

377.51
K0

博士論文

室内空気質測定における
拡散型サンプラーの捕集速度に関する研究

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府 環境マネジメント専攻
益永・中井&松田研究室

光崎 純

2006年3月

審査委員

主査：中井 里史 教授

委員：益永 茂樹 教授

松田 裕之 教授

伊藤 公紀 教授

堀 雅宏 教授

横浜国立大学附属図書館



11737198

要旨

今日では、省エネルギー対策により気密・断熱化した高気密・高断熱住宅が普及している。これらの住宅は経済的に優れている反面、室内で発生した種々の室内空気汚染物質が屋外に排出されにくいため、汚染物質が室内に滞在し室内空気質を悪化させる傾向があり、シックハウス症候群や化学物質過敏症などの化学物質による健康影響が懸念されている。

室内空気質に影響を与えるものとして、建材や内装材といった建築資材からの放散や、室内での喫煙や殺虫剤の使用などによるホルムアルデヒドやトルエン、キシレン等の揮発性有機化合物(VOC)があり、これらの空気汚染物質を測定・分析し、濃度を把握することは室内空気質を守る上で非常に重要である。

しかし、汚染状況さらには健康影響の発生状況は様々であり、ビルなどの各種施設、集合住宅、一般家屋まで多様な条件下での測定を行う必要がある。誰もが手軽に容易にでき、それぞれの目的場所に応じて経済的、技術的および労力の面で配慮された測定法さらにはサンプラーが望まれている。

拡散型サンプラーによる捕集は、動力源などの装置を必要としないため電源の確保や騒音対策といった問題がなく安価に捕集することが可能である。また、サンプラーの形状も比較的小型であるため、サンプラーの設置場所の確保や個人曝露量測定が容易である。そのため、疫学調査などには最適なツールである。しかし、拡散型サンプラーでは、濃度換算時に捕集速度が必要であり、捕集速度がない物質は測定対象と出来ないといった問題がある。本研究では、アルデヒド類(RCHO)用および VOC 用拡散型サンプラーに注目し、拡散型サンプラーの捕集原理に従った捕集速度の算出法について検討した。さらに、この算出法について実験による評価を実施し、算出法の妥当性について検討することを目的とした。

第一章では、研究の目的と意義を述べた。

第二章では、室内空気質の種類と測定方法を把握するために、室内空気質の種類とその発生源、室内濃度の規制と指針値など、室内空気汚染物質の測定法と測定の実施の現状について既往の文献から調査した。

第三章では、室内空気質測定の現状を把握するために、アンケート調査を実施した。調査は、拡散型サンプラーの使用実態を調べ、試料採取方法や分析方法の問題点を探るために地方自治体の各衛生・健康研究所、環境・公害研究所、一部の建築研究所、薬剤師会関係試験検査センターを対象に実施した。調査内容は VOC およびアルデヒド類(RCHO)のサンプリング方法、分析手法、測定実施状況、また拡散型サンプラーを用いたパッシブサンプリングに関する試料採取方法や捕集速度の取り扱いなどの現

状である。室内空気質測定を実施している機関は全体の 50% であり、このうちの 40% でパッシブサンプリングを実施していた。ポンプを用いたアクティブサンプリングの選択理由としては分析精度と信頼性が挙げられており、パッシブサンプリングでは、作業の容易さが試料採取方法の選択理由であった。パッシブサンプリングでの定量において必要な捕集速度は、使用しているサンプラーのマニュアルに記載されている値を使用しており、この値がない物質については、ほとんどの場合分析対象としていないことが明らかとなった。パッシブサンプリング実施者に対しパッシブサンプリングの関する自由な意見を求めたところ、捕集速度の信頼性や分析精度に関する問題点を指摘したものが多く、捕集速度や適切な分析方法の情報提供を行うことが必要であることが明らかとなった。

第四章では、拡散型サンプラーの捕集速度を文献調査や手間隙のかかる実験を行わずに得ることが可能であるならば、より簡便にサンプラーが使用できると考え、拡散型サンプラーの構造と物質の物理特性を考慮した理論的な捕集速度の算出法を確立することを目的とした。拡散型サンプラーは、分子拡散を利用し Fick の拡散第一則に従って作成されている。そのため、理論上は Fick の拡散第一則から捕集速度が算出可能である。しかし、このような理論による捕集速度算出の検討は、算出に必要なパラメーターが揃わない等の問題からほとんど行われていない。

対象とした拡散型サンプラーは、現在日本で入手可能なものと、多くの文献で使用報告の在るサンプラーを対象とし、VOC 用 10 種、RCHO 用 6 種とした。Fick の拡散第一則より捕集速度を算出するために必要なパラメーターは、物質の拡散係数、サンプラーの拡散抵抗部分の拡散面積と拡散距離であった。しかし、拡散係数が分かっている物質があり、捕集速度算出に必要なパラメーターが文献などに依存してしまうため、捕集速度を得ることが出来ない物質が存在することになる。そのため本研究では、拡散係数については拡散係数推算式を使用することとし、拡散抵抗部分の拡散面積と拡散距離については実際に計測を行う。そして、本研究にとって適切な推算式を検討した後、得られた拡散係数推算式などを組み合わせることで、新たに捕集速度を算出することを提案する。

拡散係数推算式は、半実験式である藤田の式を用いることとした。その理由として、数種ある拡散係数推算式の中で藤田の式は、物質の構造等の物理特性から比較的簡単な計算で拡散係数を算出可能であるからである。サンプラーの拡散面積と拡散距離については、ほとんどのサンプラーで明らかとなっていない。そこで、対象とした各拡散型サンプラーについて、拡散抵抗に関わる構造を電子顕微鏡で詳細に観察・計測し、拡散面積と拡散距離を求めた。これらの検討から、全てのサンプラーで拡散理論に従った捕集速度(理論的捕集速度)の算出を可能にした。本研究で用いたサンプラーでなくても、Fick の拡散第一則に従って作成された拡散型サンプラーならば、どのような形状でも拡散距離、面積を詳細に観察・計測することで、捕集速度が不明な物質につ

いても捕集速度が算出可能であると考えられる。

第五章では、既知量の試験ガスをサンプラーに曝露させ、実験による捕集速度を算出し、理論的捕集速度と比較することで、第四章で算出した理論による捕集速度が適切であるかについて検討した。

正確な濃度でガスを発生可能な蒸気拡散法で試験ガスを発生させた。この試験ガスを350Lの大型チャンバーに入れ、チャンバー内の濃度を非メタン炭化水素計などで常時観測した。チャンバー内濃度が十分に安定した段階で、サンプラーを導入し、サンプラーを一定期間曝露させた。

曝露実験中は、チャンバー内の濃度の変動、温湿度の変動が無かった。実験より求めた捕集速度と理論的捕集速度を比較した結果、VOC用の溶媒抽出タイプのサンプラーではよく一致しており、提案した理論的捕集速度算出法は妥当であると考えられた。しかし、VOC用の加熱脱着タイプのサンプラーでは一致性はよくなかった。一致が良くなかった原因として、捕集時あるいは分析時に問題があることが分かったことから、一部のVOC用加熱脱着タイプのサンプラーには理論による捕集速度を適応することが出来ない可能性が示唆された。しかし、分析方法の改善や本法の適応濃度範囲を決定することで一致させることができる。

第六章では、これまで、NO₂やO₃の拡散型サンプラーとして評価されているサンプラーをRCHO、VOC用に改良し、理論捕集速度と実験捕集速度が拡散抵抗の構造や品質に左右されないものとした。その上で、前章までで示した各種の検討を行い、現在市販されているサンプラーに対する改善点等、さらには、拡散型サンプラーの今後のありかたについて考察することを目的とした。

本章で用いたサンプラーは、メンブランフィルターや多孔性チューブを使用していないため、ロットによる捕集速度の変動がないと考えられる。そのため、VOC、ホルムアルデヒド共に理論捕集速度と実験による捕集速度が非常によく一致した。メンブランフィルターや多孔性チューブを使用しているサンプラーメーカーには、品質の管理を徹底することが求められる。また、本章で用いたサンプラーは、RCHOとVOCの捕集材がカートリッジ式で、RCHOとVOCの両方を同時に捕集可能である。現在市販されているサンプラーのほとんどは、RCHOとVOCを別個のサンプラーで捕集する必要があるが、RCHOとVOCを同時に測定することが求められる場合も多い。また、基本的には再利用など出来ないため、その分価格に反映する可能性や、サンプラー使用後の廃棄処理といった問題がある。今後は本章で作成したようなサンプラーが必要になってくると考える。

捕集速度は、拡散型サンプラーを使用するために必要不可欠なものであり、濃度算出に大きな影響を与える。そのため、労力や費用がかかる曝露実験やその他の実験、文献調査などを行わなくとも、捕集速度が簡単な計算により算出可能な方法を提案した。さらに、一部のサンプラーを除き、提案した方法の妥当性を確かめた。今後は、本研

究で用いた方法を用いることで、どのサンプラーを用いても比較可能な、そして正しい測定結果を得ることができると考えられる。安価で簡便であるという特徴があるが、得られる値の信頼性に関して問題が指摘されている拡散型サンプラーの欠点を克服することが出来ると考える。しかし、一部のサンプラーに関しての問題点は残されている。これらの問題は、分析および適応濃度範囲における問題点にして考えられるが、今後分析法を改良し適応濃度範囲を決定していけば、本研究で示した方法も適用可能になる。

目次

第一章 序論	1
1.1. 緒言	1
1.2. 本研究の目的.....	1
1.3. 本論文の構成.....	3
－参考文献－	4
第二章 室内空気汚染物質と測定法.....	5
2.1. はじめに.....	5
2.2. 本章の目的	5
2.3. 室内空気汚染物質について.....	5
2.3.1. 室内空気汚染物質の種類と室内濃度.....	5
I 無機化合物	5
a. 二酸化炭素 (CO ₂)	5
b. 一酸化炭素 (CO)	6
c. 窒素酸化物 (NO _x)	6
d. 二酸化硫黄 (SO ₂)	7
e. オゾン (O ₃)	7
II 揮発性有機化合物 (VOC)	7
III アルデヒド・ケトン類.....	11
2.3.2. 室内汚染物質の発生源.....	11
2.3.3. 室内空気質の規制と指針値.....	15
a. 厚生労働省による室内濃度指針値	15
b. 国土交通省による建築基準法	17
c. 文部科学省による学校環境衛生の基準	17
d. WHO の室内空気質のガイドライン値	17
2.4. 室内空気汚染物質の測定方法.....	18
2.4.1. 無機化合物の採取・分析法.....	19
a. 二酸化炭素 (CO ₂)	19
b. 一酸化炭素 (CO)	20
c. 窒素酸化物 (NO _x)	21
d. 二酸化硫黄 (SO ₂)	22
e. オゾン (O ₃)	23

2.4.2. 揮発性有機化合物（VOC）の採取・分析法	24
2.4.3. アルデヒド・ケトン類（RCHO）の採取・分析法	27
2.4.4. 採取地点	29
2.4.5. 採取時間	30
2.5. 総括	30
－参考文献－	32
第三章 室内空気質測定の実況調査	38
3.1. はじめに	38
3.2. 調査票を用いた室内空気質測定の実況調査	38
3.3. 調査方法	38
a. 調査目的	38
b. 調査対象機関	39
I. 地方自治体研究所	39
II. 薬剤師会試験検査施設	42
c. 質問票	44
d. 質問票の配布および回収方法	47
e. 調査期間	48
f. 解析	48
3.4. 結果と考察	48
a. 設問Ⅰ	49
b. 設問Ⅱ	51
c. 設問Ⅲ	56
d. 設問Ⅳ	62
3.5. 総括	63
－参考文献－	64
Appendix 1	66
Appendix 2	72
Appendix 3	74
第四章 拡散型サンプラーの理論的捕集速度の算出	75
4.1. はじめに	75
4.2. 方法	75
a. 概要	75
b. 対象拡散型サンプラー	75
I. VOC用拡散型サンプラー	76

II. RCHO 用拡散型サンプラー	77
c. 捕集速度算出法	77
4.3. 結果	82
a. 拡散面積と距離	82
I. 円筒型サンプラー	82
II. ディスク型サンプラー	85
III. 加熱脱着チューブ型サンプラー	87
IV. 注射筒型サンプラー	88
b. 拡散係数の算出	91
I. VOC	91
II. RCHO	91
c. 捕集速度の算出	92
4.4. 考察	93
4.5. 総括	93
—参考文献—	95
第五章 曝露実験による捕集速度	96
5.1. はじめに	96
5.2. 方法	96
a. 概要	96
b. 試験ガス	96
c. 曝露実験方法	98
d. 曝露期間	100
e. 分析方法	101
f. 曝露実験による捕集速度算出	104
g. 解析方法	104
5.3. 結果	104
a. 曝露試験	104
b. 曝露実験による捕集速度	105
c. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度の比較	108
5.4. 考察	118
a. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度	118
b. 吸着メカニズムによる挙動と拡散理論による捕集速度	121
c. 拡散理論による捕集速度の利用とその応用	122
5.5. 総括	123
—参考文献—	124

第六章 新規拡散型サンプラーによる検討	125
6.1. はじめに	125
6.2. 方法	125
I. サンプラー	125
a. 構造	125
b. 吸着剤	126
c. 拡散面積と拡散距離	127
II. 拡散理論による捕集速度	128
III. 曝露実験による捕集速度	128
IV. 分析方法	128
V. 解析方法	129
6.3. 結果	129
a. 拡散理論による捕集速度	129
b. 曝露試験	130
c. 曝露実験による捕集速度	130
d. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度	131
6.4. 考察	132
a. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度	132
b. VOC用吸着剤	132
c. サンプラーの構造	132
d. 拡散型サンプラーの今後のありかた	133
6.5. 総括	134
-参考文献-	135
第七章 総括	137
7.1. 得られた成果	137
7.2. 課題と展望	139

謝辞

第一章 序論

1.1. 緒言

1970年代のオイルショック以降、環境問題やエネルギー問題の観点から省エネルギー対策を施した高気密・高断熱の住宅やビルが急速に普及した。これらの建築物は、隙間を極端に少なくし、外気の侵入を防ぐことによりエネルギー効率を高めた。また、化学物質を使用することで品質を均一に保った耐久性の高い建材を大量生産出来るようになった。そのため、エネルギー効率や経済的に優れた建築物を建築することが可能となった。しかし、高気密・高断熱住宅は、エネルギー効率などに優れている反面、建材に使用されている化学物質や人間の活動に伴って発生する種々の化学的因子による室内空気汚染物質が屋外に排出されず室内に滞在しやすいため、室内空気質を悪化させることが知られるようになった。これら室内空気汚染物質に曝露することにより、シックハウス症候群（SHS：Sick House Syndrome）（厚生労働省）（2000）⁽¹⁾ や化学物質過敏症（MCS：Multiple Chemical Sensitivity）（Cullen）（1987）⁽²⁾などを発症する可能性があり、室内空気汚染物質による健康影響について懸念されている。

これらの室内空気汚染物質を測定・分析することは室内空気質を維持する、さらには健康を守る上で非常に重要である。しかし、室内といっても、ビルなどの各種施設、集合住宅、一般家屋まで多種多様な室内環境があり、またそれぞれの汚染物質や汚染状況は異なっていると考えられるため、それぞれの場所において測定を実施する必要がある。そのため、多くの場所や場面で測定を行うためには、誰もが手軽に容易に測定が可能で、それぞれの目的や場所に応じて経済的、技術的および労力の面で配慮された測定法や分析法が必要不可欠である。

1.2. 本研究の目的

室内空気質の測定法として種々の方法が存在するが、測定するためには室内空気を何らかの方法で捕集する必要がある。一般的な室内空気の捕集方法として、ポンプを用いて動的に室内空気を捕集剤や捕集容器に捕集するアクティブ法がある。アクティブ法は、短時間で高容量の捕集が可能といった利点があるが、ポンプなど動力源を必要とする場合がほとんどであり、電源の確保や騒音対策といった問題がある。またポンプなど必要な機材をそろえる必要があるため、費用がかかる場合がある。この動的な方法に対して、パッシブ法やパッシブサンプリングと呼ばれている静的な方法で捕集する方法がある。パッシブ法は、試料採取時間が長時間であるが、動力源などの装置を必要としないため電源の確保や騒音対策といった問題がなく、サンプラー以外に

必要な機材がほとんど無いため安価に捕集することが可能である。また、パッシブ法で用いるサンプラーは、拡散型サンプラーやパッシブサンプラーと呼ばれ、形状も比較的小型であるためサンプラーの設置場所の確保や個人曝露量測定が容易である。そのため、拡散型サンプラーは、慢性的あるいは長期的に化学物質に曝露することによる健康影響などの疫学調査に最適なツールである。厚生省（現厚生労働省）（1998）⁽³⁾が平成9年、10年に実施した居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査において、385家屋を対象に室内濃度、室外濃度を拡散型サンプラーでサンプリングし、併せて個人曝露量も測定しており、室内濃度の実態と個人曝露量と室内濃度の関係を明らかにしている。また、第二章で示すが、この他にも多くの報告例が見られ、拡散型サンプラーは、大規模・長期間に、また曝露評価の中心として個人曝露量や室内濃度を調査するのに非常に有用なツールとなっている。

拡散型サンプラーの捕集原理については第二章および第四章で示すが、拡散型サンプラーは、分子拡散現象を利用して室内空気質を捕集する。そのため、アクティブ法におけるポンプの吸引速度が存在しないが、吸引速度に相当するものがあり、捕集速度やサンプリングレート（Sampling Rate：SR）、アップテークレートと呼ばれている。拡散型サンプラーで捕集した場合、捕集重量から室内濃度に換算する時にSRが必要であり、SRがない物質は測定対象と出来ないといった問題がある。このSRは、物質やサンプラーの形状で異なり、通常サンプラーのメーカーが用意するか、アクティブ法を並行して行い、得られた結果からSRを算出する。従って、メーカーが用意していない物質のSRに関しては、サンプラーの使用者が自らSRを求めるための実験や、情報を収集しなければならず非常に煩雑であり、場合によっては、SRが求められず、ひいては濃度が求められないことがある。また、メーカーが用意している値と使用者が実験によって求めたSR値が一致しないことや、得られたSR値の桁数の違い、実験精度の違いなどにより濃度に差が生じる可能性がある。そのため、誰もが容易にかつ正確にSRを算出できる方法が必要である。Tolnaiら（2001）⁽⁴⁾は、加熱脱着チューブを利用したサンプラーにおけるSRの計算法として、理論段数を基にシミュレーションでSRを算出する方法を提案した。しかし、一種類のサンプラーに対して有効であり、市販されている全てのサンプラーに対応させるためには、吸着剤やサンプラーの構造ごとにシミュレーションの変更を行う必要がある。全ての拡散型サンプラーに対応し、より簡便でかつ拡散理論に基づいたSRを算出する方法が望まれる。本研究では、VOC捕集用拡散型サンプラーが分子拡散を利用し、Fickの拡散第一則に従って作成されていることから、拡散理論に従ったSRを算出することを目的とした。

1.3. 本論文の構成

本論文の構成は、第一章では、研究の目的を述べ、本論文の構成を記述した。

第二章では、室内空気汚染物質の種類とその測定法の現状を把握するために、文献調査を実施し、既往の知見をまとめ記述した。

第三章では、地方自治体の試験・検査施設などを対象にアンケート調査を実施し、室内空気質の実施状況や実施方法について、室内空気質測定の実施状況や試料採取・分析方法の現状を把握するために調査を行い、その結果について記述した。

第四章では、拡散型サンプラーの構造と物質の物理特性を考慮した理論的な捕集速度の算出法について検討し、その結果について記述した。

第五章では、既知量の試験ガスを拡散型サンプラーに曝露させ、実験による捕集速度を算出し、理論的捕集速度と比較することで、第三章で算出した理論による捕集速度が適切であるかについて検討し、その結果について記述した。

第六章では、これまで、NO₂などの拡散型サンプラーとして評価されているサンプラーを RCHO、VOC 用に改良し、理論による捕集速度と実験による捕集速度が拡散抵抗の構造や品質に左右されないものとした。その上で、前章までで示した各種の検討を行い、現在市販されているサンプラーに対する改善点等、さらには、拡散型サンプラーの今後のありかたについて考察した。

最後に第七章では、総括として本研究で得られた成果および今後の課題と拡散型サンプラーの展望について記述した。

—第一章の参考文献—

- (1) 厚生省, 2000. 室内空気質汚染問題に関する検討会中間報告書—第一～第三回のまとめ, 厚生省 生活衛生局企画課 生活化学安全対策室, 日本, 東京
- (2) Cullen M. R., 1987. The worker with multiple chemical sensitivities: an overview, *Occupational Medicine: State of the Art Reviews*, 2 (4), 656-661
- (3) 厚生省, 1998. 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について, 厚生省 生活衛生局企画課 生活化学安全対策室, 日本, 東京
- (4) B. Tolnai, A. Gelencsér, J. Hlavay, 2001. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. *Talanta*, 54, 703-713

第二章 室内空気汚染物質と測定法

2.1. はじめに

本章では、室内空気質測定法の現状を把握するために、文献調査を実施し、室内空気汚染物質の種類について既往の知見をまとめた。また、これら室内空気汚染物質の測定法について既往の知見をまとめ、測定法の問題点などについて考察した。

2.2. 本章の目的

今日の生活スタイルでは、我々は一日のほとんどを室内で過ごしているため、室内において健康に影響を与える因子について知ることは非常に重要である。種々の汚染物質が存在する室内環境において、汚染物質測定では、ビルなどの各種施設、集合住宅、一般家屋まで様々な条件下での測定を行う必要があり、それぞれの目的場所に応じて経済的、技術的および労力の面で配慮されたものが望まれている。そこで、本章では室内空気を汚染する化学物質に焦点をあて、室内空気汚染物質やその採取・分析に関する文献レビューを行い、室内空気汚染の現状や問題点についての調査をまとめた。

2.3. 室内空気汚染物質について

室内空気質は、種々の化学物質が種々の発生源から放散している。この項では、室内で発生している化学物質とその主な発生源、そして室内空気汚染物質の濃度に対する指針値や規制値について示す。

2.3.1. 室内空気汚染物質の種類と室内濃度

I 無機化合物

室内を汚染する無機のガスとして、二酸化炭素 (CO_2)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x)、二酸化硫黄 (SO_2)、オゾン (O_3) が挙げられる。これらは室内だけではなく、一般環境においても大気汚染物質として規制値等が設けられている。

a. 二酸化炭素 (CO_2)

CO_2 は、無色、無臭のガスであり、ストーブやガスコンロといった開放型燃焼器具からまた生物の代謝活動から排出される。そのため、ほとんどが室内で発生し、室内

と屋外の濃度を比べると、室内の方が高濃度となる。

小峯ら (1992) ⁽¹⁾ は、一般的な住宅の室内濃度を 500 ppm～2000 ppm としているが、換気回数が 0.1 回/h (一時間あたりに空気が入れ替わる回数) の高気密住宅の寝室では、部屋を閉め切った状態でかつ換気装置を運転しない場合に、深夜から朝方まで大人二人が眠っている間に最高濃度が 4000 ppm に達することがあったと報告している。また、酒井ら (2003) ⁽²⁾ によると、名古屋市内にある住宅 54 戸の台所の平均濃度は、冬季が夏季よりも有意に高く、1392 ppm であったと報告している。

b. 一酸化炭素 (CO)

CO は、窒息性の無臭ガスであり、開放型燃焼器具の不完全燃焼で発生する。また、タバコも重要な発生源である。ヘモグロビンやミオグロビンとの親和力は、酸素よりも 200 倍も強力であるため、血液の酸素保持能力を低下させる。一酸化炭素ヘモグロビン (COHb) の濃度は、CO 摂取量の目安としてよく用いられる。Gold (1992) ⁽³⁾ によると、CO は細胞内のミトコンドリアへの酸素拡散を妨害し、細胞内の酸化を妨害する。

Chaloulakou ら (2003) ⁽⁴⁾ の調査によると、オフィスビルの室内濃度は、2～4 ppm の範囲であり、学校の教室内濃度は、2～6 ppm の範囲であった。日本において、酒井ら ⁽²⁾ によると、名古屋市内にある住宅 54 戸の台所の平均濃度は、冬季が夏季よりも有意に高く、2.2 ppm であったと報告している。

c. 窒素酸化物 (NO_x)

NO_x の影響の大部分は、二酸化窒素によるものである。二酸化窒素は、刺激臭のあるガスで、燃焼中に窒素と酸素が結合することで形成され、開放型燃焼器具やタバコなどから発生する。

Ryan ら (1989) ⁽⁵⁾ によると、暖房に開放型のガスストーブを用いている住居の室内濃度は、1 週間の平均濃度が 50ppb であった。日本において、酒井ら ⁽²⁾ によると、名古屋市内にある住宅 54 戸の台所および寝室の平均濃度は、冬季が夏季よりも有意に高く、台所で 85.1 ppb、寝室で 45.2 ppb であったと報告している。また、南ら (2002) ⁽⁶⁾ によると、新築住宅 1 戸を対象に、夏季と冬季に居間、台所、寝室、外気の 48 時間の平均 NO₂ 濃度を測定した結果、夏季の室内濃度は 4～5 ppb で、外気濃度 9 ppb とほとんど同じ値を示し、冬季においても居間と台所は 16～23 ppb で、外気濃度 13 ppb とほとんど同じを示した。しかし、石油温風ヒーターを使用していた寝室だけが外気濃度の約 10 倍高い 123 ppb であった。そのため、開放型燃焼器具が大きく寄与していることが分かる。

d. 二酸化硫黄 (SO₂)

SO₂は、硫黄を含む石炭および他の燃料を燃焼する場合、硫黄不純物の酸化によって生産され、強い刺激臭のある無色のガスである。SO₂濃度は一般に室内より屋外の濃度が高いが、開放型燃焼機器を使用している場合には室内濃度は高くなる。

Leadererら(1993)⁽⁷⁾は、コネチカット州の灯油暖房機を使用している33軒の住居を対象とした研究を行い、住居の平均濃度は30 ppbとなったとしている。

e. オゾン (O₃)

O₃は、酸化作用が強く濃度によっては人体に毒性があり、呼吸器障害を引き起こすことがある。また、写真や絵画等にも色落ちや品質の劣化などの影響を与える可能性がある。オゾンは、自動車やその他の燃焼過程の排気ガス中に含まれており、炭化水素と窒素酸化物の光化学反応の結果として生成される。室内での発生源として、コピー機やFAX、静電式空気清浄機がある。

オゾンの室内濃度レベルについて、房家ら(1998)⁽⁸⁾は、静電式空気清浄機を居室に設置してオゾン濃度を測定した結果、空気清浄機を使用する前の濃度が3~9 ppbであったのに対し、使用中の濃度が55~66 ppbとなり、一般環境基準60 ppbを超過する可能性があることを報告している。

a.~d.の物質は、開放型燃焼機器の使用に伴うもので、開放型燃焼機器の使用方法や排気方法について注意を払うことで濃度の低下が見込める。e.のオゾンについては、近年一般住居向けの小型コピー機、FAX、空気清浄機などオゾンを発生させる可能性のある製品が普及し、オゾンによる室内汚染を引き起こす可能性がある。また、人間の健康影響だけではなく、オゾンは反応性が高いため、所持品の品質劣化なども引き起こす可能性があり、今後注目すべき物質である。

II 揮発性有機化合物 (VOC)

揮発性有機化合物は、常温では液体や固体の形でも存在しうる極めて揮発性の高い有機化合物である。VOCの定義はWHOによると各々の有機化合物の沸点を基に以下のように定義されている。

- a. 高揮発性有機化合物 (VVOC: Very Volatile Organic Compounds)
沸点: <0 °C ~ 50-100 °C
- b. 揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds)
沸点: 50-100 °C ~ 240-260 °C
- c. 半揮発性有機化合物 (SVOC: Semi Volatile Organic Compounds)

沸点：240-260 °C ~ 380-400 °C

d. 粒子状有機物質 (POM: Particulate Organic Matter)

沸点：>380 °C

揮発性有機化合物は結合している官能基による分類が可能であり、その分類で区別される場合がある。

<官能基による分類>

○脂肪族炭化水素類

脂肪族炭化水素は、飽和状態のアルカン (C_nH_{2n+2})、二重結合を持つアルケン (C_nH_{2n})、三重結合を持つアルキン (C_nH_{2n-2})、あるいは環状化合物 (cyclo) がある。主な物質を以下に示す。

(n-ヘキサン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン、2,4-ジメチルペンタンなど)

○芳香族炭化水素類

ベンゼン環を持つ化合物をさす。主な物質を以下に示す。

(ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o,m,p-キシレン、スチレンなど)

○テルペン類

天然にもっとも広く分布する天然有機化合物で、600以上の化合物が知られている。多くの植物中に存在する有機化合物で、木や柑橘類に含まれる成分でもある。主な物質を以下に示す。

(α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなど)

○有機ハロゲン化合物

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲンを持つ炭化水素の総称である。主な物質を以下に示す。

(クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、p-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、ジクロロメタンなど)

○エステル類

カルボン酸あるいはオキソ酸とアルコールが脱水縮合してできた化合物で、R-COO-R'をエステル結合と呼ぶ。低分子量のカルボン酸エステルは果実臭を持ち、バナナやマンゴーなどに含まれている。主な物質を以下に示す。

(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)

○アルコール類

脂肪族炭化水素類に水酸基 (-OH 基) がついた物質である。主な物質を以下に示す。

(エタノール、メタノール、イソブタノール、n-ブタノール、n-プロパノール)

○エーテル類

R-O-R'で表される有機化合物で、-O-をエーテル結合という。主な物質を以下に示す。

(ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、フラン、ジベンゾフランなど)

○アミン類

アンモニアの水素を炭化水素基で1つ以上置換した化合物の総称である。置換した数が1個の場合は第一級アミン、2個の場合は第二級アミン、3個の場合は第三級アミンという。主な物質を以下に示す。

(メチルアミン、エチルアミン、メチルエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、アミノ酸など)

1997～1999年に日本の厚生省（現、厚生労働省）⁽⁹⁾は、初年度は180戸、次年度は205戸の居住環境を対象に、44物質のVOC濃度を測定した。室内濃度の平均値は、トルエンで93.3～98.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、エチルベンゼンで21.6～22.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、m,p-キシレンで24.3～26.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、p-ジクロロベンゼンで123.3～128.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 等であった(表2-1)。ほとんどの物質でI/O比(indoor/outdoor：室内濃度と屋外濃度の比で、この値が1以上の場合には発生源が室内にあると考えられる。)が3以上の値を示し、特に、p-ジクロロベンゼン、リモネン、スチレンでI/O比が10～48と非常に高いことから、発生源は室内に存在するものと考えられる。また、東京都衛生局(2000)⁽¹⁰⁾による都内にある35軒の住宅等の室内濃度を測定した結果でも、p-ジクロロベンゼンが全ての室内で検出され、その最大値は1150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、I/O比が16.1であったことから、p-ジクロロベンゼンは、室内が発生源であると考えられる。

表 2-1 日本におけるVOCの室内濃度と屋外濃度(厚生省、1999)⁽⁹⁾

物質名	室内濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				屋外濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	1997		1998		1997		1998	
	平均値	中央値	平均値	中央値	平均値	中央値	平均値	中央値
ヘキサン	7.4	3.6	7.0	2.9	2.2	1.4	3.4	1.0
ヘプタン	7.7	2.0	7.8	2.5	1.1	0.6	0.9	0.3
オクタン	11.5	1.6	12.7	1.8	0.8	0.4	1.2	0.2
ノナン	20.9	3.3	20.8	4.8	1.2	0.5	2.2	0.8
デカン	23.1	4.2	21.0	7.4	1.9	0.8	3.5	0.9
ウンデカン	14.6	2.9	13.0	4.6	1.1	0.6	2.1	0.5
ドデカン	9.5	2.6	10.2	4.8	1.1	0.4	1.8	0.5

トリデカン	7.3	1.9	13.1	5.7	1.4	0.4	5.0	1.2
テトラデカン	5.7	2.8	18.7	4.4	1.5	0.4	2.1	0.7
ペンタデカン	2.0	0.5	5.3	1.4	2.4	0.4	0.4	0.2
ヘキサデカン	1.3	0.3	2.3	0.8	3.6	0.3	1.3	0.2
2,4-ジメチルペンタン	1.2	0.3	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2
2,2,4-トリメチルペンタン	0.9	0.3	7.1	0.2	0.5	0.3	0.6	0.2
ベンゼン	5.9	3.1	7.2	2.6	2.9	1.7	3.3	2.0
トルエン	93.3	26.9	98.3	25.4	20.3	8.5	21.2	10.1
エチルベンゼン	21.6	6.8	22.5	6.8	7.3	2.2	4.9	2.0
m,p-キシレン	26.7	9.6	24.3	10.2	4.7	2.7	4.3	2.3
o-キシレン	11.5	4.2	10.0	3.8	1.8	1.1	2.2	1.1
スチレン	4.5	0.6	4.9	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1
1,2,3-トリメチルベンゼン	5.8	1.0	3.1	1.3	0.9	0.3	0.6	0.2
1,2,4-トリメチルベンゼン	29.0	4.1	12.8	4.8	2.5	1.1	2.4	1.3
1,3,5-トリメチルベンゼン	9.6	1.3	4.2	1.2	1.8	0.4	0.8	0.4
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	1.5	0.1	0.7	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1
α -ピネン	12.9	3.6	77.6	4.7	2.0	0.9	5.7	0.2
リモネン	26.5	6.1	42.1	12.8	2.6	0.1	1.1	0.2
ジクロロメタン	7.5	2.6			2.8	1.4		
トリクロロエチレン	7.9	0.2	2.4	0.3	0.7	0.2	1.1	0.2
テトラクロロエチレン	1.8	0.4	1.9	0.3	0.5	0.2	0.7	0.2
クロロホルム	2.1	0.4	1.0	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2
1,1,1-トリクロロエタン	1.7	0.3	3.0	0.4	0.3	0.2	0.5	0.2
1,2-ジクロロエタン	1.2	0.2	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2
1,2-ジクロロプロパン	1.1	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
p-ジクロロベンゼン	128.4	12.3	123.3	16.1	2.7	1.0	4.9	1.4
四塩化炭素	3.6	0.4	1.5	0.6	1.5	0.4	1.0	0.5
ジブロモクロロメタン	5.3	0.2	2.0	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
酢酸エチル	9.0	3.8	11.9	3.7	2.3	0.5	2.8	0.4
酢酸ブチル	10.3	2.1	11.7	1.9	1.3	0.3	1.4	0.2
アセトン	32.3	18.3			5.6	2.6		
メチルエチルケトン	6.6	2.3	5.8	1.6	1.6	0.7	1.6	0.4
メチルイソブチルケトン	7.3	0.8	4.8	0.8	0.7	0.3	1.0	0.2
エタノール	281.2	84.7			6.2	5.0		

n-ブタノール	5.1	1.9	6.8	1.4	0.8	0.5	0.9	0.2
ノナノール	5.9	3.4	15.8	6.8	1.5	0.7	1.4	0.4
デカノール	3.1	1.0	9.7	2.5	1.3	0.7	2.7	0.4

Ⅲ アルデヒド・ケトン類

アルデヒド類およびケトン類は、VOCに含まれる物質であるが、他のVOCと捕集方法が異なり、アルデヒド類およびケトン類用の捕集方法があるため区別されている。

○アルデヒド類

アルデヒドは、 $R-CHO$ で表される有機化合物で、低級アルデヒドは、強い刺激臭を持つ。主な物質を以下に示す。

(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクロレインなど)

○ケトン類

ケトンは、 $R-CO-R'$ で表される有機化合物で、 R または R' が水素原子であるとき、アルデヒドという。主な物質を以下に示す。

(アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトンなど)

日本において、国立公衆衛生院（現、国立保健医療科学院）（2001）⁽¹¹⁾ は、1998～2000年に、全国1368軒の住宅を対象にホルムアルデヒド濃度の調査を行った。その結果、80～100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ でピーク濃度を示し、指針値（100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の8倍を超える住宅もあった。また、東京都衛生局⁽¹⁰⁾ による都内にある35軒の住宅等の室内濃度を測定した結果でも、ホルムアルデヒド濃度が指針値を上回る家屋があり、I/O比が1.5となり、室内に発生源があると考えられる。

2.3.2. 室内汚染物質の発生源

室内空気質に影響を与える化学物質の種類は極めて多く、性状も多様であることを2.3.1.で示した。これら化学物質の発生源も様々である。安藤（1997）⁽¹²⁾ は、主な発生源を分類し以下の4つに分けている。

- 1) 建築物に用いられる資機材（表2-2）
- 2) 家具などの製品、家庭で用いられる消費材（表2-3）
- 3) 人の生活に係る燃焼、暖房、冷房あるいは喫煙に伴う発生物（表2-4）
- 4) 外気

アメリカ環境保護庁（U.S.EPA：U.S. Environmental Protection Agency）は主な室内の発生源について以下のような分類を行っている。

建築物からの発生源では、表 2-2 に示すように建築資機材のほか、生活やその様式に伴って発生する暖房、換気あるいはエアコン、車庫、燃焼器具から無機ガス、金属微粒子、VOC 等を発生する。

家庭内で使用する製品から発生するものは表 2-3 に示すように、洗浄・ワックス剤、塗料およびそれらの製品、家具その他で用いる農薬、種々の粘着・接着剤、化粧品・芳香剤等、自動車製品、趣味製品、加湿器、家具・布製品等あらゆる製品から多種類の化学物質が発生する。

人の生活に伴って発生するものは表 2-4 に示すように、燃焼、水の使用、喫煙によるものが挙げられる。

外気からの室内への流入も重要問題である。特に、交通量の多い沿道周辺の住宅では、PM や VOC の流入、農村部では空中散布や揮発した農薬の流入も考えられる。Jones (1999) ⁽¹³⁾ は、外気が発生源で室内を汚染するものとして、CO、鉛、NO_x、PM、SO₂、VOC、O₃を挙げている。

室内には種々の発生源と化学物質が存在することが示されたが、わが国の住宅は高气密高断熱かが普及しており、室内で発生した汚染物質は、例え低濃度であったとしても長期間室内に残留する可能性があるため、こまめな換気を行い室外に排気する必要がある。

表 2-2 建築物からの発生源と化学物質⁽¹²⁾

建築資機材および家具類	脂肪族炭化水素類(デカン、ドデカンなど)
	芳香族炭化水素類(トルエン、スチレン、エチルベンゼンなど)
	有機ハロゲン化合物(塩化ビニルなど)
	アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど)
	エステル類(ウレタンなど)
	エーテル類
	放射性物質(ラドン)
暖房、換気 あるいはエアコン	無機ガス(二酸化硫黄、一酸化炭素、二酸化炭素、NO _x)
	脂肪族炭化水素類(メタンなど)
	多環芳香族炭化水素(benzo (a) pyreneなど)
車庫	金属(鉛、ニッケル、白金、パラジウム)
	無機ガス(二酸化硫黄、一酸化炭素、二酸化炭素、NO _x)

