

## 2. アンモニア測定用の拡散サンプラーDSD-NH<sub>3</sub>

### 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。

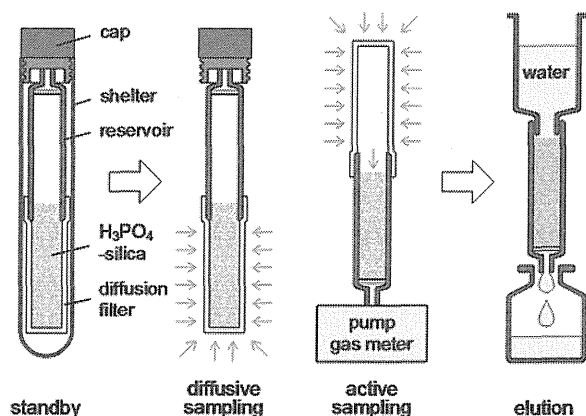


Fig. 1. Measurement of ammonia using the DSD-NH<sub>3</sub> device. The collection and elution steps are conducted by transferring the absorbent to the diffusion filter and reservoir, respectively.

### 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。

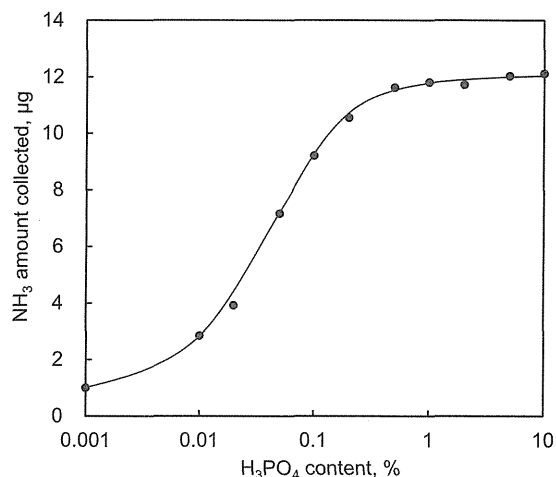


Fig. 2. Change in the amount of ammonia collected by the DSD-NH<sub>3</sub> with the phosphoric acid content of silica.

#### 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。

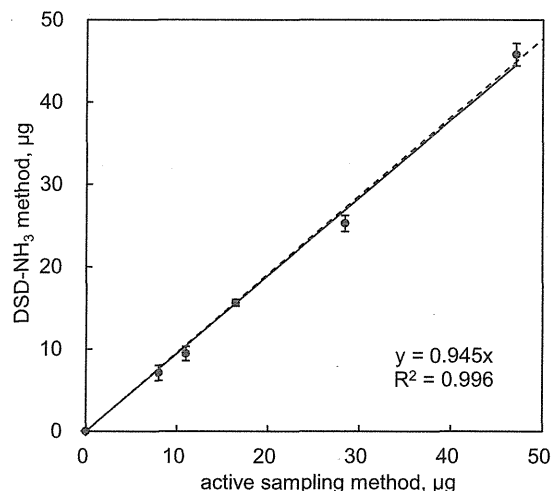


Fig. 3. Comparison of the DSD-NH<sub>3</sub> method with the active sampling method for ammonia. Active sampling was performed at a flow rate of 100 mL·min<sup>-1</sup>. The dashed line represents theoretical values calculated from Graham's law of effusion.

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。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.3. 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には、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。

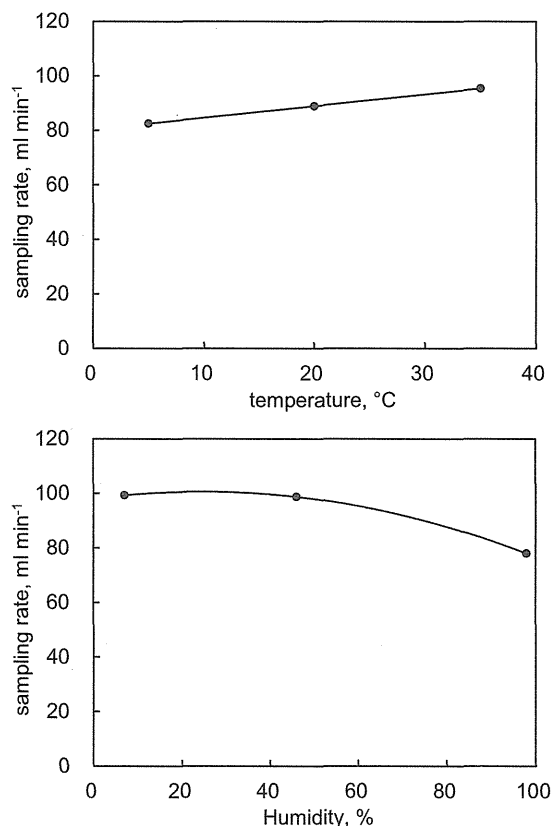


Fig. 4. Effect of temperature and humidity on the sampling rate of the DSD-NH<sub>3</sub> sampler.

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 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  $P$  は大気的全圧 (atm)、 $T$  は絶対温度 (K) 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、拡散スクラバーと同様に、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.4. 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 2 m の棒に 10 cm の間隔で固定し、45 rpm で回転させた。測定の詳細を Fig. 5 に示す。45 rpm で回転させた場合、両端の DSD-NH<sub>3</sub> サンプラーは風速 5 m/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 における変動係数は、4.7% であった。厚さ 1 mm 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。

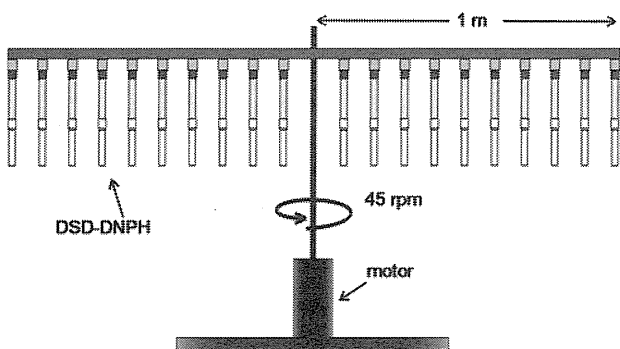


Fig. 5. Schematic drawing of the measurement of the effect of face velocity.

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

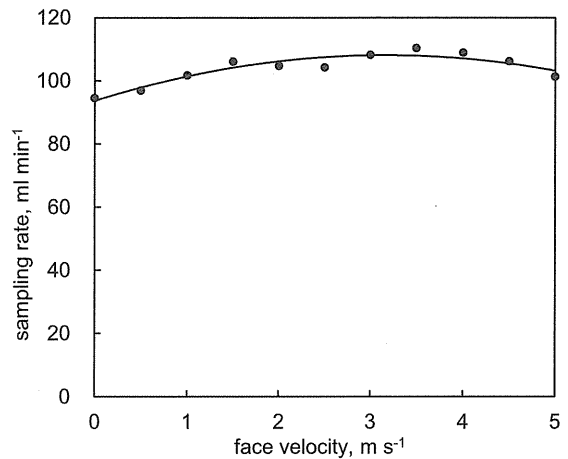


Fig. 6. Effect of face velocity on the sampling rate of the DSD-NH<sub>3</sub> sampler.

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。

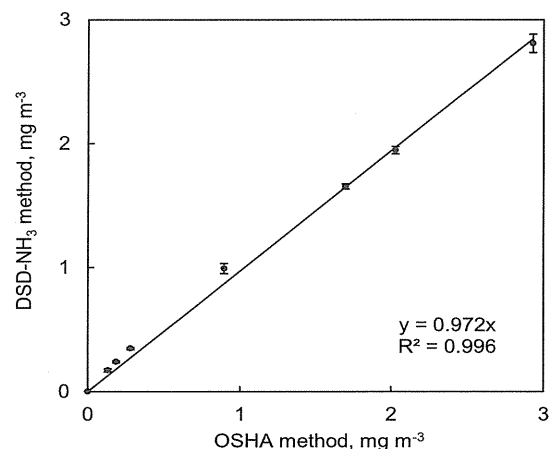


Fig. 7. Comparison of the DSD-NH<sub>3</sub> method with the OSHA method for ammonia. Bars show twice the standard deviations of measurements of triplicate samples.

#### 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。

### 3. 空气中化学物質測定用拡散サンプラーの安定性評価

#### A. 研究目的

1980年代より、建物に使用される建材や家具などから発生する揮発性有機化合物（VOC）が原因で体調不良を引き起こすシックハウス症候群が社会問題となっている。厚生労働省による指針値の策定など、様々な対策が実施され、ホルムアルデヒドなどの規制物質（13物質）によるシックハウス症候群の被害は沈静化してきたが、一方で、未規制物質による健康被害が報告されるようになった。建材、施工剤、家具等の使用状況によっては、室内に未規制物質が多量に存在することもある。個人家屋を対象とした過去の全国調査において、 $\alpha$ -ピネンやリモネンを始めとするテルペン類が室内で高濃度であることが報告されている<sup>1,2)</sup>が、これらのテルペン類はオゾンとの反応性が高く、二次生成物質を生じるとの報告<sup>3,5)</sup>もある。また、近年では空気清浄機や脱臭器、コピー機などオゾンの発生が推測される家庭用機器が室内で用いられることも多い。一方、環境大気中では、オゾンとオレフィン類が反応してアルデヒド類、カルボン酸類を生成する二次生成機構が知られている。従って、室内の二次生成機構を解明するには、室内空気中のオゾンの測定が不可欠である。しかし、その測定報告は非常に少なく、二次生成関連物質（オゾン、アルデヒド類、カルボン酸類）の同時測定や、二次生成機構に関する報告も非常に少ない。環境大気中の酸性ガス（二酸化窒素、二酸化硫黄、塩化水素）や塩基性ガス（アンモニア、トリメチルアミン）は酸性雨の原因物質であるが、室内環境においても、これらの物質は刺激性物質、悪臭物質として重要である。このような背景において、人体への健康影響や発がんリスクを評価する上でも、ガス状有害化学物質を正確に同定、定量し、汚染の実態を把握することは、極めて重要である。

