

空気中有害化学物質の分析法開発と
個人ばく露濃度測定による健康リスク評価

2022年2月

千葉大学 大学院 融合理工学府
地球環境科学専攻 都市環境システムコース

坂元 宏成

(千葉大学審査学位論文)

空気中有害化学物質の分析法開発と
個人ばく露濃度測定による健康リスク評価

2022年2月

千葉大学 大学院 融合理工学府
地球環境科学専攻 都市環境システムコース

坂元 宏成

目 次

1. 緒論.....	4
1.1. 研究背景.....	4
1.1.1. 室内空気中の化学物質と個人ばく露.....	4
1.1.2. 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いた空气中カルボニル化合物の測定法.....	6
1.2. 研究目的および本論文の構成.....	10
2. 実験.....	11
2.1 はじめに.....	11
2.2 分析機器.....	11
2.2.1 高速液体クロマトグラフィー (HPLC).....	11
2.2.2 ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS).....	12
2.2.3 イオンクロマトグラフィー (IC).....	13
2.3 試薬.....	14
2.4 拡散サンプリングデバイス (DSD).....	15
2.4.1 構造および原理.....	15
2.4.2 DSD サンプラーの作製と使用方法.....	18
2.5 第2章のまとめ.....	21
3. ハイドロキノン (HQ) 含浸フィルターを用いた新規オゾンスクラバーの開発.....	22
3.1 はじめに.....	22
3.2 方法.....	22
3.2.1 ベンゾキノン (BQ) 誘導体の合成.....	23
3.2.2 HQ 含浸フリッツ (HQ-frit) の作製.....	23
3.2.3 HQ 含浸グラスファイバーフィルター (HQF) の作製.....	23
3.2.4 HQF-DNPH (または HQ-frit-DNPH) カートリッジの作製および空气中アルデヒド類の捕集.....	23
3.3 結果および考察.....	24
3.3.1 HQ-frit によるオゾン除去率.....	24
3.3.2 HQF によるオゾン除去率.....	25
3.3.3 大気試料の測定.....	27
3.3.4 HQF-DNPH の吸引抵抗.....	35
3.4 第3章のまとめ.....	36
4. アクロレインの分析条件に関する検討.....	37
4.1 はじめに.....	37
4.2 方法.....	37
4.2.1 <i>trans</i> -1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン (BPE) /DNPH カートリッジの作製.....	37
4.2.2 トリエタノールアミン (TEA) /DNPH カートリッジの作製.....	37
4.2.3 カートリッジ中アクロレイン誘導体および付加物の経時変化の測定.....	38

4.3 結果および考察	38
4.3.1 捕集流速の検討	38
4.3.2 DNPH カートリッジ中のアクロレイン誘導体の経時変化	39
4.3.3 BPE/DNPH カートリッジ中のアクロレイン誘導体の経時変化	40
4.3.4 BPE/DNPH カートリッジ作製条件の検討	41
4.3.5 TEA/DNPH カートリッジ作製条件の検討	42
4.4 第4章のまとめ	44
5. 住宅内における空气中化学物質濃度と居住者の個人ばく露濃度の調査	45
5.1 はじめに	45
5.2 方法	45
5.2.1 測定対象	45
5.2.2 測定方法	46
5.2.3 濃度の算出方法	47
5.2.4 健康リスク評価	47
5.3 結果と考察	50
5.3.1 場所毎の空气中濃度および居住者の個人ばく露濃度	50
5.3.2 健康リスク評価および高リスク物質等の発生源	53
5.3.3 室内空気質が個人ばく露に与える影響	56
5.4 第5章のまとめ	58
6. 複数住宅における空气中化学物質濃度と居住者の個人ばく露濃度の実態調査	59
6.1 はじめに	59
6.2 方法	59
6.2.1 調査方法	59
6.2.2 測定方法, 濃度の算出方法, および健康リスク評価	59
6.2.3 統計解析	60
6.3 結果と考察	60
6.3.1 住宅屋内外の空气中濃度および居住者の個人ばく露濃度	60
6.3.2 健康リスク評価および家屋屋内の汚染状況	64
6.3.3 個人ばく露濃度および住宅屋内濃度の経年変化	66
6.3.4 屋内外濃度および在宅時間を用いた個人ばく露濃度の推定	70
6.4 第6章のまとめ	74
7. 総括	76
略記	79
使用記号	81
下付き文字	81
参考文献	82
研究業績	88
謝辞	90

1. 緒論

1.1. 研究背景

1.1.1. 室内空気中の化学物質と個人ばく露

化学物質は我々の身の回りで様々な形で利用されており、現代の生活には必要不可欠なものとなっている。現在、原料品や製品など、日本の中で流通している化学物質は数万種類あるといわれている¹⁾。屋内においても、建材等の塗料や接着剤中に、また、棚、クッション、テーブル等の家具や防虫剤、芳香剤等の家庭用品中にも化学物質が使用されており、多くの種類の揮発性物質が空気中に放散されている。

室内空気は閉鎖された環境にあるため、これらの揮発性物質が滞留し、屋外と比べて高濃度になりやすい。特に最近では、省エネルギーの観点から住宅の高気密・高断熱化が進み、適切な換気を行わなければますます化学物質が滞留しやすい条件になっている。また、多くの人が1日の90%を室内で過ごす^{2,3)}ことを考えると、室内空気質が個人の健康に与える影響は外気よりも非常に大きいと考えられる。

これらの化学物質が主要因となって発症すると考えられている代表的なものとして、シックハウス症候群がある。これは、欧米において、石油ショックを受けて冷暖房効率向上のためにビルの気密化が進み、ビルの中で体の不調を訴える人が続出したことがはじまりである。欧米では「シックビルディング症候群」と名付けられ、1980年代に大きな社会問題となった。日本においては、1990年代から個人住宅の高気密化や高断熱化が進み、シックビルディング症状と同様な状態が報告されるようになり、「シックハウス症候群」としてやはり大きな社会問題となった。なお、シックハウス症候群は和製英語で、シックビルディング症候群が一般住宅で生じたものと考えられるが、欧米では一括してシックビルディング症候群と呼ばれている⁴⁾。厚生労働省がとりまとめた「室内空気質健康影響研究会報告書：～シックハウス症候群に関する医学的知見の整理～」によれば、シックハウス症候群は医学的に確立した単一の疾病というよりも、「居住者の健康を維持するという観点から問題のある住宅において見られる健康障害の総称」を意味する用語であるとされ、家や会社などの特定の室内環境から離れると症状が改善する特徴がある。訴えの多い症状としては、(1)皮膚や眼、咽喉、気道などの皮膚・粘膜刺激症状及び(2)全身倦怠感、めまい、頭痛・頭重などの不定愁訴、等がある。ただし、その原因については十分解明されていない⁵⁾。他に、化学物質が原因となって発症するものに、化学物質過敏症がある。この病気を紹介した Miller によれば、化学物質高濃度ばく露があり(第1段階)、その後、化学物質に耐性がなくなり低濃度ばく露でも化学物質過敏症を引き起こす(第2段階)とされ、極めて低い濃度や異なる化学物質に対しても症状がみられることがある。シックビルディング症候群に比べて、環境を変えても症状が改善し難いのが特徴である。化学物質過敏症についても原因やメカニズムはよくわかっていない⁴⁾。この他にも、住環境中においては、化学物質の低濃度長期ばく露によって起こる長期毒性の影響についても懸念される。

以上のような健康影響上の問題から、世界保健機関 (World Health Organization, WHO)^{6,7)} や多くの国々において室内空気汚染物質に関する指針値が定められている。我が国においても、室内

の化学物質による健康被害を防ぐため、厚生労働省が 13 種の化学物質について室内濃度指針値を定めている (Table 1-1)⁸⁾。ただし、これらは、現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から、ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な影響を受けないであろうと判断された値であり、現状の研究ではこれら物質とシックハウス症状との間に明確な対応関係が証明されているわけではない。これら 13 物質については、今後の新しい知見やそれらに基づく国際的な評価作業の進捗などに伴い、必要があれば変更される可能性があるとされている。また、時代とともに使用されている建材や生活用品は変化してきており、それに伴い、室内空気中の化学物質の種類および濃度も変化しているとの報告もある⁹⁾。このため、健康へのリスクを把握するためには、指針値が策定されている物質だけでなく、より幅広い化学物質について、その濃度実態を継続して調査していく必要がある。

Table 1-1. Guideline values for indoor air quality in Japan. Reproduced with permission from Table 1 in Ref. ⁸⁾.

Substances	Guideline value ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Critical toxic endpoint	Date of establishment
formaldehyde	100	Nose and throat irritation in humans	1997.6.13
acetaldehyde	48	Effects on olfactory epithelium in rats	2002.1.22
toluene	260	Central nervous system and reproductive effects in humans	2000.6.26
xylene	200	Central nervous system effects in humans	2019.1.17 revision (2000.6.26 initial)
ethylbenzene	3800	Liver and kidney effects in mice and rats	2000.12.15
styrene	220	Brain and kidney effects in rats	2000.12.15
p-dichlorobenzene	240	Liver and kidney effects in dogs	2000.6.26
tetradecane	330	Liver effects in rats	2001.7.5
chlorpyrifos	1 for adults, 0.1 for children	Neurological effects in maternal rats and morphological effects of brain in the neonatal infants	2000.12.15
fenobucarb	33	Neurological effects in rats	2002.1.22
diazinone	0.29	Neurological effects in rats	2001.7.5
di-n-butyl phthalate	17	Reproductive and developmental effects in rats	2019.1.17 revision (2000.12.15 initial)
di-(2-ethylhexyl)phthalate	100	Reproductive and developmental effects in rats	2019.1.17 revision (2001.7.5 initial)

日本においては、室内空気中の化学物質については、以上のように指針値が策定されていることもあり、様々な機関により広く実態調査が行われている¹⁰⁻¹⁵⁾。最近実施された大規模な調査としては、「子どもの健康と環境に関する全国調査 (エコチル調査)¹⁶⁾」によるものがある¹⁷⁾。エコチル調査とは、空気中の化学物質に限らず、化学物質のばく露や生活環境などの環境要因が、子どもたちの成長・発達にどのような影響を与えるかを明らかにするため、環境省が実施している大規模な疫学調査である。2011 年から実施され、日本中で 10 万組の子どもたちとその両親を対象に、子どもが母親のお腹にいる時から 13 歳になるまで、定期的に健康状態の確認が行われている。エコチル調査は、子どもの環境保健に関する長期的で大規模な疫学調査として、世界的にも注目されてお

り、化学物質のばく露の影響について様々なことが明らかになると期待される。そのエコチル調査の一環として、5,000 家庭を対象として、子どもが 1.5 歳および 3 歳時に、自宅屋内および屋外空气中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOC), アルデヒド類, 酸性ガス等の大規模な調査が行われた。しかし、幼児期においては自宅内で過ごすことが多いと思われるものの、子どもの成長とともに活動範囲も広がるため、学童期以上では自宅以外での空气中化学物質のばく露も多いと想定される。そのため、一定以上の年齢を対象とした場合、実際の経気道ばく露による健康影響を正確に評価するには、屋内濃度でなく個人ばく露濃度に基づいて行われる必要があると考えられる。残念ながら、日本ではその測定例は非常に少ない。海外においては、VOC 等に関して、家屋の屋内濃度および居住者の個人ばく露濃度を同時に調査した事例がある¹⁸⁻²⁰⁾が、個人ばく露濃度が屋内濃度より高いとする報告²⁰⁻²⁴⁾や、子供を対象とした調査では低いとする報告¹⁸⁾もあり、屋内濃度に基づいて健康リスク評価を行うと過小評価または過大評価につながる恐れがあると考えられる。

実際に、個人ばく露濃度測定を実施し、その結果に基づいて健康リスク評価を実施した例もいくつかある。Sexton らは、がん過剰発生率 (その物質を 70 年間ばく露した時に予測される発がん確率) が 1×10^{-5} に相当する濃度を参照値とし、それと測定した個人ばく露濃度を比較することで発がんリスクを評価している²⁴⁾。Payne-Sturges らおよび Sax らは、個人ばく露濃度、住宅屋内濃度、および屋外濃度を測定し、測定した物質毎に、個人ばく露濃度にユニットリスク (各物質を $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でばく露した時のがん過剰発生率) を掛け、それらを足し合わせてがん過剰発生率を計算している²⁵⁻²⁶⁾。日本においては、個人ばく露濃度の測定例は近年少ないものの、烏蘭らが 1993 年に 8 種の VOC について測定した例があり、やはりがん過剰発生率 1×10^{-5} に相当する摂取量と比較をおこなっている²⁷⁾。しかし、これらの健康リスク評価は、限られた VOC を対象として発がんリスクを評価したものであり、アクロレインや酸性ガス等も含めた幅広い化学物質について、個人ばく露濃度調査を行い、その結果に基づいて健康リスクを評価した調査例はほとんどない。特に、後述するように、有害なカルボニル化合物の一つであるアクロレインは、従来の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-Dinitrophenylhydrazine, DNPH) カートリッジ法では測定が困難である問題がある。健康リスクを正確に把握するために、これらの物質を含めた幅広い化学物質を対象に個人ばく露濃度測定を行う必要がある。

1.1.2. 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いた空气中カルボニル化合物の測定法

空气中濃度や個人ばく露濃度を測定するにあたって、カルボニル化合物は有害で健康に与える影響が大きく、測定対象とすべき物質である。例えば、ホルムアルデヒドは、比較的高濃度の長期ばく露により上咽頭がんなどのリスクを高めるとされ、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer, IARC) によりグループ 1 (ヒトに対する発がん性がある) に分類されている²⁸⁾。加えて、目、鼻、喉などの炎症を含む急性症状を引き起こし、シックビルディング症候群の原因物質の一つとも考えられている²⁹⁻³⁰⁾。また、アセトアルデヒドについては、頭部や頸部、食道がんのリスクを高める恐れがあり³¹⁻³³⁾、IARC によりグループ 2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある) に分類され、また、喘息の原因物質とも考えられている³⁴⁻³⁵⁾。これらカルボニル化合物が人の健康に与える影響を評価するためには、空气中濃度を正確に測定することは極めて重要で

ある。

カルボニル化合物は反応性が高いため、捕集するには特定の物質と反応させて誘導体化し、安定化させる必要がある。一般的に用いられている誘導体化試薬はヒドラジン類であり、これらは Fig. 1-1 のようにカルボニル化合物と反応してヒドラゾン誘導体を生成する³⁶⁾。中でも、反応速度が速く、誘導体も安定な、DNPH が最も一般的に使用されている。当初はこの DNPH 法は溶液中のカルボニルに対して利用されていた³⁷⁻³⁸⁾が、次第に空気のモニタリングのためのサンプリング法として利用されるようになった。その方法としては、DNPH 溶液を用いる溶液捕集法（インピンジャー法）³⁹⁾と DNPH をコーティングした固相を用いる捕集法（固相カートリッジ法）⁴⁰⁻⁴²⁾の 2 通りの方法がある（Fig. 1-2）。しかし、インピンジャー法は、①専用の器材が必要なため同時に多地点でのサンプリングを行うのが難しい、②溶媒が揮発するため低濃度のサンプルを測定する際の長時間サンプリングに適していない、などの欠点があり、現在では固相カートリッジ法が広く利用されている。この固相についても様々な素材が試されたが、容易に作製でき、分析の前処理も簡便なシリカゲルのカートリッジ⁴²⁾が主流となり、公定法にもなっている⁴³⁻⁴⁴⁾。この方法では、カートリッジを吸引ポンプに接続し、吸引空気中のカルボニル化合物をヒドラゾン誘導体として捕集する。捕集後は、カートリッジに有機溶剤を通してヒドラゾン誘導体を溶出させ、それを高速液体クロマトグラフィーで分析することで、各カルボニル化合物の定性・定量を行うことができる。

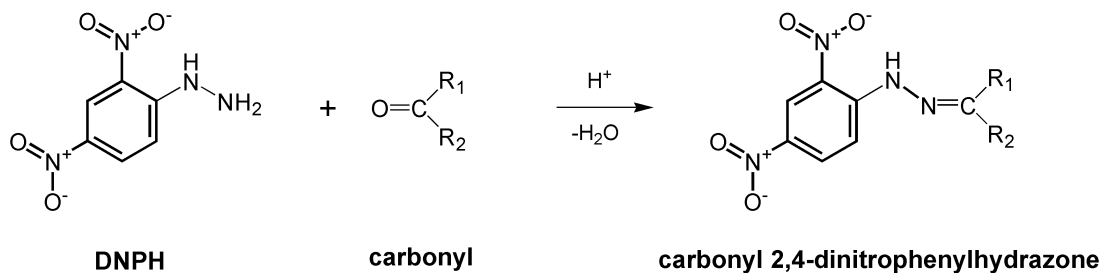


Fig. 1-1. Scheme of the derivatization reaction of DNPH with carbonyl. Reproduced with permission from Fig. 1 in Ref. ³⁶⁾.

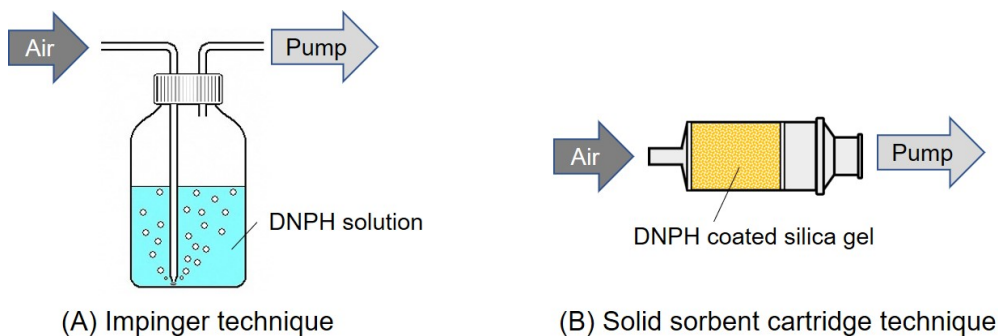


Fig. 1-2. Schematic drawing of collecting carbonyls in air by the (A) impinger technique and the (B) solid sorbent cartridge technique.

広く利用されている DNPH カートリッジ法であるが、課題も残されている。その一つが空気中のオゾンの影響である。この方法では、捕集中にオゾンが DNPH やヒドラゾン誘導体と反応し、測定結果に影響を与える。例えば、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの測定の際には、ヒドラ

ゾン誘導体がオゾンにより分解され、負の誤差を生じる⁴⁵⁻⁴⁶。また、C₁₈ シリカ (C₁₈ アルキル基結合シリカ) に DNPH を含浸させたカートリッジを使用すると、オゾンと C₁₈ シリカとの反応により、C₈-C₁₈ のカルボニル化合物に正の誤差を生じることが報告されている⁴⁷。

このため、捕集の際には、DNPH カートリッジの前段にオゾンを取り除くカートリッジ (オゾンスクラバー) を取り付ける必要がある。中でも、その簡便性と高い除去効率から、ヨウ化カリウム (KI) 充填カートリッジ^{46,48} がオゾンスクラバーとして最も利用されている。オゾンとヨウ化カリウムの反応式を Fig. 1-3 に、DNPH カートリッジの前段に KI 充填カートリッジを取り付けた様子を Fig. 1-4 にそれぞれ示す。しかし、KI は吸湿性があるため、高温多湿時には潮解してカルボニル化合物を吸収するといった問題や、KI と I₂ が反応して KI₃ を生成し、それが DNPH や誘導体を分解してしまうといった問題がある。そこで、KI の潮解を防ぐために加温しなければならないが、加温のための装置が必要となることや、加温による捕集物質への影響などの問題が残されている。

この問題を解決するため、Uchiyama らは、*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン (*trans*-1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene, BPE) スクラバーおよびヒドロキノン (Hydroquinone, HQ) スクラバーを開発した⁴⁹⁻⁵⁰。これらは、充填剤にそれぞれ、BPE 含浸シリカ、HQ 含浸シリカを用いたカートリッジ型のスクラバーであり、それぞれ、BPE とオゾンが反応してピリジン-2-アルデヒド (Pyridine-2-aldehyde, PA) を生成し、HQ とオゾンが反応してベンゾキノン (Benzoquinone, BQ) を生成し (Fig. 1-3)、オゾン除去する仕組みである。これらのスクラバーは、広範囲の湿度下において、DNPH およびその誘導体が分解しないことが確認されている⁴⁹⁻⁵⁰。ただし、シリカを担体としているため、ある程度のボリュームが必要であり、さらに BPE スクラバーの場合は、PA の誘導体 (Pyridine-2-aldehyde-dinitrophenylhydrazone Derivative, PA-D) のピークがアセトアルデヒドの誘導体 (acetaldehyde-DNPhydrazone) のピークの一部と重なってしまい、高濃度のオゾン下では分析結果に影響を及ぼす可能性がある。このため、高湿度下でも利用可能で、コンパクトで干渉ピークが生じないスクラバーの開発が必要である。

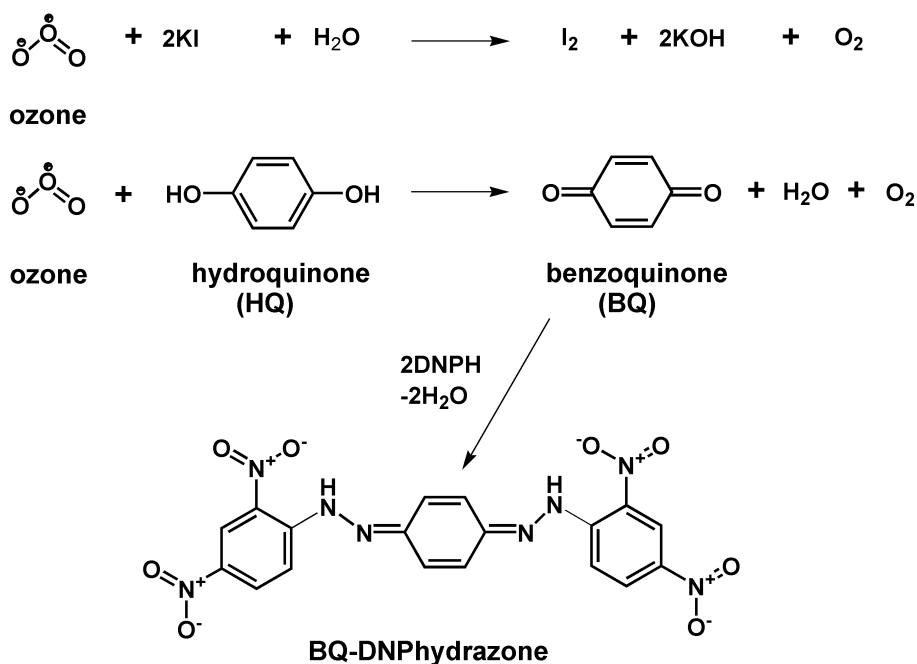


Fig. 1-3. Reaction of ozone with potassium iodide and hydroquinone. Reproduced with permission from Fig. 1 in Ref. ⁴⁹).

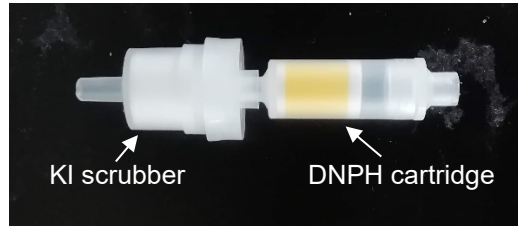


Fig. 1-4. A KI scrubber placed in front of a DNPH cartridge.

DNPH カートリッジ法のもう一つの課題が、アクロレイン (Acrolein, ACR) やクロトンアルデヒドなどの α,β 不飽和アルデヒド類の測定に適用できないことである。 α,β 不飽和アルデヒド類は、タバコの煙や自動車の排気ガスに含まれ、ヒトの眼や上気道などに刺激作用をもつだけでなく、高濃度の吸引によって気管支炎や肺水腫を起こす恐れのある極めて有害な物質である。このため、空气中濃度を正確に把握する必要がある。しかし、DNPH カートリッジ法を適用した場合、ヒドラゾン誘導体に未反応の DNPH が付加してしまう⁵¹⁾。ACR ヒドラゾン誘導体 (Acrolein-dinitrophenylhydrazone Derivative, ACR-D) への DNPH 付加反応を Fig. 1-5 に示す。ACR-D は DNPH カートリッジ中で非常に速い速度で分解し、2 種類の付加物 (Adduct, AD) AD1 および AD2 を生成する⁵²⁾。このため、ACR-D を正確に定量することができず、ACR の空气中濃度を測定することができない。

Uchiyama らは、この DNPH カートリッジ中での付加反応を阻止するため、空气中の ACR を HQ 含浸シリカカートリッジに一旦吸着捕集した後、溶出液中で誘導体化する方法を開発した⁵²⁾。この方法では、捕集する HQ 含浸シリカカートリッジに DNPH が含まれず、また、HQ が重合禁止剤の役割を果たすため、付加反応が起こらない。しかし、この方法は、タバコ主流煙のような少量 (600 mL 程度) のサンプル中の ACR については精度良く測定できるものの、実際の大气捕集に適用すると、吸引量が多いためにカートリッジの吸着容量を超えてしまう (破過してしまう) といった欠点がある。また、二段式であるため、後述する拡散サンプリング (拡散の原理を利用する捕集法) に応用することもできない。このため、多量の空気を捕集でき、さらには拡散サンプリングにも応用可能な新たなカートリッジを検討する必要がある。

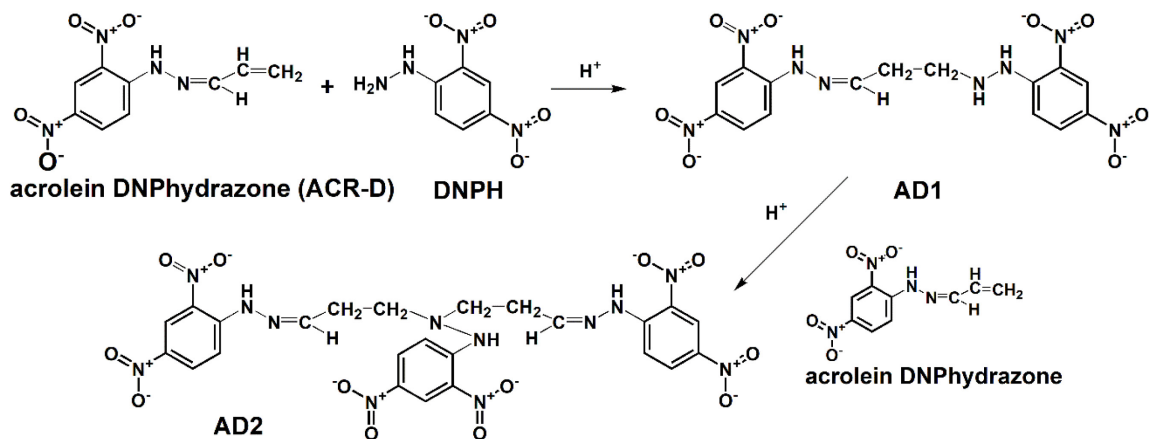


Fig. 1-5. Decomposition of acrolein DNPhydrazone with DNPH. Reproduced with permission from Fig. 2 in Ref. ⁵²⁾.

1.2. 研究目的および本論文の構成

以上の点を踏まえ、本研究では、まず、現行の空气中カルボニル化合物捕集法（DNPH カートリッジ法）の問題点を克服するべく新規捕集法の開発を行うこと、そして、それらの手法も活用してアクロレインを含めた幅広い化学物質について個人ばく露濃度および住宅屋内空气中濃度の実態を明らかにし、個人ばく露濃度に基づき健康リスクを把握することを目的とする。

本論文では、第 2 章において、使用した分析機器、試薬、および拡散サンプラーについて概説し、続いて、第 3 章および第 4 章においては、新規カルボニル化合物捕集法の開発、第 5 章および第 6 章においては、日本の一般住宅および居住者における、化学物質の屋内空气中濃度および個人ばく露濃度調査について論述した。各章の概要は以下のとおりである。

第 3 章：DNPH カートリッジ法でオゾンスクラバーとして用いられている KI は、前述のとおり湿度の影響を受ける問題がある。そのため、これを克服するべく、ハイドロキノンを利用する新規オゾンスクラバーの検討を行った。本章で開発したスクラバーは、本論文の実態調査では使用していないが、ポータブルポンプを用いた個人ばく露濃度測定や、屋外濃度の測定に活用することができる。

第 4 章：アクロレインはその高い反応性により不要な付加反応が起こり、DNPH カートリッジ法では測定することができない。そこで、*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン (BPE) 等の塩基性物質を添加した新たな DNPH カートリッジを作製し、その分析条件について検討を行った。第 5 章および第 6 章では、本章で検討した測定法も活用して個人ばく露濃度の実態調査を行い、アクロレイン濃度の測定も実施した。

第 5 章：前章で開発した手法も活用し、アクロレインを含めた 67 種の化学物質について、集合住宅の一戸を対象として、室内 9 か所の空气中濃度、1 か所の屋外濃度および居住者の個人ばく露濃度の調査を実施した。住宅屋内の濃度分布および居住者の個人ばく露濃度の実態を明らかにし、個人ばく露濃度に特に大きな影響を与えている場所についても論述した。

第 6 章：2019 年および 2020 年の夏と冬において、各季節約 20 戸の一般住宅を対象に、住宅屋内濃度、屋外濃度および居住者の個人ばく露濃度測定を行った。得られた個人ばく露濃度に基づき健康影響の大きい化学物質を明らかにし、それら高リスク物質の個人ばく露濃度の経年変動について考察した。加えて、住宅屋内濃度、屋外濃度、および在宅時間から個人ばく露濃度の推定値を求め、実測値との比較を行い、代替値としての使用可能性についても検討を行った。

2. 実験

2.1 はじめに

本章では、本論文で使用した分析機器、試薬、および拡散サンプラーについて記述する。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を必要としないため、個人ばく露濃度を測定するのに適しており、本論文においても第5章および第6章の調査に使用した。

2.2 分析機器

2.2.1 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

カルボニル化合物の分析に用いた機器は、フォトダイオードアレイ検出器を備えた島津製作所社製の高速液体クロマトグラフ (High-Performance Liquid Chromatograph, HPLC) LC10 および LC-20 Prominence である。LC10 は第3章および第4章で、LC-20 Prominence は第5章および第6章でそれぞれ使用した。分離カラムには、シグマアルドリッチ社製逆相アミド系カラム Ascentis RP-Amide C16 (15 cm × 4.6 mm id, 3 μm) を用いた。移動相 A に 10 mM の酢酸アンモニウムを含む 50%アセトニトリル水溶液、移動相 B に 80%アセトニトリル水溶液を用い、二液グラジエントで分離を行った。グラジエントプログラムは Table 2-1 の通りである。また、カラム温度は 35°C、注入量は 10 μL である。なお、第4章では別のグラジエントプログラムを使用しているため、第4章において別途示すこととする。

Table 2-1. Gradient program of HPLC

Time, min	Mobile phase A, %	Mobile phase B, %
0	100	0
5	100	0
50	0	100
60	0	100
60.1	100	0
70	100	0

本分析条件で、以下の物質の分析が可能である (カッコ内の数字は各物質の誘導体の保持時間 (min)) : ホルムアルデヒド (7.4), オゾン (9.0), アセトアルデヒド (10.1), アセトン (12.9), アクロレイン (13.7), プロパナール (14.9), クロトンアルデヒド (17.8), 2-ブタノン (18.5), ベンズアルデヒド (22.7), *i*-バレルアルデヒド (24.1), バレルアルデヒド (25.1), σ -トルアルデヒド (27.1), *p*-トルアルデヒド (27.7), ヘキサナール (30.6), 2,5-ジメチルベンズアルデヒド (32.0), ヘプタナール (36.1), オクタナール (41.5), 2-ノネナール (44.9), ノナナール (46.7), デカナール (51.7)。第5章および第6章における調査では、上記20物質の測定を行った。標準試料のクロマトグラムを Fig. 2-1 に示す。

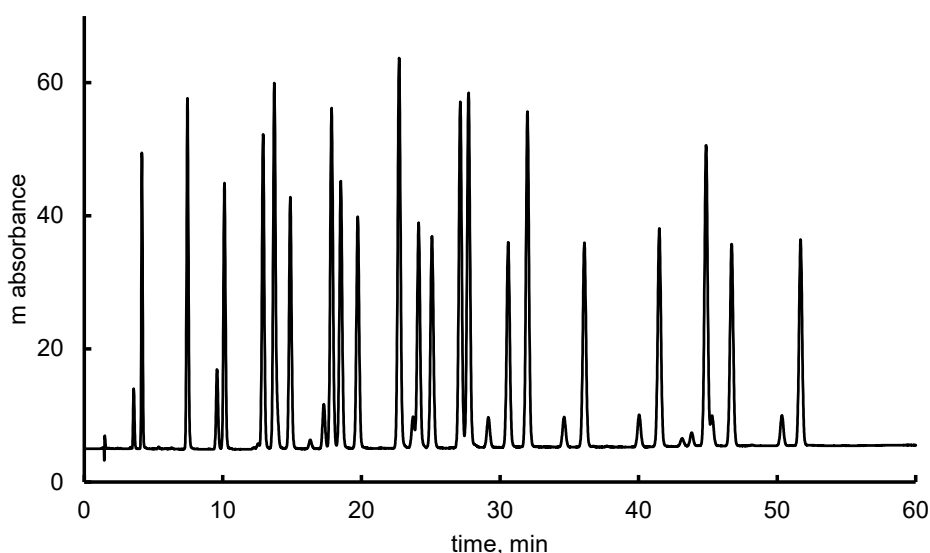


Fig. 2-1. HPLC chromatographic profiles of carbonyl compounds at standard solutions.

2.2.2 ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS)

揮発性有機化合物 (VOC) の分析に用いた機器は、島津製作所社製のガスクロマトグラフ/質量分析計 (Gas Chromatograph Mass Spectrometer, GC/MS) QP-2010 Ultra である。分離カラムには、ジーエルサイエンス社製の Inert Cap AQUATIC-2, 60 m, 0.25 mm.i.d., $d = 1.4 \mu\text{m}$ を使用した。イオン化電圧は 75 eV, イオン源温度, トランスファー温度は 200°C, 注入量は 1 μL , スプリット比は 1:10 である。カラムの昇温プログラムを Table 2-2 に示す。

Table 2-2. Temperature program of GC/MS

Time, min	Column temperature, °C
0	40
6	40
42	250
60	250

本分析条件で、以下の物質の分析が可能である (カッコ内の数字は各物質の保持時間 (min)) :
 ヘキサン (11.5), 2-ブタノン (14.1), エチルアセテート (14.3), トリクロロメタン (14.9), 2,2,4-
 トリメチルペンタン (15.1), 1,1,1-トリクロロエタン (15.5), ヘプタン (15.8), カーボンテトラ
 クロライド (16.1), 1-ブタノール (16.3), ベンゼン (16.7), 1,2-ジクロロエタン (16.9), トリク
 ロロエチレン (18.1), 1,2-ジクロロプロパン (18.7), メチルイソブチルケトン (19.9), オクタン
 (19.9), トルエン (21.1), ブチルアセテート (22.5), テトラクロロエチレン (22.6), ジブロモ
 クロロメタン (23.6), ノナン (23.7), エチルベンゼン (24.8), *m,p*-キシレン (25.0), σ -キシレ
 ン (26.2), スチレン (26.3), α -ピネン (26.4), デカン (27.1), 1,3,5-トリメチルベンゼン (28.4),
 1,2,4-トリメチルベンゼン (29.4), 2-エチル-1-ヘキサノール (29.7), *d*-リモネン (29.8), ウンデ

カン (30.1), 1,2,3-トリメチルベンゼン (30.7), *p*-ジクロロベンゼン (31.0), ドデカン (33.0), 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン (33.3), トリデカン (35.6), テトラデカン (38.0), 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate, TMPD-MIB (別名: テキサノール)) (39.9), ペンタデカン (40.3), ヘキサデカン (42.5), 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, TMPD-DIB (別名: TXIB)) (44.7). 第5章および第6章における調査では, 上記41物質の測定を行った. 標準試料のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 2-2 に示す.

