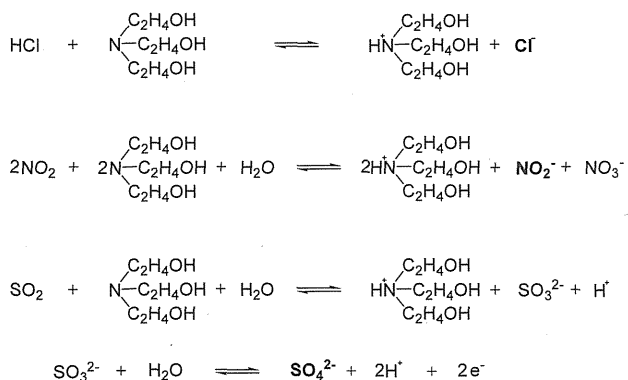


分析方法: ジメチルスルホキシド/アセトニトリル (25/75) 混合溶液 5 ml で DSD-BPE/DNPH を溶出し、HPLC で分析する。この際、DNPH 誘導体の異性化¹⁰⁻¹²⁾を考慮し、これらの標準溶液にリン酸を 0.1% 添加して異性体比を一定にした後、分析を行なった。オゾン及び、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、プロパナール、ブタナール、ベンズアルデヒド、*i*-ペンタナール、ペンタナール、*o*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、ヘキサナール、2,5-ジメチルベンズアルデヒド、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、*o*-フタルアルデヒド¹³⁾の計 21 成分を HPLC で定量可能である。

B.1.2. DSD-TEA (酸性ガス測定用拡散サンプラー)

原理: 大気中の二酸化窒素、二酸化硫黄、塩化水素などの酸性ガスはトリエタノールアミン (TEA) と反応し、対応する陰イオンを生成する。この各種陰イオンを IC で分析することにより、酸性ガスを定性、定量する。



Scheme 2. Reaction of acid gases with triethanolamine.

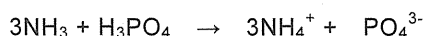
作製方法: シリカゲル 100 g を純水、アセトニトリルでよく洗浄した後、トリエタノールアミンを 10 ml 添加する。40°C でロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させてから、密封容器に保存した。この TEA-silica 250 mg を PP Reservoir に充填し、Diffusion filter を取り付け、Shelter tube に入れて DSD-TEA とする。DSD-TEA はアルミ製保存袋に入れ密閉した。

分析方法: 純水 5 ml で DSD-TEA を溶出した後、溶出液中の陰イオンをイオンクロマトグラフィー (IC) で定量する。IC の分離カラムには Dionex IonPac AS11-HC を使い、KOH 2 mM →

35 mM のグラジエントモードで分析を行った。

2.3.4. DSD-NH₃ (塩基性ガス測定用拡散サンプラー)

原理: 大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て、対応する陽イオンを生成する。この陽イオンを IC で分析することにより、アンモニアを定性、定量する。IC の分離カラムには Dionex IonPac CS16 を使い、メタンスルホン酸 30mM のアイソクラティックモードで分析を行った。



Scheme 3. Reaction of ammonia with phosphoric acid.

作製方法: シリカゲル 100 g を純水、アセトニトリルでよく洗浄した後、リン酸を 5 ml 添加する。40°C でロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させてから、密封容器に保存した。このリン酸-silica 250 mg を PP Reservoir に充填し、Diffusion filter を取り付け、Shelter tube に入れて DSD-NH₃ とする⁸⁾。DSD-NH₃ はアルミ製保存袋に入れ密閉した。

分析方法: 純水 5 ml で DSD-NH₃ を溶出した後、溶出液中の陽イオンを IC で定量する。

B.2. 拡散サンプラーを用いた屋内・屋外空気質の実態調査

本研究のために作製した 3 種類の拡散サンプラー及び市販の揮発性有機化合物測定用拡散サンプラー VOC-SD (シグマアルドリッチ社製) を用いて屋内、屋外空気中の化学物質を同定、定量した。調査は、2012年と2013年の1月下旬から3月上旬の冬季、及び、2012年7月上旬から9月下旬の夏季に分けて行い、測定時に下記のアンケートを実施し、化学物質濃度との関連を考察した。

1. 住宅の種類は?
2. 住居構造は?
3. 測定した部屋の床材は?
4. 測定した部屋の広さは?
5. 築年数は?
6. 部屋の内装工事(壁紙の張替を含む)を行いましたか?
7. 測定期間中にタバコを吸いましたか? (本数)

8. 測定期間中にお酒を飲みましたか？
9. 測定期間中にコピー機、レーザープリンターを使いましたか？（使用時間）
10. 測定期間中に冷房器具（エアコン等）を使いましたか？（種類、使用時間）
11. 測定期間中に暖房器具を使いましたか？（種類、使用時間）
12. 測定期間中にガスコンロを使いましたか？（使用時間）
13. 測定期間中に換気扇を使用しましたか？（使用時間）
14. 測定期間中に窓を開けましたか？（解放時間）
15. 測定期間中に空気清浄器を使いましたか？（使用時間）
16. 家庭内でペットを飼育していますか？（種類、頭数）

調査を行った住宅は、北海道（50戸）、関東（254戸）、北陸、近畿（128戸）、四国（30戸）、九州（91戸）、総計553戸である。

C. 結果と考察

C.1. 化学物質濃度

全国553戸の住宅における屋内外の化学物質濃度（算術平均値、中位値、最大値）をTable 1に示す。なお、冬季のデータは一部未解析であり、170戸の住宅の値である。

カルボニル化合物：夏季の室内におけるホルムアルデヒド濃度の平均値は31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、冬季（15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の約2倍の値を示した。反対に、夏季の室内におけるアセトアルデヒド濃度の平均値は17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、冬季は29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、冬季の方が1.7倍高い値となった。ホルムアルデヒドは、建材や施工剤として使用されていることから、気温の高い夏季に放散量が増加したことが推測されるが、アセトアルデヒドに関しては別の発生源の寄与が大きいことが示唆される。カルボニル化合物の中で、厚生労働省が指針値を策定している物質は、ホルムアルデヒド（100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、アセトアルデヒド（48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、ノナナル（暫定値、41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）である。ホルムアルデヒドの場合、冬季は指針値を超過した住宅は無かったが、夏季は0.7%の住宅で超過した。冬季夏季を通して、最大濃度は210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。アセトアルデヒドの場合は、

冬季は14%、夏季は4.4%の住宅で指針値を超過した。冬季の方が超過率が高く、最大濃度は230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。一方、ノナナルは、冬季夏季を通して、暫定指針値を超過した住宅は無く、37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

屋外のホルムアルデヒド平均濃度は、冬季1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年間2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。環境省が行った平成21年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果¹³⁾のホルムアルデヒド全国平均濃度は2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、ほぼ一致している。同様にアセトアルデヒド平均濃度は、冬季1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年間2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、平成21年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果の2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ一致した。本調査の値がやや高めに偏ったのは、住宅の近傍で屋外測定を行ったため、住宅内からの影響を受けたことが考えられる。

VOC：住宅内で多くの種類のVOCが検出されたが、オクタン、ノナン等の炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、*d*-リモネン、 *α* -ピネン等のテルペン類、パラジクロロベンゼンが比較的高濃度で検出された。厚生労働省はトルエン（260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、キシレン（870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、エチルベンゼン（3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、スチレン（220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、パラジクロロベンゼン（240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、テトラデカン（330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の指針値を策定している。この他、環境省は一般環境大気中のベンゼン（3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、トリクロロエチレン（200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、テトラクロロエチレン（200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、ジクロロメタン（150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）に対して環境基準値を策定している。冬季の室内におけるトルエン濃度の平均値は8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、最大値は43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり室内濃度指針値を超えた住宅は無かった。一方、夏季の室内におけるトルエン濃度の平均値は12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、0.2%の住宅で指針値を超えた。キシレン、エチルベンゼンに関しては、冬季、夏季共に指針値を超える住宅は無かった。パラジクロロベンゼンの室内濃度は、平均値で見ると、冬季47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い値を示したが、中位値はそれぞれ、1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、非常に低くなる。パラジクロロベンゼンの発生源は、防虫防臭剤であるが、使用している住宅と全く使用していない住宅が存在したため、このような差が生じたと思われる。パラジクロロベンゼンの室内濃度指針値は240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、冬季は4%、

Table 1. The concentrations of gaseous compounds in indoor and outdoor air at 553 houses in all over Japan. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compound	Winter (n=170/553)						Summer (n=553)					
	Indoor air			Outdoor air			Indoor air			Outdoor air		
	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.
formaldehyde	15	12	58	1.6	1.5	4.4	31	25	210	4.2	3.8	42
acetaldehyde	29	17	230	1.9	1.7	11	17	12	210	3.2	3.0	17
acetone	18	14	110	5.0	4.6	20	19	13	490	4.5	3.9	30
acrolein	1.0	0.7	8.5	0.2	0.0	0.7	0.9	0.7	4.8	0.2	0.0	1.4
propanal	2.3	1.7	14	0.2	0.0	6.1	7.0	4.9	38	1.2	1.2	7.9
crotonaldehyae	0.3	0.0	3.1	0.1	0.0	2.2	0.1	0.0	3.8	0.0	0.0	1.6
2-butanone	1.2	0.9	22	0.4	0.0	3.0	1.5	1.1	18	0.6	0.6	4.1
benzaldehyde	0.5	0.0	4.7	0.0	0.0	0.4	1.1	0.8	12	0.1	0.0	2.6
<i>i</i> -valeraldehyde	0.4	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	4.6	0.0	0.0	0.8
valeraldehyde	0.7	0.0	11	0.0	0.0	0.5	1.7	1.2	35	0.3	0.0	4.8
<i>o</i> -tolualdehyde	0.7	0.0	10	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	13	0.1	0.0	2.0
<i>m+p</i> -tolualdehyde	0.5	0.0	5.0	0.0	0.0	1.6	1.7	1.5	15	0.9	0.9	7.0
hexanal	3.7	3.1	23	0.0	0.0	2.8	6.2	3.9	110	0.3	0.0	16
2,5-DMBA	0.1	0.0	3.2	0.0	0.0	2.7	2.5	2.1	18	2.5	2.2	17
heptanal	0.2	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	7.3	0.0	0.0	1.3
octanal	0.4	0.0	5.8	0.0	0.0	0.0	1.4	1.2	13	0.2	0.0	8.0
2-nonenal	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	2.1	0.2	0.0	2.7	0.0	0.0	1.2
nonanal	6.0	5.1	22	1.4	0.7	5.6	11	11	37	5.4	5.5	14
decanal	0.6	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	3.2	3.2	15	0.7	0.0	7.6
hexane	2.7	2.1	28	1.6	1.6	5.3	3.5	1.6	240	1.6	0.9	72
ethyl acetate	2.4	1.2	37	0.5	0.0	8.5	8.6	0.0	620	0.3	0.0	23
trichloromethane	1.0	0.6	16	0.6	0.0	6.7	0.8	0.0	16	0.1	0.0	1.5
1,1,1-trichloroethane	0.1	0.0	3.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	40	0.0	0.0	0.5
heptane	3.0	1.3	40	0.1	0.0	5.3	2.4	0.0	140	0.1	0.0	10
benzene	3.2	2.4	16	2.1	1.9	6.3	1.3	1.0	23	1.0	0.8	10
1,2-dichloroethane,	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	16	0.0	0.0	0.6
trichloroethylene	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.9
1,2-dichloropropane	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	0.0
octane	3.3	1.1	79	0.3	0.0	8.1	2.2	0.0	110	0.1	0.0	13
toluene	8.4	7.1	43	3.7	3.0	14	13	6.5	330	7.5	3.9	94
butyl acetate	2.4	1.5	51	0.2	0.0	5.7	6.4	0.0	410	0.3	0.0	16
tetrachloroethylene	0.5	0.0	45	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	18	0.0	0.0	3.9
nonane	15	2.5	460	1.5	0.7	42	7.2	0.0	540	0.4	0.0	110
dibromochloromethane	0.1	0.0	4.8	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	6.7	0.0	0.0	1.2
ethylbenzene	4.1	2.8	47	1.9	1.6	23	4.6	2.3	240	1.7	1.5	13
<i>m,p</i> -xylene	7.2	3.1	160	1.7	1.2	21	6.1	2.9	180	1.9	1.6	45
<i>o</i> -xylene	3.6	1.6	75	0.9	0.8	11	2.7	1.4	77	0.5	0.0	20
α -pinene	6.6	1.6	160	0.1	0.0	1.7	26	2.9	1900	0.6	0.0	17
1,3,5-trimethylbenzene	1.8	0.7	27	0.6	0.4	7.7	1.3	0.0	65	0.2	0.0	20
1,2,4-trimethylbenzene	7.5	2.2	190	1.9	1.1	29	4.3	1.5	210	0.7	0.0	72
<i>d</i> -limonene	34	17	440	0.7	0.0	27	17	7.3	260	0.5	0.0	54
undecane	23	7.1	580	10	4.6	160	20	8.3	750	2.6	0.0	230
1,2,3-trimethylbenzene	2.2	0.8	46	0.6	0.4	8.1	0.9	0.0	64	0.1	0.0	19
<i>p</i> -dichlorobenzene	47	1.2	2100	0.5	0.0	11	100	4.5	13000	4.4	1.6	200
ozone	1.5	1.3	4.7	37	37	100	9.5	6.3	68	32	29	260
acetic acid	100	94	240	37	34	98	110	86	840	34	32	160
formic acid	68	34	420	19	12	88	26	23	100	14	13	51
hydrogen chloride	5.2	4.5	34	6.7	5.1	54	1.9	1.2	150	1.5	1.2	18
nitrogen dioxide	260	98	1600	30	23	380	13	9.7	99	11	8.9	53
sulfur dioxide	1.8	0.7	21	2.6	1.1	37	0.6	0.6	7.2	1.2	0.7	13
ammonia	17	14	350	5.9	5.3	21	40	29	1000	11	9.4	130
temperature ($^{\circ}\text{C}$)	18	18	27	5.1	5.9	18	28	28	35	27	28	31
humidity (%)	48	48	75	59	63	93	63	63	85	73	73	94