室内濃度や個人暴露濃度の測定には、ポンプ等の動力や電力を必要とせず、分子拡散の原理に基づきガス状化学物質を捕集する拡散サンプラーが適している。また、拡散サンプラーは、郵送等により遠隔地での捕集や、同時多地点での測定などの利点もある。しかし、捕集から分析までの時間が長い場合、保存中に捕集成分が変化することが懸念される。そこで本

研究では、オゾン測定用拡散サンプラー（DSD-OZONE）、カルボニル化合物同時測定用拡散サンプラー（DSD-DNPH）<sup>6,7)</sup>、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-NH<sub>3</sub>）<sup>8)</sup>を作製し、拡散サンプラーの捕集後の安定性を検討した。さらに、これらを用いて、60戸の住宅で、夏期および冬期に同時に屋内、屋外のカルボニル化合物、オゾン、酸性ガス、塩基性ガスを同時測定することにより、汚染の実態、発生源について検討を行った。

#### B. 実験

##### B.1. 試薬

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン塩酸塩 (>98.0%)、*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン (BPE, >98.0%) は東京化成工業製、トリエタノールアミン (>99.5%)、リン酸 (85% 水溶液)、アセトニトリル (>99.9%)、3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン (MBTH, >97%) はシグマアルドリッチ製、シリカ (60/80 mesh, 120 Å) は AGC エスアイテック製を使用した。

##### B.2. 装置

高速液体クロマトグラフ (HPLC) は、LC-20AD 送液ポンプを二台、SPD M20A フォトダイオードアレイ検出器を備えた島津製作所製 Prominence LC-20 を使用した。分離カラムは Ascentis Express RP-Amide (2.7 μm particle size, 150 mm × 4.6 mm i.d., Supelco 社製) を用い、カラムオープン温度を 40°C、注入量を 10 μL とした。移動相にはアセトニトリル (40%) と水 (60%) の混合溶液 (A 溶液) 及び 5 mmol/L の酢酸アンモニウムを含むアセトニトリル (75%) と水 (25%) 混合溶液 (B 溶液) を用い、A 溶液 100% を 8 分間保ち、37 分間で B 溶液 100% にした後、15 分間 B 溶液 100% を保つグラジェントモードで分析を行った。

イオンクロマトグラフ (IC) はダイオネクス社製 DX-120 を使用した。陰イオン分析には、分離カラムに IonPac AS14 (4×250 mm)、サプレッサーに ASRS 300 (4 mm) を使用し、移動相には、3.5 mmol/L 炭酸ナトリウム/1.0 mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液を用い、1.2 ml/min の流速で分析を行った。陽イオン分析には、分離カラムに IonPac CS16 (5×250 mm)、サプレッサーに CSRS 300 (4 mm) を使用し、移動相には、30 mmol/L メタンス

ルホン酸溶液を用い、1.0 ml/min の流速で分析を行った。

紫外可視分光光度計は島津製作所製 UV-mini-1240 を使用した。

### B.3. 拡散サンプラー

**構造：**DSD (Diffusive Sampling Device) - sampler は拡散浸透媒体である Diffusion filter, 分析時に抽出容器になる PP Reservoir, 反応吸収剤試薬を含浸させたシリカゲルから構成される。DSD-sampler の構造と、測定手順の概要を Fig. 1 に示す。大きさは直径 1.2 cm, 全長 9 cm であり、Diffusion filter の吸収剤が接触する有効面積は 3.93 cm<sup>2</sup>, 厚さは 1 mm である。反応試薬含浸シリカゲルを Diffusion filter より PP Reservoir へ移動させてから抽出操作を行う。各種の反応試薬を含浸させたシリカゲルを使用することにより、カルボニル化合物、オゾン、酸性ガス、塩基性ガスを選択的に捕集することが可能である。

**捕集方法：**捕集場所に、太さ 1 mm の糸をに固定する。DSD-sampler の入ったアルミ製保存袋からサンプラーを取り出し、拡散フィルター部が床から約 1.5 m になるように糸の先端に取り付ける。捕集開始時にサンプラーを覆っている Shelter tube を取り外す。捕集終了時に Shelter tube を取り付け、アルミ製保存袋に入れる。

**分析方法：**捕集後の DSD-sampler をアルミ製保存袋から取り出し、4, 5 回振った後、拡散フィルター側を上にして Shelter tube を取り外す。DSD-sampler のキャップ側を実験台などでタッピングした後、拡散フィルターを取り外し、各サンプラーに対応する溶出液を満たした 10 ml の注射筒を取り付け、2~5 ml/min の流速で溶出し、5 ml 定容した後、溶出液の分析を行った。

#### B.3.1. カルボニル化合物測定用拡散サンプラー DSD-DNPH

**原理：**2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) はカルボニル炭素に求核付加し、安定な 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体を生成する<sup>9)</sup>。この誘導体を HPLC で分析しカルボニル化合物を定性、定量する。

**作製方法：**シリカゲル 100 g を水、メタノール、アセトニトリルでよく洗浄した後、アセトニトリル 50 ml, リン酸 1 ml, 2,4-ジニトロフェニルヒド

ラジン二塩酸塩 0.5 g の混合溶液を添加する。窒素ガス雰囲気中でロータリーエバポレーター (40°C) を用いて減圧乾固させてから密封容器に保存した。この DNPH-silica 250 mg を PP Reservoir に充填し、Diffusion filter を取り付け Shelter tube に入れて DSD-DNPH とする<sup>6,7)</sup>。DSD-DNPH はアルミ製保存袋に入れ密閉した。

**分析方法：**アセトニトリル 5 ml で DSD-DNPH を溶出し、HPLC で分析する。この際、DNPH 誘導体の異性化<sup>10-12)</sup>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。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<sup>13)</sup>の計 17 成分を HPLC で定量可能である。

#### B.3.2. オゾン測定用拡散サンプラー DSD-OZONE

**原理：**大気中のオゾンは捕集剤の *trans*-1,2-ビス (2-ピリジル)エチレン (BPE) と反応し、オゾニドを生成する。このオゾニドは加水分解されてピリジン-2-アルデヒドを生成する<sup>14,15)</sup>。これを 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン (MBTH) で誘導体化し、比色分析することにより定量する。

**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、BPE を 1 g 添加した。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 BPE-silica 250 mg を PP Reservoir に充填し、Diffusion filter を取り付け、Shelter tube に入れて DSD-OZONE とする。DSD-OZONE はアルミ製保存袋に入れ密閉する。

**分析方法：**リン酸を 0.2% 添加した 5% の MBTH 溶液 5 ml で DSD-OZONE を溶出し、溶出液を 20 分間放置してから 440 nm の波長で吸光度を測定する。

#### B.3.3. 酸性ガス測定用拡散サンプラー DSD-TEA

**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。

**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 IC で定量する。

#### B.3.4. 塩基性ガス測定用拡散サンプラー-DSD-NH<sub>3</sub>

**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。

**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-NH<sub>3</sub> とする<sup>9)</sup>。DSD-NH<sub>3</sub> はアルミ製保存袋に入れ密閉した。

純水 5 ml で DSD-NH<sub>3</sub> を溶出した後、溶出液中の陽イオンを IC で定量する。

#### B.4. 4種の拡散サンプラーの捕集後の安定性

DSD-DNPH および DSD-TEA については、各 30 個を同時に 24 時間暴露した後、室温 (22°C)、冷蔵 (4°C)、冷凍 (-30°C) 保存した。室温で保存したサンプラーは 1 週間ごとに、冷蔵で保存したサンプラーは 1 日ごとに、冷凍で保存したサンプラーは 1 ヶ月後に分析し、各期間における経時変化を測定した。なお、DSD-DNPH は実際の室内で、DSD-TEA は石油ファンヒーターを使用した実際の室内で暴露を行った。

DSD-OZONE および DSD-NH<sub>3</sub> については各、10 個を同時に 24 時間暴露した後、室温 (22°C)、冷凍 (-30°C) 保存した。室温で保存したサンプラーは 1 週間ごとに、冷凍で保存したサンプラーは

1 ヶ月後に分析し、各期間における経時変化を測定した。なお、DSD-OZONE と DSD-NH<sub>3</sub> は温湿度等を制御できる人工気候室内 (気温 25°C、湿度 60%) にオゾン発生器、アンモニア発生器を設置して暴露を行った。

暴露濃度は、ホルムアルデヒド 65 µg/m<sup>3</sup>、アセトアルデヒド 29 µg/m<sup>3</sup>、オゾン 43 µg/m<sup>3</sup>、二酸化窒素 1.8 mg/m<sup>3</sup>、アンモニア 41 µg/m<sup>3</sup> であった。なお、DSD-DNPH による分析の再現性 (相対標準偏差) <sup>7)</sup> は、ホルムアルデヒド 2.4%、アセトアルデヒド 2.0%、DSD-NH<sub>3</sub> の再現性 <sup>8)</sup> は 4% である。

### C. 結果と考察

#### C.1. 拡散サンプラーの捕集後の安定性

各種の拡散サンプラーを用いて捕集したホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、オゾン、二酸化窒素およびアンモニアの濃度 (分析値) の経時変化を Fig. 2 に示す。DSD-DNPH: ホルムアルデヒドの場合、室温保存時の経時変化の回帰直線は  $y = 65 - 0.11x$  を示し、4 週間後で 4.8% 減少した。室温保存中に DNPH ピークの減少に対応して、DNPH のピークの直後にピークが現れ、時間とともに増加した (Fig. 3) が、これは 2,4-ジニトロベンゼン (DB) および 2,4-ジニトロアニリン (DA) である。すなわち、DNPH が分解して生成した物質であるが、他のヒドラゾン誘導体ピークと重なることがないので、HPLC 分析に与える影響はない。冷蔵保存時における経時変化の回帰直線は  $y = 66 - 0.17x$  を示し、4 週間後で 7.2% 減少した。冷凍で 4 週間保存したサンプラーの分析値は 68 µg/m<sup>3</sup> を示し、4.6% の増加が見られた。一方、アセトアルデヒドの場合は、保存時間に対応して濃度が僅かに増加した。室温保存の場合は、 $y = 29 + 0.023x$  を示し、4 週間後で 2.2% 増加した。冷蔵保存の経時変化の回帰直線は  $y = 29 + 0.056x$  を示し、4 週間後で 5.5% の増加を示した。また、冷凍で 4 週間保存したサンプラーの分析値は 30 µg/m<sup>3</sup> を示し、3.4% の増加が認められた。増減の割合が有意であるかの検定は行っていないが、DSD-DNPH の再現性を考慮すると、ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドともに、室温・冷蔵・冷凍保存全てにおいて 4 週間の保存期間では、ほとんど変化しないことが示唆される。

