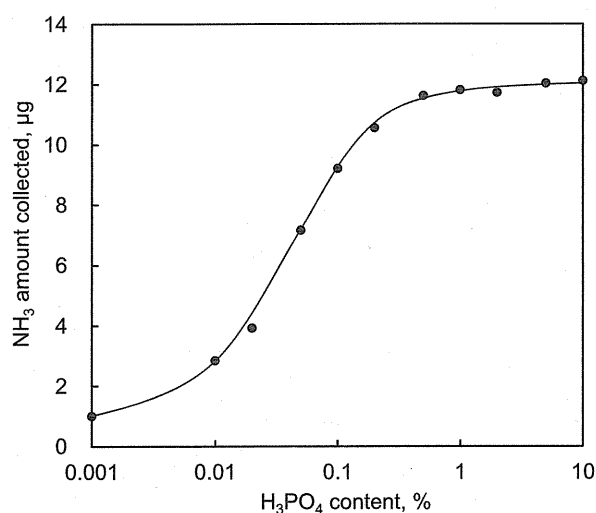


Fig. 2. Change in the amount of ammonia collected by the DSD-NH<sub>3</sub> with the phosphoric acid content of silica.

#### C.2. アクティブサンプリングとの比較

DSD-NH<sub>3</sub> はポンプに接続して、アクティブサンプリングを行うこともできる (Fig. 1)。気温 25°C, 湿度 50% に設定した人工気候室に、リン酸添加量が 2% の DSD-NH<sub>3</sub> を用いて、拡散サンプリングとアクティブサンプリングを同時に 24 時間行った。なお、アクティブサンプリングの吸引流量は 100 mL/min である。拡散サンプリングとアクティブサンプリングの比較を Fig. 3 に示す。

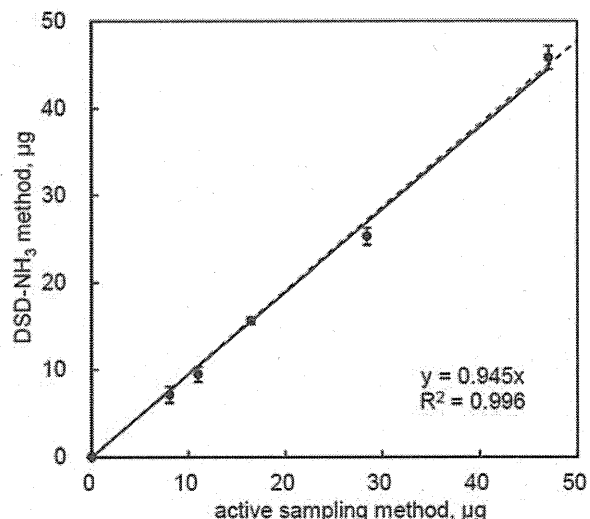


Fig. 3. Comparison of the DSD-NH<sub>3</sub> method with the active sampling method for ammonia. Active sampling was performed at a flow rate of 100 mL·min<sup>-1</sup>. The dashed line represents theoretical values calculated from Graham's law of effusion. Bars show twice the standard deviations of measurements of triplicate samples.

Fig. 3 の回帰直線の傾きは拡散サンプリングとアクティブサンプリングの捕集速度の比をあらわしているため、直線の傾きにアクティブサンプリングの吸引流量 100 mL/min を乗じれば、 $0.945 \times 100 \text{ mL/min} = 94.5 \text{ mL/min}$  の捕集速度が得られる。一方、DSD-NH<sub>3</sub> の捕集速度は Graham の法則により、算出することもできる。<sup>2)</sup> Graham の法則により、気体の拡散係数 ( $D_{gr}$ ) は分子の密度、すなわち分子量の平方根に反比例する。

$$D_{gr} \propto \frac{1}{\sqrt{Z}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (1)$$

従って、ホルムアルデヒドの拡散係数 ( $D_f$ ) が分かれば、様々な物質の拡散係数は(2)式から計算するこ



とが可能である。ここで、 $M_f$ はホルムアルデヒドの分子量、 $M_a$ はアンモニアの分子量である。

$$D_{gr} = D_f \sqrt{\frac{M_f}{M_a}} \quad (2)$$

アンモニアの捕集速度は(3)式から求めることができる。

$$R = \frac{D_a}{D_f} R_f \quad (3)$$

$R$ は目的カルボニル化合物の捕集速度、 $D_a$ はアンモニアの拡散係数である。また、 $R_f$ は、DSD-NH<sub>3</sub>と同じ構造を持つ拡散サンプラー (DSD-DNPH)<sup>2)</sup>で測定したホルムアルデヒドの捕集速度の実験値 (71.9 mL/min) である。従って、(3)式からDSD-NH<sub>3</sub>で捕集した各物質の捕集速度を算出することができる。Fig. 3の点線は、Grahamの法則による(3)式から求めた直線を示している。(3)式から、捕集速度の理論値は 94.5 mL/min であり、実験値 (95.4 mL/min) と非常によく一致した。

