室内空気中のガス状および粒子状ギ酸濃度の測定方法の開発

宮城圭輔¹⁾, 関根嘉香¹⁾, 出口勇次¹⁾, 大西雅之¹⁾, 松延邦明²⁾, 有本雄美²⁾

¹⁾東海大学理学部化学科 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目1117

²⁾株式会社 ガステック 〒252-1195 神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6

Development of method for measuring concentrations of gaseous and particulate formic acid in indoor air

Keisuke Miyashiro¹⁾, Yoshika Sekine¹⁾, Yuji Deguchi¹⁾, Masayuki Onishi¹⁾,
Kunitoshi Matsunobu²⁾ and Takemi Arimoto²⁾

¹⁾Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

²⁾Gastec Corporation, 8-8-6 Fukayanaka, Ayase, Kanagawa, 252-1195 Japan

要 旨

室内空気中のギ酸は、ホルムアルデヒドなどの有機化合物とオキシダントとの反応により生成する二次汚染物質であり、皮膚や粘膜に対する刺激性を有することからシックハウス症候群に関与する可能性が指摘されている。一方、空気中のギ酸は塩基性物質と反応するとギ酸塩となり、蒸気圧が低くなるためエアロゾル粒子として存在する可能性がある。そこで本研究では、室内空気中のギ酸濃度をガス状および粒子状に分けて測定するため、ミニチュア拡散スクラバー／インピンジャー捕集－イオンクロマトグラフ法を開発した。捕集液には水酸化カリウム水溶液を用い、通気流量は0.1L/minとした。前段のミニチュア拡散スクラバーによるガス状ギ酸の捕集効率率は94%、捕集したギ酸の再揮発やミニチュア拡散スクラバー内への粒子沈着の影響は見られなかった。また本法によるギ酸捕集量の総量は、従来のインピンジャー法と一致した。本法を用いて居住住宅において実態調査を行ったところ、室内空気中のギ酸は、はじめはガス状物質として生成し、徐々に粒子化していくことがわかった。ギ酸の粒子化機構として、空気中の塩基性物質との反応に伴うギ酸塩の生成、および空気中エアロゾル粒子への吸着などが考えられるが、同一住宅でも測定日によっては粒子化が起こらない場合もあり、粒子化のメカニズムは不明な点が多い。

Abstract

In modern living environments, humans are exposed to numerous types of pollutants in indoor air. However, secondary emission products generated through chemical reactions have not been fully concerned in relation to so-called Sick House Syndrome. In this study, we focused on formic acid suspected to have impact on human health such as chemical sensitivity due to its low irritant level. Gas to particle conversion is a possible way of decay of gaseous formic acid in indoor air due to lower vapor pressure of formate. Then, authors have developed a sampling apparatus, by serially connecting miniature diffusion scrubber, impinger and air pump, for the determination of gas-particle distribution of formic acid in indoor air. Ion chromatography was employed for the analysis of formate ion trapped in the aqueous potassium hydroxide in each sampling device. The collection efficiency of the gaseous formic acid by the first stage scrubber was 94% without back-diffusion of trapped formic acid and sink of particles in the scrubber. Collection amount of formate species by this system was equivalent to that by a previous impinger method. Field measurements were conducted at occupied houses. The results showed the formic acid was firstly generated as gaseous form and gradually changed to particulate form with time in indoor air of the houses. However, the conversion mechanism was still unknown, because the gas-particle ratio was not consistent by the day even in the same house.