DSD-OZONE: 室温保存時におけるオゾンの経

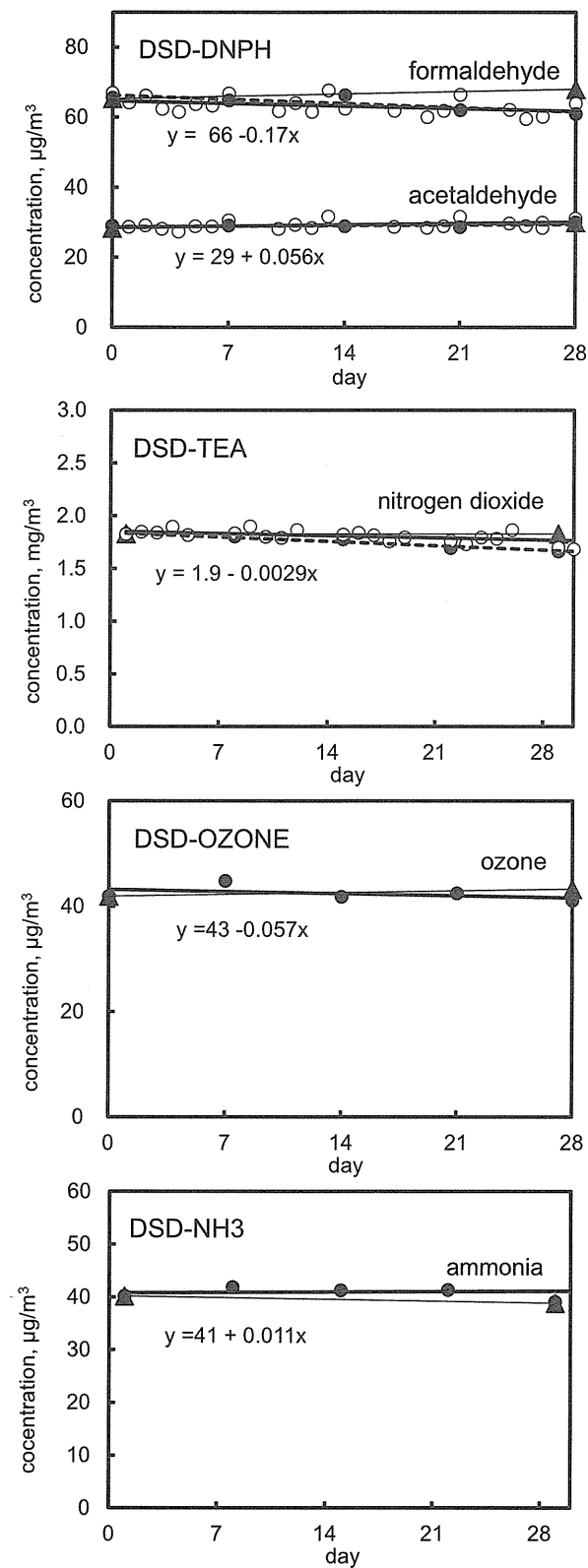


Fig. 2. Changes in formaldehyde, acetaldehyde, ozone, nitrogen dioxide and ammonia concentrations collected in DSD-samplers. Closed circle, open circle and triangle indicate the samples stored at room temperature, refrigerator and freezer, respectively.

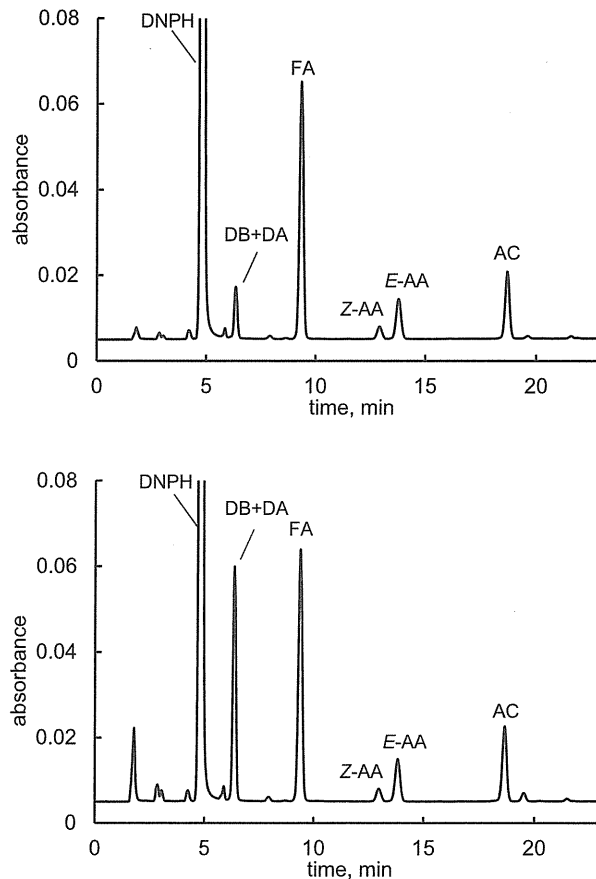


Fig. 3. Chromatographic profiles of carbonyl-DNP-hydrazone eluted from DSD-DNPH. Panel (A) shows the sample stored for 24 hours and panel (B) shows the sample stored for 40 days in room temperature.

FA: formaldehyde, AA: acetaldehyde, AC: acetone, DB: 2,4-dinitrobenzene, DA: 2,4-dinitroaniline

時変化の回帰直線は  $y = 43 - 0.057x$  を示し、4週間後で 3.7%減少した。また、冷凍で4週間保存したサンプラーの分析値は  $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、保存開始時と同じ分析値を示したため、冷凍保存による増減は確認されなかった。DSD-OZONE の再現性は求めているが、DSD-DNPH と同様に4週間の保存期間では、室温・冷凍保存双方においてほとんど変化しないことが示唆される。

DSD-TEA: 室温保存時における二酸化窒素の経時変化の回帰直線は  $y = 1.8 - 0.0059x$ , 4週間後の減少率は 9.0%を示し、他のサンプラーと比較して大きな減少が観測された。室温保存のイオンクロマトグラフィーによる分析結果から、 $\text{NO}_2$  濃度の減少に伴い  $\text{NO}_3$  濃度が増加していることが確認された (Fig. 4)。このことから、保存中に  $\text{NO}_2$  が  $\text{NO}_3$  に酸化されたことが推測される。冷蔵保存時

における経時変化の回帰直線は  $y = 1.9 - 0.0029x$ , 4週間後で4.4%の減少を示し、室温保存時の半分値になった。冷凍で4週間保存したサンプラーの分析値は  $1.8 \text{ mg/m}^3$  であり、保存開始時と同じ分析値を示したため、冷凍保存による増減は確認されなかった。これらの結果から、捕集後の DSD-TEA を、2週間以内に分析出来ない時は、冷蔵、冷凍保存する必要があることが分かった。

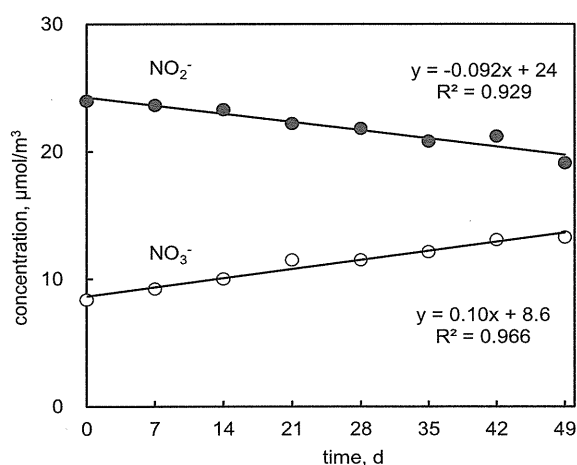


Fig. 4. Changes of nitrite and nitrate concentrations in DSD-TEA stored at room temperature.

