[原 著]

冬季における居住環境のガス状汚染物質濃度

山田 智美¹, 太田 真由², 内山 茂久^{1*}, 稲葉 洋平¹, 後藤 純雄², 樺田 尚樹¹

¹国立保健医療科学院 生活環境部

²麻布大学 生命・環境科学部

要 旨： 居住環境には多くのガス状有害物質が存在している。これら有害物質の評価および低減化を行うためには、正確なモニタリングが不可欠である。本研究では、ボランティア60戸において拡散サンプラーを用いて、カルボニル化合物、オゾン、酸性ガス、塩基性ガスを測定し、冬季の屋内、屋外における汚染の実態を把握した。さらに、物質間の関係、二次生成機構、発生源などについても検討を行った。その結果、カルボニル化合物および二酸化窒素濃度は屋内が、オゾン濃度は屋外が高いことが明らかになった。また、二酸化窒素濃度は、全体の約43%の住宅で環境基準値を上回る汚染が明らかにされ、主に汚染源は燃焼系ストーブにあることが推測された。さらに、屋内のホルムアルデヒド濃度とギ酸濃度の間に正の相関が、ホルムアルデヒド濃度とオゾン濃度の間に負の相関関係が認められたことから、ホルムアルデヒドがオゾンにより酸化され、ギ酸が生成することが推測された。

キーワード： 室内汚染, 拡散サンプラー, オゾン, 二次生成.

(2010年5月12日 受付, 2010年7月26日 受理)

はじめに

近年、環境や社会の変化に伴い、省エネルギー・騒音対策による高気密性・高断熱化住宅の増加および自然換気回数の減少、オゾンや揮発性有機化合物(VOC)を発生させる家庭用品の増加、都市化に伴う通風の阻害など、室内環境の変化が進み、室内にガス状有害物質が残留しやすくなっている。さらに、都市化・情報化により建築物内で過ごす時間が増

加しているため、ガス状有害物質の人体への影響が懸念されている。これらの有害化学物質の汚染に対して、予防的な対応の必要性が指摘され、また、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。

屋内環境に存在する化学物質は、建材や施工剤から発生するテルペン類、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン(一次発生物質)およ

*対応著者：内山茂久 国立保健医療科学院生活環境部 〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6
TEL: 048-458-6262 FAX: 048-458-6270 E-mail: uchiyama@niph.go.jp

びこれらの物質がオゾンなどにより酸化された二次生成物質が存在すると考えられる。二次生成物質については、その生成機構、生成物質、人体影響など不明な点が多く、これらを解明することは重要である。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、環境省が定期的にこれらの物質のモニタリングを行っている[1, 2]。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が、その測定報告は少なく、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極めて少ない。

環境大気中の酸性ガス(二酸化窒素、二酸化硫黄、塩化水素)および塩基性ガス(アンモニア、トリメチルアミン)は酸性雨の原因物質でもあることから、モニタリングは重要である。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。特に、近年老人ホームや介護施設などで悪臭問題が発生し社会問題となっている。そのため、悪臭物質を含むガス状有害物質を簡便に、かつ、正確に測定することは必要であり、人体への健康影響や快適性を評価する上で極めて重要である。

冬季は燃焼系暖房器具の使用により、汚染物質の発生が懸念されるばかりでなく、窓を閉め切ることが多く、汚染物質が残留しやすい。従って、この期間の測定は重要である。本研究では、カルボニル化合物測定用拡散サンプラーDSD-DNPH[3, 4]、オゾン測定用拡散サンプラーDSD-OZONE、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を用いて、60戸の住宅で、冬季の屋内、屋外のアルデヒド類、カルボン酸、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、二次生成の可能性について検討を行った。

方 法 と 対 象

1. 試薬と装置

アセトニトリル、メタンスルホン酸、リン酸、*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)、3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)はシグマアルドリッチ製(特級)を使用した。シリカ(60/80 mesh, 120 Å)はAGCエスアイテック製を使用した。高速液体クロマトグラフ(HPLC)は島津製作所製プロミネンスLC-20を、イオンクロマトグラフ(IC)はダイオネクス社製DX-120を、紫外可視分光高度計は島津製作所製UV-mini-1240を使用した。

2. 拡散サンプラー

Diffusive sampling device(DSD)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[3, 4]。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 cm²、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。捕集剤の種類を変えることにより各種の気体成分を分析することが可能である。