夏季は7%の住宅で指針値を超え、冬季の最大値は2100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季の最大値は4900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。室内のベンゼン濃度は、比較的変動が少なく、冬季 3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。また、屋外のベンゼン濃度は冬季2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年間1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、平成21年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果¹³⁾の1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ一致した。ベンゼンに関しては、屋内濃度と屋外濃度に顕著な差は認められなかった。

オゾン：屋内のオゾン濃度は、冬季1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季9.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、夏季の方が約7倍高い値になった。一方、屋外のオゾン濃度は、冬季37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、季節的な差は認められなかった。オゾンは、環境大気中で紫外線により酸素が酸化され生成する。屋内濃度が屋外濃度より圧倒的に低いことから、外気から流入したオゾンは比較的速い速度で分解することが示唆される。

酸性ガス：DSD-TEAを用いることで、二酸化窒素、二酸化硫黄、塩化水素、ギ酸、酢酸を分析することが可能であった。

二酸化窒素の冬季における屋内濃度平均値は270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は1600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、全体の約46%の住宅で環境基準値の60 ppb (113 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を上回る汚染が明らかになった。使用するストーブの種別によって平均濃度に差が認められ、石油、ガスストーブ使用屋内で高濃度を示したことから、屋内の汚染源は主に石油、ガスストーブにあることが示唆された。一方、二酸化窒素の夏季における屋内平均値は13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、屋外濃度 (11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と同程度の値であった。年間を通した屋外濃度の平均値は20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境省が行った平成22年調査結果¹⁴⁾の年平均値16 ppb (30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と概ね一致した。

二酸化硫黄の冬季における屋内平均値は1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季における屋内平均値は0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境基準値である40 ppb (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超えた住宅は存在しなかった。年間を通した屋外濃度の平均値は1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境省が行った平成22年調査結果¹⁴⁾の年平均値3 ppb (8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)より低い値になった。屋内、屋外の二酸化硫黄濃度が全体的に非常に低濃度であり、

DSD-TEAの検出下限値付近の値であったため、このような差が生じたと思われる。

塩基性ガス：塩基性ガスとしては、アンモニアのみ検出された。アンモニアの冬季における屋内の平均値は17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季における屋内濃度平均値は40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、夏季の方が高い。ペットを飼育している住宅で濃度が高くなる傾向があり、夏季、冬季共に最高値を記録した住宅では、犬6頭を室内で飼育していた。

C.2. 濃度分布

カルボニル化合物：ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度分布をFig. 2に示す。冬季、夏季共に屋外濃度は正規分布に近い分布を示したのに対し、屋内濃度は高濃度側に大きく偏る裾の広い分布を示した。この傾向は夏季に強く表れたが、冬季のアセトアルデヒドの濃度分布は、より強く示された。後述するように、アセトアルデヒドの屋内における発生源は、建材・施工剤の他に、飲酒によるアルコールの代謝から生成すること、即ち、人からの発生が無視できない。冬季は換気量が少なくなる傾向があるので、飲酒によるアセトアルデヒドの発生量が増大したことが推測される。

VOC：VOCの濃度分布の一例として、ベンゼンとトルエンの分布を、Fig. 3に示す。ベンゼンの濃度分布は、夏季、冬季共に屋内濃度がやや高めに偏っているが、ほぼ同じ分布を示した。住宅内にはベンゼンの発生源が少ないためだと思われる。

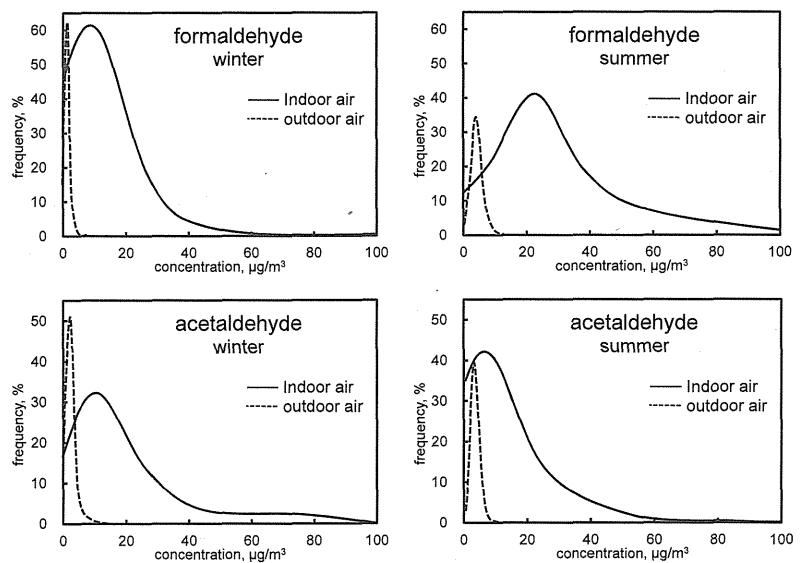


Fig. 2. Concentration distributions of formaldehyde (upper panel) and acetaldehyde (lower panel) measured with DSD-BPE/DNPH.

一方、トルエンの濃度分布は屋内濃度が高めに偏った分布を示した。特に冬季は換気量が少なくなるため、屋内濃度が高くなる傾向が認められた。

酸性ガス：二酸化窒素とギ酸の濃度分布をFig. 4に示す。屋外濃度は、冬季、夏季共に正規分布に近い分布を示したが、両者とも最頻値は冬季の方が高い。屋内濃度は、二酸化窒素、ギ酸、共に冬季に高濃度側に偏ったことから、冬季に限られる発生源があることが示唆される。特にこの傾向は二酸化窒素の場合大きい。

オゾン：オゾンの濃度分布をFig. 5に示す。圧倒的に屋外濃度が高く、ほぼ正規分布を示した。夏季の屋内オゾン濃度は、冬季に比べ高濃度側に偏ったことから、換気により外気のオゾンが屋内に流入したことが推測される。ホルムアルデヒド濃度は屋内の方が高いが、対照的に、オゾンの発生源は屋内に殆ど無く、圧倒的に屋外濃度の方が高い。屋内濃度の方が屋外濃度より低い物質はオゾンのみである。Fig. 6にオゾン濃度の屋内/屋外比 (I/O) とホルムアルデヒドの屋内発生濃度 (屋内濃度と屋外濃度の差) の関係を示す。Fig. 6の左図は全データによる散布図であり、右図はホルムアルデヒド濃度を、オゾンのI/O比を0.2毎に平均化した図である。オゾンのI/O比が大きくなるに従い、ホルムアルデヒド濃度が急激に減少している。このことから、オゾンのI/O比は、換気の指標になることが示唆される。

C.3. 化学物質濃度と温度の関係

屋内に存在する化学物質の中で、建材、施工剤、家具、家庭用品等から発生する物質は、発生量が温度に依存する場合が多い。Fig. 7にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンゼン、トルエン、二酸化窒素、アンモニア濃度と温度の関係を示す。また、濃度を5℃ごとに平均化したときの変化を

Fig. 8に示す。ホルムアルデヒド、トルエン、アンモニアは温度の上昇に伴い濃度が増加した。ホルムアルデヒドやトルエンは、建材に含まれている

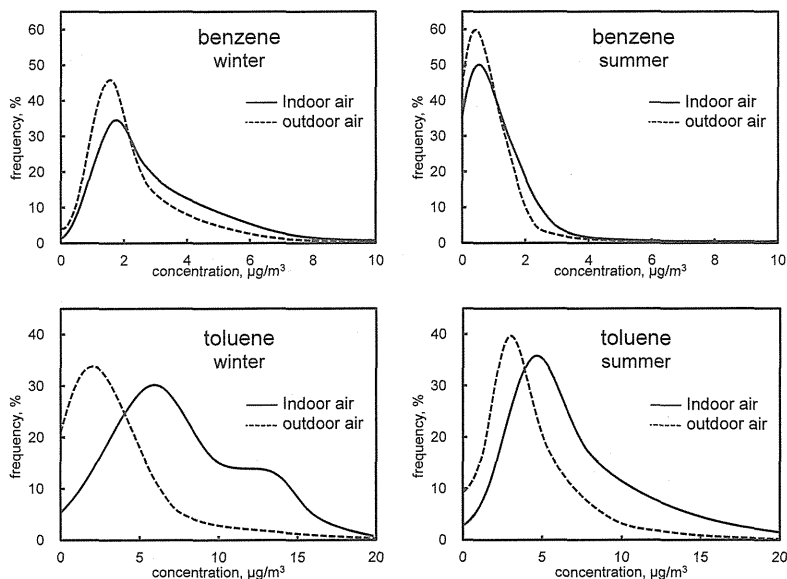


Fig. 3. Concentration distributions of benzene (upper panel) and toluene (lower panel) in indoor and outdoor air measured with VOC-SD.

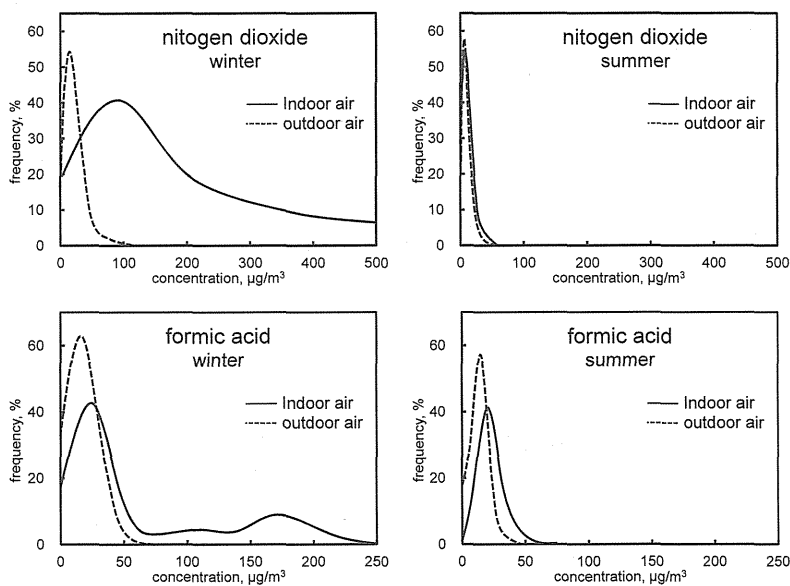


Fig. 4. Concentration distributions of nitrogen dioxide (upper) and formic acid (lower) in indoor and outdoor air measured with DSD-TEA.

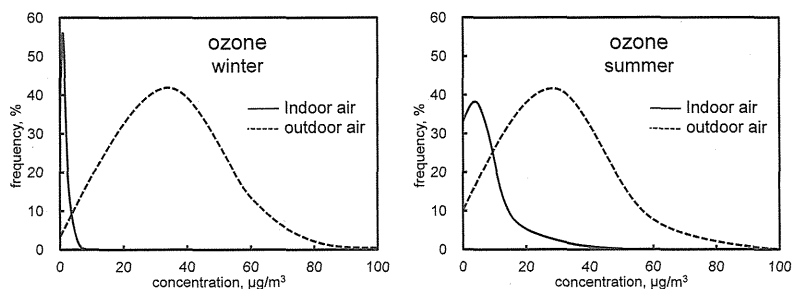


Fig. 5. Concentration distributions of ozone in indoor and outdoor air measured with DSD-BPE/DNPH.