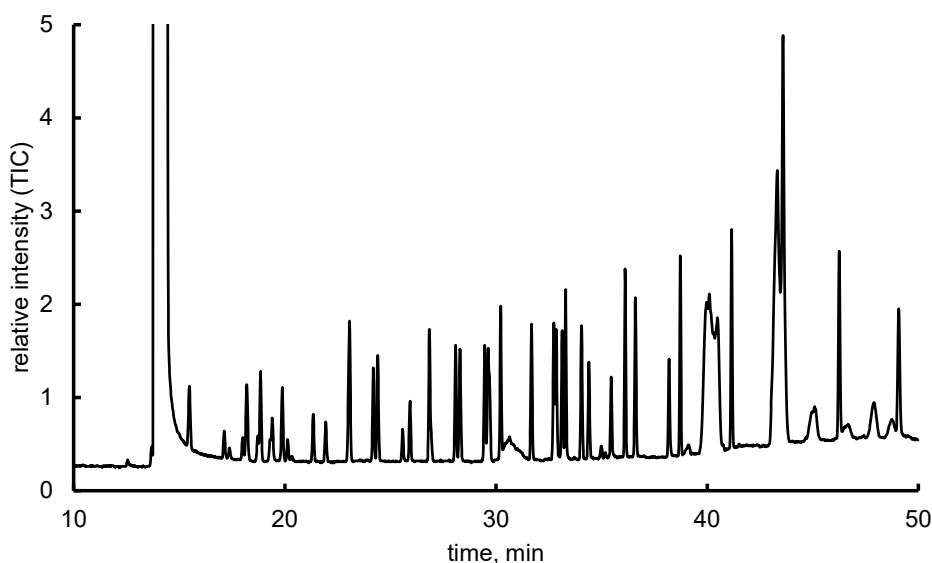


Fig. 2-2. GC/MS chromatographic profile of VOC mixture standard solutions.

2.2.3 イオンクロマトグラフィー (IC)

酸性ガスの分析は, 遊離した陰イオン成分を分析することにより実施した. 用いた分析機器は, 溶離液ジェネレーター及びエレクトロニックサプレッサーを備えた Thermo Fisher Scientific 社製のイオンクロマトグラフ (Ion Chromatograph, IC) Dionex ICS-2100 である. エレクトロニックサプレッサーの電流値は 80mA, カラム温度は 40°C, 注入量は 25 μ L に設定した. 分離には, 水酸化カリウム溶液を封入した溶離液ジェネレーター Dionex EGC III KOH, 分離カラム Dionex AS11-HC (25 cm \times 4 mm id, 5 μ m), ガードカラム Dionex AG11-HC (5 cm \times 4 mm id, 5 μ m), エレクトロニックサプレッサー Dionex ASRS 300 を用いた. カラム流量は 1.0 mL/min, 移動相のグラジエントプログラムは Table 2-3 の通りである.

Table 2-3. Gradient program of ion chromatography

Time, min	KOH, mmol/L
2	2
20	11
27	35
40	35

本分析条件で、以下の物質の分析が可能である（カッコ内の数字は各物質の保持時間（min））：酢酸イオン（ CH_3COO^- ; 7.7）、ギ酸イオン（ HCOO^- ; 9.2）、塩化物イオン（ Cl^- ; 15.3）、亜硝酸イオン（ NO_2^- ; 17.7）、硝酸イオン（ NO_3^- ; 25.8）、および硫酸イオン（ SO_4^{2-} ; 27.6）。これらの濃度から、それぞれ、酢酸、ギ酸、塩化水素、二酸化窒素、硝酸、および二酸化硫黄の空气中濃度を求めることができる。第5章および第6章における調査では、上記6物質の測定を行った。実試料のクロマトグラムを Fig. 2-3 に示す。

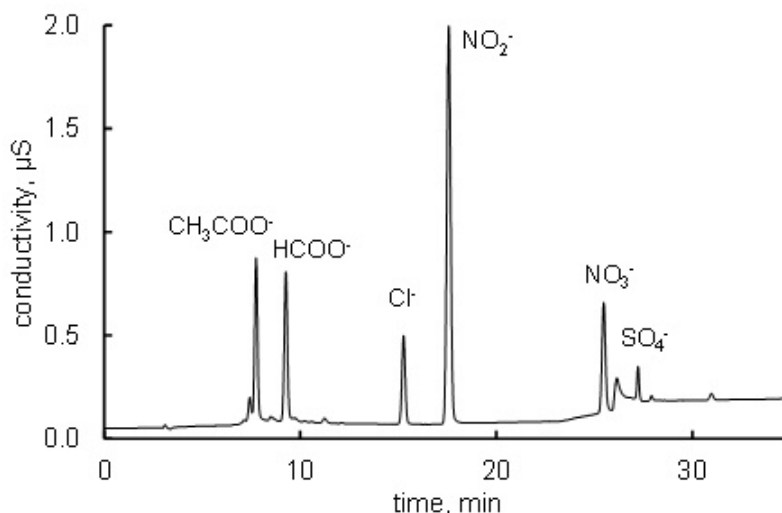


Fig. 2-3. Chromatographic profile of anions by ion chromatography.

2.3 試薬

実験に用いた試薬は、下記の通りである。

- ・純水：Millipore 製 Milli-Q システム
- ・カーボンモレキュラーシーブス Carboxen 572：(20/45 mesh) シグマアルドリッチ製
- ・メタノール：(超脱水, 99.8%) 富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・アセトニトリル：(HPLC グレード>99.9%) シグマアルドリッチ製
- ・酢酸アンモニウム：(99.999%) シグマアルドリッチ製
- ・ヒドロキノン：(>99%) シグマアルドリッチ製
- ・ピリジン-2-アルデヒド：(99%) シグマアルドリッチ製
- ・トルエン-d8：Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
- ・ジメチルスルホキシド：(分光分析用, 99.9%) 富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・*p*-ベンゾキノン：(>98%) 富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・リン酸：(試薬特級, 85.0%) 富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・シリカゲル：(D-60/80-120A) AGC エスアイテック製
- ・トリエタノールアミン：(pro analysis >99.0%) MERCK 製
- ・2,4-ジニトロフェニルヒドラジン塩酸塩：(>98.0%) 東京化成工業株式会社
- ・*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン：(>98.0%) 東京化成工業株式会社
- ・二硫化炭素：(作業環境測定用, 99.0%) 和光純薬工業製

- ・陰イオン混合標準液Ⅲ：(Br⁻ 50 mg/mL, Cl⁻ 10 mg/mL, NO₂⁻ 50 mg/mL, NO₃⁻ 50 mg/mL, SO₄⁻ 100 mg/mL) 和光純薬工業製
- ・陽イオン混合標準液Ⅲ：(Li⁺ 5 mg/mL, Na⁺ 20 mg/mL, NH₄⁺ 25 mg/mL, K⁺ 50 mg/mL, Mg²⁺ 30 mg/mL, Ca²⁺ 50 mg/mL) 和光純薬工業製
- ・VOCs 混合標準原液：(室内環境測定用) 関東化学製

2.4 拡散サンプリングデバイス (DSD)

拡散サンプラーは分子拡散の原理に基づき化学物質を捕集する器具である。小さくサンプリング用のポンプを必要としないため、個人ばく露濃度を測定するのに適している。ここでは、第5章および第6章の調査に用いた拡散サンプリングデバイス (Diffusive Sampling Device, DSD) について記述する。

2.4.1 構造および原理

第5章および第6章の調査に使用した DSD サンプラーについて、Fig. 2-4 にその構造、Fig. 2-5 に気体浸透媒体である多孔質焼結ポリエチレン (Porous Sintered Polyethylene, PSP) 拡散フィルターの電子顕微鏡写真⁵³⁾を示す。分子拡散により、空気中の目的物質が PSP フィルターの細孔を通り、サンプラー内の捕集剤に捕集される仕組みとなっている。対象物質に合った捕集剤を充填することにより、様々な物質を捕集することができる。サンプラーの大きさは直径 1.2 cm、全長 9 cm であり、PSP-tube の捕集剤が接触する有効面積は 3.93 cm²、厚さは 1 mm である。

一方、空気中の化学物質を捕集する別の器具として、アクティブサンプラーがある。これは、Fig.2-6 に示すように、ポンプの吸引により化学物質を捕集するサンプラーである。ポンプの設定を変えることで捕集速度を自由に変更できる利点があるが、動力が必要なため、手軽に個人ばく露濃度を測定することができない。

拡散サンプラーは動力が必要なく、さらに比較的長期間の平均濃度を測定するのに向いており、本研究の個人ばく露濃度測定の目的に合致していると考えられる。このため、第5章および第6章の実態調査では拡散サンプラー (DSD サンプラー) を利用することとした。

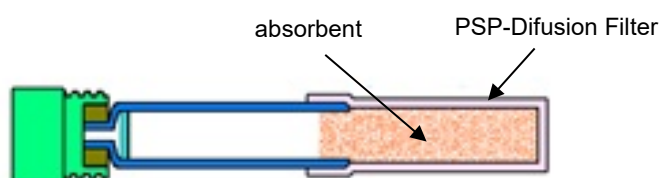


Fig. 2-4. Schematic drawing of DSD sampler.

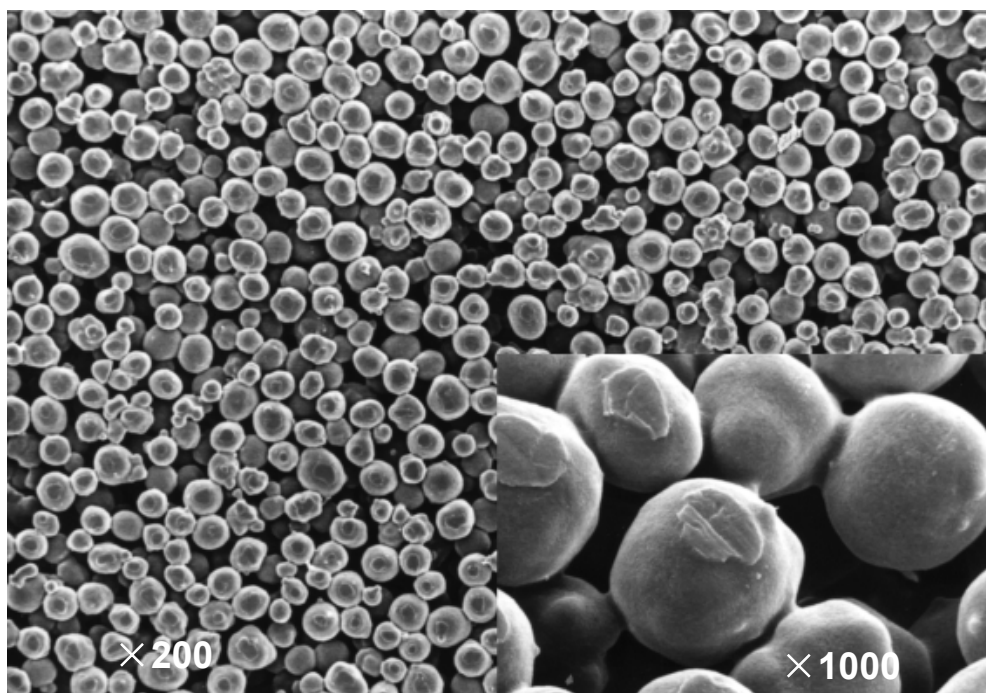


Fig. 2-5. A scanning electron microscope photograph of a porous sintered polyethylene tube. Reproduced with permission from Fig. 4 in Ref. ⁵³).

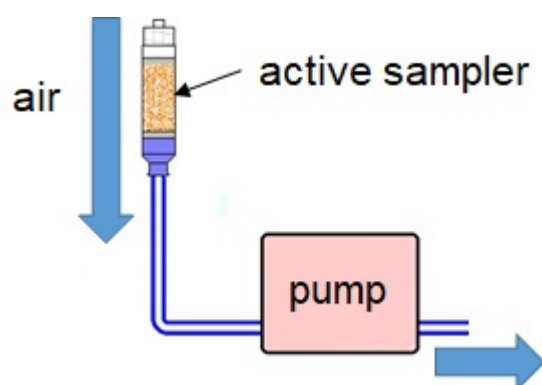


Fig. 2-6. Schematic drawing of collecting chemical compounds in air using an active sampler.

分子拡散は、ある物質に濃度差がある場合、高濃度側から低濃度側へ移動する現象であり、その場合のフラックス（単位時間、単位面積あたりに通過する物質質量）は Fick の第一則により以下の式で表わされる。

$$N = -D \frac{dC_{mol}}{dl} \quad (2-1)$$

ここで、 N は気体のフラックス($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$)、 D は気体の拡散係数(cm^2/s)、 dC_{mol}/dl はモル濃度の勾配（拡散サンプラーにおいては、サンプラーの気体浸透媒体内部における濃度勾配）である。サンプラーに充填した捕集剤の吸着・吸収力が十分に強ければ、捕集剤と気体浸透媒体の境界面における気体濃度は0になる。したがって、濃度勾配(dC_{mol}/dl)は(C_{mol}/L)で置き換えることができる。ここで、 C_{mol} (mol/cm^3)は大気中濃度、 L (cm)は気体の濃度勾配が成立する気体浸透媒体の厚さである。すると、(2-1)式は(2-2)式に変形できる。

$$N = D \frac{C_{mol}}{L} \quad (2-2)$$

また、DSD サンプラーの捕集速度は、以下のようにフラックス N に拡散面積を乗じることで求められる。

$$\begin{aligned} \frac{W}{t} &= NAM \times 10^6 = \frac{DAM \times 10^6}{L} C_{mol} \\ &= \frac{DA \times 10^{-6}}{L} C \end{aligned} \quad (2-3)$$

ここで、 W は吸着した化学物質の量 (μg)、 t は捕集時間 (s)、 A は拡散面積 A (cm^2)、 M は分子量、 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は化学物質の濃度 (重量容積比) である。一方、ポンプを使用するアクティブサンプリング法では、捕集速度 W/t ($\mu\text{g}/\text{s}$) は空気中濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) に空気を採取するポンプの吸引速度 R (sampling rate, mL/min) を乗じて得られる。

$$\frac{W}{t} = CR \times 10^{-6} \times \frac{1}{60} \quad (2-4)$$

(2-3)式より、ポンプを使用しない DSD サンプラーにおいても、ポンプでのサンプリング時の(2-4)式と同様の関係が成り立ち、サンプリングレート R を考えることができる。(2-3)式から、サンプリングレートは分子拡散係数 D に比例するため、特定の化学物質の拡散サンプラーのサンプリングレートを実験で求めておけば、各物質の拡散係数からサンプリングレートを計算することができる。無極性の気体の拡散係数については、Fuller らの以下の式により推定が可能である⁵⁴⁾。

$$D_{AB} = \frac{1.00 \times 10^{-3} T^{1.75} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad (2-5)$$

ここで、 D_{AB} (cm^2/s) は気体 A と気体 B の二成分混合系における拡散係数、 P (atm) は大気圧、 T (K) は絶対温度、 M_A と M_B は成分 A と B の分子量である。 $\sum v$ は原子あるいは分子の diffusion volume であり、それぞれの atomic diffusion volume から算出できる⁵⁵⁾。

拡散サンプラーは、温度や圧力により捕集速度が変化するが、その影響は(2-5)式から、

$$D_{AB} \propto T^{1.75} \quad (2-6)$$

$$D_{AB} \propto \frac{1}{P} \quad (2-7)$$

と推定することができる。

この他、グレアムの法則から各種化学物質のサンプリングレートを算出することもできる⁵³⁾。グレアムの法則により、気体分子が薄い物体の細孔を通して圧力の低い側へ流出する速度は、その気体の密度 Z の平方根に反比例する。定温定圧下で密度 Z は分子量 M に比例するため、以下の関係が成り立つ。

$$D \propto \frac{1}{\sqrt{Z}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (2-8)$$

したがって、例えば、ホルムアルデヒドの拡散係数を D_f とすると、目的物質の拡散係数 D は以下の式から算出できる。

$$D = D_f \sqrt{\frac{M_f}{M_d}} \quad (2-9)$$

ここで、 M_f はホルムアルデヒドの分子量、 M_d は目的物質の分子量である。以上からサンプリングレート R は以下の式より算出できる。

$$R = \frac{D_d}{D_f} R_f = \sqrt{\frac{M_f}{M_d}} R_f \quad (2-10)$$

Uchiyama らは、ホルムアルデヒドに関して、DSD サンプラーとアクティブサンプラーによる捕集を同時に行い、測定結果を比較することで、DSD サンプラーのサンプリングレート R_f を実験的に 71.9 mL/min と求めている。また、このホルムアルデヒドの値を基に、(2-10)式より他のカルボニル化合物のサンプリングレートも理論的に求めている⁵³⁾。一方、アメリカの労働安全衛生庁 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) は、それらカルボニル化合物について、やはり DSD サンプラーとアクティブサンプラーの結果を比較することにより実験的にサンプリングレートを求めている⁵⁶⁾。両者の値を Table 2-4 に示す。

Table 2-4. Sampling rates of various carbonyl compounds obtained from Graham's law (written in bold) and experimental data (mL/min).

	formaldehyde	acetaldehyde	butyraldehyde	benzaldehyde	glutaraldehyde
OSHA ⁵⁶⁾	71.6	59.4	46.3	37.9	40.8
Uchiyama et al. ⁵³⁾	71.9	59.4	46.4	38.2	39.4

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、およびグルタルアルデヒドについて、OSHA の実験的に求めたサンプリングレートと、Uchiyama らの(2-10)式より求めたサンプリングレートはよく一致しており、DSD サンプラーにおいてグレームの法則が成り立っていることがわかる。このため、本論文における他物質のサンプリングレートも(2-10)式より求めた値を使用した。

2.4.2 DSD サンプラーの作製と使用方法

第 5 章および第 6 章の調査で用いたのは、対象物質の異なる 3 種類の DSD サンプラー：DSD-BPE/DNPH⁵⁷⁾ (オゾン、カルボニル化合物測定用)、DSD-CX (揮発性有機化合物測定用)、DSD-TEA (酸性ガス測定用) である (TEA: Triethanolamine (トリエタノールアミン))。これらの形状は全て前述のとおり同じであり、対象物質に合わせて異なる捕集剤が充填されている。ここでは、

これら 3 種類の DSD サンプラーについて記述する。

捕集から分析までの手順の概略を Fig 2-7 に示す。捕集の手順は全てのサンプラーで同じである。各サンプラーを覆っているガラスチューブを取り外し、測定場所もしくは個人に一定期間取り付け、各対象物質をサンプラー内に捕集する。捕集終了時は、ガラスチューブを取り付けてアルミラミネート袋に入れ、その後、溶出および分析までの間は、冷蔵庫において 4℃ で保管する。溶出および分析方法については、以下サンプラー毎に説明する。

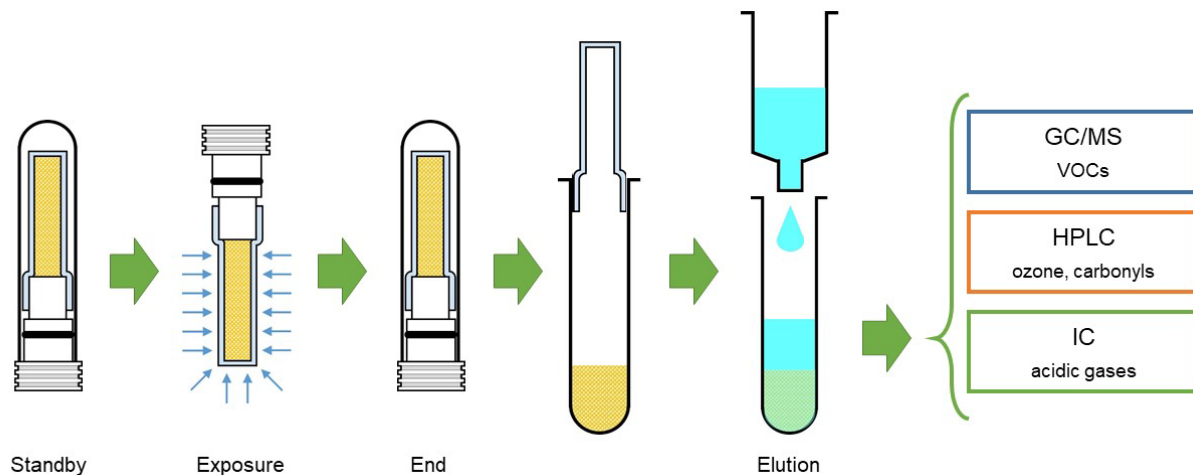


Fig. 2-7. Outline of the procedure for DSD sampler.

オゾン、カルボニル化合物測定用 DSD-BPE/DNPH

原理：反応捕集剤として *trans*-1,2-ビス (2-ピリジル) エチレン (BPE) と DNPH を用いる。第 1 章で記述したように、空気中のカルボニル化合物と DNPH は Fig. 1-1 で示した反応により、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。また、オゾンは BPE と反応し、ピリジン-2-アルデヒド (PA) を生成する。この PA は他のカルボニル化合物とともに DNPH と反応し、やはりヒドラゾン誘導体を生成する (Fig. 2-8)⁵⁷⁾。これらの誘導体をアセトニトリルで溶出し、HPLC で分析することにより、オゾン、カルボニル化合物の定性・定量を行う。

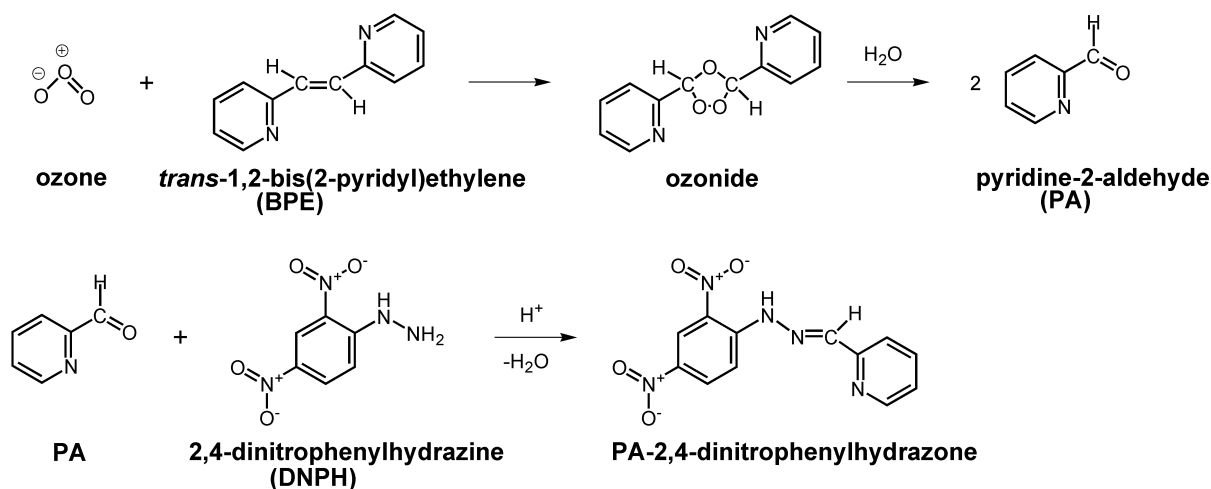


Fig. 2-8. Scheme of the determination of ozone. Reproduced with permission from Fig. 2 in Ref.⁵⁷⁾

捕集剤：アセトニトリル 50 mL にリン酸 0.1 mL, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 塩酸塩 1 g, *trans*-1,2-ビス (2-ピリジル) エチレン (BPE) ⁵⁰⁾7 g を加えて溶解させ、アセトニトリルで洗浄したシリカゲル 100 g に添加した。これをロリータリーエバポレーターにより 40°C で減圧乾燥させ BPE/DNPH-silica を作製した。この BPE/DNPH-silica 250 mg を捕集剤として使用した。

分析方法：サンプリング終了後、DSD-BPE/DNPH 中の捕集剤を 5 mL バイアルに移し、0.1%リン酸を含む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 を添加後よく振とうした。10 分間静置したのち、上澄み液を 1.5 mL オートサンプラーバイアルに移し高速液体クロマトグラフ (HPLC) で分析を行った。

VOC 測定用 DSD-CX

原理：吸着剤として炭素系吸着剤カーボンモレキュラーシーブを用いる。各 VOC は物理的にカーボンモレキュラーシーブに吸着し、捕集される。吸着した VOC を二硫化炭素で溶出し、GC/MS で分析することにより、定性・定量を行う。

捕集剤：250 mg のカーボンモレキュラーシーブ Carboxen 572 (20/45 mesh, Merck 社製) を捕集剤として使用した。

分析方法：サンプリング終了後、DSD-CX 中の捕集剤を 2 mL のバイアルに移し、ガスタイトシリンジを用いて二硫化炭素 1 mL を加えた。内部標準溶液 (トルエン-d8, 10 µg/mL) を 20 µL 添加してからよく振とうし 10 分間静置したのち、1.5 mL オートサンプラーバイアルに移しガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で分析を行った。

酸性ガス測定用 DSD-TEA

原理：反応捕集剤として、強塩基性物質であるトリエタノールアミン (TEA) を含浸させたシリカを用いる。大気中の酸性ガスはトリエタノールアミンと反応し、それぞれ陰イオンを生成する (Fig. 2-9)。この各種の陰イオンを純水で溶出し、IC で分析することにより、酸性ガスを定性、定量する。

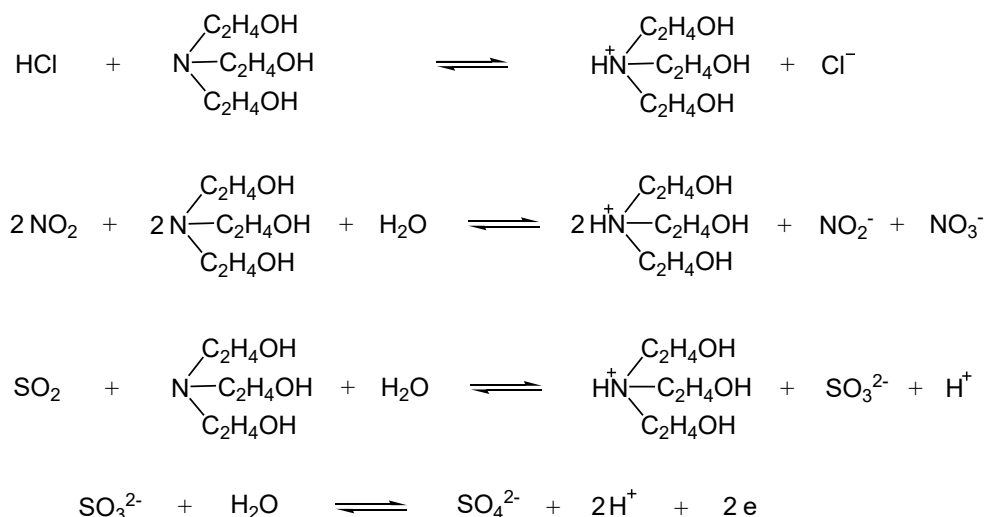


Fig. 2-9. Reaction of acidic gases with triethanolamine.

捕集剤：純水で洗浄したシリカゲル 100 g にトリエタノールアミン (TEA) 10mL を添加し、ロータリーエバポレーターにより 40°C で減圧乾燥させ TEA-silica を作製した。この TEA-silica 250 mg を捕集剤として使用した。

分析方法：サンプリング終了後、DSD-TEA 中の捕集剤を 5 mL バイアルに移し、純水 5m L を添加後よく振とうした。10 分間静置したのち、上澄み液を 1.5 mL オートサンプラーバイアルに移しイオンクロマトグラフで分析を行った。

2.5 第 2 章のまとめ

本論文で使用した分析機器、試薬について記述した。また、第 5 章および第 6 章の個人ばく露濃度実態調査に使用した拡散サンプラーについて、構造、原理、作製方法および分析方法について概説した。

3. ハイドロキノン (HQ) 含浸フィルターを用いた新規オゾンスクラバーの開発

3.1 はじめに

第3章および第4章においては、現行のカルボニル化合物捕集法 (DNPH カートリッジ法) の問題点を克服するべく行った新規捕集法の開発について論述する。まず本章では、一つ目の課題であるオゾンの影響について解決するため、HQ を利用した新規オゾンスクラバーの開発を行った。

空气中濃度や個人ばく露濃度を測定するにあたって、カルボニル化合物は有害で健康に与える影響が大きく、測定対象とすべき物質である。それらの濃度の測定には広く DNPH カートリッジ法が使用されているが、その際に妨害物質であるオゾンを取り除くカートリッジ (オゾンスクラバー) として、一般的に KI 充填カートリッジが使用されている。第1章で述べたように、この KI は吸湿性があるため、高温多湿時には潮解してカルボニル化合物を吸収するといった問題や、KI と I_2 が反応して KI_3 を生成し、それが DNPH や誘導体を分解してしまうといった問題がある。

この問題を解決するため、Uchiyama らは、BPE スクラバーおよび HQ スクラバーを開発した⁴⁹⁻⁵⁰⁾。それぞれ、BPE とオゾンが反応して PA を生成し、HQ とオゾンが反応して BQ を生成し (Fig. 3-1)、オゾン除去する仕組みである。これらは、広範囲の湿度下で使用可能であるが、シリカを担体としているため、ある程度のボリュームが必要であり、さらに、BPE スクラバーの場合には、アセトアルデヒドのピークへの干渉の問題が残されていた。

そこで、本章では、シリカを担体として用いない、HQ を利用した新たなスクラバーの開発を行った。HQ を含浸させる担体としては、ポリエチレン焼結多孔質体 (フリッツ) およびグラスファイバーフィルターを用いて検討を行った。本スクラバーは非常に小さいため、市販の DNPH カートリッジに容易に取り付けることが可能である。

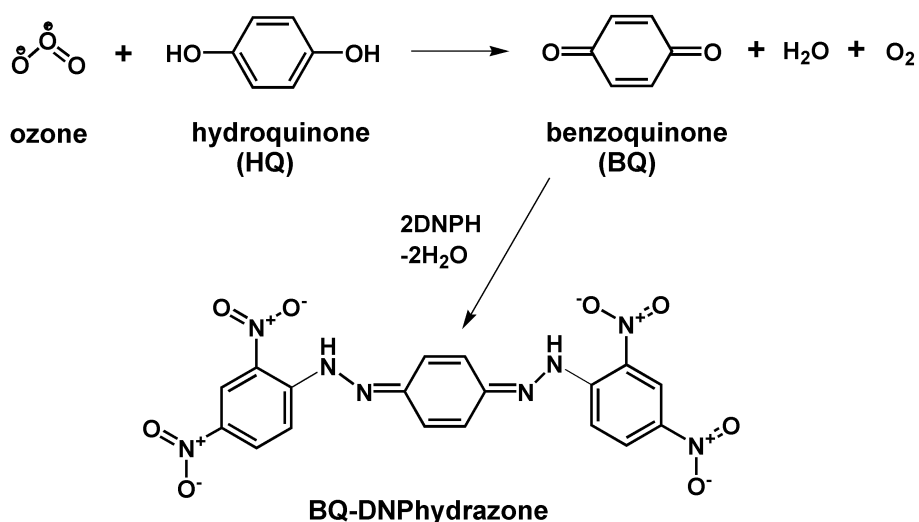


Fig. 3-1. Reaction between ozone with HQ. Reproduced with permission from Fig. 1 in Ref. ⁴⁹⁾.

3.2 方法

3.2.1 ベンゾキノン (BQ) 誘導体の合成

DNPH 塩酸塩 5 g を濃硫酸 50 mL に溶解させ、エタノール/水 (250/70 v/v) に加え、DNPH 溶液とする。次に、BQ 1 g をエタノール 100 mL に溶解させ、これを DNPH 溶液 350 mL に加えてマグネチックスターラーで攪拌する。析出物をろ過後、水 3000 mL、メタノール 500 mL の順で洗浄し、減圧乾燥させ、BQ 誘導体 (Benzoquinone-dinitrophenylhydrazone Derivative, BQ-D) とした。

3.2.2 HQ 含浸フリッツ (HQ-frit) の作製

HQ 0.1 g をアセトニトリル 50 mL に溶解させ、HQ 溶液とし、フリッツの全面に 60 μ L 滴下した。これを 50°C で 30 分間乾燥させ、HQ 0.12 mg を含浸させた HQ-frit を作製した。

3.2.3 HQ 含浸グラスファイバーフィルター (HQF) の作製

HQ 0.5 g をアセトニトリル 50 mL に溶解させ、HQ 溶液とする。次に、グラスファイバーフィルターを直径 9 mm の円形にカットし、HQ 溶液に浸漬させる。30 分後、グラスファイバーフィルターを取り出し、50°C で 30 分間乾燥させ、HQ フィルター (Hydroquinone Filter, HQF) とした。この方法により、 0.99 ± 0.08 mg の HQ (0.44 mg のオゾンと反応する量に相当) が含まれる HQF が作製できる。

3.2.4 HQF-DNPH (または HQ-frit-DNPH) カートリッジの作製および空气中アルデヒド類の捕集

メルク社製 DNPH カートリッジの末端アダプターおよびキャップを取り外し、HQF を DNPH シリカ充填層の前に取り付け、HQF-DNPH カートリッジを作製した (Fig. 3-2)。これをポンプに取り付け、空気を HQF 側から 100 mL/min で吸引し、DNPH シリカ充填層に空气中アルデヒド類を捕集する。捕集終了後、カートリッジに空気の吸引と逆方向からアセトニトリル 5 mL を通して溶出し、HPLC により分析を行った。上記と同様に、HQ-frit についても HQ-frit-DNPH カートリッジを作製し、空气中アルデヒド類の捕集、分析を行った。

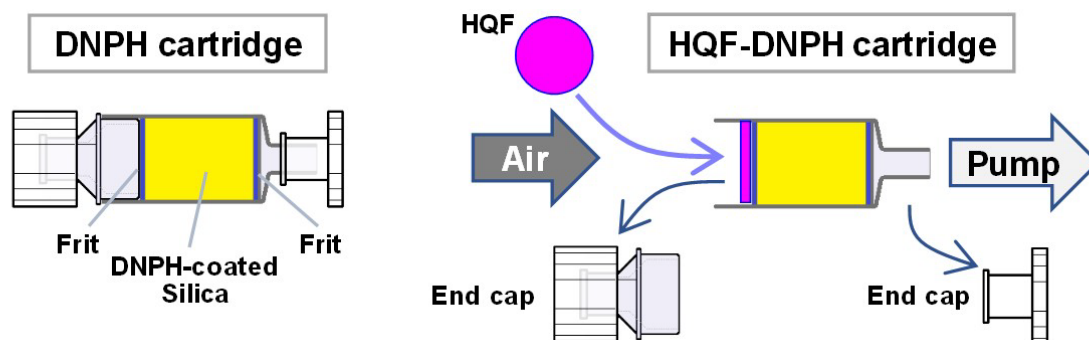


Fig. 3-2. Preparation of HQF-DNPH cartridge.