	芳香族炭化水素類(ベンゼンなど)
	有機ハロゲン化合物(塩化ビニルなど)
	多環芳香族炭化水素(benzo (a) pyreneなど)
燃焼器具	無機ガス(二酸化硫黄、一酸化炭素、二酸化炭素、NOx)
	脂肪族炭化水素類(プロパン、ブタン、イソブタンなど)
	多環芳香族炭化水素(benzo (a) pyreneなど)
	アルデヒド類(アクロレイン、アセトアルデヒドなど)
	放射性物質(ラドン)

表 2-3 家庭内で使用する製品から発生するもの⁽¹²⁾

洗淨剤	芳香族炭化水素類(トルエン、p-ジクロロベンゼンなど)
	有機ハロゲン化合物(テトラクロロエチレン、メチレンクロライド、トリクロロエタンなど)
	アルコール類
	ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)
	アルデヒド類(ホルムアルデヒドなど)
	エステル類(アルキルエトキシレートなど)
	エーテル類
塗料、スプレー	芳香族炭化水素類(トルエンなど)
	脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタンなど)
	有機ハロゲン化合物(メチレンクロライド、トリクロロエタン、プロピレクロライドなど)
	アルコール類
	ケトン類(メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなど)
	エステル類(エチルアセテートなど)
	エーテル類(メチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテルなど)
農薬	脂肪族炭化水素類(灯油成分など)
	芳香族炭化水素類(キシレンなど)
	有機ハロゲン化合物 (クロルデン、ジクロロベンゼン、ヘプタクロロ、クロロピリホス、ダイアジノンなど)
	ケトン類(メチルイソブチルケトンなど)
	有機硫黄・りん化合物(馬拉チオンなど)
粘着・接着剤	脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタンなど)
	芳香族炭化水素類
	有機ハロゲン化合物

	アルコール類
	ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)
	エステル類(ビニルアセテートなど)
	エーテル類
芳香剤	アルコール類(プロピレングリコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなど)
	ケトン類(アセトンなど)
	アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど)
	エステル類
	エーテル類(メチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテルなど)
自動車製品	脂肪族炭化水素類(灯油成分、軽油成分など)
	芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)
	有機ハロゲン化合物(テトラクロロエチレンなど)
	アルコール類(エチレングリコール、イソプロピルアルコールなど)
	ケトン類(メチルエチルケトン)
	アミン類(トリエタノールアミン、イソプロパノールアミンなど)
趣味	脂肪族炭化水素類(灯油成分、軽油成分など)
	芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)
	有機ハロゲン化合物(メチレンクロライド、エチレンクロライドなど)
	アルコール類 (ベンジルアルコール、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなど)
	ケトン類(アセトン、メチルメチルイソブチルケトンなど)
	エステル類(ジ-(2-エチルヘキシル)フタレートなど)
	エーテル類(エチレングリコールエーテルなど)
	アミン類(エチレンジアミンなど)
家具・布製品	芳香族炭化水素類(スチレンなど)
	有機ハロゲン化合物(塩化ビニル)
	エステル類(ジ-(2-エチルヘキシル)フタレートなど)
	アルデヒド類(ホルムアルデヒドなど)
	エーテル類(エチレングリコールエーテルなど)

表 2-4 人の生活に伴って発生する物質⁽¹²⁾

炊事などの燃焼	無機ガス(CO、CO ₂ 、SO _x 、NO _x など)
	多環芳香族炭化水素(benzo (a) pyreneなど)
	脂肪族炭化水素類(メタンなど)
	芳香族炭化水素類(トルエンなど)
	アルデヒド類(アセトアルデヒドなど)
飲料水の使用	有機ハロゲン化合物(トリハロメタン、トリクロロエタンなど)
喫煙	無機ガス
	金属類
	多環芳香族炭化水素(benzo (a) pyreneなど)
	含窒素化合物
	ケトン類
人および動物由来 (代謝物、病原性物、 ペット、食品、植物)	無機ガス
	揮発性化合物
	脂肪族炭化水素類
	芳香族炭化水素類
	アルデヒド類

2.3.3. 室内空気質の規制と指針値

室内空気汚染物質の濃度に対する規制や指針値が設けられている。日本においては、厚生労働省による「室内濃度指針値」、国土交通省による「建築基準法」、文部科学省による「学校環境衛生の基準」がある。ここでは、これらの規制や指針値について示す。また、世界保健機構（WHO：World Health Organization）が示しているガイドライン値についても併せて示す。

a. 厚生労働省による室内濃度指針値

厚生労働省では、室内空気中に存在する化学物質はヒトに何らかの影響を及ぼす可能性があるため、公衆衛生の観点から化学物質の不必要な曝露を低減させるため、個別物質について対策の基準となる客観的な評価を行っている。指針値は、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は受けまいであろうと判断される値を算出したものである。指針値は、今後集積される新たな知見や、それらに基づく国際的な評価作業の進捗に伴い、将来必要があれば変更され得るものである。現在、指針値が策定されている物質は 13 物質である。指針値を表 2-5 に示す。また、指針値が策定された理由と

して、指針値の毒性指標を表 2-6 に示す。

表 2-5 室内濃度指針値(厚生労働省)^{(14)~(17)}

揮発性有機化合物	室内濃度指針値	設定日
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm)	1997.6.13
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)	2000.6.26
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm)	2000.6.26
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	2000.6.26
エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88 ppm)	2000.12.15
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 ppm)	2000.12.15
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppb) 小児は 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007 ppb)	2000.12.15
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm)	2000.12.15
総揮発性有機化合物量(TVOC)	暫定目標値 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000.12.15
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	2001.7.5
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6 ppb)	2001.7.5
ダイアジノン	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppb)	2001.7.5
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm)	2002.1.22
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8 ppb)	2002.1.22

表 2-6 毒性指標(厚生労働省)^{(14)~(17)}

揮発性有機化合物	指針値の毒性指標
ホルムアルデヒド	ヒト吸入曝露における鼻咽頭粘膜への刺激
トルエン	ヒト吸入曝露における神経行動機能及び生殖発生への影響
キシレン	妊娠ラット吸入曝露における出生児の中樞神経系発達への影響
パラジクロロベンゼン	ビーグル犬経口曝露における肝臓及び腎臓等への影響
エチルベンゼン	マウス及びラット吸入曝露における肝臓及び腎臓への影響
スチレン	ラット吸入曝露における脳や肝臓への影響
クロルピリホス	母ラット経口曝露における新生児の神経発達への影響及び新生児脳への形態学的影響
フタル酸ジ-n-ブチル	母ラット経口曝露における新生児の生殖器の構造異常等の影響
総揮発性有機化合物量(TVOC)	国内の室内 VOC 実態調査の結果から、合理的に達成可能な限り低い範囲で決定
テトラデカン	C8-C16 混合物のラット経口曝露における肝臓への影響
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ラット経口曝露における精巣への病理組織学的影響

ダイアジノン	ラット吸入曝露における血漿及び赤血球コリンエステラーゼ活性への影響
アセトアルデヒド	ラットの経気道曝露における鼻腔嗅覚上皮への影響
フェノブカルブ	ラットの経口曝露におけるコリンエステラーゼ活性などへの影響

b. 国土交通省による建築基準法

国土交通省では、平成15年7月に改正建築基準法が施行された。規制対象とされた化学物質は、クロルピリホスとホルムアルデヒドである。クロルピリホスに関する規制は、居室を有する建築物には、クロルピリホスを添加した建材の使用を禁止する。ホルムアルデヒドに関する規制は、全部で3つあり、以下に示す。

- 1) 内装の仕上げの制限：居室の種類及び換気回数に応じて、内装仕上げに使用するホルムアルデヒドを発生する建材の面積制限を行う。
- 2) 換気設備の義務付け：ホルムアルデヒドを発生する建材を使用しない場合でも、家具からの発生があるため、原則として全ての建築物に機械換気設備の設置を義務付ける。
- 3) 天井裏等の制限：天井裏等は、下地材をホルムアルデヒドの発生が少ない建材とするか、機械換気設備を天井裏等も換気できる構造とする。

これらの規制は、室内濃度を厚生労働省で定められた室内濃度指針値以下に抑制するためのものである。

c. 文部科学省による学校環境衛生の基準

文部科学省では、学校保健法に基づく学校環境衛生の基準で、教室等の室内空気質測定を行っている。検査項目は、温度、相対湿度、二酸化炭素、気流、一酸化炭素、二酸化窒素、浮遊粉じん、落下細菌、実効輻射温度、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン（必要のある場合）、パラジクロロベンゼン（必要のある場合）、エチルベンゼン（必要のある場合）、スチレン（必要のある場合）、ダニアレルゲンである。ホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物の判定基準は以下の通りである。ホルムアルデヒド $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm)、トルエン $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)、キシレン $870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm)、パラジクロロベンゼン $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)、エチルベンゼン $3800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88 ppm)、スチレン $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 ppm) 以下であることとしており、厚生労働省で定められた室内濃度指針値を基にしている。

d. WHOの室内空気質のガイドライン値

WHOは、いくつかの化学物質について室内ではないが、空気質のガイドライン値を策定している。WHOのガイドライン値およびガイドライン値が策定された理由と

して、ガイドライン値のHealth Endpointを併せて表2-7に示す。

表2-7 空気質ガイドライン値 (WHO、1999、2003)⁽¹⁸⁾

Compound	Health endpoint	GV* or TC ** μg/m ³	Average time
Acetaldehyde	Carcinogenicity related irritation in rats	300 (TC)	24 hours
Acrolein	Eye irritation in humans	50 (GV)	30 min
Acrylic acid	Nasal lesions in mice	54 (GV)	1 year
Carbon disulphide	Functional CNS changes in workers	100 (GV)	24 hours
2-Butoxyethanol	Haematotoxicity in rats	13100 (TC)	1 week
Carbon Tetrachloride	Hepatotoxicity in rats	6.1 (TC)	1 year
p-Dichlorobenzene	Increase in organ weight and urinary proteins	1000 (TC)	1 year
Dichloromethane	COHb formation in normal subjects	3000 (GV)	24 hours
Ethylbenzene	Increase in organ weight	22000 (GV)	1 year
Formaldehyde	Nose, throat irritation in humans	100 (GV)	30 min
Methyl Methacrylate	Degenerate changes in olfactory epithelium in rodents	200 (GV)	1 year
Monochlorobenzene	Decreased food intake, increased organ weight, lesions and changes in blood parameters	500 (TC)	1 year
Styrene	Neurological effects in workers	260 (GV)	1 week
Tetrachloroethylene	Kidney effects in workers	250 (GV)	24 hours
Toluene	Effects on CNS in workers	260 (GV)	1 week
1,3,5-Trichlorobenzene	Metaplasia and hyzperplasia of respiratory epithelium in rats	200 (TC)	1 year
1,2,4-Trichlorobenzene	Increase in urianry porphyrins in rats	50 (TC)	1 year
Xylenes	CNS effects in human volunteers	4800 (GV)	24 hours
	Neurotoxicity in rats	870 (GV)	1 year

* Guideline Value. ** Tolerance Concentration

2.4. 室内空気汚染物質の測定方法

2.3.において、室内空気を汚染する化学的因子である無機化合物、揮発性有機化合物 (VOC) について示した。この項では、これらの物質の採取・分析法について示す。

平野は(2003)⁽¹⁹⁾は、有害化学物質の測定法には、手分析法、自動分析法、簡易測定法があるとしている。手分析法とは、試料の採取から分析までの一連の操作を手動で行う方法であり、手分析法の試料採取法には、動的な方法と静的な方法がある。詳しくは後述するが、動的な方法としては、ポンプを用いるアクティブ法が挙げられ、静的な方法としては、パッシブ法が挙げられる。自動分析法とは、分析操作を手動で行うことがほとんど無く、全ての操作過程を自動で行う。例えば、道路沿道などに設置されている自動車排出ガス測定局内に設置されている常時監視システム等である。簡易測定法とは、試料の採取から分析までの一連の操作を簡単に行う方法であり、例えば、検知管などがある。そこで、既往研究等で用いられている採取・分析法を手分析法、自動分析法、簡易測定法に分類し、それぞれの特徴を示す。

2.4.1. 無機化合物の採取・分析法

ここでは、2.3.1.のIで示した無機化合物の採取・分析法について示す。

a. 二酸化炭素 (CO₂)

CO₂の分析には、最も用いられる方法として、検知管法と赤外線吸収法の二つがある。

検知管法は、簡易測定法に分類され、検知剤を詰めたガラス管に試料空気を通し、検知剤がCO₂と化学反応を起こし変色する部分の長さから濃度を定量する測定機器の総称で、小型軽量で特別な知識や熟練度が要求されない非常に簡便である。また、検知管と吸引機器のみと初期費用が安く、現場測定器として優れている。測定範囲は、100 ppm～7000 ppmで、採取時間は数分、吸引量は数百ミリリットルである(武井、1991)⁽²⁰⁾。

赤外線吸収法は、自動分析法に分類され、CO₂に赤外線を当てると、4.2 μm付近の波長が吸収されることを利用した計測機器で、測定する空気的一方から赤外線のビームを照射し、もう一方で照射した赤外線がどの程度減衰したかを測定することによって、発光部と受光部の間にある二酸化炭素の濃度を測定する仕組みになっており、非分散形赤外線吸収式法(NDIR)と呼ばれている。基本的には自動で操作を行ってくれるため、特別な知識や技術は必要ない。機器本体は、比較的小型で持ち運びも比較的容易である。測定範囲は、メーカーによって様々であるが、一般的な住居を測定する場合には、0～5000 ppm程度のもので十分であると考えられる。

上記以外の方法として、テドラーバック等に試料を採取し、実験施設に持ち帰り、ガスクロマトグラフィー(GC)により分析して室内濃度を測定する方法があり、SUNGら(1997)⁽²¹⁾は、この方法で韓国の住居やオフィスビルを測定している。この方法は、非常に高感度であるが、試料採取や分析のすべてを行わなければならない手分析

法であるため、特別な知識や経験、また GC などの分析機器などが必要である。

b. 一酸化炭素 (CO)

CO の分析には、検知管法、NDIR 法、定電位電解法、接触燃焼法、GC/FID 法の 5 種類の方法がある。

検知管法は、簡易測定法に分類され、CO 用の検知剤を詰めた検知管を使用する。

NDIR 法は、自動分析法に分類され、CO₂ と水分の影響を取り除くため、CO のみの吸収帯を利用して測定する。より低濃度で測定するため、NDIR に高感度検出器を用い、これにゼロ点連続補正機構を付加する方法や、試料ガスと基準ガスを分析計のセルに交互に導入し、その差を電気信号として取り出す方法により 0~5 ppm の低濃度測定を可能にしたものもある。試料ガスを二つに分け、一方の流路にコンバータを設けて試料ガスの CO を CO₂ に変換し、他方はそのままとする。これらのガスをセルに交互に流入させることにより、(-) (+) の両極の信号を取り出すことが可能である。この二つの信号を差分演算することにより高感度化をはかり、ゼロドリフトに対する性能を向上させている。(社団法人日本電気計測器工業会、2003)⁽²²⁾

定電位電解法は、自動分析法に分類され、ガス透過性隔膜を通して電解質中に拡散した大気中の CO を定電位に保たれた電極上で電気化学的に酸化し、その際発生する電解電流によって CO 濃度を連続的に測定する⁽²²⁾。この測定装置は小形軽量で移動測定にも適している。

接触燃焼法は、自動分析法に分類され、試料を一定温度に加熱した酸化剤表面上に導き、この酸化剤表面で CO が燃焼するときの発熱を利用する。表面が酸化剤処理された白金線をブリッジ回路の一辺として組み、CO が燃焼したとき白金線の温度が上昇して電気抵抗が増し、ブリッジの平衡がくずれる。この時の不平衡電流を信号として取り出す。この方法は、比較的高濃度の CO 測定に用いられるが、低濃度の CO 測定には、検出器として熱電対やサーミスタを使用し、CO の燃焼熱を検出する。この方法は、可燃性ガスが共存する場合には適さないが、可動部が少なく、丈夫であり、装置を小形にすることができるので持ち運びに便利で、電池電源にすることも可能である。⁽²²⁾

GC/水素炎イオン化検出器 (FID) 法は、手分析法あるいは自動分析法であり、テドラーバック等に試料を採取し GC/FID 導入するか、または、試料大気を一定周期で自動的に採取しオンラインで GC/FID 導入する。共存するメタンと区別するため CO をガスクロマトグラフ法によって分離したのちコンバータを用いてメタンに変換する。このメタンを FID で検出し、CO 濃度を求める。CO を分離測定するため干渉成分の影響はない。⁽²²⁾ しかし、手分析法である以上、特別な知識や経験、分析機器などが必要となる。

c. 窒素酸化物 (NO_x)

NO_x の分析には、検知管法、吸光光度法（ザルツマン法）、化学発光法、拡散型サンプリング法の4種類がある。前者の2種類は測定器があり、環境基準に係わる測定方法として全国で稼働している。

検知管法は、簡易測定法に分類され、NO₂用またはNO_x用の検知剤を詰めた検知管を使用する。測定範囲は、NO₂用で0.5～125 ppm、NO_x用で2.5～200 ppmである。

吸光光度法は、通常自動分析法に分類される。手分析法でも行うことが可能であるが、ここでは自動分析法について示す。この方法は、ザルツマン試薬を吸収液に用いた吸光光度法で、NO₂を選択的に測定できる。空気中のNO₂ガスは、ザルツマン試薬を通過させることにより、NO₂の濃度に応じて橙赤色に発色する。発色の程度から濃度を測定する方法である。NOについては硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液によってNO₂に酸化してから測定するために酸化器が必要である。NOおよびNO₂の測定値は一定時間に1回得られる間欠型で自動測定される。測定範囲は0～0.1 ppm、0～0.2 ppm、0～0.5 ppm、0～1 ppmである（野崎、1991）⁽²³⁾。吸収液に酢酸を用いていることから室内で測定する場合には、試料測定後の排ガス中に酢酸が含まれることからその処理に十分に配慮する必要がある。また、装置が大型化してしまうため、単発的な室内測定には不向きで、定期的または常時監視を必要とする場合に適している。

化学発光法は、自動分析法に分類され、NOとオゾンとの反応過程で生じる励起状態のNO₂が、基底状態に戻るときに生じる発光現象を利用している。化学発光法は、NOについて選択性の高い測定法であるが、NO₂は紫外線照射によってNOに還元してから測定する必要がある。NOおよびNO₂の測定濃度は瞬間的に連続測定され、測定範囲は0～0.2 ppm、0～2 ppmであり、濃度変動の大きいNO_x測定に適している。しかし、オゾンを発生させるなど特殊な装置が必要であり、装置が大型化してしまうため、単発的な室内測定には不向きで、定期的または常時監視を必要とする場合に適している。

拡散型サンプリング法は、手分析法に分類され、分子拡散法を用いたサンプリング法である。分子拡散とは、物質が濃度の高い方から低い方へ移動する現象であり、Fickの拡散第一則により一般的に示され、詳しくは、第四章で示すが、分子拡散の原理に基づいた捕集方法では、捕集量が捕集速度に比例することを利用している（平野ら、2002）⁽²⁴⁾。拡散型サンプリング法は、拡散型サンプラーを一定期間放置するだけで、空気中の汚染物質が分子拡散によりサンプラーの内部に移流し、吸着剤に吸着する。そのため、ポンプなどの動力源を用いないため小型軽量で取り扱いが容易なサンプリング法である。室内汚染や個人曝露量等の測定に広く使われてきており、静的サンプリング法やパッシブサンプリング法、拡散型サンプリング法等と呼ばれている。

Palmes (1979)⁽²⁵⁾ らや柳沢ら (1980)⁽²⁶⁾ は、トリエタノールアミン (TEA) を担持させた濾紙に NO₂ が分子拡散により吸着し、これを濾紙からザルツマン溶液により抽出し吸光光度法により濃度を求めた。この方法は、サンプリング方法がザルツマン法と異なるだけで、基本原理は同じである。また、平野ら (1997)⁽²⁷⁾ は、NO_x を TEA と PTIO (2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl) を担持させた濾紙に分子拡散で NO_x を捕集した後、比色分析やフローインジェクション分析により濃度を求めた。これらの拡散型サンプラーとザルツマン法および化学発光式自動測定機との測定値の比較では、両者の値はよく一致している⁽²⁴⁾。拡散型サンプリング法は取り扱いが容易なため、Mulik ら (1989)⁽²⁸⁾、Yamada ら (1999)⁽²⁹⁾、Chao ら (2000)⁽³⁰⁾ の研究など、多くの研究で使用されている。

d. 二酸化硫黄 (SO₂)

SO₂ の分析には、検知管法、溶液電導率法、紫外線蛍光法、炎光光度検出方法、電量法、拡散型サンプリング法の 6 種類がある。

検知管法は、簡易測定法に分類され、SO₂ 用の検知剤を詰めた検知管を使用する。測定範囲は、0.25～100 ppm である。

溶液電導率法は、自動分析法に分類され、試料空気を硫酸酸性とした過酸化水素水溶液の吸収液に通ずると、空気中に含まれる SO₂ は吸収され、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ の反応によって硫酸となり導電率を増加させる。これを測定することにより、空気中の二酸化硫黄濃度を求める。この方式による計測器は、ほとんどが 1 時間を周期とする間欠形のものである。吸収液は 0.006% の過酸化水素を含む 1×10^{-5} N の硫酸溶液であり、この吸収液 20 ml に試料大気を 1 L/min で通ずることが測定条件となっている。測定レンジは 0～0.05 ppm、0～1 ppm までで、広い範囲を自動レンジ切換方式によって有効に測定が行えるようになっている。また吸収液の導電率の温度変化は温度補償抵抗 (サーミスタ) によって自動温度補償されている。吸収液の導電率は約 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (約 20℃) であり、このため吸収液の蒸発による偏りも 2～3 ppb 低下している。干渉成分としての大気中の CO₂ は自動ゼロ点調整で予備通気によって影響を防いでおり、それ以外に NO₂、HCl、Cl₂、H₂S、HF、NaCl、NH₃ など吸収液に溶解して導電率を変化させるものは干渉成分となりうる。(社団法人日本電気計測器工業会、2003)⁽³¹⁾

紫外線蛍光法は、自動分析法に分類され、比較的短波長域の紫外線を吸収して生じる励起状態の SO₂ から発生する蛍光の強度を光学的フィルターによって選択的に光電子増倍管により測定し、空気中の SO₂ 濃度を連続的に求めるものである。SO₂ 以外に蛍光を発する芳香族炭化水素などは、スクラバーで除く必要がある。また、水蒸気圧の変動も測定値に影響を与える。この方法は、試料大気流量の影響を受けず、広い濃

度範囲にわたって直線性をもっている。⁽³¹⁾

炎光光度検出方法は、自動分析法に分類され、水素炎の中に硫黄化合物を含む試料空気が導入されると、その硫黄化合物が水素炎中で熱分解する際に励起状態の S_2 を生じ、これが基底状態にもどる時 300~423 nm に発光現象を起こすことを利用している。この発光のうち 394 nm の発光を狭帯域光学フィルターで選択的に光電子増倍管によって測定し、試料空気中に含まれる硫黄化合物を SO_2 濃度として求める。この方法は、 SO_2 以外の、硫化水素、メルカプタン類の硫黄化合物にも応答するため、これらを適当なスクラバーで除く必要がある。⁽³¹⁾

電量法は、自動分析法に分類され、臭化カリウムを電解液とし、電気分解により電解液中に臭素を遊離させ、臭素と試料空気中に二酸化硫黄との反応 ($SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2Br^-$) によって低下する臭素濃度の変化を電位で検出し、電気分解により臭素を補給するときの電解電流により試料空気中の二酸化硫黄濃度を測定するものである。この方法は、炎光光度検出方法と同様に、 SO_2 以外の硫化水素、メルカプタン類の硫黄化合物にも応答し、またオゾンの影響も受けるため、適当なスクラバーでこれを除く必要がある。⁽³¹⁾

拡散型サンプリング法は、手分析法に分類され、分子拡散法を用いたサンプリング法である。平野ら⁽²⁴⁾は、 NO_2 を捕集した濾紙と同じ TEA を担持させた濾紙を用いて、 SO_2 の分子拡散により捕集した。捕集した SO_2 を蒸留水で抽出し、過酸化水素水を白金触媒下で SO_4^{2-} とし、イオンクロマトグラフで分析し、濃度を求めた。 NO_2 同様、拡散型サンプリング法は取り扱い等が容易なため、Ferm ら (1998)⁽³²⁾、Krochmal ら (1997)⁽³³⁾ の研究など、多くの研究で使用されている。また、平野ら⁽²⁷⁾によると溶液電導率法などの自動分析法との測定値の比較では、両者の値はよく一致している。

e. オゾン (O_3)

O_3 の分析には、検知管法、吸光光度法、電量法、化学発光法、紫外線吸収法、拡散型サンプリング法の 6 種類がある。吸光光度法と電量法は、全オキシダント測定法であり、化学発光法と紫外線吸収法は、オゾンのみを測定する。

検知管法は、簡易測定法に分類され、 O_3 用の検知剤を詰めた検知管を使用する。測定範囲は、0.025~3.0 ppm、2.5~100 ppm 等である。

吸光光度法は、自動分析法に分類され、中性ヨウ化カリウムとオゾンの反応は次のようにヨウ素 (I_2) を遊離する $2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$ 。計測器では一定量の吸収液と一定流量の試料とを接触反応させ、遊離したヨウ素量を波長 365 nm の吸光度で測定し、オキシダント濃度を記録する。試料大気は SO_2 等の還元性ガスの影響を除くために、酸化スクラバーを通した後、向流吸尿管の下方へ送られる。吸収液はタンクから吸光度測定部の比較セルを通り向流吸尿管の上方へ送られ、吸尿管で接触

反応した液は測定セルへ送られる。測定された吸光度は対数アンプを通してオキシダント濃度に対し直線的な信号に変換される。(社団法人日本電気計測器工業会、2003)

(34)

電量法は、自動分析法に分類され、中性ヨウ化カリウムとオキシダントの反応で遊離したヨウ素を電解還元して測定するものである。吸収液中に一定電位を与えた一對の電極を挿入しておく、電極に水素皮膜が形成された分極状態になるが、この状態でオキシダントと反応して遊離したヨウ素が入ると、 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ となるので、電極表面の水素皮膜が除かれ電流が流れる。この際に、流れる電流値はオキシダント濃度に比例するので、一定流量比の試料空気と吸収液を反応させオキシダント濃度を連続測定する。(34)

化学発光法は、自動分析法に分類され、オゾンはオレフィン類と反応して化学発光するため、自動計測器としては、エチレンと試料空気を一定流量比で混合し、オゾンと反応して出る近紫外領域の発光を光電子増倍管で捕える方式である。オゾンとエチレンの反応は、固有であり干渉成分がほとんどなく、発光強度とオゾン濃度とは数 ppm まで直線性が確かめられている。(34)

紫外線吸収法は、自動分析法に分類され、オゾンは紫外領域 (254 nm 付近) に強い吸収スペクトルを持っているため、その吸収量でオゾン濃度を測定する。試料の紫外線吸収量を測ると同波長帯に吸収を持つ共存ガスによる吸収量も含んでしまうため、この方法による分析計では試料中のオゾンだけを分解する比較ガスラインを設け、試料と比較ガスを交互にセルへ導入する方式がとられている。(34)

拡散型サンプリング法は、手分析法に分類され、分子拡散法を用いた容易なサンプリング法である。平野ら⁽²⁷⁾は、超高純度の亜硝酸ナトリウムを濾紙に担持させ、さらに炭酸カリウムとグリセリンを濾紙に添加している。他のガスと同様に分子拡散により捕集する。捕集した O_3 を蒸留水で抽出すると、 O_3 は NO_3 として抽出され、イオンクロマトグラフで分析し、濃度を求めている。他のガスと同様に、拡散型サンプリング法は取り扱い等が容易なため、Cox ら (1999)⁽³⁵⁾、Tang ら (2000)⁽³⁶⁾ の研究など、多くの研究で使用されている。また、平野ら⁽²⁷⁾によると紫外線吸収法などの自動分析法との測定値の比較では、両者の値はよく一致している。

2.4.2. 揮発性有機化合物 (VOC) の採取・分析法

空気中の VOC を測定するには、無機化合物と同様に、手分析法、簡易測定法、自動分析法がある。手分析法では、VOC を吸着剤に物理吸着によって捕集する方法を用いる。VOC は、先に示した厚生省の調査でも対象としている物質が 44 種類と非常に多く、化学反応を利用する化学吸着で VOC を捕集すると、それぞれの官能基や性質に合わせて作成しなくてはならず、多くの種類に対応が出来にくい。そのため、空気

中の VOC を捕集するには、ほとんどの非極性 VOC、微極性 VOC を吸着する椰子殻活性炭やフィルター状の活性炭 (Begerow ら、1996、Domeño ら、2004)^{(37) (38)}、熱に安定な VOC を吸着する TenaxTA、TenaxGR といった多孔質ポリマー (Clausen ら、1997、Liang ら、1993、Cai ら、2000)^{(39) ~ (41)}、熱に安定な VOC を吸着する Carbotrap、極性および非極性 VOC を吸着する Carbosieve S III、CarbopackB、CarbopackX などの炭素系多孔質吸着剤 (Tolnai ら、2000、Chien-Hou ら、2003、Nicholas ら、2003)^{(42) ~ (44)} に物理吸着で捕集する。手分析法の中で吸着剤を用いない方法としては、内面を不活性化処理 (電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコーティング等) したステンレス容器を陰圧にすることで空気を取り込むキャニスター法 (U.S.EPA、1999、厚生労働省)^{(45) (14) ~ (17)} がある。

活性炭に物理吸着した VOC は、抽出溶媒により脱着させる。このとき、固相と液相が平衡状態になり、この状態を相平衡と呼ぶ。相平衡であるため、脱着率は物質によって変わる。そのため、物質ごとに添加回収試験を行い、回収率を算出するか、相平衡法で検量線を作成する。抽出溶媒として、二硫化炭素 (Rein ら、1998、Zabiegała ら、2002)^{(46) (47)} が一般的である。また、塩素系の VOC を抽出する場合にトルエンが用いられる場合がある (Olansandan ら、1999)⁽⁴⁸⁾。二硫化炭素は、特有の臭いを持ち、揮発性が高く引火しやすい。また、有毒で殺虫剤としても使用されるため、取り扱いが困難である。

多孔質ポリマーや炭素系多孔質吸着剤に物理吸着した VOC は、溶媒抽出ではなく加熱脱着法を用いる。加熱脱着法は、二硫化炭素等の抽出溶媒を用いないため、安全性が高く簡便である。しかし、溶媒抽出のように再分析が出来ないため、分析機器の異常などがあった時などの再分析が必要な場合に非常に不便である。このような事を回避するために、複数サンプリングする必要がある。また、Clausen ら⁽³⁹⁾ によると、多孔質ポリマーの Tenax は、オゾン、二酸化窒素、一酸化窒素などの反応性の高いガスと共に曝露 (吸着) すると、Tenax 自体が劣化するという報告がある。Rothweiler ら (1991)⁽⁴⁹⁾ によると、Carbotrap もまた、ピネンやアルデヒド類と共に曝露 (吸着) することにより Carbotrap 自体が劣化するという報告がある。

吸着剤には吸着できる炭素数が大体であるが決まっている (TenaxTA は炭素数 6~26、TenaxGR は 7~30、CarbotrapB は 4~14 など)。そのため、対象とする VOC によっては、用いる吸着剤を変更する必要がある。

手分析法の試料採取法として、ポンプなどを使用し、上記した吸着剤が充填されたサンプラーに強制的な吸引によって吸着させる方法があり、動的吸引法、ポンプサンプリング法、アクティブサンプリング法等と呼ばれている。このアクティブ法では、吸引速度や吸引量は、目的成分やサンプリングする場所、抽出方法 (溶媒抽出、加熱脱着)、分析装置の感度によって異なる。そのため、ある程度の知識や経験が必要となる。また、ポンプによる騒音やポンプの電源や設置場所の確保といった問題が生じる場合

がある。特に、すでに入居済みの住宅等でアクティブサンプリングを行う場合、騒音対策等を講じる必要がある。

手分析法におけるもう一つの試料採取法としては、無機化合物と同様に、拡散型サンプリング法がある。拡散型サンプリング法は、分子拡散により吸着剤に捕集する。形状としては、ディスク型、筒型、円筒型などがあり、内部には上記したような吸着剤を充填してある。2時間～2週間程度の曝露測定に使用でき、簡便であるため多くの研究に用いられており、大規模・長期間に、また曝露評価の中心として個人曝露量や室内濃度を調査するのに非常に有用なツールとなっている(厚生省、1998、Rocheら、1999、Uchiyama、1999、Zabiegała)^{(9)、(50)、(51)、(47)}。しかし、拡散型サンプラーは、その捕集速度の関係からサンプリング期間が長期間になり、物理吸着であるため沸点の低い物質は室内の温度変化で吸着剤から脱着してしまう可能性があるため、吸着剤によっては低沸点の化合物では測定精度が低下すると考えられる。また、拡散型サンプリング法では、分子の拡散によるサンプリングのため、各物質の捕集速度を求める必要がある。VOC用の拡散型サンプラーは無機化合物用のサンプラーと異なり、多種の物質が捕集されるため、それぞれの物質について捕集速度を求める必要があり、サンプラーに捕集されたとしても、捕集速度が無い場合は濃度を求めることが出来ない。通常サンプラーメーカーがいくつかの物質に対して捕集速度を用意している。用意していない物質に関しては、サンプラーの使用者が自ら捕集速度を算出する必要がある。一般的な算出方法としては、アクティブ法による試料採取を同時に並行して行い、その結果と照らし合わせることで捕集速度を求める。しかし、測定者や測定場所、測定機材、測定環境により値が異なる可能性があるため注意が必要である。計算によって算出する方法として、Tolnaiら(2001)⁽⁵²⁾は、高速液体クロマトグラフ(HPLC)のカラムの性能評価に用いる理論段数を利用したモデルを使用して捕集速度を算出する方法を提案している。しかし、メーカーが用意した捕集速度と実験や計算によって算出した捕集速度が一致しない場合や、文献によっては捕集速度が同様の値でないことも考えられる。捕集速度が異なると、濃度結果を他の調査の濃度結果と直接比較することが出来ず、補正などを必要とする場合がある。そのため、捕集速度を統一する必要があると考えられ、また多種の化学物質の捕集速度算出法が必要である。

手分析法の分析時に用いる機器としては、一般に厚生労働省の「室内空气中化学物質の標準的測定方法」^{(14)～(17)}にもあるようにGC/質量分析器(MS)、GC/FIDが用いられ、塩素系VOCの測定にはGC/電子捕獲検出器(ECD)⁽⁴⁸⁾等が用いられている。

簡易測定法としては、検知管法がある。検知管法は、すべてのVOCを同時に測定することは不可能であるため、トルエンやエチルベンゼンといった個々の物質を測定する場合に用いる。検知剤には対象物質と化学吸着することにより変色するものを用いる。

自動分析法では、用いられる検出器が種々存在しており、半導体センサー(久世ら、

2003、東出ら、2004、河口ら、2005)^{(53)~(55)}、光イオン化検出器 (PID)、光音響 (PAS)、FID、非メタン炭化水素形 (NMHC 計) 等を搭載したポータブルタイプや据え置き型の測定器が市販されている。これらの機器には、内部に小型の GC が組み込まれているものがある。しかし、小型化しているため、カラムの長さが十分に取れず物質によっては分離不十分となり、定量が困難になる⁽⁵⁴⁾。半導体センサー、FID、などを用いた自動分析法では、基本的に TVOC (Total VOC: 総揮発性有機化合物のことであり、種々の考え方があり。例えば、GC によって分離定量された個々の VOC をトルエンに換算した値の総計、または、半導体センサー、FID、PID、PAS などの検出器に感度があり、GC などで分離しない全体量としての VOC 濃度などがあるため混乱を招きやすい。) 値で表される。TVOC の測定値は、同一環境での相対的な変化量であり、TVOC の組成成分が異なることから、同一環境以外では TVOC の比較は補正を加えたとしても困難である。そのため、個別の物質の濃度については測定することができない。しかし、室内の総量規制を行う場合には有効であると考えられ、個別規制だけでなく総量規制を同時に行うことが必要である。非メタン炭化水素計 (NMHC 計) は、内部に FID 等の検出器と通常の GC や小型 GC を組み合わせて作成されており、空気中の VOC をメタンに換算して測定する。そのため、TVOC の考え方に近く、TVOC の測定には不向きではあるが、TVOC より概念が分かりやすいため、今後はこのような考え方も必要であると考えられる。

2.4.3. アルデヒド・ケトン類 (RCHO) の採取・分析法

RCHO の測定法として、先に示した VOC に含まれる物質であるが、他の VOC と捕集方法が異なりアルデヒド類およびケトン類用の捕集方法があるため区別されている。VOC 等と同様に、手分析法、簡易測定法、自動分析法がある。

手分析法では、AHMT (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol) 法、クロモトロプ酸法、化学発光法、アセチルアセトン法、DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazine) 法、拡散型サンプリング法があり、また、簡易測定法としては検知管法がある。

AHMT 法は、空気中のホルムアルデヒドを捕集する場合、インピンジャーを用いて吸収液 (0.5% ほう酸溶液) に捕集し、AHMT を加えて誘導体化し、過ヨウ素酸カリウムなど酸化させることで赤色に発色させた後、波長 550 nm 付近の吸光度を測定する方法であり (Dickinson ら、1970)⁽⁵⁶⁾、衛生試験法、大気汚染物質測定法指針、日本工業規格 (JIS) でも採用されている。測定範囲は、ガス採取量 60 L で 0.02~0.3 ppm である。

クロモトロプ酸法は、直列にした 2 本のインピンジャーを用いて吸収液 (1% 亜硫酸水素ナトリウム溶液) に捕集し、発色反応の過程を経た後、波長 580 nm 付近の吸光

度を測定する方法であり、NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health)やJISなどに採用されている。測定範囲は、ガス採取量 80 L で 0.02~0.4 ppm である (NIOSH METHOD 3500, 1984)⁽⁵⁷⁾。

化学発光法は、3,4,5-トリヒドロキシベンゼン酸の存在下のアルカリ溶液中で過酸化水素とホルムアルデヒドを反応させ、その発光を分析する方法である。Maeda ら (1994)⁽⁵⁸⁾の研究では、定量下限は 10 ppb であり、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドに干渉を受けるが、他のアルデヒド類や無機ガスには干渉を受けないと報告されている。

アセチルアセトン法は、空気中の HCHO を吸収液 (酢酸アンモニウム、酢酸、アセチルアセトンの混合溶液) に捕集した後、アセチルアセトンを加えて誘導体化させる。さらに加温することで得られる黄色の 3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジンを 410 nm 付近の吸光度を測定し、HCHO 濃度を求める。この方法は、JIS に採用されており、主に建築資材などの合板からの放散量測定などに用いられているが、空気中の HCHO の測定も可能である (Bisgaard ら、1984)⁽⁵⁹⁾。