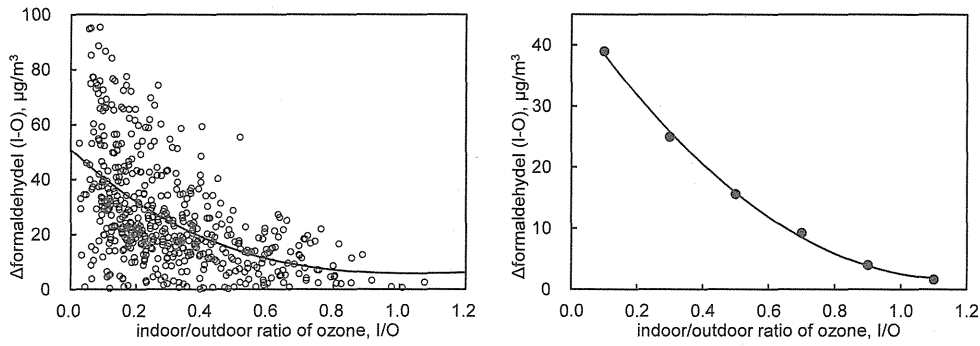


Fig. 6. Scatter plots of the formaldehyde concentrations in indoor air vs. the indoor/outdoor ratios of ozone. Left panel shows the raw data. Right panel shows the mean value in the interval of 0.2 I/O ratio)

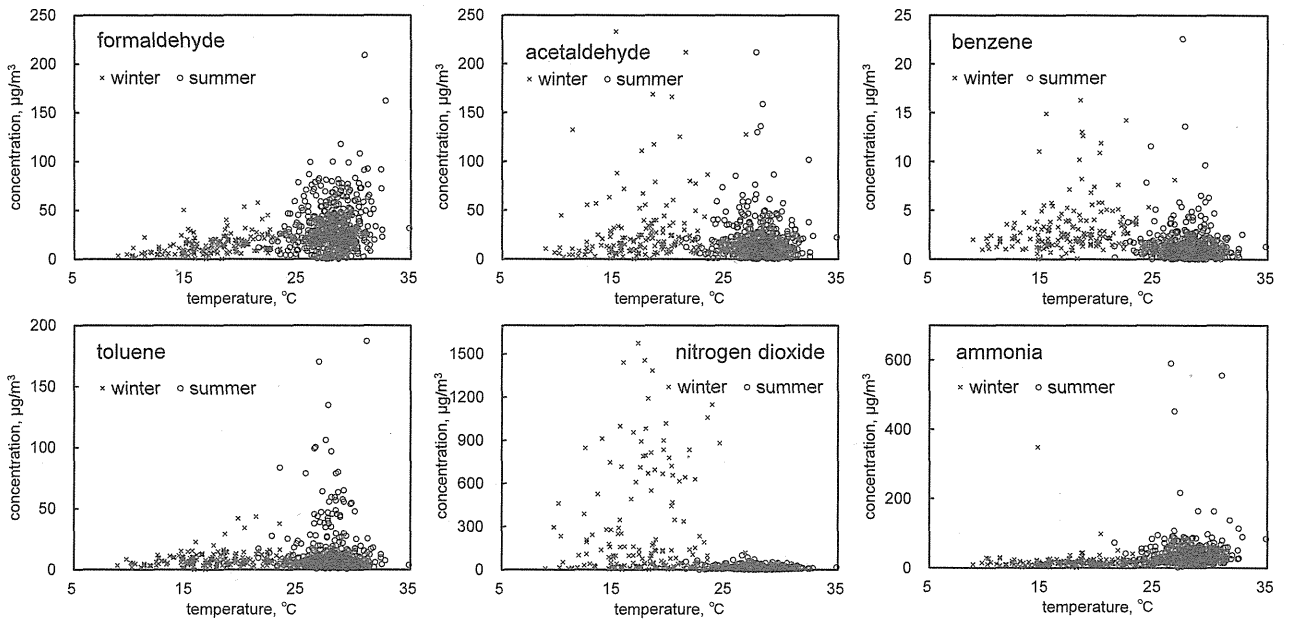


Fig. 7. Scatter plots of formaldehyde, acetaldehyde, benzene, toluene, nitrogen dioxide and ammonia concentrations vs. temperatures.

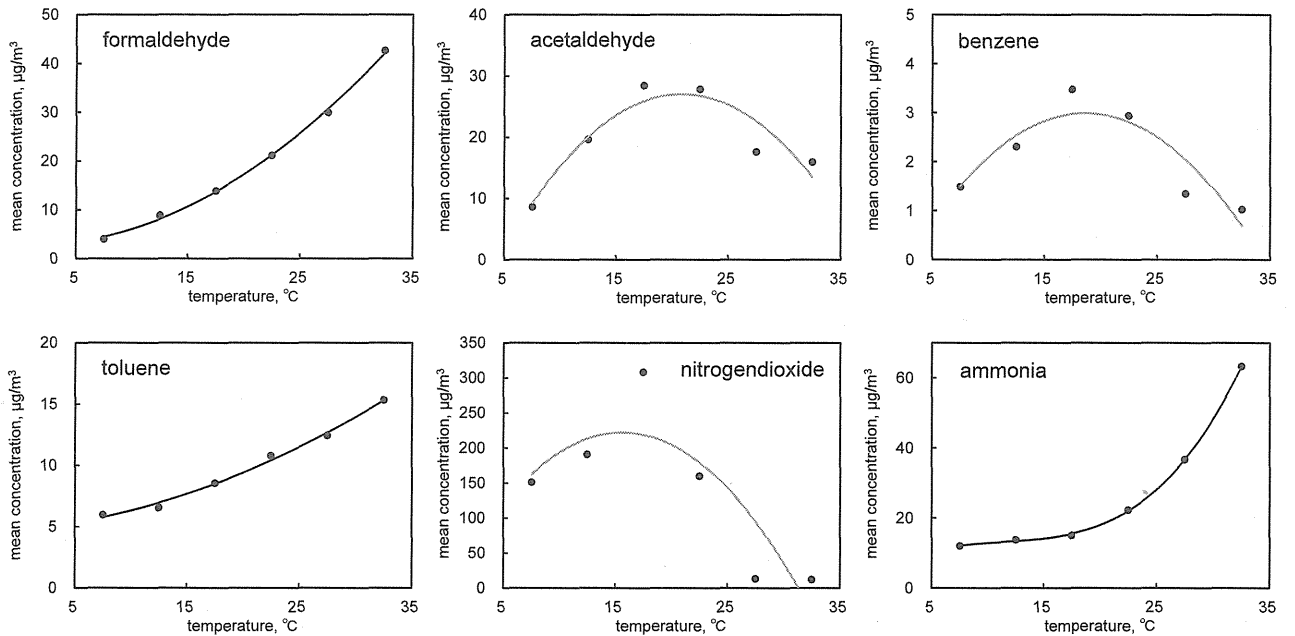


Fig. 8. Relationship between mean concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, benzene, toluene, nitrogen dioxide and ammonia concentrations and temperatures. Data show the mean values in the interval of 5°C

ことから温度の上昇に伴い放散量が増加したことが考えられる。アンモニア濃度は、ペットを室内で飼育している住宅で高くなる傾向が認められた。ペットの尿が分解し、アンモニアを発生することが推測できるが、ペットを飼育していない住宅でも濃度が高い場合があった。今回のアンケートでは調査していないが、乳幼児がいる住宅でアンモニア濃度が高くなることが示唆される。一方、アセトアルデヒド、ベンゼン、二酸化窒素は温度との相関関係は悪い。アセトアルデヒドは天然の木質材料や接着剤（酢酸ビニル）から発生することが知られているが、この他の発生源が示唆される。ベンゼン濃度は屋外濃度とほとんど差が無かったことから、住宅内には発生源が無いと思われる。二酸化窒素は、冬季に燃焼系暖房器具を使用している住宅で高濃度を示した。

C.4. 特異な化学物質の発生源

アセトアルデヒド：高濃度のアセトアルデヒドが観測された住宅は、何れも住宅内で飲酒があったことから、人由来であることが示唆される。住宅Aと住宅Bは、アセトアルデヒド濃度が特に高く、それぞれ、210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した (Table 2a)。住宅A,Bは共に測定期間中に飲酒が行われていたが、

Table 2a. Concentrations of acetaldehyde and other compounds under the influence of drinking.

compound	A		B	
	居間	室外	居間	室外
acetaldehyde	210	1.8	130	2.1
formaldehyde	58	1.6	30	1.6
acetone	36	5.2	18	5.9
propanal	2.1	0.0	1.8	0.0
d-limonene	40	0.0	87	0.0
anmonia	14	2.5	11	3.4
Temp.(°C)	21	10	21	11
R.H.(%)	62	71	56	63

Table 2b. Concentrations of acetaldehyde and other compounds under the influence of no drinking.

compound	A		B	
	居間	室外	居間	室外
acetaldehyde	57	4.0	34	2.2
formaldehyde	37	3.3	27	2.2
acetone	29	6.8	16	5.0
propanal	2.5	1.2	2.4	0.6
d-limonene	17	0.0	190	0.0
anmonia	15	2.6	13	3.7
Temp.(°C)	21	10	22	16
R.H.(%)	53	56	57	69

禁酒して再度測定したところ、住宅A: 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、住宅B: 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と激減した (Table 2b)。これらのことから、飲酒の結果、アルコールがアセトアルデヒドに代謝し、屋内濃度を高めていることが明らかになった。

低級脂肪酸（ギ酸、酢酸）：今回の全国調査でギ酸や酢酸などのガス状低級脂肪酸の濃度が比較的高濃度で存在することが明らかになった。ギ酸の屋内平均濃度は冬季68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で冬季の方が高い。屋外の平均濃度が冬季、14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ なので、明らかに屋内に発生源があるはずである。冬季における屋内および屋外のギ酸濃度と二酸化窒素濃度の関係をFig. 9に示す。屋内の濃度では、相関係数が0.950を示し、非常に高い相関が認められた。また、屋内でのギ酸濃度の平均値は、エアコンのみを使用している家屋では25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （標準偏差17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、燃焼系の暖房器具を使用している家屋では100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （標準偏差110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であった。これらのことから、ギ酸の発生

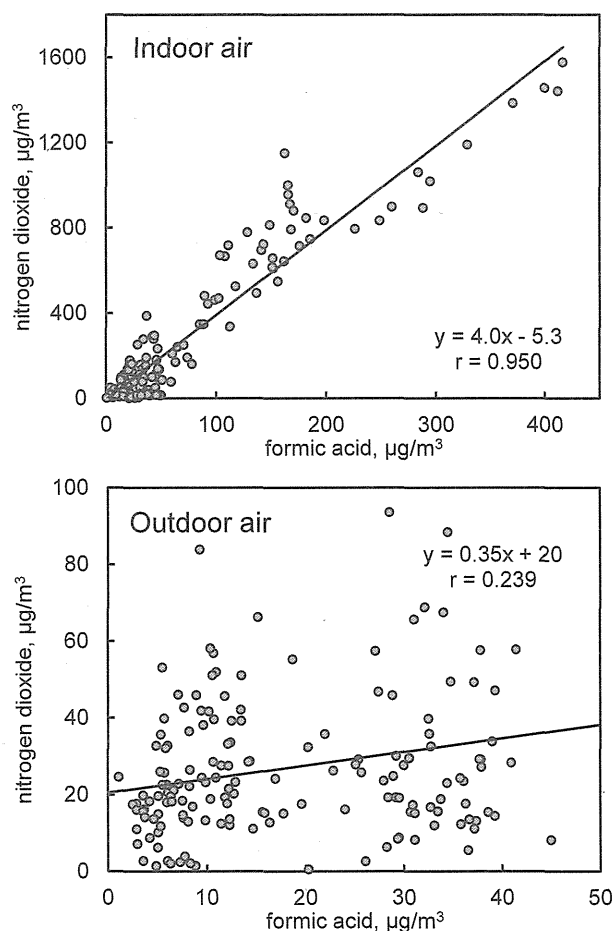


Fig. 9. Relationship between formic acid and nitrogen dioxide concentrations measured in indoor air (upper panel) and outdoor air (lower panel).