DSD-NH<sub>3</sub>: 室温保存時におけるアンモニアの経時変化の回帰直線は  $y = 41 + 0.011x$ , 4週間後で0.76%の増加を示した。冷凍で4週間保存したサンプラーの分析値は  $39 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  を示し、保存開始時と比較して4.9%の減少が見られた。増減の割合が有意であるかの検定は行っていないが、DSD-NH<sub>3</sub>の再現性を考慮すると、室温・冷凍保存双方において4週間の保存期間では、ほとんど変化しないことが示唆される。

#### D. 結論

4種の拡散サンプラー (DSD-DNPH, DSD-OZONE, DSD-TEA, DSD-NH<sub>3</sub>) で空気の捕集を行い、冷蔵および室温で保存した時の安定性を検討した。その結果、DSD-DNPH, DSD-OZONE, DSD-NH<sub>3</sub> に捕捉された物質は、4週間の保存期間では、ほとんど変化しないことが明らかになった。しかし、DSD-TEA に捕捉された NO<sub>2</sub> (二酸化窒素) は、4週間後の減少率は9.0%を示し、他のサンプラーと比較して大きな減少が観測された。NO<sub>2</sub>濃度の減少に伴い NO<sub>3</sub>濃度が増加したことから、保存中に NO<sub>2</sub>が NO<sub>3</sub>に酸化されたことが推

測される。従って、捕集後の DSD-TEA は、2週間以内に分析しない時は、冷蔵、冷凍保存する必要がある。

#### 文献

1. 安藤正典, 化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究, 平成13年度総括・分担研究報告書, 厚生科学研究研究費補助金生活安全総合研究事業, **2002**.
2. 安藤正典, 化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究, 平成14年度総括・分担研究報告書, 厚生科学研究研究費補助金健康化学総合研究事業, **2003**.
3. B. C. Singer, B. K. Coleman, H. Destaillets, A. T. Hodgson, M. M. Lunden, C. J. Weschler and W. W. Nazaroff, *Atmos. Environ.*, **2006**, *40*, 6696-6710.
4. M. Nicolas, O. Ramalho and F. Maupetit, *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, 3129-3138.
5. Z. Fan, P. Liroy, C. Weschler, N. Fiedler, H. Kipen and J. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, 1811-1821.
6. S. Uchiyama and S. Hasegawa, *Atmos. Environ.*, **1999**, *33*, 1999-2005.
7. S. Uchiyama, S. Aoyagi and M. Ando, *Atmos. Environ.*, **2004**, *38*, 6319-6326.
8. T. Yamada, S. Uchiyama, Y. Inaba, N. Kunugita, H. Nakagome and H. Seto, *Atmos. Environ.*, **2012**, *54*, 629-633.
9. C. F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 2955-2959.
10. S. Uchiyama, M. Ando and S. Aoyagi, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *996*, 95-102.
11. S. Uchiyama, E. Matsushima, S. Aoyagi and M. Ando, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *523*, 157-163.
12. M. Behforouz, J. L. Bolan and M. S. Flynt, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 1186-1189.
13. S. Uchiyama, E. Matsushima, H. Tokunaga, Y. Otsubo and M. Ando, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1116*, 165-171.
14. S. Uchiyama and Y. Otsubo, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 3285-3290.
15. S. Uchiyama, S. Naito, M. Matsumoto, Y. Inaba and N. Kunugita, *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, 6552-6557.



## 室内空気中に存在するガス状化学物質の全国実態調査

分担研究者 内山茂久, 稲葉洋平, 大澤元毅, 樺田尚樹 (国立保健医療科学院),  
中込秀樹 (千葉大学), 嵐谷奎一 (産業医科大学)

研究協力者 富澤卓弥, 青木麻奈美 (東京薬科大学), 所翌萌 (千葉大学), 菱木麻祐 (麻布大学)

**研究要旨** 各種の拡散サンプラーを用いて、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) を室内・室外で測定し、汚染の実態を調査した。夏季のホルムアルデヒド濃度の平均値は  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を示し、冬季 ( $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の約 2.6 倍の値を示したが、アセトアルデヒド濃度の平均値は冬季の方が夏季より 1.1 倍高い値となった。アセトアルデヒドは飲酒による人からの発生の寄与が大きいことが示唆された。住宅内では多くの VOC が検出されたが、特に *d*-リモネン、 $\alpha$ -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。パラジクロロベンゼンの室内濃度は、算術平均値では、冬季  $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と高い値を示したが、中位値はそれぞれ、 $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり非常に低い値である。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 2.6%、夏季は 6.4% 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  $13000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。屋内のオゾン濃度は、冬季  $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を示し、夏季の方が約 6 倍高い値になったが、屋外のオゾン濃度は季節的な差が認められなかった。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。冬季における二酸化窒素の屋内の平均値は  $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は  $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、全体の約 37% の住宅で環境基準値である  $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を上回る汚染が明らかになった。二酸化窒素の発生源は燃焼系暖房器具であるが、ギ酸と二酸化窒素濃度の間に高い相関関係 ( $r=0.951$ ) が認められたことから、ギ酸の発生源として燃焼系の暖房器具が推測される。アンモニアの屋内平均値は  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を示し、特に、室内にペットを飼っている住宅で高い傾向が認められた。

### A. 研究目的

近年、建材や家庭用品等から発生する化学物質による健康への影響が懸念されている。これらの物質の中には、シックハウス症候群やがんの原因物質ばかりでなく、居住者を不快にする臭気物質も存在する。化学物質の人体への健康影響や発がんリスク、快適性等を検討するためには、精度の高いモニタリングが不可欠である。

室内濃度や個人暴露濃度の測定には、吸引ポンプ等の動力や電力を必要とせず、分子拡散の原理に基づきガス状化学物質を捕集する拡散サンプラーが適している。拡散サンプラーは、小型軽量なため、郵送等により遠隔地での捕集や同時多地点での測定などの利点もある。

本研究では各種の拡散サンプラーを用いて、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) を屋内、屋外で測定し、汚染の実態を調査した。また、住宅の種類や家庭用品の使用状況などのアンケート調査を同時に実施し、室内空気中の化学物質濃度との関連を考察した。

### B. 研究方法

**サンプラー:** オゾン、カルボニル化合物測定用拡散サンプラー (DSD-BPE/DNPH)<sup>1)</sup>、VOCs 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)、そして、塩基性ガス測定用拡散サンプラー (DSD-NH<sub>3</sub>)<sup>2)</sup> を用いて濃度測定を行った。

**調査期間:** 調査は、2011~2013 年度の冬季と夏季に分けて、602 戸の住宅で実施した。なお、冬季に実施した住宅は、夏季も実施し、個別の住宅で夏

季、冬季の比較を行った。

**調査方法:** 屋内、屋外に4種類の拡散サンプラーを設置して、24時間捕集を行った。この時、測定時の状況に関するアンケート調査も行った。

### B.1. 拡散サンプラー

**構造:** 拡散サンプラー (Diffusive Sampling Device, DSD-sampler)は拡散浸透媒体であるPSP-Diffusion filter, 分析時に抽出容器になるPP Reservoirそして、反応吸収剤試薬を含浸させたシリカゲルから構成される<sup>1,3,4</sup>。DSD-samplerの構造と、測定手順の概要を Fig. 1 に示す。大きさは

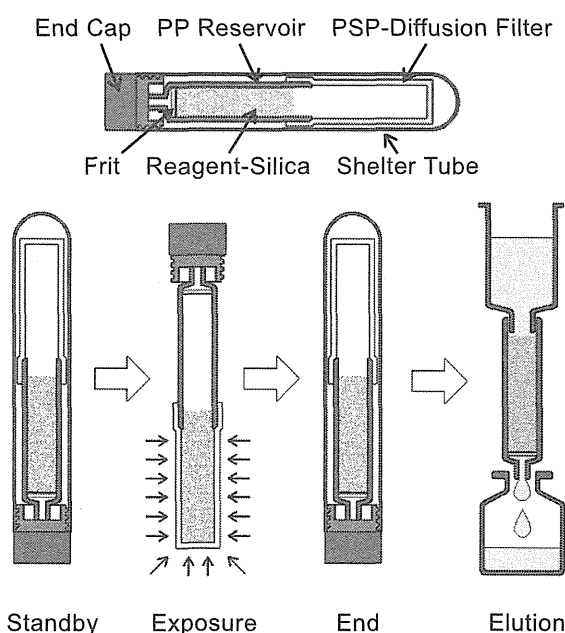


Fig. 1. Measuring carbonyls using the DSD-DNPH device. The collection and the elution steps are conducted by transferring the absorbent to the PSP-diffusion filter and PP-reservoir, respectively.

直径 1.2 cm, 全長 9 cm であり, Diffusion filter の吸収剤が接触する有効面積は 3.93 cm<sup>2</sup>, 厚さは 1 mm である。反応試薬含浸シリカゲルを Diffusion filter より PP Reservoir へ移動させてから抽出操作を行う。各種の反応試薬を含浸させたシリカゲルを使用することにより, カルボニル化合物, オゾン, 酸性ガス, 塩基性ガスを選択的に捕集することが可能である。

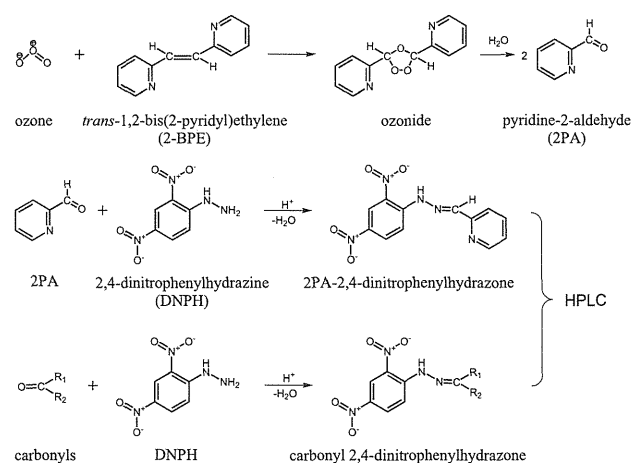
**捕集方法:** 捕集場所に, 太さ 1 mm の糸の一端を固定する。DSD-sampler の入ったアルミ製保存袋からサンプラーを取り出し, 拡散フィルター部が床から約 1.5 m になるように糸の先端に取り付

ける。捕集開始時にサンプラーを覆っている Shelter tube を取り外す。捕集終了時に Shelter tube を取り付け, アルミ製保存袋に入れる。

**分析方法:** 捕集後の DSD-sampler をアルミ製保存袋から取り出し, 4, 5 回振った後, 拡散フィルター側を上にして Shelter tube を取り外す。DSD-sampler のキャップ側を実験台などでタッピングした後, 拡散フィルターを取り外し, 各サンプラーに対応する溶出液を満たした 10 ml の注射筒を取り付け, 2~5 ml/min の流速で溶出し, 5 ml 定容した後, 溶出液の分析を行った。

#### B.1.1. DSD-BPE/DNPH (オゾン, カルボニル化合物測定用拡散サンプラー)

**原理:** Scheme 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<sup>4,6</sup>。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。



Scheme 1. The simultaneous determination of ozone and carbonyls.