Key words: ギ酸(formic acid), 室内化学反応(indoor air chemistry), ミニチュア拡散スクラバー(miniature diffusion scrubber), ガス－粒子分布(gas-particle distribution), イオンクロマトグラフィー(ion chromatography)

1. 緒言

我が国ではシックハウス問題に対する行政的な対応として、室内化学物質濃度指針値の設定(厚生労働省)、住宅の品質確保の促進に関する法律の整備(国土交通省)、建築基準法の改正(国土交通省)などが進められている。しかしながら、室内の化学反応

によって二次的に生成する有害物質に対しては十分に配慮されていない。またシックハウス症候群の原因物質については完全に解明されておらず¹⁾、室内化学反応による有害生成物がこれに関与している可能性も考えられる。

ホルムアルデヒド(HCHO)は主要な室内空気汚染物質の一つであるが、容易に酸化されギ酸(HCOOH)に変化する。ギ酸は皮膚や粘膜に強い刺

受付：2007年2月16日(Received：16 February)

受理：2007年10月16日(Accepted：16 October)

激性を有しており、ヒトへの影響として3~7mg/m³のギ酸曝露により鼻の障害、せき、鼻炎、のどの不快感、気管支炎および呼吸困難がみられると報告されている²⁾。三好ら³⁾はホルムアルデヒドから生成するギ酸がアレルギー様作用を引き起こすとし、ギ酸が化学物質過敏症の原因物質の一つである可能性を示唆している。

Wolkoff *et al.*⁴⁾は天然木材から放散され本来は無害である α -ピネンがオゾンなどのオキシダント(酸化性物質)と反応するとホルムアルデヒド、ギ酸などの気道刺激性物質に変化すると報告しており、動物実験によりその健康影響を確認している。またDestailats *et al.*⁷⁾は、家庭用品から放出されるテルペン類とオゾンの反応において、ギ酸や酢酸などの低級脂肪酸の生成を確認した。Reiss *et al.*⁸⁾は、米国ボストンの戸建住宅において室内空気中アルデヒド類、ケトン類及びギ酸を含む低級脂肪酸の濃度とオゾン濃度との関係を調べ、これら極性を有する揮発性有機化合物間の濃度変化は互いに相関することを明らかにした。関根ら⁹⁾は東京都および神奈川県の新築集合住宅において室内空気中のホルムアルデヒドおよびギ酸濃度を測定し、ギ酸の室内/室外濃度比(I/O比)、ギ酸/ホルムアルデヒド濃度比の季節変化などからギ酸の発生源は室内に存在し、ホルムアルデヒドとオキシダントの反応により生成することを示唆した。また小型腕型チャンバーを用いた実験室実験により、フローリング用合板から放散したホルムアルデヒドからオゾンおよび二酸化窒素が関与する気相ラジカル反応によりギ酸が生成することを明らかにした¹⁰⁾。

一方、空気中のギ酸は塩基性物質と反応するとギ酸塩となり、蒸気圧が低くなるためエアロゾル粒子として存在する可能性がある。一般大気中では粒子状ギ酸+の存在が確認されており¹¹⁾、その大気中濃度レベルは米国において48-133pptと報告されている¹²⁾。しかしながら、室内空気中における測定例はなく、ガス状および粒子状ギ酸濃度分布は不明である。尚、ここで言う粒子状ギ酸とは、空気中にエアロゾル粒子として存在するギ酸の化学種であり、ギ酸塩あるいはギ酸分子がエアロゾル粒子に吸着した状態のものが想定される。

筆者らは室内空気中ギ酸濃度の測定に、水酸化カリウム水溶液を捕集液とするインピンジャー捕集-イオンクロマトグラフ法を用いてきた^{9,10)}。しかし

本法では、ギ酸をガス状および粒子状に形態分離捕集することができない。そこで本研究では、前段にガス状ギ酸を捕集するミニチュア拡散スクラバー(Miniature Diffusion Scrubber, MDS)、後段に粒子状ギ酸を捕集するインピンジャーを直列に接続した捕集装置を作成し、形態別分離捕集法を検討した。また本法を用いて実住宅における室内空気中ギ酸濃度を実測したので報告する。

2. 方法

2.1 捕集装置

本研究で作成した形態別分離捕集装置をFig.1に示す。本装置は、ミニチュア拡散スクラバー(ガステック社製)、ミゼットインピンジャー(柴田科学工業社製)および吸引ポンプ(柴田科学工業社製積算流量計付ミニポンプMP-Σ30)から構成され、前段でガス状ギ酸、後段で粒子状ギ酸を捕集するものである。

