拡散サンプラーを用いた千葉市周辺の住宅における 室内外空気質の実態調査

坂元 宏成^{*1,2}, 内山 茂久^{*1}, 木原 顕子^{*2}, 都竹 豊茂^{*2},
戸次加奈江^{*1}, 稲葉 洋平^{*1}, 中込 秀樹^{*3}, 樺田 尚樹^{*1}

^{*1} 国立保健医療科学院

^{*2} 千葉市環境保健研究所

^{*3} 千葉大学大学院

Measurement of Chemical Compounds in Indoor and Outdoor Air in Chiba City Using Diffusive Sampling Devices

Hironari SAKAMOTO^{*1,2}, Shigehisa UCHIYAMA^{*1}, Akiko KIHARA^{*2}, Toyoshige TSUTAKE^{*2},
Kanae BEKKI^{*1}, Yohei INABA^{*1}, Hideki NAKAGOME^{*3} and Naoki KUNUGITA^{*1}

^{*1} National Institute of Public Health

^{*2} Chiba City Institute of Health and Environment

^{*3} Chiba University Graduate School of Engineering

Abstract Objectives: Indoor air quality (IAQ) is a major concern, because people on average spend the vast majority of their time indoors and they are repeatedly exposed to indoor air pollutants. In this study, to assess indoor air quality in Chiba City, gaseous chemical compounds were surveyed using four types of diffusive sampler.

Methods: Gaseous chemical compounds such as carbonyls, volatile organic compounds (VOC), acid gases, basic gases, and ozone were measured in indoor and outdoor air of 50 houses throughout Chiba City in winter and summer. Four types of diffusive sampler were used in this study: DSD-BPE/DNPH packed with 2,4-dinitrophenyl hydrazine and *trans*-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene-coated silica for ozone and carbonyls; VOC-SD packed with Carboxen 564 particles for volatile organic compounds; DSD-TEA packed with triethanolamine-impregnated silica for acid gases; and DSD-NH₃ packed with phosphoric acid-impregnated silica for basic gases.

Results: Almost all compounds in indoor air were detected at higher concentrations in summer than in winter. However, the nitrogen dioxide concentration in indoor air particularly increased only in winter, which well correlated with the formic acid concentration (correlation coefficient=0.974). The compound with the highest concentrations in indoor air was *p*-dichlorobenzene, with recorded levels of 13,000 µg m⁻³ in summer and 1,100 µg m⁻³ in winter in indoor air.

Conclusions: *p*-Dichlorobenzene in summer and nitrogen dioxide in winter are detected at markedly high concentrations. Pollution control and continuous monitoring of IAQ are indispensable for human health.

Key words: indoor air quality (室内空気質), diffusive sampler (拡散サンプラー), ozone (オゾン), carbonyl compounds (カルボニル化合物), VOCs (揮発性有機化合物)

1. 緒 言

受付 2015 年 1 月 28 日, 受理 2015 年 2 月 25 日
Reprint requests to: Shigehisa UCHIYAMA
National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako-shi, Saitama
351-0197, Japan
TEL: +81(48)458-6262, FAX: +81(48)458-6270
E-mail: uchiyama@niph.go.jp

近年, 一般住宅において建材や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, 厚生労働省による室内濃度指針値(以下, 「指針値」略記する)の提示や, 建築基準法の改正等, 種々の対応がとられ室内空気

質はずいぶんと改善してきている。しかし、指針値が定められなかった、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り、一般住宅の室内空気質について、実態を把握する必要性が高まっている。先進国に居住する人は 90% の時間を室内で過ごし (1)、その時間の 60% を自宅で過ごす (2, 3) ことを考えると、屋内濃度が人の健康に及ぼす影響は屋外より大きい。従って、室内空気質のモニタリングは極めて重要である。室内空気中にガス状で存在する化学物質としては、ベンゼンやトルエンなどの揮発性有機化合物 (VOC)、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、二酸化窒素や塩化水素などの酸性ガス、アンモニアやトリメチルアミンなどの塩基性ガスに大別することができる。これらの物質の中で、揮発性有機化合物 (VOC)、アルデヒド類、二酸化窒素について個別に行われた調査結果は報告されているが、全ての物質を同時に測定した報告は無い。