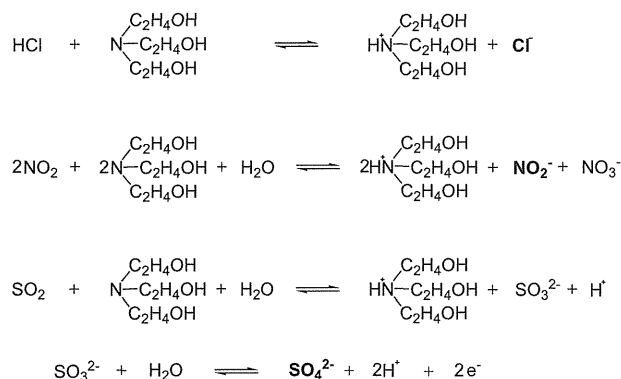
**作製方法:** シリカゲル 100 g を水, メタノール, アセトニトリルでよく洗浄した後, BPE (7 g), DNPH 塩酸塩 (1 g), リン酸 (1.2 mL) を添加する。窒

素ガス気流中でロータリーエバポレーター(40°C)を用いて減圧乾固させてから密封容器に保存する。このBPE/DNPH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。DSD-DNPHはアルミ製保存袋に入れ密閉した。

**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<sup>10-12)</sup>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<sup>13)</sup>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.

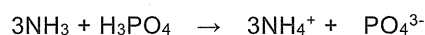
**作製方法：**シリカゲル100 gを純水、アセトニトリルでよく洗浄した後、トリエタノールアミンを10 ml添加する。40°Cでロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させてから、密封容器に保存した。このTEA-silica 250 mgをPP Reservoirに充填し、Diffusion filterを取り付け、Shelter tubeに入れてDSD-TEAとする。DSD-TEAはアルミ製

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を用い、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-NH<sub>3</sub> (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を用い、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-NH<sub>3</sub>とする<sup>8)</sup>。DSD-NH<sub>3</sub>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-NH<sub>3</sub>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。

調査を行った住宅は、北海道(83戸)、東北(25) 関東(253戸)、北陸(50戸)、中部(6)、近畿(77戸)、四国(21戸)、九州(87戸)、総計602戸である。

調査は、2012年、2013年、2014年の1月下旬から3月上旬の冬季、および、2012年、2013年の7月上旬から9月下旬の夏季に分けて実施し、同一住宅で夏季と冬季の2回測定を行った。なお、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。

化学物質測定記録用紙(冬季)

氏名			おんどり番号:
住所			
測定場所	屋内: 1. 居間, 2. 寝室, 3. 子供部屋, 4. その他( )		
	屋外: 1. ベランダ, 2. その他( )		
測定時間	開始時間:	年 月 日 時 分	
	終了時間:	年 月 日 時 分	
	開始時間:	年 月 日 時 分	
	終了時間:	年 月 日 時 分	

化学物質評価のためのアンケート

質問	回答欄
1. 住宅の種類は?	1. 戸建住宅 ・ 2. 集合住宅
2. 住居構造は?	1. 木造構造 ・ 2. 鉄筋コンクリート構造
3. 測定した部屋の床材は?	1. フローリング ・ 2. カーペット ・ 3. 畳 4. タイルタタミフロア
4. 測定した部屋の広さは?	( )畳, または ( ) m <sup>2</sup>
5. 築年数は?	( )年
6. 部屋の塗装工事(壁紙の剥離を含む)を行いましたか?	はい( )年前 ・ いいえ
7. 測定期間中にタバコを吸いましたか?	はい( )本 ・ いいえ
8. 測定期間中にお酒を飲みましたか?	はい ・ いいえ
9. 測定期間中にコピー機・レーザープリンターを使用しましたか?	はい(約 )分間 ・ いいえ
10. 測定期間中に加湿器を使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
11. 加湿器の種類は?	1. エアコン, 2. 電気ストーブ, 3. 石油ストーブ, 4. 石油ファンヒーター, 5. ガスストーブ, 6. ガスファンヒーター, 7. その他( )
12. 測定期間中に換気扇を使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
13. 測定期間中にガスコンロを使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
14. 測定期間中に空気清浄機を使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
15. 家庭内でペットを飼育していますか?	はい(種類, 頭数: ) ・ いいえ

お気付きの点がありましたら、ご記入をお願いします。

化学物質測定記録用紙(夏季)

氏名			おんどり番号:
住所			
測定場所	屋内: 1. 居間, 2. 寝室, 3. 子供部屋, 4. その他( )		
	屋外: 1. ベランダ, 2. その他( )		
測定時間	開始時間:	年 月 日 時 分	
	終了時間:	年 月 日 時 分	
	開始時間:	年 月 日 時 分	
	終了時間:	年 月 日 時 分	

化学物質評価のためのアンケート

質問	回答欄
1. 住宅の種類は?	1. 戸建住宅 ・ 2. 集合住宅
2. 住居構造は?	1. 木造構造 ・ 2. 鉄筋コンクリート構造
3. 測定した部屋の床材は?	1. フローリング ・ 2. カーペット ・ 3. 畳 4. タイルタタミフロア
4. 測定した部屋の広さは?	( )畳, または ( ) m <sup>2</sup>
5. 築年数は?	( )年
6. 部屋の塗装工事(壁紙の剥離を含む)を行いましたか?	はい( )年前 ・ いいえ
7. 測定期間中にタバコを吸いましたか?	はい( )本 ・ いいえ
8. 測定期間中にお酒を飲みましたか?	はい ・ いいえ
9. 測定期間中にコピー機・レーザープリンターを使用しましたか?	はい(約 )分間 ・ いいえ
10. 測定期間中に加湿器(エアコン等)を使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
11. 測定期間中にガスコンロを使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
12. 測定期間中に換気扇を使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
13. 測定期間中に窓を開けましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
14. 測定期間中に空気清浄機を使用しましたか?	はい(約 )時間 ・ いいえ
15. 家庭内でペットを飼育していますか?	はい(種類, 頭数: ) ・ いいえ

お気付きの点がありましたら、ご記入をお願いします。

## C. 結果と考察

### C.1. 温度と湿度

全国602戸の住宅における屋内外の温度分布を

Fig. 2に湿度分布をFig. 3に示す。屋内の温湿度はデータロガー(おんどり, TR-72U)を用いて、室内空気のサンプリングと同時に10分毎に24時間記録した。屋外の温湿度は、アメダスのデータ(1時間値)から24時間平均値を算出した。

冬季の屋内温度(Fig. 2)は平均値17°C, 最小値4.9°C, 最大値27°Cを, 屋外温度は平均値4.7°C, 最小値-10°C, 最大値21°Cを示した。いずれの場合もほぼ正規分布を示したが, 屋内温度は23°C付近を境に, 冬季と夏季の分布に二分された。同様に, 屋外温度は23°C付近を境に, 冬季と夏季の分布に二分されたが, 屋外温度の方が明確にである。

冬季の屋内湿度(Fig. 3)は平均値48%, 最小値12%, 最大値81%, 屋外湿度は平均値63%, 最小値40%, 最大値86%を, 屋外湿度は平均値74%, 最小値54%, 最大値94%を示した。屋内, 屋外共に冬季の湿度は夏季より低く偏ったが, 湿度の分布ほど明確ではない。また, 冬季, 夏季ともに屋内の湿度分布は屋外より低めに偏った。

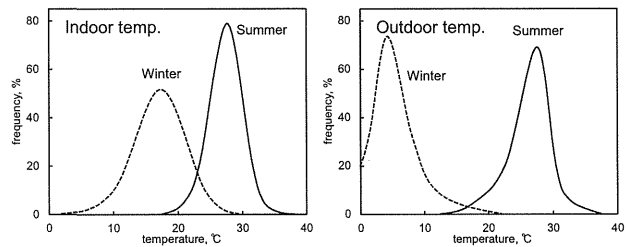


Fig. 2. Temperature distribution of indoor and outdoor air at winter and summer season all over Japan (n=602).

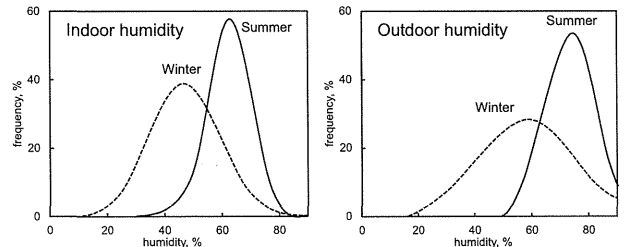


Fig. 3. Humidity distribution of indoor and outdoor air at winter and summer season all over Japan (n=602).

### C.2. ガス状化学物質濃度

全国602戸の住宅における屋内と屋外のガス状化学物質濃度(算術平均値, 中位値, 最大値)をTable 1に示す。

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34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し, 冬季(13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )の約2.6倍の値を示した。反対に, 夏