DNPH 法は、一般的な方法で、U.S.EPA (1999)⁽⁶⁰⁾ や、JIS、環境省の「有害大気汚染物質測定方法」(環境庁、1997)⁽⁶¹⁾、厚生労働省の「室内空气中化学物質の標準的測定方法」^{(14)~(17)} に採用されている。この方法は、シリカゲル、Tenax などの吸着剤や濾紙に DNPH を担持したものがサンプラーカートリッジに入っており、これに試料を通過させることにより RCHO は誘導体化されると共にカートリッジ内に捕集される。アクティブ法として、カートリッジにエアポンプを接続し、0.1~1 L/min の流速で試料を捕集する。捕集後のカートリッジはアセトニトリルで抽出し、HPLC で定量分析する。測定範囲は、ガス採取量 60 L で 0.005~0.3 ppm である。GC を用いる場合もあり、DNPH でアルデヒド類を誘導化し、アセトニトリルで抽出後に酢酸エチルに転溶し、熱イオン化検出器 (FTD) などで検出する方法が用いられている。この場合の最高感度は 1 ppb 以下である。しかし、DNPH は変異原性、発がん性があることなどの問題点が指摘されているため、北坂ら (2004)⁽⁶²⁾ は、CNET (O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl) hydroxylamine) を用いてアルデヒド類を誘導体化するサンプラーを開発した。また、DNPH 誘導体はオゾンの影響を受けることから、オゾンスクラバーを取り付ける必要がある。ただし、オゾンスクラバーに水が凝縮しスクラバーを閉塞させることがあるため、多湿の時期などの水が凝縮してオゾンスクラバーが閉塞する可能性がある場合は、捕集流量を下げ、さらにオゾンスクラバーとサンプラーを室温より少し高めに加温して凝縮を防ぐことが必要である⁽⁶¹⁾。

自動測定機では、アセチルアセトン法を用いて、410 nm 付近の吸光度を自動的に測定し、HCHO 濃度を求める。1 時間に 1 回自動測定されて濃度が出される。測定範囲は 0~0.1 ppm、0~0.2 ppm である。化学発光法を用いるものとしては、低濃度対応の HCHO 連続自動測定機が開発されており、測定範囲は 0.005~1 ppm である。ま

た、電気化学式燃料電池法、定電位電解法、テープ光電光度法を用いたものがあり、メーカーが公表している測定範囲は、それぞれ 0.01~50 ppm、0.01~20 ppm、0.03~1 ppm である（中野ら、2002）⁽⁶³⁾。

拡散型サンプリング法は、VOC 等と同様で、分子拡散の原理に基づいて捕集する。RCHO の場合は、サンプラーの内部に上記した DNPH や CNET などの誘導体化試薬が担持された吸着剤や濾紙に HCHO などが化学吸着する。分析方法は、アクティブ法の場合と同様である。RCHO の拡散型サンプラーも簡便であるため、多くの研究（厚生省、Gustafson ら、2005、Clarisse ら、2003、Meininghaus ら、2003、Uchiyama ら、1999）^{(9)、(64)~(67)} に用いられているが、VOC 同様に捕集速度が必要であり、通常の捕集速度の求め方も VOC と同様で、アクティブ法の結果から捕集速度を求めている。捕集速度算出法についての検討もされているが（Uchiyama ら、2004）⁽⁶⁸⁾、アクティブ法の結果を使用しなければならないため、算出方法の統一は出来ない。そのため、統一した捕集速度の算出法が必要である。

検知管法は、他のガスと同様に、検知剤には対象物質と化学吸着することにより変色するものを用いる。現在市販されている HCHO 用検知管の測定範囲は、0.05~1.0 ppm、0.04~5.0 ppm、0.01~0.48 ppm⁽⁶³⁾ 等である。

2.4.4. 採取地点

室内空気を採取する地点は、測定対象とする建築物や人の活動が伴う住宅などの場合で大きく変化すると考えられる。多くの人が寝起きをする一般住宅を考えた場合、呼吸する位置でのサンプリングをするのが望ましいと考えられ、リビング等を測定する場合、床面から呼吸する位置までの間で測定し、より個人が曝露する状態に近い状態を想定するならば、就寝期間中は枕もとに近い場所での測定を行うなどと、サンプリング位置は研究目的によって変わってくると考えられる。厚生労働省^{(14)~(17)}では、試料採取は、室内では居間、寝室、および住宅の外気を各 1 カ所の計 3 カ所を試料採取場所として設定し、室内では、部屋の中央付近で、壁からの放散による影響を除くため少なくとも壁から 1 m 以上離れた場所で、高さは、呼吸位置を考慮して 1~1.5 m の位置を試料採取位置とし、外気の試料採取は外壁及び空調給排気口からの影響を除くために 2 m~5 m 離し、室内の測定高さと同等の高さの所を試料採取位置として設定している。この方法は、多くの既往研究^{(47)、(65)、(66)}（趙ら、2004）⁽⁶⁹⁾でも同様であり、1~1.5 m の位置を試料採取位置としている。また、事務所のように椅子に座って活動する場所や、病室などのようにベッドに寝ているところなどにおいても近くに極端な発生源がないか、またはそこからの放散の影響を考慮しながら呼吸位置で測定することが必要であると考えられる。

2.4.5. 採取時間

室内環境を測定する場合、調査目的によって採取時間や測定頻度は様々であるが、厚生労働省の「室内濃度指針値」^{(14)～(17)}などとデータ比較を行う場合は、採取時間は30分で、その間の平均値が得られる方法が望ましい。しかし、試料採取時間は、測定の目的によって決定され、例えば、室内での調理時間中のNO₂濃度を測定したいならば、調理期間のみを測定する必要がある。そのため、家自体の濃度を知りたいのか、生活パターンを考慮した濃度変化を測定したいのか、平均濃度を測定したいのか、瞬間濃度を測定したいのか、さらには、そこにいる人物の健康影響を睨んだ曝露量を測定したいのか等、調査・測定目的に合わせて採取時間は決定されるものと考えられる。

また、測定方法からの採取時間として、自動分析法と拡散型サンプリング法では採取時間が異なる。瞬時に室内濃度が求められる自動分析法や検知管法に対し、先に示したように2時間～2週間の長期間の曝露を必要とし、その期間の平均濃度を知ることが出来る拡散型サンプリング法とでは、測定している空気の質が異なっている。そのため、自動分析法で得た瞬時値と、拡散型サンプリングで得た平均値を直接比較検討することは出来ないと考えられ、採取時間や測定頻度は、調査に用いる測定機器にも左右される。

2.5. 総括

本章では、室内空気を汚染する化学的因子について、因子の種類や測定法を示し、測定の現状や問題点を明らかとした。

発生源については、無機化合物の殆どは開放型燃焼器具が発生源となっており、器具の使い方によっては、室内において一般環境基準を超過してしまうなど重大な問題となる場合も考えられる。VOCやRCHOなど有機化合物は、我々が普段何気なく使用しているものも発生源の一つであり、建築資材にだけ注目するのではなく、もう一度身の回りに注意を払う必要があると考えられる。

室内空気質の濃度測定については、種々の測定法が存在する。しかし、測定する側または測定される側に立った測定法を選択する必要があると考えられる。自動分析法は、機器自体が一連の操作を行ってくれるため殆ど特別な知識や技術は必要としないが、可搬性に乏しいものがほとんどであり、常時監視が必要な施設（事業所や病院、美術館など）に据え置いての測定に適している。小型化されたポータブル型の自動測定器は、現場での瞬時値を得たいときに非常に使いやすい。特に、その場が危険な状態なのか安全な状態なのかを判断しなければならない場合などに適しており、例えば、化学物質過敏症の患者の避難先や移動先が瞬時に安全であるかを確認するのに適していると考えられる。しかし、検出感度が物質によっては適していない場合もあるので

注意が必要である。

手分析法のアクティブ法は、目的成分やサンプリングする場所によって比較的自由に吸引速度や吸引量を変更できるため、正確な濃度を知ることが可能である。しかし、その反面、操作が複雑であったり現場での設置が煩雑であったり、電源の確保や騒音対策を必要とするため、特別な知識や技術、経験が必要となる場合がある。パッシブ法は、試料採取が簡便であるため、特別な知識や経験が必要なく、誰でも簡単に取り扱えるが、捕採取後の分析法に関しては手分析法であるため、知識、経験が必要となる。また、濃度算出には捕集速度が必要であるため、捕集速度をどう求めるかによって、例え同じサンプルであったとしても濃度が異なってくる可能性がある。そのため、拡散型サンプリング法がより精度の高い測定法となるためには捕集速度についての検討が必要であると考えられる。

-第二章の参考文献-

- (1) 小峯裕巳, 1992. 高気密高断熱住宅の空気質に実態と基準の提案、住宅水準向上に伴うエネルギー消費増加抑制技術開発研究(その3) 第6章, 住宅室内環境水準向上検討委員会報告書, 日本, 東京
- (2) 酒井潔, 坪内春夫, 三谷一憲, 2003. 名古屋市内の住宅における室内空気中カビおよび室内空気汚染物質濃度, 日本公衆衛生雑誌, 50, 1017-1029
- (3) Gold, D. R., 1992. Indoor air pollution. *Clinics in Chest Medicine* 13 (2), 215-229.
- (4) A. Chaloulakou, I. Mavroidis, A. Duci., 2003. Indoor and outdoor carbon monoxide concentration relationships at different microenvironments in the Athens area. *Chemosphere* 52, 1007-1019
- (5) Ryan, P.B., Hemphill, C.P., Billick, I.H., Nagda, N.L., Koontz, M.D., Fortmann, R.C., 1989. Estimation of nitrogen dioxide concentrations in homes equipped with unvented gas space heaters. *Environment International* 15 (1-6), 551-556.
- (6) 南珠恵, 松本浩, 近藤文雄, 山田靖治, 松村年郎, 安藤正典, 宮崎豊, 2002. 新築住宅における室内空気汚染物質濃度の経時的変化について, 日本公衆衛生雑誌, 49, 211-221
- (7) Leaderer, B.P., Stowe, M., Li, R., Sullivan, J., Koutrakis, P., Wolfson, M., Wilson, W., 1993. Residential levels of particle and vapor phase acid associated with combustion sources. In: Jantunen, M., Kalliokoski, P., Kukkonen, E., Saarela, K., Seppänen, A., Vuorelma, H. (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Helsinki, Finland, 147-152.
- (8) 房家正博, 雨谷敬史, 松下秀鶴, 相馬光之, 1998. 空気清浄機から発生するオゾンとその室内濃度に与える要因, 環境化学, 8, 823-830
- (9) 厚生省, 1998. 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活化学安全対策室, 日本, 東京
- (10) 東京都衛生局, 2000. 11年度室内環境中の揮発性有機化合物等の実態調査, 東京 衛生局生活環境部環境指導課, 日本, 東京
- (11) 国立公衆衛生院, 2001. 化学物質汚染に関する全国の住宅を対象とした実態調査, 国立公衆衛生院建築衛生学部, 日本, 東京
- (12) 安藤正典, 1997. 室内汚染と化学物質: 第4回室内空気中に存在する化学物質一覧, 資源環境対策, 33 (8), 53-60
- (13) A. P. Jones., 1999. Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment* 33, 4535-4564.
- (14) 厚生労働省, 2000. シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書-第1回~第3回, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京

- (15) 厚生労働省, 2000. シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書 - 第 4 回 ~ 第 5 回, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京
- (16) 厚生労働省, 2001. シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書 - 第 6 回 ~ 第 7 回, 厚生労働省 医薬局 審査管理課 化学物質安全対策室, 日本, 東京
- (17) 厚生労働省, 2002. シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書 - 第 8 回 ~ 第 9 回, 厚生労働省 医薬局 審査管理課 化学物質安全対策室, 日本, 東京
- (18) World Health Organization (WHO), 1999. Air Quality Guidelines for Europe Series, Regional Office for Europe, Copenhagen
- (19) 平野耕一郎, 2003. シックハウスの今 - 室内空気汚染測定法の現状と学会からの提案 - 標準分析法, 室内環境学会総会 特別シンポジウム配布資料
- (20) 武井克丞, 1991. 「炭酸ガス、一酸化炭素、二氧化硫黄」建築の分野での実用的室内空気質測定法、第 3 章、第 3 項, 日本建築学会環境工学本委員会空気環境運営委員会室内空気室小委員会, 37-47, 日本, 東京
- (21) SUNG-OK BAEK, YOON-SHIN KIM, ROGER PERRY, 1997. INDOOR AIR QUALITY IN HOMES, OFFICES AND RESTAURANTS IN KOREAN URBAN AREAS - INDOOR/OUTDOOR RELATIONSHIPS, *Atmospheric Environment* 31, 529-544
- (22) 社団法人日本電気計測器工業会, 2003. 技術解説: 環境計測機器ガイド、大気汚染計測器、1.1-一酸化炭素計測器, 社団法人日本電気計測器工業会, 日本, 東京
- (23) 野崎淳夫, 1991. 「窒素酸化物」建築の分野での実用的室内空気質測定法、第 3 章、第 4 項, 日本建築学会環境工学本委員会空気環境運営委員会室内空気室小委員会, 54-63, 日本, 東京
- (24) 平野耕一郎, 前田裕行, 斉藤勝美, 2002. 短期曝露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の NO、NO₂、SO₂、O₃ および NH₃ 濃度の測定法, 横浜市環境科学研究所 環境研資料 pdf-1, 1-20
- (25) E. D. Palmes, R. H. Lindenboom, 1979. Ohm's Law, Fick's Law, and Diffusion Samplers for Gases, *Analytical Chemistry* 51, 2400-2401
- (26) 柳沢幸雄, 西村肇. 1980. 生活環境中濃度測定用 NO₂ パーソナル・サンプラー, *大気汚染学会誌* 15, 323-346
- (27) 平野耕一郎, 前田裕行, 松田啓吾, 1997. 短期曝露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の NO、NO₂ 及び SO₂ 濃度の測定法 (YERI METHOD-1996), 横浜市環境科学研究所 環境研資料 128, 1-13
- (28) Mulik, J.D., Lewis, R.G., McClean, W.A., 1989. Modification of a high-efficiency passive sampler to determine nitrogen dioxide or formaldehyde in air. *Analytical Chemistry* 61, 187-189.
- (29) Yamada, E., Kimura, M., Tomozawa, K., Fuse, Y., 1999. Simple analysis of atmospheric NO₂, SO₂ and O₃ in mountains by using passive samplers. *Environ. Sci. Technol.* 33,

- 4141-4145
- (30) Chao CYH, Law A., 2000. A study of personal exposure to nitrogen dioxide using passive samplers. *Building and Environment* 35, 545-553
 - (31) 社団法人日本電気計測器工業会, 2003. 技術解説：環境計測機器ガイド、大気汚染計測器、1.2硫黄酸化物計測器、1.2.1環境用, 社団法人日本電気計測器工業会, 日本, 東京
 - (32) Ferm, M., Svanberg, P.A., 1998. Cost-efficient techniques for urban and background measurements of SO₂ and NO₂, *Atmospheric Environment* 32, 1377-1381
 - (33) Krochmal, D., Kalina, A., 1997. A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. *Atmospheric Environment* 31, 3473-3479
 - (34) 社団法人日本電気計測器工業会, 2003. 技術解説：環境計測機器ガイド、大気汚染計測器、1.7オキシダント計測器及びオゾン計測器, 社団法人日本電気計測器工業会, 日本, 東京
 - (35) Cox, R.M., Malcolm, J.W., 1999. Passive ozone monitoring for forest health assessment. *Water, Air, and Soil Pollution* 116, 334-339
 - (36) Tang, H., Lau, T., 2000. A new all season passive sampling system for monitoring ozone in air. *Environmental Monitoring and Assessment* 65, 129-137
 - (37) Begerow J., Jerman E., Keles T., Koch T., Dunemann L., 1996. Screening method for the determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentration using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection, *Journal of Chromatography A* 749,181-191
 - (38) C. Domeño, Fca. Martínez-García, L. Campo, C. Nerín, 2004. Sampling and analysis of volatile organic pollutants emitted by an industrial stack, *Analytica Chimica Acta* 524, 51-62
 - (39) Per Axel Clausen, Peder Wolkoff, 1997. Degradation products of Tenax TA formed during sampling and thermal desorption analysis: Indicators of reactive species indoors, *Atmospheric Environment* 31, 715-725
 - (40) Xu-Liang Cao, Nicholas Hewitt, 1993. EVALUATION OF TENAX-GR ADSORBENT FOR THE PASSIVE SAMPLING OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AT LOW CONCENTRATIONS, *Atmospheric Environment* 27A, 1865-1872
 - (41) Cai Chen , Jianxin Chen , Xinming Wang , Shuying Liu , Guoying Sheng , Jiamo Fu, 2000, Fullerenes-extracted soot: a new adsorbent for collecting volatile organic compounds in ambient air, *Journal of Chromatography A* 886, 313-317
 - (42) Balázs Tolnai, József Hlavay, Detlev Möller, Hans-Jörg Prümke, Hansjürgen Becker, Martin Dostler, 2000. Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons, *Microchemical Journal* 67, 163-169
 - (43) Chien-Hou Wu, Ming-Nan Lin, Chien-Tai Feng, Kuang-Ling Yang, Yu-Shiu Lo,

- Jiunn-Guang Lo, 2003. Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption / thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 996, 225-231
- (44) Nicholas A. Martin, David J. Marlow, Malcolm H. Henderson, Brian A. Goody, Paul G. Quincey, 2003. Studies using the sorbent Carboxen 1000 for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers, *Atmospheric Environment* 37, 871-879
- (45) U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Compendium Method TO-14: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, Report NO.EPA/624/R-96/010b, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- (46) Rein Otson, Xu-Liang Cao, 1998. Evaluation of a small prototype passive sampler for airborne volatile organic compounds, *Journal of Chromatography A* 802, 307-314
- (47) B. Zabiegała, T. Górecki, E. Przyk and J. Namienik, 2002. Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality, *Atmospheric Environment* 36, 2907-2916
- (48) Olansandan, Takashi Amagai and Hidetsuru Matsushita, 1999. A passive sampler-GC/ECD method for analyzing 18 volatile organohalogen compounds in indoor and outdoor air and its application to a survey on indoor pollution in Shizuoka, Japan, *Talanta* 50, 851-863
- (49) Rothweiler H., Wager P. A., Schlatter C., 1991. Comparison of Tenax TA and Carbotrap for Sampling and Analysis of Volatile Organic-Compounds in Air, *Atmospheric Environment Part B-Urban Atmosphere* 25, 231-235
- (50) A. Roche, R. Thevenet, V. Jacob, P. Kaluzny, C. Ferrari, P. Baussand, P. Foster, 1999. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring, *Atmospheric Environment* 33, 1905-1912
- (51) Shigehisa Uchiyama, Masae Asai, Shuji Hasegawa, 1999. A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air, *Atmospheric Environment* 33, 1913-19220
- (52) Balázs Tolnai, András Gelencsér, József Hlavay, 2001. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers, *Talanta* 54, 703-713
- (53) 久世恭, 神田奎千, 鈴木健吾, 笠原浩, 2003. ポータブル型 VOC 分析装置の開発, 室内環境学会誌 6 平成 15 年度室内環境学会総会講演集, 224-225
- (54) 東出和総, 渡壁誠, 村松学, 松村年郎, 2004. 室内空気中のポータブル VOC モニターの開発と評価, 室内環境学会誌 7 日本環境管理学会室内環境学会合同研究発表会講演予稿集,

214-215

- (55) 河口智博, 瀬戸口泰弘, 西村隆雄, 光崎純, 平野耕一郎, 松村年郎, 2005. パーソナル TVOC モニターの開発と個人曝露量測定への適用 (第 2 報), 室内環境学会誌 8 平成 17 年室内環境学会総会講演集, 142-143
- (56) R. G. Dickinson, N. W. Jacobsen, 1970. A new sensitive and specific test for the detection of aldehydes: formation of 6-mercapto-3-substituted-s-triazolo [4,3-b] -s-tetrazines, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* 24, 1719 -1720
- (57) National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), 1994. FORMALDEHYDE: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) :METHOD 3500, Eugene R. Kennedy, Ph.D., NIOSH/DPSE. 1-5
- (58) Maeda Y., Hu X. C., Itou S., Kitano M., Takenaka N., Bandow H., Munemori M., 1994. Continuous Determination of Gaseous Formaldehyde by a Chemiluminescence Method, *Analyst* 119, 2237-2240
- (59) Bisgaard P., Molhave L., Rietz B., Wilhardt P., 1984, A Method for Personal Sampling and Analysis of Nanogram Amounts of Formaldehyde in Air, *American Industrial Hygiene Association Journal* 45, 425-429
- (60) U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Compendium Method TO-11A: Determination Of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology], Report NO.EPA/625/R-96/010b, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- (61) 環境庁, 1997. 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 環境庁 大気保全局 大気規制課, 日本, 東京
- (62) 北坂和也, 杉原輝一, 島尻はつみ, 関根嘉香, 大西雅之, 2004. 新規アルデヒドパッシブサンプラー (CNET-P) の開発, 室内環境学会誌 7 日本環境管理学会室内環境学会合同研究発表会講演予稿集, 372-373
- (63) 中野信夫, 長島珍男, 2004. 作業環境・居住環境の有害ガス分析, *Bunseki* 2002, 480-486
- (64) P. Gustafson, L. Barregård, R. Lindahl, G. Sällsten, 2005. Formaldehyde levels in Sweden: personal exposure, indoor, and outdoor concentrations, *J. Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15, 252-260
- (65) B. Clarisse, A. M. Laurent, N. Seta, Y. Le Moullec, A. El Hasnaoui, I. Momas, 2003. Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings, *Environmental Research* 92, 245-253
- (66) Roman Meininghaus, Amin Kouniali, Corinne Mandin and André Cicolella, 2003. Risk assessment of sensory irritants in indoor air—a case study in a French school,

Environment International 28, 553-557

- (67) Shigehisa Uchiyama, Shuji Hasegawa, 1999. A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air, Atmospheric Environment 33, 1999-2005
- (68) Shigehisa Uchiyama, Shohei Aoyagi, Masanori Ando, 2004. Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air, Atmospheric Environmen 38, 6319-6326
- (69) 趙俊宏, 吉野博, 吉野泰子, 熊谷一清, 倪悦勇, 李振海, 劉京, 重野貴之, 宮坂拓之, 柳沢幸雄, 2004. 中国の都市地住宅における室内空気汚染の実態に関する調査研究, 室内環境学会誌 7 日本環境管理学会室内環境学会合同研究発表会講演予稿集, 98-101

第三章 室内空気質測定の実況調査

3.1. はじめに

室内空気質測定の実況や試料採取・分析方法についての現状を把握し、実際の測定現場での試料採取・分析方法の問題点を探るため調査を行った。調査対象は、室内空気質測定を実施している地方自治体の試験・検査施設などとした。

3.2. 調査票を用いた室内空気質測定の実況調査

第二章において、既往知見から室内空気汚染物質の種類と空気質測定のための採取・分析法についてまとめ、種々の採取・分析方法が存在していることを明らかとした。現在、室内空気汚染について関心が高まっており、室内空気質の測定は重要である。しかし、第二章で示したように VOC および RCHO の採取方法には種々の方法がある。たとえば、一般的な家屋の室内を対象とした場合、厚生労働省（2000）⁽¹⁾ が示している「室内空气中化学物質の採取方法と測定方法」において、ポンプを用いたアクティブ法が標準的な方法として採用されている。学校環境においては、文部科学省（2002）⁽²⁾ が定める学校保健法に基づく「学校環境衛生の基準」において、アクティブ法とポンプを用いないパッシブ法の両方が採取法として挙げられ、ビル建物などは、厚生労働省（2002）⁽³⁾ が定める「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」（通称：ビル管理法）において、アクティブ法、パッシブ法、および厚生労働大臣が別に指定する測定法と定めた検知管法が採取・測定法として挙げられている。そのため、実際の測定現場ではどのような方法で測定しているのか、さらには問題点や疑問点として指摘されることがあるのかなど、必ずしも実態をつかめていない。そこで、本章では、地方自治体の研究所および薬剤師会関係試験検査センターを対象に、VOC および RCHO のパッシブサンプリングに焦点を当て、捕集速度やその分析手法などについて調査票を用いた調査を行った。パッシブサンプリングによる室内環境測定や、サンプラーの使用実態の問題点を探り、どのような測定を行うことが望ましいのかについて検討することを目的とした。

尚、本調査は、室内環境学会および同会簡易測定分科会の協力の下実施した。

3.3. 調査方法

a. 調査目的

現在、室内環境汚染について関心が高まっており、一般的な家屋の室内だけでなく、

学校、オフィス、病院など種々の環境下の室内空気質を測定する必要がある。測定するにあたり、VOC および RCHO の測定方法には、第二章で示したように各室内環境に応じた種々の方法がある。しかし、いざ実際に測定する段になると、現場の状況に応じた適正な測定法や分析法を適切に選択することが大変苦勞を伴う作業となる。たとえば、居住環境においては、騒音対策が必要なアクティブ法では、居住者に対し負担となる場合があり実施できないことも考えられる。そこで、本調査では、VOC および RCHO のパッシブ法に焦点を当て、捕集速度やその分析手法などについて、実際に試料採取および分析に従事している人を対象に調査票を用いた調査を実施し、パッシブ法による室内環境測定や、サンプラーの使用実態の現状を調べることにした。さらには、測定を実施している人々が、実際に測定を行う際の問題点として考えていることは何かを探り、今後、それぞれの実状に即して、どのように測定を行うことが望ましいのか検討することを目的とした。

b. 調査対象機関

近年、シックハウス、シックスクールなどの室内空気汚染およびその健康影響が社会的問題となってきたおり、室内の空気質の測定をすることが地方自治体の衛生研究所などに求められてきているため、各自治体が所有する衛生系研究所、環境公害系研究所を対象とすることとした。また、自治体によっては、建築や建築用の木材、資材について研究している研究所があるため、これらの研究所をその他研究所として含めることにした。さらに、「学校環境衛生の基準」⁽²⁾において、学校の教室の空気質測定が学校薬剤師会に求められているため、試験検査施設を持つ薬剤師会を対象とした。尚、本論文では、各自治体所有の研究所を総じて「公的機関」と略し、薬剤師会試験検査施設を「薬剤師会」と略す。

I. 地方自治体研究所

衛生系研究所は、地方衛生研究所全国協議会が運営するホームページ「地方衛生研究所ネットワーク」⁽⁴⁾内にある「地方衛生研究所名簿」に記載されている機関を対象とした。各機関のホームページを参照し、支所などをもつ機関については支所も対象機関に追加した。結果、衛生系研究所として 80 施設を対象機関とした。対象とした施設名を表 3-1 に示す。

表 3-1 衛生系研究所

1	北海道立衛生研究所	2	札幌市衛生研究所
3	函館市衛生試験所	4	青森県環境保健センター
5	岩手県環境保健研究センター	6	宮城県保健環境センター
7	仙台市衛生研究所	8	秋田県衛生科学研究所
9	山形県衛生研究所	10	福島県衛生研究所
11	郡山市公害対策センター	12	茨城県衛生研究所
13	栃木県保健環境センター	14	宇都宮市衛生環境試験所
15	群馬県衛生環境研究所	16	埼玉県立衛生研究所
17	埼玉県立衛生研究所 春日部支所	18	埼玉県立衛生研究所 深谷支所
19	千葉県衛生研究所	20	千葉市環境保健研究所
21	東京都健康安全研究センター	22	東京都健康安全研究センター 多摩支所
23	品川区衛生試験所	24	杉並区衛生試験所
25	足立区衛生試験所	26	神奈川県衛生研究所
27	横浜市衛生研究所	28	川崎市衛生研究所
29	横須賀市衛生試験所	30	相模原市衛生試験所
31	新潟県保健環境科学研究所	32	新潟市衛生試験所
33	富山県衛生研究所	34	石川県保健環境センター
35	福井県衛生環境研究センター	36	山梨県衛生公害研究所
37	長野県衛生公害研究所	38	岐阜県保健環境研究所
39	岐阜市衛生試験所	40	静岡県環境衛生科学研究所
41	静岡市衛生試験所	42	浜松市保健環境研究所
43	愛知県衛生研究所	44	名古屋市衛生研究所
45	三重県科学技術振興センター 保健環境研究部	46	滋賀県立衛生環境センター
47	京都府保健環境研究所	48	京都市衛生公害研究所
49	大阪府立公衆衛生研究所	50	堺市衛生研究所
51	兵庫県立健康環境科学研究所	52	兵庫県立健康環境科学研究所 須磨庁舎
53	神戸市環境保健研究所	54	姫路市環境衛生研究所
55	尼崎市衛生研究所	56	奈良県保健環境研究センター
57	和歌山県衛生公害研究センター	58	和歌山市衛生研究所
59	鳥取県衛生研究所	60	島根県保健環境科学研究所
61	岡山県環境保健センター	62	広島県保健環境センター
63	広島市衛生研究所	64	山口県環境保健研究センター
65	徳島県保健環境センター	66	香川県環境保健研究センター

67	愛媛県衛生環境研究所	68	高知県環境研究センター
69	高知県衛生研究所	70	福岡県保健環境研究所
71	福岡市保健環境研究所	72	佐賀県衛生薬業センター
73	長崎県衛生公害研究所	74	長崎市保健環境試験所
75	熊本県保健環境科学研究所	76	大分県衛生環境研究センター
77	宮崎県衛生環境研究所	78	鹿児島県環境保健センター
79	鹿児島県環境保健センター 城山庁舎	80	沖縄県衛生環境研究所

環境系研究所は、株式会社裳華房が運営するホームページ内にある「大学・研究所・学協会住所録とリンク」⁽⁵⁾にある「公立試験研究機関の住所録とリンク」に記載されている試験研究機関から選択した。選択方法は、「環境」もしくは「公害」のどちらかを名称に使用している機関とした。ただし、先に示した衛生系研究所に含まれている機関については除外した。選択した各機関のホームページを参照し、支所などをもつ機関については支所も対象機関に追加し、測定などの業務を行っていない機関や調査目的に適さない機関は対象機関から除いた。結果、環境系研究所として 23 施設を対象機関とした。対象とした施設名を表 3-2 に示す。

表 3-2 環境系研究所

1	北海道環境科学研究所	2	秋田県環境センター
3	山形県環境科学研究所	4	福島県環境センター
5	いわき市公害対策センター	6	茨城県公害技術センター
7	埼玉県環境科学国際センター	8	埼玉県中央環境管理事務所
9	千葉県環境研究センター	10	東京都環境科学研究所
11	神奈川県環境科学センター	12	川崎市公害研究所
13	富山県環境科学センター	14	山梨県環境科学研究所
15	愛知県環境調査センター	16	愛知県環境調査センター 東三河支所
17	名古屋市環境科学研究所	18	大阪府環境情報センター
19	大阪市立環境科学研究所	20	北九州市環境科学研究所
21	佐賀県環境センター	22	熊本県環境センター
23	熊本市環境総合研究所		

その他研究所は、環境系研究所と同様に「公立試験研究機関の住所録とリンク」⁽⁵⁾に記載されている試験研究機関から選択した。選択方法は、「林業」、「林産」、「農林」、「森林」、「木材」、「産業」、「工業」、「技術」、「建築」、「建設」、「製品」、「生活」のいずれかを研究所の名称に使用している機関とした。ただし、先に示した衛生系研究所および環境系研究所に含まれている機関については除外した。選択した各機関のホームページを参照し、測定などの業務を行っていない機関や調査目的に適さない機関は対象機関から除いた。ただし、測定業務を行っているのかホームページを参照しただけでは不明な機関については対象機関とした。結果、その他研究所として 15 施設を対象機関とした。対象とした施設名を表 3-3 に示す。

表 3-3 その他研究所

1	北海道立林産試験場	2	北海道立北方建築総合研究所
3	石川ウッドセンター	4	福井県雪対策・建設技術研究所
5	長野県林業総合センター	6	岐阜県森林科学研究所
7	岐阜県生活技術研究所	8	三重県科学技術振興センター 林業研究部
9	兵庫県立生活科学研究所	10	兵庫県立但馬生活科学センター
11	兵庫県立淡路生活科学センター	12	兵庫県立東播磨生活科学センター
13	兵庫県立姫路生活科学センター	14	和歌山県工業技術センター
15	岡山県工業技術センター		

II. 薬剤師会試験検査施設

薬剤師会検査施設は、文部科学省スポーツ・青少年局学校健康教育課学校保健係作成による「化学物質の室内濃度検査を行うにあたって相談等ができる機関」⁽⁶⁾に記載されている薬剤師会関係試験検査施設 52 施設を対象とした。さらに、都道府県ごとに薬剤師会法人のホームページを運営しており、そのホームページ内から「化学物質の室内濃度検査を行うにあたって相談等ができる機関」⁽⁶⁾に記載されていない試験検査施設を検索した。結果、記載されていない薬剤師会試験検査施設 3 施設を含め、合計 55 施設を対象機関とした。対象とした施設名を表 3-4 に示す。

表 3-4 薬剤師会関係試験検査施設

1	財団法人北海道薬剤師会 公衆衛生検査センター	2	社団法人青森県薬剤師会 衛生検査センター
3	八戸市学校薬剤師会 試験検査室	4	社団法人岩手県薬剤師会 会営岩手県医薬品衛生検査センター
5	社団法人宮城県薬剤師会 医薬品試験センター	6	社団法人秋田県薬剤師会 試験検査センター
7	社団法人山形県薬剤師会 医薬品試験検査センター	8	社団法人福島県薬剤師会 医薬品試験検査センター
9	財団法人茨城県薬剤師会 公衆衛生検査センター	10	社団法人栃木県薬剤師会 検査センター
11	社団法人群馬県薬剤師会 環境衛生試験センター	12	社団法人埼玉県薬剤師会 試験センター
13	財団法人千葉県薬剤師会 検査センター	14	社団法人東京都薬剤師会 衛生試験所
15	社団法人神奈川県薬剤師会 試験センター	16	社団法人新潟県薬剤師会 試験検査室
17	社団法人富山県薬剤師会 富山県医薬品総合研究センター	18	社団法人石川県薬剤師会 検査センター
19	財団法人北陸公衆衛生研究所	20	株式会社 山梨県環境科学検査センター
21	社団法人長野県薬剤師会 検査センター	22	社団法人上田県薬剤師会 検査センター
23	社団法人長野市薬剤師会 検査センター	24	社団法人上伊那県薬剤師会 検査センター
25	財団法人岐阜県公衆衛生検査センター	26	財団法人岐阜県公衆衛生検査センター 飛騨支所
27	財団法人静岡県生活科学検査センター	28	社団法人浜松市薬剤師会 浜松環境衛生研究所
29	社団法人愛知県薬剤師会 生活科学センター	30	社団法人三重県薬剤師会 医薬品試験センター
31	社団法人滋賀県薬剤師会 試験センター	32	社団法人京都府薬剤師会 試験研究センター
33	社団法人大阪府薬剤師会 試験検査センター	34	社団法人兵庫県薬剤師会 会営検査センター
35	社団法人奈良県薬剤師会 給水衛生検査センター	36	奈良県製薬協同組合 医薬品開発試験研究所
37	社団法人和歌山県薬剤師会 医薬品・公衆衛生検査センター	38	社団法人鳥取県薬剤師会 検査センター
39	社団法人島根県薬事試験センター	40	社団法人岡山県薬剤師会 医薬品検査センター
41	社団法人広島県薬事衛生会館検査センター	42	社団法人下関市薬剤師会 薬品・食品等検査センター
43	社団法人徳島県薬剤師会 検査センター	44	社団法人香川県薬剤師会 検査センター
45	社団法人愛媛県薬剤師会 医薬品検査センター	46	社団法人高知県薬剤師会 会営調剤専門薬局
47	社団法人福岡県薬剤師会 福岡試験センター	48	社団法人北九州市薬剤師会 検査室
49	社団法人佐賀県薬剤師会 検査センター	50	社団法人長崎県薬剤師会 検査センター
51	社団法人熊本県薬剤師会 医薬品検査センター	52	社団法人大分県薬剤師会 検査センター
53	社団法人宮崎県薬剤師会 会営薬局試験センター	54	社団法人鹿児島県薬剤師会 試験センター
55	社団法人沖縄県薬剤師会 試験検査センター		

以上より、公的機関として、衛生系研究所計 80 施設、環境系研究所計 23 施設、その他研究所計 15 施設、薬剤師会試験検査施設として 55 施設の合計 173 施設を調査対象機関とした。

c. 質問票

以下に示す 4 つの設問を設定し、それぞれに関する質問を作成した。

設問Ⅰ：VOC およびアルデヒド類の空気質測定について（3 問：選択式）

設問Ⅱ：VOC およびアルデヒド類の測定法等について（6 問：選択式）

設問Ⅲ：パッシブサンプラーでの測定、分析、定量方法について（13 問：選択式）

設問Ⅳ：パッシブサンプラーについて、サンプラーの改善点や、試料採取・分析での満足点・不満点、サンプリングレートに関する意見など（1 問：自由回答式）

設問Ⅰの内容は、対象施設が、外気測定、室内測定、個人曝露量測定において、VOC および RCHO のどちらか一方または両方の測定を実施しているか、実施の予定があるのかについて質問した。

設問Ⅱは、設問Ⅰにおいて、何らかの空気質を測定している施設を対象に、どのような物質を対象にどのような方法で測定を実施しているのかを把握するために質問した。

質問 1 において、対象としている物質について質問した。選択項目として、厚生労働省の室内濃度指針値策定物質^{(7)~(10)}に含まれているものか、室内での測定例のある物質^{(11)~(19)}の中から選出した。そのため VOC では、「トルエン」、「キシレン」、「スチレン」、「パラジクロロベンゼン」、「エチルベンゼン」、「厚生労働省の室内濃度指針値策定物質すべて」とし、RCHO では、「ホルムアルデヒド」、「アセトアルデヒド」、「アセトン」、「ブチルアルデヒド」とした。尚、VOC、RCHO とともに「その他」の欄を設け、上記物質以外にも測定している場合は、物質名を記入出来るようにした。また、この質問は複数回答できるように、対象としているものすべて選択することとした。

質問 2 では、測定対象としている場所について質問した。選択項目として、「戸建住宅」、「集合住宅」、「事務所など」、「教育施設」、「病院」、「公共建築物」、「屋外」、「個人曝露量」とした。

質問 3 では、試料採取や分析について委託の有無について質問した。これは、分析装置を保有していない施設も考えられ、空気質の測定は実施しているものの、そのほ

とんどが委託である場合は、質問に答えられない可能性を考慮したためである。

質問 4 では、試料採取方法について質問した。選択項目として、「アクティブ法」、「パッシブ法」、「アクティブ法とパッシブ法の両方」、「容器採取法」、「検知管法」、「自動計測器」とした。尚、試料採取を委託している場合は、分かる範囲で回答してもらうこととした。