## C.2. 捕集速度に及ぼす温度、湿度の影響

DSD-NH<sub>3</sub>の捕集速度に及ぼす温湿度の影響を調べるために、人工気候室を様々な温湿度に設定し、捕集速度の変化を測定した。なお、捕集速度は、同時に行ったアクティブサンプリングとの比較から求めた。温度の影響を測定するときには、人工気候室を一定の湿度 (50%) に設定し、5, 20, 35°Cの気温で測定を行い、湿度の影響を測定するときは、人工気候室を一定の温度 (25°C) に設定し、7, 46, 93%の相対湿度で測定を行った。捕集速度と温度、湿度の関係を Fig. 4 に示す。気温の上昇に伴って、捕集速度はわずかに速くなった。反対に、湿度の上昇に伴って捕集速度はわずかに遅くなった。

気体の拡散係数は Gilliland の式から絶対温度と圧力の関数で表される。

$$D = \frac{0.0043 T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \quad (4)$$

ここで、 $D$  は空気中のアンモニアの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)  $P$  は大気的全圧 (atm)、 $T$  は絶対温度 (K)

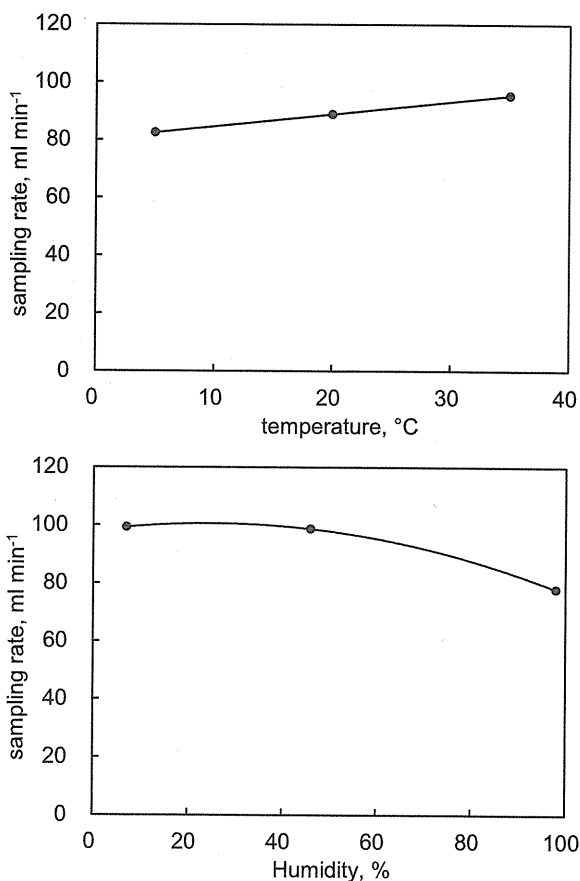


Fig. 4. Effect of temperature and humidity on the sampling rate of the DSD-NH<sub>3</sub> sampler.

である。 $M_A$ と $M_B$ 、 $V_A$ と $V_B$ は、それぞれ成分AとBの分子量 (g/mol)、沸点における分子容 (L/mol) である。(4)式から、圧力が一定で、成分が特定されれば、拡散係数は温度の関数で表される。

$$D = k T^{3/2} \quad (5)$$

Fig. 4 から、35°Cと5°Cの捕集速度の比は 1.17 : 1 であり、5°Cのときに比べ 1.17 倍速くなる。(5)式から 35°Cと5°Cの拡散係数の比を求めると 1.16 : 1 になり非常によく一致した。このことから、DSD-NH<sub>3</sub>の捕集速度に及ぼす温度の影響は(5)式により、補正することが可能である。

湿度が 50%以上になると捕集速度が遅くなった。これは、湿度が高くなるとアンモニアが粒子化するためだと思われる。DSD-NH<sub>3</sub>の捕集速度はアクティブサンプリングとの比較から求めている。DSD-NH<sub>3</sub>は、拡散スクラパーと同様に、ガスの自然拡散を利用して捕集を行うため、ガスしか捕集

しないのに対し、アクティブサンプリングはガスと粒子の両方を捕集しているため、このような差が生じたと思われる。

### C.3. 捕集速度に及ぼす風速の影響

DSD-NH<sub>3</sub>の捕集速度に及ぼす風速の影響を調べるため、20本のDSD-NH<sub>3</sub>を、長さ2mの棒に10cmの間隔で固定し、45rpmで回転させた。測定の詳細をFig. 5に示す。45rpmで回転させた

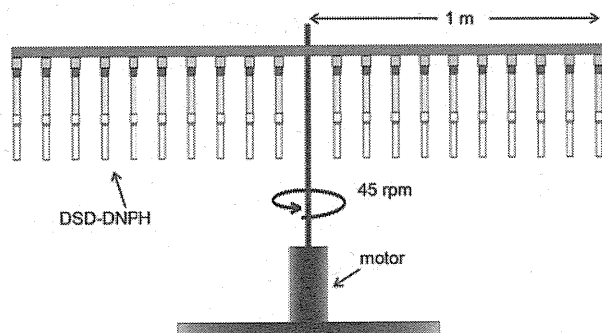


Fig. 5. Schematic drawing of the measurement of the effect of face velocity.