源は燃焼系の暖房器具であると推測される。一方、酢酸の屋内平均濃度は冬季 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、屋外平均濃度が冬季、 $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ なので、ギ酸と同様に明らかに屋内に発生源がある。発生源としては、接着剤として使用されている酢酸ビニル樹脂の加水分解による二次的な発生や、食品からの一次的な発生が考えられる。

炭化水素（オクタン、ノナン）：冬季の屋内におけるオクタン濃度とノナン濃度の散布図をFig. 10に示す。冬季のオクタン濃度とノナン濃度の間には、石油ストーブを使用していた住宅で高い相関関係が認められた。次に、測定期間中に使用した暖房器具の燃料の種類（石油、ガス）ごとに分類した時の、オクタンの屋内濃度分布をFig. 11に示す。石油ストーブを使用している住宅の方が、ガスストーブを使用している住宅より、高濃度側に偏った分布を示している。また、ガスストーブを使用していた住宅のオクタン濃度の平均値は 1.7

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、石油ストーブを使用している住宅では、 $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い値を示した。これらのことから、室内空気におけるオクサンとノナンの発生源は、共に石油を燃料としたストーブによるものであることがと推測される。

D. 結論

全国553戸の住宅で、屋内、屋外に存在するガス状化学物質の測定を行い、汚染の実態把握、発生源の推定を行った。その際、サンプリングに使用した拡散サンプラーは、小型軽量で操作が簡便なため、冬季、夏季の同時期に多地点で測定することが可能であった。

冬季と夏季では、屋内濃度が大きく異なり、ほとんどの物質は夏季に濃度が高くなる傾向を示した。特に、ホルムアルデヒドやトルエンのように建材や施工剤として使用されている物質の濃度は、温度と密接な関係が認められた。一方、二酸化窒素の屋内濃度は、冬季に際立って高くなった。燃焼系暖房器具からの発生によるものであるが、46%の住宅で環境基準値を超過しているの、何らかの対策が必要である。

また、本研究では屋内、屋外のオゾン濃度を同時に測定したが、屋内のオゾン濃度は極めて濃度が低く、屋外から屋内に流入したオゾンは、直ちに分解することが分かった。そのため、オゾン濃度の屋内/屋外比は換気の指標になりうるということが明らかになった。

屋内のアンモニア濃度は、ペットを飼育している住宅で高くなる傾向が認められ、悪臭防止法の基準値を超過する住宅も存在した。しかし、ペットを飼育していない住宅でも高い値を示す場合があり、更なる検討が必要である。

文献

- 1) Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *691*, 119-124.
- 2) 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**, *54*, 629-633.
- 3) Uchiyama, S.; Hasegawa, S. A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 1999-2005.

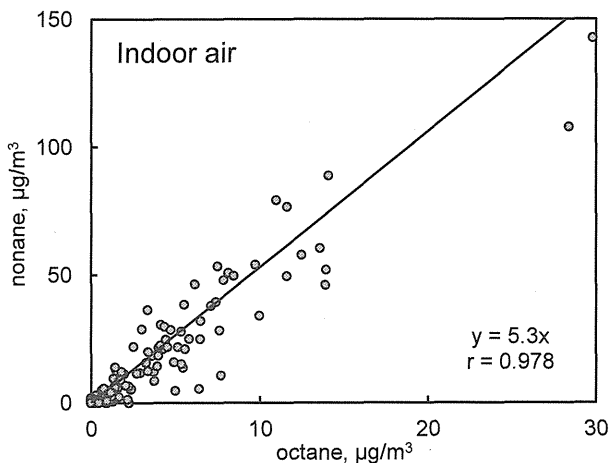


Fig. 10. Relationship between octane and nonane measured in living room using a kerosene stove.

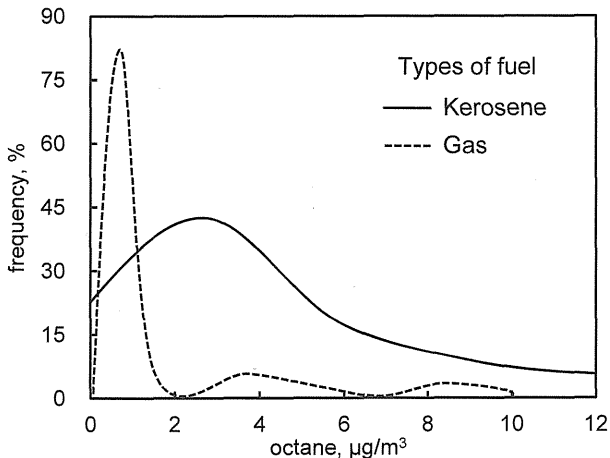


Fig. 11. Relationship between formic acid and nitrogen dioxide concentrations measured in indoor air.

- 4) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. Evaluation of a Diffusive Sampler for Measurement of Carbonyl Compounds in Air. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*, 6319-6326.
- 5) Uchiyama, S.; Otsubo, Y. Simultaneous Determination of Ozone and Carbonyls Using *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene as an Ozone Scrubber for 2,4-Dinitrophenylhydrazine Impregnated Silica Cartridge. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 3285-3290.
- 6) Uchiyama, S.; Naito, S.; Matsumoto, M.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Improved Measurement of Ozone and Carbonyls Using a Dual-Bed Sampling Cartridge Containing *trans*-1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene and 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica. *Analytical Chemistry* **2009**, *81*, 6552-6557.
- 7) Arnts, R.R.; Tejada, S.B. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference. *Environmental Science & Technology* **1989**, *23*, 1428-1430.
- 8) Smith, D.F.; Kleindienst, T.E.; Hudgens, E.E. Improved high-performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Chromatography A* **1989**, *483* 431-436.
- 9) Rodier, D.R.; Nondek, L.; Birks, J.W.; Evaluation of ozone and water vapor interferences in the derivatization of atmospheric aldehydes with dansylhydrazine. *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 2814-2820.
- 10) Uchiyama, S.; Ando, M.; Aoyagi, S. Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* **2003**, *996* (1-2), 95-102.
- 11) Uchiyama, S.; Matsushima, E.; Aoyagi, S.; Ando, M. Measurement of acid-catalyzed isomerization of unsaturated aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives by high-performance liquid chromatography analysis. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *523*, 157-163.
- 12) Uchiyama, S.; Kaneko, T.; Tokunaga, H.; Ando, M.; Otsubo, Y. Acid-catalyzed isomerization and decomposition of ketone-2,4-dinitrophenylhydrazones. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *605*, 198-204.
- 13) 環境省, 平成 21 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果,

http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h21/index.html.

- 14) 環境省, 平成 22 年度大気汚染状況について http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h22/index.html.

E. 研究発表

論文発表

Uchiyama, S.; Sakamoto, H.; Ohno, A.; Inaba, Y.; Nakagome, H.; Kunugita, N. Reductive amination of glutaraldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone using 2-picoline borane and high-performance liquid chromatographic analysis. *Analyst* **2012**, *137*, 4274-4279.

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**, *54*, 629-633.

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

山田智美; 内山茂久; 稲葉洋平; 瀬戸博; 樺田尚樹 空气中化学物質測定用拡散サンプラーの安定性評価および実試料測定への応用 分析化学, **2013**, in press.

学会発表

菱木麻佑, 内山茂久, 富澤卓弥, 所翌萌, 太田和司, 稲葉洋平, 後藤純雄), 樺田尚樹 冬季における室内環境中のガス状汚染物質実態調査 平成 24 年度室内環境学会学術大会, 2012 年 12 月, 東海大学, 平成 24 年度室内環境学会学術大会講演要旨集 p66-67.

所翌萌, 内山茂久, 稲葉洋平, 中込秀樹, 樺田尚樹 拡散サンプラーを用いた室内空气中に存在する化学物質の調査 - 無機ガス状物質 - 第 71 回日本公衆衛生学会, 2012 年 10 月, 山口市, 日本公衆衛生学会総会抄録集, p. 574.

菱木麻佑, 内山茂久, 稲葉洋平, 後藤純雄, 樺田尚樹 拡散サンプラーを用いた室内空气中に存在する化学物質の調査 - アルデヒド類, オゾン - 第 71 回日本公衆衛生学会, 2012 年 10 月, 山口市, 日本公衆衛生学会総会抄録集, p. 574.

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 樺田尚樹 拡散サンプラーを用いた室内空气中に存在する化学物質の調査 - 揮発性有機化合物 - 第 71 回日本公衆衛生学会, 2012 年 10 月, 山口市, 日本公衆衛生学会総会抄録集, p. 575.

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 DNP-H誘導体化法によるタバコ主流煙に含まれるカルボニル化合物の分析 第 71 回日本公衆衛生学会, 2012 年 10 月, 山口市, 日本公衆衛生学会総会抄録集, p. 575.

坂元宏成; 木原颯子; 都竹豊茂; 内山茂久 拡散サンプラーを用いた室内環境中の化学物質実態調査, 第 53 回大気環境学会, 2012 年 9 月, 神奈川大学, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, p.232

所翌萌; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 室内空気中に存在する化学物質の拡散サンプラーを用いた測定—無機ガス状物質—, 第 53 回大気環境学会, 2012 年 9 月, 神奈川大学, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, p.233

富澤卓弥; 内山茂久; 稲葉洋平; 太田敏博; 樺田尚樹 室内空気中に存在する化学物質の拡散サンプラーを用いた測定—揮発性有機化合物—, 第 53 回大気環境学会, 2012 年 9 月, 神奈川大学, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, p.234

菱木麻佑; 内山茂久; 稲葉洋平; 後藤純雄; 樺田尚樹 室内空気中に存在する化学物質の拡散サンプラーを用いた測定, —カルボニル化合物およびオゾン—, 2012 年 9 月, 神奈川大学, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, p.235

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 2-ピコリンボランを用いた還元的アミノ化によるジアルデヒド類の分析, 第 53 回大気環境学会, 2012 年 9 月, 神奈川大学, 第 53 回大気環境学会年会講演要旨集, p.236

ZAR ZAR HLAING; 足立真理子; 中込秀樹; 内山茂久; 竹内文代; 表孝司; 木村浩一 使用済み

PC 筐体の熱分解における生成油中の臭素含有率低減に関する研究 プラスチックリサイクル化学研究会 (FSRJ) 第 15 回討論会, 2012 年 9 月, 山形県米沢市 伝国の杜, プラスチックリサイクル化学研究会 (FSRJ) 第 15 回討論会講演要旨集

所翌萌; 内山茂久; 稲葉洋平; 足立真理子; 中込秀樹; 樺田尚樹 木材表面から放散するアルデヒド類の測定と低減化, 第 21 回環境化学討論会, 2012 年 7 月, 愛媛県県民文化会館, 第 21 回環境化学討論会講演要旨集, p. 715-716.

富澤卓弥; 内山茂久; 稲葉洋平; 太田敏博; 樺田尚樹 活性炭に捕集した空气中揮発性有機化合物のヘッドスペース/ガスクロマトグラフ法による分析, 第 21 回環境化学討論会, 2012 年 7 月, 愛媛県県民文化会館, 第 21 回環境化学討論会講演要旨集, p. 707-708.

太田和司; 内山茂久; 稲葉洋平; 中込秀樹; 樺田尚樹 たばこ主流煙に含まれるカルボニル化合物の DNP-H誘導体化法による分析, 第 21 回環境化学討論会, 2012 年 7 月, 愛媛県県民文化会館, 第 21 回環境化学討論会講演要旨集, p. 709-710.

菱木麻佑; 内山茂久; 稲葉洋平; 後藤純雄; 樺田尚樹 空气中カルボニル化合物の捕集時における各種オゾンスクラバーの検討, 第 21 回環境化学討論会, 2012 年 7 月, 愛媛県県民文化会館, 第 21 回環境化学討論会講演要旨集, p. 713-714

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)エチレンを用いた大気中ヒドラジン類の分析, 第 21 回環境化学討論会, 2012 年 7 月, 愛媛県県民文化会館, 第 21 回環境化学討論会講演要旨集, p. 711-712.