3.3 結果および考察

3.3.1 HQ-frit によるオゾン除去率

まず、フリッツを担体に用いる HQ-frit について検討を行った。含浸 HQ 量の異なる様々な HQ-frit を作製し、オゾンが測定可能な BPE-DNPH カートリッジ⁵⁰⁾の BPE シリカ充填層の前に取り付け、HQ-frit-BPE-DNPH カートリッジを作製した。屋内テストチャンバー内でオゾンジェネレーターによりオゾンを発生させ、約 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とし、上記カートリッジにポンプを接続し、空気を HQ-frit 側から BPE-DNPH 側へと $100 \text{ mL}/\text{min}$ で 15 h 吸引した。捕集後、BPE-DNPH カートリッジにジメチルスルホキシド/アセトニトリル (25/75, リン酸 0.1%(v/v)) 5 mL を通して溶出し、 10 分間静置した。その後、HPLC により、オゾンの反応生成物である PA の誘導体を定量し、HQ-frit 通過後のオゾン量を求めた。なお、オゾン除去率については、BPE-DNPH カートリッジのみで捕集・分析したオゾン量と比較することにより求めた。オゾン除去率の HQ 量依存性を Fig. 3-3 に示す。オゾン除去率は HQ 量を増やすことで増加し、HQ 量が 0.12 mg ($1.1 \mu\text{mol}$) を超えると 90%以上となり、ほぼ最大となることが分かった。

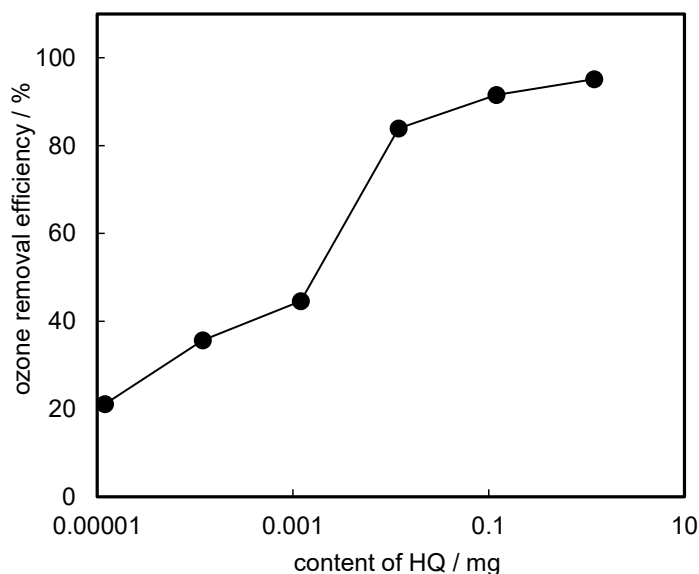


Fig. 3-3. Changes in the ozone removal efficiency with the HQ content of HQ-frit.

次に、フリッツ 1 枚あたりの HQ 量を 0.12 mg として、フリッツ枚数を変えて上記と同じ実験を行った。その際のオゾン除去率のフリッツ枚数依存性を Fig. 3-4 に示す。オゾン除去率はフリッツ枚数の増加とともにわずかに増加し、4 枚で 97%となった。利便性とオゾン除去率を考慮し、HQ-frit については、以降の実験は HQ 0.12 mg を含浸させた HQ-frit 2 枚を用いて行った。

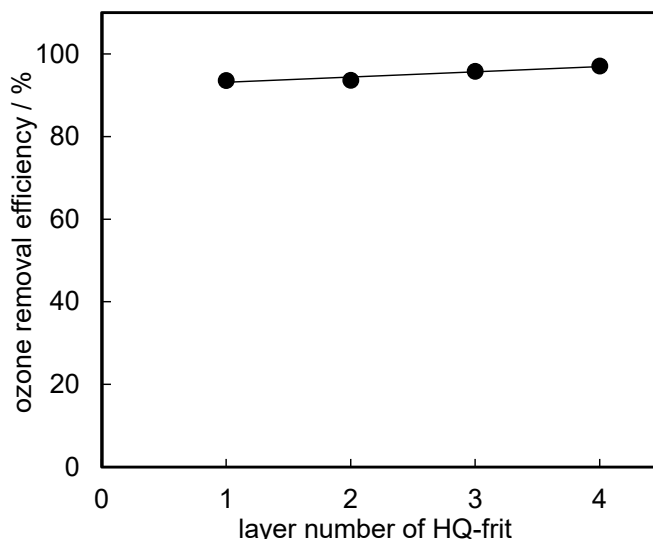


Fig. 3-4. Change in the ozone removal efficiency with the number of HQ-frits.

オゾンとHQの反応はFig. 3-1に示すように脱水反応であるため、HQ-fritによるオゾン除去は、湿度が影響することが予想される。そこで、異なる相対湿度（12～65%）下での各オゾン除去率をプロットしたものをFig. 3-5に示す。オゾン除去率は湿度の影響を大きく受け、湿度の低下とともに減少することが確認された。脱水反応であるため、湿度が低いほどオゾンとHQの反応が促進されると予想されたが、逆の結果となった。このメカニズムについては不明であるが、湿度の影響を大きく受けるため、実環境の使用には不向きであることがわかった。

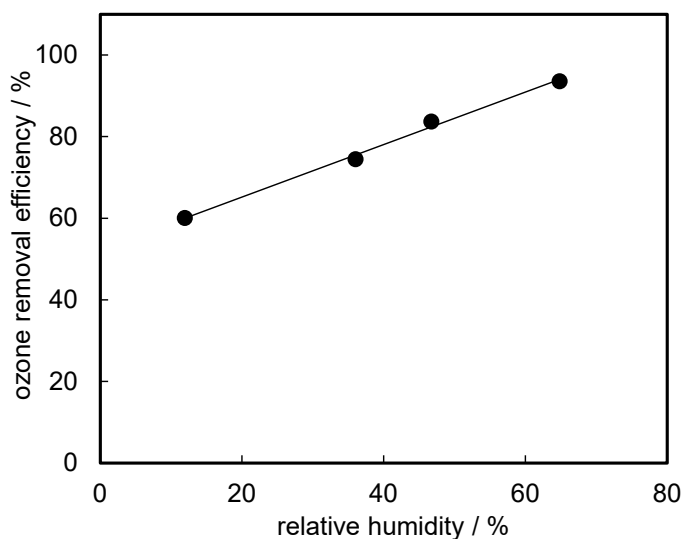


Fig. 3-5. Changes in the ozone removal efficiency of HQ-frit with relative humidity.

3.3.2 HQF によるオゾン除去率

HQによるオゾンの除去には、ある程度の水分が必要であることがわかったため、次に、疎水性の高いフリッツに代わる素材としてグラスファイバーフィルターを検討した。

まず、異なる量のHQをグラスファイバーフィルターに含侵させた各HQFを作製し、3.3.1と

同様の実験を行ってそのオゾン除去率を求めた。BPE-DNPH カートリッジに取り付けた HQF の枚数は 1 または 2 枚とし、100 mL/min で 24 h 吸引した。屋内テストチャンバー内のオゾン濃度は約 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。分析法やオゾン除去率の算出法は、全て 3.3.1 と同じである。オゾン除去率の HQ 量依存性を Fig. 3-6 に示す。やはり、オゾン除去率は HQ 量を増やすことで増加し、HQ 量が 0.1 mg (0.91 μmol) を超えるとほぼ 100% になることが分かった。Uchiyama らは、HQ 含浸シリカを利用したスクラバー（シリカ量 130 mg）では、最適な HQ 量を 1.2 μmol 以上と報告しており⁴⁹⁾、今回の結果はこの報告の量と概ね一致する。また、HQ-frit による実験結果とも概ね一致した。本研究では利便性とオゾン除去率を考慮し、以降の実験は、HQ 0.99 mg を含浸させた HQF 1 枚を用いて行った。

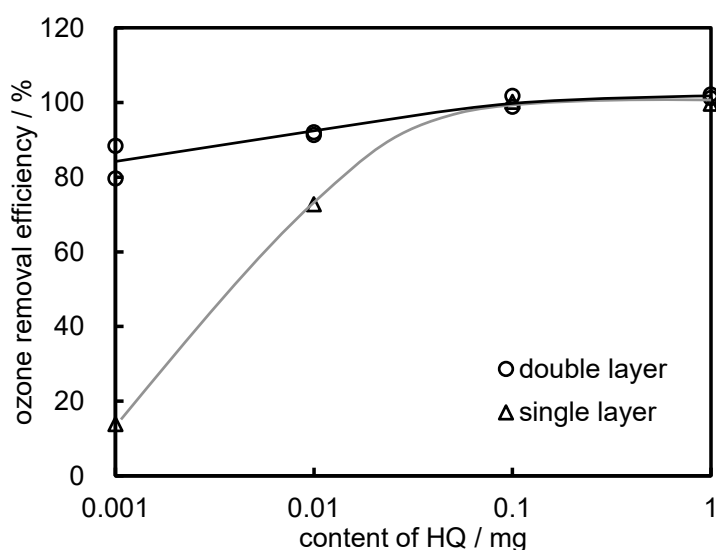


Fig. 3-6. Changes in the ozone removal efficiency with the HQ content of HQF. The experiment was carried out once for “single layer” and twice for “double layer”.

HQ-frit と同様、湿度により HQF のオゾン除去率が大きく異なる可能性があるため、屋内テストチャンバーを様々な相対湿度（8～95%）に設定して、HQF・BPE-DNPH を用いて上記と同様の実験を行った。オゾン除去率の相対湿度依存性を Fig. 3-7 に示す。全ての条件下で、オゾン除去率は 95～99% であり、湿度が増加するとわずかに増加した。Uchiyama らは、HQ 含浸シリカを利用したスクラバーでは、幅広い相対湿度下（3～97%）で DNPH および DNPH 誘導体の分解は起こらなかったと報告しており⁴⁹⁾、今回の結果はこの報告と合致する。HQ-frit の場合と異なる結果となったのは、ポリエチレン製のフリッツよりガラスファイバーフィルターの方が親水性が高いためと推測される。

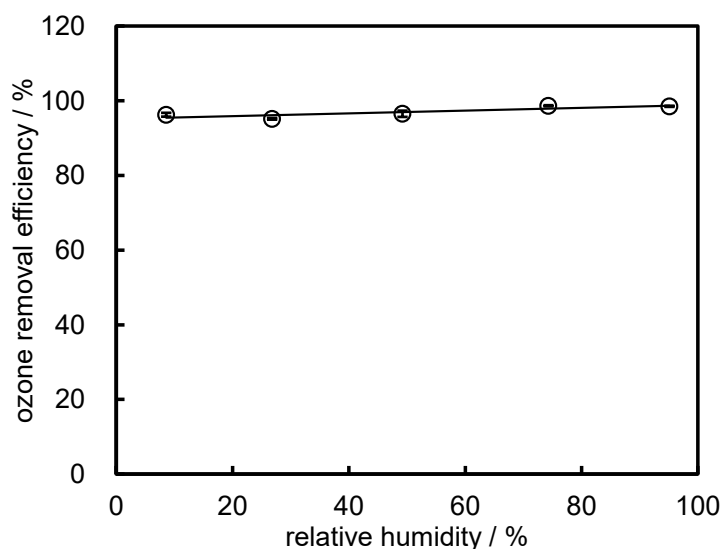


Fig. 3-7. Changes in the ozone removal efficiency of HQF with relative humidity. Data are the mean \pm s.d. of three experiments.

オゾン除去の反応速度が十分に速くなければ、空気の吸引流量が大きくなるとオゾン除去率が低下することが想定される。そこで、オゾン濃度 $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とし、吸引流量 $100\sim 1000 \text{ mL}/\text{min}$ で HQF-BPE-DNPH を用いて上記と同様の実験を行った。オゾン除去率の吸引流量依存性を Fig. 3-8 に示す。この条件下では、オゾン除去率は $94\sim 98\%$ であり、オゾンスクラバーとして使用可能と考えられる。

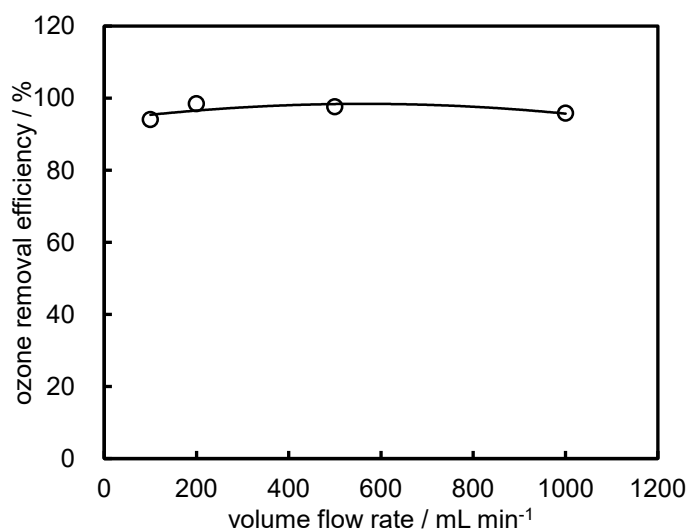


Fig. 3-8. Changes in the ozone removal efficiency of HQF with various volume flow rates. The experiment was carried out once.

3.3.3 大気試料の測定

2020年8~11月に埼玉県和光市にて、HQF-DNPHカートリッジを用いて、実大気試料の測定を行った。捕集および分析方法は3.2.4に記載のとおりであり、捕集時間は24hとした。また、比較のため、他の3種類のカートリッジ、BPE-DNPH、KI-DNPH (DNPHカートリッジにKIカートリッジを接続したもの)、およびDNPHを用いて同時に測定を行った。

HPLCクロマトグラムの一例を Fig. 3-9 に示す。ホルムアルデヒド誘導体 (Formaldehyde-

dinitrophenylhydrazone Derivative, FA-D) およびアセトアルデヒド誘導体 (Acetaldehyde-dinitrophenylhydrazone Derivative, AA-D) は全てのカートリッジで検出された。ただし, HQF-DNPH カートリッジを用いた際には, HQ とオゾンの反応生成物である BQ の誘導体 (BQ-D) が, BPE-DNPH カートリッジを用いた際には, BPE とオゾンの反応生成物である PA の誘導体 (PA-D) がそれぞれ検出された。PA-D のピークは AA-D の異性体のピークに少し重なるが, BQ-D のピークは FA-D および AA-D のピークから完全に分離して検出された。

測定したオゾン濃度, および各方法で求めたアルデヒド濃度を Table 3-1 に示す。気象条件 (24 時間平均) は, 温度: 12~30°C, 相対湿度: 56~92%, オゾン濃度: 22~75 µg/m³であった。KI-DNPH を用いた場合, 5 回 (Aug. 31, Sep. 23, Oct. 5, Oct. 7, Oct. 12) にわたって潮解した KI によりポンプが停止し, 測定を行うことができなかった。この際, KI は徐々に潮解して黄色へと変化し, KI₃ が生成したと考えられる⁴⁹⁾。さらに潮解した KI は DNPH カートリッジにも移行していた。HQF-DNPH, BPE-DNPH, および DNPH では変化は起こらなかった。

HQF-DNPH による測定値と他のカートリッジによる測定値を比較するため, Table 3-1 のデータに対して線形単回帰分析を行った。ここで, 最もよく用いられる最小二乗法は, 目的変数のみが誤差を持つと仮定するため, 今回の回帰分析には適していない。そこで, 両変数に誤差を持つと仮定する標準主軸回帰法 (standard major axis regression method)⁵⁸⁾を用いた。この方法では, 以下の式に示すように, 各プロットと直線で囲まれた三角形の面積を最小化するように, データセット { x_i, y_i } ($i = 1, \dots, n$) に回帰直線 $y = ax + b$ をフィッティングする。

$$A = \min_{a,b} \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta y_i \Delta x_i$$

$$= \min_{a,b} \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \{y_i - (ax_i + b)\} \left\{ \left(\frac{y_i}{a} - \frac{b}{a} \right) - x_i \right\} \quad (3-1)$$

また, この場合の傾き a と切片 b は以下の式で計算できる。

$$a = \pm \sqrt{\frac{\sigma_y^2}{\sigma_x^2}} \quad (3-2)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (3-3)$$

ここで, σ_x^2 および σ_y^2 はそれぞれ { x_i } および { y_i }, の分散であり, \bar{x} および \bar{y} はそれぞれ { x_i } および { y_i } の平均値である。

x_i を HQF-DNPH により求めたホルムアルデヒド濃度, y_i を他の方法で求めたホルムアルデヒド濃度とすると, HQF-DNPH によるデータと BPE-DNPH, KI-DNPH, および DNPH によるデータを線形回帰した場合, 傾きはそれぞれ, 0.99, 1.2, および 0.77, 切片はそれぞれ, 0.02, -0.45, および -0.17 であり, 相関係数はそれぞれ, 0.92, 0.88, および 0.87 であった (HQF-DNPH と KI-DNPH によるデータの回帰分析は, KI-DNPH のポンプが停止して測定できなかった 5 回のデータを除いて計算を行った)。それぞれの散布図を Fig. 3-10 に示す。HQF-DNPH と BPE-DNPH の結果はほぼ等しい一方, DNPH ではホルムアルデヒド濃度が最低となり, オゾンによる FA-D の

分解が示唆される。また、KI-DNPH では日によって濃度が低い場合があり、湿度や温度等の気象条件が影響したことが考えられる。アセトアルデヒドにおいても同様に、HQF-DNPH によるデータと BPE-DNPH, KI-DNPH, および DNPH によるデータを線形回帰したところ、傾きはそれぞれ、1.0, 1.1, および 0.95, 切片はそれぞれ、0.06, -0.31, および -0.19 であり、相関係数はそれぞれ、0.92, 0.94, および 0.97 であった (HQF-DNPH と KI-DNPH によるデータの回帰分析は、上記と同様 5 回のデータを除いて計算を行った)。ホルムアルデヒドとは異なり、それぞれの測定値に大きな差はなく、この気象条件では、オゾンによる AA-D の分解は FA-D の分解と比べてかなり起こりづらいと考えられる。

また、同様に、HQ-frit-DNPH カートリッジについても実大気試料の測定を行い、BPE-DNPH, KI-DNPH, および DNPH の結果との比較を行った。参考までに、この結果についても Table 3-2 および Fig. 3-11 に示す。測定は、2019 年 7~8 月に千葉県習志野市で実施し、捕集時間は 24 h とした。測定時の気象条件 (24 時間平均) は、温度：27~30℃, 相対湿度：78~90%, オゾン濃度：10~55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。なお、Fig. 3-11 の回帰分析も標準主軸回帰法を用いた。

ホルムアルデヒドについて、HQF の場合と同様に、HQ-frit-DNPH によるデータと BPE-DNPH, KI-DNPH, および DNPH によるデータを線形回帰した場合、傾きはそれぞれ、1.1, 1.1, および 0.58, 切片はそれぞれ、-0.45, -0.21, および 0.31 であり、相関係数はそれぞれ、0.95, 0.97, および 0.41 であった。HQF の場合と同様、HQ-frit-DNPH と BPE-DNPH の結果はほぼ等しく、DNPH でホルムアルデヒド濃度が最低となった。なお、HQF の実験結果と比較して、HQ-frit-DNPH と BPE-DNPH, および HQ-frit-DNPH と KI-DNPH 間の相関が若干良かったが、これは、おそらく HQF の実験時より濃度が高かったためと推測される。アセトアルデヒドでも同様に、HQ-frit-DNPH によるデータと BPE-DNPH, KI-DNPH, および DNPH によるデータを線形回帰した場合、傾きはそれぞれ、1.2, 1.0, および 1.1, 切片はそれぞれ、-0.72, -0.9, および -0.81 であり、相関係数はそれぞれ、0.77, 0.46, および 0.76 であった。HQF の場合と同様、回帰分析の結果より、アセトアルデヒドの測定値は方法間で大きな差はないと考えられる。しかし、HQF の実験結果と比較して、アセトアルデヒド濃度が高かったにもかかわらず、相関係数は HQF の実験結果より低かった。BPE-DNPH と DNPH のデータ間の相関係数は、今回も 0.95 と高いことから、HQ-frit-DNPH によるデータのばらつきが大きかったと考えられる。高湿度下の実験であったため、おそらく HQ-frit でも十分なオゾン除去率があったと推測されるが、やはり HQ-frit の性能は気象条件に左右されやすいと考えられる。以上、実大気試料の測定においても、HQ-frit より HQF が気象条件の影響を受けにくい優れたスクラバーであると考えられる。

また、参考までに、本実験において KI が潮解し、KI-DNPH のポンプが停止した際の捕集後のサンプラーの様子を Fig. 3-12 に示す。KI-DNPH では、潮解した KI が DNPH カートリッジに移行した様子が見られるが、HQF-DNPH, BPE-DNPH, および DNPH では変化は見られない。

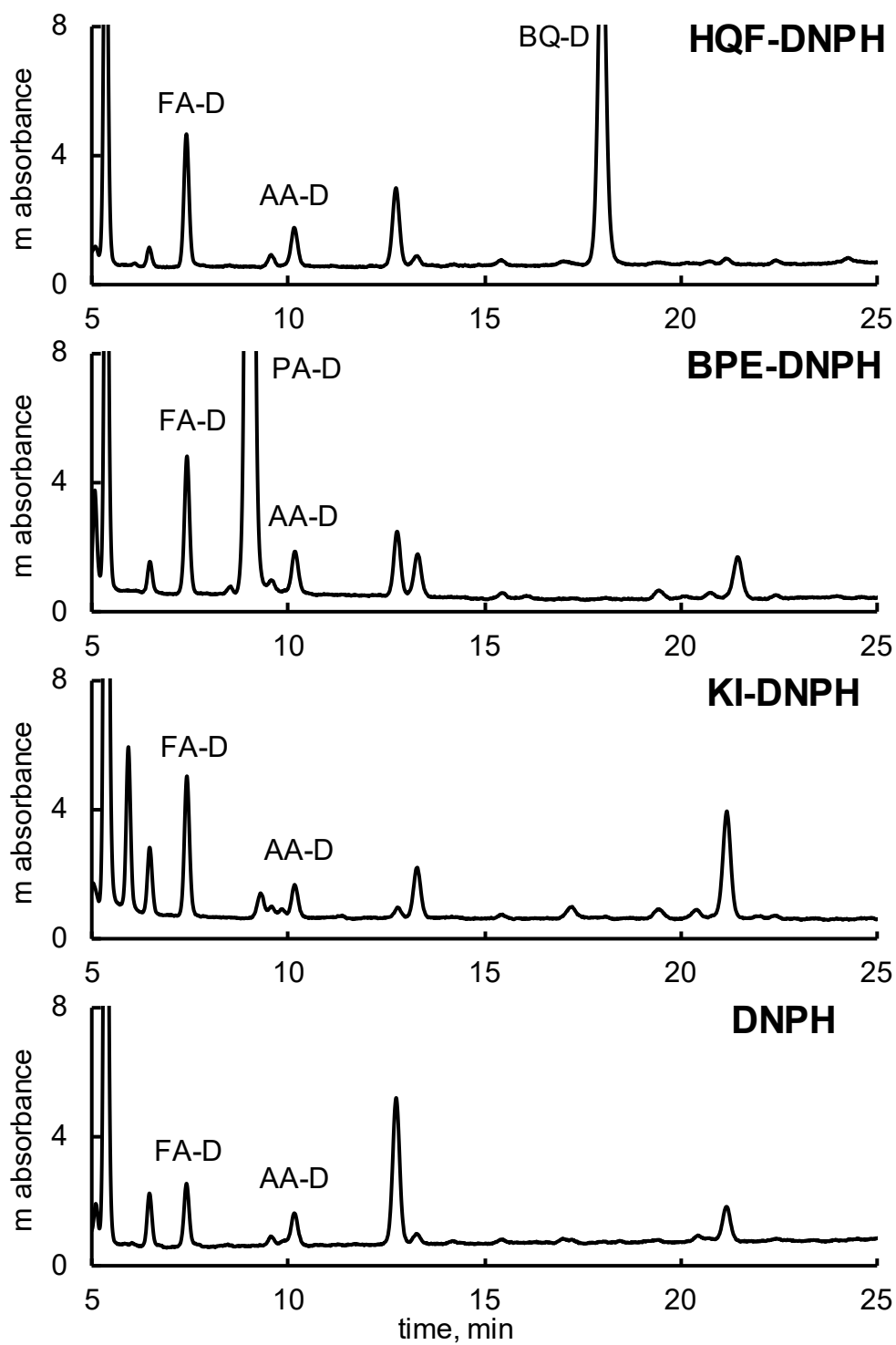


Fig. 3-9. Chromatographic profiles of DNPH derivatives eluted using various cartridges. Abbreviations: FA-D: formaldehyde-dinitrophenylhydrazone derivative, AA-D: acetaldehyde-dinitrophenylhydrazone derivative, BQ-D: benzoquinone-dinitrophenylhydrazone derivative, PA-D: pyridine-2-aldehyde-dinitrophenylhydrazone derivative

Table 3-1. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of ozone and carbonyl compounds detected in ambient air samples using the HQF–DNPH (HQF), BPE–DNPH (BPE), KI–DNPH (KI), and DNPH-coupled cartridge systems.

Sampling date (2020)	Temp. $^{\circ}\text{C}$	R.H. (%)	formaldehyde, $\mu\text{g}/\text{m}^3$				acetaldehyde, $\mu\text{g}/\text{m}^3$				ozone, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
			HQF	BPE	KI	DNPH	HQF	BPE	KI	DNPH	BPE	ozone meter
Aug. 25	28	75	3.9	3.9	3.8	2.4	3.1	3.1	2.8	2.7	75	75
Aug. 26	29	78	3.4	3.6	3.9	2.3	2.8	2.7	2.7	2.5	56	57
Aug. 31	27	73	1.9	1.9	*a	1.2	1.4	1.4	*a	1.3	56	51
Sep. 1	26	78	2.5	1.9	2.4	2.0	1.5	1.3	1.3	1.1	38	39
Sep. 2	28	88	2.0	1.7	0.5	1.8	1.4	1.4	0.5	1.3	25	22
Sep. 7	28	80	1.3	0.9	0.8	1.0	0.7	0.7	0.5	0.5	28	31
Sep. 8	29	66	1.5	1.2	0.9	1.0	0.9	0.8	0.4	0.6	50	57
Sep. 9	30	64	1.8	1.5	1.6	1.2	1.1	1.1	0.8	0.9	48	53
Sep. 14	23	88	1.7	1.6	1.7	1.0	1.2	1.0	1.0	0.8	44	38
Sep. 15	24	82	1.7	1.7	1.7	1.1	1.3	1.1	1.1	0.9	49	45
Sep. 16	24	88	2.0	1.9	2.0	1.6	1.4	1.8	1.4	1.4	37	40
Sep. 23	20	92	1.2	1.0	*a	0.7	0.7	0.8	*a	0.6	62	64
Oct. 5	21	70	2.0	2.0	*a	0.7	1.7	1.9	*a	1.3	55	51
Oct. 6	20	62	1.6	1.9	1.6	1.6	1.4	1.6	1.2	1.4	54	55
Oct. 7	16	89	1.0	1.3	*a	0.6	0.9	1.1	*a	0.6	*b	61
Oct. 12	21	92	1.2	1.7	*a	1.1	1.2	2.1	*a	1.2	24	28
Oct. 13	21	75	1.4	1.7	1.4	0.6	1.0	1.4	1.2	0.7	57	51
Oct. 14	19	77	1.5	1.7	1.6	0.7	1.3	1.6	1.2	1.0	60	55
Oct. 21	16	71	1.1	1.4	1.3	0.7	1.2	1.1	1.1	0.9	54	49
Oct. 26	17	63	1.7	1.9	1.8	0.9	1.7	1.8	1.6	1.2	53	50
Oct. 27	16	75	1.5	1.6	1.5	0.9	1.4	1.4	1.2	1.0	52	51
Oct. 28	16	80	1.8	1.6	1.8	1.5	2.0	1.8	1.8	1.6	35	41
Nov. 4	12	56	1.1	1.2	1.1	0.7	1.1	1.1	1.0	0.8	45	51
mean	22	77	1.8	1.8	1.8*c	1.2	1.4	1.5	1.3	1.2	48 *c	48

*a, sampling pump was stopped; *b, no data, *c, without abnormal data (*b)

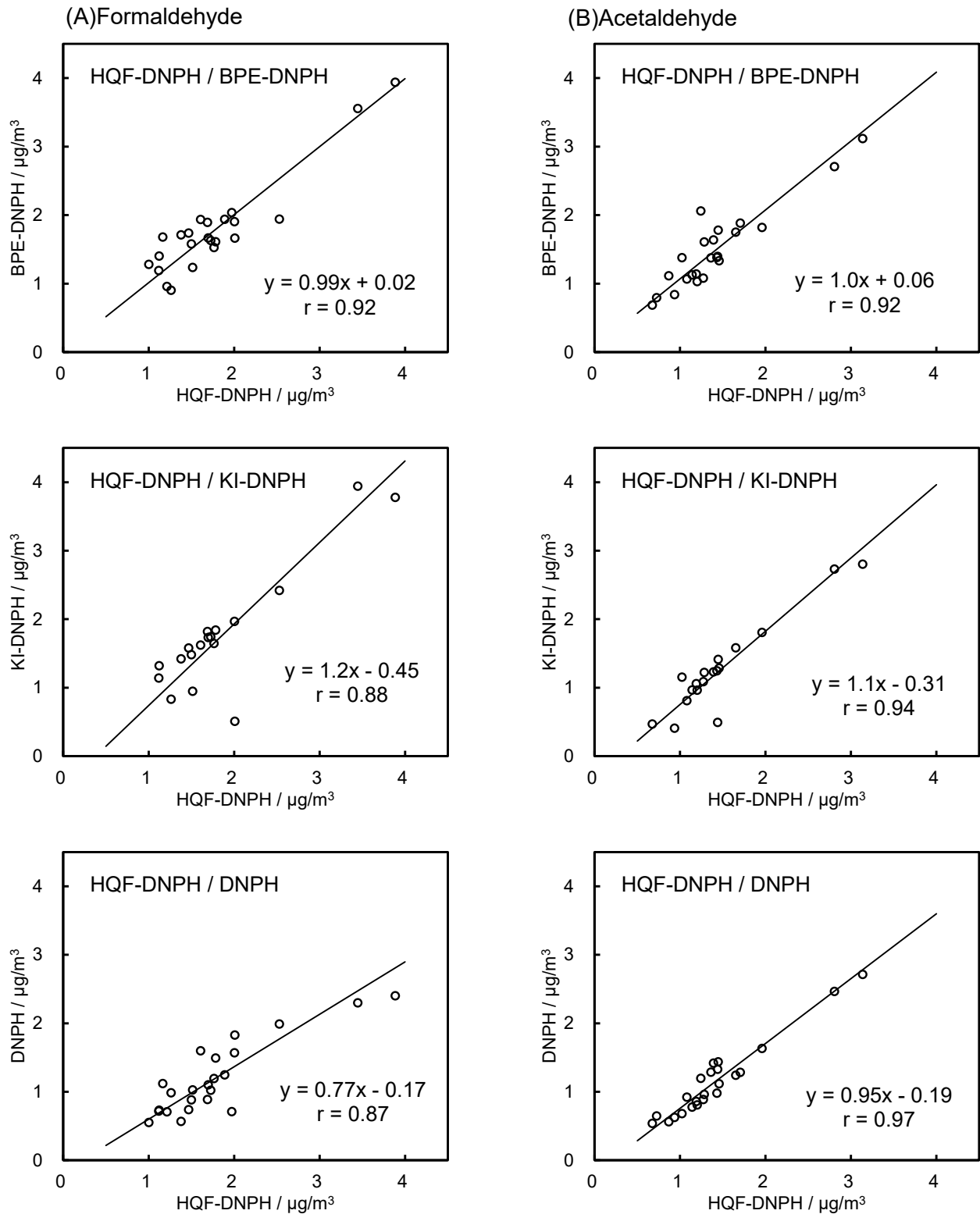


Fig. 3-10. Comparison of the HQF-DNPH method with the BPE-DNPH, KI-DNPH, and DNPH method for (A) Formaldehyde (left panels) and (B) Acetaldehyde (right panels). In "HQF-DNPH/KI-DNPH", the data of 5 measurements which were interrupted by pump stops are excluded.

Table 3-2. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of ozone and carbonyl compounds detected in ambient air samples using the HQ-frit–DNPH (HQ-frit), BPE–DNPH (BPE), KI–DNPH (KI), and DNPH-coupled cartridge systems.

Sampling date (2019)	Temp. $^{\circ}\text{C}$	R.H. (%)	formaldehyde, $\mu\text{g}/\text{m}^3$				acetaldehyde, $\mu\text{g}/\text{m}^3$				ozone, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
			HQ-frit	BPE	KI	DNPH	HQ-frit	BPE	KI	DNPH	BPE
July 25	28	85	2.3	2.5	2.2	1.7	1.9	1.4	0.8	1.2	34
July 29	28	89	2.8	2.8	2.7	2.0	2.1	1.6	0.8	1.1	19
Aug. 1	30	86	4.1	4.1	4.0	2.7	3.7	3.0	1.3	2.5	55
Aug. 2	30	82	3.2	3.2	3.2	2.5	2.8	2.3	1.8	1.6	41
Aug. 5	30	80	3.3	3.5	3.4	2.6	2.1	1.9	1.7	1.4	19
Aug. 6	30	81	2.4	2.0	2.4	2.0	1.5	1.4	0.9	0.9	10
Aug. 8	29	82	2.5	2.4	2.5	2.1	1.7	1.0	0.9	0.7	15
Aug. 9	29	79	2.3	2.3	2.4	2.0	1.9	0.8	0.9	0.7	14
Aug. 11	28	88	4.0	3.9	4.1	3.1	2.0	2.3	2.0	2.1	37
Aug. 13	29	90	3.2	3.0	3.1	2.6	2.0	2.4	0.8	1.8	19
Aug. 17	30	78	4.1	4.7	4.6	1.8	2.9	3.0	2.5	2.5	54
Aug. 19	27	90	4.1	3.9	3.8	1.9	2.3	2.5	1.7	2.0	46
Aug. 20	27	88	3.6	3.3	3.5	2.2	2.4	2.1	2.0	2.1	35
Aug. 22	28	86	3.5	3.7	3.8	1.8	2.4	2.6	2.0	1.9	47
mean	29	85	3.3	3.2	3.3	2.2	2.3	2.0	1.4	1.6	32

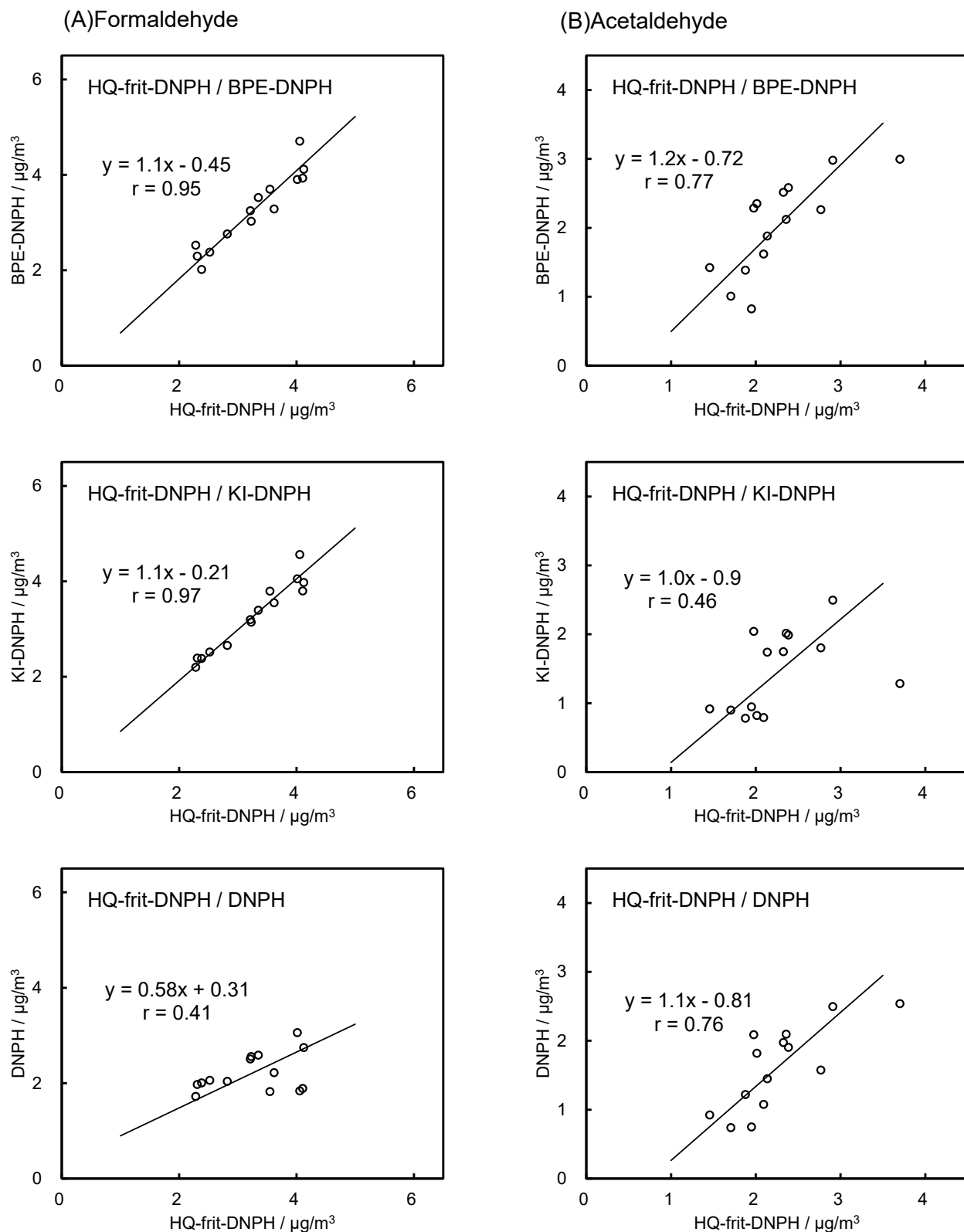


Fig. 3-11. Comparison of the HQ-frit-DNPH method with the BPE-DNPH, KI-DNPH, and DNPH method for (A) Formaldehyde (left panels) and (B) Acetaldehyde (right panels).