1) カルボニル化合物測定用拡散サンプラーDSD-DNPH[3, 4]の作製

原理: DNPHはカルボニル炭素に求核付加し安定なDNPH誘導体を生成する[5]。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。また、捕集後のDSD-DNPHを80°Cで5時間加熱することにより、同時に吸着したギ酸、酢酸などのカルボン酸とDNPHが反応し、ヒドラジド誘導体を生成するので、アルデヒド、ケトン、カルボン酸の同時分析が可能である[6]。

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の混合溶液を添加した。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 (Fig. 1)に入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した。

分析方法:DSD-DNPH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シェルターを取り外した。DSD-DNPH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、アセトニトリルを満たした10mlの注射筒を取り付けた。次に、2~5 ml/minの流速で溶出し、5 ml定容した後、HPLCで分析した。DNPH誘導体の異性化[7-9]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。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、プロパナール、ブタナール、クロトンアルデヒド、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[10]、ギ酸、酢酸の計21成分をHPLCで定量した。

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[11, 12]。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した。

作製方法: シリカゲル100 gを純水でよく洗浄した後、BPEを1 g添加した。50°Cでロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させ

Fig 1. Measuring air sample using the DSD-sampler. The collection and the elution steps are conducted by transferring the absorbent to the diffusion filter and PP-reservoir, respectively.

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に入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した。

分析方法:DSD-OZONEをアルミ製保存袋から取り出し、DSD-DNPHと同じ操作で溶出を行った。溶出液には、リン酸を0.2%添加した5%の3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン(MBTH)溶液を用いて、5 mlに定容した。20分間放置してから、溶出液を440 nmの波長で比色分析した。

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と反応し、対応する陰イオンを生成する。この各種イオンをICで分析することにより、酸性ガスを定性、定量した。

作製方法: シリカゲル100 gを純水でよく洗

浄した後, トリエタノールアミンを10 ml添加した. 50°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に入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した.

分析方法:DSD-TEAをアルミ製保存袋から取り出し, DSD-DNPHと同じ操作で溶出を行った. 溶出液には, 純水を用いて5 mlに定容した後, ICを用いて定量した.

4) 塩基性ガス測定用拡散サンプラー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, アンモニアやトリメチルアミンを定性, 定量した.

作製方法:シリカゲル100 gを純水でよく洗浄した後, リン酸を5 ml添加した. 50°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に入れてからアルミ製保存袋に入れ密閉した.

分析方法:DSD- NH₃をアルミ製保存袋から取り出し, DSD-DNPHと同じ操作で溶出を行った. 溶出液には純水を用いて5 mlに定容した後, ICを用いて定量した.

3. 各種拡散サンプラーを使用した居住環境濃度調査

麻布大学の学生, 国立保健医療科学院の職員および研修生からボランティアを募り, 60人の同意を得て調査を行った. なお, 調査は国立保健医療科学院研究倫理審査委員会において審査承認(NIPH-IBRA#09018)を受けてから行った. 調査期間は平成21年12月から平成22年1月にかけて実施し, DSD-DNPH, DSD-OZONE, DSD-TEA, DSD-NH₃の4種類の拡散サンプラーを屋内, 屋外に24時間設置してサンプリングを行った. 屋内の測定は居

間の中心付近で, 屋外はベランダまたは建物に隣接した場所で行った. その際, 各化学物質濃度の実態を把握するため, アンケートを行った. アンケートでは, 住居の構造, 測定部屋の種類, 築年数や換気, 空気清浄機, 消臭剤・芳香剤, ストープなどの燃焼器具の使用状況および使用時間について調査した.

結 果 と 考 察

平成21年12月から平成22年1月にかけて60戸の住宅の屋内・屋外でカルボニル化合物, カルボン酸, オゾン, 酸性ガス, 塩基性ガス濃度を測定した. 測定期間はすべて24時間である. 調査した60戸の住宅のうち一戸建ては32戸, 集合住宅は28戸であり, 木造住宅が31戸, 鉄筋住宅が28戸(未回答1戸)であった. また, 築年数が10年以上の住宅が36戸, 10年未満が19戸(未回答5戸)であった. 測定時における燃焼系ストーブの使用状況は, 使用18戸, 未使用42戸, 空気清浄機の使用状況は, 使用14戸, 未使用46戸, 燃焼系調理器具の使用状況は, 使用26戸, 未使用33戸(未回答1戸)であった. 調査した60戸の住宅における屋内および屋外の化学物質の濃度およびI/O比(屋内平均濃度/屋外平均濃度)をTable 1に示す. また, 主な汚染物質(ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, ノナナール, ギ酸, 酢酸, 塩化水素, 二酸化窒素, アンモニア, オゾン)について濃度分布をFig. 2に示す. 全体として, アルデヒド類, 二酸化窒素, アンモニアは屋内濃度が高く, オゾンは屋外濃度が高い傾向が認められた.