ミニチュア拡散スクラバーは田中¹³⁾によって開発されたガス捕集装置であり、全長13.5cm、外管にポリカーボネート管、内管に多孔質ポリフルオロエチレン(PPTFE)を用いた2重管構造になっている。内管内に捕集液(水酸化カリウム水溶液、1ml)を充填し、外管と内管の間に空気を流通させると、拡散しやすいガス成分のみが多孔質膜を通じて捕集液に移動して吸収される。一方、粒子状物質はそのままミニチュア拡散スクラバー外へ排出され、下段のインピンジャー内に入れた捕集液(水酸化カリウム水溶液、5mL)で捕集される。

2.2 捕集条件の検討

ミニチュア拡散スクラバーによるガス状ギ酸の最適捕集条件を検討した。水酸化カリウム(関東化学社、試薬特級)をイオン交換蒸留水に溶解して、1、5および7mM水酸化カリウム水溶液を調製した。これを捕集液としてミニチュア拡散スクラバーに1ml加えた。同濃度の水溶液を加えたものを2本直列に接続し、これを積算流量計付吸引ポンプに取り付け、ギ酸ガスを含む空気を流通した。捕集流量を0.10L/minおよび0.16L/minに設定し、捕集時間は2時間とした。ガス状ギ酸を含む空気は、ギ酸(関東化学社、試薬特級)をイオン交換蒸留水で希釈し、これに純空気を流量0.35L/minで吹き付けて常時発生させた。生じたガスの一部をミニチュア拡散スクラバーに導

Fig.1 Schematic view of the sampling method of gaseous formic acid and particulate formate in indoor air.

入して、捕集効率を検討した。空气中ギ酸濃度は $0.22\text{mg}/\text{m}^3$ であった。捕集後、捕集液の揮発減量分をイオン交換水で補って 1ml に定容し、イオンクロマトグラフィー装置によりギ酸イオンを定量した。捕集効率 $R(\%)$ は(1)式により算出した。

$$R(\%) = \frac{W_1}{W_1 + W_2} \times 100 \quad \dots(1)$$

ここで、 W_1 は前段で捕集されたギ酸イオン量 (μg)、 W_2 は後段で捕集されたギ酸イオン量 (μg) である。

2.3 再揮発の検討

ミニチュア拡散スクラバーに捕集されたガス状ギ酸の再揮発の有無を検討した。スクラバー内にギ酸塩の水溶液を 1ml 加え、後段には 1mM 水酸化カリウム水溶液 5ml を含むインピンジャーを接続し、窒素ガスを $0.10\text{L}/\text{min}$ で2時間通気した。ギ酸塩溶液にはギ酸カリウム(和光純薬工業、試薬特級)を $1\mu\text{g}/\text{mL}$ に調製したものを用いた。通気後、ミニチュア拡散スクラバーおよびインピンジャーの溶液の揮発減量分をイオン交換水で補い、イオンクロマトグラフ装置でギ酸イオンを定量した。

2.4 ギ酸捕集量の比較

インピンジャー法(従来法)と今回開発したミニチュア拡散スクラバー／インピンジャー法の捕集性能を比較するため、実験室内において室内空気を同時に捕集し、ギ酸捕集量の比較を行なった。捕集液として、インピンジャーには 1mM 水酸化カリウム水溶

液 5ml 、ミニチュア拡散スクラバーには 7mM 水酸化カリウム水溶液 1ml を用い、捕集流量は $0.10\text{L}/\text{min}$ 、捕集時間は2時間とした。捕集後、捕集溶液の揮発減量分をイオン交換水で補い、イオンクロマトグラフィーによりギ酸イオンを定量した。