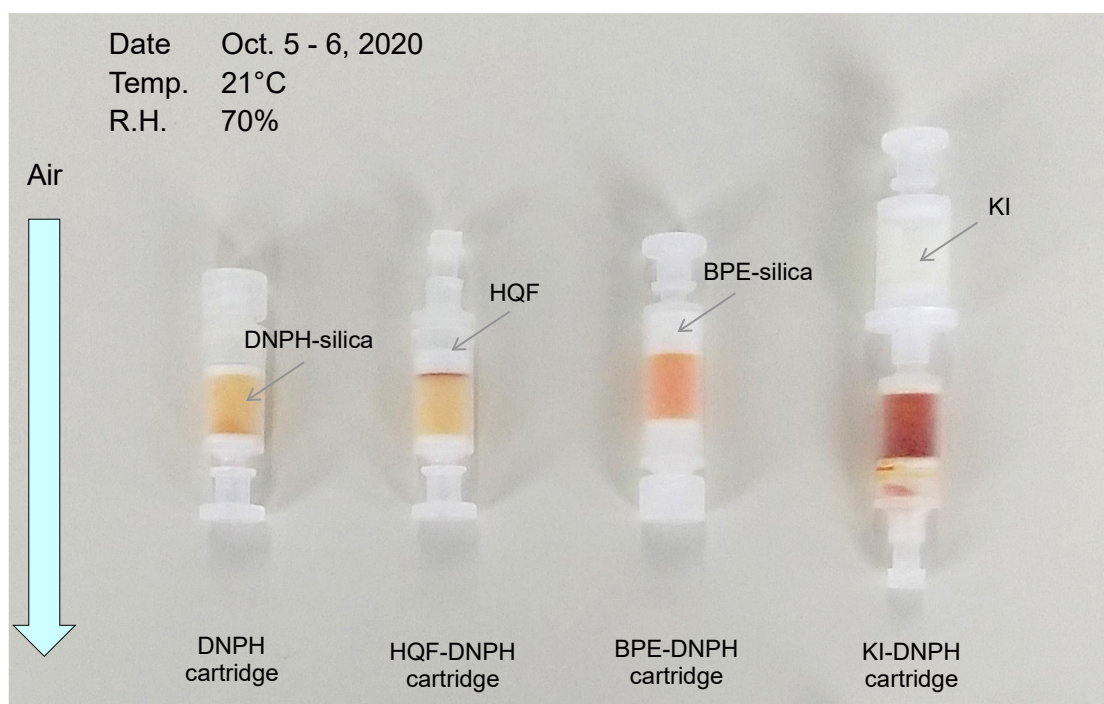


Fig. 3-12. Conditions of various DNP cartridge systems after collection at wet condition.

3.3.4 HQF-DNP の吸引抵抗

カートリッジの吸引抵抗は、ポンプの負荷となるとともに、大きい場合は吸引流量を不安定化させ、測定値に影響を与えることも考えられる。そこで、サーマルマスフローメーター（TSI 社製、TSI 4100 シリーズ）を用いて、Fig. 3-8 の実験と同じ吸引流量（100～1000 mL/min）におけるHQF-DNP、KI-DNP、およびBPE-DNPの圧力損失を測定した（Fig. 3-13）。

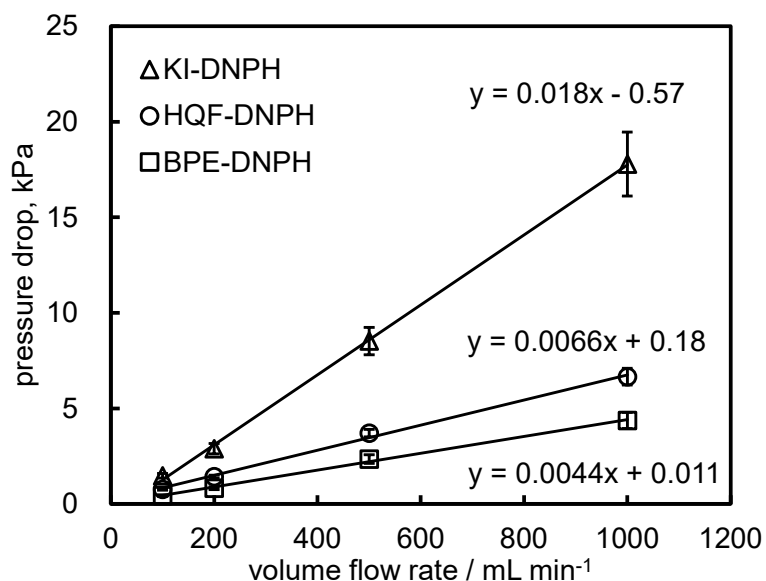


Fig. 3-13. Changes in the pressure drops for DNP cartridge systems with various volume flow rates. Data are the mean \pm s.d. of five experiments.

一般的に、多孔質を通る低流量の流体は、以下のダルシー則（Darcy's Law）に従う。

$$\Delta P = \frac{\mu L}{KA} Q \quad (3-4)$$

ここで、 ΔP (atm) は圧力損失、 Q (mL/s) は体積流量、 μ (cP) は流体の粘度、 K (darcy) は浸透率、 L (cm) と A (cm²) はそれぞれ多孔質の長さおよび断面積である。

結果より、圧力損失は体積流量に比例しており、この流量範囲ではダルシー則に従った。回帰直線の傾き、すなわち吸引抵抗は、 $\text{DNPH} = \text{BPE-DNPH} < \text{HQF-DNPH} \ll \text{KI-DNPH}$ の関係にあり、 KI-DNPH 以外は1カートリッジのため、圧力損失は小さいと考えられる。

3.4 第3章のまとめ

空气中カルボニル化合物を測定する際の新たなオゾンスクラバーとして、HQ を利用するスクラバーを開発した。本スクラバーでは、オゾンとの反応生成物 BQ の誘導体 BQ-D のピークは、ホルムアルデヒドの誘導体およびアセトアルデヒドの誘導体のピークと完全に分離して検出され、これらの物質の測定に干渉しないことが分かった。また、HQ を含侵させる担体として、フリッツおよびグラスファイバーフィルターの検討を行った。フリッツを用いた HQ-frit は湿度等の気象条件の影響を受けやすかったが、グラスファイバーフィルターを利用した HQF は、HQ 量が 0.99 mg の場合、広範囲の相対湿度下 (8~95%) においてオゾン除去効率が 95%以上であり、より安定性の高いスクラバーであることがわかった。さらに、HQF-DNPH を用いて実大気試料の測定を行ったところ、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定結果は、既存の BPE-DNPH を用いた場合と同等であった。HQF は、KI を利用した従来のスクラバーと比較し、小さく軽量で、圧力損失が小さく、市販の DNPH に簡単に取り付けることができる優れたスクラバーである。

HQF はアクティブサンプラー用であるため、本論文の実態調査では使用していないが、屋外濃度の測定や、ポータブルポンプを用いた個人ばく露濃度測定に活用することができる。

4. アクロレインの分析条件に関する検討

4.1 はじめに

第3章では、DNPH カートリッジ法の課題であるオゾンの影響について克服するべく、HQ を利用した新規オゾンスクラバーの開発を行った。本章では、DNPH カートリッジ法のもう一つの課題である、アクロレイン (ACR) 等の α,β 不飽和アルデヒド類測定時の問題について解決するために分析条件の検討を行った。

ACR 等の α,β 不飽和アルデヒド類は、眼および呼吸器官に刺激性を持つ極めて有害な物質であり、健康リスクを把握するための正確な濃度測定が必要である。しかし、第1章で述べたように、DNPH カートリッジ法を適用した場合、ACR ヒドラゾン誘導体 (ACR-D) は、未反応の DNPH に付加することで非常に速い速度で分解する⁵¹⁻⁵²⁾ (Fig. 1-5) ため、ACR の空气中濃度を測定することができない。

Uchiyama らは、この付加反応を防ぐため、空气中の ACR を HQ 含浸シリカカートリッジに一旦吸着捕集した後、溶出液中で誘導体化する方法を開発した⁵²⁾。この方法では、捕集する HQ 含浸シリカカートリッジに DNPH が含まれず、また、HQ が重合禁止剤の役割を果たすため、付加反応が起こらない。しかし、この方法は、実際の空気捕集に適用すると、吸引量が多いためにカートリッジの吸着容量を超えてしまうといった問題や、二段式のために、このままの形で拡散サンプリングに応用できないといった問題が存在する。このため、多量の空気を捕集でき、さらには、拡散サンプリングにも応用可能な新たなカートリッジを検討する必要がある。本章では、Fig. 1-5 に示すように ACR-D の付加反応にはプロトンが必要であることから、DNPH カートリッジに塩基性物質 (BPE もしくはトリエタノールアミン (TEA)) を加えた新たなカートリッジを作製し、その分析条件について検討を行った。

4.2 方法

4.2.1 *trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン (BPE) /DNPH カートリッジの作製

ここでは一例として BPE 7%, H_3PO_4 1.2% の BPE/DNPH カートリッジの作製方法について記述する。シリカゲル 10 g を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 120 μ L, DNPH 塩酸塩 0.1 g, BPE 0.7 g の混合溶液を添加する。ロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させ BPE/DNPH-silica を作製する。この BPE/DNPH-silica 250 mg をメルク社製のレゾリアンチューブに充填し、BPE/DNPH カートリッジとした (形状は市販の DNPH カートリッジと同一である。)

4.2.2 トリエタノールアミン (TEA) /DNPH カートリッジの作製

ここでは一例として TEA 2 μ mol/g の TEA/DNPH カートリッジの作製方法について記述する。

シリカゲル 10 g をアセトニトリルでよく洗浄した後、アセトニトリル 50 mL, DNPH 塩酸塩 0.1 g, 10%TEA アセトニトリル溶液 27 μ L の混合溶液を添加する。これをロリータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させ、TEA/DNPH-silica を作製する。この TEA/DNPH-silica 250 mg をメルク社製のレゾリアンチューブに充填し、TEA/DNPH カートリッジとした（形状は市販の DNPH カートリッジと同一である。）

4.2.3 カートリッジ中アクロレイン誘導体および付加物の経時変化の測定

BPE/DNPH または TEA/DNPH カートリッジをポンプに取り付け、ACR 標準ガスを 100 mL/min で 10 分間吸引し、カートリッジ充填剤に ACR を捕集する。捕集終了後、カートリッジに栓をして、35°C で一定時間保管した後、アセトニトリル 5 mL で ACR-D を溶出する。溶出液は、4°C に設定したオートサンプラーにセットし、HPLC により分析を行った。移動相 A に 50% アセトニトリル水溶液、移動相 B に 80% アセトニトリル水溶液を用い、二液のステップワイズ法で分離を行った。ステップワイズプログラムは Table 4-1 の通りである。この 35°C での保管時間を 0, 1, 2.5, 5 h とすることで、カートリッジ中 ACR-D および付加物の経時変化の測定を行った。

Table 4-1. Stepwise program of HPLC

Time, min	Mobile phase	
	A, %	B, %
0	100	0
23	100	0
23.1	0	100
30	0	100
30.1	100	0
40	100	0

4.3 結果および考察

4.3.1 捕集流速の検討

まず、BPE/DNPH カートリッジ (BPE 7%, H₃PO₄ 1.2%) を用いて、捕集流速の検討を行った。各捕集流速において、10 ppm および 70 ppm の標準ガスを 10 分間吸引して直ちに溶出し、その後そのまま分析を行った場合と、溶出液にリン酸 50 μ L を加えて 2.5 時間静置後分析を行った場合について、ACR-D のピーク面積 (Z 体と E 体の合計 (後述)) を求めた (Fig. 4-1)。後者の実験は、未反応の ACR が溶出液中にある場合に、誘導体化させる (ACR-D を生成させる) ために行った。10 ppm の標準ガスでは、BPE/DNPH カートリッジを用いて捕集した結果は、25~100 mL/min の範囲で原点を通る直線上にあり、この流速の範囲で問題なく捕集できると考えられる。一方、70 ppm の標準ガスでは、100 mL/min の場合 25, 50 mL/min から予測される ACR-D 量より大幅に少なかった。これは、この溶出液にリン酸を加えると、他の流速の結果とともに同一直線上に乗ることから、溶出液中に未反応の ACR が残っていること、また、ACR 量に対して DNPH 量は十分存在することが考えられる。このため、100 mL/min の場合に ACR-D 量が少なかったのは、ACR

と DNPH の反応速度に対して捕集流速が大きすぎたためと考えられる。以上より、70 ppm のように高濃度の場合は、50 mL/min 等の低流速で捕集する必要があるが、一般の環境下でそのような濃度はあり得ないため、25~100 mL/min の範囲で十分利用可能と考えられる。このため、これ以降の実験は 10 ppm の標準ガスを用い、流速 100 mL/min で 10 分間の捕集を行った。

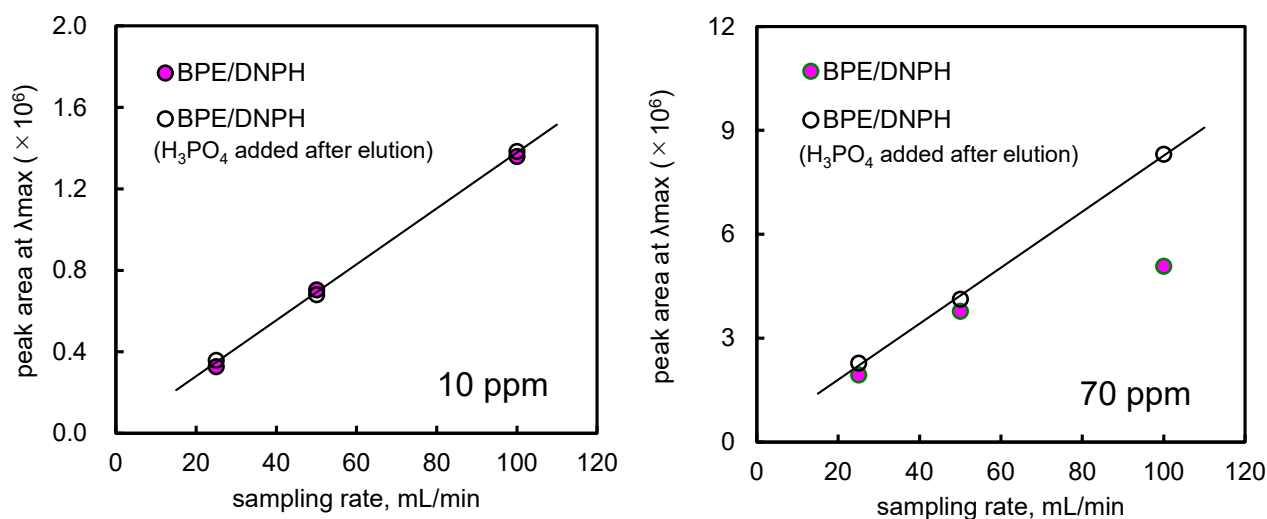


Fig. 4-1. Changes in peak areas of ACR-D with sampling rate. Left and right panels show the results in using 10 ppm and 70 ppm standard gas, respectively.

4.3.2 DNPH カートリッジ中のアクロレイン誘導体の経時変化

まず、35°Cにおける DNPH カートリッジ中の ACR-D の経時変化を調べた。ACR 標準ガス捕集後の DNPH カートリッジを 35°Cで 1 時間および 5 時間保管した場合のクロマトグラムを Fig. 4-2 に示す。ACR-D の *Z* および *E* 体、付加物である AD1' および AD1 (AD1' は AD1 の幾何異性体) のピークを確認することができる。これらについては、Uchiyama らが報告している極大吸収波長 (それぞれ 367, 374, 350, 356 nm)^{52, 59)}により同定を行った。捕集から 5 時間後では ACR-D の減少に伴い付加物の AD1' および AD1 の増加が確認できた。また、ACR-D のピーク面積値の時間変化をプロットしたところ (Fig. 4-3), 捕集直後は *Z* 体が *E* 体の半分以上あるものの、1 時間後には急速に減少し、ACR-D はほぼ *E* 体のみとなった。この間、*Z* 体と *E* 体の合計に変化はほぼなかったが、それ以降は時間とともに ACR-D は減少し、5 時間後には捕集直後の 47% になった。

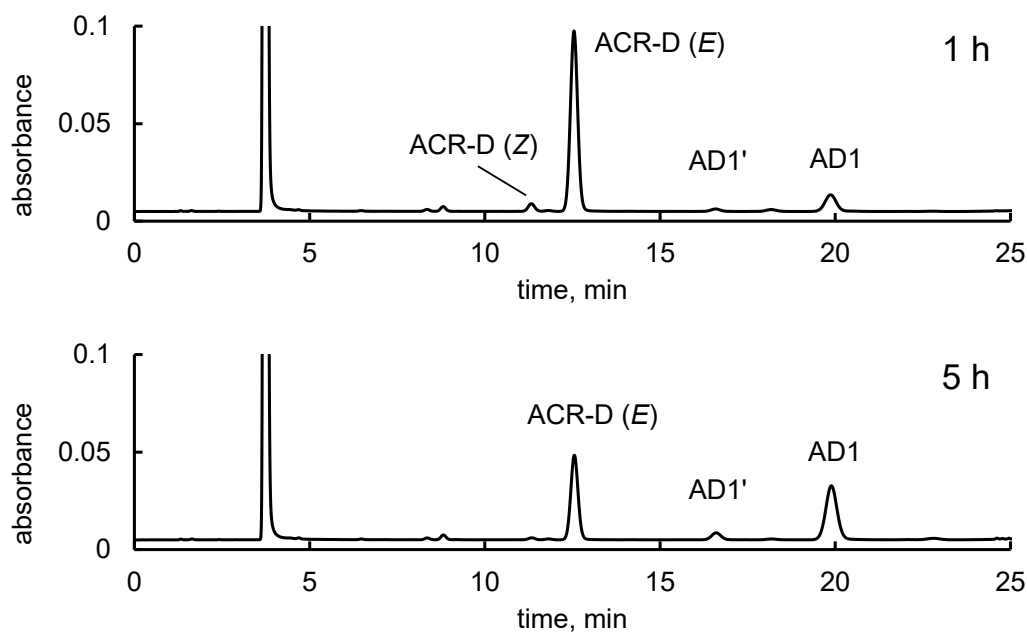


Fig. 4-2. Chromatographic profiles of ACR-D and its adducts in the eluate of the DNPH-cartridge 1h (upper panel) and 5h (lower panel) following acrolein standard gas sampling.

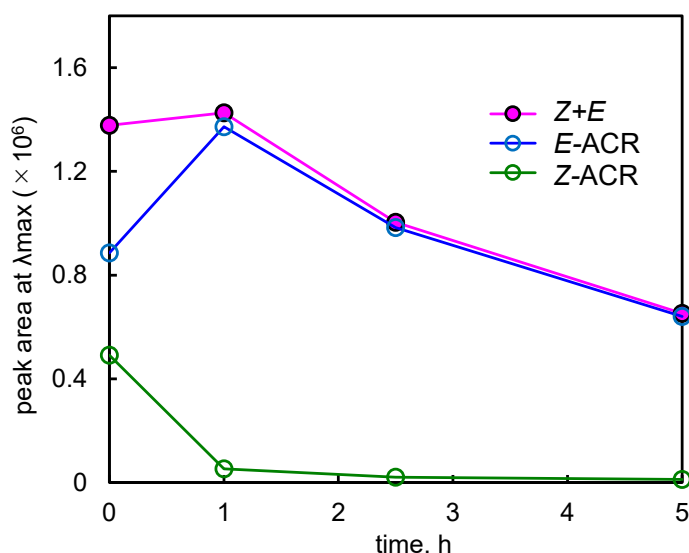


Fig. 4-3. The decomposition of ACR-D in a DNPH-cartridge at 35°C over time.

4.3.3 BPE/DNPH カートリッジ中のアクロレイン誘導体の経時変化

続いて、35°Cにおける BPE/DNPH カートリッジ (BPE 7%, H_3PO_4 1.2%) 中の ACR-D の経時変化を調べた。カートリッジを 35°C で 1 時間および 5 時間保管した場合のクロマトグラムを Fig. 4-4 に示す。DNPH カートリッジの場合と比較すると、捕集から 5 時間後でも ACR-D (E) の大きな減少はなく、付加物の AD1' および AD1 の増加もわずかである。また、1 時間後でも ACR-D (Z) が一定量確認できる。ACR-D のピーク面積値の時間変化をプロットしたところ (Fig. 4-5), DNPH カートリッジの場合と比べて、Z 体の減少は緩やかであり、さらに Z 体と E 体の合計の減少も緩やかであった。5 時間後においても、ACR-D は捕集直後量の 89% 残存しており、BPE/DNPH カートリッジを用いることで、ACR-D の分解を大幅に抑制できることが明らかとなった。

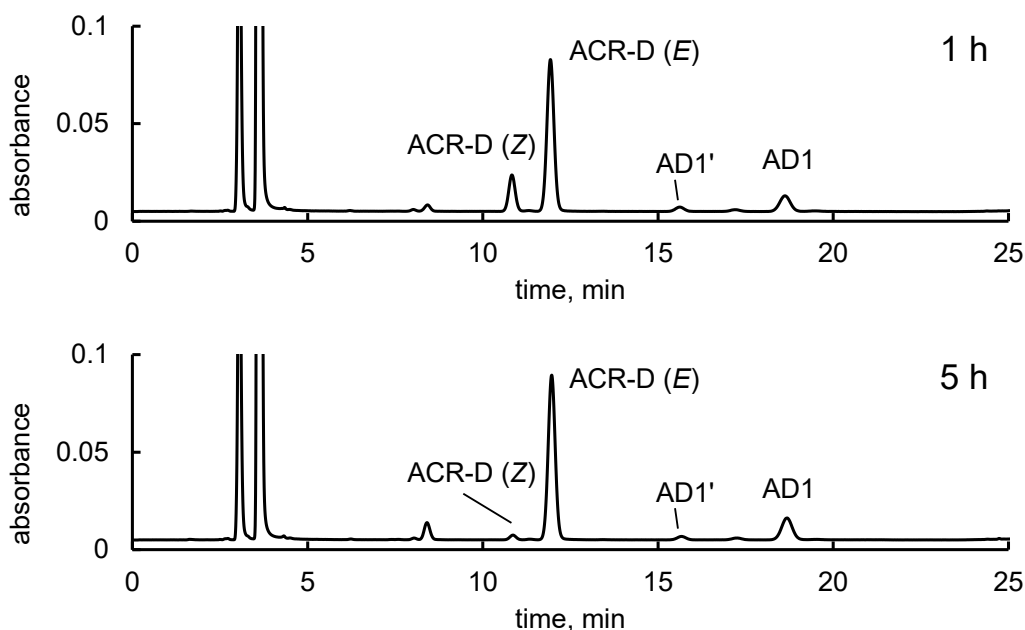


Fig. 4-4. Chromatographic profiles of ACR-D and its adducts in the eluate of the BPE/DNPH-cartridge 1h (upper panel) and 5h (lower panel) following acrolein standard gas sampling.

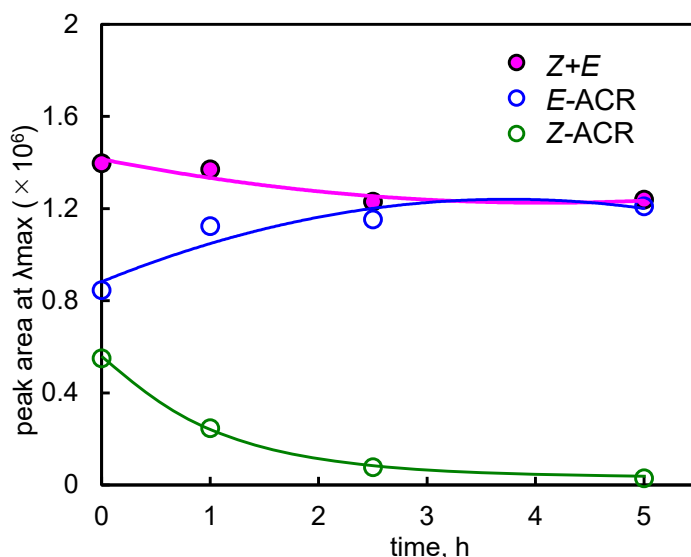


Fig. 4-5. The decomposition of ACR-D in a BPE/DNPH-cartridge at 35°C over time.

4.3.4 BPE/DNPH カートリッジ作製条件の検討

様々な BPE/DNPH カートリッジを作製し、35°Cにおけるカートリッジ中の ACR-D の経時変化を調べた。BPE 7%のカートリッジについては、 H_3PO_4 5%, 1.2%, 0.1%含有のものを、BPE 1%のカートリッジについては、 H_3PO_4 1%, 0.1%, 0.02%含有のものをそれぞれ作製した。各カートリッジを用いた際の、捕集後 0 時間および 5 時間後の ACR-D (Z 体と E 体の合計) の面積値を Fig. 4-6 に示す。BPE 7%および 1%どちらの場合も、添加 H_3PO_4 量を減らして塩基性にするこゝで、5 時間後に残存する ACR-D 量が増え、分解を抑制することができた。しかし、BPE 7%, H_3PO_4 5%の場合と BPE 1%, H_3PO_4 0.02%の場合のように、塩基性が強すぎると捕集直後の ACR-D 量が減少する(すなわち、捕集中の誘導体化が十分に起こらない)現象が確認された。この場合、未反応の ACR がカートリッジ中に残ることになり、ACR 同士の重合や他物質との反応が考えられ問題であ

る。そのため、捕集直後の ACR-D 量が減少しない（すなわち、捕集中の誘導体化が十分に起こる）範囲で塩基性にする必要があり、今回の実験では、BPE 7%では H_3PO_4 1.2%が、BPE 1%では H_3PO_4 0.1%がそれぞれ適当な条件と考えられる。捕集 5 時間後の ACR-D 残存率（捕集直後比）は、BPE 7%、 H_3PO_4 1.2%では 89%、BPE 1%、 H_3PO_4 0.1%では 83%であった。

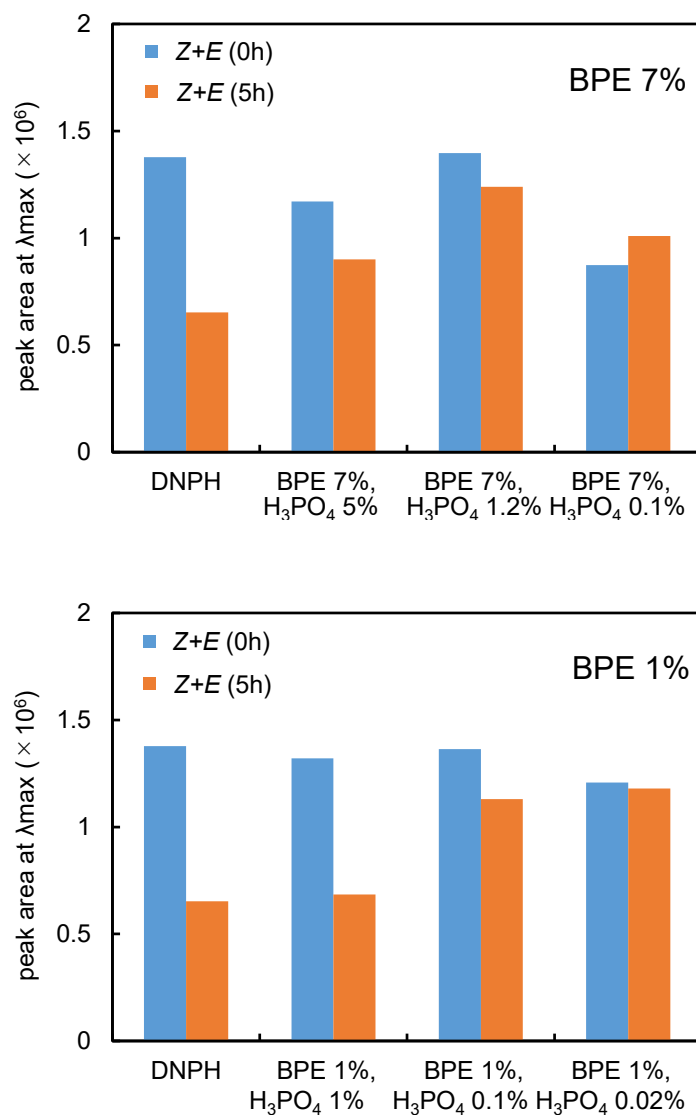


Fig. 4-6. Peak areas of ACR-D in various BPE/DNPH-cartridges after 0 h and 5 h at 35°C. Upper and lower panels show the results in using the cartridge with BPE 7% and 1%, respectively.

4.3.5 TEA/DNPH カートリッジ作製条件の検討

さらに、BPE とは異なる塩基性物質である TEA を用いて同様の検討を行った。TEA 含有量の異なる TEA/DNPH カートリッジを作製し、35°Cにおけるカートリッジ中の ACR-D の経時変化を調べた。カートリッジ中の TEA 含有量は 0.42, 1, 2, 3, 4 $\mu\text{mol/g}$ であり、塩酸は含まれていない。各カートリッジを用いた際の、捕集後 0 時間および 5 時間後の ACR-D (*Z* 体と *E* 体の合計) と捕集後 5 時間後の付加物 (AD1' と AD1 の合計) の面積値を Fig. 4-7 に示す。BPE/DNPH の場合と同様に、TEA の添加量を増やして塩基性にするすることで、付加物の生成量を減らし ACR-D の分解を

抑制することができた。また、塩基性が強すぎると捕集直後の ACR-D 量が減少する（すなわち、捕集中の誘導体化が十分に起こらない）現象も同様に確認された。BPE/DNPH カートリッジおよび TEA/DNPH カートリッジの実験結果より、塩基性物質の効果について次のように推測した。(1) Fig. 1-5 のように ACR-D の分解にはプロトンが必要なことから、カートリッジを塩基性にすることでその分解反応を抑制することが可能、(2) しかし、塩基性が強すぎると ACR の誘導体化も抑制される。BPE/DNPH の場合と同様に、ACR の誘導体化が抑制されない範囲で塩基性にする必要があるため、今回の実験では TEA 2 $\mu\text{mol/g}$ が適当な条件と考えられる。この場合、捕集 5 時間後の ACR-D 残存率（捕集直後比）は 65%であり、BPE/DNPH カートリッジの残存率には及ばなかった。

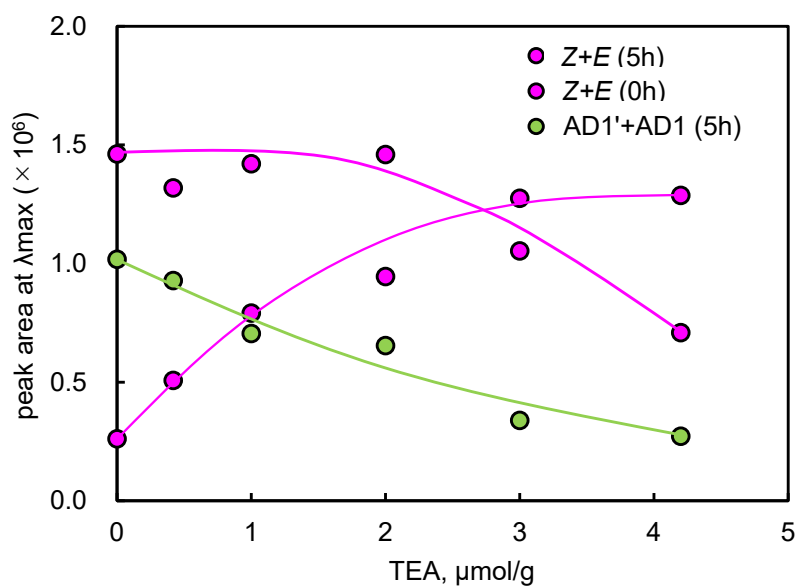


Fig. 4-7. Changes in peak areas of ACR-D and its adducts with the TEA content of the TEA/DNPH cartridge.

上記の実験は、塩酸が含まれない TEA/DNPH カートリッジを使用した。塩酸の効果を確認するため、塩酸を含む TEA/DNPH カートリッジ (TEA 2 $\mu\text{mol/g}$, DNPH 42 $\mu\text{mol/g}$, HCl 42 $\mu\text{mol/g}$) を作製し、同様に、35°Cにおけるカートリッジ中の ACR-D の経時変化を調べた (Fig. 4-8)。すると、捕集 5 時間後の ACR-D 残存率（捕集直後比）は 78%となり、塩酸が含まれない場合の 65%より高い値となった。このため、ACR-D の分解抑制には、塩基性以外の要因も関わっていることがわかった。

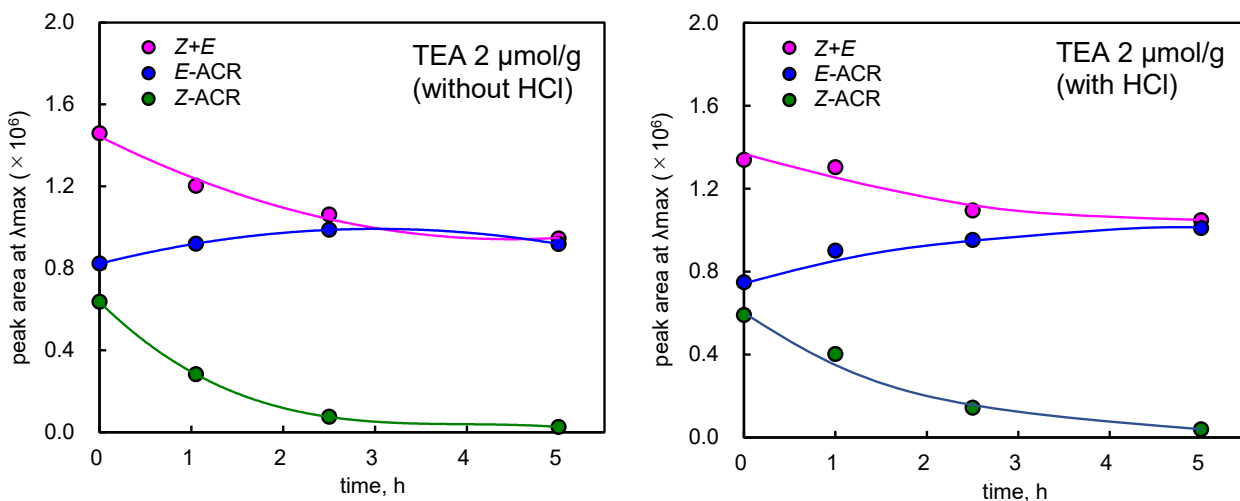


Fig. 4-8. The decomposition of ACR-D in a DNPH-cartridge at 35°C over time. Left and right panels show the results in using the cartridge without and with HCl, respectively.