Table 1. The concentrations of gaseous compounds in indoor and outdoor air at 602 houses in all over Japan. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Compound	Winter (n=602)						Summer (n=602)					
	Indoor air			Outdoor air			Indoor air			Outdoor air		
	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.
formaldehyde	13	11	58	1.7	1.5	8.5	34	27	220	4.3	3.8	20
acetaldehyde	21	15	230	2.3	2.2	14	19	13	210	3.4	3.1	11
propanal	4.1	2.5	62	0.5	0.4	6.1	7.4	5.3	37	1.2	1.3	3.8
valeraldehyde	0.8	0.6	11	0.4	0.4	4.1	1.9	1.3	35	0.3	0.0	3.3
<i>i</i> -valeraldehyde	0.5	0.0	9.3	0.3	0.0	3.8	0.1	0.0	4.6	0.0	0.0	1.5
hexanal	3.2	2.4	23	0.5	0.1	4.6	7.0	4.2	110	0.4	0.0	7.8
heptanal	0.8	0.8	9.3	0.6	0.8	5.4	0.7	0.0	7.6	0.1	0.0	2.9
octanal	1.0	1.0	7.5	0.7	0.9	9.2	1.6	1.3	13	0.3	0.0	8.0
nonanal	4.3	3.1	33	1.5	1.4	14	12	11	37	5.5	5.5	14
decanal	1.4	1.3	32	1.1	1.3	6.9	3.7	3.5	15	1.0	0.0	8.8
acrolein	0.8	0.5	8.5	0.3	0.3	1.2	0.9	0.8	4.8	0.2	0.0	1.4
crotonaldehyde	0.5	0.4	18	0.3	0.4	2.2	0.2	0.0	18	0.1	0.0	1.6
2-nonenal	0.6	0.1	5.2	0.5	0.0	7.8	0.3	0.0	3.4	0.1	0.0	3.0
benzaldehyde	0.8	0.7	25	0.4	0.1	6.9	1.3	0.9	16	0.1	0.0	2.6
<i>o</i> -tolualdehyde	0.8	0.0	61	0.4	0.0	4.8	0.2	0.0	13	0.1	0.0	2.6
<i>m</i> + <i>p</i> -tolualdehyde	1.0	0.8	120	0.6	0.6	6.9	1.9	1.6	15	1.0	1.0	8.0
2,5-DMBA	0.9	0.9	11	0.9	0.9	7.0	2.6	2.2	19	2.6	2.2	17
acetone	27	14	2500	4.7	4.3	34	22	14	490	4.9	4.2	30
2-butanone	1.3	0.9	23	0.7	0.6	9.0	1.7	1.2	99	0.6	0.6	4.1
hexane	2.8	1.6	160	1.7	0.9	97	3.5	1.6	240	1.5	1.0	72
heptane	3.9	1.1	250	0.1	0.0	9.5	2.0	0.0	68	0.1	0.0	9.3
2,4-dimethylpentane	0.1	0.0	2.9	0.1	0.0	38	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	2.1
octane	2.8	0.6	110	0.1	0.0	8.1	2.0	0.0	110	0.1	0.0	13
nonane	11	1.2	460	0.9	0.4	42	6.6	0.0	540	0.4	0.0	110
decane	13	2.9	420	2.5	1.4	85	7.8	1.5	320	2.2	0.0	170
undecane	19	5.0	580	5.3	2.2	160	18	8.2	310	2.3	0.0	230
benzene	2.3	1.7	19	1.6	1.3	6.3	1.3	1.0	14	1.0	0.8	10
toluene	9.6	6.8	370	5.5	3.2	150	12	6.4	330	7.0	3.9	94
ethylbenzene	5.3	2.2	710	1.6	1.2	23	4.4	2.3	240	1.5	1.4	13
<i>o</i> -xylene	3.4	1.5	120	1.0	0.8	11	2.6	1.4	77	0.5	0.0	20
<i>m,p</i> -xylene	8.2	3.7	430	2.5	2.3	21	5.8	2.9	180	1.8	1.5	45
1,2,3-trimethylbenzene	1.7	0.5	46	0.4	0.2	8.1	0.9	0.0	31	0.1	0.0	19
1,2,4-trimethylbenzene	6.4	2.0	190	1.6	1.1	29	4.0	1.5	150	0.6	0.0	72
1,3,5-trimethylbenzene	1.9	0.7	49	0.5	0.4	11	1.2	0.0	45	0.2	0.0	20
trichloromethane	0.7	0.4	16	0.2	0.0	6.7	0.7	0.0	16	0.1	0.0	1.5
carbon tetrachloride	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	1.1	0.1	0.0	1.7	0.1	0.0	1.1
dibromochloromethane	0.1	0.0	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	0.0	0.0	1.2
1,2-dichloroethane	0.0	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	11	0.0	0.0	0.6
1,1,1-trichloroethane	0.1	0.0	26	0.0	0.0	2.0	0.2	0.0	40	0.0	0.0	0.5
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
trichloroethylene	0.1	0.0	2.5	0.0	0.0	3.3	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.9
tetrachloroethylene	0.4	0.0	45	0.0	0.0	3.3	0.2	0.0	18	0.0	0.0	3.9
<i>p</i> -dichlorobenzene	31	1.4	2100	0.5	0.0	38	120	4.3	13000	3.7	1.1	200
ethyl acetate	5.4	1.2	780	0.5	0.0	29	8.5	0.0	650	0.2	0.0	23
butyl acetate	3.8	1.4	220	0.3	0.0	9.7	6.2	0.0	410	0.2	0.0	16
$\alpha$ -pinene	5.6	1.3	180	0.2	0.0	46	30	3.7	1900	1.2	0.8	17
<i>d</i> -limonene	24	13	440	0.6	0.0	31	17	7.3	260	0.5	0.0	54
ozone	1.7	1.1	27	34	32	160	10	7.2	62	34	33	88
formic acid	54	21	440	13	9.9	92	28	24	240	15	14	51
acetic acid	93	84	330	38	33	150	130	97	840	39	37	100
hydrogen chloride	2.7	0.9	150	2.9	1.0	54	1.9	1.3	150	1.6	1.3	18
nitrogen dioxide	220	56	2000	28	20	380	13	9.7	99	11	9.2	83
sulfur dioxide	2.2	0.7	480	2.4	1.4	42	0.6	0.5	7.2	1.2	0.7	13
ammonia	16	12	350	5.0	3.8	18	37	28	1000	9.9	8.8	36
temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	17	18	27	4.7	4.9	21	28	28	35	26	27	31
humidity (%)	48	48	81	59	60	93	63	63	86	74	74	94

2,5-DMBA: 2,5-dimethylbenzaldehyde

季の室内におけるアセトアルデヒド濃度の平均値は19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、冬季は21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、冬季の方が高い値となった。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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、ノナール (暫定値, 41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) である。ホルムアルデヒドの場合、冬季は最大値が58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、指針値を超過した住宅は無かったが、夏季は1.2%の住宅で超過した。冬季夏季を通して、最大濃度は220  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。アセトアルデヒドの場合、冬季は6.8%、夏季は5.4%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、ノナールは、冬季夏季を通して、暫定指針値を超過した住宅は無く、最大値は37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

屋内空気中のホルムアルデヒドとアセトアルデヒド濃度に関しては、国立医薬品食品衛生研究所 (NIHS) が、今から約10年前の2000年から2004年にかけて全国調査を実施している。当時のNIHSによる全国調査と、国立保健医療科学院 (NIPH) による今回の全国調査を比較した表をTable 2に示す。10年前の調査では、ホルムアルデヒド濃度は26~28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒド濃度は21~26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらの調査は、10月から翌3月までの冬季を中心とした季節に行われたもので、単純には比較できないが、今回の調査で1月から3月のホルムアルデヒドの場合、13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と約半分の値になっていることから、低減化対策の効果が

Table 2. Concentrations of formaldehyde (FA) and acetaldehyde (AA) all over Japan measured by NIHS and NIPH.

Institute	Duration	n	FA	AA
NIHS	2000.10 - 2001.3	98	28	21
	2001.12 - 2002.3	185	27	24
	2002.10 - 2003.3	161	26	22
	2003.10 - 2004.3	67	27	26
NIPH	2012 - 2014.1 - 3	602	13	20
	2012, 2013.7 - 9	602	33	18

FA: formaldehyde, AA: acetaldehyde

表れていることが示唆される。しかし、アセトアルデヒドに関しては、20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ なので、それほどの減少していない。屋外のホルムアルデヒド平均濃度は、冬季1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季4.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年間2.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。環境省が行った平成23年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果<sup>13)</sup>のホルムアルデヒド全国平均濃度は2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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2.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季3.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年間2.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、平成23年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果の2.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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、 $\alpha$ -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9.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は370  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。室内濃度指針値を超えた住宅が1戸存在し、超過率は0.2%である。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、冬季と同様に1戸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31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い値を示したが、中位値はそれぞれ、1.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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2.6%、夏季は6.4%の住宅で指針値を超えた。また、冬季の最大値は2100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

夏季の最大値は13000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。室内のベンゼン濃度は、比較の変動が少なく、冬季 2.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。ベンゼン濃度の室内濃度指針値は定められていないが、屋外空気に関しては環境基準値 (3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が策定されている。この環境基準値を超過した住宅は冬季23%、夏季5.9%と冬季の方が多。また、屋外のベンゼン濃度は冬季1.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、年間1.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、平成23年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果<sup>13)</sup>の1.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ一致した。夏季のベンゼン濃度は、屋内と屋外が共に1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で一致したが、冬季のベンゼン濃度は屋内が屋外の1.8倍高く、燃焼系暖房器具からの発生が示唆される。

**オゾン**：屋内のオゾン濃度は、冬季1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、夏季の方が約6倍高い値になった。一方、屋外のオゾン濃度は、冬季、夏季共に34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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220  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値は2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、全体の約37%の住宅で環境基準値の60 ppb (113  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、約28%の住宅でWHOの室内濃度指針値200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を上回る汚染が明らかになった。発生源としては燃焼系暖房器具が推測されるが、使用する暖房器具の種別によって平均濃度に差が認められ、石油、ガ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。年間を通じ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23年調査結果<sup>14)</sup>の年平均値21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (11 ppb)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2.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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。年間を通じた屋外濃度の平均値は1.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境省が行った平成23年調査結果<sup>14)</sup>の年平均値2 ppb (5.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )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16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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37  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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. 4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

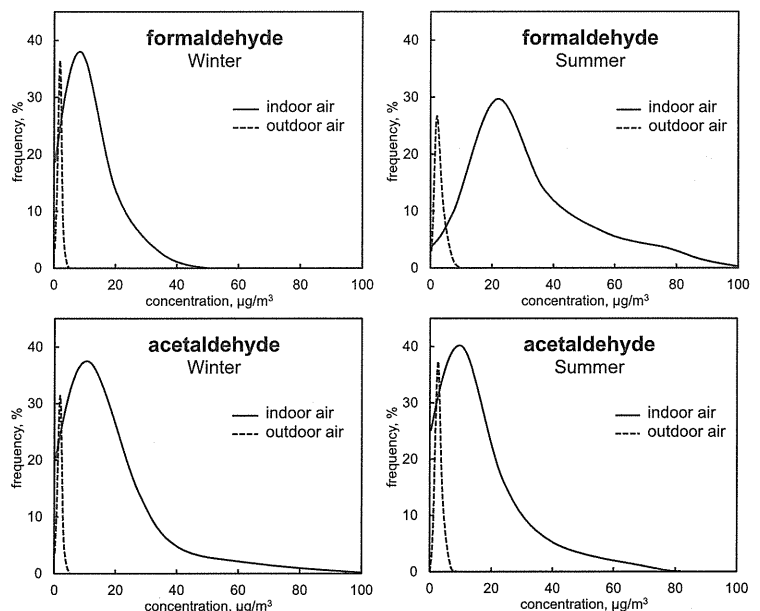


Fig. 4. Concentration distributions of formaldehyde (upper panel) and acetaldehyde (lower panel) measured with DSD-BPE/DNPH.