2.5 実態調査

神奈川県内の居住住宅2ヶ所(住宅A、B)において室内空气中ギ酸濃度の実態調査を行った。住宅Aは木造、築年数40年の戸建住宅であり、測定した部屋の床面積は約 18m^2 であった。測定は2006年8月10日および9月13日に行った。住宅Bは鉄筋コンクリート造、築年数26年の集合住宅であり、測定した部屋の床面積は約 18m^2 であった。測定は2005年11月22日に行った。測定日はいずれも晴天であった。窓や扉を閉め切ってから10時間後、初期のギ酸濃度を測定した。その後、窓や扉をすべて開放して60分間換気を行い、再び締め切った後に3時間ごとにギ酸濃度を測定した。測定地点は部屋中央部高さ 1m 地点とし、サンプリング時は換気設備をオフにし自然換気のための条件とした。捕集にはミニチュア拡散スクラバー／インピンジャー法を用い、捕集時間は3時間とした。

2.6 分析方法

ギ酸イオンは既報⁹⁻¹⁰⁾に準じてイオンクロマトグラフ法により定量した。分析条件は以下の通りである。装置；Dionex社製ICS-90 Ion Chromatography

System, 検出器; 電気伝導度検出器, 分離カラム; Dionex社製IonPack AS-9HC Analytical(4×250mm), ガードカラム; Dionex社製IonPack AG4-4mm, サプレッサー; AMMSⅢ, 流量; 1.0ml/min, 注入量; 25μl, 溶離液; 5mM炭酸水素ナトリウム水溶液, 除去液; 15mM硫酸。検量線用標準溶液は, 80℃で乾燥したギ酸ナトリウム(関東化学株式会社, 試薬特級)0.0752gを精秤し, イオン交換蒸留水50mlに溶解し(HCOO⁻: 1000μg/ml), これをさらに希釈して調製した。濃度はピーク面積法により求めた。

尚, 室内空気中の粒子状ギ酸の化学形態は現時点では不明であるため, 本報ではガス状および粒子状ともにギ酸分子(HCOOH)として濃度を算出した。

3. 結果および考察

3.1 捕集条件の確立

ミニチュア拡散スクラバーによりガス状物質を捕集するには, 管内の空気の流れが十分な層流, すなわちレイノルズ数(Re)が2000以下であることが必要である¹⁴⁾。そこで, 通期流量0.10および0.16L/minにおけるレイノルズ数を求めた。2重管構造のレイノルズ数は②式で算出することができる。

$$Re = \frac{2r(1-K)Vz \cdot \rho}{\mu} \quad \dots(2)$$

ここで r : 外管の半径(m), K : 管の閉鎖割合(内管外径/外管内径), Vz : 平均速度(m/s), ρ : 空気密度(kg/m³), μ : 粘度(Pa・s)である。ミニチュア拡散スクラバーの内管の外径は6mm, 外管の内径は7mm, 大気密度は20℃で1.205(kg/m³), 大気粘度は 1.8×10^{-4} (Pa・s)とすると, 通気流量0.10L/minのとき $Re=10.9$, 通気流量0.16L/minのとき $Re=17.5$ となり, 層流条件を満たすことがわかる。したがって, 捕集液がギ酸を十分に吸収できれば, 高い捕集効率が期待される。

Fig.2にミニチュア拡散スクラバーのガス状ギ酸捕集効率に及ぼす水酸化カリウム水溶液濃度の影響を示す。各条件での測定はそれぞれ4回行なった。捕集流量0.16L/minでは捕集溶液濃度の増加に伴って捕集効率が増加し, 溶液濃度7mMのとき最大85%となった。また捕集流量0.10L/minにおいても捕集溶液濃度の増加に伴って捕集効率が増加し, 最大捕集効率は溶液濃度7mMのとき94%となった。水酸化カリウム水溶液の濃度が高いほど捕集効率は向上するが, 7mM以上になるとイオンクロマトグラフ測

Fig.2 Effect of aqueous concentration of potassium hydroxide on the collection efficiency of gaseous formic acid in air by the miniature diffusion scrubber at a flow rate of 0.10 and 0.16L/min (temp.: 17-20℃, R.H.:23-40 %).