4.4 第4章のまとめ

空气中 ACR を DNPH カートリッジで捕集した際に起こる、ACR-D の分解について、カートリッジ中に塩基性物質を添加してその分解抑制効果を検証した。具体的には、塩基性物質である BPE または TEA を加えた DNPH カートリッジを作製し、ACR の標準ガスを通し、35°C で一定時間保管した後分析を行うことで、カートリッジ中の ACR-D および付加物の経時変化を調べた。まず、通常の DNPH カートリッジを用いることで、時間とともに ACR-D (*Z* および *E* 体の合計) は減少し、併せて付加物である AD1' および AD1 (AD1' は AD1 の幾何異性体) が増加することを確認した。この際、捕集 5 時間後の ACR-D 残存率 (捕集直後比) は 47% であった。続いて、 H_3PO_4 量の異なる様々な BPE/DNPH カートリッジを作製し、同様の検証を行ったところ、 H_3PO_4 量を減らして塩基性にするすることで、5 時間後に残存する ACR-D 量が増え、分解を抑制することができた。ただし、塩基性が強すぎると捕集直後の ACR-D 量が減少する (すなわち、捕集中の誘導体化が十分に起こらない) ため、適当量の H_3PO_4 は添加する必要がある。今回の実験では、BPE 7%、 H_3PO_4 1.2% が最適な条件であり、捕集 5 時間後の ACR-D 残存率 (捕集直後比) は、89% であった。さらに、TEA 含有量の異なる TEA/DNPH カートリッジを作製し検証したところ、同様の現象が確認され、今回の実験では適切な TEA 添加量は 2 $\mu\text{mol/g}$ であった。以上の結果から、ACR-D の分解にはプロトンが必要なため、DNPH カートリッジに塩基性物質を加えることで、その分解反応を抑制できると推測している。しかし、塩基性が強すぎると ACR の誘導体化が抑制されることも明らかとなった。ただし、ACR-D の分解抑制は、塩酸を添加しても確認されるため、塩基性以外の要因も関わっている。

以降の章では、ACR-D の分解抑制効果が最も高かった、BPE 7%、 H_3PO_4 1.2% の BPE/DNPH 拡散サンプラーも活用して個人ばく露濃度の実態調査を行い、アクロレイン濃度の測定も実施した。ただし、本章の実験において、捕集 5 時間後の ACR-D 残存率 (捕集直後比) が 89% であったことから、アクロレインの結果については過小評価になっていると考えられる。

5. 住宅内における空气中化学物質濃度と居住者の個人ばく露濃度の調査

5.1 はじめに

第3章および第4章においては、新規カルボニル化合物捕集法の開発を行った。続いて、第5章および第6章においては、開発した方法も一部活用して、化学物質の屋内空气中濃度および個人ばく露濃度の調査を行った。まず本章では、住宅一戸を対象とした詳細調査について論述する。

空气中化学物質による健康影響を正確に把握する上で、個人ばく露濃度測定は必要と考えられるが、残念ながら、日本ではその測定例は少ない。海外においては、個人ばく露濃度測定を実施し、その結果に基づいて健康リスク評価を実施した例がいくつかある²⁴⁻²⁶⁾ものの、限られたVOCを対象として発がんリスクを評価したものであり、アクロレインや酸性ガス等も含めた幅広い化学物質について、個人ばく露濃度に基づいて健康リスクを評価した調査例はほとんどない。特に、第1章および第4章で述べたように、アクロレインについては既存のDNPHカートリッジ法では測定が困難である問題点がある。一方、Azumaらは、住宅屋内濃度に基づいたものではあるものの、49物質について非発がん影響および発がん影響双方の観点から健康リスク評価を実施し、高リスク物質のスクリーニングを行っている⁶⁰⁾。この方法では、より多くの物質のリスクが判定できるよう、吸入ばく露の毒性量が得られない場合は経口ばく露の毒性量から吸入量に換算して、ヒトの耐用ばく露濃度にあたる参照濃度を算出しており、幅広い化学物質のリスク判定にこの参照濃度を活用できると考えられる。

また、既往の個人ばく露濃度調査においては、同時に住宅の屋内空气中濃度の調査も行われることが多いが、調査対象が多いために、屋内濃度はほとんどの場合が各家屋1, 2か所のみで測定されており、同一家屋内での濃度分布については議論されないことが多い。しかし、同一家屋内においても、発生源や換気口などの位置によって、場所毎に濃度が大きく異なることが想定される。

以上の点を踏まえ、本章での目的を以下のとおりとする。住宅一戸を対象として、(1) 場所毎の空气中濃度および居住者の個人ばく露濃度の実態を明らかにする。特に、第4章で検討した方法も活用して、アクロレインの測定も実施する。(2) 個人ばく露濃度に基づき最も健康影響の大きい化学物質を明らかにし、それらの発生源を推定する。(3) 個人ばく露濃度に特に大きな影響を与えている場所を特定し、その部屋の濃度から個人ばく露濃度の推定値を算出する。推定値を実測値と比較することで、代替値としての使用可能性を検討する。

そのため、集合住宅の一戸において、VOCs 41種、カルボニル化合物 19種、酸性ガス 6種、オゾンについて、9か所の屋内空气中濃度、1か所の屋外濃度、および居住者の個人ばく露濃度の調査を実施した。

5.2 方法

5.2.1 測定対象

千葉市にある1987年8月竣工の鉄骨鉄筋コンクリート造13階建て集合住宅の4階の一戸

(3LDK)を測定対象住宅とした。住宅の平面図を Fig. 5-1 に示す。図中の屋内 9 か所の空气中化学物質濃度，1 か所の屋外濃度，および居住者 2 名 (P1, P2) の個人ばく露濃度を測定した。以降，図に示すとおり，場所は部屋の最初の文字で呼ぶこととする (例えば，リビングは”L”，P1 の寝室は”B1”，P2 の寝室は”B2”など)。なお，B1 は和室となっており畳が敷かれている。

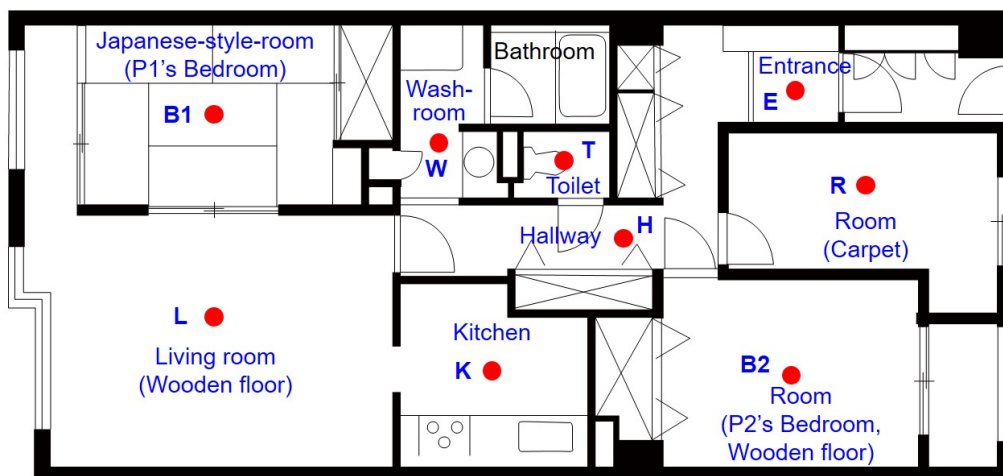


Fig. 5-1. Floor plan of the investigated house. Red closed circles with characters show sampling points.

5.2.2 測定方法

各物質の捕集には，第 2 章で説明した 3 種類の DSD 拡散サンプラー：(1) Carboxen 572 を充填した DSD-CX (揮発性有機化合物測定用)，(2) BPE および DNPH 含浸シリカを充填した DSD-BPE/DNPH⁵⁷⁾ (オゾン，カルボニル化合物測定用)，(3) トリエタノールアミン (TEA) 含浸シリカを充填した DSD-TEA (酸性ガス測定用) を用いた。これらの形状は中の捕集剤以外は同一である。

捕集から分析までの手順も第 2 章で説明したとおりである。上記 3 種類のサンプラーを全ての場所に設置し，併せて居住者にも装着し，同時に連続 7 日間の捕集を行った。捕集が終了したサンプラーは，回収後，実験室にて溶出および分析を行った。期間中は，居間に温湿度データロガー (おんどとり，TR-72u) を設置し，30 分間隔で記録した。また，居住者に在宅時間の記録をお願いした。サンプラーによる捕集の様子を Fig.5-2 に示す。



Fig. 5-2. Collection of gaseous chemical compounds in indoor air (left panel) and personal exposure (right panel) using three kinds of DSD samplers.

5.2.3 濃度の算出方法

濃度は以下の式に従って算出した。

$$C = WR^{-1} \left(\frac{t}{60} \right)^{-1} \times 10^6 \quad (5-1)$$

ここで、 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は化学物質の空气中濃度、 W (μg) はサンプラーに捕集された物質重量、 R は各物質のサンプリングレート (mL/min)、 t は捕集時間 (s) である。 W はそれぞれのクロマトグラムのピーク面積より算出した。また、各物質の R は、第 2 章で示したように、実験的に求めたホルムアルデヒドのサンプリングレート $71.9 \text{ mL}/\text{min}$ とグレアムの法則 ((2-10)式) より理論的に求めた値を用いた。

5.2.4 健康リスク評価

今回の屋内濃度および個人ばく露濃度の結果を基に、Azuma らが決定した参照濃度⁶⁰⁾を用い、ハザード比 (Hazard quotient) を算出し健康リスクの評価を行った。ハザード比は以下の式で表すことができ、高い物質ほど健康リスクが高いことを示す。

$$\text{Hazard quotient} = C/\text{RfC} \quad (5-2)$$

ここで、RfC は吸入参照濃度 (Reference Concentration, RfC)、 C は測定した空气中濃度または個人ばく露濃度である。RfC は文献を基に Azuma らが決定しており、非発がん影響については、WHO の指針値もしくは毒性に関する文献の無毒性量 (No Observed Adverse Effect level, NOAEL) (それが得られない場合は、最小毒性量 (LOAEL)) から算出され、発がん影響については、生涯過剰発がんリスク 10^{-5} に相当する濃度に設定されている。Table 5-1 に Azuma らが設定した RfC を示す。詳細は記載しないが、疫学調査や動物実験のばく露期間は、例えば 1 日あたり 6 時間を週 5 日など断続的に行われるが、これを継続的なばく露値に換算したり、動物実験の場合は人間に適用するために不確実係数をかけたりする等の補正を行って RfC を算出している。本研究においては Azuma らが決定した RfC を使用し、ハザード比を算出した。

Table 5-1. RfCs estimated for inhalation exposure to air pollutants by Azuma et al. Reproduced with permission from Table 1 in Ref. 60).

Compound	Indicator	Exposure route	Observed effect level ^a	Species	Health endpoint	Uncertainty factors ^b					UR (µg/m ³)	RfC (µg/m ³)	References
						UF1	UF2	UF3	UF4	Total			
Formaldehyde	NOAEL	Inhalation	0.6	Humans	Sensory irritation	1	1	1	5	5		100	WHO Europe(2010)
Acetaldehyde	NOEL	Inhalation	275	Rats	Degeneration of olfactory epithelium	1	10	10	10	1,000		48	MHLW(2002)
Propanal	LOAEL	Inhalation	357	Rats	Olfactory atrophy	10	10	10	10	10,000		8.9	USEPA(2008)
<i>n</i> -Vleraldehyde	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	OECD (2005)
<i>i</i> -Valeraldehyde	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	OECD (2000)
Hexanal	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	IRK (2009)
Heptanal	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	IRK (2009)
Octanal	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	IRK (2009)
Nonanal	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	IRK (2009)
Decanal	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Respiratory effects	1	3	10	10	300		90	IRK (2009)
Acrolein	LOAEL	Inhalation	0.92	Rats	Nasal metaplasia	10	3	10	10	3,000		0.055	ATSDR(2007), ME(2004)
Crotonaldehyde	LOAEL	Inhalation	8.6	Rats	Impairment of nasalcavity	10	1	10	10	1,000		1.5	ME (2015)
2-Nonenal	NOAEL	Inhalation	151	Rats	Inflammation of olfactory epithelium	1	3	10	10	300		90	IRK (2009)
Benzaldehyde	LOAEL	Inhalation	2170	Rats	Nasal and eye irritation, increased liver weight	10	10	10	10	10,000		54	ME (2003)
Acetone	NOAEL	Inhalation	2375	Humans	Neurobehavioral effects	1	1	1	10	10		56,548	OECD (1999)
2-Butanone	NOAEL	Inhalation	2978	Mice	Weight loss and defect of sterna in fetus	1	1	10	10	100		8,686	ME (2008)
<i>n</i> -Hexane	LOAEL	Inhalation	204	Humans	Multiple neurological lesions	10	3	1	10	300		162	ATSDR(1999), ME(2002)
<i>n</i> -Octane	NOAEL	Oral	100	Rats	Increased liver weight	1	3	10	10	300		1,111^c	MHLW(2001)
<i>n</i> -Nonane	LOAEL	Inhalation	4680	Rats	Neurophysiological changes	10	1	10	10	1,000		836	Sagunski and Mangelsdorf(2005)
<i>n</i> -Decane	LOAEL	Inhalation	4680	Rats	Neurophysiological changes	10	1	10	10	1,000		836	Sagunski and Mangelsdorf(2005)
<i>n</i> -Undecane	LOAEL	Inhalation	4680	Rats	Neurophysiological changes	10	1	10	10	1,000		836	Sagunski and Mangelsdorf(2005)
Benzene	No-threshold	Inhalation	–	Humans	Myelocytic leukemia	-	-	-	-	-	6.0 × 10 ⁻⁶	1.7^d	WHO Europe(2010)
Toluene	LOAEL	Inhalation	332	Humans	Neurobehavioral effects	10	3	1	10	300		260	MHLW(2000)
<i>o</i> -Xylene	LOAEL	Inhalation	62	Humans	Subjective symptoms of neurotoxicity	10	3	1	10	300		207	ATSDR(2007)
<i>m,p</i> -Xylene	LOAEL	Inhalation	62	Humans	Subjective symptoms of neurotoxicity	10	3	1	10	300		207	ATSDR(2007)
Ethylbenzene	NOAEL	Inhalation	327	Mice	Hyperplasia in the pituitary gland, syncytial alteration of hepatocytes	1	1	10	10	100		585	ME (2015), OECD(2002)
1,3,5-Trimethylbenzene	LOEL	Inhalation	494	Rats	Reduced maternal body weights, salivation, aggressive behavior	10	1	10	10	1,000		88	USEPA(1994)
1,2,4-Trimethylbenzene	NOAEL	Inhalation	123	Rats	Peribronchial degeneration	1	3	10	10	300		73	ME(2009)
1,2,3-Trimethylbenzene	LOEL	Inhalation	494	Rats	Reduced maternal body weights, salivation, aggressive behavior	10	1	10	10	1,000		88	USEPA(1994)

Chloroform	LOAEL	Inhalation	25	Mice	Bone hypertrophy of nasal cavity, metaplasia of olfactory epithelium	10	1	10	10	1,000	4	ME (2006)	
Carbon tetrachloride	NOAEL	Inhalation	6.1	Rats	Hepatocyte cytotoxicity	1	3	10	10	300	4.2	WHO (1999)	
Dibromochloromethane	NOEL	Oral	30	Rats	Hepatocellular degeneration	1	3	10	10	300	238^{°c}	ME (2009), USEPA(1987)	
1,1,1-Trichloroethane	NOAEL	Inhalation	384	Gerbil	Neurological disorder	1	3	10	10	300	1,280	ATSDR(2006)	
1,2-Dichloroethane	No-threshold	Inhalation	–	Rats	Adenocarcinoma, adenoma and fibroadenoma in mammary gland	–	–	–	–	–	6.1×10^{-6}	1.6^d	ME (2006)
1,2-Dichloropropane	LOAEL	Inhalation	69.3	Rats	Hyperplasia of respiratory mucosa	10	3	10	10	3,000	4.1	ME (2004)	
Trichloroethylene	No-threshold	Inhalation	200	Rats	Testicular tumors	–	–	–	–	–	4.3×10^{-7}	23^d	WHO Europe(2010)
Tetrachloroethylene	LOAEL	Inhalation	102	Humans	Kidney effects	10	1	1	10	100	250	WHO Europe(2010)	
<i>p</i> -Dichlorobenzene	NOAEL	Oral	10	Dogs	Histopathological changes of nasal mucosa	1	1	10	10	100	240^{°c}	MHLW(2000)	
α -Pinene	LOAEL	Inhalation	450	Humans	Inflammation of respiratory tract	10	10	1	10	1,000	450	Sagunski and Heinzow(2003)	
<i>d</i> -Limonene	LOAEL	Oral	500	Mice	Histological lesions of liver tissue	10	1	10	10	1,000	1,190^{°c}	IRK (2010)	
Ethyl acetate	LOAEL	Inhalation	1260	Rats	Degeneration of the olfactory epithelium, reduced body weight	10	3	10	10	3,000	75	ME (2012)	
<i>n</i> -Buthylacetate	NOAEL	Inhalation	2400	Rats	Necrosis of olfactory epithelium	1	3	10	10	300	1,429	WHO (2005)	
Formic acid	NOAEL	Inhalation	60	Rats, mice	Degeneration of olfactory epithelium	1	3	10	10	300	36	ECB (2000)	
Acetic acid	NOAEL	Inhalation	25	Humans	Irritation of upper respiratory tract, effects of chronic pulmonary function	1	1	1	10	10	595	ACGIH(2013)	
Hydrogen chloride	LOAEL	Inhalation	15	Rats	Epithelial or squamous hyperplasia in the nasal mucosa	10	1	10	10	1,000	2.7	USEPA(1995)	
Nitrogen dioxide	LOAEL	Inhalation	0.038–0.056	Humans	Lower respiratory illness in children	–	–	–	–	1	40	WHO Europe(2010)	
Sulfur dioxide	–	Inhalation	–	Humans	Increase in daily mortality, childhood respiratory disease	–	–	–	–	1	20	WHO Europe(2006)	
Ammonia	NOAEL	Inhalation	9.5	Humans	Changes in pulmonary function	1	1	1	10	10	226	ATSDR(2004)	
Ozone	–	Inhalation	–	Humans	Increase in daily mortality	–	–	–	–	1	100	WHO Europe(2006)	

*a Inhalation (mg/m³). Oral (mg/kg/day).

*b UF1: LOAEL to NOAEL extrapolation. UF2: Extrapolation across durations. UF3: Interspecies extrapolation. UF4: Intraspecies extrapolation.

*c RfC was derived from oral exposure data because inhalation exposure data was not available.

*d Concentration associated with an excess lifetime carcinogenic risk of 1/100,000.

Abbreviations: LOEL: lowest-observed effect level, LOAEL: lowest-observed adverse effect level, NOEL: no-observed effect level, NOAEL: no-observed adverse effect level, RfC: reference concentration, UF:uncertainty factor, UR:unit risk, WHO: World Health Organization, WHO Europe: World Health Organization Regional Office for Europe, MHLW: Ministry of Health, Labor and Welfare of Japan, USEPA: United States Environmental Protection Agency, OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development, IRK: Innenraumluftthygiene-Kommission, ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ME: Ministry of the Environment of Japan, ECB: European Chemicals Bureau, ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienist

5.3 結果と考察

5.3.1 場所毎の空气中濃度および居住者の個人ばく露濃度

主要化学物質について、屋内空气中濃度、屋外濃度、および個人ばく露濃度の概要を Table 5-2 に示す。物質によっては、同一家屋に居住しているにもかかわらず、P1 と P2 の個人ばく露濃度は大きく異なっており、アセトアルデヒド (夏季)、テトラデカン (夏季)、スチレン (冬季)、ギ酸 (冬季)、および二酸化窒素 (冬季) については、P2 より P1 が高く、それぞれ 3.6 倍、3.1 倍、5.5 倍、3.3 倍、および 4.6 倍異なった。逆に、パラジクロロベンゼン (夏季および冬季) については、P1 より P2 が高く、それぞれ 4.3 倍および 4.6 倍異なった。このような物質については、同一家屋内でも空气中濃度は場所によって大きく異なり、1 か所の空气中濃度でその家屋の濃度を代表させることが難しいことも分かった。

また、多くの物質で、個人ばく露濃度は屋外濃度より高く、屋内空气中濃度の最大値より低い傾向があり、このことから、自宅の空気質は個人ばく露に大きく影響を与えている一要因と考えられる。ただし、ヘキサン (夏季) およびトルエン (冬季) の P2 の個人ばく露濃度は部屋の濃度を大きく上回っているが、これらについては、P2 がこのような溶媒を使用する職場に勤務していることが原因と考えられる。さらに、このような家屋外に原因がある物質を除いては、各寝室の濃度の高低と各個人ばく露濃度の高低が一致する傾向があり、居住者の個人ばく露は、長時間過ごす寝室の空気質の影響を強く受けたと考えられる。

以上から、各個人ばく露濃度は、同一家屋に居住していても各個人の生活スタイルを反映している可能性があり、正確にそれを評価するためには、今回のように携帯型のサンプラーを用いて直接測定する必要があると考えられる。

住宅屋内濃度について、今回の結果と過去の報告値^{14, 61-63)}の比較を Table 5-3 に示す。前者については、一家屋の最小および最大値を、後者については、複数家屋の中央値または幾何平均値をそれぞれ記載している。スチレンおよびパラジクロロベンゼンを除いて、今回の最小値はニューヨークや日本における報告値と同レベルであった。しかし、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびクロロホルムの最大値は他の報告値より高く、特にアセトアルデヒドについては 4 倍以上であった。ベンゼンについては、北京の報告値より低かった。一方、スチレン (冬季) およびパラジクロロベンゼンに関しては、他の報告値よりそれぞれ 2 桁および 1 桁高かったが、これは、今回の家屋に強い発生源があったためと考えられる。以上より、スチレンおよびパラジクロロベンゼンだけでなく、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドについても、本家屋内の場所による濃度差は、都市間の中央値差と同等かそれ以上であった。

Table 5-2. Summary of indoor and outdoor air concentrations and personal exposure concentrations for selected chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	Summer							Winter						
	Indoor Air				Personal Exposure		Outdoor Air	Indoor Air Conc				Personal Exposure		Outdoor Air
	Mean (Min–Max)	L	B1	B2	P1	P2	O	Mean (Min–Max)	L	B1	B2	P1	P2	O
formaldehyde	42 (21–51)	48	48	34	29	18	1.9	26 (16–35)	34	35	29	26	16	1.5
acetaldehyde	43 (14–79)	75	79	21	71	20	1.0	27 (15–40)	39	40	23	36	16	1.9
acrolein	0.35 (0.09–0.61)	0.56	0.61	0.13	0.29	0.16	0.0	0.80 (0.45–1.2)	1.2	1.2	0.67	0.89	0.50	0.0
crotonaldehyde	0.19 (0.00–0.41)	0.35	0.41	0.00	0.18	0.00	0.0	0.49 (0.21–1.0)	1.0	0.60	0.21	0.61	0.56	0.0
chloroform	1.7 (1.1–3.4)	1.1	1.1	1.4	0.91	1.2	0.28	1.8 (1.2–2.9)	1.3	1.2	1.6	0.95	2.1	0.15
carbon tetrachloride	0.85 (0.64–1.8)	0.71	0.66	0.72	0.54	0.59	0.57	0.75 (0.54–1.3)	0.59	0.54	0.70	0.48	0.46	0.52
1,2-dichloroethane	0.20 (0.18–0.27)	0.20	0.20	0.20	0.18	0.17	0.20	0.74 (0.66–0.83)	0.68	0.66	0.77	0.46	0.40	0.2
benzene	1.4 (1.2–1.4)	1.4	1.2	1.3	1.0	1.1	1.2	2.6 (2.0–3.6)	3.6	3.4	2.1	2.5	1.3	1.1
toluene	12 (10–13)	13	12	12	7.3	7.0	2.4	8.2 (5.2–12)	12	11	6.9	8.8	24	3.6
ethylbenzene	4.2 (3.7–5.5)	4.2	3.7	4.0	2.5	2.2	0.80	7.4 (3.3–16)	12	16	4.4	9.0	2.3	1.4
<i>m,p</i> -xylene	4.1 (3.0–5.2)	3.3	3.0	4.6	2.0	2.9	0.64	7.6 (3.8–14)	14	12	4.7	10	2.9	1.2
<i>o</i> -xylene	2.3 (1.5–2.9)	1.7	1.5	2.7	0.98	1.3	0.20	3.8 (2.0–7.1)	7.1	6.3	2.3	5.1	1.3	0.30
styrene	3.5 (1.4–7.0)	7.0	6.2	1.9	1.5	0.25	0.0	40 (11–130)	73	130	18	33	6.0	0.0
<i>p</i> -dichlorobenzene	220 (84–560)	100	84	560	56	240	0.10	250 (88–850)	100	88	850	70	320	0.10
hexane	6.0 (4.1–8.3)	5.1	4.1	6.2	3.2	6.3	1.5	16 (6.6–44)	7.4	6.6	44	5.2	37	1.4
tetradecane	45 (7.7–130)	130	100	7.7	44	14	1.9	3.5 (1.7–5.5)	5.5	4.8	1.7	2.9	1.9	0.12
ethyl acetate	44 (12–110)	87	76	14	65	45	4.3	4.6 (2.7–7.5)	7.5	6.5	3.0	8.7	14	4.0
2-ethyl-1-hexanol	35 (26–46)	41	37	46	21	17	0.0	8.8 (6.0–12)	12	11	9.2	8.0	4.6	0.0
ozone	2.9 (0.92–5.4)	5.2	5.4	1.4	4.9	1.3	48	2.3 (0.92–4.1)	2.6	1.8	0.92	2.9	4.6	52
formic acid	15 (11–19)	18	19	11	13	9.6	3.2	110 (51–210)	190	190	62	140	43	3.2
nitrogen dioxide	7.7 (6.6–9.0)	8.0	7.5	7.7	6.8	6.6	15	180 (83–360)	340	320	98	240	52	16
sulfur dioxide	3.2 (1.7–5.0)	3.3	1.7	2.9	4.3	4.3	4.7	12 (10–14)	14	13	12	11	11	2.6

Min: Minimum; Max: Maximum

Table 5-3. Comparison of concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of selected chemicals between the present study and previous studies.

location	year	formaldehyde	acetaldehyde	chloroform	benzene	styrene	<i>p</i> -DCB*	note	reference
New York, USA (Summer)	1999	19	11.0	1.7	1.5	0.5	6.1	median	Sax et al. (2004) ⁶¹⁾
New York, USA (Winter)	1999	12	14.0	2.6	3.6	1.0	8.9		
Shimizu, Japan (Summer)	2000	19	9.4	0.3	1.0	–	41.0	geometric mean	Ohura et al. (2006) ⁶²⁾
Shimizu, Japan (Winter)	2001	12	17.0	0.9	2.7	–	43.0		
All over Japan (Summer)	2012, 2013	27	13.0	0.0	1.0	–	4.3	median	Uchiyama et al. (2015) ¹⁴⁾
All over Japan (Winter)	2012-2014	11	15.0	0.4	1.7	–	1.4		
Beijing, China (non-heating)	2012	48	17.0	–	5.7	–	–	median	Duan et al. (2016) ⁶³⁾
Beijing, China (heating)	2011	29	13.0	–	6.4	–	–		
Chiba, Japan (Summer)	2020	21–51	14–79	1.1–3.4	1.2–1.4	1.4–7.0	84–560	min.-max. in one apartment	This study
Chiba, Japan (Winter)	2021	16–35	15–40	1.2–2.9	2.0–3.6	11–130	88–850		

**p*-DCB: *p*-dichlorobenzene

5.3.2 健康リスク評価および高リスク物質等の発生源

各場所および各個人の濃度を基に算出したハザード比の分布を Fig. 5-3 に示す。物質の順番は、個人ばく露濃度のハザード比が高い順になっている。ハザード比が高いほど健康リスクが高く、1 より高ければ、測定濃度が RfC より高いことを示す。本研究では、個人ばく露濃度についてハザード比が 1 以上の物質を最も健康リスクが高い物質とした。それらは、夏季では、アクロレイン、アセトアルデヒドおよびパラジクロロベンゼン、冬季では、アクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ベンゼンおよびパラジクロロベンゼンであった。特に、アクロレインについては、第 4 章の結果から濃度は過小評価と考えられるが、それでも両季節におけるリスクは最も高かった。Azuma らは、日本全国の 602 家屋における 49 種の空气中化学物質の実態調査を基に、健康リスク評価を行い、最も高リスクな物質は、アクロレイン、二酸化窒素、ベンゼン、ギ酸および塩酸と報告しており、プロパナール、アセトアルデヒドおよびパラジクロロベンゼンも高リスクとしている⁶⁰。今回の結果は、この過去の結果と概ね一致していた。

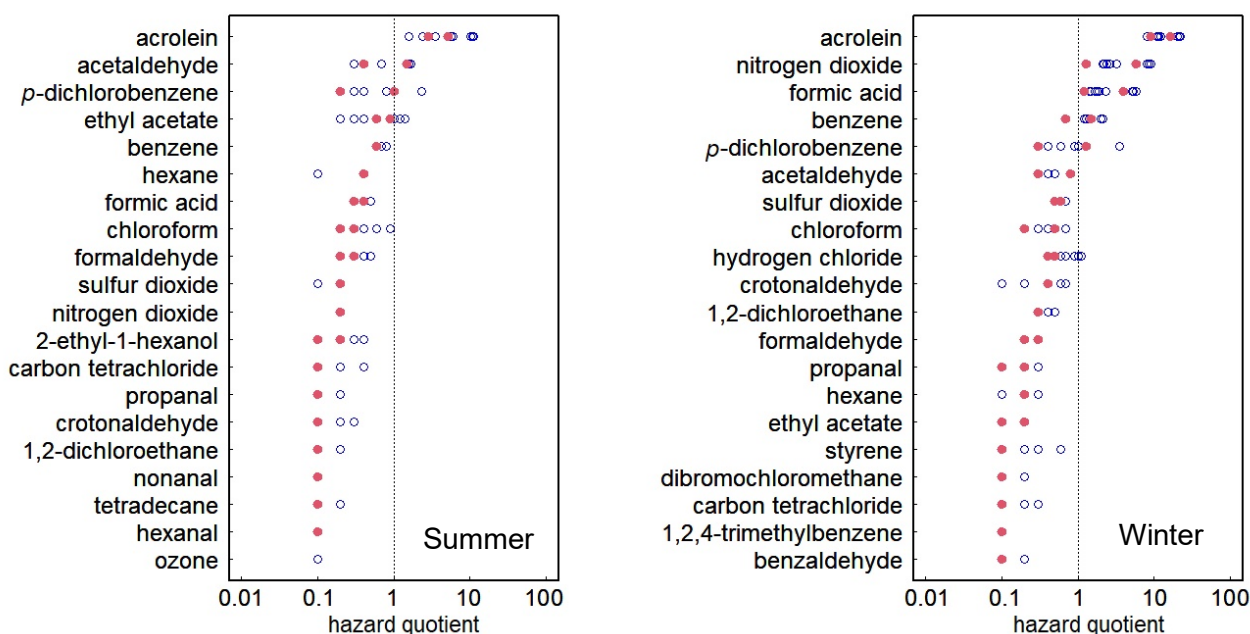


Fig. 5-3. Distributions of hazard quotients for 20 chemicals with the highest values in summer and winter. Open circles indicate data on indoor air, and red closed circles indicate data on personal exposure.

高リスクおよび強い発生源を持つ物質について、各場所および各個人の濃度を Fig. 5-4 に示す。全場所の濃度の平均値は、ホルムアルデヒドおよびテトラデカンで冬季より夏季がそれぞれ 1.6 倍および 13 倍高く、逆に、アクロレイン、ベンゼン、スチレン、ギ酸および二酸化窒素で夏季より冬季がそれぞれ 2.3 倍、1.9 倍、11 倍、7.0 倍および 24 倍高かった。加えて、いくつかの物質では場所による濃度差も顕著であった。アセトアルデヒド (夏季)、テトラデカン (夏季)、アクロレイン (冬季)、ベンゼン (冬季)、スチレン (冬季)、ギ酸 (冬季) および二酸化窒素 (冬季) では、他の場所に比べて L, K および B1 が高く、平均値で比較すると、それぞれ 2.9 倍、7.7 倍、1.9 倍、1.6 倍、4.6 倍、3.1 倍および 3.4 倍であった。クロロホルム (夏季および冬季) では、他の場所に比べて T および W が高く、平均値で比較するとそれぞれ 2.3 倍および 1.8 倍であった。パラジクロロベンゼン (夏季および冬季) では、他の場所に比べて B2 が高く、平均値で比較するとそれぞれ 3.1 倍および 5.0 倍であった。

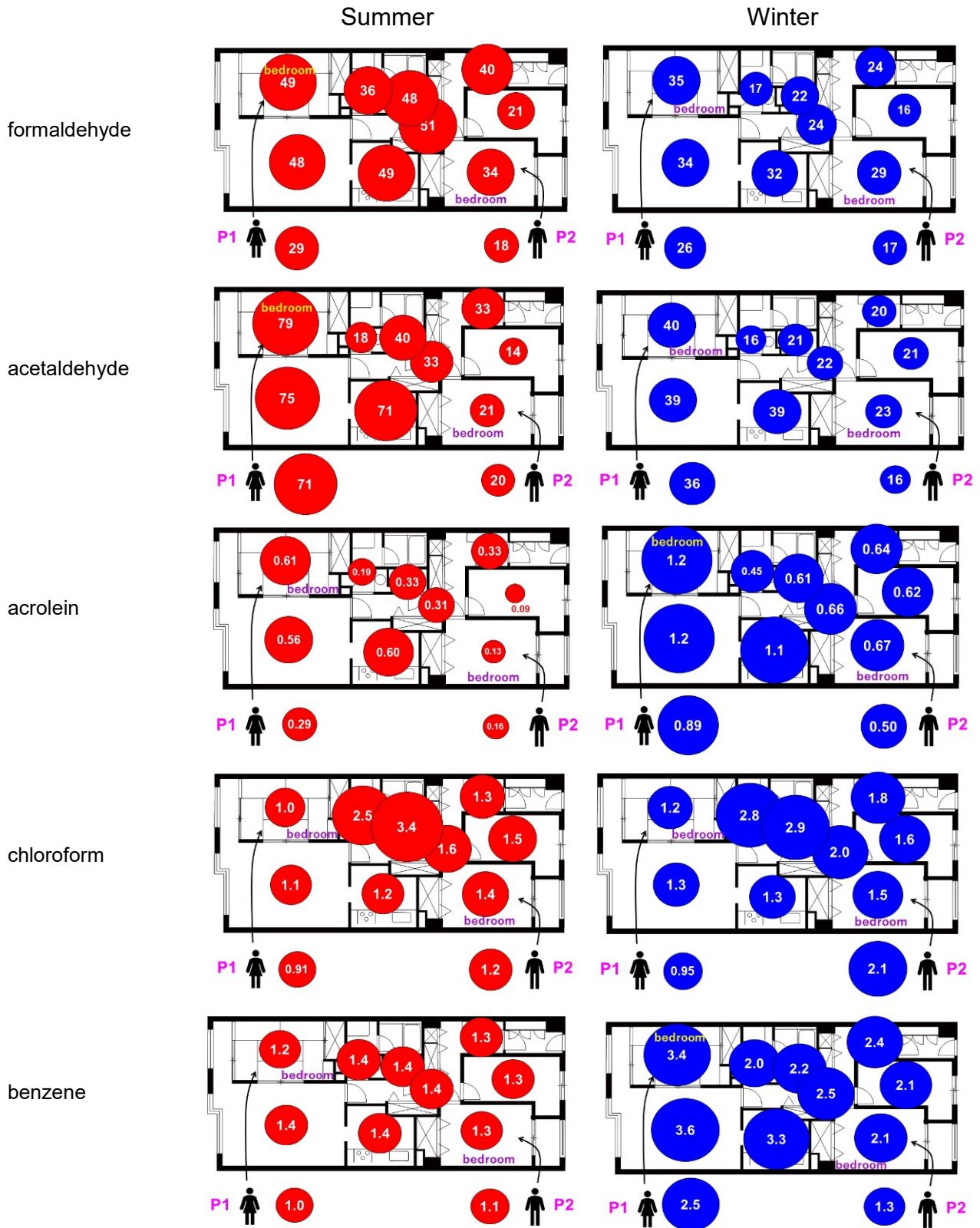


Fig. 5-4a. Concentrations of chemical compounds in the floor plan. Each circle area and number shows concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) at the space or the resident. The ratios of concentration to circle area differ by chemical compounds.