カルボニル化合物:国際がん研究機関(IARC)はホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの発がん性に関して, それぞれ, グループ1, 2Bに指定している. 特に, ホルムアルデヒドは, 2004年にグループ2Aからグループ1に引き上げられた重要な物質である[13]. また, 厚生労働省は室内のホルムアルデヒド, アセトアルデヒド濃度に関して, それぞれ100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の指針値を設けている. ホルムアルデヒド濃

Fig 2. Concentration distributions of representative compounds measured in indoor and outdoor air. Formaldehyde, acetaldehyde, nonanal, formic acid and acetic acid were measured with DSD-DNPH. Ozone was measured with DSD-OZONE. Hydrogen chloride and nitrogen dioxide were measured with DSD-TEA. Ammonia was measured with DSD-NH₃. - - - -: Indoor air, —: Outdoor air.

Table 1. Concentrations of carboxylic acid, carbonyl compounds, ozone, acid gases and basic gases in indoor and outdoor air in 60 houses

compounds	mean		geometric mean		median		max.		min.		I/O
	I	O	I	O	I	O	I	O	I	O	
Formic acid	2.2	0.7	n.a.	n.a.	1.8	0.0	8.1	7.7	0.0	0.0	3.0
Acetic acid	17	15	16	14	16	14	34	38	6.2	5.2	1.1
Formaldehyde	12	2.4	8.7	2.3	9.4	2.3	38	6.2	0.6	1.0	5.0
Acetaldehyde	12	3.8	16	3.4	17	3.3	150	17	1.7	1.4	3.2
Acetone	45	7.1	20	6.5	16	6.9	1000	17	3.9	2.8	6.3
Acrolein	0.0	0.1	n.a.	n.a.	0.0	0.0	0.6	6.8	0.0	0.0	n.a.
Propanal	12	0.9	n.a.	n.a.	1.5	0.9	5.3	2.2	0.0	0.0	14
Butanal	1.8	1.4	1.6	1.1	1.6	1.2	5.6	7.1	0.4	0.3	1.3
Crotonaldehyde	1.4	1.0	n.a.	n.a.	1.1	0.6	3.9	3.8	0.0	0.0	1.5
Benzaldehyde	2.4	1.2	1.9	n.a.	1.7	0.9	16	5.0	0.7	0.0	2.1
<i>i</i> -Pentanal	0.5	0.3	n.a.	n.a.	0.0	0.0	3.8	4.3	0.0	0.0	1.5
Pentanal	1.1	0.8	n.a.	n.a.	1.0	0.8	3.3	2.5	0.0	0.0	1.4
<i>o</i> -Tolualdehyde	0.1	0.0	n.a.	n.a.	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	n.a.
<i>p</i> -Tolualdehyde	0.6	0.1	n.a.	n.a.	0.0	0.0	14	1.3	0.0	0.0	11
Hexanal	3.1	0.8	n.a.	n.a.	2.9	0.9	10	1.6	0.0	0.0	3.7
2,5-DMBA	1.6	1.4	n.a.	n.a.	1.5	1.1	5.9	5.1	0.0	0.0	1.1
Heptanal	1.6	0.1	n.a.	n.a.	1.2	0.0	8.0	1.7	0.0	0.0	19
OPA	0.9	1.1	n.a.	n.a.	0.0	0.0	20	34	0.0	0.0	0.9
Octanal	1.7	0.7	n.a.	n.a.	1.5	0.9	6.4	2.2	0.0	0.0	2.3
Nonanal	4.7	2.1	4.3	n.a.	4.4	2.0	12	4.1	1.7	0.0	2.3
Decanal	1.4	0.0	n.a.	n.a.	0.0	0.0	7.2	0.0	0.0	0.0	n.a.
Ozone	5.2	39	4.2	35	4.1	39	31	70	1.2	1.8	0.1
Hydrogen chloride	5.6	3.3	4.3	n.a.	4.2	2.9	24	11	0.7	0.0	1.7
Nitrogen dioxide	280	34	100	29	76	31	1400	91	5.6	3.6	8.2
Sulfur dioxide	1.0	2.5	n.a.	n.a.	0.0	0.0	16	25	0.0	0.0	0.4
Ammonia	31	5.5	16	5.0	16	4.7	770	19	2.8	1.3	5.6