質問 5 では、試料採取法をアクティブ法またはパッシブ法を実施している施設を対象に、アクティブ法またはパッシブ法を選択した理由について質問した。選択した理由として、「サンプラーの費用が安い」、「測定機材が整っている」、「設置回収作業の行いやすさ」、「分析精度」、「信頼性」、「試料採取についての情報量」、「マニュアルにしたがっている」、「その他」とした。

最後に質問 6 では、試料採取に使用しているサンプラーについて質問した。アクティブ法については、吸着剤の種類やサンプラーの形状を選択肢に挙げ、パッシブ法については、現在日本で入手可能なサンプラーのサンプラー名を選択肢に挙げた。

設問Ⅲは、RCHO、VOC のどちらかまたは両方をパッシブ法にて測定している施設にのみ対象とした。質問内容は、パッシブ法での試料採取方法から分析、濃度の算出法までとした。

質問 1 では、サンプラーの設置位置について質問した。第二章で示したように、通常室内空気質を測定する場合、サンプラーの設置は部屋の中央とするのが望ましいが、居住環境では、居住者の都合などもあり不可能な場合も多いと考えられる。そのため、設置場所が、部屋の中央または中央以外であるかについて質問した。

質問 2 では、新築家屋の場合、厚生労働省のマニュアル⁽¹⁾に従うと、密閉状態の確保として、十分な換気後、外気に面した窓及び扉等の開口部を閉鎖し、5 時間以上この状態を維持させ、建具、キッチンの戸棚、クローゼット等の備え付け品の扉を開放し、小窓等の換気口は閉める必要がある。そのため、閉め切りの実施の有無について質問した。

また、質問 3 では、閉め切り時間も質問した。通常、5 時間以上閉め切るが、12 時間、24 時間など長期閉め切ることで、室内の最大濃度を知ることが出来る。そのため、「5 時間」、「12 時間」、「24 時間」、「その他」を選択肢とした。

質問 4 では、試料採取時間について質問した。試料採取時間は、サンプラーの曝露期間の限度があるものの、調査目的によって 2 時間程度の短期間から 1 週間程度の長期間まで大きく変わるものと考えられる。アクティブ法では、瞬時または極限られた時間の濃度を知ることが可能であるが、パッシブ法では、試料採取時間の平均濃度を知ることが出来る。そのため、パッシブ法では、サンプラーの性能によっては限度があるものの、様々な時間設定での平均濃度を知ることが可能である。また、現在の生活スタイルを考慮した場合、2～24 時間の平均濃度とともに、1 週間の平均濃度を知

ることは、室内空気質や健康を管理する意味で重要だと考えられる。そのため、サンプラーの曝露期間と調査目的を考慮し、「2～4 時間」、「8～12 時間」、「24～48 時間」、「1 週間」、「その他」を選択肢とした。

質問 5 では、サンプラーの保存方法について質問した。RCHO は、化学吸着で吸着捕集しているため、温度変化の影響を受けにくい。VOC は、物理吸着で吸着捕集しているため、温度変化に伴って吸着剤から採取した試料が脱離することも考えられる。そのため、「冷蔵保存」、「冷凍保存」、「常温保存」、「その他」の選択肢とした。

質問 6 では、保存しているサンプラーの保存期間について質問した。VOC サンプラーは、なるべくすばやく分析するのが望ましく、雨谷ら (1996) ⁽²⁰⁾ は、VOC のパッシブサンプラーでハロゲン化合物の測定を行った結果、密閉容器で冷蔵保存した場合、保存期間が 8 日間以内であれば濃度変化無く保存できると報告している。そのため、「1～2 日間」、「5 日以内」、「1 週間以内」、「1 月以上」、「その他」を選択肢とした。

質問 7 では、試料採取したサンプラーをどこの場所で、分析のための前処理を行うかについて質問した。前処理には、引火性や毒性のある薬品を用いるため、ほとんどの場合、実験室にて前処理を行うと考えられる。しかし、実験室には、容器洗浄用のアセトンやトルエンをはじめ種々の薬品が存在し、室内空気汚染物質と共通の物質が高濃度で実験室内に存在している可能性があり、サンプラーから吸着剤を取り出すときなど、通常の実験室内で行うと試料が汚染されてしまう可能性がある。また、吸引式のクリーンベンチを使用した場合、実験室内の空気を吸引するため試料を汚染してしまう可能性が考えられる。そのため、吸着剤を取り出す場合など実験室内からの汚染を心配する必要がある場合は、精製空気を満たしたグローブボックスで行うのが理想である。そこで、サンプラーから吸着剤と取り出すときはどのような場所で行うかについて、「通常の実験台」、「グローブボックス内」、「クリーンベンチ内」、「その他」を選択肢として挙げ質問した。

質問 8 では、抽出溶媒について質問した。分析のための前処理に溶媒抽出法を行うサンプラーは、抽出する溶媒によって、分析可能な物質が変わる。そのため、対象としている物質によって抽出溶媒を変更する必要がある場合がある。しかし、そのためには溶媒ごとに設置するサンプラーが必要であり、設置する方、される方共に負担となる可能性が考えられる。そこで、実際に測定物質ごとに溶媒の変更の有無について質問した。

また、溶媒抽出法は、抽出効率を考える必要があり、通常、抽出効率を事前に算出しておく。しかし、抽出時の温度やサンプラーのロットの変化により、抽出効率が抽出ごとに変化する可能性がある。そのため、相平衡法で検量線を作成すれば、このような問題は生じない。そこで、質問 9 において、溶媒抽出法を用いるサンプラーを使用している場合に、検量線を相平衡法で作成しているかいないかについて質問した。尚、相平衡法による検量線については、第五章において詳しく述べる。

質問 10 では、溶媒抽出時の作業者の安全対策について質問した。VOC の溶媒抽出に用いる一般的な溶媒として二硫化炭素が挙げられる。二硫化炭素は、毒性を持ち非常に有害な溶媒である。そのため、防毒マスクの着用などの安全対策を講じる必要があると考えられる。そこで、溶媒抽出時に安全対策を講じているかいないかについて質問した。

質問 11 では、分析機器について質問した。VOC の分析には、第二章で示したように、手分析法の場合ほとんどが GC で分離し、種々の検出器を使用し定量を行う。RCHO では、ほとんどの拡散型サンプラーが DNPH 誘導体として捕集しているため、通常 HPLC-UV で分離定量する。そこで、使用分析機器として、「GC-FID」、「GC-ECD」、「GC-PID」、「GC-MS」、「HPLC-UV」、「HPLC-MS」を選択肢に挙げ質問した。

質問 12 では、パッシブ法で試料採取し、室内濃度を算出するのに必ず必要な捕集速度について質問した。第二章で示したように、捕集速度は、サンプラーメーカーの説明書に記載されている値を使用するか、実験により得た値を使用する。そこで、どのような方法で得た捕集速度を使用しているかについて、「サンプラーメーカーの説明書などに記載されている値」、「アクティブ法とパッシブ法を並行して測定して得た値」、「サンプラーの形状等から理論的に算出した値」、「文献値」、「その他」を選択肢に挙げ質問した。

また、質問 13 で捕集速度がない物質に対する対処法について質問した。そこで、「改めてアクティブ法を行い、得られた結果より算出する。」、「構造が似ている物質の値を利用する。」、「構造が似ており、機器分析での分離時の保持時間が近い物質の値を利用する。」、「適当な物質の値を利用する。」、「機器分析での分離時の保持時間が近い物質の値を利用する。」、「サンプラーの形状等から理論的に算出した値」、「分析対象としない。」、「その他」を選択肢に挙げ質問した。

設問Ⅳでは、拡散型サンプラーに対し、使用者が実際どのようなことを考えながら使用しているのか、または使用しようとしているのかを知るために、拡散型サンプラーの使用者、使用予定者を対象に自由回答式で質問した。質問内容は、拡散型サンプラーの改善点や、試料採取・分析での満足点・不満点、捕集速度に関して自由な意見を求めた。

実際に調査で使用した質問票を Appendix 1 に示す。

d. 質問票の配布および回収方法

質問票の配布および回収方法には、「面接調査法」、「集合調査法」、「電話調査法」、「郵送調査法」、「インターネット調査法」のように種々の方法がある（辻ら）（2002）

(21)。しかし、方法によっては、回答の回収率は高いものの、費用や時間を浪費する可能性がある。「面接調査法」では、調査対象機関に直接訪問する必要があり、「集合調査法」では、対象機関すべてに集合してもらう必要がある。そのため、費用や時間を浪費し、本調査においては現実的ではない。「電話調査法」においては、対象者に負担を強いる可能性を否定できない。「インターネット調査法」では、アプリケーションの開発を必要とする場合があり、調査の宣伝を必要とする。そこで、本調査は、回収率は他の方法に比べると低いものの、費用が安く回答者に負担をかけにくい「郵送調査法」を選択した。

e. 調査期間

郵送調査法で調査を行うにあたり、調査期間をなるべく短期間にすべきであると考えられる。その理由として、調査期間が長い場合、回答を先延ばしにし、結果、調査期間を超えてしまう可能性があるからである。そのため、調査期間を約1ヶ月とした。そこで、質問票を2004年10月1日に郵送し、回収期日を同年10月29日とした。しかし、1ヶ月と短期間ではあるが、回答を先延ばしにし、調査期間を超えてしまい、結果として、回収率の低下につながる可能性も考えられた(21)。そのため、郵便事情などを考慮し、11月7日までに回答が送られてこない施設に対し、回収期日を11月17日までとした督促状を11月8日に郵送した。最終的に、郵便事情を考慮し、11月22日到着分までを有効とすることとした。

質問票に同封した調査の協力願い書をAppendix 2に、督促状をAppendix 3に示す。

f. 解析

質問票は、統計パッケージソフトSAS (version 8.02) を使用し、集計、解析を行った。解析の方針は、試料採取、試料分析時における操作手順や採取・分析条件に着目し、どのような条件が最も実施されているか、さらに試料採取時や分析時の問題点および利点について調べた。また、測定機関による分析方法などの違いも検討した。

3.4. 結果と考察

質問票を配布した173施設から、135施設より回答を得ることが出来た。回収率が78.0%と郵便調査法としては、非常に高い回収率であった。尚、催促状を送らなかった場合の回収率は70.5%であり、催促状を送ったことで回収率が7.5ポイント上昇した。回答を得ることが出来た135施設の内訳は、公的機関が95施設、薬剤師会が40

施設であった。公的機関だけの回収率は、80.5%であり、薬剤師会だけの回収率は、72.7%であった。

a. 設問 I

質問 1:「VOC およびアルデヒド類の空気質測定実施の有無について」の結果を図 3-1 に示す。VOC あるいは RCHO の空気質測定は、全体の 54.1%の施設が実施していた。内訳は、公的機関では 56.8%、薬剤師会では、47.5%が実施しており、どちらの機関も半数は何らかの空気中の VOC あるいは RCHO の測定を行っていた。

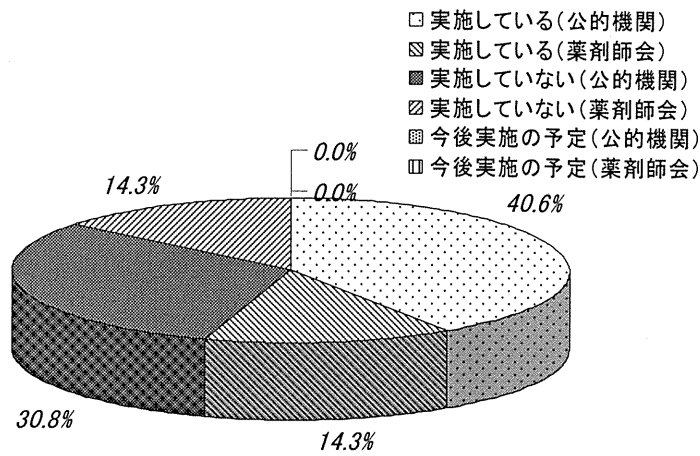


図 3-1 VOC および RCHO の空気質測定実施の有無

質問 2:「VOC およびアルデヒド類の室内空気質測定の有無について」の結果を図 3-2 に示す。室内空気質の測定は、全体の 50.3%と半数が測定を行っていた。公的機関では 40.0%、薬剤師会では 75.0%が実施していた。特に薬剤師会の多くが室内空気質測定を実施していることが分かった。

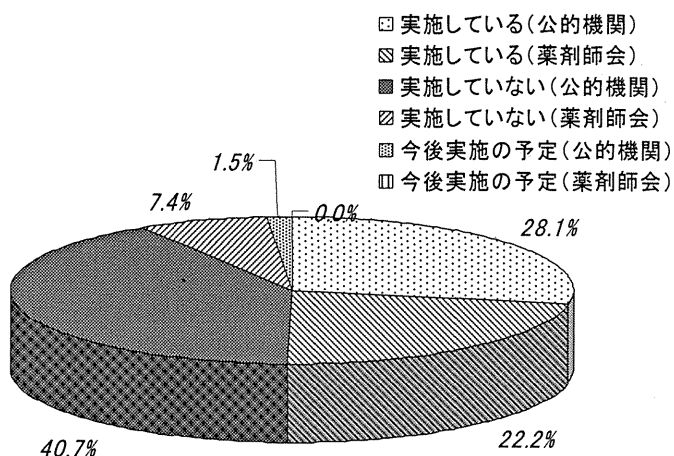


図 3-2 VOC および RCHO の室内空気質測定の有無

質問 3:「VOC およびアルデヒド類の個人曝露量測定の有無について」の結果を図 3-3 に示す。全体の 10%程度が実施していた。また、公的機関と薬剤師会に差は無く、共に 10%と実施率は低かった。

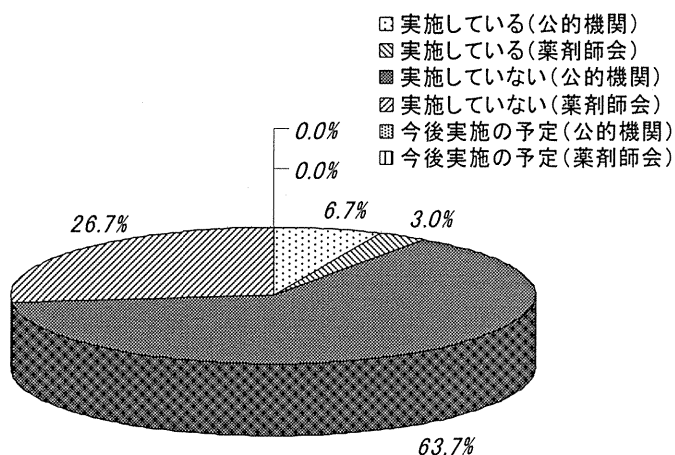


図 3-3 VOC および RCHO の個人曝露量測定の有無

設問 I のまとめ

室内空気質測定を実施している機関は、全体の 50%であり、特に薬剤師会の多くが室内空気質測定を実施していたが、個人曝露量測定は、現状ではほとんど実施されていなかった。

b. 設問Ⅱ

設問Ⅱは、外気、室内を問わず空気質を測定している機関のみを機関別に集計し、解析を行った。

質問1：「測定対象物質」の結果を図3-4に示す。HCHOおよびVOCについて、多くの機関が測定を実施していた。公的機関では、その他のVOC(EPA Method TO-17対象物質⁽²²⁾等)の実施率が43.3%と薬剤師会6.7%に比べて実施率が高く、またCH₃CHOにおいても公的機関の88.3%と薬剤師会の40%より実施率が高かった。この理由として、公的機関の環境系研究所および衛生系研究所の一部が、大気汚染防止法に基づいた「有害大気汚染物質測定」⁽²³⁾を実施しているためであると考えられる。

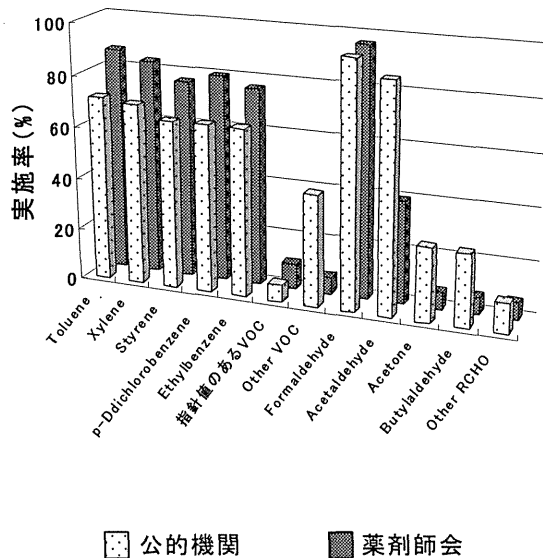


図3-4 測定対象物質

質問2：「測定対象施設」の結果を図3-5に示す。公的機関と薬剤師会で対象としている施設が大きく異なっていたのは、教育施設、医療保険施設、屋外であった。薬剤師会では、教育施設での実施率が96.7%と非常に高かったのに対し、公的機関の実施率は33.9%であった。この理由として、文部科学省では、学校保健法に基づく「学校環境衛生の基準」⁽²⁾において、学校における環境衛生の整備を図るため、学校薬剤師が直接または間接的に測定を行っているためであると考えられる。また、医療保険施設で薬剤師会の実施率が高いのは、薬剤師という立場から医療保険施設と関係が深いためだと考えられる。屋外測定については、薬剤師会よりも公的機関での実施率が61.0%と高かった。この理由は、上記した大気汚染防止法に基づく測定⁽²³⁾のためであると考えられる。

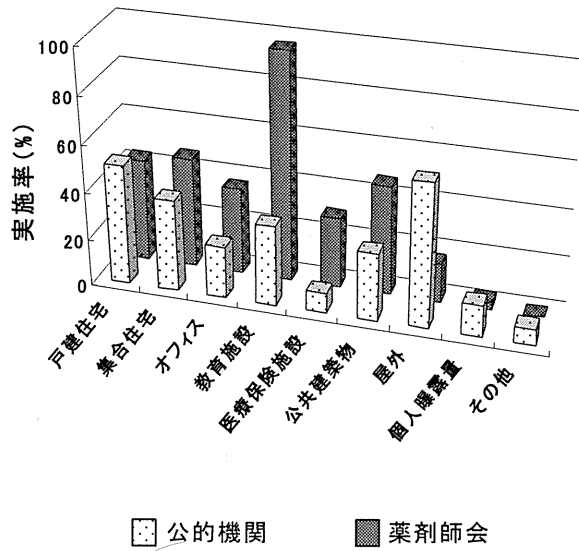


図 3-5 測定対象施設

質問 3 : 「試料採取と分析」の結果を図 3-6 に示す。試料採取、分析共に自所にて行っていた公的機関は 76.7% であり、薬剤師会では 65.5% であった。分析を委託している機関は、公的機関で 15.0%、薬剤師会で 24.1% であった。試料採取については、どちらの機関も約 90% が実施していた。

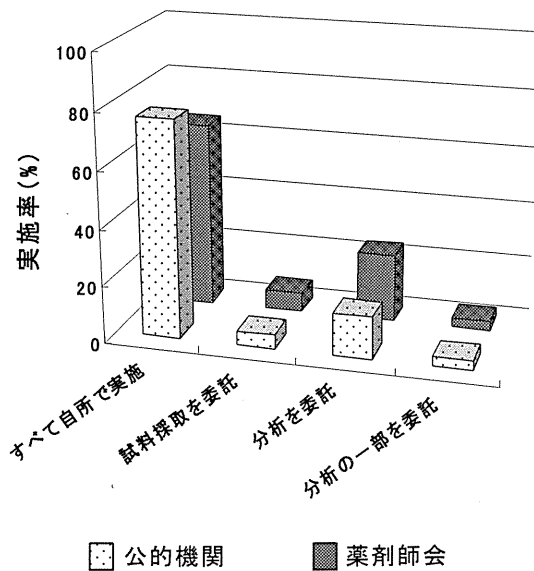


図 3-6 試料採取と分析

質問4：「試料採取方法」の結果を図3-7に示す。パッシブ法の実施率は、全体で約40%が実施していた。薬剤師会では、アクティブ法のみでの試料採取は実施しておらず、パッシブ法での実施率が非常に高かった。公的機関においても、半数以上がパッシブ法を実施していた。公的機関において、容器採取法の実施率が高いのは、先にも示しているように、大気汚染防止法に基づく測定⁽²³⁾のためであると考えられる。

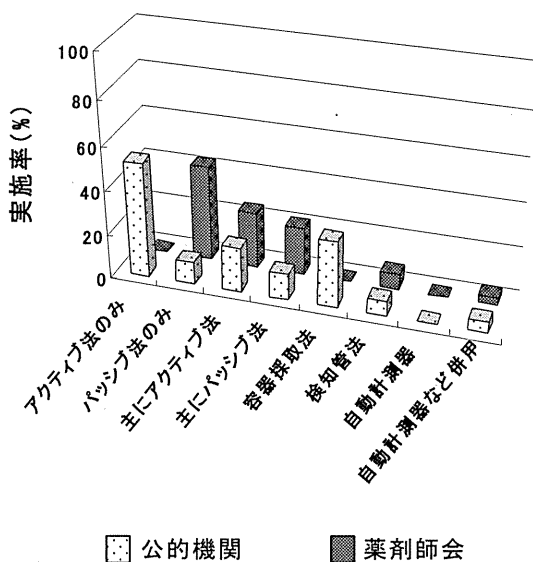
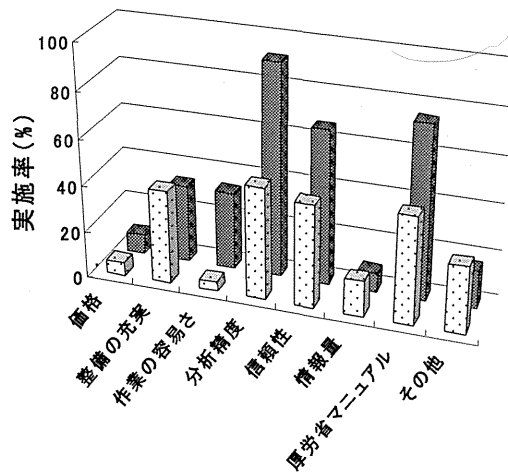
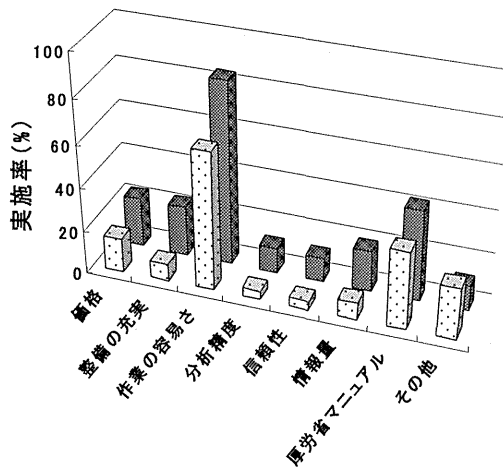


図3-7 試料採取方法

質問5：「試料採取方法の選択理由」の結果を図3-8に示す。アクティブ法の選択理由は、主に分析精度と信頼性であり、パッシブ法の選択理由は、主に作業の容易さであった。アクティブ法での測定は、分析精度や得られた結果に信頼性が求められており、パッシブ法での測定は、簡便さが求められているため、各試料採取法の特徴を裏付ける結果であると考えられる。また、パッシブ法の選択理由として、精度と正確性は挙げられていないことがわかった。



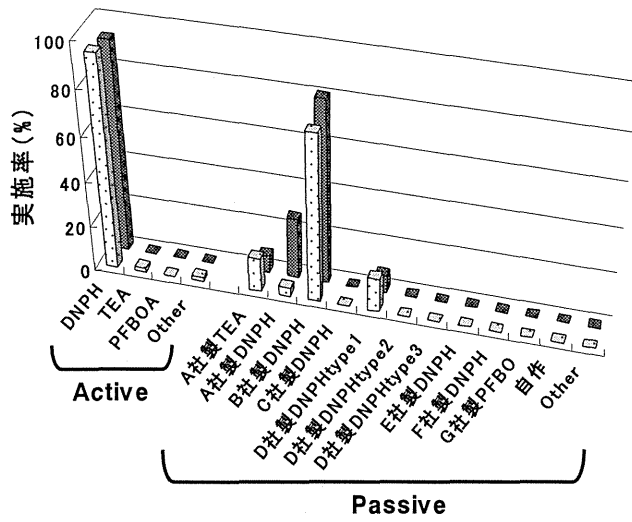
A) アクティブ法 □ 公的機関 ■ 薬剤師会



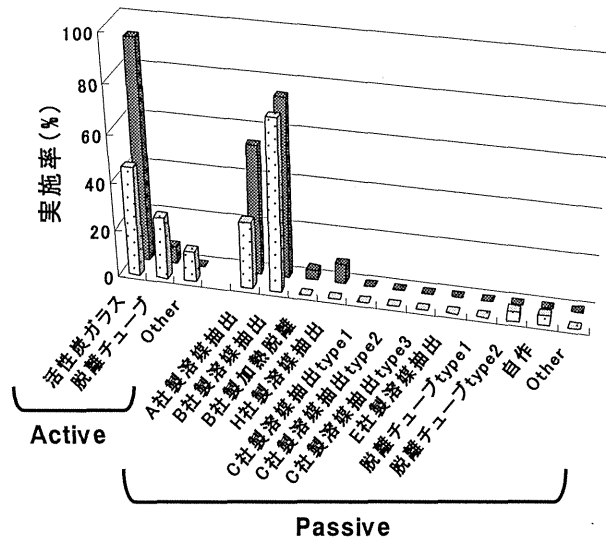
B) パッシブ法 □ 公的機関 ■ 薬剤師会

図 3-8 試料採取方法の選択理由

質問 6 : 「使用サンプラーの種類」の結果を図 3-9 に示す。RCHO 用は、アクティブ法、パッシブ法ともにほとんどが DNPH タイプのサンプラーであった。VOC 用は、アクティブ法、パッシブ法ともにほとんどが溶媒抽出法を用いる活性炭タイプのサンプラーであり、加熱脱着タイプのサンプラーはほとんど使用されていないことが分かった。加熱脱着タイプは、加熱脱着用装置が別途必要なため、あまり使用されていないものと考えられる。



A) RCHO 公的機関 薬剤師会



B) VOC 公的機関 薬剤師会

図 3-9 使用サンプラーの種類

設問Ⅱのまとめ

公的機関および薬剤師会にそれぞれ求められている空気質測定について、測定対象物質や、測定場所、試料採取方法に機関の違いが見られた。この違いは、公的機関では、大気汚染防止法に基づいた「有害大気汚染物質測定」⁽²³⁾を実施しているためだと考えられる。試料採取方法の選択理由は、アクティブ法については、分析精度が良く信頼性があるため選ばれていた。有害大気汚染物質測定において、アクティブ法で

試料採取を実施することとなっていることから、分析精度や信頼性があると認識している可能性も考えられる。パッシブ法については、分析精度や信頼性よりも、試料採取時の簡便性で選ばれていることが分かった。

c. 設問Ⅲ

設問Ⅲでは、パッシブ法で RCHO および VOC の両方を測定している機関を対象に集計し、解析を行った。尚、設問Ⅲにおいては、パッシブ法での試料採取、分析法に注目したため、機関の違いについては検討を行わなかった。

質問 1：「設置場所」についての結果を図 3-10 に示す。サンプラーの設置場所は、ほとんどが部屋の中央であった。室内空気質を測定するに当たり、厚生労働省のマニュアル⁽¹⁾に従い、部屋の中央に設置しているためだと考えられるが、拡散型サンプラーは、小型で場所をとらず、部屋の中央でもあまり制限無く設置できるという利点からでもあると考えられる。

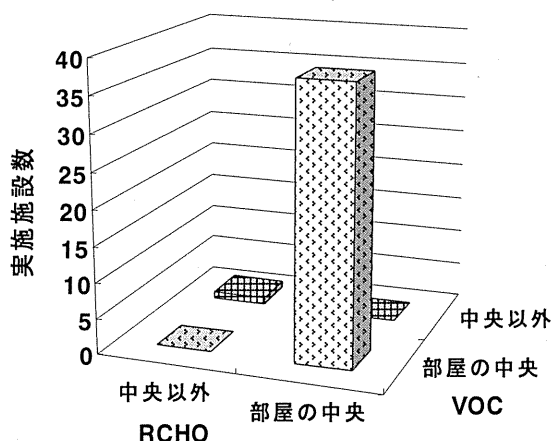


図 3-10 サンプラーの設置場所

質問 2：「閉め切り実施の有無」についての結果を図 3-11 に示す。測定前の窓などの閉め切りの実施は、90%が実施していた。この結果についても、厚生労働省のマニュアル⁽¹⁾に従っているためだと考えられる。

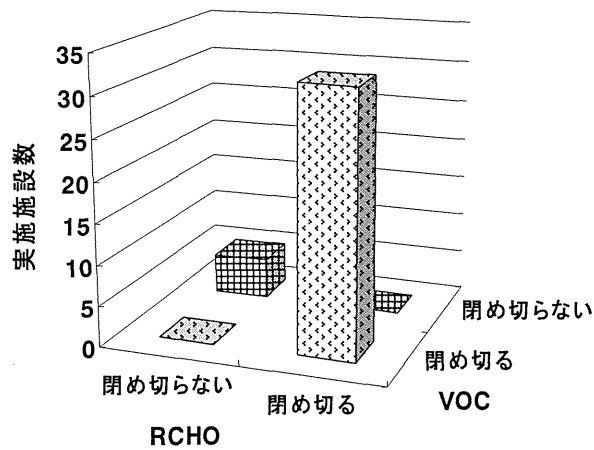


図 3-11 閉め切り実施の有無

質問 3:「閉め切り時間」についての結果を図 3-12 に示す。窓などの閉め切り時間についても、厚生労働省のマニュアル⁽¹⁾に従っていると考えられ、ほとんどが 5 時間は閉め切っていた。

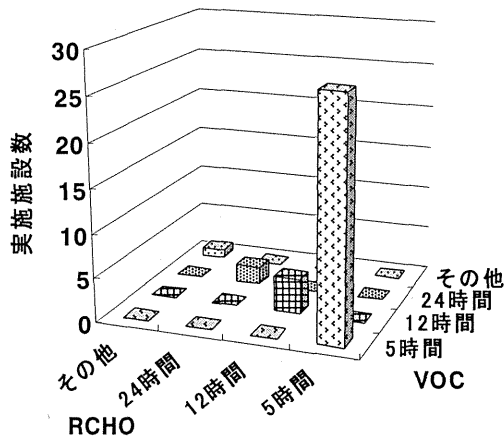


図 3-12 閉め切り実施の有無

質問 4:「試料採取時間」についての結果を図 3-13 に示す。試料採取時間は、ほとんどが、24~48 時間であった。長期間の試料採取として、選択肢に「1 週間」という採取時間を挙げたが、実施されていなかった。実施していない理由として、被験者の都合や、厚生労働省のマニュアル⁽¹⁾に従っていると考えられるが、設問Ⅱの質問 6 において最も多く使用されていたサンプラーの説明書では、試料採取時間は明記されていないものの、24 時間採取時における濃度算出例が記載されているため、試料採取

時間が24～48時間になったとも考えられる。

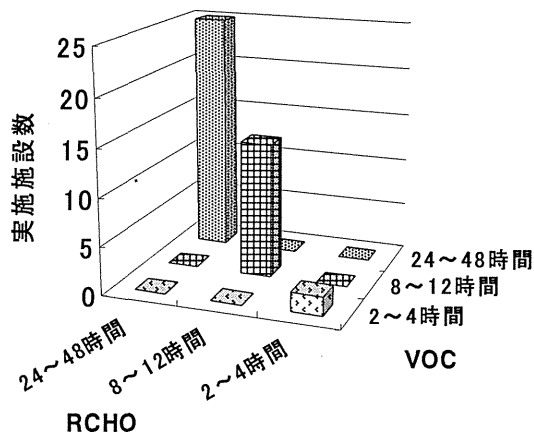


図 3-13 試料採取時間

質問 5：質問では、「サンプラーの保存方法はどのようにしていますか？」としていた。しかし、試料採取前のまだ封を開けていないサンプラーの保存方法についてなのか、試料採取後のサンプラーの保存方法についてなのかが分からないとの回答が複数あった。そのため、集計および解析を実施しなかった。

質問 6：質問票では、「サンプラーの保存期間はどのくらいですか？」としていた。しかし、試料採取前のまだ封を開けていないサンプラーの保存期間についてなのか、試料採取後のサンプラーの保存期間についてなのかが分からないとの回答が複数あった。そのため、質問 5 と同様に、集計および解析を実施しなかった。

質問 7：「サンプラーの開封場所」についての結果を図 3-14 に示す。分析時のサンプラーの開封は、ほとんどが通常の実験台で実施されていた。サンプラーの開封を、種々の実験が行われる実験室内の通常の実験台で行うことは、短い期間とは言え、高濃度の汚染物質にさらされることになり、サンプラーを汚染してしまう可能性がある。そのため、正確な捕集量を求めることが出来ていないことも考えられる。

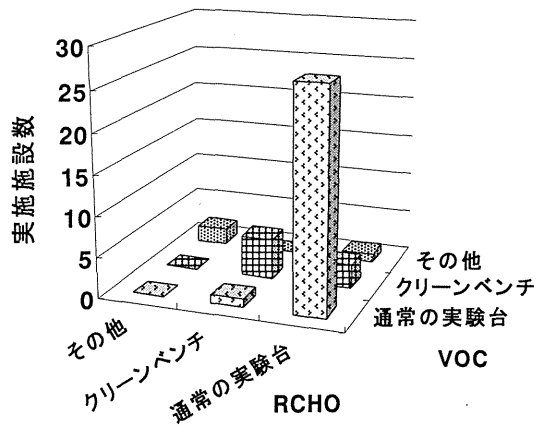


図 3-14 サンプラーの開封場所

質問 8:「抽出溶媒」についての結果を図 3-15 に示す。抽出溶媒は、測定対象物質ごとには変えられていなかった。

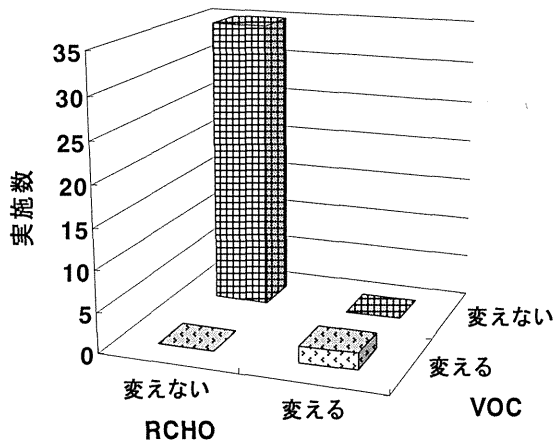


図 3-15 抽出溶媒の選択

質問 9:「相平衡検量線の作成」についての結果を図 3-16 に示す。相平衡検量線は、ほとんど作成されていなかった。しかし、VOC については、実施数が RCHO よりも多かった。この理由として、VOC は物理吸着での捕集であるため、抽出効率が化学吸着の RCHO よりも変動しやすいためだと考えられる。また、RCHO については、誘導体化された検量線作成用の試薬が市販されている事も実施しない理由と考えられる。

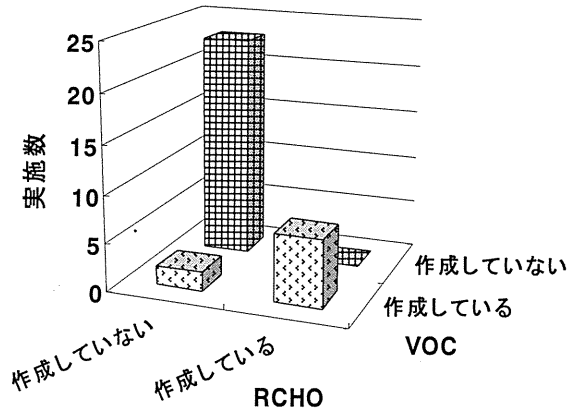


図 3-16 相平衡検量線の作成

質問 10:「安全対策の実施の有無」についての結果を図 3-17 に示す。溶媒抽出を行う場合の安全対策は、ほとんどが講じていなかったが、VOC については、実施数が RCHO よりも多かった。この理由として、VOC の抽出に用いる溶媒としてほとんどが二硫化炭素であり、RCHO の抽出に一般的に用いるアセトニトリルよりも有毒であり、特有の臭気があるため、RCHO よりも安全対策を講じているものと考えられる。しかし、実施数は少なく、十分な対策を講じる必要があると考えられる。

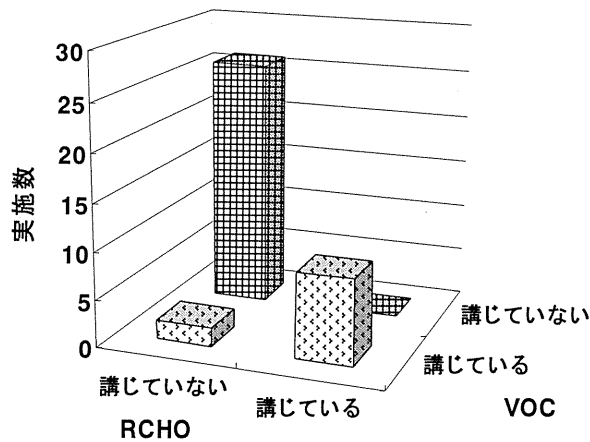


図 3-17 安全対策の実施の有無

質問 11:「分析装置の種類」についての結果を図 3-18 に示す。分析に使用する機器について、RCHO は、92.5%が HPLC-UV を使用して分析しており、VOC は、併

用をあわせると全ての機関が GC-MS を使用して分析していた。

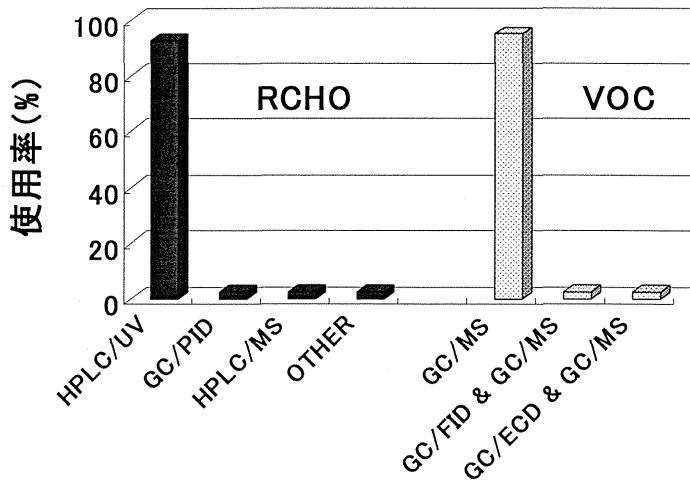


図 3-18 分析装置の種類と使用割合

質問 12: 「SR の取り扱い」 についての結果を図 3-19 に示す。拡散型サンプラーを使用した測定において、濃度算出に最も重要な SR は、ほとんどがサンプラーメーカーの説明書に記載されている値を使用していた。