定においてピークに異常が生じるため, これ以上捕集溶液濃度を高くすることができない。よって, ガス状ギ酸の捕集条件は, 捕集流量: 0.10L/min, 捕集溶液: 7mM水酸化カリウム溶液1mlと決定した。また, この捕集条件においてギ酸濃度を変化させ, ガス状ギ酸の捕集効率を調べた結果, ギ酸濃度0.049mg/m³の時は96%, 0.031mg/m³の時は99%となり, 0.0042mg/m³の時は W_2 が検出下限以下となった。

3.2 再揮発の検討

ミニチュア拡散スクラバーからのギ酸の再揮発の有無についての検討を行った。ギ酸分子(HCOOH)は水中では電離して, ギ酸イオン(HCOO⁻)と電離平衡に達する。

水中に水酸化カリウムのような塩基性の電解質が含まれる場合, 平衡は右に移動してギ酸イオンがより多く生成するため, ギ酸分子(HCOOH)の気相への再揮発は生じにくいと考えられる。Table 1にミニチュア拡散スクラバーに添加したギ酸カリウム水溶液からのギ酸揮発量の検討結果を示す($n=5$)。スクラバー内のギ酸カリウム量は, 窒素ガス通気前と通気後で有意な差は見られず, 下段のインピンジャーからはギ酸イオンを検出することはできなかった。このことから, ミニチュア拡散スクラバーで捕捉されたガス状ギ酸の再揮発は生じないと考えられる。

Table1 Retained potassium formate in the miniature diffusion scrubber and amount of formic acid detected in the second stage impinger, after passing nitrogen gas through the MDS/IMP sampling apparatus for 2hours (The sampling apparatus was operated in the experimental room under 13°C and 36% of relative humidity). ND: not detected.

Run	HCOOK (μg)		HCOOH (μg)
	added	retained	in impinger
1	0.99	0.98	ND
2	0.99	0.97	ND
3	1.1	1.1	ND
4	1.1	1.1	ND
5	1.1	1.1	ND

Fig.3 Comparison of total collection amount of formate species as HCOOH collected by a previous impinger method (IMP) and this method (MDS/IMP) at varying concentration levels of formic acid in indoor air (temp.: 21°C, R.H.:33 %).

3.3 捕集量の比較

一方、ミニチュア拡散スクラバーを粒子状物質が通過する際に、ごく一部が壁面に沈着して通過してこない可能性がある。粒子状物質の理論透過率は、粒径分布に応じてGormley-Kennedyの式によって推測することができる¹⁴⁾。しかしながら粒子状ギ酸が存在するとしても、その粒径分布は明らかではない。そこでここでは従来法(インピンジャー法)と本法との総ギ酸捕集量の比較により検討した。Fig.3に結果を示す。実験室内において濃度レベルを変えて同時測定を行い、捕集量を比較した結果、総ギ酸捕集量の本法/従来法比は0.94~0.98となり、良い一致を示した。このことから、ミニチュア拡散スクラバー

内に粒子状ギ酸は浸透しないことがわかった。

3.4 ブランクレベル, 検出下限, 定量下限

本法による測定において、ミニチュア拡散スクラバーおよびインピンジャーから有意なギ酸のブランクレベルが検出された。ミニチュア拡散スクラバーのブランクレベルは、蒸留水のみで洗浄して用いた場合 $0.084 \pm 0.035 \mu\text{g}$ ($n=20$)であり、実環境では十分な感度を得られない。そこで使用前の洗浄方法を見直し、イオン交換水1Lを入れたビーカーにミニチュア拡散スクラバーを入れ、このビーカーを30°Cに設定した超音波洗浄機に移して30分間洗浄し、これを2回行なった後、スクラバーをイオン交換蒸留

Fig.4 Variations of indoor air concentrations of gaseous formic acid (HCOOH(g)) and particulate formate (HCOOH(p)) in indoor air of occupied houses, before and after air exchange for 60 minutes (a) House A, 13 September, 2006, b) House A, 10 August, 2006, c) House B, 22 November, 2005).