冬季、夏季における室内環境中のガス状化学物質濃度

坂元宏成^{1,2)}, 内山茂久¹⁾, 木原頭子²⁾, 都竹豊茂²⁾, 稲葉洋平¹⁾, 樺田尚樹¹⁾

¹⁾国立保健医療科学院, ²⁾千葉県環境保健研究所

研究要旨 拡散サンプラーを用いて、揮発性有機化合物、酸性ガス、塩基性ガス、オゾン、カルボニル化合物を測定し、千葉県周辺の同一50戸において冬季および夏季における室内環境中のガス状化学物質実態調査を行った。その結果、厚生労働省のガイドライン値または環境省の環境基準値を超過した住宅は、冬季において、アセトアルデヒドで2戸、トルエンで1戸、パラジクロロベンゼンで2戸、ベンゼンで9戸、二酸化窒素で25戸であり、夏季においては、ホルムアルデヒドで1戸、パラジクロロベンゼンで5戸、ベンゼンで4戸あった。ベンゼンは外気による影響が大きく、二酸化窒素は燃焼による影響が大きかった。パラジクロロベンゼンは、冬季で高濃度の住宅では夏季でも高濃度の傾向があり、季節を問わず同一種の発生源から放散していると考えられた。ギ酸は、夏季ではホルムアルデヒドの酸化による生成が考えられたが、冬季では燃焼による寄与が大きいと推測された。オクタン、ノナン、キシレン、トリメチルベンゼンは灯油等の石油精製物から揮散したものと推測された。

A. 研究目的

近年、一般住宅において建材、施工剤あるいは家庭用品等から発生する化学物質が原因となって発症するシックハウス症候群が大きな問題となっている。これを受け、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、種々の対応がとられ室内空気質はずいぶん改善してきているが、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。

そこで、取扱いが簡単で電源を必要としない拡散サンプラーを用いて、ガイドラインで策定されなかった物質も含めた幅広い化学物質（揮発性有機化合物（VOC）30種、カルボニル化合物19種、酸性ガス6種、オゾン、アンモニア）について、千葉県周辺における一般室内環境中の実態調査を行った。

B. 研究方法

VOC測定用拡散サンプラー（VOC-SD）、酸性ガス測定用拡散サンプラー（DSD-TEA）、塩基性ガス測

定用拡散サンプラー（DSD-NH₃）¹⁾、オゾン及びカルボニル化合物同時測定用拡散サンプラー（DSD-BPE/DNPH）²⁾を用いて、冬季（2012年1月～3月）および夏季（2012年7月～8月）の2期間において、千葉県周辺の同一50世帯の屋内外におけるガス状化学物質のサンプリングを行った。サンプリング時間は24時間である。サンプリング後、VOC-SDは二硫化炭素で溶出後GC-MSにより、DSD-TEA、DSD-NH₃は純水で溶出後イオンクロマトグラフにより、DSD-BPE/DNPHはジメチルスルホキシド/アセトニトリル混合溶液で溶出後HPLCにより、それぞれ分析を行った。

C. 研究結果と考察

C.1. 主要化学物質濃度

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、パラジクロロベンゼン、二酸化窒素、ギ酸、アンモニア、オゾンについて、各住宅の冬季および夏季の屋内外濃度を Fig. 1~10 に示す。なお、横軸の数字は測定を行った各住宅を表す番号である。

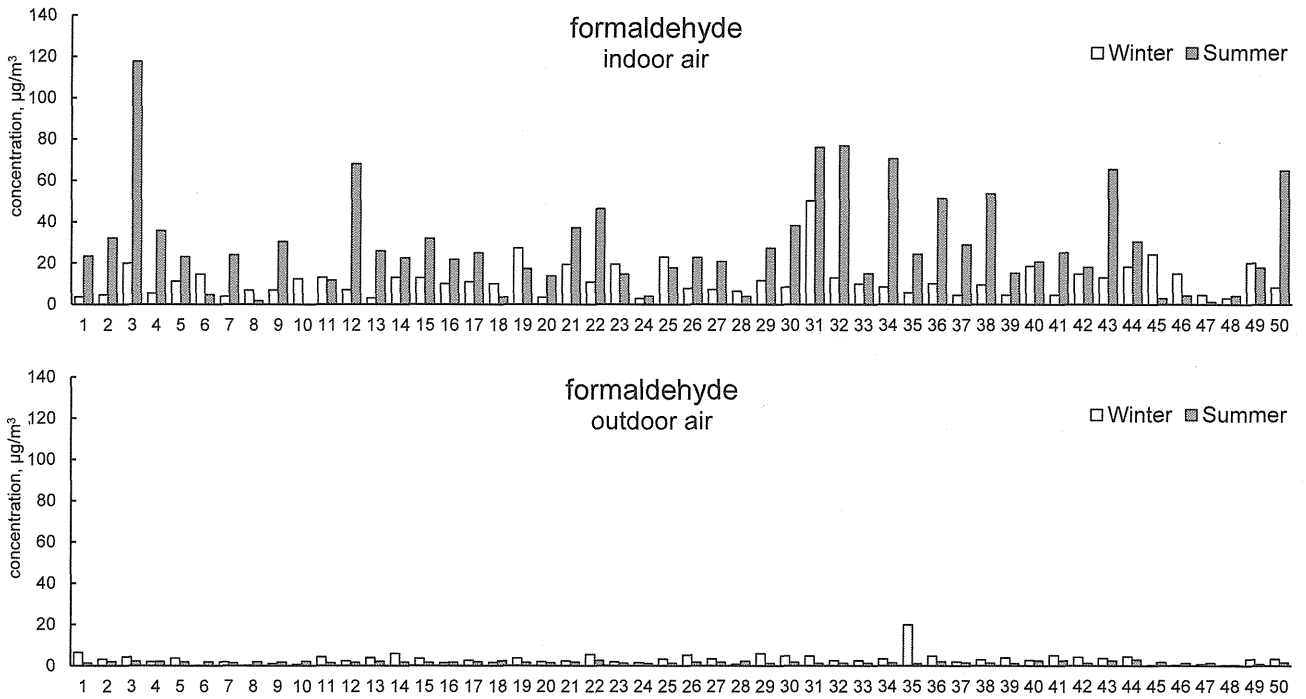


Fig. 1. Concentrations of formaldehyde in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

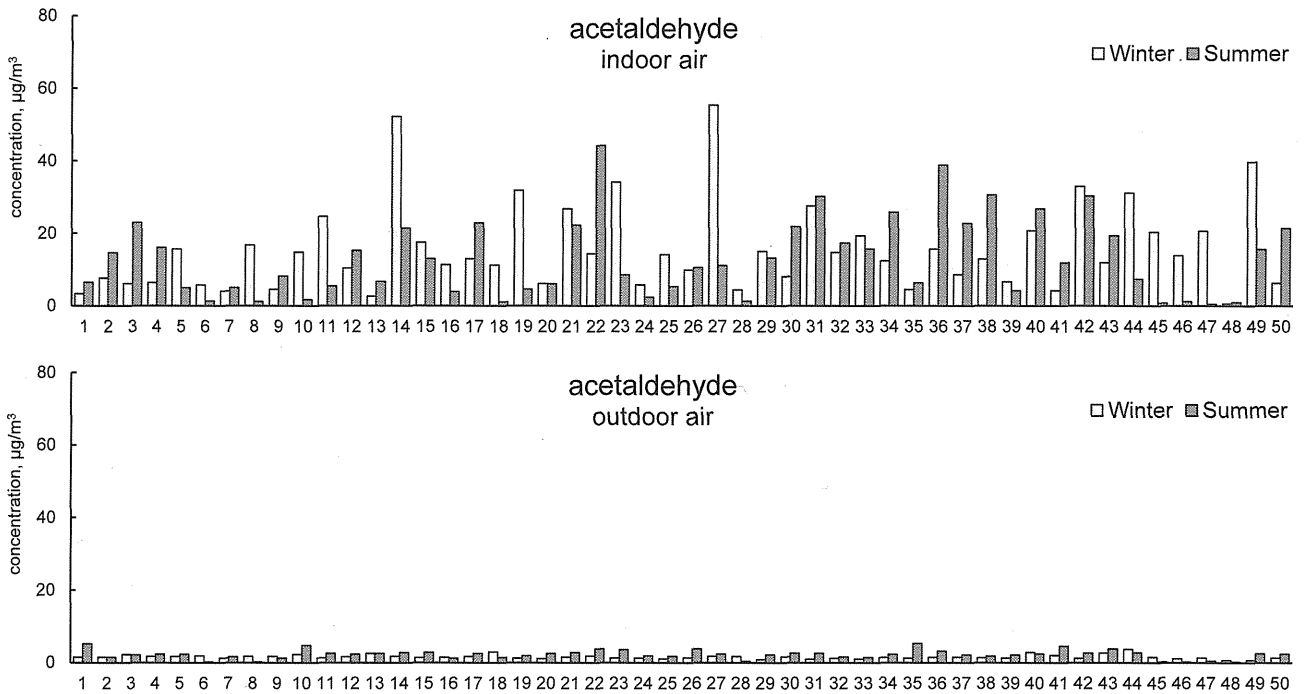


Fig. 2. Concentrations of acetaldehyde in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

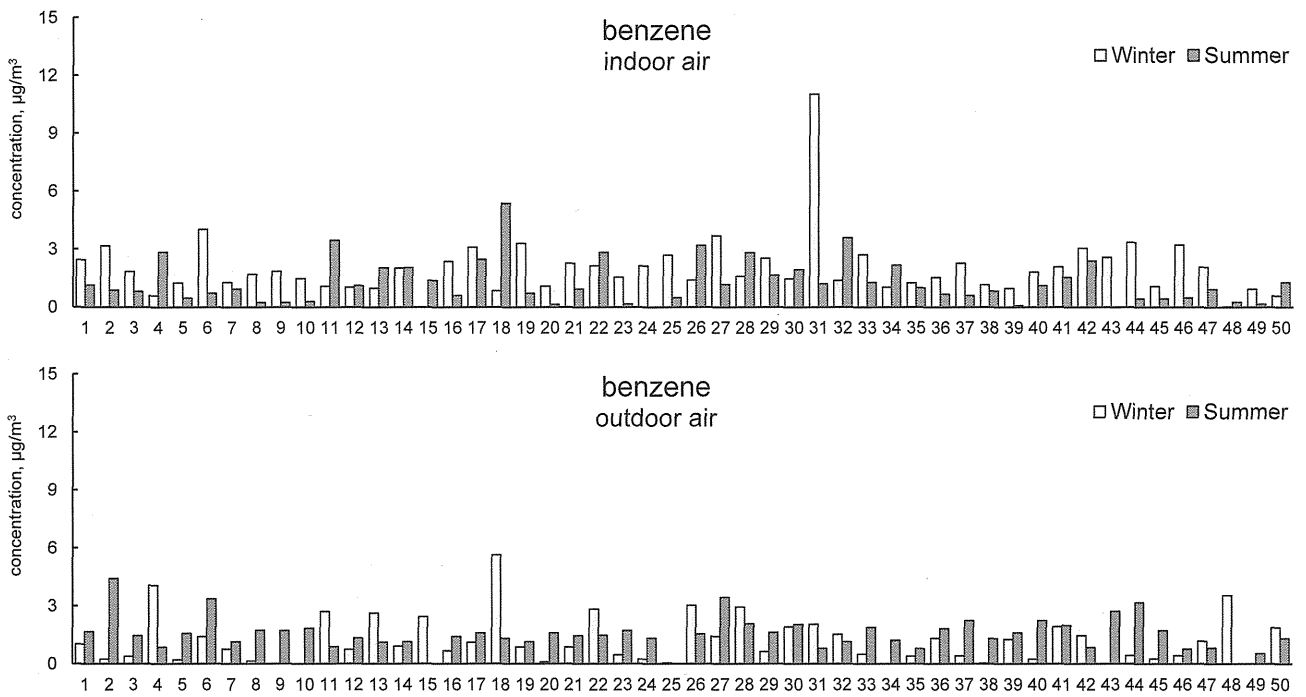


Fig. 3. Concentrations of benzene in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