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. 5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と思われる。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. 6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。

**塩基性ガス(アンモニア)** : アンモニアの濃度分布をFig. 7に示す。屋外、屋内共に夏季の方が冬季より高濃度側に偏った分布を示した。屋外のガス状アンモニアは、ガス状の塩化水素と反応し粒子状の塩化アンモニウムを生成する。大気中の塩化アンモニウムや硝酸アンモニウムは蒸気圧が比較的高く昇華性であるため、気温の低い冬季は粒子として個相で存在するが、気温の高い夏季には解離してガス状のアンモニアとして存在することが推測される。

**オゾン** : オゾンの濃度分布をFig. 8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

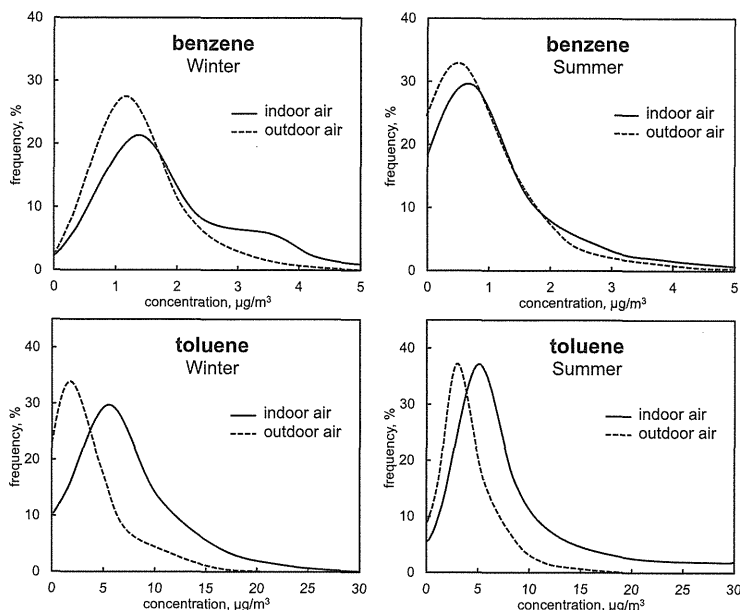


Fig. 5. Concentration distributions of benzene (upper panel) and toluene (lower panel) in indoor and outdoor air measured with VOC-SD.

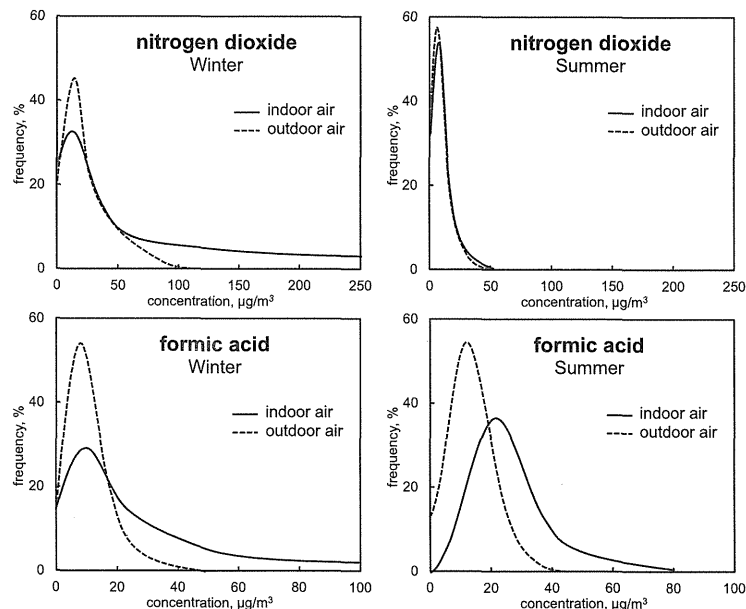


Fig. 6. Concentration distributions of nitrogen dioxide (upper panel) and formic acid (lower panel) in indoor and outdoor air measured with DSD-TEA.

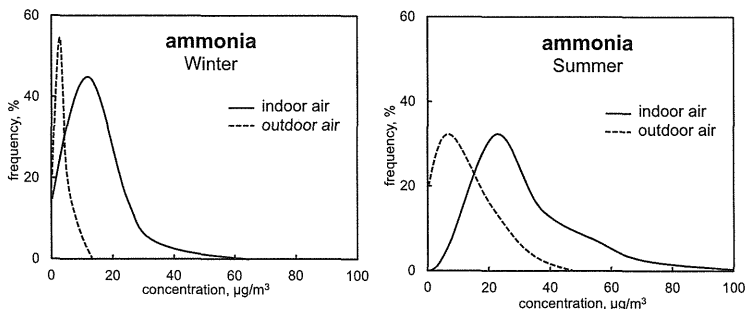


Fig. 7. Concentration distributions of ammonia in indoor and outdoor air measured with DSD-NH<sub>3</sub>.



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. 9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. 9は全データによる散布図であり、Fig. 10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. 11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°Cごとに平均化したときの変化をFig. 12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. 化学物質の特異な発生源

**アセトアルデヒド:** 前述したように、アセトアルデヒド濃度は室温に依存せずホルムアルデヒドと異なった発生源が推測される。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、禁酒して再度測定したところ、住宅

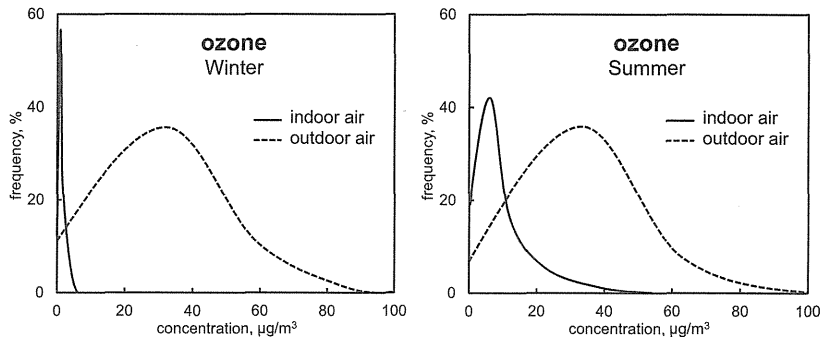


Fig. 8. Concentration distributions of ozone in indoor and outdoor air measured with DSD-BPE/DNPH.

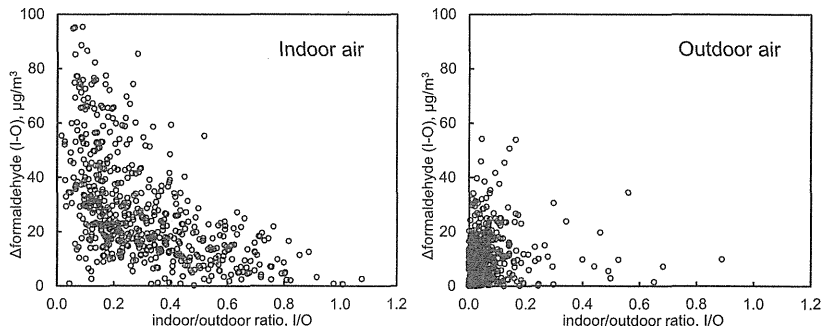


Fig. 9. Scatter plots of the formaldehyde concentrations in indoor air vs. the indoor/outdoor ratios of ozone.

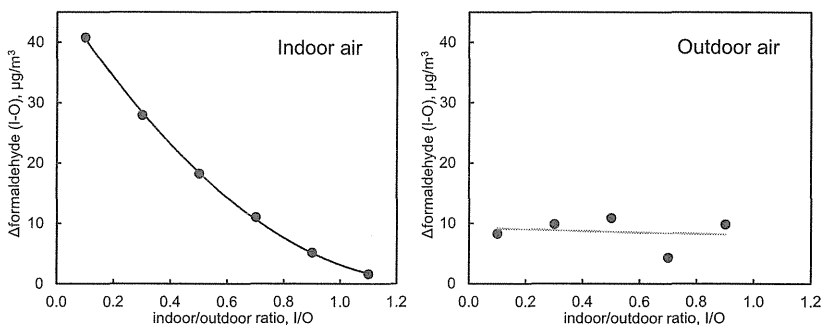


Fig. 10. Relationship between mean concentrations of formaldehyde concentrations emitted from indoor air and the indoor/outdoor ratios of ozone. Data show the mean value in the interval of 0.2 I/O ratio.