空気中の化学物質濃度を測定するために用いられるサンプラーには、大きく分けて、拡散サンプラー (4, 5) 及びアクティブサンプラー (6) の 2 種類がある。拡散サンプラーは、小さく軽量でサンプリング用のポンプが必要でないため、場所を選ばず、操作が簡便で、騒音がないという特徴がある。また、郵送で送付・回収ができるため、同時期に多地点で調査することが可能である。以上の理由から、拡散サンプラーはアクティブサンプラーより一般住宅の室内空気質調査に適している。

最近、拡散サンプラーとして、オゾン・カルボニル化合物同時測定用の DSD-BPE/DNPH (7)、酸性ガス測定用の DSD-TEA、塩基性ガス測定用の DSD-NH₃ (8) が開発された。これらのサンプラーは、多孔性のポリエチレンチューブと、捕集剤を含浸させたシリカゲルからなる。ポリエチレンチューブは拡散フィルターの役割を果たし、目的成分は分子拡散により内部の捕集剤部分に流入し、捕集される。捕集剤としては、DSD-BPE/DNPH では *trans*-1,2-ビス (2-ピリジル) エチレン (2BPE) 及び 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を、DSD-TEA では トリエタノールアミン (TEA) を、DSD-NH₃ では リン酸をそれぞれ用いる。これらの拡散サンプラーでは、分子拡散の速度が分子量の平方根に反比例するというグレアの法則を用いて、目的成分の捕集速度を計算で求めることができる。

本研究では、これらの拡散サンプラーを用いて、指針値が定められていない物質も含めた VOC、カルボニル化合物、酸性ガス、塩基性ガスを同時に測定することで、千葉市における室内空気質の実態調査を行った。

2. 実 験

2.1 装置

VOC の分析には島津製作所製ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) QP2010 Ultra を使用した。カラムは、ジーエルサイエンス社製 InertCap AQUATIC-2 (60 m

× 0.25 mm i.d., 1.4 µm) を用い、カラム温度は、40°C を 6 分間保持した後、250°C まで 35 分間で昇温 (6°C/min) した。キャリアガスにはヘリウムを用い 0.61 mL/min の流速で分析した。注入量は 1 µL (スプリット比 10:1) で、インジェクター温度は 240°C に設定した。

カルボニル化合物の分析には島津製作所製高速液体クロマトグラフ (HPLC) Prominence LC-20 を使用した。分離カラムはシグマアルドリッチ社製 Ascentis RP-Amide (150 mm × 4.6 mm i.d., 3 µm) を用い、オープン温度を 30°C、注入量を 10 µL とした。移動相には 10 mmol/L の酢酸アンモニウムを含むアセトニトリル / 水、50/50 の混合溶液 (A 溶液) と、アセトニトリル / 水、80/20 の混合溶液 (B 溶液) を用いた。カラム流量は 0.8 mL/min で A 溶液 100% を 5 分間保ち、50 分間で B 溶液を 100% にした後、10 分間 B 溶液 100% を保った。

酸性ガス、塩基性ガスの分析にはイオンクロマトグラフ (IC) サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Dionex ICS-2100 を使用した。アニオンの分析には、IonPac AG11-HC ガードカラム (50 mm × 4 mm i.d.), IonPac AS11-HC 分析カラム (250 mm × 4 mm i.d.), ASRS 300 (4 mm) RFIC サプレッサーを使用し、EGC 500 KOH 溶離液ジェネレーターを用いて溶離液を調整した。KOH 濃度は、2 mM を 2 分間保ってから、11 mM まで 20 分、35 mM まで 5 分間で変化させた後、13 分間保持した。試料注入量は 25 µL、流量は 1 mL/min である。カチオンの分析には、IonPac CG16 ガードカラム (50 mm × 4 mm i.d.), IonPac CS16 分析カラム (250 mm × 4 mm i.d.), CSRS 300 (4 mm) RFIC サプレッサーを使用し、EGC 500 MSA (メタンスルホン酸) 溶離液ジェネレーターを用いて溶離液を調整した。MSA 濃度は、30 mM、試料注入量は 25 µL、流量は 1 mL/min である。