Concentration units are in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, I: indoor air, O: outdoor air, n.a.: not available

度の屋内平均値は $12\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $38\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 指針値を超えた住宅は存在しなかった. また, アセトアルデヒド濃度の屋内平均値は $12\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し, 指針値 $48\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた住宅は4戸存在したが, そのうち2戸の住宅では測定期間中に飲酒を行っていたため, 飲酒による発生の可能性も考えられた. ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度は共通の5戸を除いて屋内の方が屋外より高かった. また, 屋内におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度の間に正の相関($r=0.400$, $n=60$, $P<0.01$)が認められたことから, 建材や木材家具など

同一の発生源が推測される. ホルムアルデヒドは, 集合住宅($15\pm 9.0\mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=28$)の方が, 一戸建て住宅($8.9\pm 7.2\mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=32$)より濃度が高く, 平均値に差が認められた($P<0.01$). しかし, アセトアルデヒド濃度に差は認められなかった. その他, ホルムアルデヒドに関しては, 住居構造が鉄筋($16\pm 8.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=28$)の方が, 木造($8.6\pm 7.0\mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=31$)より高く, 平均濃度に差が認められた($P<0.01$). また, 測定場所が洋室($13\pm 8.7\mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=48$)か和室($7.0\pm 6.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=11$)かでも有意差($P<0.05$)が認められた. アセトアルデヒドに関しては, 測定場所が洋室($24\pm 23\mu\text{g}/\text{m}^3$, n

=48) か和室($12 \pm 7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=11$) かでのみ有意差が認められ, 住宅の種類, 構造による濃度平均値の差は認められなかった. この他, ノナール濃度の屋内の平均値は $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 暫定指針値 $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた住宅は無かった.

オゾン: オゾン濃度の屋内の平均値は $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 屋外の平均値は $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し, 屋内の方が極めて濃度が低かった. オゾンは反応性が高いために, 換気などにより外気から流入したオゾンが, 屋内の化学物質と反応して減少していることが推測される. 換気時間とオゾンの間に, 弱い負の相関関係($r=0.273$, $P<0.01$, $n=59$)が得られたことから外気からの流入が推測される.

酸性ガス: 二酸化窒素の屋内の平均値は $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった. 二酸化窒素については, 環境基準値および学校保健法において, 60 ppb ($110 \mu\text{g}/\text{m}^3$) という基準値が設けられているが, 全体の約43% (26戸) の住宅で基準値を上回る汚染が明らかになった. 石油, ガスストーブの使用 ($650 \pm 440 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=18$), 未使用 ($120 \pm 190 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=42$) において平均濃度に差が認められた ($P<0.001$) ため, 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. 二酸化硫黄の屋内の最大値は $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 屋外の最大値は $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した. しかし, 二酸化硫黄が検出されたのは屋内で4戸, 屋外で13戸であり, ほとんどの住宅で検出されなかった. また, 環境基準値である日平均値 40 ppb ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えた住宅は屋内・屋外ともに存在しなかった. 塩化水素の屋内の平均値は $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し, 屋外の平均値は $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した. 塩化水素に関しては環境基準値が設けられておらず, 環境庁大気保全局長通知において 20 ppb ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) という目標環境濃度を設けているが, 今回の調査では屋内・屋外ともに目標環境濃度を超えた住宅は存在しなかった.

塩基性ガス: 塩基性ガスとしてアンモニアのみ検出されたが, アンモニアの屋内の平均値は $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大値は $770 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した. ほとんどの住宅 (97%) で, 屋内濃度が屋外より高かった. また, ペットを飼育している住宅で高濃度になる傾向が認められた. 特に, 1戸の住宅で特定悪臭物質の規制基準値 (1000 ppb) を超える $770 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1100 ppb) の高濃度を示した住宅があったが, この住宅では室内に犬を多数飼育していた.