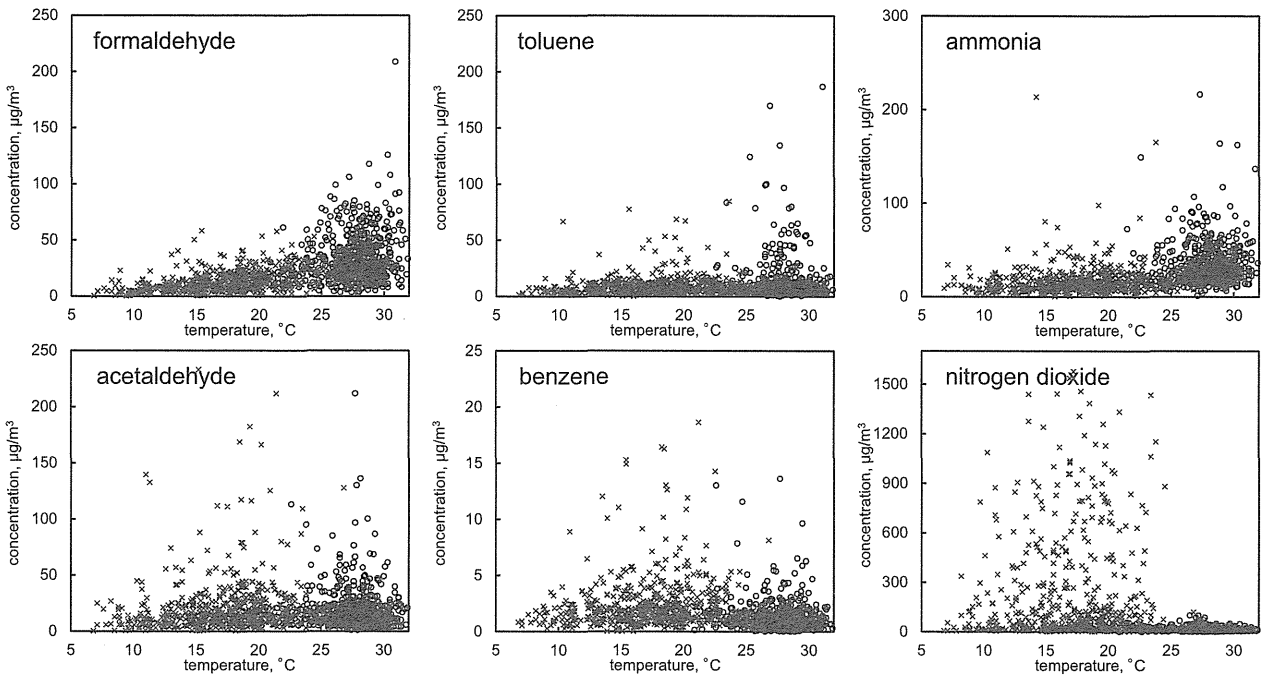


Fig. 11. Scatter plots of formaldehyde, acetaldehyde, benzene, toluene, nitrogen dioxide and ammonia concentrations vs. temperatures.

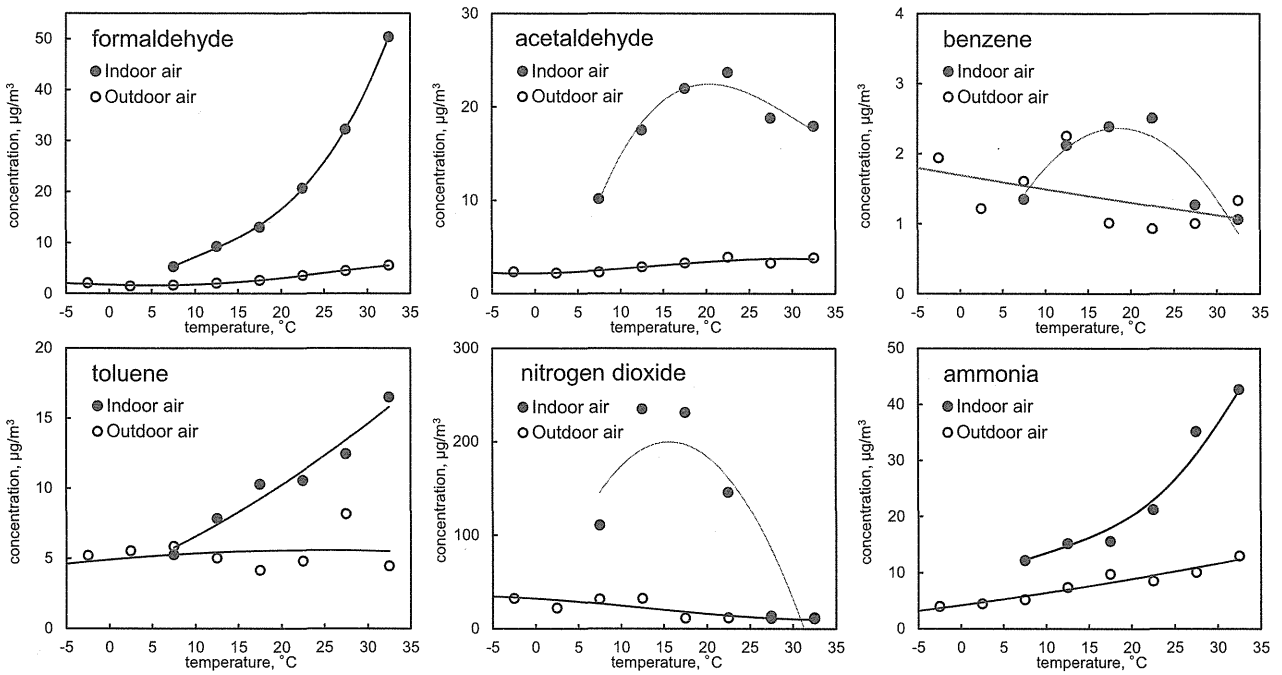


Fig. 12. Relationship between mean concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, benzene, toluene, nitrogen dioxide and ammonia concentrations and temperatures. Data show the mean values in the interval of  $5^{\circ}\text{C}$ . Open circle and closed circle indicate outdoor data and indoor data, respectively.

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。

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

compound	A		B	
	Indoor	Outdoor	Indoor	Outdoor
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	
	Indoor	Outdoor	Indoor	Outdoor
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

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54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 夏季28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で冬季の方が高い。屋外の平均濃度が冬季13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 夏季15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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. 13に示す。屋内の濃度では, 相関係数が0.951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. 14に示す。冬季のオクタン濃度とノナン濃度の間には,

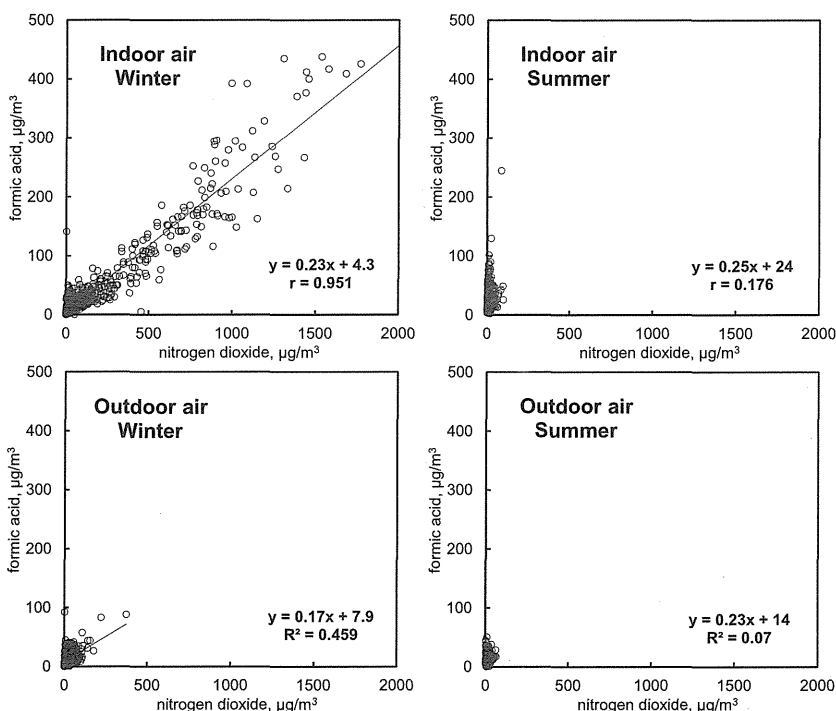


Fig. 13. Relationship between nitrogen dioxide and formic acid concentrations measured in indoor air and outdoor air.

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. 15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, 室内空気中におけるオクタ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ことが推測される。

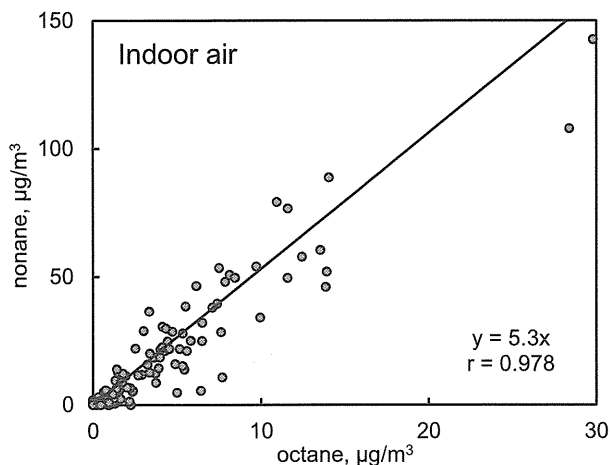


Fig. 14. Relationship between octane and nonane measured in living room using a kerosene stove.

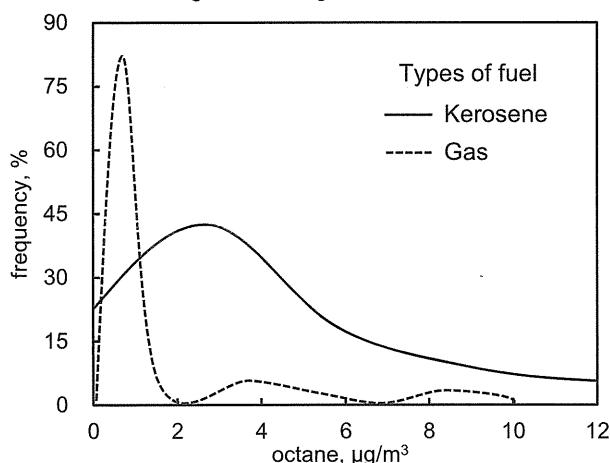


Fig. 15. Relationship between formic acid and nitrogen dioxide concentrations measured in indoor air.

#### D. 結論

全国602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ため、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ようになった。

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.
- 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.