2.2 拡散サンプラーの作製方法と分析方法 DSD-BPE/DNPH

原理：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) を生成し (9, 10)、この 2PA が DNPH と反応することでやはりヒドラゾン誘導体を生成する。これらを 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 (7)。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 (11-13) されているが、DNPH と共に含まれる BPE はオゾンスクラバーとしても働き、オゾンによるヒドラゾン誘導体の破壊を防ぐことができる。

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、BPE (7 g)、DNPH 塩酸塩 (1 g)、リン酸 (1.2 mL) を添加した。その後、ロータリーエバポレーター (40°C) を用いて減圧乾固させ、密封容器に保存した。この BPE/DNPH 含浸シリカゲル 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 を DSD-BPE/DNPH に通し、溶出液を HPLC で分析した。この際、DNPH 誘導体の異性化 (14-16) 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、分析を行った。オゾンその他、21 成分のカルボニル化合物を HPLC で定量することができる。検量線には、各カルボニル化合物 DNPH 誘導体をアセトニトリルで希釈し、20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{mol/L}$ に調製した標準溶液を使用した。

DSD-TEA

原理：大気中の二酸化窒素、二酸化硫黄、塩化水素、カルボン酸などの酸性ガスは、TEA と反応して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、定量することができる。

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 添加した。その後、ロータリーエバポレーター (40°C) を用いて減圧乾固させ、密封容器に保存した。この TEA 含浸シリカゲル 250 mg を空の拡散サンプラー (DSD) に充填し DSD-TEA とした。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 を DSD-TEA に通し、溶出液を IC で分析した。検量線には、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムを純水に溶かし、10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{mol/L}$ に調製した標準溶液を使用した。

DSD-NH₃

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、定量することができる。

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 添加した。その後、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、密封容器に保存した。このリン酸含浸シリカゲル 250 mg を空の拡散サンプラー (DSD) に充填し DSD-NH₃ とした (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 を DSD-NH₃ に通し、溶出液を IC で分析した。検量線には、硝酸アンモニウムを純水に溶かし、2, 4, 6, 8, 10 $\mu\text{mol/L}$ に調製した標準溶液を使用した。

VOC-SD

原理：大気中の VOC は、炭素系吸着剤 (カーボンモレキュラーシーブス) に物理的に吸着する。吸着した VOC を GC/MS で分析することにより、VOC を定性、定量することができる。

分析方法：サンプラー内の吸着剤をバイアルに移し、二硫化炭素 1 mL、内部標準液 (10 $\mu\text{g/mL}$ ベンゼン-d₆ メタノール溶液) 10 μL を加え振とうし、GC/MS で分析した。検量線には市販の VOC 混合標準液 (関東化学製、45 成分、1 mg/mL) を用い、0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mg/L に調製した標準溶液を使用した。なお、TVOC 濃度は定量したこれら VOC 濃度を合計して求めた。

2.3 屋内、屋外におけるガス状化学物質の捕集方法

捕集場所の屋根・天井等に、太さ 1 mm の糸の一端を固定する。次に、DSD-BPE/DNPH、DSD-TEA、DSD-NH₃ 及び VOC-SD をアルミ製保存袋から取り出し、拡散フィルター部が床から約 1.5 m の高さになるよう調整し、サンプラーを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シェルターチューブを取り外す。24 時間暴露した後、シェルターチューブを取り付けることで捕集を終了する。捕集後の拡散サンプラーは、アルミ製保存袋に入れ冷暗所に保管した。なお、捕集開始、終了時刻は分単位まで記録した。調査は千葉市職員に協力を依頼し、調査の趣旨を説明した後、千葉市内 50 戸の家屋で実施した。屋内及び屋外 1 か所ずつで行い、屋内の測定は居間等、屋外はベランダ等住宅の近傍で行った。また、各サンプラーは各場所 1 本ずつ設置した。調査期間は 2012 年の冬季 (1 月～3 月) 及び 2012 年の夏季 (7 月～8 月) に分けて、冬季と夏季の測定は同一の家屋で行った。屋内での試料採取は、窓を閉め切る等の措置は行わず、通常の生活環境において実施した。また、試料採取時に、家屋の構造、部屋の広さ、飲酒・喫煙の有無、暖房の種類・使用時間等の状況についてアンケートを実施した。