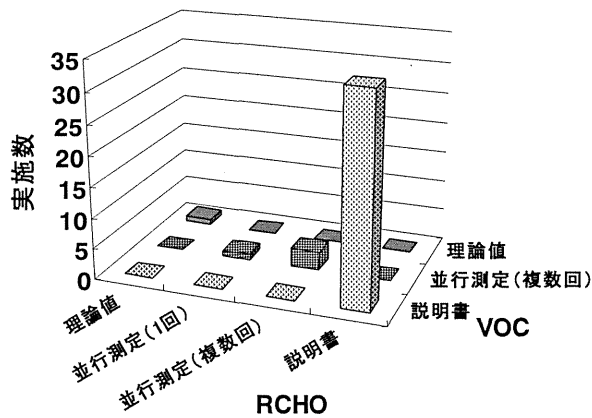


図 3-19 SR の取り扱い

質問 13: 「SR が無い場合の取り扱い」 についての結果を図 3-20 に示す。SR が無い物質については、ほとんどが分析対象外であった。質問 12 において、SR は、サンプラーメーカーの説明書に記載されている値を使用していた。設問 II の質問 6 におい

て VOC 拡散型サンプラーの中で最も使用されているサンプラーの説明書には、32 物質の SR が記載されていた。また、二番目に使用されていたサンプラーの説明書には、34 物質の SR が記載されていた。しかし、両者の説明書に共に記載されている物質は、半分以下の 16 物質であり、サンプラーが異なっていると結果を比較することが出来なくなってしまう可能性がある。従って、SR について記載されている文献の情報や、SR の算出法についての情報提供を行う必要がある。特に、簡単にかつ正確な SR 算出法があれば、捕集後に SR の無い物質があった場合も、濃度算出が可能となり、種々存在する室内空気汚染物質に対応できると考えられる。

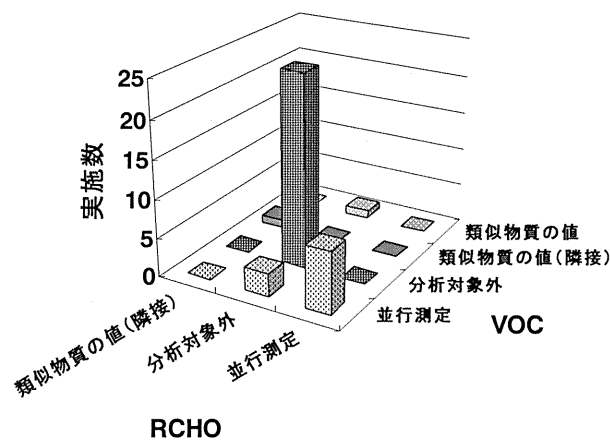


図 3-20 SR が無い場合の取り扱い

設問Ⅲのまとめ

試料採取は、ほとんどが厚生労働省のマニュアルに従って行われていると考えられる。分析においては、汚染対策や安全対策に不備が見られ、安全に精度の良い分析を行うためには改善すべき点があると考えられる。SR については、メーカーの説明書に記載されている値を使用しており、記載の無い物質は分析対象外になることから、SR についての情報提供などを行う必要があると考えられる。

d. 設問Ⅳ

設問Ⅳでは、パッシブ法による試料採取方法や拡散型サンプラーに対する自由な意見を求めた。その結果、34 施設より意見を得ることができた。得られた意見は、3 つに分類することが出来た。第一に、捕集・分析・SR に関する測定時における意見であり、拡散型サンプラーは、捕集時は利便性があるものの、SR の信頼性や分析時に問題があるなどの意見であった。第二に、サンプラーの構造に関する意見であり、サ

ンプラーの構造に対して改善して欲しいなどの意見であった。第三に、その他の意見であり、パッシブ法を始めるに当たり情報が欲しいなどの意見であった。この3つの意見に対する割合を図3-21に示す。ほとんどが測定時における意見であり、内容としては、SRの信頼性や分析精度に関する不安であった。

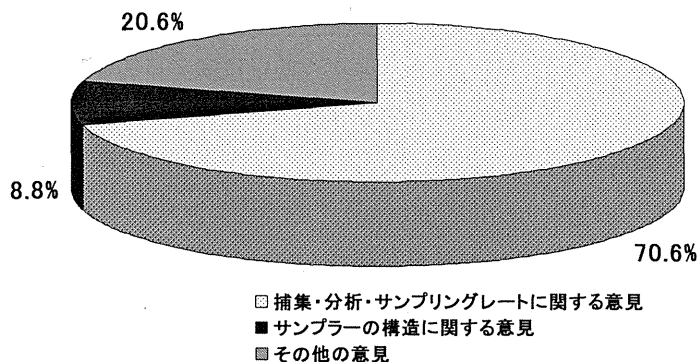


図3-21 SRが無い場合の取り扱い

3.5. 総括

本章では、室内空気質測定を実施している機関は、全体の50%であり、その中でのパッシブサンプリングの実施率は、全体で40%であった。試料採取方法は、アクティブ法では、分析精度と信頼性が、パッシブ法では、作業の容易さが選択理由であった。パッシブ法での定量において必要なSRは、使用しているサンプラーの説明書に記載されている値を使用しており、この値がない物質については、ほとんどの場合分析対象としていないことが明らかとなった。パッシブ法に対する意見として、SRの信頼性や分析精度に関するものが多く、適切な分析方法やSRの情報提供を行うことが必要であると考えられる。

－第三章の参考文献－

- (1) 厚生労働省, 2000. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書, 別添 2 「室内空气中化学物質の採取方法と測定方法」, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京
- (2) 文部省, 2002. 学校環境衛生の基準, 文部科学省 体育局, 日本, 東京
- (3) 厚生労働省, 2000. 建築物における衛生的環境の確保に関する法律, 「建築物における衛生的環境の確保に関する法律施行規則」, 厚生労働省, 日本, 東京
- (4) 地方衛生研究所全国協議会, 地方衛生研究所名簿
(<http://www.chieiken.gr.jp/somu/meibo.html>), 日本, 東京.
- (5) 株式会社裳華房, 大学・研究所・学協会住所録とリンク, 公立試験研究機関の住所録とリンク（都道府県別）(<http://www.shokabo.co.jp/address/chiho.html>), 日本, 東京.
- (6) 文部科学省スポーツ・青少年局学校健康教育課学校保健係, 2003. 「学校環境衛生の基準」における化学物質の室内濃度検査を行うにあたって相談等ができる機関, 日本, 東京.
- (7) 厚生労働省, 2000. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第 1 回～第 3 回, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京
- (8) 厚生労働省, 2000. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第 4 回～第 5 回, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京
- (9) 厚生労働省, 2001. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第 6 回～第 7 回, 厚生労働省 医薬局 審査管理課 化学物質安全対策室, 日本, 東京
- (10) 厚生労働省, 2002. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第 8 回～第 9 回, 厚生労働省 医薬局 審査管理課 化学物質安全対策室, 日本, 東京
- (11) 大貫文, 齋藤育江, 瀬戸博, 上原眞一, 鈴木孝人, 2001. 新築住宅におけるホルムアルデヒド濃度および揮発性有機化合物濃度の年次推移, 室内環境学会誌 4 平成 13 年度 室内環境学会総会講演集, 94-97
- (12) 武田美耶, 西山加寿子, 中井里史, 柳沢幸雄, 熊谷一清, 篠原直秀, 2002. 同一工法での築年数の異なる住宅の室内環境比較, 室内環境学会誌 4 平成 13 年度 室内環境学会総会講演集, 108-111
- (13) 原田幸一, 原邦夫, 伊藤昭好, 宮北隆志, 上田厚, 2001. 各種住宅室内のホルムアルデヒドならびに揮発性有機化合物濃度の比較, 室内環境学会誌 4 平成 13 年度 室内環境学会総会講演集, 200-203
- (14) 西山加寿子, 光崎純, 中井里史, 篠原直秀, 倪悦勇, 常名美貴, 熊谷一清, 柳沢幸雄, 2002. 室内空気汚染物質濃度と関連要因に関する研究－同一メーカー住宅における室内環境の追跡調査－, 室内環境学会誌 5 平成 14 年度 室内環境学会総会講演集, 62-65
- (15) 柴田英治, 上島通浩, 酒井潔, 大野浩之, 糸原誠一郎, 竹内康浩, 那須民江, 2002. 室内環境

- 中の 2-エチル-1-ヘキサノール, 室内環境学会誌 5 平成 14 年度 室内環境学会総会講演集, 142-143
- (16) 梨田実, 徳崎里美, 大和康博, 高橋正規, 2003. パッシブサンプラーを用いた室内空気中の揮発性有機化合物の調査, 室内環境学会誌 6 平成 15 年度 室内環境学会総会講演集, 46-47
- (17) 永井信哉, 片野雄輝, 星聡子, 小柳孝夫, 2003. 小規模小売店舗における揮発性有機化合物の測定事例, 室内環境学会誌 6 平成 15 年度 室内環境学会総会講演集, 48-51
- (18) 松田俊一, 寺村明憲, 辻恭子, 原田裕久, 2003. 新築住宅におけるアルデヒド・ケトン類 (15 物質)、VOC (19 物質) の気中濃度の現状, 室内環境学会誌 6 平成 15 年度 室内環境学会総会講演集, 150-153
- (19) 山口貴史, 鈴木香織, 江副優香, 中島大介, 藤巻秀和, 後藤純雄, 2003. 新築住宅における揮発性有機化合物の経時変化, 室内環境学会誌 6 平成 15 年度 室内環境学会総会講演集, 178-179
- (20) 雨谷敬史, 烏蘭参丹, 松下秀鶴, 1996. パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法, 大気環境学会誌, 31, 191-202
- (21) 辻 新六, 有馬昌宏, 2002. アンケート調査の方法 -実践ノウハウとパソコン支援-, 第 21 刷, 朝倉書店
- (22) U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Compendium Method TO-17: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, Report NO.EPA/625/R-96/010b, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- (23) 環境庁, 1997. 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 環境庁 大気保全局 大気規制課, 日本, 東京

Appendix 1

VOCおよびアルデヒド類パッシブサンプラーに関するアンケート

機関名 _____

部署名 _____

質問Ⅰ. VOCおよびアルデヒド類の空気質測定について伺います。

*該当する項目のどれか一つを○で囲ってください。

1. VOCおよびアルデヒド類の空気質測定を行っていますか？	a. はい b. いいえ c. 現在は行っていないが、今後行う予定である
2. VOCおよびアルデヒド類の室内空気質測定を行っていますか？	a. はい b. いいえ c. 現在は行っていないが、今後行う予定である
3. VOCおよびアルデヒド類の個人曝露量測定を行っていますか？	a. はい b. いいえ c. 現在は行っていないが、今後行う予定である

これより先の質問には、質問Ⅰのどれかの設問で「はい」とお答えの方のみお答え下さい。

質問Ⅱ. VOCおよびアルデヒド類の測定法等について伺います。

1. 対象物質は何ですか？ * 対象としているものすべてを○で囲って下さい。 * VOCまたはアルデヒド類のどちらか一方でも構いません。	VOC： トルエン キシレン スチレン パラジクロロベンゼン エチルベンゼン 厚生労働省室内濃度指針値策定物質すべて その他(物質名： _____) アルデヒド類： ホルムアルデヒド アセトアルデヒド アセトン ブチルアルデヒド その他(物質名： _____)
2. 測定場所はどのような場所ですか？ * 測定を行っている場所すべてを○で囲って下さい。 * 選択肢がある場合は、選択肢を○で囲ってください。	a. 戸建住宅 (測定場所：居間、寝室、どちらも、その他(_____)) b. 集合住宅 (測定場所：居間、寝室、どちらも、その他(_____)) c. 事務所等住宅以外 d. 幼稚園(保育園を含む)、小中学校等の学校教育施設 e. 病院・老人ホーム等医療保健施設 f. その他公共建築物 (測定場所：美術館、図書館、公民館、その他(_____)) g. 屋外 (測定場所：一般環境、道路沿道、工場周辺、その他(_____)) h. 個人曝露量測定 i. その他(具体的な場所： _____)

<p>1. 試料採取（サンプリング）および分析は自所で行っていますか？</p>	<p>a. すべて自所で行っている b. 試料採取のみ行い、分析は委託している c. 試料採取は委託し、分析のみ行っている d. 分析の一部だけ委託している。 e. すべて委託している ※委託されている場合は、委託先の事業者名をお答え下さい。 （事業者名： _____）</p>
<p>4. 試料採取方法はどのように行っていますか？</p> <p>* 試料採取を委託されている方も分かる範囲でお答えください。 * アクティブ法、パッシブ法での試料採取を行っていない方は、質問Ⅳにお進みください。</p>	<p>a. ポンプを使用するアクティブ法のみ行っている b. ポンプを使用しないパッシブ法のみ行っている c. 主にアクティブ法で行い、副次的にパッシブ法を行っている d. 主にパッシブ法で行い、副次的にアクティブ法を行っている e. 容器採取法（キャニスター法やバック法）で行っている f. 検知管を使用している g. 自動計測器のみを使用している h. 自動計測器と(アクティブ、パッシブ、その他)方法を併用している</p>
<p>5. 試料採取法としてアクティブ法またはパッシブ法を選択した理由は何ですか？</p> <p>* 該当する項目すべてを○で囲んで下さい。</p>	<p><u>アクティブ法の選択理由</u></p> <p>a. サンプラーの費用が安い b. 測定機材が整っている c. 設置・回収作業が行いやすい d. 分析精度が良い e. 信頼性がある f. 文献等による報告例や参考資料等、サンプラーに関する情報が豊富である g. 厚生労働省のマニュアルに従っているため h. その他（理由： _____）</p> <p><u>パッシブ法の選択理由</u></p> <p>a. サンプラーの費用が安い b. 測定機材が整っている c. 設置・回収作業が行いやすい d. 分析精度が良い e. 信頼性がある f. 文献等による報告例や参考資料等、サンプラーに関する情報が豊富である g. 厚生労働省のマニュアルに従っているため h. その他（理由： _____）</p>

<p>4. 試料採取にはどのサンプラーを使用していますか？</p> <p>* 該当する項目すべてを○で囲って下さい。</p>	<p><u>VOC：アクティブ法</u></p> <p>a. 活性炭入りガラスチューブサンプラー</p> <p>b. 加熱脱着チューブサンプラー（吸着剤：)</p> <p>c. その他 ()</p>
	<p><u>VOC：パッシブ法</u></p> <p>a. 柴田科学製パッシブガスチューブ（有機溶媒用）</p> <p>b. スベルコ製高性能パッシブサンプラーVOC-SD（溶媒抽出タイプ）</p> <p>c. スベルコ製高性能パッシブサンプラーVOC-TD（加熱脱離タイプ）</p> <p>d. 3M製有機ガスモニター No.3500</p> <p>e. SKC製 SKC Passive Sampler 575-001</p> <p>f. SKC製 SKC Passive Sampler 575-002</p> <p>g. SKC製 SKC Ultra Passive Sampler 590-100</p> <p>h. OPIS 測定バッジV</p> <p>i. 加熱脱着チューブ 拡散キャップあり（吸着剤：)</p> <p>j. 加熱脱着チューブ 拡散キャップなし（吸着剤：)</p> <p>k. 自作</p> <p>l. その他（メーカー名： 商品名：)</p>
	<p><u>アルデヒド類：アクティブ法</u></p> <p>a. DNPH 含浸サンプラー</p> <p>b. TEA 含浸サンプラー</p> <p>c. PFBOA 含浸サンプラー</p> <p>d. その他 ()</p>
	<p><u>アルデヒド類：パッシブ法</u></p> <p>a. 柴田科学製パッシブガスチューブ（NO₂、HCHO用）</p> <p>b. 柴田科学製パッシブガスチューブ（アルデヒド・ケトン類用）</p> <p>c. スベルコ製 高性能パッシブサンプラー DSD-DNPH</p> <p>d. SKC製 UME x 100 Passive Sampler for Formaldehyde 500-100</p> <p>e. Waters製 Sep-Pak DNPH XpoSure</p> <p>f. Waters製 Sep-Pak DNPH-Silica (short)</p> <p>g. Waters製 Sep-Pak DNPH-Silica (long)</p> <p>h. OPIS 測定バッジF</p> <p>i. SCAS製 スミキャッチP</p> <p>j. GLサイエンス製</p> <p>k. 自作</p> <p>l. その他（メーカー名： 商品名：)</p>

これより先の質問Ⅲについては、パッシブ法で室内空気質の試料採取・分析を行っている方のみお答え下さい。アクティブ法で室内空気質測定を行っている方は質問Ⅳにお進み下さい。

質問Ⅲ. パッシブサンプラーでの測定、分析、定量方法について伺います。

回答項目の中から一つを選び、回答欄の記号を○で囲って下さい。

VOC、アルデヒド類のどちらか一方でも構いません。

試料採取・分析のいずれかのみを行っている方は、該当する設問にのみお答えください。

その他を選ばれた場合、回答欄に具体的に記入して下さい。

質問事項	VOC	アルデヒド類
1. 住居を測定する場合、サンプラーはどこに設置しますか？ a. 部屋の中央 b. 中央以外の場所	a b	a b
2. 測定住居が新築家屋の場合、測定前に部屋を閉め切りますか？ a. はい b. いいえ	a b	a b
3. 部屋を閉め切る場合、どのくらいの時間閉め切りますか？ a. 5時間 b. 12時間 c. 24時間 d. その他	a b c d()	a b c d()
4. 試料採取期間はどのくらいですか？ a. 2～4時間 b. 8～12時間 c. 24～48時間 d. 1週間 e. その他	a b c d e()	a b c d e()
5. サンプラーの保存方法はどのようにしていますか？ a. 冷蔵保存 b. 冷凍保存 c. 常温保存 d. その他	a b c d()	a b c d()
6. サンプラーの保存期間はどのくらいですか？ a. 1～2日 b. 5日以内 c. 1週間以内 d. 1月以内 e. その他	a b c d e()	a b c d e()
7. 回収したサンプラーの開封はどこで行いますか？ a. 通常の実験台 b. グローブボックス内 c. クリーンベンチ内 d. その他	a b c d()	a b c d()
8. 溶媒抽出を行う場合に、測定対象物質に対して抽出溶媒を変更していますか？ a. はい b. いいえ	a b	a b
9. 溶媒抽出用のサンプラーを使用している場合、検量線は相平衡法で作成していますか？ a. はい b. いいえ	a b	a b

質問事項	VOC	アルデヒド類
10. 溶媒抽出を行う場合、防毒マスク等の安全対策を講じていますか？ a. はい b. いいえ	a b	a b
11. 分析にはどのような分析機器を使用していますか？ a. GC-FID b. GC-ECD c. GC-PID d. GC-MS f. HPLC-UV g. HPLC-MS h. その他	a b c d e f g h()	a b c d e f g h()
12. パッシブ法ではサンプリングレート(アップテークレート)が必要ですが、どのような値を使用していますか？ a. サンプラーの説明書等に記載されている値 b. パッシブ法を行う際、必ずもしくは定期的にアクティブ法を並行して行い、その結果から得られた値 c. 一度だけアクティブ法を並行して行い、その結果から得られた値 d. サンプラーの形状等から理論的に算出した値 e. 文献などに報告されている値 f. その他	a b c d e f()	a b c d e f()
13. サンプリングレートがメーカーの説明書や文献などに出ていない物質を定量する場合、どうしますか？ a. 改めてアクティブ法を行い、得られた結果より算出する b. 構造が似ている物質の値を利用する c. 構造が似ており、GC または HPLC の保持時間が近い物質の値を利用する d. 構造は似ていないが、適当な物質の値を利用する (回答欄に具体的な物質名を書いて下さい。) e. 構造は似ていないが、GC または HPLC の保持時間が近い物質の値を利用する f. サンプラーの形状等から理論的に算出した値 g. 分析対象とはしない(定量対象とはしない) h. その他	a b c d() e f g h()	a b c d() e f g h()

質問Ⅳ. パッシブサンプラーについて、サンプラーの改善点や、試料採取・分析での満足点・不満点、サンプリングレートに関してお気づきの点についてご自由にお書き下さい。

以上ですべての質問が終わりました。ご協力ありがとうございました。

Appendix 2

調査の協力願い書 (公的機関用)

衛生研究所等 室内環境担当部局御中

空気質測定用サンプラーの使用状況に関する調査のお願い

-VOC、アルデヒド類パッシブサンプラーについて-

拝啓

錦秋の候、皆様にはますます御健勝のこととお喜び申し上げます。

さて、近年、シックハウス、シックスクールなどの室内空気汚染およびその健康影響が社会的問題となっており、室内の空気質の測定をすることが、自治体の衛生研究所などに求められてきています。しかし、室内での測定に関しては厚生労働省による指針が出されてはいるものの、いざ実際に測定する段になると、現場の状況に応じた適切な測定法や、適正な分析法を選択することが難しいということを経験されるのではないかと思います。

このような背景から、私ども室内環境学会では、種々の室内環境で対応できる標準的な測定法を確立することを目指すこととし、そのための一段階として、皆様が普段どのような測定を行っているか、またどのような測定を行おうとされているかを、質問票を用いて調べることにしました。今回の調査では、どのようなサンプラーを使用されているか、どのような測定方法をとられているかといった使用実態を把握するために、現在多く使用されているであろうパッシブサンプリング（拡散型サンプラーを使用）に焦点を当て、測定・分析の際に必要なサンプリングレートやその分析手法などについて、様々な面から調べることにしています。

このような調査を通して、サンプラー（今回の調査では特にパッシブサンプラー）や測定方法の特徴などを浮き彫りにし、誰もが容易に安心して使用できる測定方法に対して、今後どのような改良・改善、さらには提言を行っていくべきかを探っていくつもりです。なお、室内で対象となる空気汚染物質には様々なものがありますが、今回の調査では、今日もっとも関心が高いと思われる、アルデヒド類、および VOC（揮発性有機化合物）の測定に限らせていただきました。

是非とも調査の趣旨をお酌み取りいただき、ご協力頂けるようお願いいたします。回答については統計的に処理することとし、皆様の所属や回答内容がわかるようなことはありません。調査結果は、郵送でご連絡させていただくとともに、平成17年度の室内環境学会総会および室内環境学会誌で報告させていただく予定でございます。

以上、よろしくお願いいたします。

敬具

室内環境学会長	柳沢 幸雄（東京大学）
室内環境学会副会長	松村 年郎（(財)東京顕微鏡院）
同	平野耕一郎（横浜市環境科学研究所）
同	中井 里史（横浜国立大学）

勝手ながら、調査票は10月29日（金）までに、下記までご返送下さい。

なお本調査は、横浜国立大学 大学院生の光崎純（こうざき じゅん）が担当させていただきます。質問等がありましたら、遠慮無くお問い合わせ下さい。

返送先・問い合わせ先

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

横浜国立大学大学院環境情報学府

光崎 純（益永・中井&松田研究室）

Tel. 045-339-4371 Fax.045-339-4373

E-mail. d02td009@ynu.ac.jp

調査の協力願ひ書 (薬剤師会・学校薬剤師会用)

薬剤師会・学校薬剤師会 室内環境担当部局御中

空気質測定用サンプラーの使用状況に関する調査の願ひ

－VOC、アルデヒド類パッシブサンプラーについて－

拝啓

錦秋の候、皆様にはますます御健勝のこととお喜び申し上げます。

さて、近年、シックハウス、シックスクールなどの室内空気汚染およびその健康影響が社会的問題となつてきており、室内の空気質の測定をすることが、薬剤師会や学校薬剤師会などに求められてきています。しかし、室内での測定に関しては厚生労働省による指針が出されてはいるものの、いざ実際に測定する段になると、現場の状況に応じた適切な測定法や、適正な分析法を選択することが難しいということを経験されるのではないかと思います。

このような背景から、私ども室内環境学会では、種々の室内環境で対応できる標準的な測定法を確立することを目指すこととし、そのための一段階として、皆様が普段どのような測定を行っているか、またどのような測定を行おうとされているかを、質問票を用いて調べることにしました。今回の調査では、どのようなサンプラーを使用されているか、どのような測定方法をとられているかといった使用実態を把握するために、現在多く使用されているであろうパッシブサンプリング（拡散型サンプラーを使用）に焦点を当て、測定・分析の際に必要なサンプリングレートやその分析手法などについて、様々な面から調べることにしています。

このような調査を通して、サンプラー（今回の調査では特にパッシブサンプラー）や測定方法の特徴などを浮き彫りにし、誰もが容易に安心して使用できる測定方法に対して、今後どのような改良・改善、さらには提言を行っていくべきかを探っていくつもりです。なお、室内で対象となる空気汚染物質には様々なものがありますが、今回の調査では、今日もっとも関心が高いと思われる、アルデヒド類、および VOC（揮発性有機化合物）の測定に限らせていただきました。

是非とも調査の趣旨をお酌み取りいただき、ご協力頂けるようお願いいたします。回答については統計的に処理することとし、皆様の所属や回答内容がわかるようなことはありません。調査結果は、郵送でご連絡させていただくとともに、平成17年度の室内環境学会総会および室内環境学会誌で報告させていただく予定です。

以上、よろしく願ひいたします。

敬具

室内環境学会長	柳沢 幸雄（東京大学）
室内環境学会副会長	松村 年郎（（財）東京顕微鏡院）
同	平野耕一郎（横浜市環境科学研究所）
同	中井 里史（横浜国立大学）

勝手ながら、調査票は10月29日（金）までに、下記までご返送下さい。

なお本調査は、横浜国立大学 大学院生の光崎純（こうざき じゅん）が担当させていただきます。質問等がありましたら、遠慮なくお問い合わせ下さい。

返送先・問い合わせ先

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

横浜国立大学大学院環境情報学院

光崎 純（益永・中井&松田研究室）

Tel. 045-339-4371 Fax.045-339-4373

E-mail. d02td009@ynu.ac.jp

Appendix 3

督促状

拝啓

菊花の候、ますます御健勝のこととお喜び申し上げます。

さて、先日送付させていただきました「空気質測定用サンプラーの使用状況に関する調査のお願い」について、是非とも調査の趣旨をお飲み取りいただき、11月17日（水）までに御返送下さい。回答については統計的に処理することとし、皆様の所属や回答内容がわかるようなことはありません。調査結果は、郵送にてご連絡させていただくとともに、平成17年度の室内環境学会総会および室内環境学会誌で報告させていただく予定でいます。

以上、ご協力よろしくお願いいたします。

敬具

室内環境学会長	柳沢 幸雄（東京大学）
室内環境学会副会長	松村 年郎（財）東京顕微鏡院
同	平野耕一郎（横浜市環境科学研究所）
同	中井 里史（横浜国立大学）

調査票は下記まで御返送下さい。

質問等がありましたら、遠慮無くお問い合わせ下さい。

返送先・問い合わせ先

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7

横浜国立大学大学院環境情報学府（益永・中井&松田研究室）

光崎 純（こうざき じゅん） E-mail. d02td009@ynu.ac.jp

Tel. 045-339-4371 Fax. 045-339-4373

第四章 拡散型サンプラーの理論的捕集速度の算出

4.1. はじめに

拡散型サンプラーの捕集速度を文献調査や手間のかかる実験を行わずに得ることが可能であるならば、よりサンプラーを使用しやすくなり、利用範囲も増えると考えられる。そこで本章では、RCHO および VOC 用の拡散型サンプラーの構造と物質の物理特性を考慮した理論的な捕集速度の算出法を確立することを目的とした。

拡散型サンプラーは、分子拡散を利用し Fick の拡散第一則に従って作成されている。そのため、理論上は Fick の拡散第一則から捕集速度が算出可能である。しかし、このような理論による捕集速度算出の検討は、算出に必要なパラメーターが揃わない等の問題からほとんど行われていない。計算による捕集速度算出法は、吸着剤と物質との吸着メカニズムから算出するものはいくつか報告されている。Tolnai ら (2001) ⁽¹⁾ は、高速液体クロマトグラフ (HPLC) のカラムの性能評価に用いる理論段数を利用したモデルを使用して捕集速度を算出する方法を提案している。また、雨谷ら (1996) ⁽²⁾ や関根ら (2002) ⁽³⁾ は、拡散型サンプラーは、フレンドリッヒ型で吸着するため、捕集速度はフレンドリッヒ型吸着等温式より算出できるとしている。しかし、拡散型サンプラーは、分子拡散を利用して作成されていることから、分子拡散に従った算出法が最も適していると考え検討を行った。

4.2. 方法

a. 概要

Fick の拡散第一則に従った拡散型サンプラーの捕集速度を算出するためには、拡散面積、拡散距離が必要であるため、サンプラーの構造を詳細に観察し計測する。拡散係数は、種々の RCHO、VOC に対応するため拡散係数推算式を利用する。VOC に関しては、一般大気および室内での発生が確認されている代表的な物質であるベンゼン、トルエン、キシレンの 3 物質の、そして RCHO は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの 3 物質の捕集速度をサンプラーごとに算出する。

b. 対象拡散型サンプラー

本研究で用いたサンプラーは、現在日本において入手可能なものとした。VOC 用のサンプラーは、2 形態 6 種類と、パーキンエルマー社製の加熱脱着用チューブを拡散型サンプラーとした 2 形態 4 種類のサンプラー、計 4 形態 10 種類とした。RCHO 用

は、3形態6種類とした。

I. VOC用拡散型サンプラー

現在日本において入手可能な VOC 用拡散型サンプラーの形態は、円筒型とディスク型である。なお、本研究で使用したサンプラーには、3文字のサンプラーIDをつけて区別する。サンプラーSPV および、VSD、VTD は円筒型のサンプラーであり、チューブで吸着剤を包み込んでいる。このチューブが拡散抵抗となっている。このチューブが拡散の抵抗となって、SRを制御している。このようなSRを制御するものを、以下では拡散抵抗と呼ぶ。チューブには、全面に微細な孔が開いており、そこから物質が拡散しチューブ内の吸着剤に吸着する。吸着剤として、SPVには椰子柄活性炭が充填されている。VSDとVTDは、同様の形状であり、VSDにはカーボンモレキュラーシーブ、VTDにはグラファイトカーボンが充填されている。サンプラーOVM、およびSP1、SP2はディスク型のサンプラーであり、拡散抵抗が幾つかの層を形成して吸着剤を覆っている。OVMに用いられている吸着剤は、活性炭ディスクである。SP1とSP2は、同様の形状であり、SP1にはチャコール、SP2には炭素系吸着剤が充填されている。パーキンエルマー社製の加熱脱着用チューブを拡散型サンプラーとしたものは、吸着剤に TenaxTA (SUPELCO 社製、60/80 メッシュ) または TenaxGR (SUPELCO 社製、60/80 メッシュ) を充填した。これに、パーキンエルマー社製の拡散キャップを取り付けたものを DiffusionCap-TenaxTA (以下 DTA)、DiffusionCap-TenaxGR (以下 DGR) とし、取り付けないものを Non-DiffusionCap-TenaxTA (以下 NTA)、Non-DiffusionCap-TenaxGR (以下 NGR) として準備した。この DTA、DGR、NTA、NGR は、構造的にはディスク型サンプラーと同様で、拡散抵抗が幾つかの層を形成して吸着剤を覆っている。図 4-1 に本研究で用いた VOC 用拡散型サンプラーを示す。

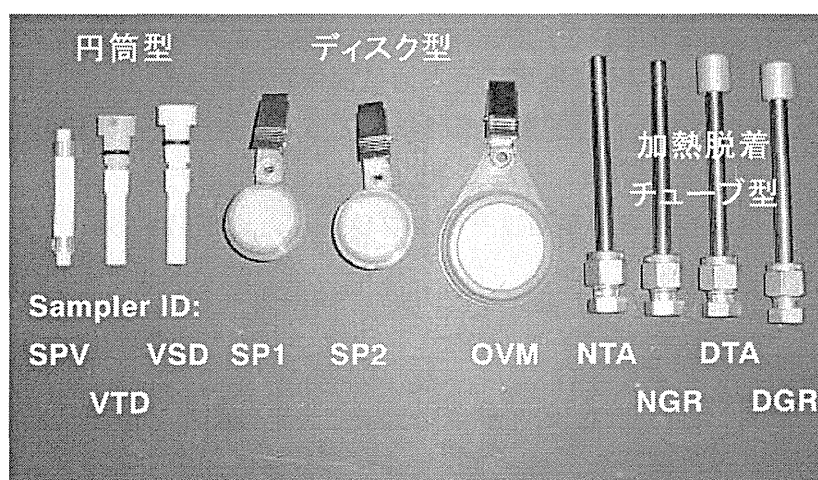


図 4-1 VOC 用拡散型サンプラー

II. RCHO 用拡散型サンプラー

現在日本において入手可能な RCHO 用拡散型サンプラーの形態は、円筒型、ディスク型、注射筒型である。VOC サンプラーと同様に 3 文字のサンプラーID をつけて区別する。サンプラーSPA および ASD は円筒型のサンプラーであり、VOC 用の円筒型サンプラーと同様に拡散抵抗となるチューブで吸着剤を包み込んでいる。吸着剤として、両サンプラーともに DNPH 含浸シリカゲルが充填されている。サンプラーSU1 はディスク型のサンプラーであり、サンプラーの基本構造は VOC 用と同様である。吸着剤は、DNPH 含浸濾紙である。サンプラーWLA、WSA、および WXA は注射筒型サンプラーであり、吸着剤を充填したボディーにルアー規格のコネクターが上下についており、そこから物質がサンプラー内部に拡散していく。ボディー内部では、吸着剤をポリエチレンフィルターで押さえている。そのため、拡散抵抗は、ルアーコネクター部分とポリエチレンフィルター部分となる。吸着剤は、すべて DNPH 含浸シリカゲルで、3 種類の違いはシリカゲル粒子径の違い (WLA および WSA は、55–105 μm 、WXA は、500–1000 μm) か、吸着剤の充填量の違い (WLA は、0.7 g/ cartridge、WSA および WXA は、0.35 g/ cartridge) である。図 4–2 に本研究で用いた RCHO 用拡散型サンプラーを示す。

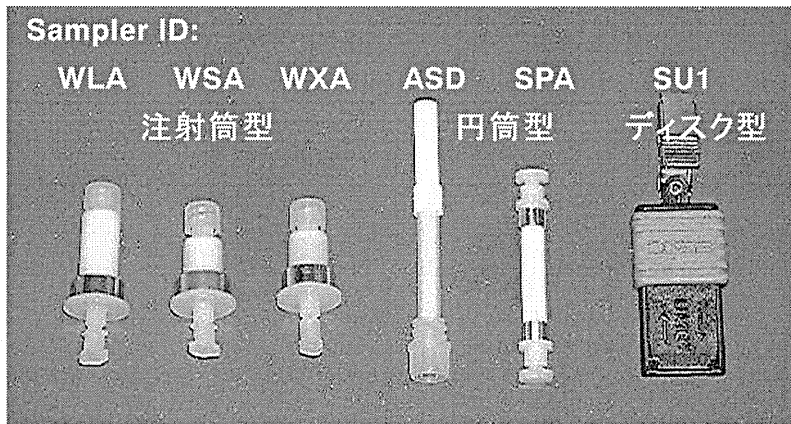


図 4–2 RCHO 用拡散型サンプラー

c. 捕集速度算出法

拡散型サンプラーは、分子拡散を利用し Fick の拡散第一則に従って作成されている。分子拡散の模式図を図 4–3 に示す。

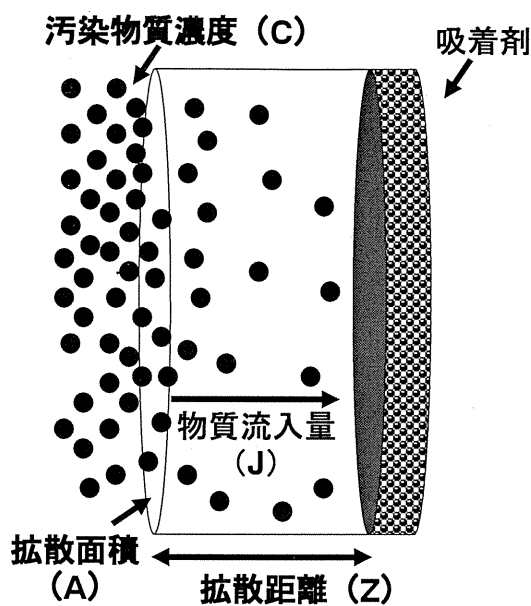


図 4-3 分子拡散の模式図

この Fick の拡散第一則では、単位時間 t (sec)、単位面積 S (cm^2) 当りの物質流入量 J ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{sec}$) は、濃度勾配 C/Z (ただし、 C : 濃度 mol/cm^3 、 Z : 拡散距離 cm) に比例することから (4.1) 式が成り立つ。

$$J = D_{12} \times \left(\frac{C}{Z} \right) \quad (4.1)$$

ただし、 D_{12} は、空気中における物質の拡散係数 (cm^2/sec) である。

ここで、両辺にサンプラーの有効拡散面積 $A = nS$ (cm^2) を乗じると取り込み速度 W/t (ng/min) が求まる。

$$J \times A = D_{12} \times A \times \left(\frac{C}{Z} \right) = W/t \quad (4.2)$$

サンプラーにおいて、濃度 C (ng/mL) は取り込み速度 W/t に比例することから、

$$C = \alpha \times (W/t) \quad (4.3)$$

ただし、 α は比例定数 (min/mL) である。

ここで、濃度 C を ng/mL 、曝露時間 t を min 、捕集量 W を ng で示すとき、比例定

数 α は、(4.4) 式で与えられる。

$$\alpha = \left(\frac{1}{60}\right) \times \left(\frac{1}{D_{12}}\right) \times \left(\frac{Z}{A}\right) \quad (4.4)$$

一般にポンプを使用したアクティブサンプリングでは、取り込み速度 W/t は、濃度 C (ng/mL) の試料大気を採取するポンプの吸引速度 (mL/min) に比例することから、(4.5) 式で与えられる。

$$W/t = \text{吸引速度} \times C \quad (4.5)$$

拡散型サンプラーの場合もアクティブサンプリングと同様に取り込み速度 W/t は、捕集速度 SR (mL/min) $\times C$ に等しく、一定の吸引速度でポンプを稼動していることと同じになる。ここで、(4.3)、(4.5) 式より、比例定数 α の逆数が SR となることから、捕集速度算出式を導くと (4.6) 式となる。

$$SR = \frac{60 \times A \times D_{12}}{Z} \quad (4.6)$$

このように、分子拡散に従って作成されたサンプラーの SR は、拡散理論より決定することが出来る。しかし、このような検討は、拡散型サンプラー全般についてあまり行われていない。その理由として、各サンプラーの拡散面積、拡散距離、さらには対象物質の拡散係数を入手する必要があるためである。そこで、本研究では、 SR の算出に必要な拡散面積、拡散距離については、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー社製 S-4800)を用い観察計測した。サンプラーの構造上、観察計測が十分に出来ない一部のサンプラーについては、拡散抵抗の構造を把握し推定した。