水で十分にすすいで乾燥させた。その結果、この洗浄方法に基づいて用いたミニチュア拡散スクラバーのブランクレベルは $0.026 \pm 0.0078 \mu\text{g}$ ($n=20$)に低減した。一方、インピンジャーのブランクレベルは $0.11 \pm 0.026 \mu\text{g}$ ($n=7$)であった。検出下限を 3σ 、定量下限を 10σ と定義すると、本法による空气中ギ酸濃度の検出下限値は、捕集流量 $0.10\text{L}/\text{min}$ 、捕集時間3時間において、粒子状ギ酸： $0.0044\text{mg}/\text{m}^3$ 、ガス状ギ酸： $0.0013\text{mg}/\text{m}^3$ となった。これらの検討結果を踏まえて、室内空气中のギ酸濃度の実態調査を行った。

3.5 実態調査

居住住宅における室内空气中ギ酸濃度の経時変化をFig.4a)～c)に示す。Fig.4a)は住宅Aにおいて2006年9月に測定した結果である。同住宅において外気中のギ酸濃度を測定したところ、ガス状ギ酸は $0.0040\text{mg}/\text{m}^3$ 、粒子状ギ酸は検出下限以下であった。一方、前日から10時間締め切った状態で測定した初期の室内空气中濃度は、ガス状ギ酸 $0.011\text{mg}/\text{m}^3$ 、粒子状ギ酸 $0.028\text{mg}/\text{m}^3$ となり、粒子状ギ酸濃度を定量することができた。またこれらギ酸濃度は、外気よりも室内空気の方が高かったことから、室内環境中にギ酸の発生機構が考えられ、先に筆者らが示唆したように、外気から導入されたオキシダント(オゾン、二酸化窒素など)と室内発生源から放散される揮発性有機化合物の反応によって生成した可能性が考えられる。一方、この初期測定では粒子状ギ酸の方がガス状ギ酸濃度よりも高い値を示したが、60分間換気した後、再び締め切った状態で3時間ごとに室内空气中ギ酸濃度を測定した結果、はじめはガス状ギ酸のみが検出され、その濃度レベルは初期測定よりも高く、9時間後から徐々に減衰する傾向が見られた。それに対して粒子状ギ酸は、換気直後には検出されなかったが、ガス状ギ酸の減衰に伴って増加し、やがて粒子状ギ酸の方がガス状ギ酸よりも高濃度となった。同様の傾向は、住宅Bにおいても観測されたFig.4c)。尚、住宅Bの外気中のギ酸濃度は、ガス状、粒子状ともに検出下限以下であった。このことは、室内空气中のギ酸は、はじめはガス状物質として生成し、徐々に粒子化していくことを意味している。

ギ酸の粒子化機構として、空气中的ガス状塩基性物質(アンモニアなど)との反応に伴うギ酸塩(ギ酸

アンモニウムなど)の生成、および空気中エアロゾル粒子への吸着などが考えられる。しかしながら、住宅Aで別の日に同様の測定を行ったところ、Fig.4b)に示すようにガス状ギ酸は $0.046\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.071\text{mg}/\text{m}^3$ の範囲で変動したが、粒子状ギ酸はほぼ $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ で変動は見られなかった。尚、外気中のガス状ギ酸は $0.0047\text{mg}/\text{m}^3$ 、粒子状ギ酸は検出下限以下であった。このことから、ガス状ギ酸の粒子化機構に関しては不明な点が多く、環境条件や共存物質の影響を考慮して検討する必要がある。