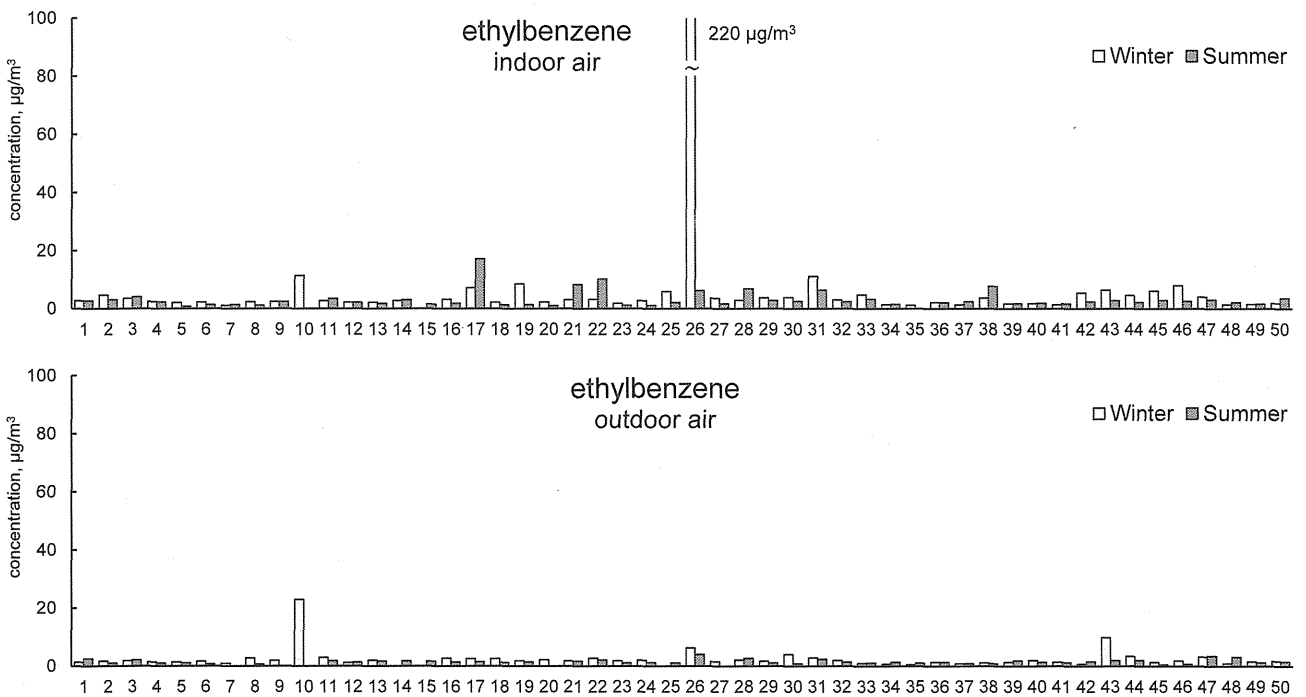


Fig. 4. Concentrations of ethylbenzene in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

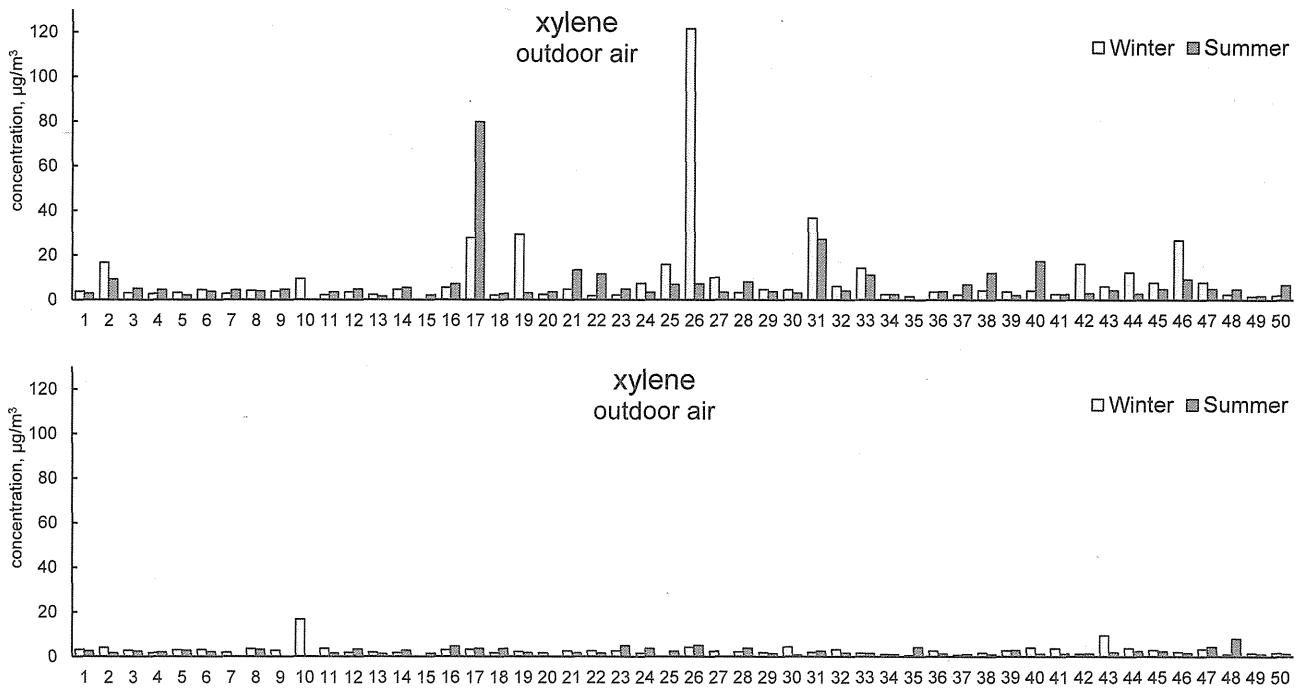


Fig. 5. Concentrations of xylenes in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

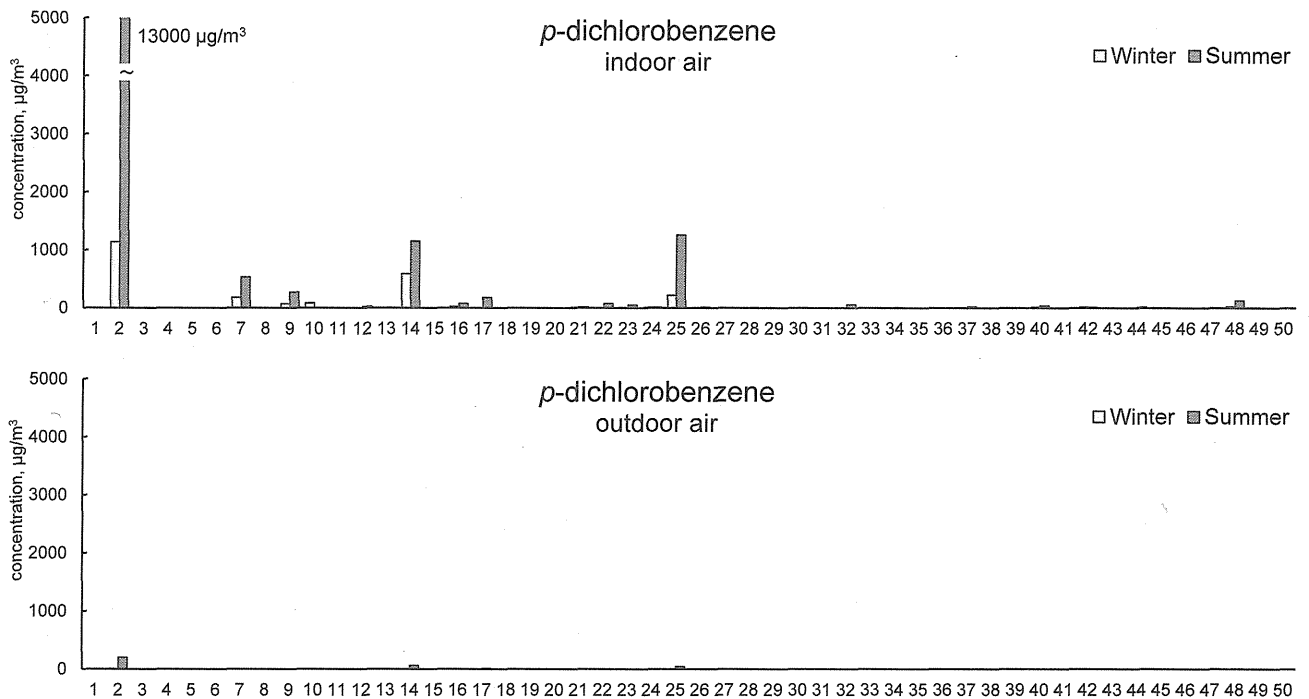


Fig. 6. Concentrations of *p*-dichlorobenzene in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

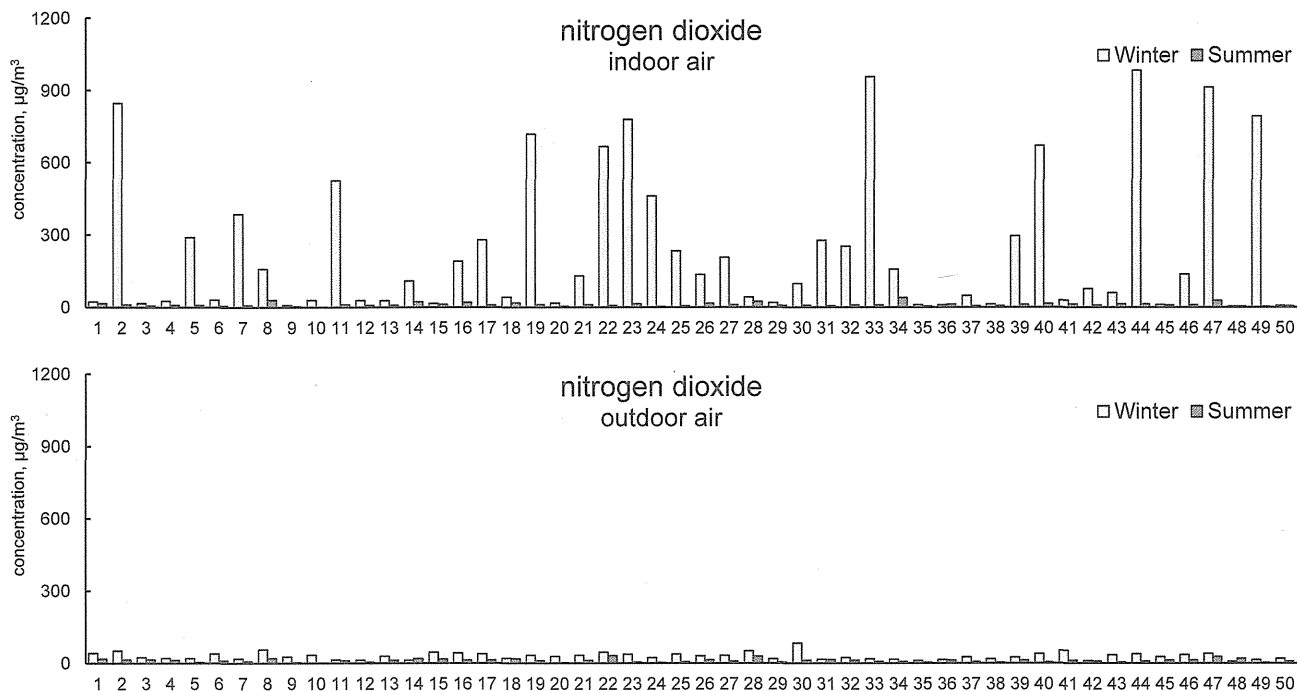


Fig. 7. Concentrations of nitrogen dioxide in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

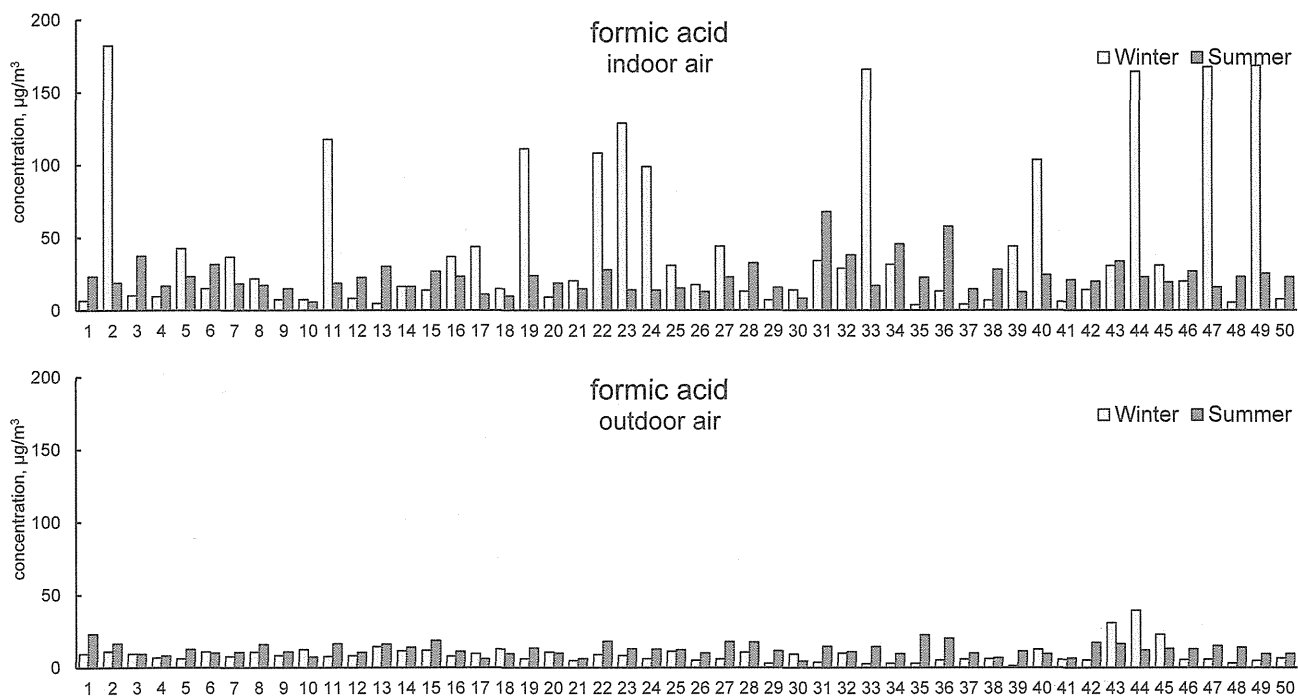


Fig. 8. Concentrations of formic acid in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