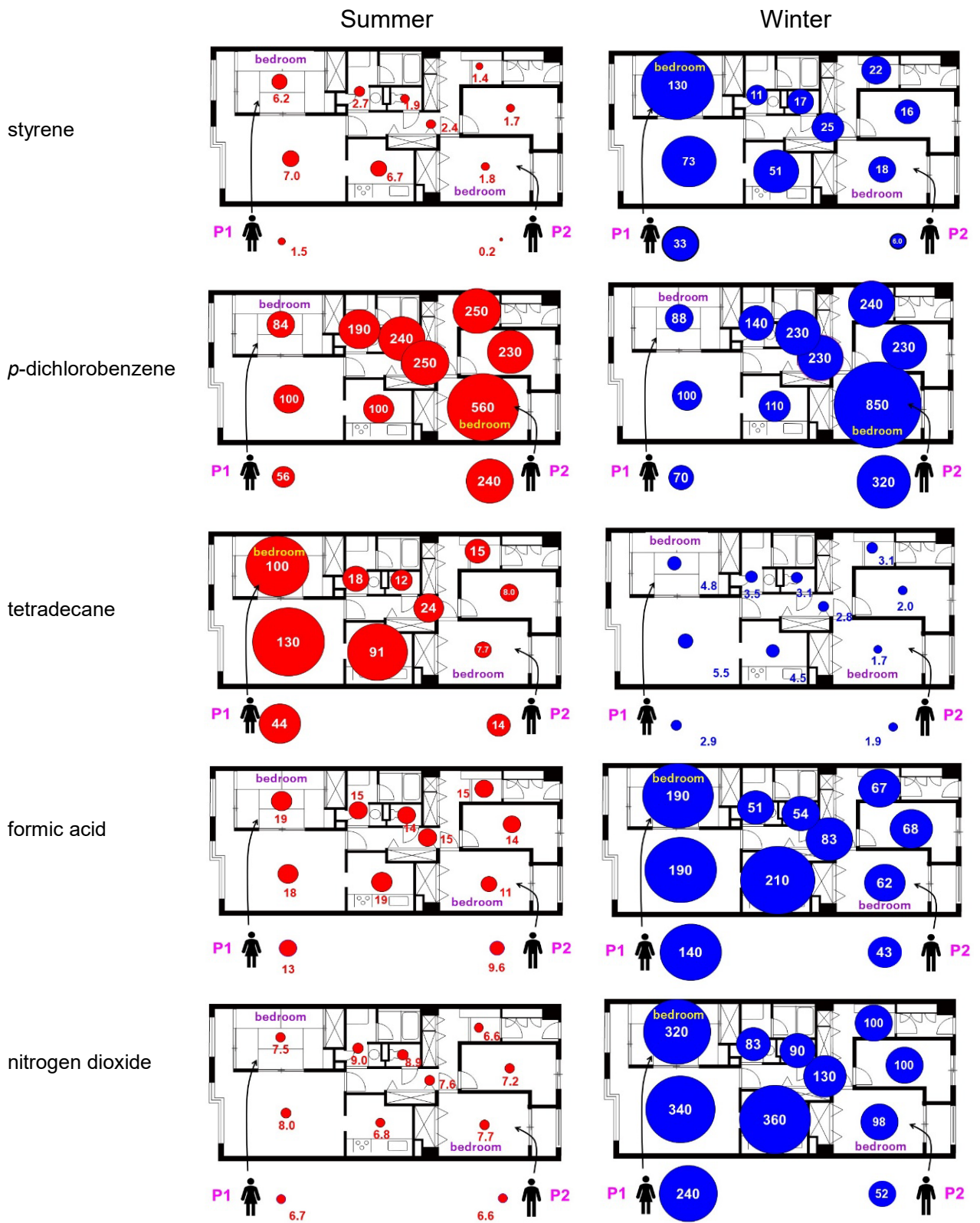


Fig. 5-4b. Concentrations of chemical compounds in the floor plan (continued).

以上の結果および文献から、これらの物質の発生源について以下のように推定した。

(1) ホルムアルデヒドは全ての場所で一定レベル以上検出されたため、家屋の建材から発生していると推定した。

(2) アセトアルデヒドは、リモネン、ヘキサナールおよびノナナールとともに木材から発生する⁶⁴⁾。また、酢酸ビニルポリマー中の酢酸ビニルモノマーが加水分解することにより、酢酸とともに発生する⁶⁵⁾。アセトアルデヒドだけでなく、上記のリモネン、ヘキサナール、ノナナールおよび酢酸も L、K および B1 で濃度が高いことから、アセトアルデヒドは、前者・後者どちらの発生源からも発生していると推定した。

(3) アクロレインは、家屋では燃焼または木材から発生する⁶⁶⁾。後者では、夏季の方が発生量が多くなると考えられるため、冬季の濃度上昇は、K での調理または L での石油ファンヒーターの使用が原因と推定した。

(4) クロロホルムは、家屋では塩素処理水から発生し⁶⁷⁾、その濃度は大量に水を使用する場所（お風呂やトイレなど）で高くなる可能性がある。今回の結果もそのような場所で濃度が高くなっており、水から発生していると推定した。さらに、ニューヨークおよびロサンゼルスで行われた調査によると、クロロホルムの推定放散速度は季節によって大きく違わなかったことが報告されている⁶¹⁾。本研究では放散速度は求めているが、季節による濃度差は小さく、この報告の結果と合致していると考えられる。

(5) ベンゼンは、家屋では燃焼（ガス暖房⁶⁸⁾、調理⁶⁹⁾、お香の燃焼⁷⁰⁾および喫煙⁷¹⁾などで発生する。このため、冬季の濃度上昇は、L での石油ファンヒーターの使用が原因と推定した。

(6) スチレンは冬季の L、K および B1 で濃度が高かった。このため、2021 年 2 月に購入し B1 に設置した、ポリスチレンビーズを使用したクッションを発生源と推定した。

(7) パラジクロロベンゼンは B2 で濃度が高かった。このため、B2 に設置してある防虫剤を発生源と推定した。

(8) テトラデカンには夏季の L、K および B1 で濃度が高かった。このため、L に設置し使用していた液体電子蚊取りを発生源と推定した。

(9) ギ酸および二酸化窒素は、冬季の L、K および B1 で濃度が高かった。このため、L に設置し使用していた石油ファンヒーターを発生源と推定した。我々は過去の調査において、燃焼系暖房を使用した際に二酸化窒素とともにギ酸が発生することを確認しており¹⁴⁾、今回の結果はこれと合致した。

以上から、健康リスク評価の結果も踏まえると、本家屋においては、まず防虫剤および石油ファンヒーターの使用量（使用頻度）を減らすか、代替製品に切り替えることを検討した方がよいと考えられる。それにより、パラジクロロベンゼン、ギ酸および二酸化窒素濃度の低減が期待でき、また、アクロレインおよびベンゼン濃度も低減できる可能性がある。

5.3.3 室内空気質が個人ばく露に与える影響

各場所における物質構成、および各個人がばく露している物質構成の類似度を評価するため、各場所および各個人の濃度データセット間の相関係数を求めた (Table 5-4)。この結果、L、K、B1 および P1 間で強い相関があり、また、L、K、B1 以外の場所と P2 間で強い相関があった。すなわ

ち、この家屋の空気質は大きく二分され、個人ばく露濃度は各個人が長時間過ごす場所の空気質に依存していることが分かった。特に、寝室の空気質の影響は大きいと推測される。また、この家屋の空気質が二分されているのは、Lにおいてエアコンまたは暖房を使用するため、L、KおよびB1とそれ以外の場所が扉によって仕切られている時間が長いためと推測される。

Table 5-4. Correlation coefficients between chemical concentrations dataset of each space and resident.

	L	K	B1	B2	R	E	H	T	W	P1	P2
L		0.998	0.988	0.338	0.650	0.640	0.719	0.605	0.730	0.996	0.374
K	0.974		0.977	0.339	0.652	0.640	0.720	0.606	0.732	0.998	0.376
B1	0.992	0.979		0.305	0.616	0.608	0.688	0.573	0.694	0.975	0.341
B2	0.503	0.535	0.484		0.931	0.937	0.895	0.950	0.876	0.335	0.948
R	0.549	0.584	0.535	0.991		0.998	0.995	0.997	0.988	0.651	0.921
E	0.603	0.638	0.597	0.981	0.991		0.994	0.999	0.987	0.638	0.920
H	0.637	0.671	0.629	0.977	0.988	0.997		0.988	0.995	0.718	0.886
T	0.616	0.658	0.612	0.979	0.989	0.998	0.998		0.981	0.604	0.932
W	0.636	0.675	0.626	0.973	0.988	0.992	0.996	0.995		0.731	0.884
P1	0.919	0.957	0.950	0.474	0.516	0.588	0.611	0.607	0.602		0.378
P2	0.575	0.619	0.558	0.955	0.952	0.951	0.952	0.954	0.952	0.565	

Data in summer and winter are shown below and above the diagonal line, respectively. Data > 0.9 are written in bold.

個人ばく露濃度は、個人が滞在した各環境濃度の時間加重平均と考えることができる³⁾。本調査では、屋内および屋外濃度のみ測定しているため、

$$C_p = (IH \cdot C_i + OH \cdot C_o) / (IH + OH) \quad (5-3)$$

により、高リスク物質に関して大まかに個人ばく露濃度 C_p ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の推定値を求めた。 IH (s) は在宅時間、 OH (s) は外出時間、 C_i , C_o ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) はそれぞれ屋内濃度、屋外濃度である。今回は、 C_i として個人ばく露に与える影響が大きいと推測される寝室の濃度を用いた。ここで、P1とP2の在宅時間割合は、それぞれ夏季で66%および55%、冬季で87%および54%であった。個人ばく露濃度の実測値と推定値をTable 5-5に示す。実測値に対する推定値の割合は、0.46~1.4であり、推定値は概ね実測値と一致した。特に、冬季のP1で推定値は実測値とよく一致していたが、これは、在宅時間割合が大きいため家屋の空気質による影響が大きく、さらに、リビングと寝室の空気質が似ていることから、在宅時はほぼ一種類の空気環境で生活している可能性が高いためと考えられる。一方、P2のバラジクロロベンゼン推定値は実測値より大きく、P2のアクロレインおよびアセトアルデヒド推定値は実測値より小さかった。これはおそらく、前者については、P2は在宅時に一定時間はB2以外の場所（リビングなど）で過ごし、その濃度がB2より低かったためと考えられる。また、後者についてはこの逆で、B2以外で過ごした場所の濃度がB2より高かったためと考えられる。以上から、より正確にP2の個人ばく露濃度を推定するには、おそらくP2がB2以外で最も長く過ごす場所、すなわちリビングの濃度、および睡眠時間の割合を考慮する必要があると思われる。もちろん、P2の方が在宅時間が少ないため、自宅以外の影響もP1より大きかったと推測される。

Table 5-5. Measured and estimated concentrations of personal exposures for the highest-risk chemicals.

	P1 exposure			P2 exposure		
	Measured ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estimated ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estimated /Measured	Measured ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estimated ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estimated /Measured
Summer						
acrolein	0.29	0.41	1.4	0.16	0.07	0.46
<i>p</i> -dichlorobenzene	56	56	1.0	240	300	1.3
acetaldehyde	71	53	0.75	20	12	0.61
Winter						
acrolein	0.89	1.0	1.2	0.50	0.36	0.72
nitrogen dioxide	240	280	1.2	52	60	1.2
formic acid	140	160	1.1	43	35	0.81
<i>p</i> -dichlorobenzene	70	76	1.1	320	460	1.4
benzene	2.5	3.1	1.2	1.3	1.7	1.3

5.4 第5章のまとめ

集合住宅の一戸において、VOCs 41種、カルボニル化合物 19種、酸性ガス 6種、オゾンについて、9か所の屋内空気中濃度、1か所の屋外濃度、および居住者の個人ばく露濃度の調査を実施し、以下のことを明らかにした。第一に、化学物質によっては、同一家屋内においても空気中濃度および居住者の個人ばく露濃度が大きく異なる場合があることがわかった。家屋内の場所による濃度差は、都市間の中央値差と同等かそれ以上になる場合があった。第二に、測定濃度から求めたハザード比により健康リスク評価を行ったところ、最も高リスクなのは、夏季では、アクロレイン、アセトアルデヒドおよびパラジクロロベンゼン、冬季では、アクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ベンゼンおよびパラジクロロベンゼンであることが分かった。特に、アクロレインについては、両季節において最も高リスクであった。また、家屋内の濃度分布から、これら高リスク物質の発生源も推定した。第三に、相関係数を計算することにより、この家屋内の空気質が大きく二分されており、個人ばく露は各個人が長く滞在する場所の空気質の影響を強く受けたことが分かった。特に寝室の空気質の影響は大きいと推測される。また、サンプリング期間中の寝室濃度、屋外濃度、および在宅時間割合を用いて、高リスク物質について個人ばく露濃度の推定値を求めたところ、実測値と概ね一致したが、一部は実測値と異なる場合があった。原因としては、自宅以外の影響や、家屋内の場所による濃度差が考えられる。

以上より、住宅屋内濃度を用いて個人ばく露濃度を推定することは難しく、健康リスク評価を正確に行うには、個人ばく露濃度を測定する必要がある。

本章では、一戸の住宅を対象に、屋内濃度の分布に関する詳細な調査と居住者の個人ばく露濃度測定を実施した。次章では、さらに、個人ばく露濃度および住宅屋内濃度の実態を明らかにするため、複数住宅で調査を実施したので、その結果について論述する。

6. 複数住宅における空气中化学物質濃度と居住者の個人ばく露濃度の実態調査

6.1 はじめに

第5章では、住宅一戸を対象として、場所による屋内濃度分布と居住者の個人ばく露濃度の詳細調査を行った。本章では、複数住宅を対象とした実態調査について論述する。

第5章における詳細調査は一戸のみを対象とした調査であるため、個人ばく露濃度とその健康リスクの実態を把握するためには、複数戸の調査を行う必要がある。これまで述べてきたように、多くの個人ばく露濃度調査は一部のVOCを対象としており、アクロレインを含めた幅広い化学物質に関する個人ばく露濃度調査の実施例はほとんどない。また、日本においては、個人ばく露濃度調査自体の実施例が少ない状況である。

加えて、これまでの個人ばく露濃度調査は、各対象者に対して1回の実施か、1年の間に季節を変えて2回実施することが多く、同一対象者に対して複数年の個人ばく露濃度調査を実施した例はほとんどない。しかし、上記の健康リスク評価は生涯ばく露を仮定して行っていることから、年によって変動があれば結果が変わってしまうことになる。このため、個人ばく露濃度の経年変動について実態を把握することが必要である。

そこで本章では、第5章と同じ手法を用い、アクロレインを含めた幅広い化学物質について、複数人を対象とした個人ばく露濃度測定を行い、その結果に基づいた健康リスクおよび個人ばく露濃度の経年変動の実態を明らかにすることを目的とする。そのため、千葉県周辺において、2年にわたり夏と冬で個人ばく露濃度、住宅屋内濃度、および屋外濃度測定を実施した。対象住宅は各季節約20戸である。

6.2 方法

6.2.1 調査方法

2019年においては、一般住宅22戸で夏季(2019年7~8月)と冬季(2019年12月~2020年1月)に、2020年においては、一般住宅24戸で夏季(2020年7~9月)と冬季(2020年12月~2021年3月)にそれぞれ調査を実施した。67種の化学物質(VOC41種、カルボニル化合物19種、酸性ガス6種、オゾン)について、それぞれの家屋で屋内濃度(1か所)、屋外濃度(1か所)と同時に、居住者個人のばく露濃度を測定するため、1週間連続捕集を行った。なお、本章では、屋内濃度はリビングのみで調査を実施した。

6.2.2 測定方法、濃度の算出方法、および健康リスク評価

第5章と同じ方法により実施した。

6.2.3 統計解析

高リスク物質の個人ばく露濃度および住宅屋内濃度について、両年に参加した対象者の 2019 年と 2020 年間の単調増加・単調減少に関する相関を調べるため、スピアマンの順位相関係数を求めた。加えて、両年のデータを比較するため、対応のある 2 群間のノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの符号付順位検定を実施した。また、個人ばく露濃度の推定値と実測値間の関係についても同様の方法により解析を行った。全ての検定において、有意水準は 5% ($p < 0.05$) とした。以上の統計処理は R version 4.0.2⁷²⁾を用いて行った。また、一部のグラフの描画には R の ggplot2 パッケージ⁷³⁾を使用した。

6.3 結果と考察

6.3.1 住宅屋内外の空气中濃度および居住者の個人ばく露濃度

主要化学物質について、屋内外の空气中濃度および居住者の個人ばく露濃度の調査結果の概要を Table. 6-1 に示す。オゾンは屋外濃度が最も高く、他にも一部例外はあるものの、概ね、屋内濃度 > 個人ばく露濃度 > 屋外濃度の傾向があった。子供を対象としたある調査¹⁸⁾では、家屋の屋内濃度は個人ばく露濃度より高く、今回の調査結果と合致している。しかし、多くの調査において、個人ばく露濃度が屋内濃度より高いことが報告されている²⁰⁻²⁴⁾。Ilgen らは、非就業者の個人ばく露濃度は屋内濃度と同程度であるが、就業者については勤務先や車などの影響で屋内濃度より高かったとしている。また、Delgado-Saborit らは、コピー機器や洗剤等の使用、および喫煙など個人の活動によって局所的に VOC 濃度が上昇したせいだとしている⁷⁴⁾。このことから推察すると、今回の調査で個人ばく露濃度が屋内濃度より低いのは、調査対象者の家屋以外でのばく露が少ないか、もしくは上記のような化学物質を発生する活動をあまり行っていないなどの理由が考えられる。ただし、今回の調査においても、パラジクロロベンゼン、ヘキサン、テトラデカン、およびクロロホルムで一部の個人ばく露濃度が屋内濃度を上回る場合があった。Ilgen らまたは Delgado-Saborit らが指摘したようなことが理由として考えられるが、特にヘキサンについては、高濃度ばく露者の職場において使用されており、主に職場でばく露したと推測される。

また、対象者が一部異なっているため単純に比較することはできないが、同じ季節でも 2019 年と 2020 年の結果には違いがあった。Table. 6-1 中の化学物質における、2019 年の個人ばく露濃度（中央値）に対する 2020 年の個人ばく露濃度（中央値）の比は、夏季では、オゾンの 0.4 からアクロレインの 2 まで、冬季では、パラジクロロベンゼンの 0.6 からアクロレインの 4 までの違いが確認された。

さらに、主要な化学物質について、今回の個人ばく露濃度の結果と過去の報告値^{18, 20, 24, 26, 75-78)}の比較を Table. 6-2 に示す。なお、韓国の調査は工業地帯周辺と対照地域の 2 か所で行われたものである。今回の結果は、ホルムアルデヒドではアメリカの結果と同程度であった。アセトアルデヒドは、2019 年の結果については、カナダの調査結果より低く、アメリカの結果と同程度であったが、2020 年には増加し、冬季ではカナダの結果と同程度となった。ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンについては、トルコや韓国の結果に比べてかなり低く、アメリカ、カナダ、およびヨーロッパの結果に比べても同程度かやや低かった。パラジクロロベンゼンについては、2019 年の夏季の結果

はアメリカやカナダの結果よりやや高かったが、それ以外はそれらの国の結果と同程度であった。以上から、これらの物質に関しては、2020年のアセトアルデヒドおよび2019年夏季のパラジクロロベンゼン以外は過去の欧米の結果と同程度か低い値と考えられる。

Table 6-1. Summary of personal exposure concentrations (P), indoor air concentrations (I), and outdoor air concentrations (O) for selected chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

		2019								2020							
		Summer				Winter				Summer				Winter			
		N	Median	Min.	Max.	N	Median	Min.	Max.	N	Median	Min.	Max.	N	Median	Min.	Max.
formaldehyde	P	21	22	8.7	46	20	4.7	1.7	8.5	20	19	5.5	86	20	9.3	4.9	27
	I	21	33	11	71	20	6.7	1.4	20	21	30.8	13	140	19	12	4.7	23
	O	21	3.9	2.1	13	19	0.94	0.42	4.9	22	3.2	1.8	21	18	2.6	1.2	6.8
acetaldehyde	P	21	9.3	2.5	37	20	9.3	3.4	27	20	18	1.3	62	20	21	9.3	54
	I	21	16	2.4	65	20	13	2.2	43	21	21	6.5	120	19	33	9.8	130
	O	21	0.94	0.40	5.3	19	1.4	0.43	8.3	22	2.2	0.29	10	18	4.2	1.7	15
acrolein	P	21	0.16	0.00	0.43	20	0.14	0.04	0.31	20	0.42	0.00	1.8	20	0.41	0.11	1.0
	I	21	0.25	0.00	0.64	20	0.24	0.00	1.4	21	0.65	0.00	3.9	19	0.65	0.10	1.6
	O	21	0.00	0.00	0.16	19	0.00	0.00	0.16	22	0.00	0.00	0.43	18	0.00	0.00	0.23
crotonaldehyde	P	-	-	-	-	-	-	-	-	20	0.00	0.00	2.8	20	0.29	0.00	0.77
	I	-	-	-	-	-	-	-	-	21	0.55	0.00	2.9	19	0.45	0.00	0.81
	O	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0.60	0.00	1.3	18	0.09	0.00	1.1
benzene	P	21	1.1	0.43	3.1	20	1.1	0.76	5.2	21	0.70	0.29	1.5	21	0.83	0.61	2.0
	I	21	1.3	0.50	3.4	20	1.4	0.96	9.7	22	0.90	0.33	2.1	21	1.1	0.78	4.0
	O	21	1.2	0.46	4.4	19	1.2	0.55	2.1	22	0.85	0.36	2.5	20	1.1	0.85	1.6
toluene	P	21	6.2	2.7	19	20	6.9	1.9	44	21	4.3	1.9	10	21	6.1	3.6	14
	I	21	8.2	2.3	21	20	9.2	2.1	99	22	5.5	2.0	18	21	8.1	4.0	33
	O	21	4.1	0.66	11	19	3.3	1.7	16	22	3.4	0.62	7.0	20	5.4	1.9	10
ethylbenzene	P	21	1.5	0.76	5.0	20	1.8	0.32	9.8	21	1.0	0.37	2.8	21	1.7	0.81	25
	I	21	2.0	0.77	7.1	20	2.6	0.53	23	22	1.5	0.57	5.6	21	1.7	1.2	9.3
	O	21	1.0	0.30	3.5	19	0.67	0.29	3.3	22	0.95	0.22	2.4	20	1.1	0.45	2.2
xylene	P	21	2.0	1.0	20	20	2.1	0.66	38	21	1.6	0.53	5.5	21	2.4	1.1	19
	I	21	2.6	0.90	31	20	2.6	0.80	91	22	2.1	0.92	9.4	21	2.7	1.5	30
	O	21	1.1	0.40	14	19	1.1	0.59	6.3	22	1.2	0.32	3.0	20	1.5	0.60	5.7
styrene	P	-	-	-	-	-	-	-	-	21	0.03	0.00	6.4	21	0.07	0.00	7.5
	I	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0.13	0.00	18	21	0.10	0.00	130
	O	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0.00	0.00	0.11	20	0.00	0.00	0.04
<i>p</i> -DCB*	P	21	3.2	0.86	140	20	0.89	0.21	95	21	1.5	0.31	340	21	0.54	0.10	190
	I	21	3.5	0.66	500	20	1.0	0.10	140	22	1.7	0.39	480	21	0.49	0.00	70
	O	21	1.1	0.11	8.8	19	0.37	0.03	3.7	22	0.95	0.25	10	20	0.33	0.01	2.4
hexane	P	21	2.0	0.88	220	20	2.6	1.1	290	21	1.6	0.55	84	21	1.8	0.66	450
	I	21	3.0	0.76	67	20	3.1	0.89	35	22	1.7	0.20	25	21	1.6	0.61	12
	O	21	1.3	0.37	9.2	19	1.6	0.67	8.3	22	1.0	0.19	4.5	20	1.5	0.72	2.4
tetradecane	P	21	5.1	2.0	130	20	2.1	0.15	23	21	4.6	0.54	47	21	2.3	0.36	5.1
	I	21	4.8	0.76	430	20	2.5	0.16	13	22	4.2	0.40	160	21	2.9	0.71	11
	O	21	1.8	0.16	8.6	19	0.59	0.09	5.4	22	0.31	0.00	3.9	20	0.59	0.00	1.8
chloroform	P	-	-	-	-	-	-	-	-	21	0.32	0.13	2.4	21	0.50	0.21	7.1
	I	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0.41	0.18	2.6	21	0.55	0.26	2.3
	O	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0.16	0.00	0.55	20	0.23	0.15	0.85
ozone	P	21	5.0	0.65	14	20	2.1	0.28	5.7	20	2.1	0.26	28	20	2.2	0.34	6.9
	I	21	4.7	0.47	55	20	2.4	0.36	9.0	19	2.8	0.46	15	19	2.5	0.44	11
	O	21	68	2.3	130	19	46	2.0	72	18	21	11	49	18	36	5.4	77
formic acid	P	21	14	8.5	29	20	15	4.6	70	20	14	0.34	36	23	11	4.5	140
	I	21	18	7.9	45	20	33	8.1	150	20	15	0.20	55	22	16	2.9	190
	O	21	10	6.4	23	19	10	4.3	18	20	6.8	0.00	22	22	12	5.3	43
nitrogen dioxide	P	21	9.7	4.6	22	20	43	4.8	320	20	8.1	0.08	36	23	25	1.0	420
	I	21	14	5.3	33	20	94	3.9	360	20	14	0.19	32	22	45	1.8	580
	O	21	13	5.9	27	19	12	4.6	36	20	11	3.1	29	22	18	1.2	65

* *p*-DCB: *p*-dichlorobenzene

Table 6-2. Comparison of personal exposure concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) for selected chemicals between the present study and previous studies.

location	season	year	formaldehyde	acetaldehyde	benzene	toluene	ethylbenzene	<i>p</i> -DCB*	note	reference
Minneapolis/St. Paul, USA	Spring	1999	–	–	3.2	17	2.2	0.4	Median	Sexton et al. (2004) ²⁴⁾
	Summer									
	Fall									
New York, USA	Winter	1999	17	13	3.3	–	1.9	9.7	Median	Sax et al. (2006) ²⁶⁾
	Summer									
Los Angeles, USA	Winter	2000	21	11	4.2	–	3.1	5.3	Median	
	Fall									
Minneapolis, USA	Spring	2000	–	–	1.5	7.7	0.9	1.3	Median	Adgate et al. (2004) ¹⁸⁾
	Winter	2000	–	–	2.1	7.7	1.0	1.0		
Valencia, Spain	Spring	2003-2005	–	–	3.1	11	2.9	–	Median	Llop et al. (2010) ⁷⁵⁾
	Winter									
	Fall									
Sabadell, Spain	Spring	2005-2006	–	–	1.0	13	1.4	–	Median	
	Winter									
	Fall									
Windsor, Canada	Summer	2005	–	40	2.0	–	3.6	0.78	Geometric mean	Khanchi et al. (2015) ⁷⁶⁾
	Winter	2005	–	20	1.7	–	1.8	0.53		
London, etc., UK	Throughout the year	2005-2007	–	–	2.2	20	3.2	–	Mean	Delgado-Saborit et al. (2011) ²⁰⁾
Kocaeli, Turkey	Summer	2006	–	–	8.3	35	9.2	–	Median	Pekey and Arslanbaş (2008) ⁷⁷⁾
	Winter	2006,2007	–	–	9.3	52	15	–		
Seogu district of Daegu, Korea (Exposed area)	Summer	2013	–	–	10	130	18	–	Mean	Shuai et al. (2018) ⁷⁸⁾
	Fall	2013	–	–	3.6	170	2.4	–		
Suseonggu district of Daegu, Korea (Controlled area)	Summer	2013	–	–	6.1	27	10	–	Mean	
	Fall	2013	–	–	2.0	89	2.0	–		
Chiba, Japan	Summer	2019	22	9.3	1.1	6.2	1.5	3.2	Median	This study
	Winter	2019,2020	4.7	9.3	1.1	6.9	1.8	0.89		
	Summer	2020	19	18	0.70	4.3	1.0	1.5		
	Winter	2020,2021	9.3	21	0.83	6.1	1.7	0.54		

* *p*-DCB: *p*-dichlorobenzene

6.3.2 健康リスク評価および家屋屋内の汚染状況

各季節の個人ばく露濃度に基づいて算出したハザード比の箱ひげ図を Fig. 6-1 および Fig. 6-2 に示す。ひげの左端および右端はそれぞれ最小値および最大値を、箱の左端および右端はそれぞれ 25 パーセンタイル値および 75 パーセンタイル値を、箱中の縦線は中央値をそれぞれ表している。ただし、IQR を 75 パーセンタイル値と 25 パーセンタイル値の差としたとき、「(25 パーセンタイル値) - 1.5 × IQR」未満または「(75 パーセンタイル値) + 1.5 × IQR」より大きい値は外れ値としてプロットで示してある。また、化学物質は、(ハザード比) ≥ 1 の割合が高い順に並べてあり、全ての対象者が (ハザード比) < 1 である物質については、ハザード比の中央値が高い順に並べてある。同じ季節でも 2019 年と 2020 年で個人ばく露濃度に違いがあったことから、ハザード比の結果も異なった。両年共通で (ハザード比) ≥ 1 の人が確認された物質は、夏季ではアクロレイン、冬季ではアクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ヘキサン、およびベンゼンである。ただし、単年で (ハザード比) ≥ 1 の人が確認された物質は、他に、夏季でアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド (2020 年のみ測定)、パラジクロロベンゼン、ベンゼンおよびヘキサン、冬季でアセトアルデヒドおよびクロロホルム (2020 年のみ測定) がある。アクロレインについては、第 5 章と同様、濃度は過小評価と考えられるにもかかわらず、両季節におけるリスクは最も高かった。Azuma らは、日本全国の 602 家屋における 49 種の屋内空気中化学物質の実態調査を基に、健康リスク評価を行い、最も高リスクな物質は、アクロレイン、二酸化窒素、ベンゼン、ギ酸および塩化水素と報告している⁶⁰⁾。今回、両年共通で (ハザード比) ≥ 1 の人が確認された物質は、ヘキサンが入っているものの、概ね Azuma らの報告と一致している。なお、ヘキサンについては、本調査においても、屋内濃度測定だけでは高リスク物質と判断できなかったため、このことについても個人ばく露濃度測定により人への健康リスクを正確に把握した意義は大きいと考えられる。

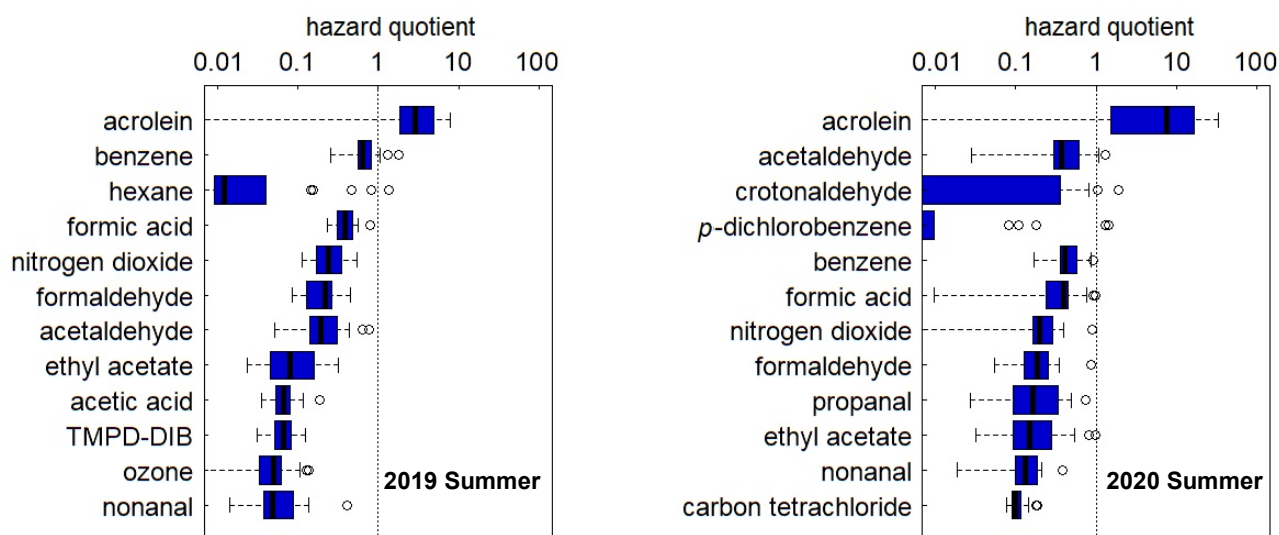


Fig. 6-1. Distributions of hazard quotients for 12 chemicals with the highest values in summer. Left and right panels show the data in 2019 and 2020, respectively.

*TMPD-DIB: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

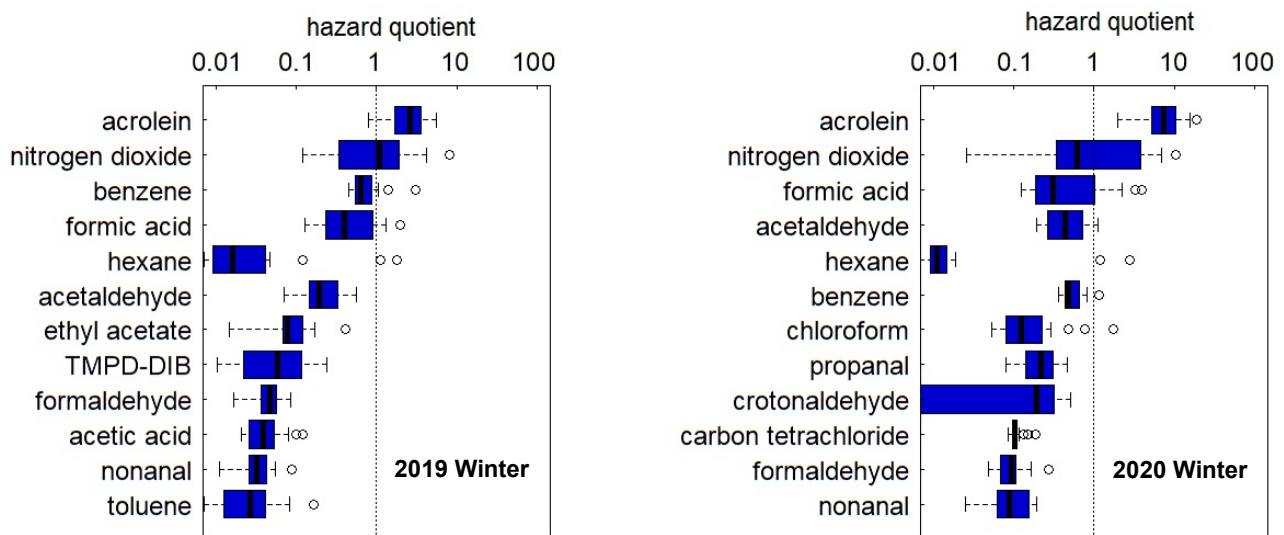


Fig. 6-2. Distributions of hazard quotients for 12 chemicals with the highest values in winter. Left and right panels show the data in 2019 and 2020, respectively.