4. 結論

本研究によって開発したミニチュア拡散スクラバー／インピンジャー捕集－イオンクロマトグラフ法により、室内空气中のギ酸濃度をガス状および粒子状に分けて測定することが可能になった。本法を用いて実住宅において実態調査を行ったところ、室内空气中のギ酸は、はじめはガス状物質として生成し、徐々に粒子化していくことがわかった。ギ酸の粒子化機構として、空气中的塩基性物質との反応に伴うギ酸塩の生成、および空気中エアロゾル粒子への吸着などが考えられるが、同一住宅でも測定日によって粒子化が起こらない場合も観測され、粒子化のメカニズムは不明な点が多い。今後は、ガス状ギ酸の粒子化機構を明らかにし、化学反応を伴う室内空气中ギ酸の挙動の解明に寄与したい。

引用文献

- 1) 石橋美生, 三木猛生, 和田耕治, 遠乗秀樹, 角田正史, 相沢好治, 坂部貢, 宮田幹夫, 石川哲: シックハウス症候群の臨床分類, 臨床環境医学, 14(1), 46-52(2005).
- 2) 安藤正典: 室内空気汚染と化学物質, pp584-587, 化学工業日報社, 東京(2002).
- 3) 三好基晴, 北之園明久, 白川太郎, J. M. Hopkins, 宮田幹夫: 抗菌コート住宅がアレルギーを増やしている, 第3回室内環境研究大会研究発表会講演抄録, 46-47(1997).
- 4) P. Wolkoff, P. A. Clausen, C. K. Wilkins, K. S. Hougaard, G. D. Nielsen: Formation of strong airway irritants in a model mixture of (+)- α -pinene/ozone, *Atmos. Environ.*, 33, 693-698(1999).
- 5) P. A. Clausen, C. K. Wilkins, P. Wolkoff, G. D. Nielsen: Chemical and biological evaluation of a

- reaction mixture of R-(+)-limonene/ozone: formation of strong airway irritants. *Environ. Int.*, 26(7-8), 511-22 (2001).
- 6) C. K. Wilkins, P. A. Clausen, P. Wolkoff, S. T. Larsen, M. Hammer, K. Larsen, V. Hansen, G. D. Nielsen: Formation of strong airway irritants in mixtures of isoprene/ozone and isoprene/ozone/nitrogen dioxide, *Environ. Health Perspect.*, 109(9),937-41(2001).
- 7) H. Destailats, M.M. Lunden, B.C. Singer, A.T. Hodgson, W. W. Nazaroff, B.K. Coleman, C.J. Weschler,: Indoor Secondary Pollutants from Household Product Emissions in the Presence of Ozone: A Bench-Scale Chamber Study, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (14), 4421-4428 (2006).
- 8) R. Reiss, P. B. Ryan, S. J. Tibbetts, P. Koutrakis: Measurement of organic acids, aldehydes, and ketones in residential environments and their relation to ozone, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 45(10),811-22 (1995).
- 9) 関根嘉香, 西村厚司, 末永義明, 小峯裕己: 室内空气中ホルムアルデヒドおよびギ酸濃度の実態調査と低減化実験, 日本建築学会計画系論文集, 548, 51-55(2001).
- 10) 関根嘉香, 臼杵英俊, 宮城圭輔, 小座野貴弘: 室内空气中ギ酸濃度に及ぼす外気由来のオキシダントの影響, 環境化学(2007)印刷中
- 11) P. Khare, N. Kumar, K. M. Kumari: Atmospheric formic and acetic acids: an overview, *Reviews of Geophysics*, 37, 227-248(1999).
- 12) H.A. Khwaja: Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site, *Atmos. Environ.*, 29,127-139 (1995) .
- 13) S. Tanaka: Development of measurement method of indoor air pollutant gases by using miniature diffusion scrubber and LED photometer, *Proc. of 8th Intern. Conf. on Atmos. Sci. and Appl. to Air Quality (ASAAQ)*,273(2003).
- 14) 田中茂: 拡散スクラバー法を用いた大気汚染ガスの計測技術, 大気環境学会誌, 41, A14-A26(2006).