調査住宅は築年数の短い順に住宅番号を割り当て管理した。住宅番号と築年数の関係を図 1 に示す。

図 1 千葉市内の調査対象住宅の築年数

3. 結果と考察

3.1 主要化学物質濃度

千葉市内 50 戸の住宅において、本研究の分析方法で測定可能な 56 物質について、冬季および夏季の濃度を測定した。そのうち、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、パラジクロロベンゼン、二酸化窒素、ギ酸、アンモニア、オゾン濃度を図 2a～図 2i に示す。なお、厚生労働省の指針値、環境省の環境基準値が策定されている物質に関しては、破線で表示した。

また、主要な化学物質の濃度を表 1 に示す。ただし、図中 44 番の住宅の冬季の測定データについては、家の改修工事期間中であったため、表 1 及び図 3 以後の図から除外した。調査した化学物質の中で最も高濃度を示した物質はパラジクロロベンゼンであり、 $13,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。この値は国立保健医療科学院が同時期に実施した全国調査 (17) の中で最も高い数値である。また、屋内濃度に関して、この全国調査の結果と比較すると、千葉市内の冬季・夏季のアセトアルデヒド及びアセトン、夏季のオゾンは全国平均よりやや低い傾向があった。

ホルムアルデヒド (図 2a) は冬季よりも夏季において屋内濃度が高い傾向にあり、室温の上昇とともに建材や家庭用品等からの放散量が増加したと考えられる。厚生労働省が策定した指針値 ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した住宅は、冬季で 0 戸、夏季で 1 戸であった。

アセトアルデヒド (図 2b) は冬季・夏季における屋内濃度分布に大きな差はなかったが、冬季で高濃度の住宅が少数見られ、指針値 ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した住宅は、冬季で 2 戸、夏季で 0 戸であった。この指針値を超過した 2 戸中 1 戸で測定期間中に飲酒をしており、その影響も考えられるが、もう 1 戸では飲酒をしていないため、複合的な要因があると推測される。

ベンゼン (図 2c) 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った。また、冬季・夏季ともに I/O 比 (屋内濃度 / 屋外濃度) が 1 に近く、外気の影響が大きかった。特に、夏季では屋内および屋外濃度の相関が比較的高く ($r=0.740$)、これは夏季になって換気率が高まったためと推測される。環境基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した住宅は、冬季で 9 戸、夏季で 4 戸であった。

エチルベンゼン (図 2d)、キシレンの指針値は、それぞれ $3,800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 (No. 44) でガイドライン値 ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過していた。この 44 番の住宅では、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、工事に使用した溶剤等の影響によるものと考えられる。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、これらの物質の濃度は通常レベルとなった。また、他にもキシレンが高濃度の住宅が見られたが、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 (図 2e) は冬季より夏季において屋内濃度が高い傾向にあり、指針値 ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した住宅は、冬季で 2 戸、夏季で 5 戸であった。夏季に超過した住宅は、No. 33 ($13,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 37 ($1,200 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 42 ($1,300 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 43 ($530 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 46 ($270 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。これらの住宅の冬季における濃度は、それぞれ、No. 33 ($1,100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 37 ($590 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 42 ($220 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 43 ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、No. 46 ($66 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、夏季における濃度は冬季における濃度の 2 ～ 11 倍であった。パラジクロロベンゼンは昇華性が高いため、気温の高い夏季に高濃度となる傾向があると考えられる。また、防虫・防臭剤として使用されており、IARC (国際がん研究機関) では発がん性がグループ 2B (人に対する発がん性が疑われる物質) と分類されている。冬季と夏季におけるパラジクロロベンゼン濃度の散布図を図 3 に示す。なお、濃度範囲が非常に大きいためデータは対数で表示した。冬季濃度と夏季濃度間には良好な正の相関関係 ($r=0.92$) が認められたことから、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る。