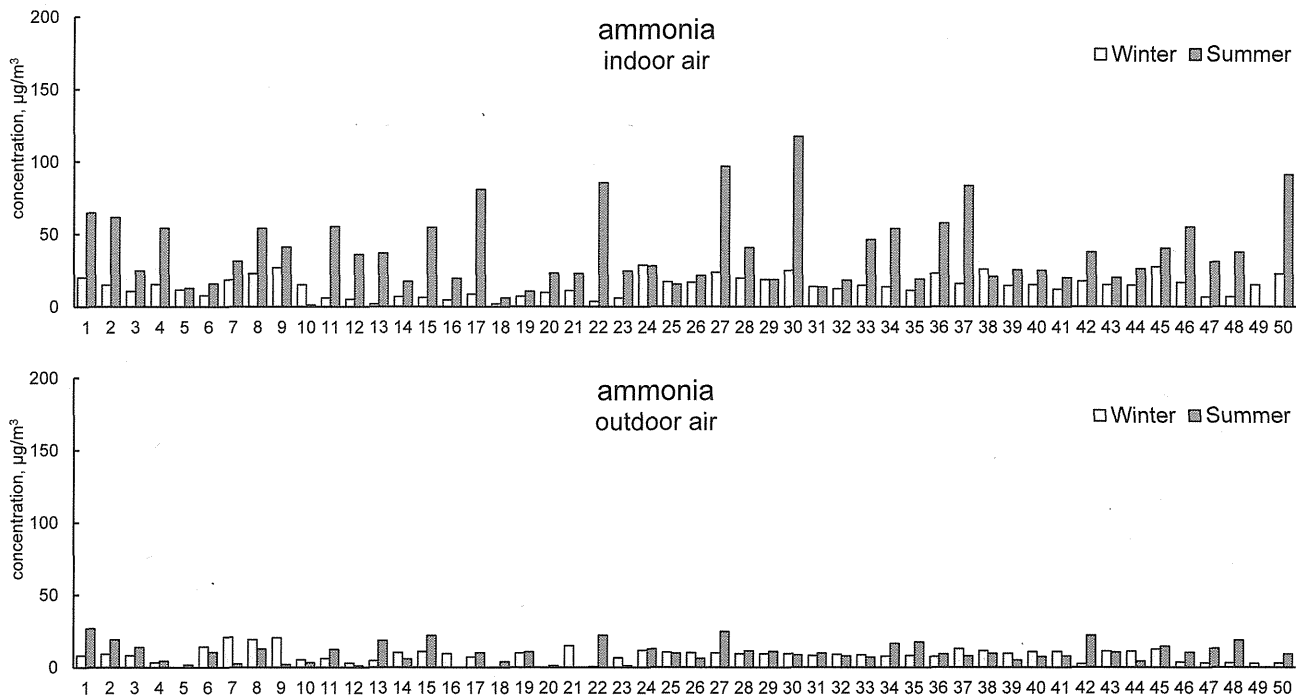


Fig. 9. Concentrations of ammonia in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

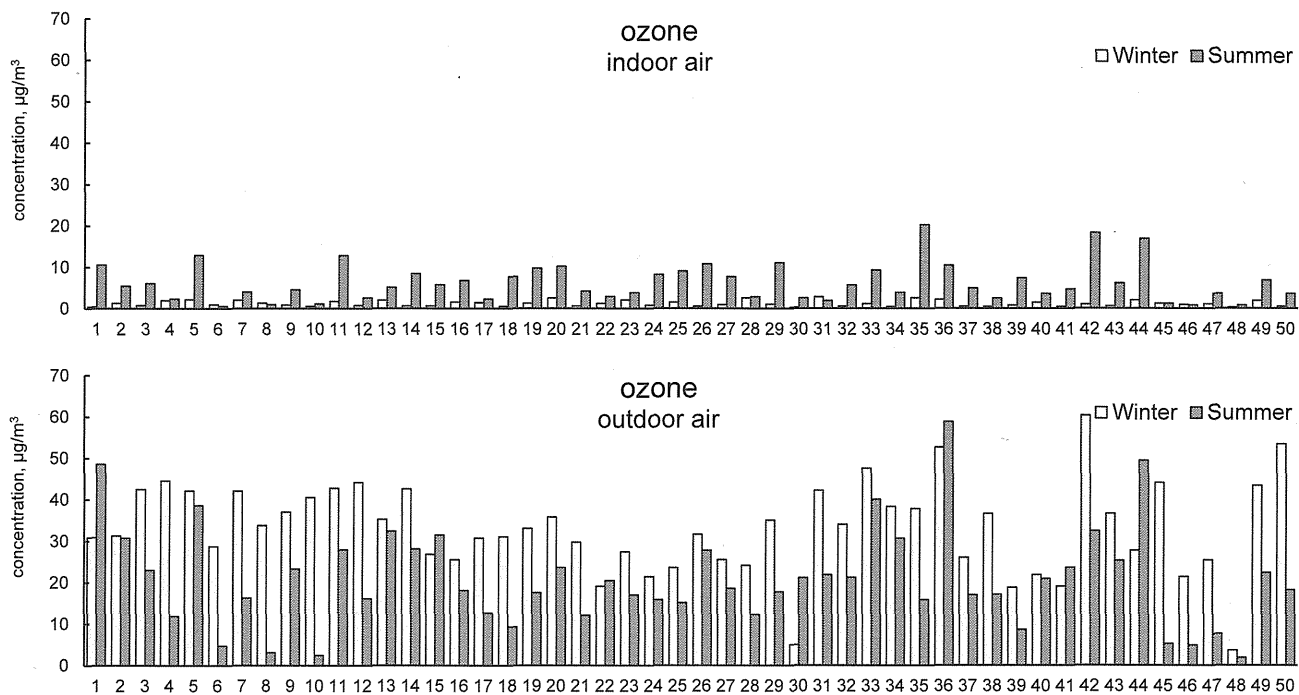


Fig. 10. Concentrations of ozone in indoor (upper panel) and outdoor air (lower panel) of 50 houses in Chiba City. Open bar indicates the winter season and closed bar indicates the summer season.

Table 1. Concentrations of target compounds in indoor and outdoor air of 50 houses in Chiba City. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

compounds	indoor						outdoor					
	winter			summer			winter			summer		
	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.
formaldehyde	12.0	10.0	50.2	29.0	23.2	120.0	1.7	1.6	2.9	3.3	3.2	20.0
acetaldehyde	16.0	13.0	55.4	13.0	11.0	44.2	1.6	1.5	3.7	2.3	2.3	5.3
acetone	14.0	12.0	81.0	11.4	8.7	77.0	4.6	4.4	9.4	2.4	2.0	8.5
ethyl acetate	2.5	2.0	11.0	8.9	0.0	220.0	1.3	0.4	8.5	0.6	0.0	23.1
benzene	2.1	1.8	11.0	1.3	0.9	5.4	1.6	1.5	4.4	1.2	0.8	5.6
toluene	7.4	7.2	15.2	20.0	8.8	100.1	4.4	4.2	14.0	15.0	4.1	72.1
nonane	8.2	0.8	79.1	6.6	0.0	130.0	0.7	0.6	2.9	0.2	0.0	2.5
ethylbenzene	3.6	2.8	11.4	3.0	2.3	17.2	2.3	1.7	23.0	1.4	1.3	4.0
xylene	7.3	4.1	37.0	6.9	4.3	80.0	2.8	2.5	17.0	2.1	1.6	7.9
α -pinene	7.8	1.6	160.0	17.2	4.1	260.0	0.1	0.0	1.1	0.5	0.0	7.9
d-limonene	18.0	9.8	94.1	16.0	9.7	91.0	0.3	0.0	2.3	0.1	0.0	3.1
p-dichlorobenzene	50.0	1.4	1100.0	330.0	4.0	13000.0	0.4	0.0	5.8	7.5	1.4	200.0
TVOC	140.0	77.0	1400.0	420.0	72.0	13000.0	26.0	22.0	110.0	16.2	6.0	200.0
formic acid	46.0	20.0	180.0	23.0	22.0	68.0	9.0	7.7	39.3	13.0	12.1	23.0
nitrogen dioxide	250.0	110.0	980.0	11.0	9.3	39.3	30.0	26.4	84.0	11.0	11.0	31.4
sulfur dioxide	2.4	0.7	21.0	0.9	0.7	5.9	3.1	1.6	28.0	1.7	0.8	13.0
ammonia	14.0	15.0	29.0	39.0	31.0	120.0	8.2	8.8	21.0	10.1	9.8	27.0
ozone	1.2	1.0	2.7	6.3	5.3	20.2	33.1	34.0	60.3	21.0	18.4	59.0

また、主要化学物質濃度の統計値を Table 1 に示す。

ホルムアルデヒドは冬季よりも夏季において屋内濃度が高い傾向にあり、冬季ではガイドライン値 ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した住宅はなかったが、夏季では1戸で超過していた。

アセトアルデヒドは冬季、夏季における屋内濃度分布に大きな差異はなかったが、冬季で高濃度の住宅が少数見られ、2戸の住宅でガイドライン値 ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していた。夏季では超過した住宅はなかった。冬季に高濃度を示した14番の住宅では、測定期間中に飲酒をしており、また27番の住宅では、測定期間中に飲酒はしていなかったが、1年前に内装工事をしており、夏季になって換気率が高まり濃度が下がったのではないかと推測された。

ベンゼンは夏季よりも冬季において屋内濃度がやや高い傾向にあり、燃焼系暖房器具からの発生が示唆される。ただし、冬季、夏季ともにI/O比（屋内濃度/屋外濃度）が比較的小さく、外気の影響が大きい。特に、夏季では屋内、屋外の濃度分布がほぼ一致しており、屋内および屋外濃度の相関も高い (Fig. 11)。冬季では9戸、夏季では4戸で環境基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していた。

エチルベンゼン、キシレンのガイドライン値は、それぞれ $3800 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、冬季・夏季ともに超過した住宅はなかった。トルエンは、冬季において1戸でガイドライン値 ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していた。この住宅 (26番) では、トルエン、エチルベンゼン、キシレンが冬季において非

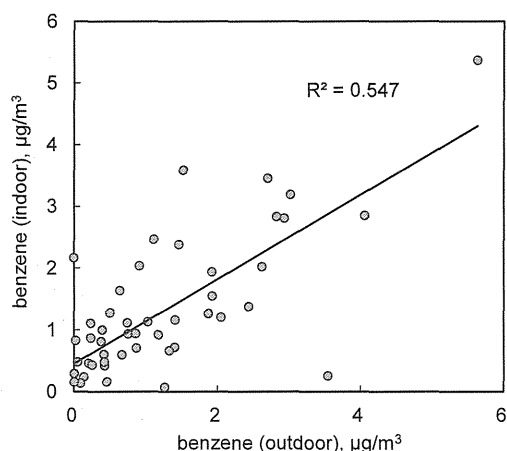


Fig. 11. Relationship between outdoor and indoor concentrations of benzene in summer.