また、物質の拡散係数は、ベンゼン、トルエン、キシレンのような物質ならば多くの実験により拡散係数が求められているが、より多くの物質に対応するために拡散係数推算式を利用した。拡散係数推算式は、Gilliland の式⁽⁴⁾、Arnold の式⁽⁵⁾、Hirschfelder の式⁽⁶⁾、藤田の式⁽⁷⁾ など数種類が存在する。これらの式は多くの実測値を用い、係数を定めた半理論式である。Gilliland の式を使用し、拡散係数を算出する場合、曝露時の温度、圧力、空気および対象ガスの分子量と標準沸点における液体分子容が必要となる。ここで、液体分子容は、実測値を用いるが、実測値を使用しない場合は、Kopp の法則に基づき原子容の和として求めることが出来る。Arnold の式を使用し、拡散係数を算出する場合、曝露時の温度、圧力、空気および対象ガスの分

子量と標準沸点における液体分子容、混合ガスおよび純成分ガスの Sutherland 定数が必要となる。Arnold の式の場合、Gilliland の式よりも実測値に近いものの、文献などから Sutherland 定数を入手しなければならないためやっかいである。Hirschfelder の式を使用し、拡散係数を算出する場合、曝露時の温度、圧力、空気および対象ガスの分子量、2 分子の半径の算術平均、Boltzmann 定数、異種分子間の最小エネルギーが必要となる。Hirschfelder の式は、実測値に基づいて提案されたもので、式に必要なファクターは、物質の物理特性から算出することが可能であるが、複雑な計算が必要となる。藤田の式を使用する場合、臨界温度、臨界圧、曝露時の温度、空気および対象ガスの分子量が必要となる。藤田の式を (4.7) 式に示す。

$$D_{12} = \frac{0.00067 \times T^{1.83}}{\left[\left(\frac{Tc_1}{Pc_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{Tc_2}{Pc_2} \right)^{1/3} \right]^3} \times \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (4.7)$$

ここで、T は、曝露時の温度 (K)、Tc₁ は、対象物質の臨界温度 (K)、Pc₁ は、対象物質の臨界圧 (atm)、M₁ は、対象物質の分子量 (g/mol)、Tc₂ は、空気の臨界温度：132.45 (K)、Pc₂ は、空気の臨界圧：37.2 (atm)、M₂ は、空気の分子量：28.97 (g/mol) である。

藤田の式中の係数および T の指数は、多数の実測値から求められている。藤田の式には、臨界温度、臨界圧が必要となるが、これらの値は化学工学便覧⁽⁸⁾ などにおいて示されている。また、値が示されていない物質に対しても、(4.8)、(4.9) 式⁽⁸⁾ を用いることで臨界温度 (Tc₂) および臨界圧 (Pc₂) を算出できる。

$$Tc_2 = \frac{Tb}{0.567 + \sum \Delta T + (\sum \Delta T)^2} \quad (4.8)$$

$$Pc_2 = \frac{M}{(0.34 + \sum \Delta P)^2} \quad (4.9)$$

ここで、Tb は、対象物質の沸点 (K)、ΔT および ΔP は、臨界定数算出用加算因数である。

臨界定数算出用加算因数は、有機化合物の化学構造式に従って、表 4-1 に示す臨界定数算出用加算因数表⁽⁸⁾ より ΔT および ΔP の加算因数を求める。

表 4-1 臨界定数算出用加算因数表⁽⁸⁾

原子および原子団	Δr	Δp	Δv
-CH ₃ および -CH ₂ -	0.020	0.227	55
-CH ₂ -環状内	0.013	0.184	44.5
-CH	0.012	0.210	51
.....環状内	0.012	0.192	46
=CH および =CH ₂	0.018	0.198	45
=CH環状内	0.011	0.154	37
-C-	0.0	0.210	41
.....環状内	(-0.007)	(0.154)	(31)
=C- および =C=	0.0	0.198	36
.....環状内	0.011	0.154	36
≡C- および ≡CH	0.005	0.153	(36)
-F	0.018	0.224	18
-Cl	0.017	0.320	49
-Br	0.010	(0.50)	(70)
-I	(0.012)	(0.83)	(95)
-O-	0.021	0.16	20
.....環状内	(0.014)	(0.12)	(8)
-OH (アルコール類)	0.082	0.06	(18)
-OH (フェノール類)	(0.035)	(-0.02)	(3)
-CHO および >CO	0.048	0.33	73
>CO環状内	(0.041)	(0.2)	(63)
-COO-	0.047	0.47	80
-COOH	0.085	(0.4)	80
-NH ₂	0.031	0.095	28
>NH	0.031	0.135	(37)
.....環状内	(0.024)	(0.09)	(27)
>N-	0.014	0.17	(42)
.....環状内	(0.007)	(0.13)	(32)
-CN	(0.060)	(0.36)	(80)
-SH および -S-	0.015	0.27	55
-S-環状内	(0.008)	(0.24)	(45)

注) 1. H については考えない。-は H 以外の原子への結合を表わす。

2. () 中の数字のデータに基づくため信頼できない。

以上より、臨界定数推算式および藤田の式を使用することで、比較的簡便な計算で対象物質の分子量と化学構造から拡散係数を推算することが可能である。従って、Fick の拡散第一則より、サンプラーの拡散抵抗の構造から拡散距離と拡散面積を精密に測定し、また対象物質の物理特性から拡散係数を算出することで、拡散理論に従った SR の算出が可能となる。

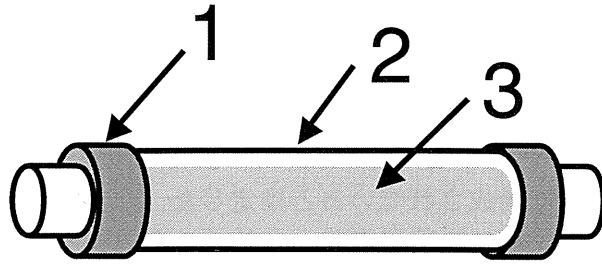
4.3. 結果

a. 拡散面積と距離

各種サンプラーの SR を算出するために、それぞれのサンプラーについて拡散抵抗の構造を観察計測した。

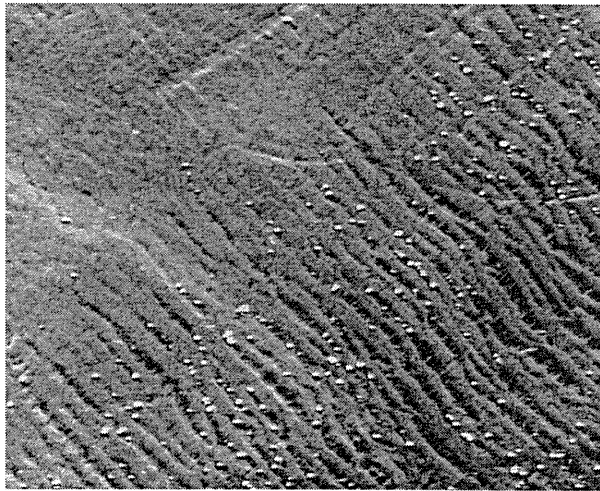
I. 円筒型サンプラー

SPV および SPA の構造は、テフロン製のチューブに吸着剤が充填しており図 4-4-a に示すような構造をしていた。表面構造は、図 4-4-b のような構造であった。チューブの全表面に孔が 20%開いており、チューブの内部は孔が 50%開いていた。チューブ内部の電子顕微鏡写真を図 4-4-c に示す。図 4-4-b および 4-4-c に示すように、表面と内部で開孔率が異なることから、拡散抵抗が二層存在していると仮定した。従って、開孔率が 20%の表面を第一拡散抵抗とし、開孔率が 50%の内部を第二拡散抵抗とした。第一拡散抵抗の拡散面積は、 0.942 cm^2 となり、第二拡散抵抗の拡散面積は、 1.88 cm^2 となった。拡散距離は、第一拡散抵抗の膜厚は、 0.002 cm であり、第二拡散抵抗の膜厚は、 0.108 cm であるため、通常、膜厚が拡散距離になると考えられるが、電子顕微鏡写真より、チューブに開いている孔は表面から吸着剤まで直線で達していないため、物質はチューブ表面から吸着剤まで曲がりくねりながら達し、拡散距離は膜厚よりも長くなると考えられる。そこで、膜厚を直径とした半円の弧の部分を拡散距離として推定した。その結果、第一拡散抵抗の拡散距離は、 0.003 cm となり、第二拡散抵抗は、 0.170 cm となった。

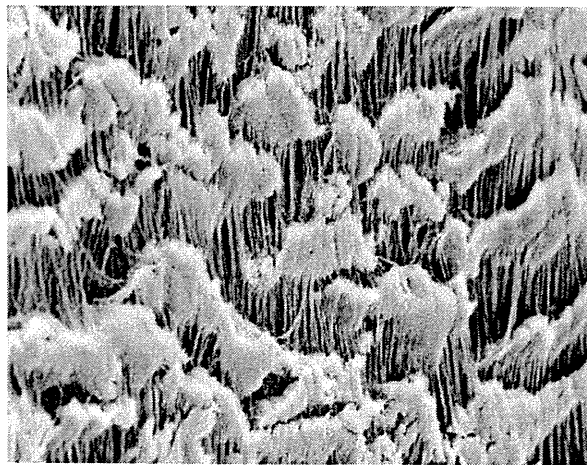


1: Sampler body 2: Tube 3: Adsorbent

a) サンプラーSPV および SPA の構造



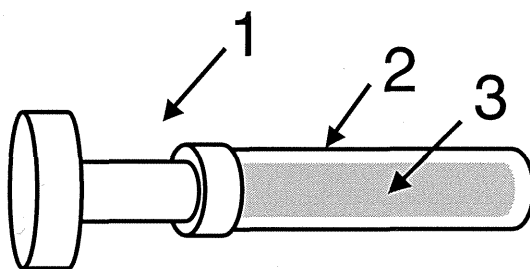
b) サンプラーSPV および SPA のチューブ表面



c) サンプラーSPV および SPA のチューブ内部

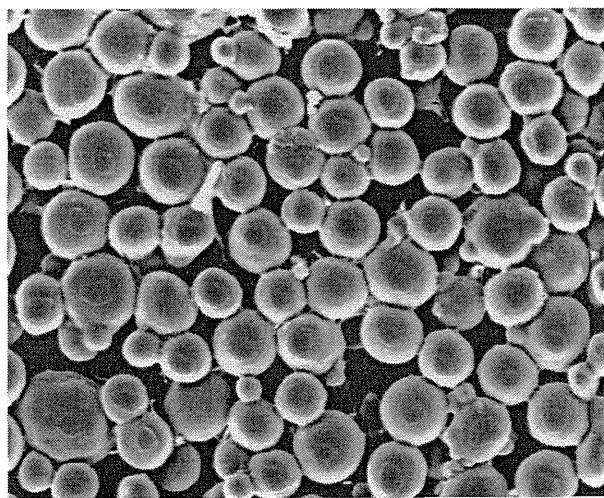
図 4-4 サンプラーSPV および SPA

VSD、VTD および ASD の構造は、テフロン製の粒子をチューブ状に形成し、そのチューブに吸着剤が充填してあり、図 4-5-a に示すような構造をしていた。表面構造は、図 4-5-b のような構造であった。電子顕微鏡写真より、拡散抵抗であるチューブを構成しているのは粒子であるため、この粒子が単純立方格子構造と六方最密充填構造のいずれかの構造で構成されていると推定した。単純立方格子構造の充填率は、52.4%であり、六方最密充填構造の充填率は、74.0%であることから、それぞれの空隙率は、47.6%および 26.0%となり、空隙率の平均値は、36.8%となった。この平均空隙率とチューブの全表面積から拡散面積を算出した結果、拡散面積は、 1.53 cm^2 となった。拡散距離については、SPV、SPA と同様の考えの下に算出し、 0.157 cm となった。



1: Sampler body 2: Tube 3: Adsorbent

a) サンプラーVSD、VTD および ASD の構造



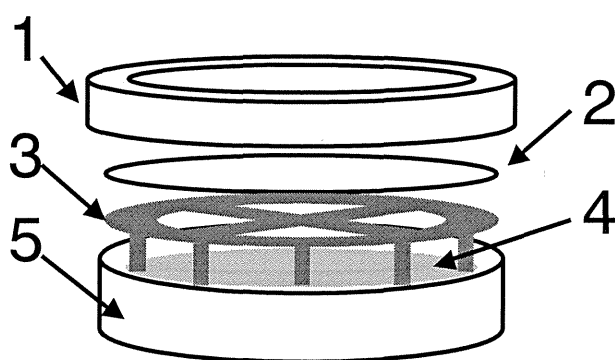
b) サンプラーVSD、VTD および ASD の表面

図 4-5 サンプラーVSD、VTD および ASD

II. ディスク型サンプラー

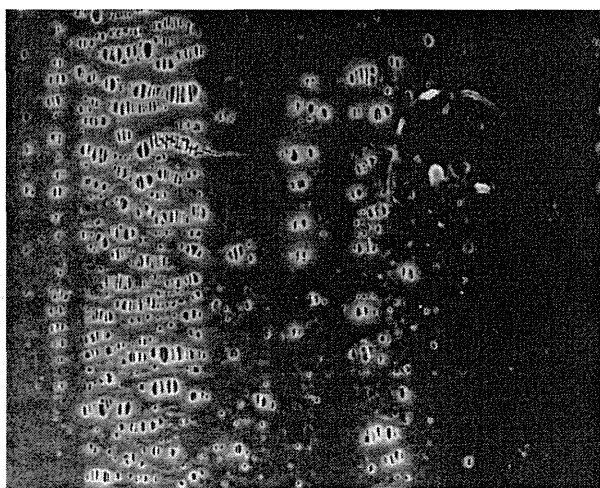
ディスク型サンプラーは、サンプラー表面から吸着剤までの間が空間または多層の拡散抵抗で構成されている。

OVM は、サンプラー表面のメンブランフィルターと骨組みで構成されていた。構造の模式図を図 4-6-a に示す。メンブランフィルターは、図 4-6-b のような構造であり、全面積の 50%に孔があったため、拡散面積が 3.68 cm^2 となった。拡散距離については、膜厚が拡散距離となり 0.003 cm であった。吸着剤を保持し、拡散距離を一定に保つための骨組みは、全面積の 80%が拡散面積で 5.88 cm^2 となり、拡散距離はメンブランフィルターから吸着剤までの距離であり、 0.97 cm となった。



1: Filter cover 2: Membrane filter
3: Flame 4: Adsorbent 5: Sampler body

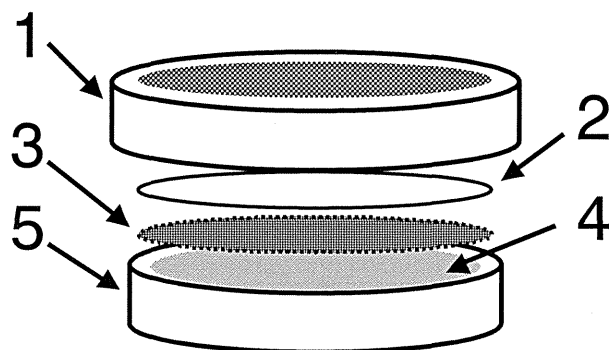
a) サンプラーOVM の構造



b) サンプラーOVM のメンブランフィルター

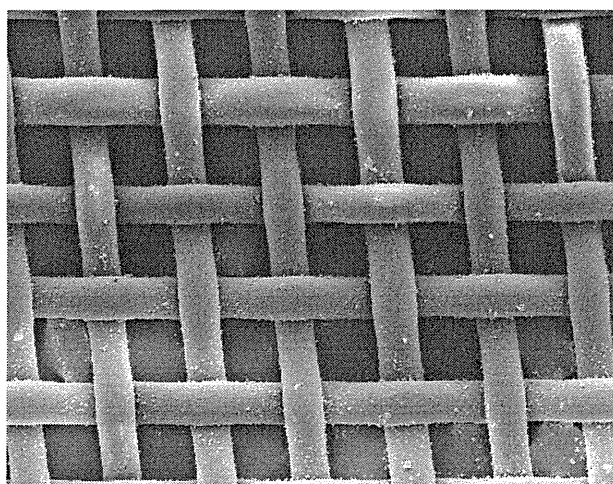
図 4-6 サンプラーOVM

SP1、SP2 は共に同様の構造をしており、表面から 3 層の拡散抵抗で構成されていた。構造の模式図を図 4-7-a に示す。表面は硬質のプラスチックで、表面全体に直径 0.05 cm の孔が 317 個開いていた。従って、拡散面積は、 0.62 cm^2 となる。拡散距離は、表面カバーの厚さとなり、 0.18 cm であった。中間の層はメンブランフィルターであり、図 4-7-b のような構造をしていた。全表面の 15% に孔があったため、拡散面積が、 2.08 cm^2 となった。拡散距離は、メンブランフィルターの膜厚であり、 0.003 cm であった。吸着剤に一番近い拡散抵抗は、PTFE 製のメッシュフィルターであり、全表面の 35% に孔があったため、拡散面積が、 4.85 cm^2 となった。拡散距離は、PTFE 製のメッシュフィルターの膜厚であり、 0.018 cm であった。



1: Sampler body 2: Membrane filter
3: PTFE mesh filter 4: Adsorbent 5: Adsorbent tray

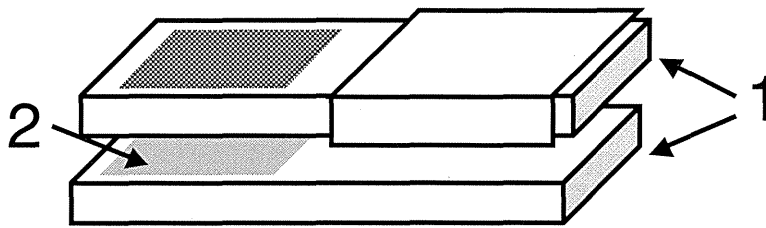
a) サンプラーSP1 および SP2 の構造



b) サンプラーSP1 および SP2 のメッシュフィルター

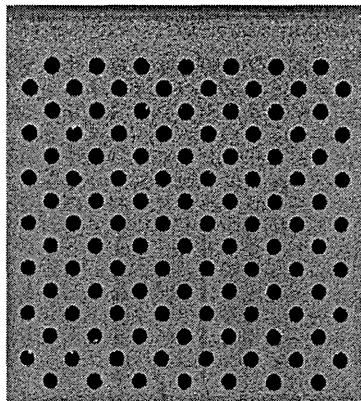
図 4-7 サンプラーSP1 および SP2

SU1 は、表面から 1 層の拡散抵抗で構成されていた。構造の模式図を図 4-8-a に、サンプラーの表面を図 4-8-b に示す。表面は硬質のプラスチックであり、表面の一部に直径 0.10 cm の孔が 112 個開いていた。従って、拡散面積は、 0.880 cm^2 となる。拡散距離は、表面から吸着剤までのサンプラーボディの厚さとなり、0.30 cm であった。



1: Sampler body 2: Adsorbent

a) サンプラーSU1 の構造



b) サンプラーSU1 の表面

図 4-8 サンプラーSU1

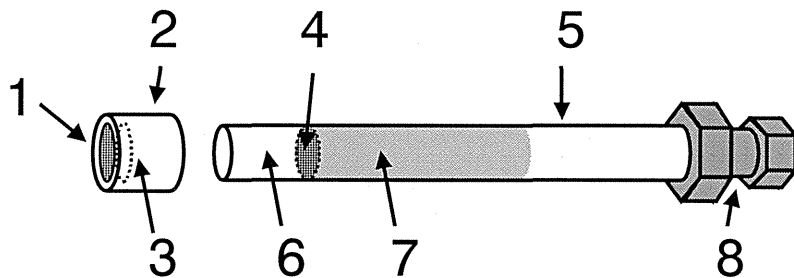
Ⅲ. 加熱脱着チューブ型サンプラー

パーキンエルマー社製加熱脱着チューブサンプラーは、パーキンエルマー社製のステンレスチューブに吸着剤を充填したものであり、その構造は、図 4-9 に示すようにディスク型サンプラーと構造は同一であるが、拡散面積が小さく拡散距離が長くなるため、捕集速度はディスク型に比べて非常に遅くなる。このサンプラーは、捕集後にそのまま分析装置に導入し分析することが可能である。

NTA、NGR の拡散抵抗は、チューブ先端から吸着剤を保持しているステンレスフィルターまでの空間と、吸着剤保持用ステンレスフィルターとなる。第一拡散抵抗で

は、ステンレスチューブの断面が拡散面積となり、拡散距離はチューブ先端からステンレスフィルターまでの距離となる。計測の結果、拡散面積は 0.20 cm^2 となり、拡散距離は 1.42 cm となった。第二拡散抵抗のステンレスフィルターでは、全表面の 45% に孔があったため、拡散面積が、 $8.81 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ となった。拡散距離は、ステンレスフィルターの膜厚であり、 0.03 cm であった。

図 4-6 に示す拡散キャップがついた DTA、DGR は、拡散キャップ部とステンレスチューブ内に拡散抵抗が存在する。最初の拡散抵抗となる拡散キャップは、ステンレスフィルターとメンブランフィルターの二層で構成されていた。拡散面積はそれぞれの孔を考慮すると、 $8.81 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ と $5.89 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ であり、拡散距離はそれぞれの膜厚であるため、 0.03 cm と $2.00 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であった。ステンレスチューブ内の拡散抵抗は、NTA、NGR と同様である。



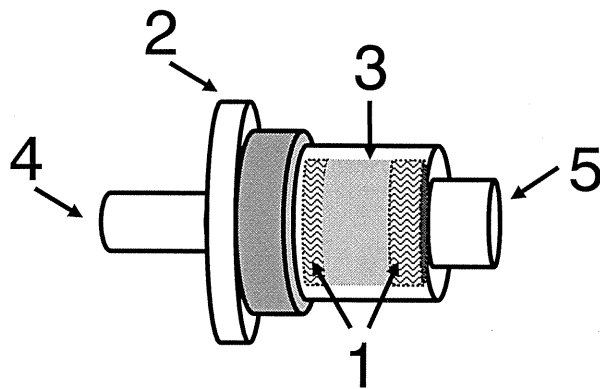
1: Metallic filter 2: Diffusion Cap 3: Membrane filter 4: Metallic filter
5: Perkin-Elmer type Stainless tube 6: Space in a tube 7: Adsorbent
8: Swagelok Storage Cap (4~8: NTA and NGR, 1~8: DTA and DGR)

図 4-9 サンプラーNTA、NGR、DTA および DGR の構造

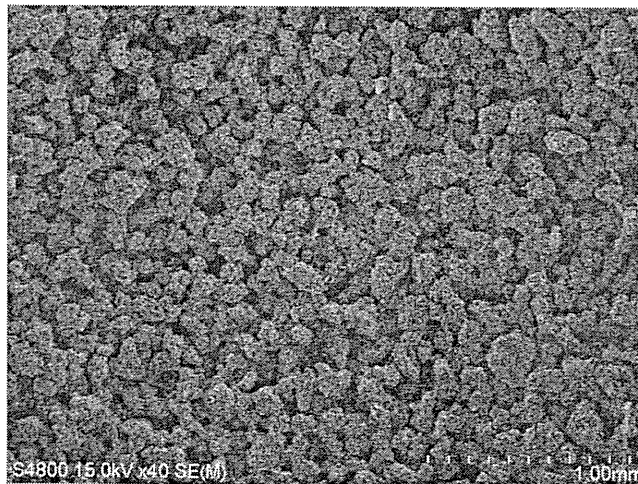
IV. 注射筒型サンプラー

注射筒型サンプラーは、図 4-10-a に示すような形状をしており、両端のルアー規格のコネクター部から物質を取り込む。サンプラー内部は、ポリエチレンフィルターで挟まれるように吸着剤が充填されていた。WLA、WSA、および WXA の違いは、吸着剤の粒径や充填量の違いであり、ポリエチレンフィルターの厚さやルアーコネクター部の径の違いは無かった。そのため、拡散抵抗は、サンプラー内部のポリエチレンフィルターとルアーコネクター部となる。ルアーコネクター小の口径は、 0.211 cm であり、拡散面積は、 0.035 cm^2 となり、ルアーコネクター大の口径は、 0.443 cm であり、拡散面積は、 0.154 cm^2 となった。ルアーコネクター小の入り口からポリエチレンフィルターまでの距離は、 2.220 cm となり、ルアーコネクター大の入り口からフ

フィルターまでの距離は、0.960 cm となった。この入り口からフィルターまでの距離が拡散距離となる。ポリエチレンフィルターは、フィルターの厚さが 0.229 cm であり、この厚さが拡散距離になると考えられる。しかし、フィルターを電子顕微鏡で観察したところ、図 4-10-b に示すような形状をしており、フィルター厚を直径とした半円の弧の部分で拡散距離として推定した。その結果、拡散距離は、0.360 cm となった。拡散面積は、サンプラー-VSD 等と同様に、単純立方格子構造と六方最密充填構造の平均空隙率 36.8%を考慮して算出した。その結果、拡散面積は、0.833 cm²となった。



1: Polyethylene filter 2: Sampler body 3: Adsorbent
4: Luer connector small 5: Luer connector large
a) サンプラー-WLA、WSA および WXA の構造



b) サンプラー-WLA、WSA および WXA のポリエチレンフィルター
図 4-10 サンプラー-WLA、WSA および WXA

各サンプラーの拡散面積および拡散距離の一覧を表 4-2 に示す。

表 4-2 拡散面積と拡散距離

サンプラーID	拡散抵抗	拡散面積 (cm ²)	拡散距離 (cm)
SPV, SPA	チューブ表面	0.942	0.003
	チューブ内部	1.884	0.170
VSD, VTD and ASD	チューブ	1.532	0.157
OVM	メンブランフィルター	3.675	0.003
	サンプラー内部の骨組み	5.880	0.970
SP1, SP2	サンプラー本体	0.622	0.180
	メンブランフィルター	2.077	0.003
	PTFE メッシュフィルター	4.847	0.018
SU1	サンプラー本体	0.880	0.300
DTA, DGR	金属製フィルター	0.088	0.030
	メンブランフィルター	5.89×10^{-5}	2.00×10^{-4}
	パーキンエルマーチューブの 内部空間	0.200	1.420
	金属フィルター	0.088	0.030
	パーキンエルマーチューブの 内部空間	0.200	1.420
NTA, NGR	金属フィルター	0.088	0.030
WLA, WSA and WXA	ルアーロック 大	0.154	0.960
	ルアーロック 小	0.035	2.220
	ポリエチレンフィルター	0.833	0.360

b. 拡散係数の算出

VOC および RCHO の拡散係数を (4.7) ~ (4.9) 式より算出した。対象とした VOC は、ベンゼン、トルエン、キシレンとし、RCHO は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンとした。

I. VOC

表 4-1 の臨界定数算出用加算因数表より、ベンゼン (分子量: 78.11 g/mol、沸点: 353.25 K) の構造から臨界温度 T_c を算出した結果、561.9 K となり、臨界圧 P_c は 48.9 atm となった。同様に、トルエン (分子量: 92.13 g/mol、沸点: 383.95 K) およびキシレン (分子量: 106.16 g/mol、沸点: 412.45 K) の T_c を算出した結果、594.7 K、623.3 K となり、 P_c は 48.9 atm、36.0 atm となった。曝露時の温度を 23 °C (296.15 K) と仮定して拡散係数を算出した結果、ベンゼンで、0.0897 cm²/sec となり、トルエンで、0.0768 cm²/sec、キシレンで、0.0672 cm²/sec となった。

II. RCHO

VOC と同様に、ホルムアルデヒド (分子量: 30.03 g/mol、沸点: 253.95 K)、アセトアルデヒド (分子量: 44.05 g/mol、沸点: 293.95 K) およびアセトン (分子量: 58.08 g/mol、沸点: 329.25 K) の臨界温度と臨界圧を算出した結果、 T_c は、順に 414.5 K、466.3 K、508.7 K となり、 P_c は、66.9 atm、54.7 atm、46.0 atm となった。曝露時の温度を 23 °C (296.15 K) と仮定して拡散係数を算出した結果、ホルムアルデヒドで、0.1528 cm²/sec となり、アセトアルデヒドで、0.1175 cm²/sec、アセトンで、0.0959 cm²/sec となった。

各物質の分子量、臨界温度、臨界圧、室内温度、拡散係数の算出結果一覧を表 4-3 に示す。

表 4-3 各物質の物理定数と拡散係数

物質名	分子量 M (g/mol)	沸点 Bp (K)	臨界温度 Tc (K)	臨界圧 Pc (atm)	室内温度 T (K)	拡散係数 D ₁₂ (cm ² /sec)
Air	28.97	—	132.3	37.2	—	—
Benzene	78.11	353.25	561.9	48.9	296.2	0.0897
Toluene	92.13	383.95	594.7	41.4	296.2	0.0768
Xylene	106.16	412.45	623.3	36.0	296.2	0.0672
Formaldehyde	30.03	253.95	414.5	66.9	296.2	0.1528
Acetaldehyde	44.05	293.95	466.3	54.7	296.2	0.1175
Acetone	58.08	329.25	508.7	46.0	296.2	0.0959

c. 捕集速度の算出

4.3.の a および b で算出した、拡散面積、拡散距離、拡散係数を (4.7) 式に代入し、拡散理論による捕集速度を算出した。

なお、サンプラー表面から吸着剤まで複数の拡散抵抗で構成されているサンプラーは、それぞれの拡散抵抗で捕集速度を計算し、各捕集速度を (4.10) の並列接続の合成抵抗式により合成してサンプラーの捕集速度を算出した。

$$SR = (SR_1^{-1} + SR_2^{-1} + \dots + SR_n^{-1})^{-1} \quad (4.10)$$

ここで、SR_k (k = 1 to n) は、拡散抵抗ごとの捕集速度である。

たとえば、サンプラー-SPV の捕集速度は、第一の拡散抵抗であるサンプラーチューブ表面のみの捕集速度と第二の拡散抵抗であるチューブ内部のみの捕集速度を合成したものとなる。そのため、拡散抵抗ごとにベンゼンの捕集速度を算出すると、第一拡散抵抗の捕集速度 SR₁ を (4.7) 式より算出した結果、1681.75 mL/min となり、第二の拡散抵抗の捕集速度 SR₂ は、59.36 mL/min となる。この SR₁ および SR₂ を (4.10) 式に代入すると、サンプラー-SPV のベンゼンの捕集速度は、57.38 mL/min となる。また WLA のような取り込み口が複数あるものは、取り込み口ごとに捕集速度を算出し、足し合わせた。

結果を表 4-4 に示す。VOC、RCHO とともに、すべてのサンプラーにおいて、拡散理論による捕集速度を算出することが出来た。

表 4-4 拡散理論による捕集速度

VOC			
サンプラー ID	Benzene	Toluene	Xylene
SPV	57.38	49.31	43.00
VSD, VTD	52.27	44.75	39.17
OVM	32.33	27.68	24.23
SP1, SP2	18.19	15.57	13.63
DTA, DGR	479.2×10^{-3}	410.2×10^{-3}	359.0×10^{-3}
NTA, NGR	719.8×10^{-3}	616.2×10^{-3}	539.3×10^{-3}

単位はすべて mL/min

RCHO			
サンプラー ID	Formaldehyde	Acetaldehyde	Acetone
SPA	97.79	75.18	61.37
ASD	89.07	68.48	55.90
SU1	26.77	20.58	16.80
WLA, WSA, WXA	1.510	1.161	0.948

単位はすべて mL/min

4.4. 考察

本研究では、より多くの物質に対応するために拡散係数を半実験式である藤田の式を利用して算出した。ここでは、実測値を比較し、藤田の式の妥当性について検討した。

物性定数（化学工学協会、1970）⁽⁹⁾によると、空气中（温度 25 度、圧力 760 mmHg）におけるベンゼン、トルエン、キシレン、アセトンの拡散係数の実測値は、0.0932、0.0849、0.0688、0.1049 cm²/sec となった。藤田の式と比較すると、キシレンで最も良く一致しており、1.1%の違いであった。最も一致しなかったトルエンでも 8.5%の違いで 10%以内の誤差であり、実測値と良く一致している。そのため、藤田の式を用いることで、拡散係数を物質の構造より算出できる。

4.5. 総括

Fick の拡散則に従って拡散型サンプラーの捕集速度を算出するために、物質の物理特性から拡散係数を算出し、サンプラーの構造を詳細に観察・計測して拡散距離と拡散面積を求めた。その結果、Fick の拡散則に従って作成された拡散型サンプラーなら

ば、どのような形状でも捕集速度を理論的に算出可能であった。従って、本研究と同じサンプラーに関してであれば、ここで求めた拡散面積、および拡散距離を使用し、その他の物理特性値を化学工学便覧等から得て式に代入すれば、捕集速度を求めることができる。そのため、第三章で述べたように、メーカー値や文献値が得られず捕集速度が無い場合は測定対象物質と出来ないといった問題は、本法を利用することで解決できる。

－第四章の参考文献－

- (1) B. Tolnai, A. Gelencsér, J. Hlavay, 2001. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers, *Talanta*, 54, 703-713
- (2) 雨谷敬史, 烏蘭参丹, 松下秀鶴, 1996. パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法, *大気環境学会誌*, 31, 191-202
- (3) 関根嘉香, 廣田ちはる, 佛顔道男, 2002. 空气中揮発性有機化合物(VOCs)濃度測定用溶媒脱離型パッシブサンプラーの性能評価, *環境化学*, 12, 847-854
- (4) E. R. Gilliland: Diffusion Coefficients in Gaseous Systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 681-685 (1934).
- (5) J. H. Arnold: Studies in Diffusion. *ibid*, 22, 1091-1095 (1930).
- (6) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spatz: The Transport Properties of Gases and Gaseous Mixtures. II.. *Chemical Reviews*, 44, 205-231 (1949).
- (7) 藤田重文: 沸点分子容を臨界定数比 T_c/P_c でおきかえた拡散係数式, *化学機械*, 15, 234-236 (1951).
- (8) 化学工学協会: 改訂4版 化学工学便覧, 丸善株式会社. p.8-12 (1978).
- (9) 化学工学協会: 物性定数 8集, 丸善株式会社. p.227-228 (1970).