場合、両端のDSD-NH<sub>3</sub>サンプラーは風速5m/sの風を受けることになる。Fig. 6に各風速による捕集速度の変化を示す。アンモニアの捕集速度は、風速に応じてわずかに増加し、風速0~5 m/sにおいての変動係数は、4.7%であった。厚さ1mmの多孔質拡散フィルターは、十分に風速の影響を無くしていることが分かる。

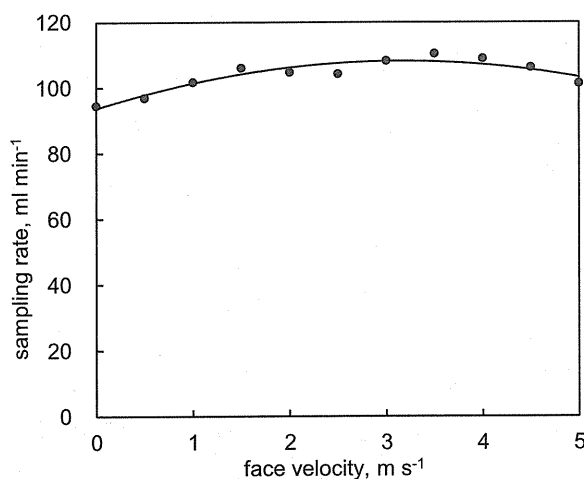


Fig. 6. Effect of face velocity on the sampling rate of the DSD-NH<sub>3</sub> sampler.

### C.4. 公定法 (OSHA method, アクティブサンプリング法) との比較

アンモニア分析法の公定法として、OSHA (米国安全衛生局) が規定しているアクティブサンプリング法 (OSHA, ID-188)<sup>4)</sup> が広く利用されている。この公定法と比較するために、気温 25°C、湿度 50% に設定した人工気候室内に 0~3 mg/m<sup>3</sup> のアンモニアを発生させ、DSD-NH<sub>3</sub>法と OSHA 法を同時に行った。Fig. 7 に様々なアンモニア濃度を DSD-NH<sub>3</sub>法と OSHA 法で 3 時間測定した時の散布図を示す。両者の測定値は非常に良く一致した。

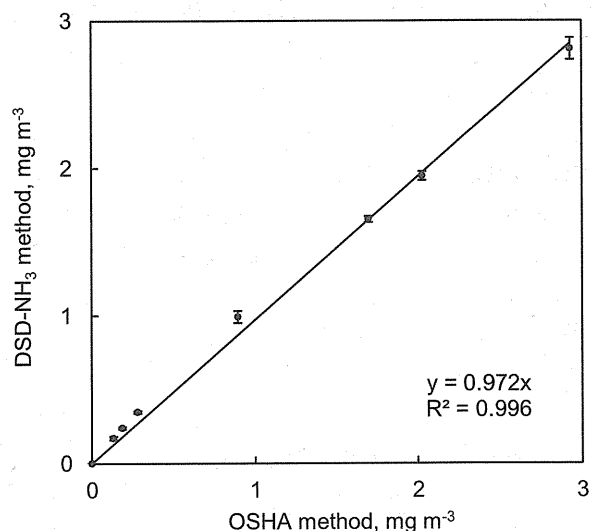


Fig. 7. Comparison of the DSD-NH<sub>3</sub> method with the OSHA method for ammonia. Bars show twice the standard deviations of measurements of triplicate samples.

### D. 結論

本研究で開発した DSD-NH<sub>3</sub> は 94.5 mL/min の捕集速度を有し、サンプリングポンプを用いたアクティブサンプリング法と同等の分析精度を示した。

### 文献

- 1) Uchiyama, S.; Hasegawa, S. *Atmospheric Environment* **1999**, *33* (13), 1999-2005.
- 2) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*, 6319-6326.
- 3) Yamada, T.; Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.; Nakagome, N.; Seto, H. *Atmospheric Environment* **2012**, in press.
- 4) OSHA, 2002. Ammonia in Workplace Atmospheres - Solid Sorbent, Method ID-188. Occupational Safety and Health Administration, Salt Lake City, UT.