本調査で高リスクであった物質について、家屋屋内の汚染状況を確認するため、屋外濃度 (O) に対する屋内濃度 (I) の比 (Ratio of indoor to outdoor concentration, I/O 比) を求めた (Fig. 6-3)。なお、アクロレインについては、屋外濃度が非常に低く、ほとんどの検体で検出されなかったため除いてある。I/O 比が 1 より大きいと屋内に発生源があると考えられ、逆に屋内に発生源がなければ 1 に近くなると考えられる。Geiss らは、特に I/O 比が 2 より大きい物質に注目すべきとしている⁷⁹⁾。Fig. 6-3 に示すとおり、2019 年と 2020 年で概ね同様の傾向があり、どちらかの年で I/O 比の中央値が 2 を超過した物質は、夏季でアセトアルデヒドおよびパラジクロロベンゼン、冬季で、アセトアルデヒド、クロロホルム、ギ酸、および二酸化窒素であった。これらは屋内に発生源があると考えられ、第 5 章で考察したように、それぞれの発生源は、アセトアルデヒドは木材や酢酸ビニルモノマー、パラジクロロベンゼンは防虫剤、クロロホルムは水道水、ギ酸および二酸化窒素は燃焼系暖房などが考えられる。特に、今回の調査においても、燃焼系暖房を使用した家屋でギ酸および二酸化窒素の屋内濃度が高かった。また、アセトアルデヒドは木材等が発生源のため、多くの家屋で両季節を通じて I/O 比が高い結果になったと推察される。なお、ほとんどの家屋の屋外で検出されなかったアクロレインについては、I/O 比が求められなかったものの、屋内においては両季節で検出されていることから、やはり屋内に発生源があると考えられる。発生源については、第 5 章で示したように調理加熱や燃焼等が考えられる。一方、ベンゼンおよびヘキサンは両季節を通じて、I/O 比の中央値が 2 以下であったため、多くの家屋で屋内に主要な発生源はないと考えられる。ただし、ベンゼンについては、冬季に分布がやや広がり、一部 I/O 比が高い家屋も見られることから、燃焼系暖房による影響も推測される。

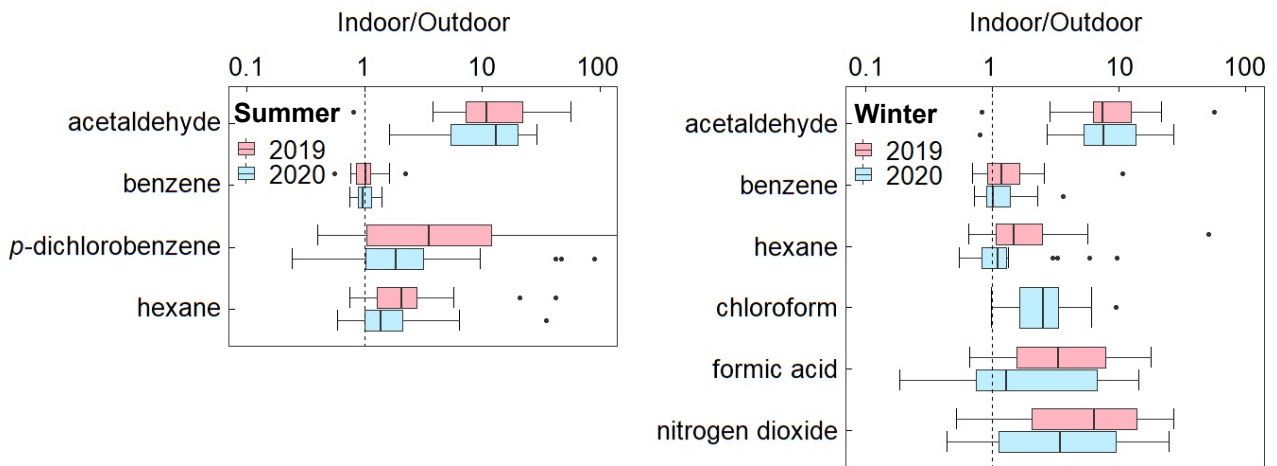


Fig. 6-3. Distributions of I/O ratio for high risk chemicals in each season. Left and right panels show the data in summer and winter, respectively.

6.3.3 個人ばく露濃度および住宅屋内濃度の経年変化

高リスク物質の個人ばく露濃度および住宅屋内濃度について、同じ季節における 2019 年および 2020 年のデータを比較するため、どちらの調査にも参加した対象者のデータを Fig. 6-4 (夏季) および Fig. 6-5 (冬季) に示した。また、各物質の 2019 年から 2020 年にかけての濃度の増加量 (中央値, 最小値, 最大値) を Table 6-3 に示す。Fig. 6-4 および Fig. 6-5 中の r_s は、両年のデータ間の単調増加・単調減少に関する相関を調べるために算出したスピアマンの順位相関係数である。また、Table 6-3 中の p 値は、2019 年と 2020 年の濃度について、対応のある 2 群間のノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの符号付順位検定を実施した結果である。なお、夏季のヘキサンについては、高濃度の参加者が 2019 年のみの参加のため含まれておらず、除外した。

夏季の濃度に関しては、パラジクロロベンゼンの屋内濃度 ($r_s=0.84$) 以外は、2019 年および 2020 年のデータ間で強い相関が見られなかった。夏季は換気率が高く、通常自然換気だと換気量が容易に変動することが想定されるため、両データ間の弱い相関につながっていると推測される。2019 年から 2020 年の濃度変化については、Fig. 6-4 および Table 6-3 で示すように、夏季では、個人ばく露濃度および屋内濃度において、アクロレインで増加傾向、ベンゼンおよびパラジクロロベンゼンで減少傾向が確認された。ベンゼンについては屋外の影響が強く、ここでは示していないが屋外濃度も減少傾向であったため、それが屋内および個人ばく露濃度に影響を与えたと考えられる。アクロレインおよびパラジクロロベンゼンについては屋内濃度の変化が個人ばく露濃度の変化につながったと推測される。パラジクロロベンゼンの屋内濃度が減少傾向であったのは、2020 年に COVID19 感染防止のために換気が奨励され、多くの家屋で換気量が増えたことも一因として考えられるが、アクロレインが増加傾向であった原因は不明である。また、各個人の個人ばく露濃度の変化量を見ると、それぞれ最大値で、アセトアルデヒドは RfC 値の 1.1 倍の増加、アクロレインは RfC 値の 33 倍の増加、ベンゼンは RfC 値の 0.71 倍の減少、パラジクロロベンゼンは RfC 値の 1.2 倍の増加が確認された。

また、冬季の濃度に関しては、アクロレインおよびヘキサンの個人ばく露濃度と屋内濃度、ギ酸の屋内濃度以外は $r_s > 0.6$ で、夏季と比べると強い相関が見られた物質が多かった。冬季は換気率が低く、屋内については一定の条件に保たれることが想定されることから、強い相関につながってい

ると推測される。2019年から2020年の濃度変化については、Fig. 6-5およびTable 6-3で示すように、冬季では、個人ばく露濃度および屋内濃度において、アセトアルデヒドおよびアクロレインで増加傾向、ベンゼンで減少傾向が確認された。ベンゼンについては、夏季と同様に、屋外濃度の変化の影響を屋内および個人ばく露濃度が受けていると推測される。アセトアルデヒドおよびアクロレインについては、屋内濃度の増加が個人ばく露濃度の増加につながったと推測されるが、増加の原因については不明である。また、各個人の個人ばく露濃度の変化量を見ると、それぞれ最大値で、アセトアルデヒドはRfC値の0.83倍の増加、アクロレインはRfC値の15倍の増加、ベンゼンはRfC値の0.54倍の減少、ヘキサンはRfC値の2.7倍の増加、ギ酸はRfC値の2.6倍の増加、二酸化窒素はRfC値の8.5倍の増加が確認された。以上より、どちらの季節においても、個人によってはリスク評価結果が測定年によって大きく変わる結果となった。

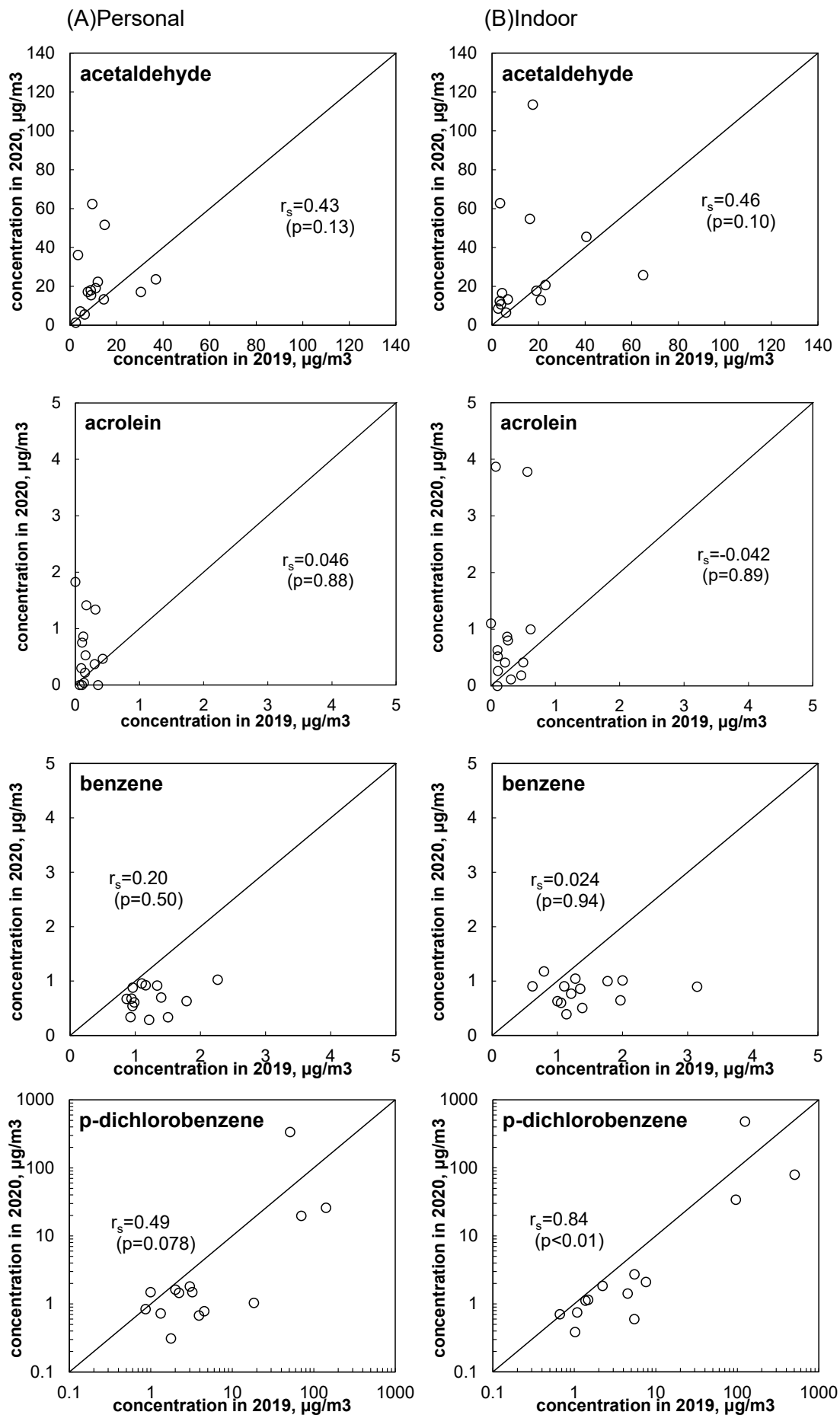
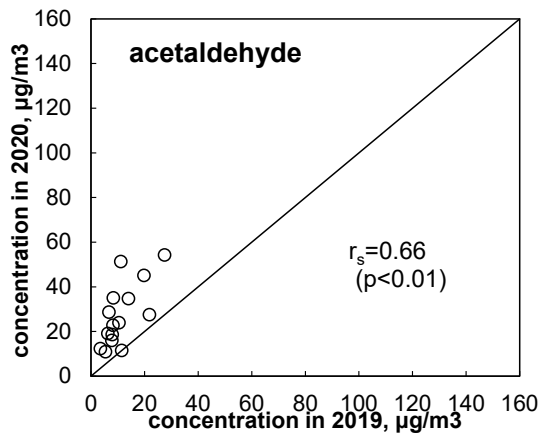


Fig. 6-4. Comparison of the concentrations measured in summer of 2019 and 2020 for (A)personal air (left panels) and (B)indoor air (right panels) (n=14).

(A) Personal



(B) Indoor

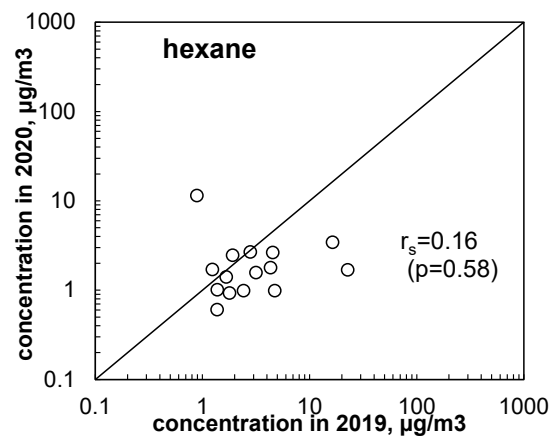
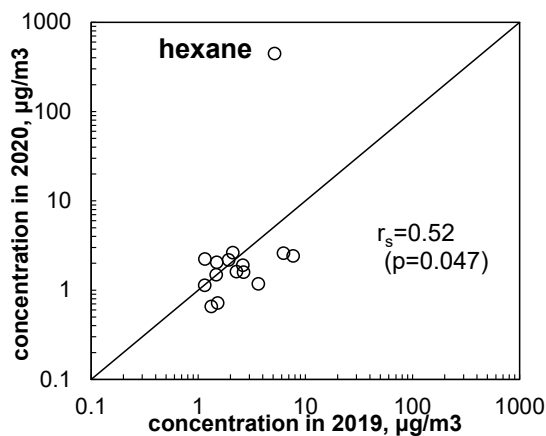
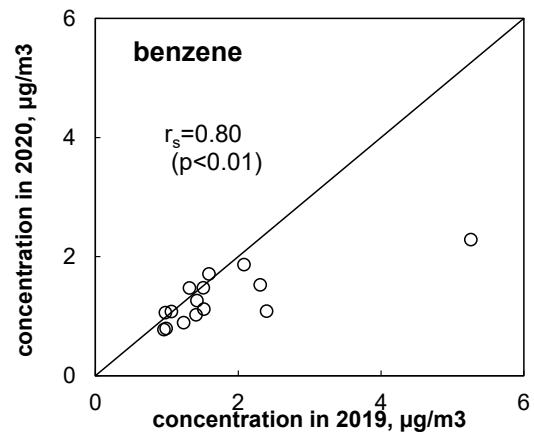
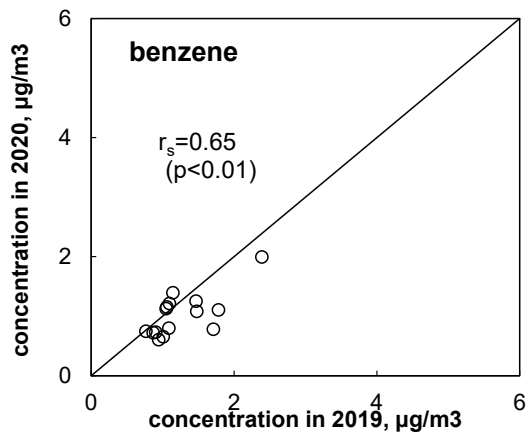
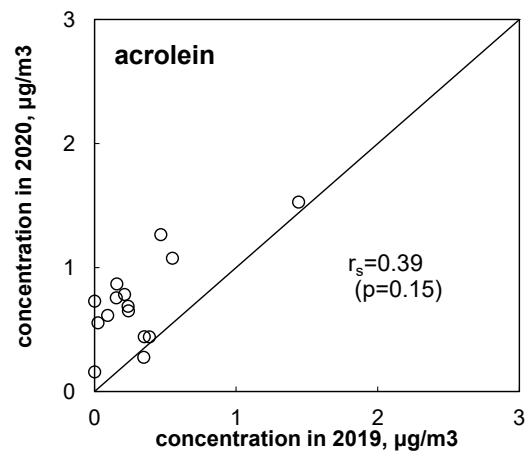
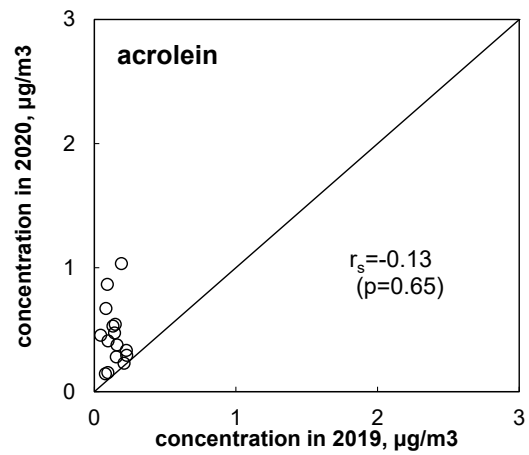
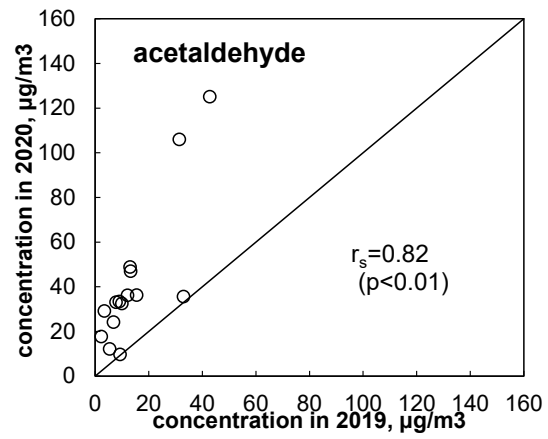


Fig. 6-5a. Comparison of the concentrations measured in winter of 2019 and 2020 for (A)personal air (left panels) and (B)indoor air (right panels) (n=15).

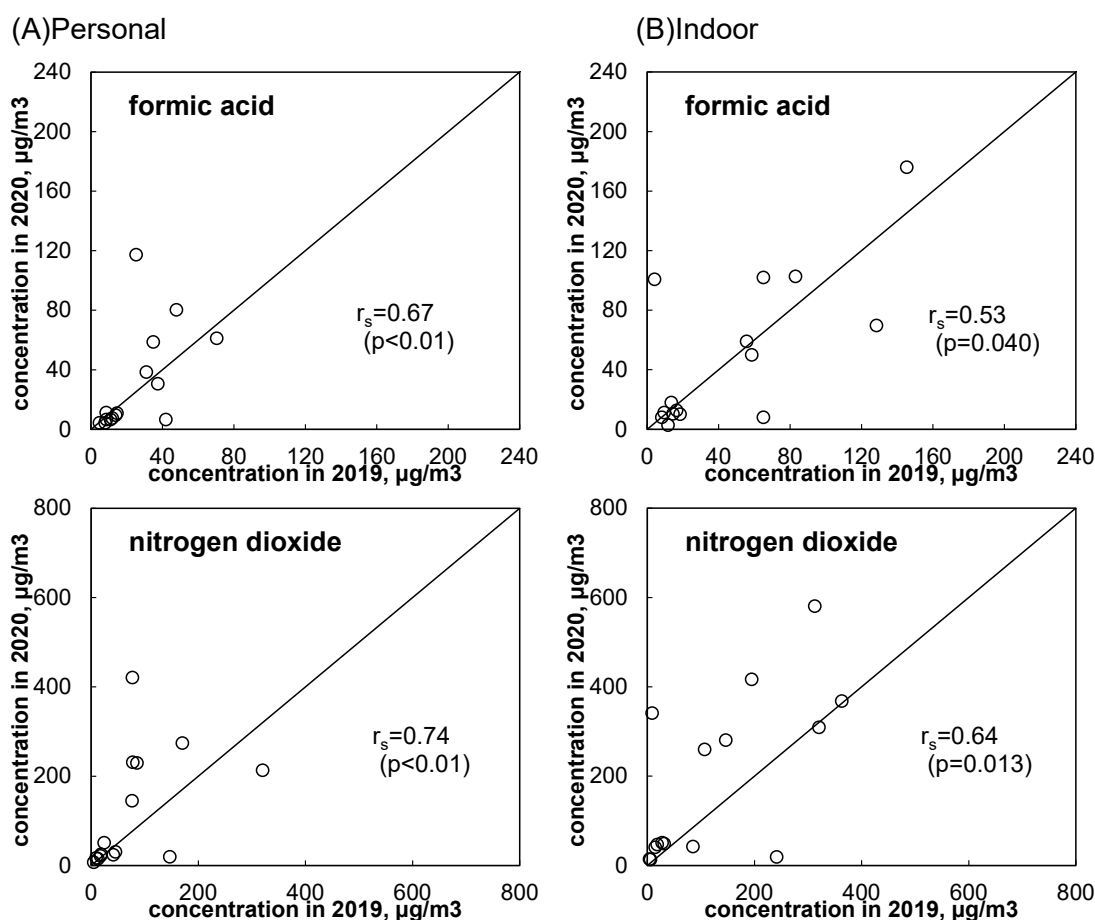


Fig. 6-5b. Comparison of the concentrations measured in winter of 2019 and 2020 (continued).

Table 6-3. Increase of the personal and indoor concentrations from 2019 to 2020 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

compound	Personal				Indoor				RfC
	Median	Min.	Max.	p	Median	Min.	Max.	p	
Summer									
acetaldehyde	7.3	-13	53	0.12	6.3	-39	96	0.091	48
acrolein	0.14	-0.35	1.8	<0.05	0.40	-0.28	3.8	<0.05	0.055
benzene	-0.42	-1.2	-0.08	<0.01	-0.47	-2.3	3.8	<0.01	1.7
<i>p</i> -DCB*	-1.3	-110	280	<0.05	-0.81	-420	360	<0.05	240
Winter									
acetaldehyde	14	0.18	40	<0.01	24	0.54	83	<0.01	48
acrolein	0.31	0.02	0.84	<0.01	0.52	-0.07	0.8	<0.01	0.055
benzene	-0.21	-0.92	0.25	<0.05	-0.19	-3.0	0.16	<0.01	1.7
hexane	-0.64	-5.2	440	0.28	-0.85	-21	11	<0.05	162
formic acid	-3.3	-35	92	0.72	0.11	-58	97	0.98	36
nitrogen dioxide	7.3	-130	340	0.19	24	-220	330	<0.05	40

**p*-DCB: *p*-dichlorobenzene

6.3.4 屋内外濃度および在宅時間を用いた個人ばく露濃度の推定

5章同様、屋内濃度、屋外濃度、および在宅時間割合を用いて、(5-3)式により大まかに個人ばく露濃度 C_p ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の推定値を求めた。なお、本章では屋内濃度はリビングのみで調査を実施したため、その濃度を C_I とした。Fig. 6-6 および Fig. 6-7 に、それぞれ夏季と冬季における高リスク物

質の実測値と推定値の比較結果を示す。本比較においてもスピアマンの順位相関係数 (r_s) を算出した。また、各物質の個人ばく露濃度について、推定値から実測値を引いた値（中央値、最小値、最大値）を Table 6-4 に示す。ここでも、推定値と実測値について、ウィルコクソンの符号付順位検定を実施した結果を p 値で示してある。

夏季においては、 r_s の値で比較すると、2020 年のヘキサン以外は実測値と推定値間で相関があり、大小関係は概ね実測値と推定値で合致していると考えられる。また、Fig. 6-6 および Table 6-4 で示すように、両年ともに推定値と実測値で有意な差があったのはベンゼンのみであり、推定値が実測値より若干上回る傾向があった。一方、各個人の推定値と実測値の差を見ると、両年合わせた最大値で、アセトアルデヒドは RfC 値の 0.83 倍、アクロレインは RfC 値の 36 倍、ベンゼンは RfC 値の 0.52 倍、パラジクロロベンゼンは RfC 値の 1.0 倍、ヘキサンは RfC 値の 1.1 倍の差がそれぞれ確認された。これらの差が生じる原因については多くの可能性があるが、まず考えられるのが、屋内および屋外以外（例えば職場など）のばく露である。ヘキサンについては、高濃度であった人の職場で溶剤として使用されており、これにあたりと考えられる。他には、第 5 章で示したように屋内濃度が発生源の周辺で高くなるなど、同一住宅においても場所による濃度差が生じていることも考えられる。測定場所の濃度と、対象者が長い時間を過ごす場所の濃度が大きく異なると、個人ばく露濃度の推定値と実測値が乖離してしまうことになる。ただし、本章の調査においては、屋内濃度は 1 か所のみでしか測定していないことから、その実態については不明である。

冬季においても、 r_s の値で比較すると、ヘキサン（2020 年）、クロロホルム、およびアクロレイン以外は $r_s > 0.6$ と相関があった。また、Fig. 6-7 および Table 6-4 で示すように、両年ともに推定値と実測値で有意な差があったのはベンゼンおよびギ酸であり、推定値が実測値より若干上回る傾向があった。ここでも各個人の推定値と実測値の差を見ると、両年合わせた最大値で、アセトアルデヒドは RfC 値の 0.96 倍、アクロレインは RfC 値の 16 倍、ベンゼンは RfC 値の 1.4 倍、ヘキサンは RfC 値の 2.8 倍、クロロホルムは RfC 値の 1.7 倍、ギ酸は RfC 値の 2.0 倍、二酸化窒素は RfC 値の 4.8 倍の差がそれぞれ確認された。これらの差が生じる原因については前述のようなことが考えられるが、特に燃焼系暖房など特定の発生源から発生する物質については、住宅内の場所による濃度差が生じていると推測される。以上より、屋内濃度、屋外濃度、および在宅時間による個人ばく露濃度の推定値を用いた場合、個人によってはリスク評価結果が実測値と大きく異なる場合があった。

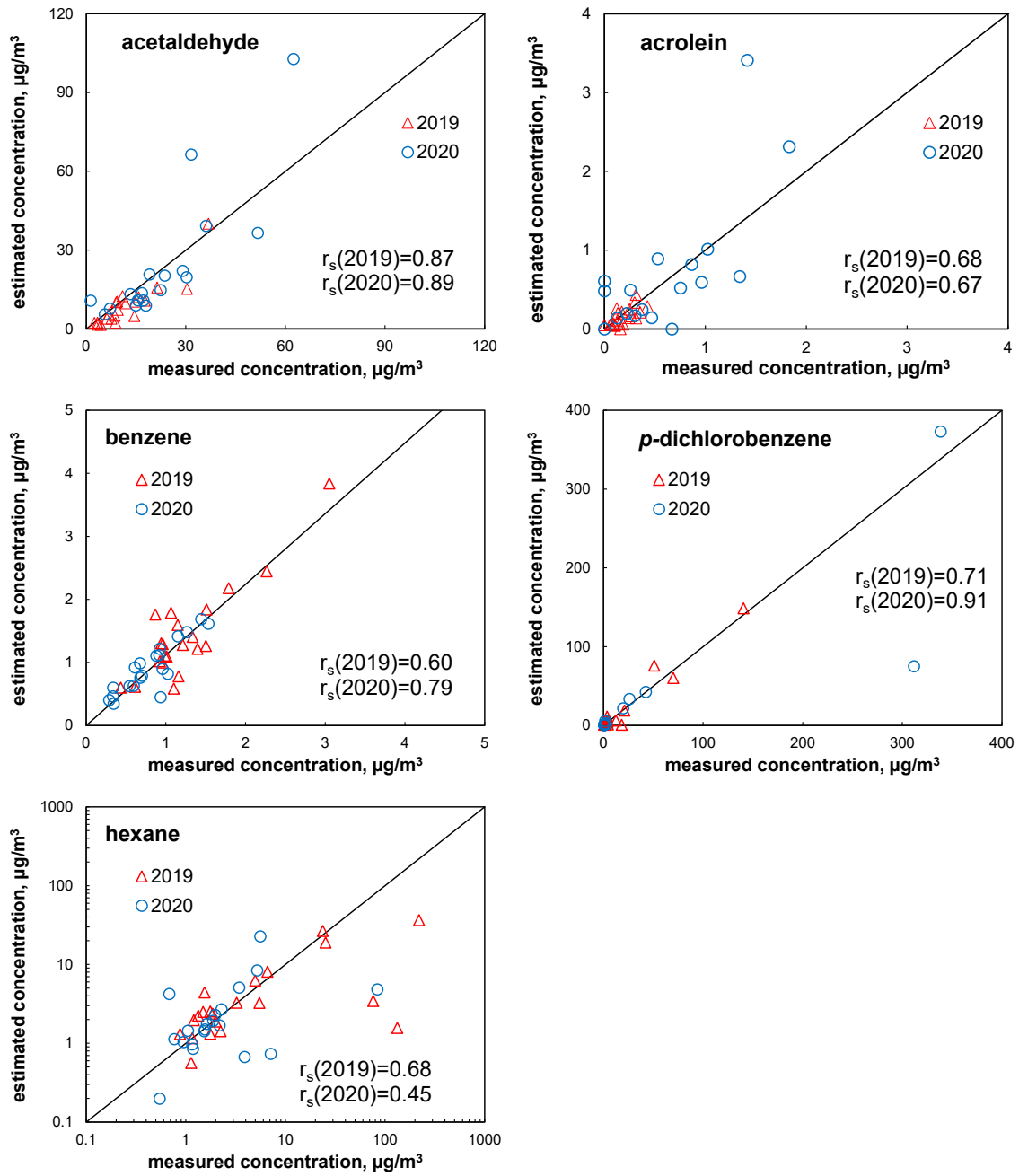


Fig. 6-6. Comparison of measured and estimated personal exposure concentrations in summer.

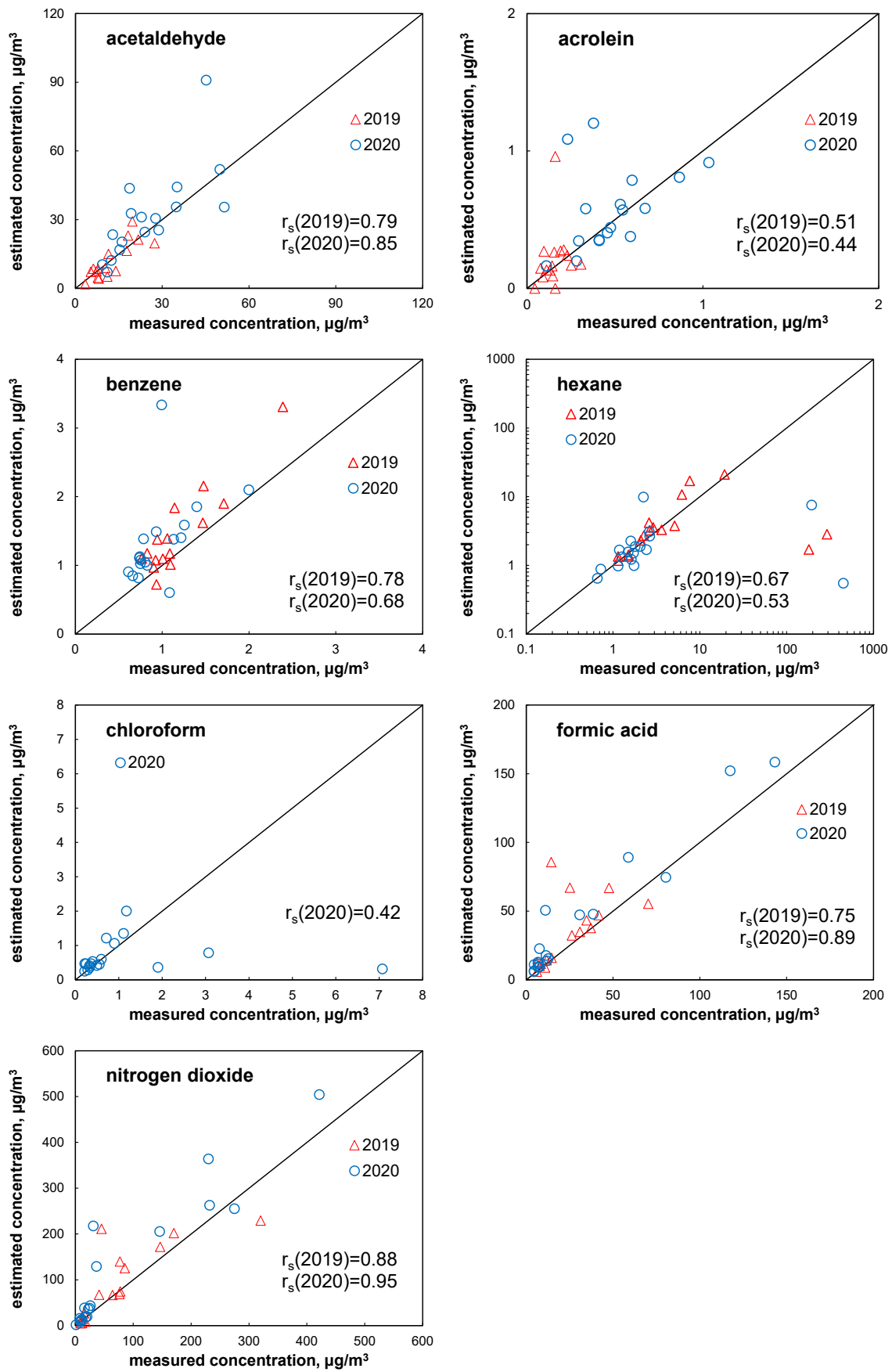


Fig. 6-7. Comparison of measured and estimated personal exposure concentrations in winter.