第五章 曝露実験による捕集速度

5.1. はじめに

本章では、第四章で対象とした拡散型サンプラーに、既知量の試験ガスを曝露させ、実験による捕集速度を算出した。この実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度と比較することで、理論により算出した捕集速度が適切であるかについて検討した。

5.2. 方法

a. 概要

既知濃度の VOC（ベンゼン、トルエン、キシレン）と RCHO（ホルムアルデヒド）の試験ガスを発生させ、十分に条件を整えた実験により捕集速度を各サンプラーについて求める。拡散理論式による捕集速度と曝露実験による捕集速度を比較し、理論式による拡散型サンプラーの捕集速度算出法の妥当性を検討する。また、あわせて拡散型サンプラーの捕集・分析性能について検討を行う。尚、アセトアルデヒド、アセトンについては、後述するが試験ガスおよびサンプラーに問題が確認されたため、曝露試験による捕集速度算出は行わなかった。

b. 試験ガス

曝露実験に用いる試験ガスは、容器詰めの標準ガスでは長期曝露させるには高価になってしまう。従って、正確な濃度が安価でかつ安定に発生可能な蒸気拡散法^{(1)~(3)}で試験ガスを発生させることとした。蒸気拡散法は、拡散型サンプラーでの試料採取法と同様に Fick の拡散第一則に基づいており、拡散セル内に入れた溶液が、濃度の低い気中に拡散することでガスを発生させる。ガスの発生法は、高純度のベンゼン、トルエン、キシレン溶液（和光純薬工業社製特級試薬）を横浜市環境科学研究所設計の拡散セル（濁川理化工業社製）（図 5-1）に注入し、この拡散セルを恒温水浴槽に入れ一定温度で保持した（図 5-2）。この拡散セルは、液だめ部と拡散部を分けた構造を持ち、外径 30 mm の液だめ部に、底部が中空で側面にスリット状の切れ込みをつけた空隙の多い焼結ガラスを封入している。拡散部は、長さ 60 mm、内径 2~10 mm φ の肉厚ガラス管を用い、液だめ部との溶接の際に生じる拡散管のゆがみを避けている。また拡散管の下端は、焼結ガラス面と 1 mm 離れている。この空隙の多い焼結ガラスを封入するのは、毛細管現象の原理を応用して、セル内に入れた液状物質が時間経過に伴って液面を下降させないようにするためである。そのため、長期間のガス発

生においても、液面が下降し、拡散距離が変化しないため一定濃度で発生させることが可能である^{(2)、(3)}。ホルムアルデヒドについては、低純度のホルマリン溶液しかないため蒸気拡散法には適さない。そのため、パラホルムアルデヒド（アルドリッチ社製）から発生させることとした。パラホルムアルデヒドは固体であるため、溶液用の拡散セルではガスを発生させることができない。そのため、パラホルムアルデヒド用の拡散セルを作成した（図5-3）。この拡散セルは、高さ45 mm、直径10 mmのガラス製容器で、ガラス繊維フィルターで拡散距離を固定し、溶液用拡散セルと同様に一定の試験ガスを発生させることができるよう作成した。また市販のパラホルムアルデヒドは、表面をメタノールで処理されているため、このメタノールを除去するため純水で洗浄し60℃で乾燥させた。さらに、パラホルムアルデヒドから正確な濃度でホルムアルデヒドが発生できなかった場合を想定し、ホルムアルデヒド標準ガスボンベ（高千穂化学工業社製のN₂BALANCE、19.9 ppm、4.91 Mpa（35℃））を用意した。

試験ガスの設定濃度は、ベンゼン、トルエン、キシレンすべてトルエンの室内濃度指針値100 ppbになるように設定した。ホルムアルデヒドは、室内濃度指針値が80 ppbであるが、試験ガス発生の場合560 ppbになるよう設定した。

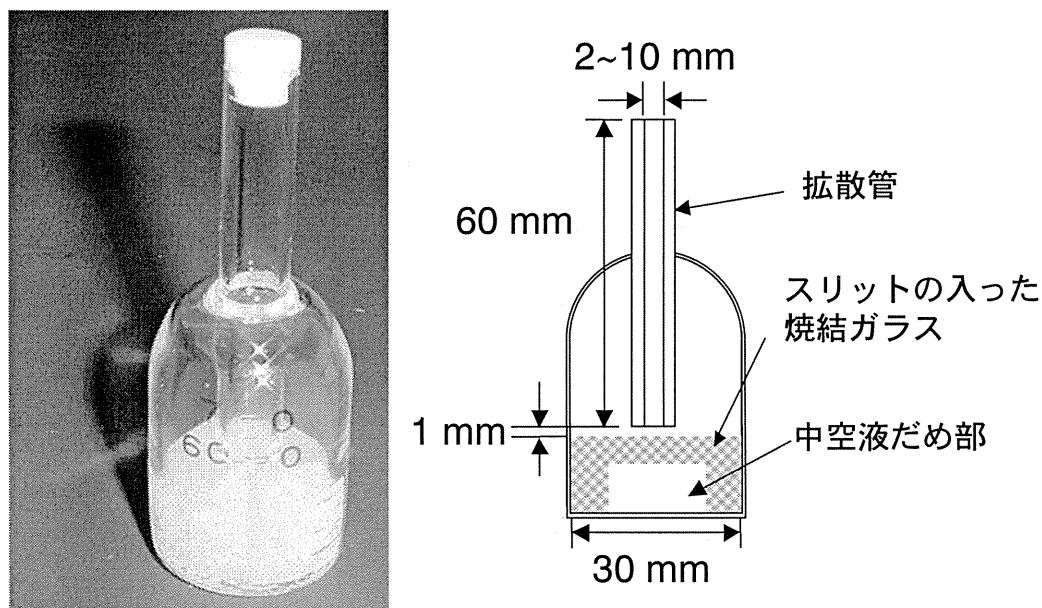
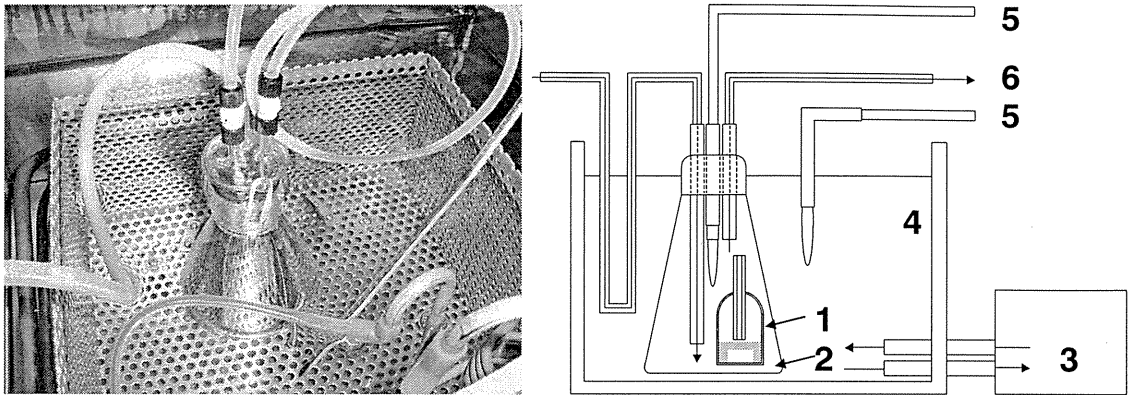


図5-1 溶液用拡散セル



1: 拡散セル 2: 拡散槽(キャリアーガス出入口付共栓三角フラスコ)

3: 温度調整装置(クールニクス: Komatsu-Yamato 社製)

4: 恒温水浴槽(紀本社製) 5: 温度センサー 6: 精製空気(キャリアーガス)

図 5-2 恒温水浴槽(試験ガス発生装置)

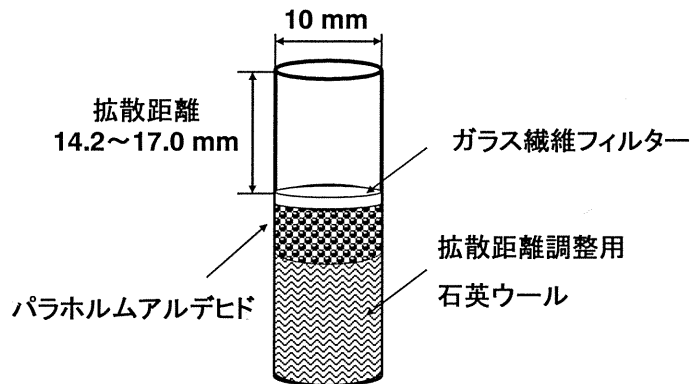


図 5-3 パラホルムアルデヒド用拡散セル

c. 曝露実験方法

各試験ガスを蒸気拡散法により発生させ、精製空気で目的濃度になるように希釈し、高さ 1.4 m、直径 60 cm、容積約 350 L の円筒形のガラス製大型曝露チャンバー(図 5-4)に導入した。本研究では、曝露実験時に複数個(最大 56 個)のサンプラーをチャンバー内に導入することとしている。小型曝露チャンバーでは、サンプラーの導入時にサンプラーへ試験ガスが吸着することにより、チャンバー内濃度の低下が予想されたため大型の曝露チャンバーを使用した。精製空気は、横浜市環境科学研究所設計の精製空気製造装置で作成した。湿度は、イオン交換水が満たされたタンクに精製空気の一部を通すことで $50 \pm 5\%$ の範囲に調整した。曝露時の温度は、 $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

になるようチャンバーを設置している実験室の温度を制御し、曝露チャンバー内の温度を常時モニタリングした。試験ガスおよび精製空気の流量は、マスフローコントローラーで制御した。試験ガスと精製空気の混合ガスを曝露チャンバーに流速 20 L/min で導入した。曝露チャンバー内の濃度を常時モニターするために、曝露チャンバーからの排気ガスの一部を非メタン炭化水素計（堀場製作所製: APHA-360）で測定した。曝露チャンバー内の濃度が十分に安定した段階で、曝露チャンバー内に各サンプラーを 2 個ずつ装着した。試験ガスの濃度は、蒸気拡散による溶液の重量の減少量から算出し⁽²⁾、⁽³⁾、その結果を非メタン炭化水素計の値と比較し、同一の値となっていることを確認した。また、目的成分以外の物質が発生していないかを GC/MS（島津製作所製: QP5050A）で確認した。さらに、アクティブ法による試料採取、PID 連続濃度計（HNU Systems 社製: 201）、ホルムアルデヒド測定器（JMS 社製: 4160）、VOC 測定器（JMS 社製: JHV-1000）を用いて濃度の変化を監視した。図 5-5 に曝露実験装置の概略図を示す。

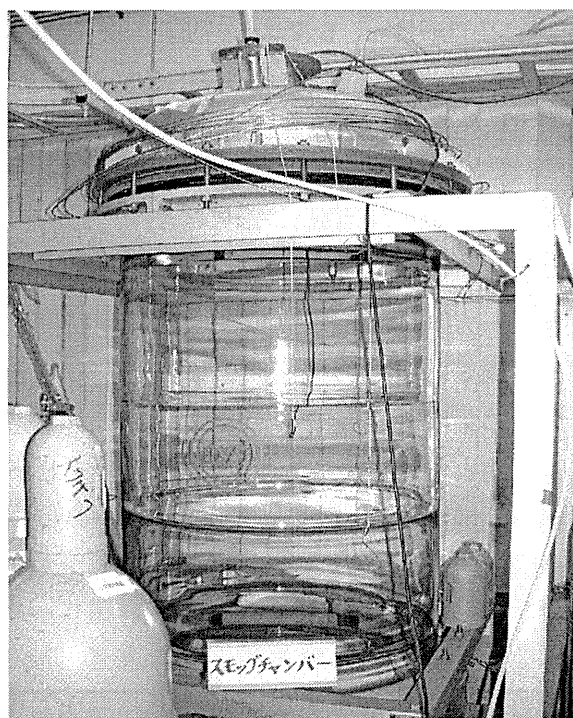
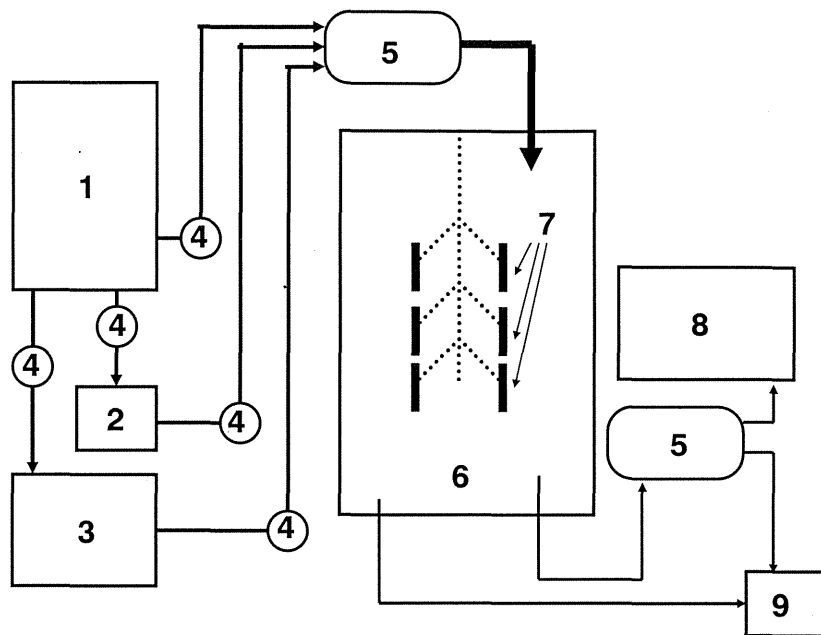


図 5-4 ガラス製大型曝露チャンバー



1: 精製空気製造機 2: 湿度調整器 3: 試験ガス発生装置
 4: マスフローコントローラー 5: マニホールド 6: 曝露チャンバー
 7: 拡散型サンプラー 8: 濃度監視装置 (NMHC 計など) 9: 排気ダクト

図 5-5 曝露チャンバー

d. 曝露期間

曝露期間はそれぞれ各メーカーの推奨曝露期間 (2~24 時間) とし、これを標準曝露期間とした。また、疫学調査など、慢性影響の検討を行う場合は、長期測定が必要であるため、各サンプラーの捕集許容量を考慮して 4 時間~1 週間の長期間曝露実験を行い、これを長期曝露期間とした。ただし、ホルムアルデヒドについては、試験ガスの発生の都合上標準曝露期間のみとした。各サンプラーの標準曝露期間および長期曝露期間の一覧を表 5-1 に示す。

表 5-1 曝露期間

	サンプラー ID	標準曝露期間	長期曝露期間
VOC	VTD	2 時間	4 時間
	DOM, SP1, SP2	8 時間	24 時間
	SPV, VSD, DTA, DGR, NTA, NGR	24 時間	168 時間 (1 週間)
HCHO	SU1,	8 時間	—
	WLA, WSA, WXA, SPA, ASD	24 時間	—

e. 分析方法

すべてのサンプラーは、曝露終了後ただちにメーカー指定のアルミ製バック等に入れ密封した。指定の無いものは、市販のチャックつきアルミ製バックに入れ保存した。サンプラーは、 -20°C の冷凍庫に保存し、2週間以内に分析を行った。

－VOC－

SPV、VSD、SP1、SP2、OVMは、溶媒抽出用サンプラーであるため、抽出には和光純薬工業社製作業環境測定用二硫化炭素（以下 CS_2 ）を使用した。SPVは、サンプラーから吸着剤を遠沈管に取り出し、 CS_2 を2 mL添加して1時間よくシェイクした。VSDは、サンプラーから吸着剤を遠沈管に取り出し、 CS_2 を1 mL添加して1時間時々振りながら放置した。SP1、SP2は、サンプラー内に CS_2 をゆっくりと2 mL添加し、1時間専用振とう器で振とうさせた。OVMもSP1、SP2と同様にサンプラー内に CS_2 をゆっくりと1.5 mL添加し、1時間時々振りながら放置した。抽出後は、上澄み液を分取し、ガスクロマトグラフィー/水素炎イオン化検出器（以下GC/FID）（島津製作所社製GC14A）にて分析を行った。

VTD、NTA、NGR、DTA、DGRは、加熱脱着用サンプラーであるため、パーキンエルマー社製ATD400を使用し脱着させた。VTDは、サンプラーから吸着剤を取り出し、SUPELCO社製のパーキンエルマー社用加熱脱着チューブに移し替えた後、脱着温度を 350°C として15分間加熱した。NTA、NGR、DTA、DGRは、脱着温度を 280°C として15分間加熱した。脱着後は、GC/FID（パーキンエルマー社製AutoSystem XL）にて分析を行った。機器の設定条件等は表5-2にまとめておく。

サンプラーから吸着剤を取り出し、遠沈管や加熱脱着チューブに移し替えが必要なサンプラーは、実験室内での汚染を防ぐ目的で、精製空気で満たしたグローブボックス内で作業を行った。

溶媒抽出法での検量線は、吸着剤からの脱着効率を無視できるように、相平衡法で作成した。この場合の相平衡とは、吸着剤に吸着した試料が、溶媒抽出により溶媒側に移動するとき、吸着剤と溶媒との間で平衡が成り立つことを指している。溶媒抽出を行う際、吸着剤から試料を完全に脱離させることは出来ない。そのため通常は、回収率や脱着率を求め、この値を使用して濃度を算出する。しかし、相平衡は、溶媒抽出を行う温度や吸着した試料の量によって変化するため、実験日ごとに脱着率が変動する可能性がある。本研究では、溶媒抽出を行う際は、必ず実験に使用したサンプラーと同一のロットで未開封のサンプラーに各サンプラーの抽出溶媒の量に合わせてベンゼン、トルエン、キシレンの3種混合標準溶液(*)を添加し、試料と同様の方法で振とう・放置後上澄みを分取し検量線作成用混合標準溶液を作成した。加熱脱着法での検量線は、実験に使用したサンプラーと同一の吸着剤を充填した加熱脱着チューブに8種混合標準ガス（高千穂工業社製）を吸着させ作成した。

(*) 3 種混合標準溶液: 和光純薬工業社製特級試薬のベンゼン、トルエン、キシレン 5 g を和光純薬工業社製作業環境測定用二硫化炭素で希釈し、5000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ としたものを 3 種混合標準溶液とした。この標準溶液を適宜 0.5~500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に CS_2 で希釈して用いた。

—RCHO—

RCHO サンプラーは、和光純薬工業社製アセトニトリル（以下 ACN）で溶媒抽出した。WLA、WSA、WXA、ASD は、ACN 5 mL を、毎分 2 mL でサンプラーに注入し、DNPH 誘導体となった試料を溶出させた。SPA は、ACN 3 mL で溶出させた。SU1 は、吸着剤を遠沈管に取り出し、ACN を 3 mL 添加して 30 分間時々振りながら放置した。抽出後は、抽出液を良くかき混ぜ、その一部を分取して HPLC で分析した。機器の設定条件等は表 5-2 に示す。

検量線作成用混合標準溶液は、15 種混合標準溶液（シグマアルドリッチ社製）を ACN で希釈して検量線作成用混合標準溶液（0.1、0.4、1、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）を作成した。

表 5-2 分析条件

VOC

Solvent extraction and Gas Chromatography

Sample injection volume	4 μ L
GC and Detector	Simadzu GC-14A, Flame Ionization Detector (FID)
Sample injection temp.	260°C
Carrier gas	Helium
Column	HP-5: 60 m \times 0.32 mm ID Film thickness: 0.25 μ m
Column temp.	5 min at 35°C; 5°C/min to 70°C; 3 min at 70°C
FID detection temp.	260°C

Thermal desorption and Gas Chromatography

Sample desorption temp.	320°C for VTD and 280°C for other sampler
Sample desorption time	15 min
ATD 400 secondary trap	Packing: Carbopack B and Carbotrap C Adsorption temp.: -30°C; Desorption temp.: 320°C
GC and Detector	PerkinElmer AutoSystem XL, Flame Ionization Detector (FID)
GC carrier gas	Helium
Column	BP-1: 50 m \times 0.22 mm ID Film thickness: 1.00 μ m
Column Temp.	15 min at 46°C; 5 °C/min to 170°C; 15°C/min to 200°C; 6 min at 200°C
FID detection Temp.	260°C

RCHO

High Performance Liquid Chromatography

HPLC and Detector	SIHMADZU LC-6A, UltraViolet Detector (UV)
Sample injection volume	5 μ L
Eluent	Acetonitrile : Water 55:45
Column	DEVELOASIL ODS-5 250 mm \times 4.6 mm
Column temp.	40°C
Flow rate	1.2 mL/min
UV detection wavelength	365 nm

f. 曝露実験による捕集速度算出

機器分析により求めた各サンプラーに捕集された物質の重量、曝露実験を実施した際のチャンバー内の試験ガス濃度および曝露期間より、以下の(5-1)式を用いて曝露実験による捕集速度を算出した。

$$SR = \frac{W}{C \times t} \quad (5.1)$$

ここで、tは、曝露期間 (min)、Cは、チャンバー内の試験ガス濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)、Wは、サンプラーに捕集された物質の重量 (μg) である。

g. 解析方法

第四章で算出した拡散理論によるSRと本章で算出した曝露実験によるSRを比較するため、曝露実験から算出したSRを基準とし、拡散理論から算出したSRの違いがどのくらいの比となるかを算出した。また、各サンプラーメーカーが参考として提示しているSR、および文献があるものについては、文献から得たSRも併せて比較した。曝露実験によるSRには、操作および分析上の誤差が含まれているため、本研究ではこれらの誤差を考慮し、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRの比が 1.00 ± 0.20 以内であるならば一致しているとした。

5.3. 結果

a. 曝露試験

—VOC—

ベンゼンは、試験ガス濃度が100 ppbに最も近くなるよう、蒸気拡散法の原理に基づき⁽²⁾、⁽³⁾ 拡散セルの口径および恒温水浴槽の温度を調整したところ、口径0.11 cmの拡散セルを用い、恒温水浴槽を40.8度に設定することで試験ガスを116 ppbで発生させることが出来ることがわかった。そのため、ベンゼンの試験ガス濃度を116 ppbとなるように発生させた結果、チャンバー内濃度は、非メタン炭化水素計で0.710 ppmCを示した。ガス濃度が十分に安定した後にサンプラーをチャンバー内に導入したが、チャンバー内の濃度変化は認められなかった。ガス発生後の重量測定による発生濃度を算出した結果、118 ppbであり、非メタン炭化水素計の値と良く一致した。そのため曝露期間中のチャンバー内濃度は一定で、118 ppbのベンゼン試験ガスで曝露実験を行えたと考えてよい。

トルエンは、口径0.20 cmの拡散セルを用い、恒温水浴槽を40.6度に設定することで試験ガスを108 ppbで発生させることが出来るため、トルエンの試験ガス濃度を108 ppbとなるよう

に発生させた結果、チャンバー内濃度は、非メタン炭化水素計で 0.720 ppmC を示した。ベンゼンと同様にガス濃度が十分に安定した後にサンプラーをチャンバー内に導入したが、チャンバー内の濃度変化は認められなかった。ガス発生後の重量測定による発生濃度を算出した結果、103 ppb であり、非メタン炭化水素計の値と良く一致した。

キシレンは、口径 0.37 cm の拡散セルを用い、恒温水浴槽を 40.6 度に設定することで試験ガスを 101 ppb で発生させることが出来るため、キシレンの試験ガス濃度を 101 ppb となるように発生させた結果、チャンバー内濃度は、非メタン炭化水素計で 0.722 ppmC を示した。他の物質同様に、ガス濃度が十分に安定した後にサンプラーをチャンバー内に導入したが、チャンバー内の濃度変化は認められなかった。ガス発生後の重量測定による発生濃度を算出した結果、90 ppb であり、非メタン炭化水素計の値と良く一致した。

ベンゼン、トルエン、キシレンを上記以外の濃度 (63~540 ppb) で発生させた場合も濃度変動や、設定濃度と実測濃度のずれは認められなかった。また、GC/MS の測定結果から、チャンバー内に目的成分以外の物質は認められなかった。

チャンバー内の温度は全曝露期間中 $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で推移し、湿度は $50.0 \pm 5.0\%$ で推移した。

—RCHO—

ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒドから発生させた。図 5-2 において拡散槽に導入するキャリアガスを精製空気と示したが、パラホルムアルデヒドの表面が酸化してしまう恐れがあるため、ホルムアルデヒドに限り精製空気ではなく N_2 をキャリアガスとして用いることでパラホルムアルデヒド表面の酸化を防いだ。ホルムアルデヒド簡易測定器を用いてチャンバー内濃度を連続モニタリングし、またアクティブ法を定期的 to 実施し、チャンバー内濃度をモニタリングしたところ、時間経過に伴い濃度が減少した。しかし、濃度に変動があったものの、連続モニタリングの結果とアクティブ法の結果を照らし合わせ、サンプラーの曝露期間の平均チャンバー内濃度を算出した。その結果、試験ガス濃度を 850 ppb となるよう設定したところ、8 時間曝露時の平均濃度は 556 ppb となり、24 時間曝露時の平均濃度は 523 ppb となった。ホルムアルデヒド標準ガスボンベを使用した場合のチャンバー内濃度は、簡易測定器およびアクティブ法による定期サンプリングの結果、585 ppb で推移した。

チャンバー内の温度は全曝露期間中 $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で推移し、湿度は $50.0 \pm 5.0\%$ で推移した。

b. 曝露実験による捕集速度

—VOC—

SPV は、標準曝露期間と長期曝露期間に SR の差はほとんど見られず、キシレンで

は、標準曝露期間のSRが37.9 mL/min、長期曝露期間のSRが38.8 mL/minとなった。SPVの相対標準偏差（以下RSD）は、7.8～15.4%の範囲であった。

VSDもSPVと同様に、曝露期間の違いによるSRの差は見られず、特にトルエンでは、標準曝露期間と長期曝露期間共に47.7 mL/minとなった。RSDは、6.3～19.2%の範囲であった。

VTDは、標準曝露期間と長期曝露期間でSRが大きく変化し、トルエンでは、標準曝露期間のSRが30.7 mL/min、長期曝露期間のSRが24.1 mL/minとなった。また、VTDの構造を考慮すると、VSDと同様のSRとなるはずであるが、VSDのSRよりも小さい値となった。VTDのRSDは、11.7～70.6%の範囲であった。

SP1、SP2は、吸着剤の違いによるSRの差は無く、トルエンの長期曝露期間のSRでは、SP1が10.9 mL/min、SP2が10.8 mL/minと同様のSRを示した。また、SP1、SP2ともに標準曝露期間と長期曝露期間にSRに差は見られず、SP1のトルエンでは、標準曝露期間のSRで11.2 mL/min、長期曝露期間のSRで10.9 mL/minとなった。SP1のRSDは、8.4～26.9%の範囲であり、SP2は、2.3～22.8%の範囲であった。

OVMは、標準曝露期間と長期曝露期間にSR値の差は見られず、ベンゼンでは、標準曝露期間のSRで28.7 mL/min、長期曝露期間のSRで29.0 mL/minとなった。OVMのRSDは、2.4～17.3%の範囲であった。

DTA、DGRは、標準曝露期間と長期曝露期間でSRが大きく変化し、DTAのキシレンでは、標準曝露期間のSRで0.426 mL/min、長期曝露期間のSRで0.196 mL/minとなった。NTA、NGRもDTA、DGRと同様の結果となり、NGRのキシレンでは、標準曝露期間のSRで0.507 mL/min、長期曝露期間のSRで0.224 mL/minとなった。TenaxTAとTenaxGRの吸着剤の違いによるSRの差は、拡散キャップの有無にかかわらず確認できず、ベンゼンの長期曝露期間では、DTA、DGRともに0.246 mL/minとなった。DTAのRSDは、4.5～40.4%の範囲であり、同様に、DGRは、標準期間で1.7～43.6%、NTAは、1.4～39.8%、NGRは、2.2～56.7%の範囲であった。

曝露実験により、各サンプラーに捕集された量と曝露時間からSRを算出した結果を表5-3に示す。

表 5-3 曝露実験による捕集速度 (VOC)

ID	Benzene		Toluene		Xylene	
	標準	長期	標準	長期	標準	長期
	曝露期間	曝露期間	曝露期間	曝露期間	曝露期間	曝露期間
SPV	45.4±5.8	48.0±7.4	43.6±6.2	49.3±7.2	37.9±4.7	38.8±3.0
VSD	48.6±5.2	46.9±9.0	47.7±4.4	47.7±4.5	39.5±5.3	41.1±2.6
VTD	27.8±7.0	16.1±4.7	30.7±13.1	24.1±17.0	27.1±10.1	18.0±2.1
OVM	28.7±0.7	29.0±1.8	26.1±3.4	25.5±3.8	24.6±4.3	25.7±2.4
SP1	13.3±1.1	14.4±1.6	11.2±1.6	10.9±2.0	6.24±1.68	9.77±1.88
SP2	13.7±0.8	14.7±0.4	10.3±0.4	10.8±0.6	7.26±0.17	9.58±2.18
DTA	0.364±0.016	0.246±0.014	0.442±0.019	0.283±0.114	0.426±0.070	0.196±0.048
DGR	0.378±0.029	0.246±0.011	0.418±0.007	0.315±0.137	0.460±0.051	0.208±0.030
NTA	0.423±0.006	0.249±0.014	0.449±0.033	0.282±0.112	0.490±0.010	0.221±0.033
NGR	0.412±0.009	0.261±0.020	0.485±0.146	0.341±0.193	0.507±0.040	0.224±0.031

単位はすべて mL/min (n=2~4)

-RCHO-

SPA は、パラホルムアルデヒドから発生させた場合の SR は、40.3 mL/min であり、ガスボンベより発生させた場合の SR は、45.3 mL/min となり、試験ガスの発生方法の違いにより、捕集速度に若干の差が見られた。

ASD は、パラホルムアルデヒドから発生させた場合の SR は、42.0 mL/min であり、ガスボンベより発生させた場合の SR は、41.4 mL/min となり、試験ガスの発生方法の違いによる SR の変化は見られなかった。

SU1 は、発生方法の違いによる SR の変化は見られなかったが。標準曝露期間の SR と長期曝露期間の SR とでは、若干の違いが見られた。

WLA は、パラホルムアルデヒドから発生させた場合の SR は、1.10 mL/min であり、ガスボンベより発生させた場合の SR は、1.46 mL/min となり、試験ガスの発生方法の違いにより、捕集速度に若干の差が見られた。

WSA は、パラホルムアルデヒドから発生させた場合の SR は、0.945 mL/min であり、ガスボンベより発生させた場合の SR は、0.955 mL/min となり、試験ガスの発生方法の違いによる SR の変化は見られなかった。

WXA は、パラホルムアルデヒドから発生させた場合の SR は、0.683 mL/min であり、ガスボンベより発生させた場合の SR は、0.741 mL/min となり、試験ガスの発生方法の違いによる SR の変化は見られなかった。

構造が同じ WLA、WSA、WXA を比較すると、WLA、WSA、WXA の順で捕集速度が遅くなった。

曝露実験により、各サンプラーに捕集された量と曝露時間から SR を算出した結果を表 5-4 に示す。

表 5-4 曝露実験による捕集速度(RCHO)

ID	Formaldehyde	
	パラホルムアルデヒド	ガスボンベ
SPA	40.3±0.4	45.3±6.2
ASD	42.0±5.8	41.4±2.3
SU1*	14.2±0.5 12.3±0.6	14.3±0.5 12.7±0.2
WLA	1.10±0.27	1.46±0.03
WSA	0.945±0.014	0.955±0.052
WXA	0.683±0.008	0.741±0.062

単位はすべて mL/min (n=2)

* SU1 は、左が標準曝露期間の SR、右が長期曝露期間の SR である。

c. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度の比較

拡散理論により算出した SR と曝露実験で得られた SR を比較した。また、メーカーの説明書および文献から得た SR^{(4)~(7)} も併せて比較した。曝露実験による SR を基準とし、拡散理論による SR、参考文献による SR との比較を図 5-6~図 5-21 に示す。

-VOC-

SPV は、拡散理論 SR と標準期間および長期期間の曝露実験 SR、メーカーSR、参考 SR とともに一致した図 5-6。特に、トルエンの拡散理論 SR と長期期間の曝露実験 SR の比が 1.00 となり、拡散理論 SR との比が最も悪いベンゼンの標準期間の曝露実験 SR でも比が 1.27 となり、拡散理論 SR と曝露実験 SR が良好に一致することが分かった。

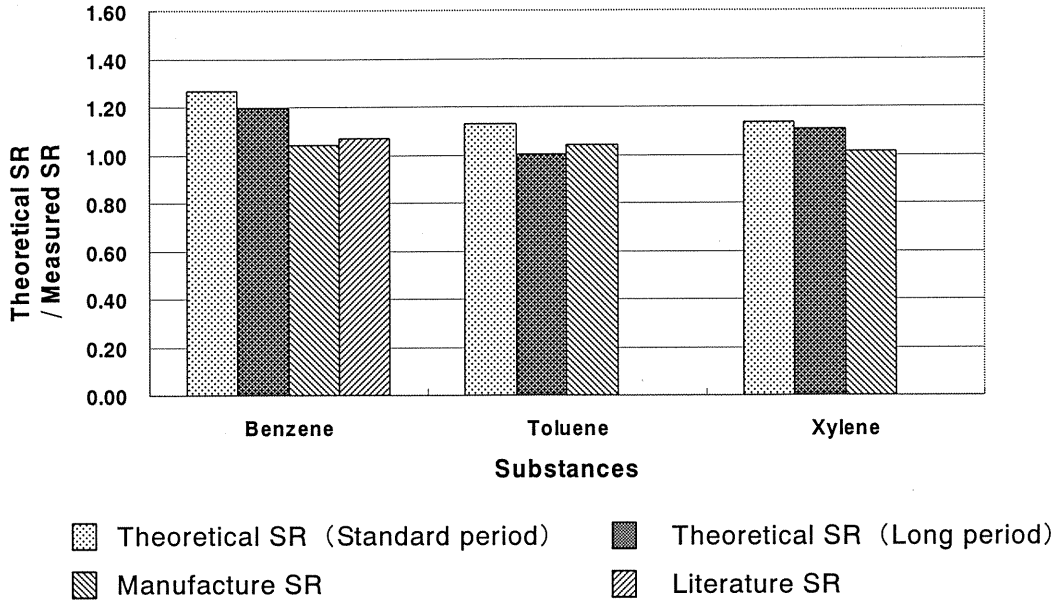


図 5-6 SPV の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

VSD のベンゼンでは、拡散理論 SR と標準および長期曝露期間の曝露実験 SR との比が、0.94~1.11 の範囲となり、拡散理論 SR と標準期間の曝露実験 SR、長期期間の曝露実験 SR が良好に一致したが、メーカーSR とは一致しなかった (図 5-7)。トルエン、キシレンとは、拡散理論 SR と曝露期間 SR、メーカーSR とともに良好に一致した。

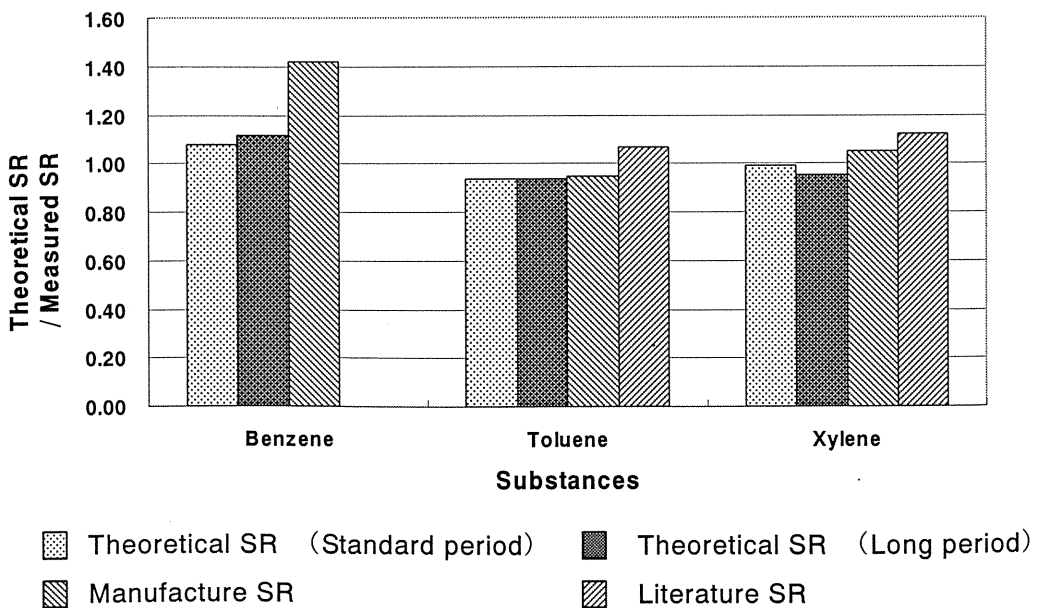


図 5-7 VSD の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

VTD は、拡散理論 SR とメーカーSR、参考 SR が一致したものの、標準および長期期間の曝露実験 SR は全く一致せず、最も悪かったベンゼンの長期期間の曝露実験 SR では、拡散理論 SR との比が 3.25 となった（図 5-8）。VTD は、サンプラー構造を考慮すると VSD と同様の SR となるはずであるが、最も良かったものでも 7 割程度しか一致せず非常に悪い結果となった。

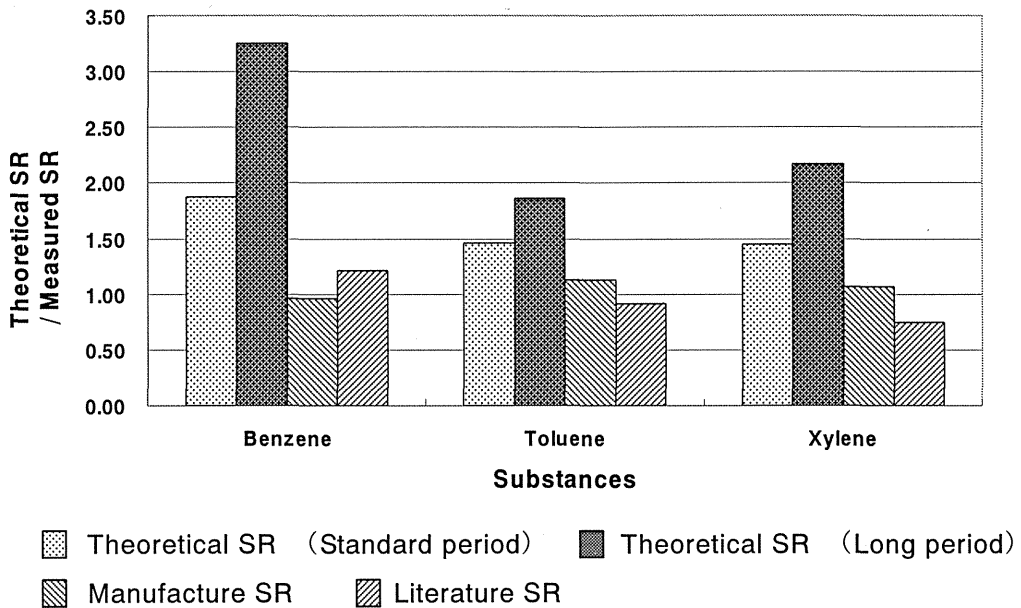


図 5-8 VTD の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

OVM は、拡散理論 SR と標準、長期期間の曝露実験 SR、メーカーSR、参考 SR すべて一致した（図 5-9）。特に、キシレンの標準期間では、拡散理論 SR との比が 0.98 と良好に一致することが分かった。

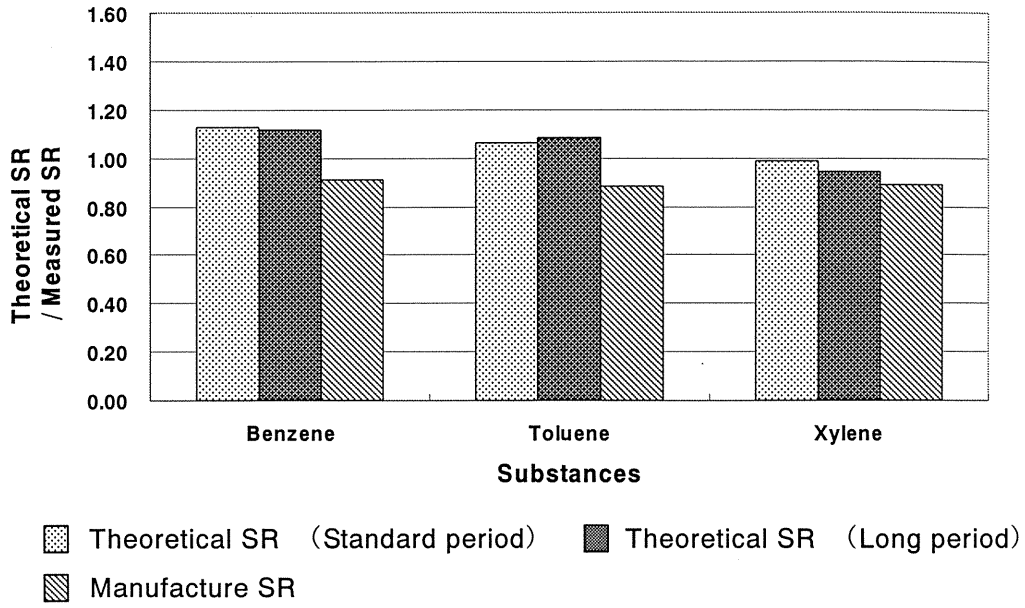


図 5-9 OVM の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

SP1 は、拡散理論による SR とメーカーSR のトルエンが一致した以外は一致せず、拡散理論による SR と曝露実験 SR との比が 1.27~2.20 の範囲となった (図 5-10)。