パラジクロロベンゼンに関しては、指針値を大幅に上回る住宅があったことから、発生源を推定するため、指針値を超過した住宅 5 戸を対象に、2014 年 8 月に追加調査を実施した。その結果を表 2 に示す。No. 33 の住宅に関しては、2012 年の調査後、防虫剤入りの衣装ケースを Room 1 から 2 へ移動し、2014 年の Room 2 の測定結果が 2012 年の結果とほぼ同程度であったため、この衣装ケース内の防虫剤が発生源と推測される。No. 37 の住宅に関しては、防虫剤入りのタンスが Room 1 にあって、Room 2 になく、Room 1 が高濃度であることから、発生源は Room 1 の防虫剤と推測される。ただし、2012 年の調査後、使用していない防虫剤を Room 1 から別の部屋へ移したため、2014 年の測定結果の方が低くなったと思われる。No. 42 の住宅に関しては、防虫剤入りのタンスが Room 1、Room 2 の両方にあり、どちらの濃度も同程度であることから、両部屋の防虫剤が発生源と推測される。No. 43 の住宅に関しては、防虫剤入りのタンスが Room 2 にあって、Room 1 になく、Room 2 が高濃度であることから、発生源は Room 2 の防虫剤であり、Room 1 にも移流していると推測される。No. 46 の住宅に関しては、防虫剤入りのタンスが Room 1 にあって、Room 2 になく、発生源は不明であった。ただし、2014 年の測定時の気温が比較的低く、指針値も下回っていることから、2014 年の方が換気の影響を強く受けていることが考えられる。追加調査の結果、No. 46 の住宅以外は、発生源はすべて衣類用の防虫剤と推測された。また、防虫剤を使用していない部屋においても、高濃度の部屋の影響を強く受けていることがわかった。

二酸化窒素 (図 2f) は夏季よりも冬季において屋内濃度が大幅に高い傾向があり、環境基準値 ($115 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した住宅は、冬季で 25 戸、夏季で 0 戸であった。

図 2a 夏季と冬季におけるホルムアルデヒドの屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2b 夏季と冬季におけるアセトアルデヒドの屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2c 夏季と冬季におけるベンゼンの屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2d 夏季と冬季におけるエチルベンゼンの屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2e 夏季と冬季におけるパラジクロロベンゼンの屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2f 夏季と冬季における二酸化窒素の屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2g 夏季と冬季におけるギ酸の屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2h 夏季と冬季におけるアンモニアの屋内（上図），屋外濃度（下図）