Table 6-4. Difference between the estimated and measured personal concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

compound	Estimated – Measured (2019)				Estimated – Measured (2020)				RfC
	Median	Min.	Max.	p	Median	Min.	Max.	p	
Summer									
acetaldehyde	-2.4	-15	3.2	<0.01	-3.3	-15	40	0.30	48
acrolein	-0.03	-0.17	0.14	0.082	-0.02	-0.67	2.0	0.98	0.055
benzene	0.12	-0.52	0.89	<0.05	0.12	-0.48	0.31	<0.01	1.7
p-DCB*	0.08	-18	25	0.84	0.01	-240	34	0.39	240
hexane	0.02	-180	2.9	0.92	0.06	-79	17	0.76	162
Winter									
acetaldehyde	-0.93	-7.8	9.5	0.60	2.0	-16	46	<0.05	48
acrolein	0.02	-0.16	0.80	0.46	-0.03	-0.21	0.86	0.85	0.055
benzene	0.26	-0.21	1.1	<0.01	0.29	-0.48	2.3	<0.01	1.7
hexane	0.21	-290	9.3	0.43	0.00	-450	7.7	0.58	162
chloroform	-	-	-	-	0.06	-6.8	0.83	0.35	4
formic acid	3.5	-15	71	<0.01	6.0	-5.8	40	<0.01	36
nitrogen dioxide	4.3	-91	170	0.21	13	-19	190	<0.01	40

*p-DCB: p-dichlorobenzene

6.4 第6章のまとめ

一般住宅を対象に、67種の化学物質について、2019年および2020年の夏と冬で居住者の個人ばく露濃度、住宅屋内濃度、および屋外濃度測定を行い、以下のことを明らかにした。第一に、オゾンについては例外であるものの、概ね、屋内濃度>個人ばく露濃度>屋外濃度の傾向があった。ただし、パラジクロロベンゼン、ヘキサン、テトラデカン、およびクロロホルムで一部の個人ばく露濃度が屋内濃度を上回る場合があった。第二に、個人ばく露濃度から求めたハザード比により健康リスク評価を行ったところ、最も高リスクなのは、夏季ではアクロレイン、冬季ではアクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ヘキサン、およびベンゼンであることがわかった。特に、アクロレインについては、第5章と同様、両季節において最もリスクが高かった。また、これらの高リスク物質について、I/O比により屋内発生源の影響の大きさについても考察した。第三に、両年の調査に参加した対象者のデータを基に、同じ季節における2019年および2020年のデータを比較したところ、夏季のパラジクロロベンゼンのように、全体として濃度変化傾向がある物質も存在した。また、各個人のデータを見ると、同じ季節でも測定年によって参照濃度以上の変動がある場合があることが確認された。第四に、屋内濃度、屋外濃度、および在宅時間を用いて個人ばく露濃度の推定値を求め、実測値と比較を行ったところ、多くの物質で強い相関があった。ただし、各個人のデータを見ると、やはり参照濃度以上の差がある場合があることが確認された。

以上のように、個人ばく露濃度測定の結果に基づき健康リスク評価を実施し、高リスク物質を明らかにした。特に、ヘキサンのように家屋の屋内濃度測定だけでは認識できなかった物質についても、高リスク物質として認識することができた。屋内濃度、屋外濃度、および在宅時間を用いて個人ばく露濃度の推定値を算出したが、やはり実測値との差が大きい場合があり、正確なリスク評価のためには、直接個人ばく露濃度を測定する必要がある。ただ、個人ばく露濃度は測定年によって大きく変動する場合があることも明らかとなった。健康リスク評価は、一般的に長期ばく露を仮定

して行われるため、このような変動があるとすると、ある年の調査結果を基に推測したリスクと実際
のリスクとは大きな違いが生じる可能性がある。調査時期による濃度変動とその原因究明につ
いて、更なる詳細な調査が必要であると考え。

7. 総括

本研究では、空気中のカルボニル化合物を捕集する際の問題点を克服するため、新規捕集法を開発した。また、それらの手法等を用い、様々な化学物質について個人ばく露濃度および屋内空気中濃度の実態を明らかにした。併せて、測定した個人ばく露濃度に基づき、正確な健康リスク評価を実施した。本章では、各章における内容を概説して総括とする。

第1章では、室内空気中化学物質の人への影響およびその対策、また、個人ばく露濃度の既往の調査および残された課題について概説した。加えて、空気中カルボニル化合物の測定方法である2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) カートリッジ法について、オゾンスクラバーおよび α,β 不飽和アルデヒド類の測定に問題が残されていることについて述べた。これらを踏まえ、本研究では、DNPH カートリッジ法について新規捕集法の開発を行うこと、そして、それらの手法を用いてアクロレインを含めた幅広い化学物質について個人ばく露濃度および屋内空気中濃度の実態を明らかにし、個人ばく露濃度に基づき健康リスクを正確に把握することを目的とした。

第2章では、本論文で使用した分析機器、試薬について述べた。また、第5章および第6章の個人ばく露濃度実態調査に使用した拡散サンプラーについて、構造、原理、作製方法および分析方法について概説した。

第3章では、空気中カルボニル化合物を測定する際の新たなオゾンスクラバーとして、ヒドロキノン (HQ) を利用するスクラバーを開発した。*trans*-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン (BPE) スクラバーを用いた場合には、オゾンと BPE の反応生成物であるピリジン-2-アルデヒド (PA) の誘導体のピークがアセトアルデヒドの誘導体のピークに一部重なってしまい、高濃度のオゾン下では分析結果に影響を及ぼす可能性があるが、本スクラバーではそのようなことは起こらず、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定に干渉しない。HQ を含侵させる担体として、フリッツおよびグラスファイバーフィルターの検討を行ったところ、フリッツを用いた場合は湿度等の気象条件の影響を受けやすかったが、グラスファイバーフィルターを利用したヒドロキノンフィルター (HQF) は、HQ 量が 0.99 mg の場合、広範囲の相対湿度下 (8~95%) においてオゾン除去効率が 95%以上であり、より安定性の高いスクラバーであることがわかった。さらに、HQF を用いて実大気試料の測定を行ったところ、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定結果は既存の BPE/DNPH を用いた場合と同等であった。HQF は、KI を利用した従来のスクラバーと比較し、小さく軽量で、圧力損失が小さく、市販の DNPH に簡単に取り付けられる優れたスクラバーである。HQF はアクティブサンプラー用であるため、本論文の実態調査では使用していないが、屋外濃度の測定や、ポータブルポンプを用いた個人ばく露濃度測定に活用することができる。

第4章では、塩基性物質である BPE またはトリエタノールアミン (TEA) を DNPH に加えた、アクロレイン捕集用サンプラーの検討を行った。通常の DNPH カートリッジでは、捕集後のアクロレイン誘導体量は、付加反応により 5 時間後には捕集直後の 47%にまで減少したが、DNPH カートリッジに塩基性物質を加えることで、その付加反応を抑制することが可能であることがわかった。ただし、塩基性が強すぎるとアクロレインの誘導体化も抑制される。今回の実験では、BPE 7%、

H₃PO₄ 1.2%が最適な条件であり、捕集 5 時間後のアクロレイン誘導体量は、捕集直後の 89%残存した。なお、アクロレイン誘導体の分解抑制は、塩基性以外の要因も関わっているため、更なる改善の余地がある。本論文においては、分解抑制効果が最も高かった、BPE 7%、H₃PO₄ 1.2%の BPE/DNPH 拡散サンプラーも活用して実態調査を実施し、アクロレイン濃度の測定も実施した。ただし、本章の結果より、アクロレインの測定濃度は過小評価と考えられる。

第 5 章では、前章で検討した方法も活用し、アクロレインを含めた様々な化学物質について、集合住宅の一戸における 9 か所の屋内空気中濃度および居住者の個人ばく露濃度の調査を実施し、以下のことを明らかにした。第一に、化学物質によっては、同一家屋内においても空気中濃度および居住者の個人ばく露濃度が大きく異なる場合があることがわかった。第二に、居住者の個人ばく露濃度から求めたハザード比により健康リスク評価を行ったところ、最も高リスクなのは、夏季では、アクロレイン、アセトアルデヒドおよびパラジクロロベンゼン、冬季では、アクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ベンゼンおよびパラジクロロベンゼンであることが分かった。特に、アクロレインについては両季節において最も高リスクであった。第三に、この家屋内の空気質が大きく二分されており、個人ばく露濃度は各個人が長く滞在する場所の空気質の影響を強く受けたことが分かった。特に寝室の空気質の影響が大きいと推測される。また、サンプリング期間中の寝室濃度、屋外濃度、および在宅時間割合を用いて、高リスク物質について個人ばく露濃度の推定値を求めたところ、実測値と概ね一致したが、一部は実測値と異なる場合があった。以上から、住宅屋内濃度を用いて個人ばく露濃度を推定することは難しいことが明らかとなった。

第 6 章では、個人ばく露濃度および住宅屋内濃度の実態を明らかにするため、各季節一般住宅約 20 戸を対象に調査を行った。2019 年および 2020 年の夏と冬で居住者の個人ばく露濃度、住宅屋内濃度、および屋外濃度の測定を実施し、以下のことを明らかにした。第一に、一部例外はあるものの、概ね、屋内濃度 > 個人ばく露濃度 > 屋外濃度の傾向があることがわかった。第二に、個人ばく露濃度から求めたハザード比により健康リスク評価を行ったところ、最も高リスクなのは、夏季ではアクロレイン、冬季ではアクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ヘキサン、およびベンゼンであることが分かった。特に、アクロレインについては、第 5 章と同様、両季節において最も高リスクであった。第三に、両年の調査に参加した対象者のデータを基に、同じ季節における 2019 年および 2020 年のデータを比較したところ、夏季のパラジクロロベンゼンのように、全体として明らかに濃度変化傾向がある物質も存在した。また、各個人のデータを見ると、同じ季節でも測定年によって大きく濃度が異なる場合があることもわかった。第四に、屋内濃度、屋外濃度、および在宅時間を用いて個人ばく露濃度の推定値を求め、実測値と比較を行ったところ、多くの物質で強い相関があることがわかった。ただし、各個人のデータを見ると、やはり推定値と実測値間で大きな差がある場合もあった。

以上、これまで不明であった、アクロレインを含めた幅広い化学物質についての健康リスクの実態を明らかにするため、カルボニル化合物の新規捕集法を開発し、それらの手法も活用して個人ばく露濃度調査を行い、その結果に基づく健康リスク評価を実施した。その結果、高リスク物質は、夏季ではアクロレイン、冬季ではアクロレイン、二酸化窒素、ギ酸、ヘキサン、およびベンゼンで

あることが分かった。特に、これまで正確な調査が行われてこなかったアクロレインが通年で最も高リスクであることを明らかにした。

本研究のリスク評価において、住宅屋内に主要な発生源がないヘキサンのような物質は、家屋の屋内濃度測定だけでは高リスク物質として認識することはできなかったが、個人ばく露濃度を測定することで認識することができた。また、住宅屋内に発生源がある場合においても、本研究の結果より、住宅内の場所による大きな濃度分布があるため、1か所の屋内濃度だけでは、居住者の個人ばく露濃度を正確に推定し得ないことが明らかとなった。以上の点を踏まえると、正確に健康リスクを評価するためには、屋内濃度ではなく個人ばく露濃度に基づいてリスク評価が実施される必要がある。ただし、測定年によって個人ばく露濃度に大きな違いが生じる場合があるため、ある年の調査結果を基に推測したリスクと実際のリスクとでは大きな乖離がある可能性がある。このため、継続した個人ばく露濃度調査が極めて重要であることが示された。

略記

AA-D	Acetaldehyde-dinitrophenylhydrazone Derivative ; アセトアルデヒド-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienist ; アメリカ合衆国産業衛生専門家会議
ACR	Acrolein ; アクロレイン
ACR-D	Acrolein-dinitrophenylhydrazone Derivative ; アクロレイン-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体
AD	Adduct 付加物
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry ; 有害物質・疾病登録局
BPE	<i>trans</i> -1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene ; <i>trans</i> -1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン
BQ	Benzoquinone ; ベンゾキノン
BQ-D	Benzoquinone-dinitrophenylhydrazone Derivative ; ベンゾキノン-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazine ; 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン
DSD	Diffusive Sampling Device ; 拡散サンプリングデバイス
ECB	European Chemicals Bureau ; 欧州化学品局
FA-D	Formaldehyde-dinitrophenylhydrazone Derivative ; ホルムアルデヒド-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体
GC/MS	Gas Chromatography Mass Spectrometry ; ガスクロマトグラフィー質量分析法
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography ; 高速液体クロマトグラフィー
HQ	Hydroquinone ; ハイドロキノン
HQF	Hydroquinone Filter ; ハイドロキノンフィルター
I/O	Ratio of indoor to outdoor concentration ; 屋外濃度に対する屋内濃度比
IARC	International Agency for Research on Cancer ; 国際がん研究機関
IC	Ion Chromatography ; イオンクロマトグラフィー
IRK	Innenraumlufthygiene-Kommission ; 室内空気衛生委員会
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level ; 最小毒性量
LOEL	Lowest Observed Effect Level ; 最小影響量
ME	Ministry of the Environment ; 環境省
MHLW	Ministry of Health, Labor and Welfare ; 厚生労働省
NOAEL	No Observed Adverse Effect level ; 無毒性量
NOEL	No Observed Effect level ; 無影響量
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development ; 経済協力開発機構
OSHA	Occupational Safety and Health Administration ; 労働安全衛生庁
PA	Pyridine-2-aldehyde ; ピリジン-2-アルデヒド
PA-D	Pyridine-2-aldehyde-dinitrophenylhydrazone Derivative ; ピリジン-2-アルデヒド-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体

PSP	Porous Sintered Polyethylene ; 多孔質焼結ポリエチレン
RfC	Reference Concentration ; 吸入参照濃度
TEA	Triethanolamine ; トリエタノールアミン
TMPD-DIB	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate ; 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート (別名 : TXIB)
TMPD-MIB	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate ; 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート (別名 : テキサノール)
USEPA	United States Environmental Protection Agency ; アメリカ環境保護庁
VOC	Volatile Organic Compound ; 揮発性有機化合物
WHO	World Health Organization ; 世界保健機関
WHO Europe	World Health Organization Regional Office for Europe ; 世界保健機関欧州事務局
<i>p</i> -DCB	<i>p</i> -Dichlorobenzene ; <i>p</i> -ジクロロベンゼン

使用記号

Σv	diffusion volume	[cm ³]
A	多孔質の面積	[cm ²]
C	化学物質の濃度	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
C_{mol}	化学物質のモル濃度	[mol/cm ³]
D	気体の拡散係数	[cm ² /s]
IH	在宅時間	[s]
K	流体の浸透率	[darcy]
L	多孔質の長さ	[cm]
M	分子量	[g/mol]
N	気体のフラックス	[mol/(cm ² ·s)]
OH	外出時間	[s]
P	圧力	[atm]
Q	体積流量	[mL/s]
R	サンプリングレート	[mL/min]
RfC	吸入参照濃度	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
T	絶対温度	[K]
W	捕集重量	[μg]
Z	気体の質量密度	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
r	ピアソンの積率相関係数	[-]
r_s	スピアマンの順位相関係数	[-]
t	捕集時間	[s]
μ	粘度	[cP]

下付き文字

ホルムアルデヒド	f
目的物質	d
個人ばく露	P
屋内	I
屋外	O

参考文献

1. 環境省, PRTR データを読み解くための市民ガイドブック. 2021.
2. Leech, J. A.; Nelson, W. C.; Burnett, R. T.; Aaron, S.; Raizenne, M. E., It's about time: A comparison of Canadian and American time-activity patterns. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* **2002**, *12* (6), 427-432.
3. Quackenboss, J. J.; Spengler, J. D.; Kanarek, M. S.; Letz, R.; Duffy, C. P., Personal exposure to nitrogen dioxide: relationship to indoor/outdoor air quality and activity patterns. *Environmental Science & Technology* **1986**, *20* (8), 775-783.
4. 岸玲子, 吉野博, 湊屋街子, 荒木敦子, アイツバマイゆふ, 西條泰明, 東賢一, 河合俊夫, 大和浩, 大澤元毅, 柴田英治, 田中正敏, 増地あゆみ, 科学的根拠に基づくシックハウス症候群に関する相談マニュアル (改訂新版) . 厚生労働省ホームページ, 2017.
5. 厚生労働省, 室内空気質健康影響研究会報告書: ~シックハウス症候群に関する医学的知見の整理~. 2004.
6. World Health Organization. Regional Office for Europe, *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*. World Health Organization. Regional Office for Europe: Copenhagen, 2010.
7. World Health, O., *WHO guidelines for indoor air quality: household fuel combustion*. World Health Organization: Geneva, 2014.
8. Azuma, K.; Jinno, H.; Tanaka-Kagawa, T.; Sakai, S., Risk assessment concepts and approaches for indoor air chemicals in Japan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2020**, *225*, 113470.
9. Weschler, C. J., Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*(1), 153-169.
10. Yoshino, H.; Amano, K.; Matsumoto, M.; Netsu, K.; Ikeda, K.; Nozaki, A.; Kakuta, K.; Hojo, S.; Ishikawa, S., Long-Term Field Survey of Indoor Air Quality and Health Hazards in Sick House. *Journal of Asian Architecture and Building Engineering* **2004**, *3*(2), 297-303.
11. J.S. Park, K. I., Exposure to the mixtures of organic compounds in homes in Japan. *Indoor Air* **2004**, *14*(6), 413-420.
12. Osawa, H.; Hayashi, M., Status of the indoor air chemical pollution in Japanese houses based on the nationwide field survey from 2000 to 2005. *Building and Environment* **2009**, *44*(7), 1330-1336.
13. Ohura, T.; Amagai, T.; Shen, X.; Li, S.; Zhang, P.; Zhu, L., Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*(40), 6352-6359.
14. Uchiyama, S.; Tomizawa, T.; Tokoro, A.; Aoki, M.; Hishiki, M.; Yamada, T.; Tanaka, R.; Sakamoto, H.; Yoshida, T.; Bekki, K.; Inaba, Y.; Nakagome, H.; Kunugita, N., Gaseous chemical compounds in indoor and outdoor air of 602 houses throughout Japan in winter and summer. *Environmental Research* **2015**, *137*, 364-372.
15. Jinno, H., Current Indoor Air Quality in Japan. *Yakugaku Zasshi* **2016**, *136*(6), 791-793.
16. 環境省 エコチル調査. <https://www.env.go.jp/chemi/ceh/index.html>.

17. Jung, C.-R.; Nishihama, Y.; Nakayama, S. F.; Tamura, K.; Isobe, T.; Michikawa, T.; Iwai-Shimada, M.; Kobayashi, Y.; Sekiyama, M.; Taniguchi, Y.; Yamazaki, S., Indoor air quality of 5,000 households and its determinants. Part B: Volatile organic compounds and inorganic gaseous pollutants in the Japan Environment and Children's study. *Environmental Research* **2021**, *197*, 111135.
18. Adgate John, L.; Church Timothy, R.; Ryan Andrew, D.; Ramachandran, G.; Fredrickson Ann, L.; Stock Thomas, H.; Morandi Maria, T.; Sexton, K., Outdoor, Indoor, and Personal Exposure to VOCs in Children. *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112* (14), 1386-1392.
19. Sexton, K.; Adgate, J. L.; Mongin, S. J.; Pratt, G. C.; Ramachandran, G.; Stock, T. H.; Morandi, M. T., Evaluating Differences between Measured Personal Exposures to Volatile Organic Compounds and Concentrations in Outdoor and Indoor Air. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (9), 2593-2602.
20. Delgado-Saborit, J. M.; Aquilina, N. J.; Meddings, C.; Baker, S.; Harrison, R. M., Relationship of personal exposure to volatile organic compounds to home, work and fixed site outdoor concentrations. *Science of The Total Environment* **2011**, *409* (3), 478-488.
21. Wallace, L., Environmental exposure to benzene: an update. *Environmental Health Perspectives* **1996**, *104 Suppl 6* (Suppl 6), 1129-1136.
22. Gonzalez-Flesca, N.; Bates, M. S.; Delmas, V.; Cocheo, V., Benzene Exposure Assessment at Indoor, Outdoor and Personal Levels. The French Contribution to the Life MACBETH Programme. *Environmental Monitoring and Assessment* **2000**, *65* (1), 59-67.
23. Ilgen, E.; Levsen, K.; Angerer, J.; Schneider, P.; Heinrich, J.; Wichmann, H. E., Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment. Part III: personal monitoring. *Atmospheric Environment* **2001**, *35* (7), 1265-1279.
24. Sexton, K.; Adgate, J. L.; Ramachandran, G.; Pratt, G. C.; Mongin, S. J.; Stock, T. H.; Morandi, M. T., Comparison of Personal, Indoor, and Outdoor Exposures to Hazardous Air Pollutants in Three Urban Communities. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (2), 423-430.
25. Payne-Sturges Devon, C.; Burke Thomas, A.; Breysse, P.; Diener-West, M.; Buckley Timothy, J., Personal exposure meets risk assessment: a comparison of measured and modeled exposures and risks in an urban community. *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112* (5), 589-598.
26. Sax Sonja, N.; Bennett Deborah, H.; Chillrud Steven, N.; Ross, J.; Kinney Patrick, L.; Spengler John, D., A Cancer Risk Assessment of Inner-City Teenagers Living in New York City and Los Angeles. *Environmental Health Perspectives* **2006**, *114* (10), 1558-1566.
27. 鳥蘭参丹; 雨谷, 敬.; 松下, 秀., 揮発性有機ハロゲン化合物への曝露実態に係る調査研究—静岡市における個人曝露, 大気および室内濃度—. *環境化学* **1998**, *8* (1), 47-62.
28. IARC, Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. **2006**, *88*, 39-325.
29. Takeda, M.; Saijo, Y.; Yuasa, M.; Kanazawa, A.; Araki, A.; Kishi, R., Relationship between sick building syndrome and indoor environmental factors in newly built Japanese dwellings. *International Archives of Occupational and Environmental Health* **2009**, *82* (5), 583-593.
30. Takigawa, T.; Wang, B. L.; Saijo, Y.; Morimoto, K.; Nakayama, K.; Tanaka, M.; Shibata, E.; Yoshimura, T.; Chikara, H.; Ogino, K.; Kishi, R., Relationship between indoor chemical concentrations and

- subjective symptoms associated with sick building syndrome in newly built houses in Japan. *International Archives of Occupational and Environmental Health* **2010**, *83*(2), 225-235.
31. Boccia, S.; Hashibe, M.; Gallì, P.; De Feo, E.; Asakage, T.; Hashimoto, T.; Hiraki, A.; Katoh, T.; Nomura, T.; Yokoyama, A.; van Duijn, C. M.; Ricciardi, G.; Boffetta, P., Aldehyde dehydrogenase 2 and head and neck cancer: a meta-analysis implementing a Mendelian randomization approach. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* **2009**, *18*(1), 248-254.
 32. Druesne-Pecollo, N.; Tehard, B.; Mallet, Y.; Gerber, M.; Norat, T.; Herberg, S.; Latino-Martel, P., Alcohol and genetic polymorphisms: effect on risk of alcohol-related cancer. *Lancet Oncol* **2009**, *10*(2), 173-180.
 33. Lewis, S. J.; Smith, G. D., Alcohol, ALDH2, and esophageal cancer: a meta-analysis which illustrates the potentials and limitations of a Mendelian randomization approach. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* **2005**, *14*(8), 1967-1971.
 34. Hulin, M.; Caillaud, D.; Annesi-Maesano, I., Indoor air pollution and childhood asthma: variations between urban and rural areas. *Indoor Air* **2010**, *20*(6), 502-514.
 35. Prieto; Sánchez-Toril; Brotons; Soriano; Casañ; Belenguier, Airway responsiveness to acetaldehyde in patients with asthma: relationship to methacholine responsiveness and peak expiratory flow variation. *Clinical & Experimental Allergy* **2000**, *30*(1), 71-78.
 36. Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N., Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B* **2011**, *879*(17), 1282-1289.
 37. Brady, O. L.; Elsmie, G. V., The use of 2:4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for aldehydes and ketones. *Analyst* **1926**, *51*(599), 77-78.
 38. Allen, C. F. H., THE IDENTIFICATION OF CARBONYL COMPOUNDS BY USE OF 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE. *Journal of the American Chemical Society* **1930**, *52*(7), 2955-2959.
 39. Kuntz, R.; Lonneman, W.; Namie, G.; Hull, L. A., Rapid Determination of Aldehydes in Air Analyses. *Analytical Letters* **1980**, *13*(16), 1409-1415.
 40. Fung, K.; Grosjean, D., Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*(2), 168-171.
 41. Kuwata, K.; Uebori, M.; Yamasaki, H.; Kuge, Y.; Kiso, Y., Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography. *Analytical Chemistry* **1983**, *55*(12), 2013-2016.
 42. Tejada, S. B., Evaluation of Silica Gel Cartridges Coated In Situ with Acidified 2, 4-Dinitrophenylhydrazine for Sampling Aldehydes and Ketones in Air. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **1986**, *26*(2), 167-185.
 43. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Compendium Method TO-11A. U.S. Environmental Protection Agency: 1999.
 44. 環境省, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル. 2011.
 45. 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*(11), 1428-1430.
46. Sirju, A.-P.; Shepson, P. B., Laboratory and Field Investigation of the DNPH Cartridge Technique for the Measurement of Atmospheric Carbonyl Compounds. *Environmental Science & Technology* **1995**, *29*(2), 384-392.
 47. Pires, M.; Carvalho, L. R. F., An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta* **1998**, *367*(1), 223-231.
 48. Slemr, J., Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1991**, *340*(10), 672-677.
 49. Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N., Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1229*, 293-297.
 50. 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*(15), 6552-6557.
 51. Schulte-Ladbeck, R.; Lindahl, R.; Levin, J.-O.; Karst, U., Characterization of chemical interferences in the determination of unsaturated aldehydes using aromatic hydrazine reagents and liquid chromatography. *Journal of Environmental Monitoring* **2001**, *3*(3), 306-310.
 52. Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N., Determination of acrolein and other carbonyls in cigarette smoke using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*(26), 4383-4388.
 53. Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M., Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*(37), 6319-6326.
 54. Fuller, E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, P. D., A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry* **1966**, *58*, 19-27.
 55. Fuller, E. N.; Ensley, K.; Giddings, J. C., Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 3679-3685.
 56. Eide, M., Determination of the Sampling Rate Variation for Supelco, Inc. DSD-DNPH Diffusive Sampler for Aldehydes. Administration, O. S. a. H., Ed. Salt Lake Technical Center, September 2004.
 57. Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N., A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *691*(1), 119-124.
 58. Patzer, A. B. C.; Bauer, H.; Chang, C.; Bolte, J.; Sülzle, D., Revisiting the Scale-Invariant, Two-Dimensional Linear Regression Method. *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*(6), 978-984.
 59. Uchiyama, S.; Matsushima, E.; Aoyagi, S.; Ando, M., Measurement of acid-catalyzed isomerization of unsaturated aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives by high-performance liquid chromatography analysis. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *523*(2), 157-163.
 60. Azuma, K.; Uchiyama, I.; Uchiyama, S.; Kunugita, N., Assessment of inhalation exposure to indoor air pollutants: Screening for health risks of multiple pollutants in Japanese dwellings. *Environmental Research* **2016**, *145*, 39-49.
 61. Sax, S. N.; Bennett, D. H.; Chillrud, S. N.; Kinney, P. L.; Spengler, J. D., Differences in source emission

- rates of volatile organic compounds in inner-city residences of New York City and Los Angeles. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* **2004**, *14* (1), S95-S109.
62. Ohura, T.; Amagai, T.; Senga, Y.; Fusaya, M., Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks. *Science of The Total Environment* **2006**, *366* (2), 485-499.
 63. Duan, H.; Liu, X.; Yan, M.; Wu, Y.; Liu, Z., Characteristics of carbonyls and volatile organic compounds (VOCs) in residences in Beijing, China. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2016**, *10* (1), 73-84.
 64. Tohmura, S.-i.; Miyamoto, K.; Inoue, A., Measurement of aldehyde and VOC emissions from plywood of various formaldehyde emission grades. *Mokuzai Gakkaishi* **2005**, *51* (5), 340-344.
 65. Daniels, W., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Wiley: New York, 1989; Vol. 17, p 395.
 66. Seaman, V. Y.; Bennett, D. H.; Cahill, T. M., Origin, Occurrence, and Source Emission Rate of Acrolein in Residential Indoor Air. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (20), 6940-6946.
 67. Wallace, L. A., HUMAN EXPOSURE TO VOLATILE ORGANIC POLLUTANTS: Implications for Indoor Air Studies. *Annual Review of Energy and the Environment* **2001**, *26* (1), 269-301.
 68. Heavner, D. L.; Morgan, W. T.; Ogden, M. W., Determination of volatile organic compounds and ETS apportionment in 49 homes. *Environment International* **1995**, *21* (1), 3-21.
 69. Huang, Y.; Ho, S. S. H.; Ho, K. F.; Lee, S. C.; Yu, J. Z.; Louie, P. K. K., Characteristics and health impacts of VOCs and carbonyls associated with residential cooking activities in Hong Kong. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186* (1), 344-351.
 70. Lee, S.-C.; Wang, B., Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber. *Atmospheric Environment* **2004**, *38* (7), 941-951.
 71. Hodgson, A. T.; Daisey, J. M.; Mahanama, K. R. R.; Ten Brinke, J.; Alevantis, L. E., Use of volatile tracers to determine the contribution of environmental tobacco smoke to concentrations of volatile organic compounds in smoking environments. *Environment International* **1996**, *22* (3), 295-307.
 72. R Core Team, R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2020. <https://www.R-project.org/>.
 73. Wickham, H., *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*, Springer-Verlag New York, 2016. <https://ggplot2.tidyverse.org>.
 74. Delgado-Saborit Juana, M.; Aquilina Noel, J.; Meddings, C.; Baker, S.; Harrison Roy, M., Model Development and Validation of Personal Exposure to Volatile Organic Compound Concentrations. *Environmental Health Perspectives* **2009**, *117* (10), 1571-1579.
 75. Llop, S.; Ballester, F.; Aguilera, I.; Estarlich, M.; Fernandez-Patier, R.; Sunyer, J.; Esplugues, A.; Iniguez, C., Outdoor, indoor and personal distribution of BTEX in pregnant women from two areas in Spain – Preliminary results from the INMA project. *Atmospheric Pollution Research* **2010**, *1* (3), 147-154.
 76. Khanchi, A.; Hebborn, C. A.; Zhu, J.; Cakmak, S., Exposure to volatile organic compounds and associated health risks in Windsor, Canada. *Atmospheric Environment* **2015**, *120*, 152-159.
 77. Pekey, H.; Arslanbaş, D., The Relationship Between Indoor, Outdoor and Personal VOC

Concentrations in Homes, Offices and Schools in the Metropolitan Region of Kocaeli, Turkey. *Water, Air, and Soil Pollution* **2008**, *191* (1), 113-129.

78. Shuai, J.; Kim, S.; Ryu, H.; Park, J.; Lee, C. K.; Kim, G.-B.; Ultra, V. U.; Yang, W., Health risk assessment of volatile organic compounds exposure near Daegu dyeing industrial complex in South Korea. *BMC Public Health* **2018**, *18*(1), 528.
79. Geiss, O.; Giannopoulos, G.; Tirendi, S.; Barrero-Moreno, J.; Larsen, B. R.; Kotzias, D., The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data. *Atmospheric Environment* **2011**, *45* (22), 3676-3684.

研究業績

既公表論文

Hironari Sakamoto, Shigehisa Uchiyama, Moka Shimidzu, Hironao Ogura: Simple Ozone Scrubber Using a Glass Fiber Filter Impregnated with Hydroquinone for the Quantitative Analysis of Ambient Air Samples, *Analytical Sciences*, 2021, 37, 1713-1718 (Accepted: June 3, 2021; Published online: June 11, 2021)

Hironari Sakamoto, Shigehisa Uchiyama, Tomohiko Isobe, Naoki Kunugita, Hironao Ogura, Shoji F. Nakayama: Spatial Variations of Indoor Air Chemicals in an Apartment Unit and Personal Exposure of Residents, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(21), 11511-11521 (Accepted: October 31, 2021; Published: November 1, 2021)

未公表論文

Hironari Sakamoto, Shigehisa Uchiyama, Tomohiko Isobe, Naoki Kunugita, Hironao Ogura, Shoji F. Nakayama: Concentrations of Various Gaseous Compounds in Personal, Indoor, and Outdoor Air in Japan (under preparation)

参考論文

Shigehisa Uchiyama, Hironari Sakamoto, Akiko Ohno, Yohei Inaba, Hideki Nakagome, Naoki Kunugita: Reductive amination of glutaraldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone using 2-picoline borane and high-performance liquid chromatographic analysis, *Analyst*, 2012, 137, 4274-4279.

Shigehisa Uchiyama, Takuya Tomizawa, Asumo Tokoro, Manami Aoki, Mayu Hishiki, Tomomi Yamada, Reiko Tanaka, Hironari Sakamoto, Tsutomu Yoshida, Kanae Bekki, Yohei Inaba, Hideki Nakagome, Naoki Kunugita: Gaseous chemical compounds in indoor and outdoor air of 602 houses throughout Japan in winter and summer, *Environmental Research*, 2015, 137, 364-372.

坂元宏成, 内山茂久, 木原顕子, 都竹豊茂, 戸次加奈江, 稲葉洋平, 中込秀樹, 樺田尚樹: 拡散サンプラーを用いた千葉県周辺の住宅における室内外空気質の実態調査, 日本衛生学雑誌 第70巻3号 249頁-258頁 (2015年9月掲載)

Win-Yu Aung, Hironari Sakamoto, Ayana Sato, Ei-Ei-Pan-Nu Yi, Zaw-Lin Thein, Myint-San Nwe, Nanda Shein, Htin Linn, Shigehisa Uchiyama, Naoki Kunugita, Tin-Tin Win-Shwe, and Ohn Mar: Indoor Formaldehyde Concentration, Personal Formaldehyde Exposure and Clinical Symptoms during Anatomy Dissection Sessions, University of Medicine 1, Yangon, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(2), 712-728 (Published: January 15, 2021)

学会発表

坂元宏成; 内山茂久 ハイドロキノンをコーティングしたプラスチック焼結多孔質体によるオゾン除去 第 68 回日本分析化学会講演要旨集, 2019 年 9 月, 千葉, P3120

坂元宏成; 内山茂久 Determination of Carbonyl Compounds in Air Using Hydroquinone Coated Frits for Ozone Removal 日本化学会第 100 春季年会予稿集, 2020 年 3 月, 誌上発表, 2PA-128

坂元宏成; 内山茂久 ヒドロキシベンゼンをコーティングしたポリエチレン焼結フィルターによるオゾン除去 第 61 回大気環境学会年会講演要旨集, 2020 年 9 月, 誌上発表, p.335

坂元宏成; 佐藤綾菜; 内山茂久; Win-Yu AUNG; Tin-Tin WIN-SHWE; 稲葉洋平; 樺田尚樹; 牛山明 解剖学教室におけるホルムアルデヒド個人曝露量の測定 第 79 回日本公衆衛生学会総会抄録集, 2020 年 10 月, オンライン, P-21-2-6

小山真緒; 内山茂久; 野口真由美; **坂元宏成**; 稲葉洋平; 牛山明 室内環境に存在する化学物質の挙動と居住者の曝露評価 2020 年室内環境学会学術大会講演要旨集, 2020 年 12 月, 福島, p.91

坂元宏成; 内山茂久; 佐藤綾菜; 稲葉洋平; 牛山明 有害化学物質の個人曝露濃度を与える室内濃度の影響 2020 年室内環境学会学術大会講演要旨集, 2020 年 12 月, 福島, p.55

坂元宏成; 内山茂久; 磯部 友彦; 樺田尚樹; 小倉 裕直; 中山 祥嗣 室内空間各所における化学物質濃度と個人曝露に与える影響 第 29 回環境化学討論会講演要旨集, 2021 年 6 月, オンライン, WO-073, C000239

Hironari Sakamoto, Shigehisa Uchiyama, Tomohiko Isobe, Naoki Kunugita, Hironao Ogura, Shoji F. Nakayama: Influence of chemical compounds in indoor air on personal exposures, *Healthy Buildings America 2021*, January 2022, online, #362

謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導ならびにご鞭撻を賜りました千葉大学大学院工学研究院教授小倉裕直先生に心よりお礼申し上げます。また、本論文全体にわたりご審査いただきました千葉大学大学院工学研究院教授 佐藤智司先生、同教授 丸山喜久先生、国立環境研究所環境リスク・健康領域エコチル調査コアセンター次長 中山祥嗣先生のご指導に深く感謝の意を申し上げます。特に、中山先生には、国立環境研究所での研究活動につきましても多くのご支援とご助言をいただきました。心より感謝いたします。

本論文は、千葉大学大学院融合理工学府、国立保健医療科学院、および国立環境研究所において行った研究を取りまとめたものです。研究の遂行にあたりましては、国立保健医療科学院客員研究員、千葉大学工学部客員准教授 内山茂久先生に実験や調査活動から論文執筆に至るまで、多大なるご指導を賜りました。内山先生には、大学院入学以前より長年にわたり実験や学会発表等について懇切丁寧なご指導とご助言をいただき、研究活動を行うきっかけを与えてくださいました。また、その研究を楽しむ姿勢と飽くなき探求心に私が受けた影響は大きく、研究活動を行う上での大きな目標とさせていただいております。心より感謝の意を申し上げます。

産業医科大学産業保健学部教授 樺田尚樹先生、国立保健医療科学院上席主任研究官 稲葉洋平先生には、私が国立保健医療科学院の研究課程在籍時より多くのご指導を賜り、また、本研究の遂行にあたりましても、多大なる暖かいご支援とご助言を賜りました。心より感謝いたします。

国立環境研究所環境リスク・健康領域主幹研究員 磯部友彦先生には、研究の取りまとめ方や投稿論文の執筆等について、貴重なご助言を賜り、多くのことを学ばせていただきました。心より感謝いたします。

本研究にご協力いただきました千葉大学工学部の清水萌花、野口真由美、佐藤綾菜、石塚美帆、小山真緒、栗生莉丘、青柳知里、青山紗也、麻生大地、上坂優貴、小沢未来、川村祐生、鹿倉結、鈴木葵、益子竣の諸氏、およびメルク、シグマアルドリッチジャパン、昭和電工の方々に深くお礼申し上げます。

千葉市役所の先輩方、同僚の皆様には、本研究のために休暇を取得するにあたり、快く承諾していただき、また、多くの励ましの言葉もいただきました。深くお礼申し上げます。

最後に、日ごろから絶えず私を支え、励まし続けてくれている妻千歳、長女杏優に深く感謝いたします。

以上、多くの方々との出会いとご支援により、本論文をまとめることができました。ご協力していただいた全ての方々に、感謝の意を表し、これを謝辞とさせていただきます。