常に高濃度であったが、これは測定が家の改修工事期間中であり、塗料の溶剤の影響と考えられた。このため、冬季の26番の住宅のデータは、Table 1の統計値を求める際には除外した。ただし、半年後の夏季調査においては、工事の影響もなくなり、これらの濃度は通常レベルとなった。また、17番等の住宅でもキシレンが高濃度であったが、これについては後述するように、灯油等の石油精製品からの揮発によるものと推測される。

パラジクロロベンゼンは冬季よりも夏季において屋内濃度が高い傾向があり、冬季では2戸、夏季では5戸でガイドライン値 ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していた。特に、夏季において、ガイドライン値を大幅に超過する $13000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の住宅もみられた。また、冬季で高濃度の住宅では夏季でも高濃度の傾向があり (Fig. 12)、季節を問わず同一箇所の発生源から放散していると考えられた。

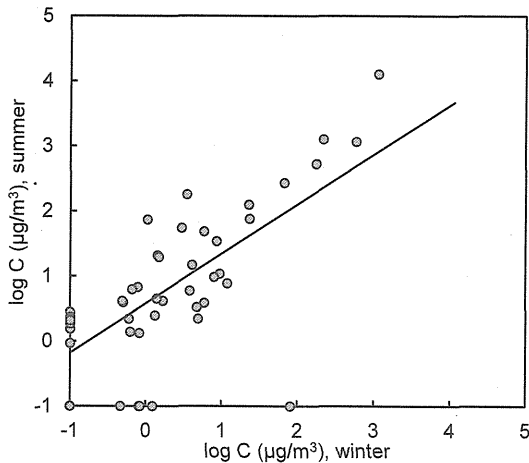


Fig. 12. Relationship between winter and summer concentrations of *p*-dichlorobenzene in indoor air.

二酸化窒素は夏季よりも冬季において屋内濃度が非常に高い傾向があり、冬季では 25 戸で環境基準値 ($115 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していたが、夏季では超過した住宅はなかった。冬季で環境基準値を超過した住宅のうち、18 戸で燃焼系暖房を使用しており、燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $510 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。このため、冬季の二酸化窒素の発生に燃焼が大きく寄与していると考えられた。

ギ酸についても、夏季よりも冬季において屋内濃度が非常に高い傾向が認められ、後述するように、夏季ではホルムアルデヒドの酸化による生成が考えられたが、冬季では燃焼による寄与が大きいと推測された。

アンモニアに関しては、冬季において、屋内の平均値は $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季においては、屋内の平均値は $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。屋内濃度に関して、冬季では屋外濃度と大きな差異はなかったが、夏季では濃度が高くなる傾向があり、屋内において食品やごみ等からの発生量が増加したためと考えられる。

オゾンに関しては、冬季において、屋内の平均値は $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季においては、屋内の平均値は $6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。冬季・夏季ともに屋内より屋外の方が高濃度であり、屋内濃度は冬季よりも夏季の方が高かった。これは、オゾンの発生源が屋内にほとんどなく、また、夏季において換気率が高まり、外気の流入量が増加したためと考えられる。

C.2. カルボン酸の発生要因

屋内の酢酸濃度及びギ酸濃度に関して、影響を与える要因について検討を行った。冬季屋内における、アセトアルデヒドと酢酸濃度の関係、およびホルムアルデヒドとギ酸濃度の関係を Fig. 13 に示す。

酢酸濃度については、アセトアルデヒド濃度に対して正の相関 ($r = 0.60$) があり (Fig. 13 上図)、酢酸の発生過程の一つとして、アセトアルデヒドの酸化が推測された。ギ酸濃度については、ホルムアルデヒド濃度依存性は明確でなかった ($r = 0.16$)。しかし、非燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、暖房器具の種類によって大きな差が見られた (Fig. 13 下図)。また、ギ酸濃度は二酸化窒素濃度に対して非常に強い正の相関 ($r = 0.97$) があつた (Fig. 14)。以上から、冬季においては、ギ酸の発生には、ホルムアルデヒドの酸化よりも燃焼が強く寄与して

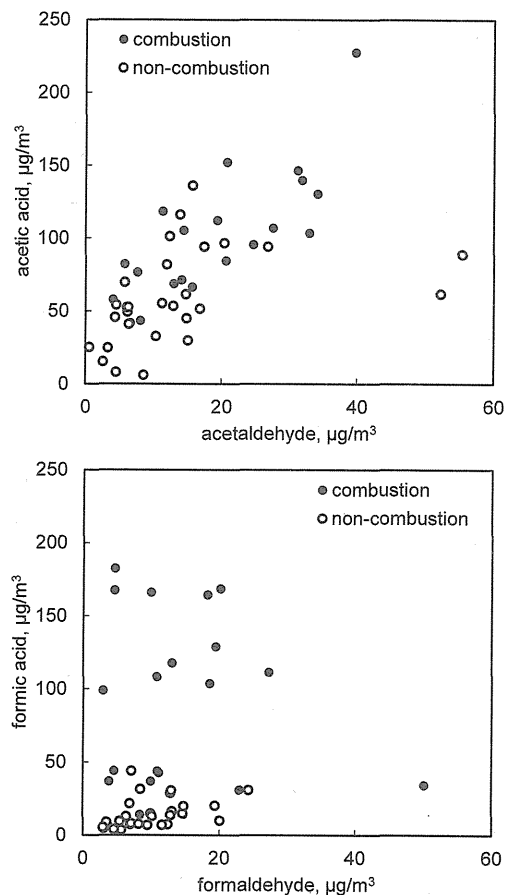


Fig. 13. Relationships between aldehydes and carboxylic acids concentrations in indoor air during a winter season. Closed circles indicate concentrations in the room used with kerosene or gas stove.

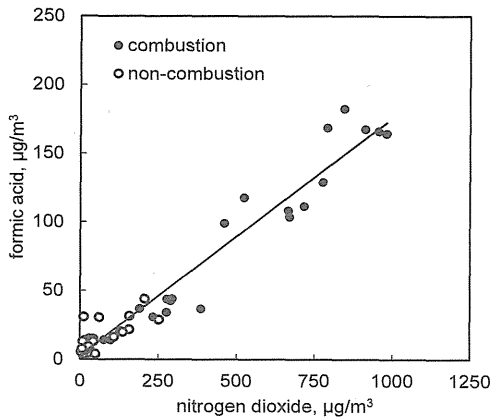


Fig.14. Relationship between nitrogen dioxide and formic acid concentrations of indoor air in winter. Closed circles indicate concentrations in the room used with kerosene or gas stove.

いることが推測された。

一方、夏季屋内においては、ギ酸濃度はホルムアルデヒド濃度に対して正の相関 ($r = 0.58$) があり、ギ酸の発生過程の一つとして、ホルムアルデヒドの酸化が推測された。ただし、相関があまり良くないのは夏季においては換気率の影響を強く受けているためと考えられる。

C.3. キシレン、トリメチルベンゼン等の発生要因

屋内のオクタン、ノナン、キシレン、トリメチルベンゼン濃度に関して、影響を与える要因について検討を行った。屋内における、キシレン濃度とオクタン、ノナン、トリメチルベンゼン濃度の関係を Fig. 15 に示す。

これらの化学物質は、冬夏問わず非常に相関が良いことから、同一種の発生源から放散していると考えられる。ただし、夏季の1戸については、近似直線から外れているため、他の発生源の存在が推測される。

また、冬季屋内におけるキシレン濃度について、燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。さらに燃焼系暖房を使用している住宅のうち、灯油を使用している住宅の平均値は $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、ガスを使用している住宅の平均値 $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ よりも高いことがわかった。加えて、キシレン濃度は二酸化窒素濃度との相関が小さい ($r = 0.26$) ことから、これらの物質は燃焼により生成したとは考えにくく、灯油等の石油精製物

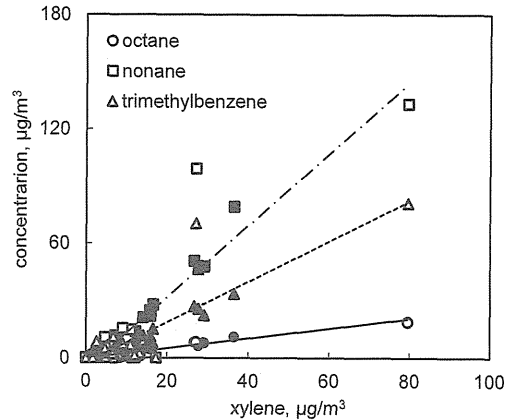


Fig.15. Relationships between hydrocarbons concentrations of indoor air. Closed and open symbols indicate concentrations in winter and summer respectively.

から揮散したものであると推測された。

D. 結論

千葉市周辺の同一 50 戸の住宅において、冬季および夏季における室内環境中の化学物質の実態調査を行った。ガイドライン値または環境基準値を超過した住宅は、冬季において、アセトアルデヒドで 2 戸、トルエンで 1 戸、パラジクロロベンゼンで 2 戸、ベンゼンで 9 戸、二酸化窒素で 25 戸あり、夏季においては、ホルムアルデヒドで 1 戸、パラジクロロベンゼンで 5 戸、ベンゼンで 4 戸あった。ベンゼンは外気による影響が大きく、二酸化窒素は燃焼による影響が大きかった。パラジクロロベンゼンは、冬季で高濃度の住宅では夏季でも高濃度を示す傾向があり、季節を問わず同一の発生源から放散していると考えられた。

ギ酸は、夏季ではホルムアルデヒドの酸化による生成が考えられたが、冬季では燃焼による寄与が大きいと推測された。

オクタン、ノナン、キシレン、トリメチルベンゼンは灯油等の石油精製物から揮散したものと推測された。

参考文献

- 1) Yamada, T.; Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N.; Nakagome, H. *Atmospheric Environment* **2012**, *54*, 629-633.
- 2) Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *691*, 119-124.

横浜市周辺の公共建築物と個人住宅における室内環境中化学物質の実態調査

田中礼子^{1,2)}、内山茂久²⁾、稲葉洋平²⁾、樺田尚樹²⁾

¹⁾ 横浜市衛生研究所、²⁾ 国立保健医療科学院

研究要旨 居住空間の安全性確保を目的として、異なる室内環境に存在する化学物質を総合的に把握するため、オゾン、アルデヒド類、ケトン類、ギ酸、酢酸、二酸化窒素、二酸化硫黄、アンモニア、揮発性有機化合物（VOCs）を測定することが可能な各種の拡散サンプラーを用いて、横浜市内の公共建築物19施設および横浜市周辺区域の個人住宅77戸における屋内・屋外での環境中化学物質濃度の実態を調査した。

公共建築物においては、厚生労働省により定められた化学物質の室内濃度指針値および暫定目標値、環境省により定められた環境基準値などを超過した施設はなかった。横浜市ではシックハウス対策として独自に横浜市公共建築物シックハウス対策ガイドラインを条例で定めている。本研究にて測定を行った公共建築物は全てこのガイドラインを順守している施設であり、本ガイドラインによる室内空気中化学物質の低減化に一定の効果があることが示唆された。一方、個人住宅においては77戸のうち、室内において何らかの物質の濃度が指針値等を超過した住宅は16戸あり、指針値超過率は21%を示した。

今回調査を行った公共建築物と個人住宅との室内空気質の相違について調べた。測定対象とした55物質の室内濃度の合計値（総和）を比較すると、個人住宅77戸の平均値は590 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だったが、公共建築物19施設の平均値は320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。公共建築物の室内空気中化学物質の総和は個人住宅の54%であり、個人住宅よりも低い傾向を示した。また、個人住宅の中から公共建築物19施設の勤務者自宅25戸を抽出し、職場および自宅の室内空気質と在室時間を併せて検証することにより、個人の一日本曝露量の評価を試みた。今回の調査ではパラジクロロベンゼン、 α -ピネンなどのように、個人住宅の方が公共建築物よりも室内濃度が高かった物質が多かったため、在室設定時間が加味された結果、自宅の室内空気質の影響がより大きくなっているケースが多かった。一方、屋外で過ごす時間を一日のうち1時間と短時間に設定したにもかかわらず、屋外空気質の寄与が比較的大きいオゾンのような物質もあった。

A. 研究目的

室内環境中の化学物質には、厚生労働省による室内濃度指針値等が定められているものを含め多様な物質が存在し、建築物の種類や用途、室内の建材や什器等の使用状況などによって、室内空気質は異なってくる。居住空間の安全性確保のためには、様々な室内環境に存在する化学物質を総合的に把握する必要がある。

人の生活サイクルの中で、長時間を過ごす代表的な居住空間が自宅である。また、勤労者にとっては職場もこれにあてはまる。その他、不特定多数の人が日中に利用する居住空間のひとつには公共建築物があげられる。公共建築物で日中を過

すのは施設の利用者だけでなく、そこで働いている人もいるため、公共建築物には職場としての側面もある。しかし、自宅と公共建築物とでは室内の建材や什器等以外に、広さや空調設備等も異なっており、室内空気質にも相違があることが予想される。

本研究では、室内環境中の広範囲にわたる化学物質を測定することが可能な各種の拡散サンプラーを用いた。これらにより、横浜市内の公共建築物と、横浜市およびその周辺地域にある個人住宅の屋内・屋外におけるオゾン、アルデヒド類、ケトン類、ギ酸、酢酸、二酸化窒素、二酸化硫黄、アンモニア、揮発性有機化合物（VOCs）の測定