図 2i 夏季と冬季におけるオゾンの屋内（上図），屋外濃度（下図）

表 1 千葉市内 50 戸の住宅における屋内外で測定された主要なガス状化学物質濃度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ガス状成分	屋内空気						屋外空気					
	冬季			夏季			冬季			夏季		
	平均値	中央値	最大値	平均値	中央値	最大値	平均値	中央値	最大値	平均値	中央値	最大値
ホルムアルデヒド	12	10	50	29	23	120	1.7	1.6	2.9	3.3	3.2	20
アセトアルデヒド	16	13	55	13	11	44	1.6	1.5	3.7	2.3	2.3	5.3
アセトン	14	12	81	11	8.7	77	4.6	4.4	9.4	2.4	2.0	8.5
酢酸エチル	2.5	2.0	11	8.9	0.0	220	1.3	0.4	8.5	0.6	0.0	23
ベンゼン	2.1	1.8	11	1.3	0.9	5.4	1.6	1.5	4.4	1.2	0.8	5.6
オクタン	1.8	0.5	11	1.5	0.0	19	0.2	0.3	1.1	0.1	0.0	1.3
ノナン	8.2	0.8	79	6.6	0.0	130	0.7	0.6	2.9	0.2	0.0	2.5
エチルベンゼン	3.6	2.8	11	3.0	2.3	17	2.3	1.7	23	1.4	1.3	4.0
キシレン	7.3	4.1	37	6.9	4.3	80	2.8	2.5	17	2.1	1.6	7.9
α -ピネン	7.8	1.6	160	17	4.1	260	0.1	0.0	1.1	0.5	0.0	7.9
<i>d</i> -リモネン	18	9.8	94	16	9.7	91	0.3	0.0	2.3	0.1	0.0	3.1
トリメチルベンゼン	4.6	1.8	34	5.0	0.0	81	1.3	1.3	3.2	0.7	0.0	9.7
パラジクロロベンゼン	50	1.4	1,100	330	4.0	13,000	0.4	0.0	5.8	7.5	1.4	200
TVOC	140	77	1,400	420	72.0	13,000	26	22	110	16	6.0	200
ギ酸	46	20	180	23	22	68	9.0	7.7	39	13	12	23
二酸化窒素	250	110	980	11	9.3	39	30	26	84	11	11	31
二酸化硫黄	2.4	0.7	21	0.9	0.7	5.9	3.1	1.6	28	1.7	0.8	13
アンモニア	14	15	29	39	31	120	8.2	8.8	21	10	9.8	27
オゾン	1.2	1.0	2.7	6.3	5.3	20	33	34	60	21	18	59

図 3 冬季と夏季におけるパラジクロロベンゼンの屋内濃度の比較

冬季で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は燃焼が大きく寄与していると考えられる。

ギ酸 (図 2g) に関しても, 夏季より冬季において屋内濃度が非常に高い傾向が認められた。また, 図 2g の冬季における屋内濃度のグラフのパターンが二酸化窒素 (図 2f) のパターンと非常に類似していることから, 発生源が同一であると思われ, 後述するように, 冬季においては燃焼による寄与が大きいと推測される。

表 2 2012 年及び 2014 年夏季における各家庭のパラジクロロベンゼン濃度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

住宅番号	2014 年夏季		2012 年夏季
	Room 1	Room 2	Room 1
33	2,500	11,000	13,000
37	490	61	1,200
42	1,900	2,200	1,300
43	1,100	5,000	530
46	36	190	270

アンモニア (図 2h) は冬季より夏季において屋内濃度が高い傾向にあり, 冬季においては, 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。

オゾン (図 2i) 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, 夏季において換気率が高まったためと考えられる。

3.2 各種化学物質の発生要因

3.2.1 低級脂肪酸の発生要因

今回の調査では, 低級脂肪酸としてギ酸, 酢酸が検出されたが, これらの物質の発生源の一つとして, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド等アルデヒド類の酸化が考えられる。冬季屋内における, アセトアルデヒドと酢

図 4 冬季屋内におけるアルデヒド濃度と低級脂肪酸濃度の関係

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図 4 に示す。

酢酸濃度については、燃焼系暖房器具を使用した時にアセトアルデヒド濃度に対して良好な正の相関関係 ($r=0.783$) があり (図 4 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る。一方、ギ酸濃度については、ホルムアルデヒド濃度と相関関係 ($r=0.16$) が認められなかったが、燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非燃焼系暖房を使用している住宅の平均値が $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、燃焼系暖房を使用している住宅で大幅に高くなる傾向が認められた (図 4 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関係 ($r=0.97$) があった (図 5)。

3.2.2 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。屋内におけるこれらの濃度の関係を図 6 に示す。なお、図中の白抜きのプロットは夏季、灰色のプロット

図 5 冬季屋内における二酸化窒素濃度とギ酸濃度の関係

図 6 屋内におけるキシレンとオクタン、ノナン、トリメチルベンゼン濃度の関係

は冬季のデータを表示している。

これらの化学物質は、冬夏問わず非常に相関が良く、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 $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ よりも高かった。加えて、キシレン濃度と二酸化窒素濃度の相関係数は小さい ($r=0.26$) ことから、これらの物質は燃焼によるものではなく、灯油等の石油精製物からの揮散によるものと推測される。