化学物質間の相関関係: 屋内のホルムアルデヒド濃度とギ酸濃度の間に弱い正の相関 ($r=0.272$, $n=60$, $P<0.05$) が, ホルムアルデヒド濃度とオゾン濃度の間に弱い負の相関関係 ($r=-0.338$, $n=60$, $P<0.01$) が認められたことから, 一部ではあるがホルムアルデヒドがオゾンにより酸化され, ギ酸を生成することが推測される (Fig. 3, 4). 屋外の測定結果においては, ホルムアルデヒド濃度とギ酸濃度の間に正の相関 ($r=0.622$, $n=29$, $P<0.01$) が, ホルムアルデヒド濃度とオゾン濃度の間に負の相関関係 ($r=-0.416$, $n=60$, $P<0.01$) が認められたことから, ホルムアルデヒドがオゾンにより酸化され, ギ酸が生成することが推測される (Fig. 5, 6).

このように, ホルムアルデヒド, オゾン, ギ酸濃度の関係は, 屋内および屋外で類似した傾向が認められた. しかし, 屋外環境では, オゾン濃度の方が, ホルムアルデヒドを含むアルデヒド類の濃度より圧倒的に高かった. 一方, 屋内においては, オゾン濃度よりホルムアルデヒドを含むアルデヒド類の濃度の方が高かった. オゾンがアルデヒド類を酸化すると仮定すれば, オゾン濃度が高い方がカルボン酸の生成量が多いはずである. そのため, Fig. 4, 6に示すように, 屋外は屋内よりも多くのオゾンが存在し, かつ, アルデヒド類が少ないため, 屋内よりもホルムアルデヒドはオゾンにより酸化されやすいことが推測される.

屋外において, 二酸化窒素濃度とオゾン濃度の間に負の相関 ($r=-0.614$, $n=60$, $P<0.01$) が

Fig 3. Relationship between formaldehyde and formic acid in indoor air.

Fig 4. Relationship between ozone and formaldehyde in indoor air.

Fig 5. Relationship between formaldehyde and formic acid in outdoor air.

Fig 6. Relationship between ozone and formaldehyde in outdoor air.

Fig 7. Relationship between ozone and nitrogen dioxide in outdoor air.

認められた(Fig. 7). 屋外の二酸化窒素は, 太陽光を受けて, 酸素と反応しオゾンを生成する(式(1)). 同時に, オゾンは一酸化窒素と反応して二酸化窒素を生成する(式(2)). 今回の調査では負の相関を示したことから, 式(2)の反応も一部あるが, 大部分は式(1)の反応が起きていると考えられ, Fig. 7のオゾンと二酸化窒素の関係が得られたことが推測される.

この他空気清浄機, コピー機, テレビ, 消臭剤, 芳香剤などの使用によりオゾンの発生や二次生成が予測されたが, 今回の調査ではこれらの使用状況および使用時間と化学物質間の関係は認められなかった.

結 論

平成21年12月から平成22年1月にかけて, アルデヒド類, オゾン, 酸性ガス, 塩基性ガスの測定を行った. 測定は4種類の拡散サンプラーDSD-DNPH, DSD-OZONE, DSD-TEA, DSD-NH₃を用いて行った.

室内のホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは, 他のアルデヒド類に比較して濃度が高い傾向にあることが明らかになった. 厚生労働省指針値の設けられているホルムアルデヒドおよび暫定指針値が設けられているノナールに関しては, 指針値を超えた住宅はなかったが, アセトアルデヒドは4戸の住宅で指針値を超えていた.

オゾン濃度は屋外より屋内の方が低かった. この理由として, 外気で生成したオゾンが室内に移入したと考えられた. オゾンは反

応性が高いことから, 屋内の他の有機化学物質と反応して二次生成物を生じる可能性がある. 健康影響評価の観点から, 二次生成物質および関連物質の同定や定量, 生成機構について, さらに検討する必要がある.

二酸化窒素については, 全体の約43%(26戸)の住宅で基準値を上回った. 石油ストーブの使用状況において平均濃度に差が認められたため, 二酸化窒素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. 冬季は換気が不十分になりがちなこと, 十分な換気を行うことや, 低減化方法の周知が必要である.

アンモニアは室内にペットを飼育している住宅で高濃度になる傾向が観測され, ペットからの発生が示唆された. 現在, ペット由来の悪臭を原因とする近隣問題などが発生し, 社会問題となっている. 嗅覚は, 五感の中でも特に個人差が大きく, 感受性が異なることから, ペットを飼育する際は, 臭気の管理をする必要がある.