一方、図 6 中にはプロットしていないが、家の改修工

事中であった冬季の 44 番の住宅では、オクタンが $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ノナンが $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、キシレンが $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、トリメチルベンゼンが $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。このことから、この改修工事に用いた溶剤等の揮発成分には芳香族炭化水素が多量に含まれる一方、脂肪族炭化水素はほとんど含まれないと考えられる。

4. 結 論

拡散サンプラーを用いて、カルボニル化合物、揮発性有機化合物、酸性ガス、塩基性ガス、オゾンに関して、千葉市周辺の同一 50 戸における冬季および夏季の一般室内空気質の実態調査を行った。その結果、厚生労働省の指針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 戸あり、夏季において、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、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、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る。冬季において、酢酸については、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、ギ酸については、燃焼による寄与が大きいと推測される。キシレン、トリメチルベンゼン等は灯油等の石油精製物からの揮散による影響が大きいと推測される。

謝 辞

本研究は厚生労働科学研究「シックハウス症候群の発生子防・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」の一環として実施された。サンプリングにご協力頂いた方々に深謝申し上げます。

利益相反なし

文 献

- (1) Harrison RM, Thornton CA, Lawrence RG, Mark D, Kinnersley RP, Ayres JG. Personal exposure monitoring of particulate matter, nitrogen dioxide, and carbon monoxide, including susceptible groups. *Occup Environ Med* 2002; 59:671–679.
- (2) Thatcher TL, Layton DW. Deposition, resuspension, and penetration of particles within a residence. *Atmos Environ* 1995;29:1487–1497.
- (3) McCredidin A, Gill L, Broderick B, McNabola A. Personal exposure to air pollution in office workers in Ireland: measurement, analysis and implications. *Toxics* 2013;1:60–76.
- (4) Uchiyama S, Asai M, Hasegawa S. A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. *Atmos Environ* 1999;33:1913–1920.
- (5) Uchiyama S, Hasegawa S. A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air. *Atmos Environ* 1999;33:1999–2005.
- (6) Woolfenden EA, McClenney WA. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air: Method TO-17, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. 45268, EPA 625/R-96/010b, January 1997.1997.
- (7) Uchiyama S, Inaba Y, Kunugita N. A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. *Anal Chim Acta* 2011;691:119–124.
- (8) Yamada T, Uchiyama S, Inaba Y, Kunugita N, Nakagome H, Seto H. A diffusive sampling device for measurement of ammonia in air. *Atmos Environ* 2012;54:629–633.
- (9) 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. *Anal Chem* 2008;80:3285–3290.
- (10) 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. *Anal Chem* 2009;81:6552–6557.
- (11) Arnts RR, Tejada SB. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference. *Environ Sci Technol* 1989;23:1428–1430.
- (12) Smith DF, Kleindienst TE, Hudgens EE. Improved high-performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J Chromatogr A* 1989; 483:431–436.
- (13) Rodier DR, Nondek L, Birks JW. Evaluation of ozone and water vapor interferences in the derivatization of atmospheric aldehydes with dansylhydrazine. *Environ Sci Technol* 1993;27:2814–2820.
- (14) Uchiyama S, Ando M, Aoyagi S. Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis. *J Chromatogr A* 2003;996:95–102.
- (15) 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. *Anal Chim Acta* 2004;523:157–163.
- (16) Uchiyama S, Kaneko T, Tokunaga H, Ando M, Otsubo Y. Acid-catalyzed isomerization and decomposition of ketone-2,4-dinitrophenylhydrazones. *Anal Chim Acta* 2007;605: 198–204.
- (17) Uchiyama S, Tomizawa T, Tokoro A, Aoki M, Hishiki M, Yamada T, et al. Gaseous chemical compounds in indoor and outdoor air of 602 houses throughout Japan in winter and summer. *Environ Res* 2015;137:364–372.