今回測定した化学物質の相互の関係から, 屋内, 屋外にかかわらず, ホルムアルデヒドはオゾンにより酸化され, ギ酸を生成することが推測された.

謝 辞

この研究の一部は, 科研費[基盤研究(C)課題番号22300255]の助成を受けたものである. 本研究にご協力いただきました麻布大学の学生, 国立保健医療科学院の研修生, および生活環境部の皆様に感謝いたします.

引 用 文 献

1. 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (2010): 有害大気汚染物質モニタリング調査結果, 環境省, 東京 <http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>

2. 環境省 水・大気環境局 大気環境課 (2010): 環境省大気汚染物質広域監視システム, 環境省, 東京 <http://soramame.taiki.go.jp/>
 3. Uchiyama S & Hasegawa S (1999): A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air. *Atmos Environ* 33: 1999–2005
 4. Uchiyama S, Aoyagi S & Ando M (2004): Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air. *Atmos Environ* 38: 6319–6326
 5. Allen CFH (1930): The identification of carbonyl compounds by use of 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J Am Chem Soc* 52: 2955–2959
 6. Uchiyama S, Matsushima E, Aoyagi S & Ando M (2004): Simultaneous determination of C1-C4 carboxylic acids and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography. *Anal Chem* 76: 5849–5854
 7. Uchiyama S, Ando M & Aoyagi S (2003): Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenyl-hydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis. *J Chromatogr A* 996(1-2): 95–102
 8. Uchiyama S, Matsushima E, Aoyagi S & Ando M (2004): Measurement of acid-catalyzed isomerization of unsaturated aldehyde-2,4-dinitro phenylhydrazone derivatives by high-performance liquid chromatography analysis. *Anal Chim Acta* 523: 157–163
 9. Behforouz M, Bolan JL & Flynt MS (1985): 2,4-Dinitrophenylhydrazones: A modified method for the preparation of these derivatives and an explanation of previous conflicting results. *J Org Chem* 50: 1186–1189
 10. Uchiyama S, Matsushima E, Tokunaga H, Otsubo Y & Ando M (2006): Determination of phthalaldehydes in air using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge and high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1116: 165–171
 11. Uchiyama S & Otsubo Y (2008): 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* 80: 3285–3290
 12. Uchiyama S, Naito S, Matsumoto M, Inaba Y & Kunugita N (2009): 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* 81: 6552–6557
 13. IARC (2004): Evaluation of carcinogenic risks to humans formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxy-2-propanol. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 88: 39–325
-

Characteristics of Indoor Gaseous Air Pollutants in Winter

Tomomi YAMADA¹, Mayu OHTA², Shigehisa UCHIYAMA¹, Yohei INABA¹, Sumio GOTO² and Naoki KUNUGITA¹

¹*Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, Wako-shi, Saitama 351-0197, Japan*

²*Department of Life and Environmental Science, Azabu University, Sagami-hara, Kanagawa 229-8501, Japan*

Abstract : There are many gaseous air pollutants found in indoor air. It is very important to precisely measure the concentration of these compounds in order to evaluate the risk to human health and to reduce their concentrations. A diffusive sampling device is suitable for measurement of indoor air, because these are small, light, and can be used without a power supply for the pump. In this study, representative gaseous air pollutants in winter indoor and outdoor air were measured using diffusive sampling devices. Furthermore, the relationship between gaseous air pollutants, secondary formation mechanism, and the outbreak source were examined. The indoor concentrations of aldehydes, nitrogen dioxide and ammonia were higher than outdoor concentrations. By contrast, indoor concentrations of ozone were lower than outdoor concentrations. The indoor concentrations of nitrogen dioxide in 43% houses exceeded the maximum limit stated by environmental law (60 ppb). It was suggested that the main emission sources of nitrogen dioxide are kerosene and gas stoves. In addition, it was suggested that carbonyl compounds are formed by interactions between volatile organic compounds (VOCs) and ozone from outdoor air. Formic acid was estimated to be formed by the oxidation of formaldehyde with ozone, because a positive correlation between formaldehyde and formic acid, and an inverse correlation between formaldehyde and ozone, were observed in indoor air.

Key words : indoor air pollution, diffusive sampling devise, ozone, secondary formation.

J UOEH 32 (3) : 245 – 255 (2010)