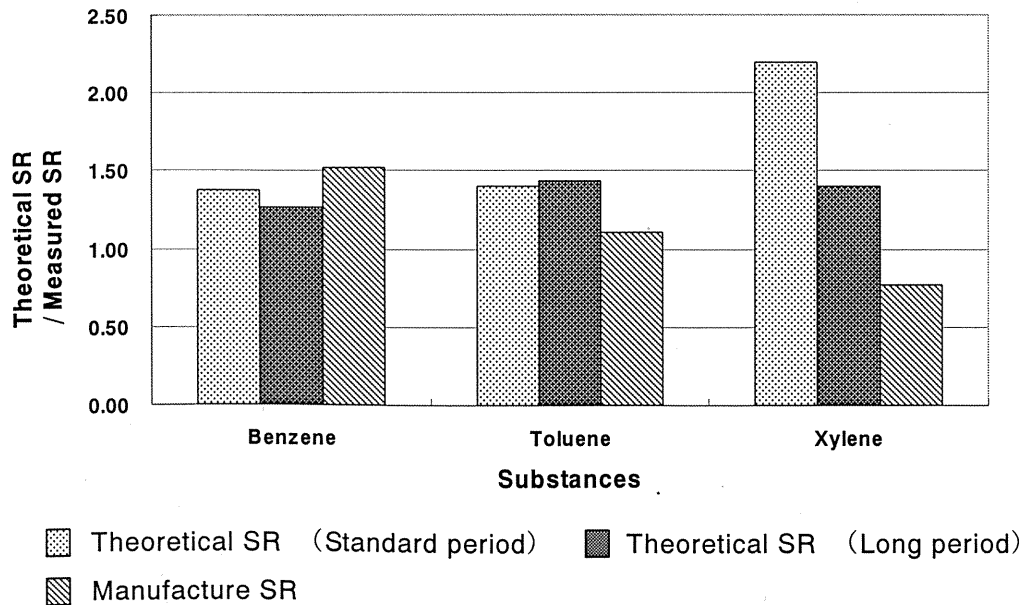


図 5-10 SP1 の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

SP2 も SP1 と同様の結果となり、拡散理論による SR と曝露実験 SR との比が 1.24 ~1.89 の範囲となった (図 5-11)。

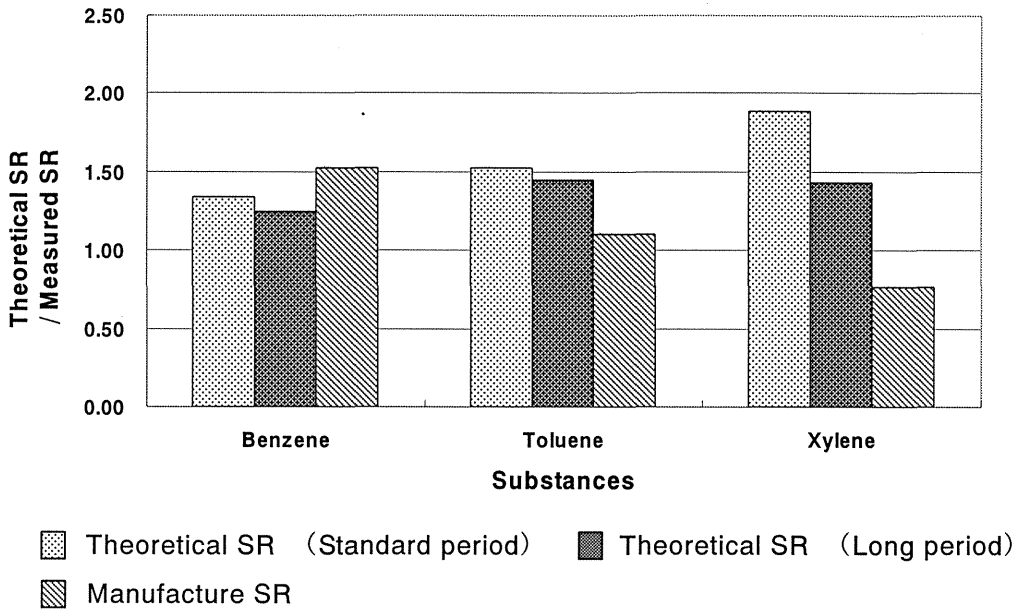


図 5-11 SP2 の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

DTA は、拡散理論による SR と標準期間の曝露実験 SR との比が一致したものの、長期期間の全てで一致せず、拡散理論による SR と長期期間の曝露実験 SR との比が 1.45~1.95 の範囲となった (図 5-12)。

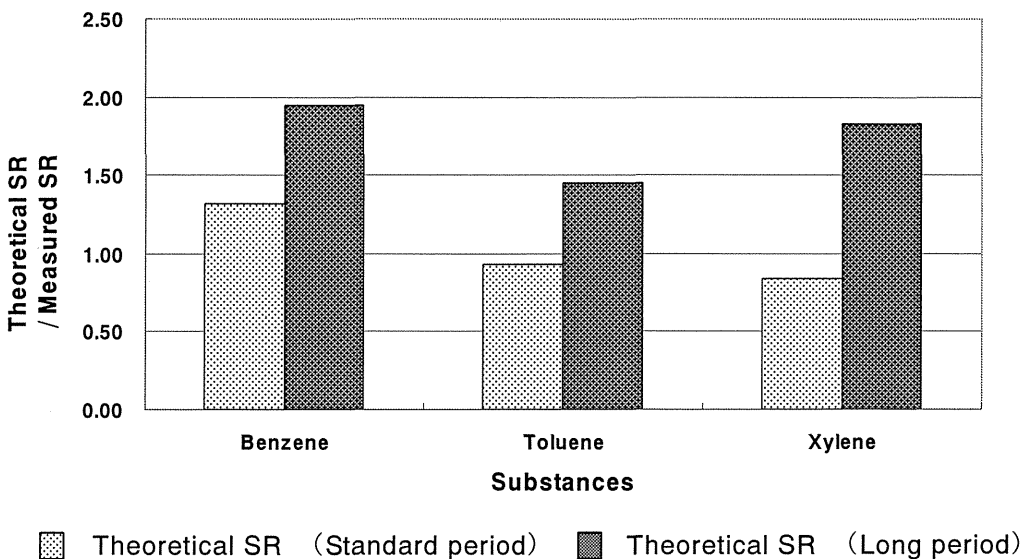


図 5-12 DTA の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

DGR も DTA と同様の結果となり、拡散理論による SR と長期期間の曝露実験 SR との比が 1.30~1.95 の範囲となった (図 5-13)。

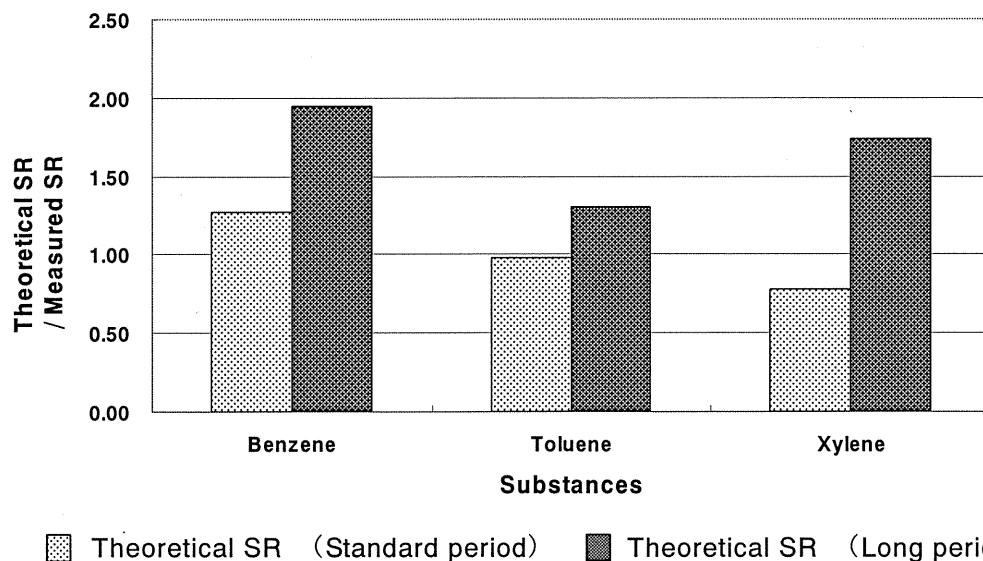


図 5-13 DGR の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

NTA は、拡散理論による SR とキシレンの標準期間の曝露実験 SR との比が一致した以外は一致せず、拡散理論による SR と曝露実験 SR との比が 1.10~2.89 の範囲となった (図 5-14)。

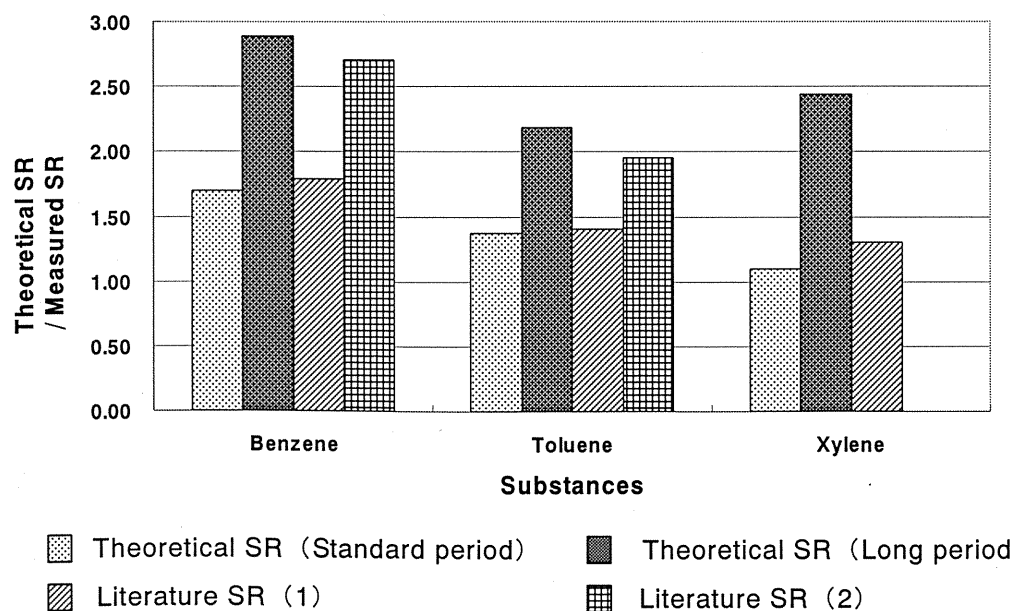


図 5-14 NTA の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

NGR は、拡散理論による SR とキシレンの標準期間の曝露実験 SR、文献による SR との比が一致した。拡散理論による SR と曝露実験 SR との比は、0.95~2.78 の範囲となった (図 5-15)。

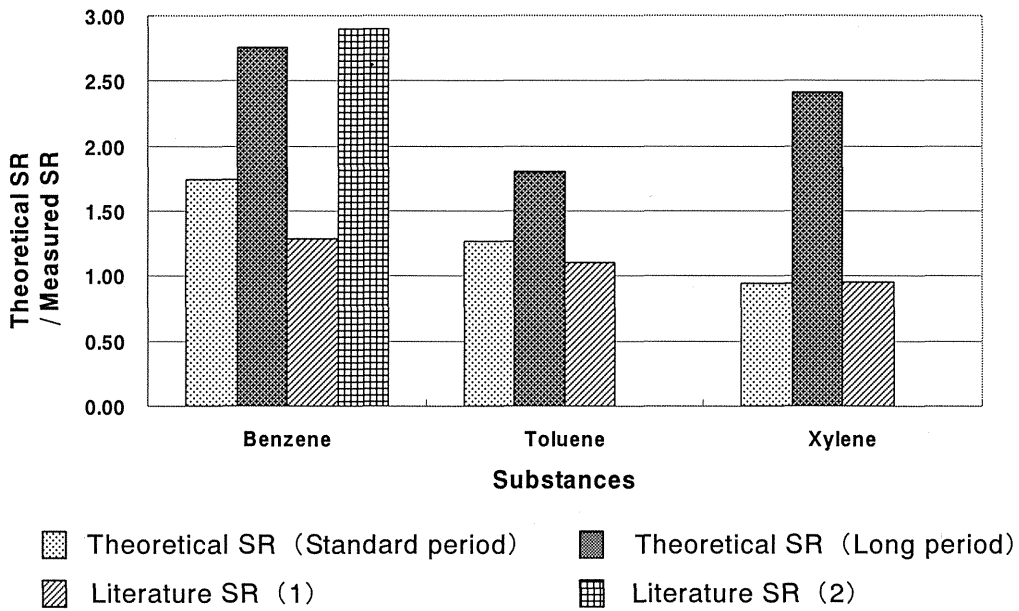


図 5-15 NGR の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

-RCHO-

SPA は、拡散理論による SR と曝露実験による SR との比が一致しなかった (図 5-16)。また、拡散理論による SR とメーカーSR との比も一致しなかった。

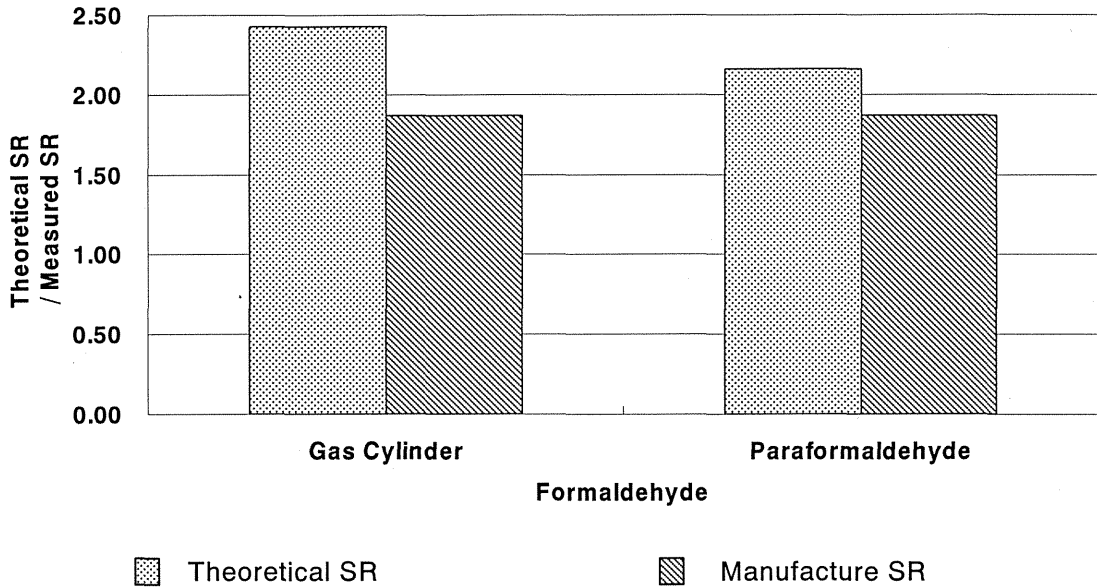


図 5-16 SPA の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

ASD は、拡散理論による SR と曝露実験による SR との比が一致しなかった（図 5-17）。しかし、拡散理論による SR とメーカー SR との比は、1.24 となり、±20%の範囲外ではあるが近い値を示した。

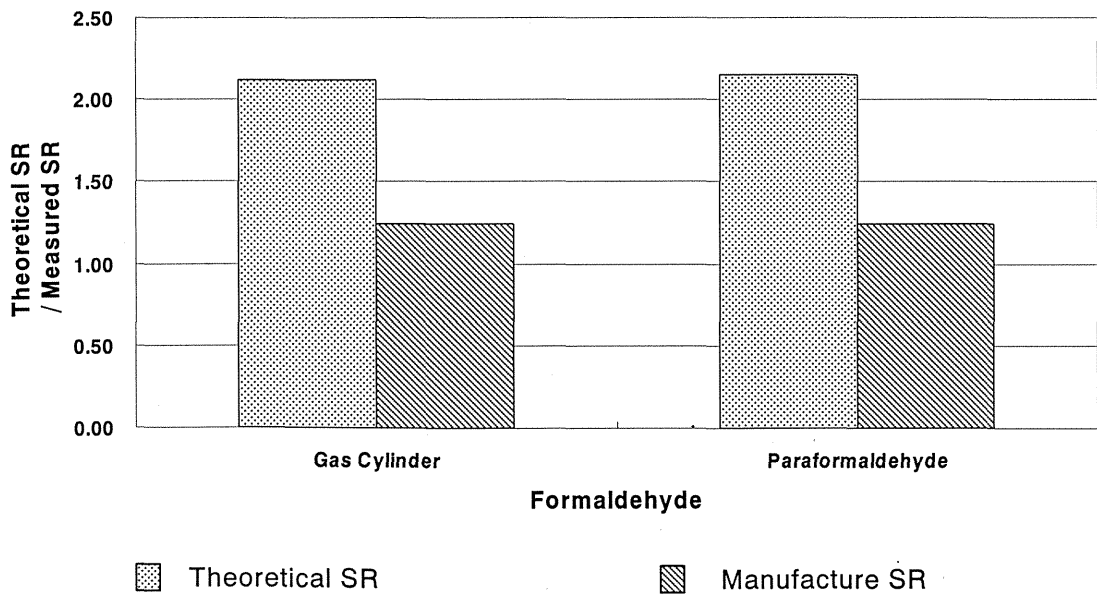


図 5-17 ASD の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

SU1 は、拡散理論による SR と曝露実験による SR との比は、曝露期間に関わらず一致しなかった (図 5-18)。しかし、拡散理論による SR とメーカーSR との比は、0.94 となり良好に一致した。

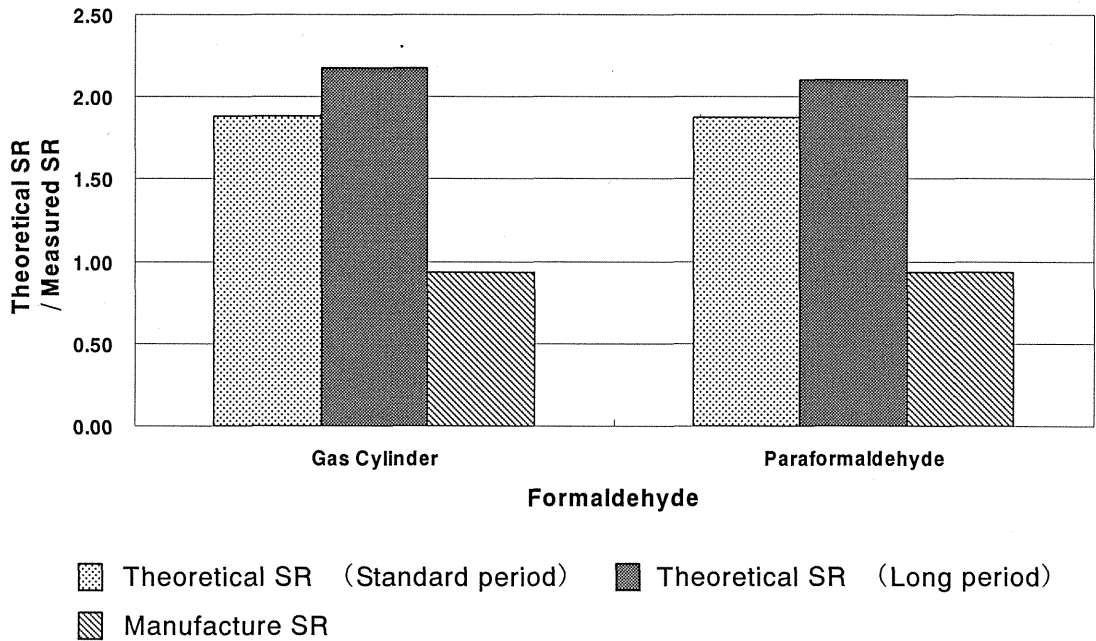


図 5-18 SU1 の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

WLA は、拡散理論による SR と曝露実験 SR のパラホルムアルデヒドから発生させたホルムアルデヒドは良好に一致した。(図 5-19)。

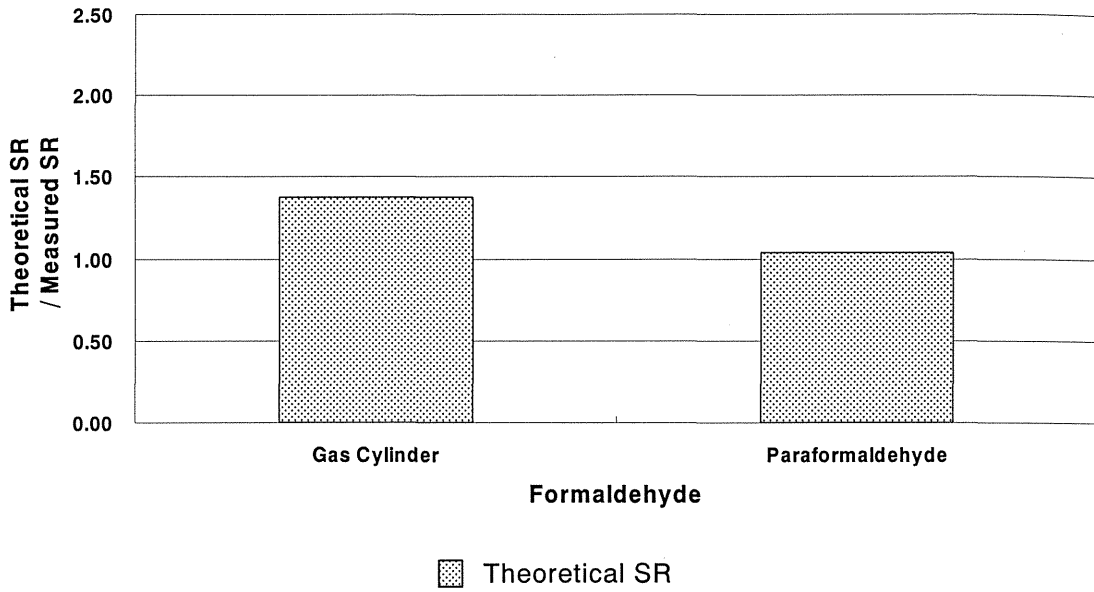


図 5-19 WLA の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

WSA は、拡散理論による SR と曝露実験による SR との比が一致しなかった（図 5-20）。

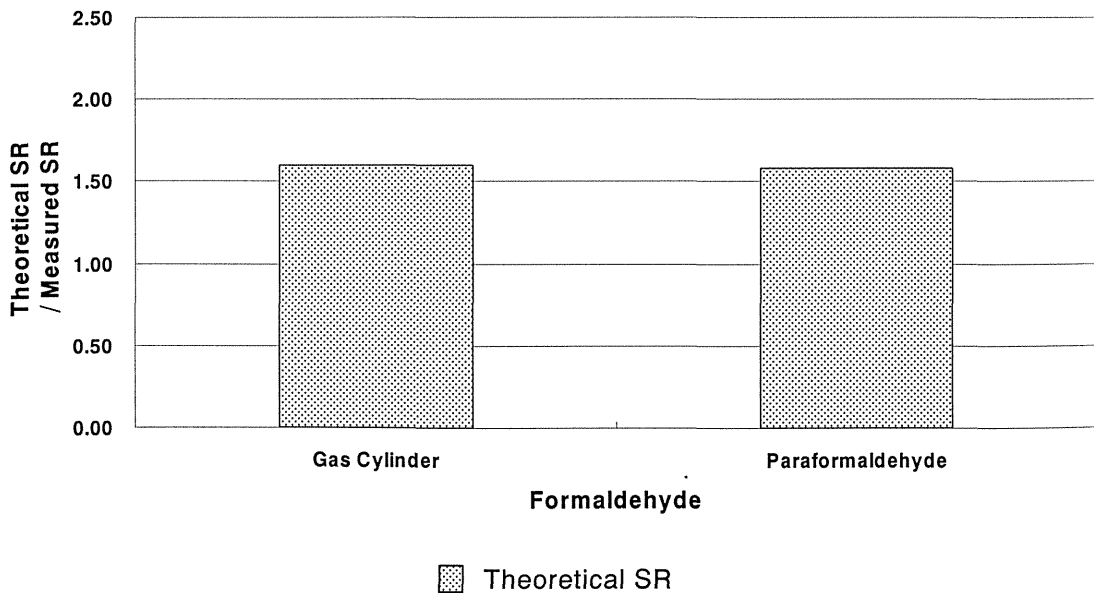


図 5-20 WSA の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

WXA は、拡散理論による SR と曝露実験による SR との比が一致しなかった（図 5-21）。また、文献による SR との比も一致しなかった。

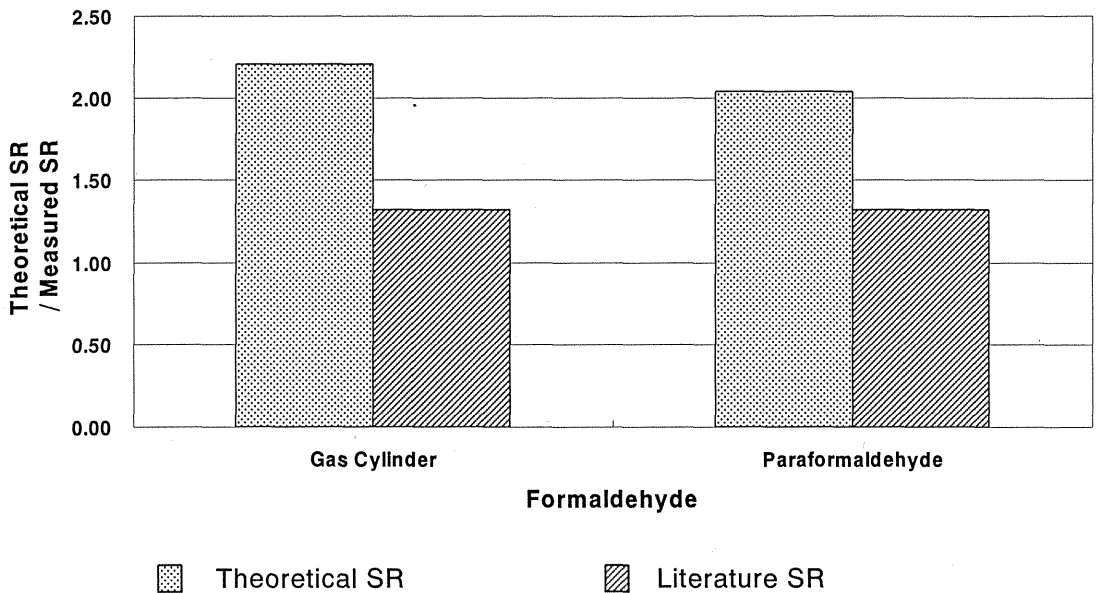


図 5-21 WXA の曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

5.4. 考察

a. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度

—VOC—

曝露実験は、十分に実験条件を整え、曝露期間中に濃度変動が無いよう配慮して行ったものであり、この曝露実験による SR は真値に近いと考えてよい。従って、実験から得られた SR と値が等しいならば、拡散理論に従って算出した SR は正しいものであると考えられる。また、曝露実験と拡散理論から得られた SR の比較を行う際、20%以内であるならば等しいと判断している。これは、実験誤差を含み、また第四章で示した拡散係数の推算値には、実測値と若干ではあるが誤差があるため、これらを考慮して判断したものであり、これまでのパッシブサンプラー利用状況、解釈法などを考慮すると実用上問題は無いと考えているためである。

SPV、VSD、OVM については、拡散理論による SR と曝露実験による SR との比が良好に一致し、メーカーSR や参考 SR とともに良好に一致した。そのため、これらのサンプラーに関しては、標準曝露期間、長期曝露期間ともに、拡散理論に基づいて SR を算出することは可能であり、またその値は十分真値を表していると考えられる。SPV の拡散理論による SR の算出には、拡散抵抗が二層存在しているとし、さらに、拡散距離については、膜厚を直径とした半円の弧の部分の拡散距離として推定したが、拡散抵

抗を一層とし拡散距離を膜厚とした場合、トルエンで 39.27 mL/min となり、曝露実験による SR やメーカーSR と一致しない。従って、拡散抵抗を二層とし、膜厚を直径とした半円の弧の部分で拡散距離とするのが妥当であるものと考えられる。VSD についても、SPV と同様に膜厚を直径とした半円の弧の部分で拡散距離として推定したが、拡散距離を膜厚とした場合、トルエンで 70.25 mL/min となり、曝露実験による SR やメーカーSR と一致しない。従って、膜厚を直径とした半円の弧の部分で拡散距離とするのが妥当であるものと考えられる。このことは、SR を算出するためには、サンプラーの構造を正しく把握することが重要となってくることを示している。

VSD と同様の形状である VTD は、拡散理論 SR とメーカーSR、参考 SR が一致したものの、曝露実験 SR とは全く一致せず、拡散理論による SR と曝露実験 SR との比が 1.45~3.25 となった。本研究では、メーカー推奨加熱脱着温度の 390℃まで温度を上げることができなかった。その理由として、VTD は、ブランクに対象物質を含む汚染があり、特に高沸点化合物と思われる物質が多くブランクに存在していたため、推奨加熱脱着温度で分析を実施すると、高沸点化合物が加熱脱着装置や GC カラムを汚染し、その後の分析が不可能となる可能性があった。そこで、加熱脱着温度と加熱時間を検討し、350℃で 15 分間加熱脱着を実施した。そのため、推奨温度で分析を実施していないため、拡散理論による SR と曝露実験 SR とが一致しなかった可能性が考えられる。しかし、VTD は、分析時にサンプラー本体から加熱脱着用チューブに吸着剤を移し変える必要がある。このとき、物質を吸着した吸着剤が、加熱脱着用チューブ全体に分布してしまう。特に、曝露期間が増加することで吸着剤への捕集量が増加すると、たとえ高温で分析に耐ええるだけの時間を掛けて加熱を行ったとしても、すべてを脱着させることが不可能であると考えられる。そこで、本研究の分析条件で、分析後に再度加熱脱着を行い分析した結果、吸着剤に対象物質の残留が確認された。さらに、もう一度加熱脱着を行い分析した結果でも、吸着剤に対象物質の残留を確認された。そのため、たとえ汚染が無く脱着温度を 390℃に設定出来たとしても、曝露濃度によっては、完全に吸着剤からの脱着することが難しいのではないかと考えられる。この現象は、分析条件等による問題であるため、サンプラー自体の捕集速度が変化しているのではないと考えられ、拡散理論 SR とメーカーSR、参考 SR が一致したことからも吸着剤の選択や脱着法、適切な使用濃度範囲を検討することで、VSD と同様に拡散理論による SR と曝露実験による SR が一致するものと考えられる。

SP1 は、拡散理論による SR と曝露実験 SR との比が 1.27~2.20 と一致しなかった。同様の形状である SP2 も、1.24~1.89 と SP1 とほとんど変わらない結果となった。SP1 および SP2 共にブランクに対象物質を含む複数の物質による汚染を確認した。また、同じディスク型サンプラーである OVM と比較すると、SP1 および SP2 は、OVM よりも捕集速度が小さいため吸着剤への吸着量も少ない。従って、相平衡法による検量線で補正を行ったとしても、ブランク汚染のレベルにより溶媒抽出時の抽出

ロスなどとして分析時の影響を受け、拡散理論による SR と曝露実験による SR が一致しなかったものと考えられる。しかし、吸着剤の選択や脱着法、適切な使用濃度範囲を検討することで、拡散理論による SR と曝露実験による SR が一致するものと考えられる。

DTA は、標準曝露期間において、拡散理論による SR と曝露実験 SR との比が 0.84～1.32 と 1.00 ± 0.20 の範囲には若干外れるものの一致している。また、DGR においても、標準曝露期間では、0.78～1.27 の範囲にありほぼ一致している。そのため、標準曝露期間では、拡散理論による SR 算出は妥当であるものと考えられる。DTA、DGR は、物質の吸着は、ステンレスチューブ内の吸着剤の先端から吸着され、サンプラーの加熱脱着は逆流装置によって行われるため、脱着が不十分となる可能性は無いものと考えられる。分析後に再度加熱脱着を行い分析した結果、物質の残留は見られず、一度の加熱脱着で十分であることが確認できた。しかし、長期曝露では、DTA で 1.45～1.95、DGR で 1.30～1.95 と一致しなかったことから、時間経過に伴って拡散理論による SR が適応できない可能性が示唆された。

NTA および NGR は、標準および長期曝露期間において、拡散理論による SR と曝露実験による SR が一致しなかった。NTA、NGR は、DTA、DGR よりも拡散キャップを取り付けていないため、取り付けたものよりも捕集速度が速い。そのため、DTA および DGR で確認されたような、長期曝露期間では拡散理論による SR と一致しなくなる現象が、NTA、NGR では標準曝露期間内でも起きているのではないかと考えられる。また、通常は、拡散キャップや他のサンプラーで見られるような多孔質フィルターなどで風速による影響を無視できる^{(8)、(9)}が、拡散キャップを取り付けていないため風速による影響も考えられる。

—RCHO—

曝露実験は、十分に実験条件を整え、曝露期間中に濃度変動が無いよう配慮して行ったが、パラホルムアルデヒドから発生させた試験ガスは、濃度が変動してしまった。また、試験ガス濃度が 500～600 ppb であるため、厚生労働省の指針値レベルの 80 ppb レベルで行えなかった。そのため、曝露濃度が高いためにサンプラーの捕集許容量を超えてしまい、得られた SR は真値から離れてしまっているものである可能性も否定はできない。

SPA および ASD は、VOC 用のサンプラーと同様の形状で吸着剤だけが異なっている。そのため、VOC において拡散理論による SR と曝露実験による SR とが良好に一致したことから、RCHO についても一致するものと考えられたが、結果は、全く一致しなかった。この理由として、SPA、ASD 共にサンプラーが破過している可能性がある。従って、本研究で発生させた濃度および曝露期間では、曝露実験による SR を求めることが出来なかった。

SU1についても、SPA や ASD と同様に、曝露濃度が高すぎたため捕集許容量を超えてしまったため、本研究で発生させた濃度および曝露期間では、曝露実験による SR を求めることが出来なかった。しかし、メーカーSR と良好に一致していることから、適正濃度で曝露実験を行うことで、拡散理論による SR と曝露実験による SR とが一致するものと考えられる。

WLA、WSA、WXA については、拡散理論 SR はすべて同じであるとしたが、曝露実験による SR はすべて異なる値を示した。WSA と WXA は、全く同じサイズのサンプラーであり、吸着剤の粒径が異なっているだけである。WSA と WXA は、拡散理論 SR と曝露実験 SR とが一致しなかった。この形状のサンプラーは、他のサンプラーとことなり、風速の影響を無視できるようにする拡散抵抗を持たないため、風速による影響を考えた。しかし、松村ら⁽⁷⁾によると、この形状のサンプラーについて、捕集量は風速に影響を受けないとしている。従って、拡散理論 SR と曝露実験 SR とが一致しない理由については、SPA などと同様で、曝露濃度が高すぎたため捕集許容量を超えてしまったためであると考えられる。また、WSA と WXA とが一致しないのは、吸着剤の粒径が異なっており、WXA の捕集容量が少ないためであると考えられる。WLA については、WSA と吸着剤の粒径は同様であるが、充填量が異なっている。そのため、濃度が高くても捕集許容量を超えなかったため、拡散理論 SR と曝露実験 SR とが一致したものと考えられる。このことから、WLA については、真値に近い SR を拡散理論による SR から求めることが出来ていると考えられる。

RCHO については、ホルムアルデヒド以外にアセトアルデヒド、アセトンについて曝露実験を実施した。しかし、アセトアルデヒドについては、沸点が低いため、試験ガス発生制御が難しく、安定して発生させることが出来なかった。また、各 RCHO サンプラーに、アセトアルデヒドおよびアセトンの汚染が見られ、サンプラーによっては、激しいものもあった。そのため、アセトアルデヒド、アセトンについては、曝露実験による SR は求めることが出来なかった。

残念ながら、実験施設の使用期限が過ぎてしまい、これ以上設備を使用することができなかったため、本研究ではこれ以上の試験ガスの検討や曝露実験を実施することはできなかった。

b. 吸着メカニズムによる挙動と拡散理論による捕集速度

VOC 用のサンプラーについて、拡散理論による SR と曝露実験による SR とを比較した結果、NTA や NGR など加熱脱着チューブ型のサンプラーでは一致しなかった。そこで、吸着メカニズムに着目し、本法の拡散理論による SR 算出法の適応範囲について考察した。

雨谷ら⁽⁸⁾によると、ある円筒型の拡散型サンプラーでは、数 ppb 程度の極低濃度

域において、気中濃度と吸着量に比例関係はないとしている。また、関根ら⁽¹⁰⁾によると、高濃度域において、気中濃度と吸着量に比例関係はなくなると報告している。本法の拡散理論による SR 算出法の適応濃度範囲は、吸着メカニズムを考慮した場合、拡散抵抗内での吸着や反応を無視することが出来ない極低濃度域と、吸着剤への吸着量が増大し濃度勾配がなくなるため、Fick の拡散第一則に従わない高濃度域の 2 つの濃度域を除外した範囲であると考えられる。適応濃度範囲内である低濃度域から高濃度域においては、気中濃度と吸着量とが比例関係を持ち、また一般的な室内を測定する場合、極端な温度変化はないものと考えられることから、吸着速度も変化しないため、Fick の拡散第一則に従って拡散し、吸着剤に吸着されるものと考えられる。

Tolnai ら⁽¹¹⁾ や Roche ら⁽¹²⁾ も報告しているように、DTA、DGR、NTA、NGR は、曝露時間の経過に伴って SR が減少していた。これらのサンプラーの構造は、他のサンプラーよりも吸着剤と物質とが接触する面積が非常に小さい。そのため、曝露時間の経過に伴い、濃度勾配がなくなり、拡散理論 SR と曝露実験 SR が一致しなかったものと考えられる。しかし、曝露期間を検討することで、本法が適応できるものと考えられる。DTA、DGR、NTA、NGR 以外のサンプラーについては、曝露実験による SR と一致したことから、一般的な室内環境においては、本法の適応範囲内であると考えられる。

c. 拡散理論による捕集速度の利用とその応用

本研究では、VOC 用ではベンゼン、トルエン、キシレン以外の物質に対する実験的検討は行っていないが、ベンゼン、トルエン、キシレンの SR に一致が認められた SPV、VSD、OVM のサンプラー取扱説明書にある捕集速度表に、共通して記載されている物質のうち 3 物質（ヘキサン、クロロホルム、パラジクロロベンゼン）を選択し、拡散理論による SR と比較した。その結果、ヘキサンでは、SPV で 0.88、VSD で 0.89、OVM で 0.77 となった。クロロホルムでは、SPV で 1.18、VSD で 1.14、OVM で 0.96 となった。パラジクロロベンゼンでは、SPV で 0.93、VSD で 1.55、OVM で 0.85 となり、VSD と OVM で一致しなかった物質もあるが、ほとんどがメーカー SR と良好に一致した。そのため、本法を利用することで、メーカーによる SR や参考 SR が無い物質に対し、実験を行わなくとも拡散理論から SR を算出できることを示唆していると考えられる。また、分子拡散に従って作成されたサンプラーの性能評価においても応用可能であると考えられ、拡散理論による SR を基準とし、実験から求めた SR との違いを考察することでサンプラーの構造や分析手法の問題点を突き止めることが出来るものと考えられる。

5.5. 総括

本章で行った実験は、十分に実験条件を整え、曝露期間中に濃度変動が無いよう配慮して行った実験であり、このような実験から求めた SR は真値に近いと考えられる。本章では、この曝露実験より求めた SR と第四章で算出した拡散理論による SR とを比較した。その結果、VOC 用サンプラーでは、NTA や DGR などのパーキンエルマーの加熱脱着チューブを利用したサンプラーに関しては検討すべき点は残されているものの、算出した捕集速度は、曝露実験による捕集速度と良く一致した。従って、分子拡散を利用した拡散型サンプラーの捕集速度は、サンプラーの拡散抵抗の構造を正確に把握することで拡散理論に従って算出可能であり、種々のサンプラーに対する共通の SR 算出法として、第四章で示した拡散理論による SR 算出法は十分に使用可能であることを確認することができた。RCHO 用のサンプラーでは、試験ガス濃度が高かったため、曝露実験としては望ましくない結果となったが、一部のサンプラーでは、算出した捕集速度は、曝露実験による捕集速度と良く一致したことから、VOC 用サンプラーと同様に、拡散理論による SR 算出法は十分に使用可能であると考えられる。

—第五章の参考文献—

- (1) 前田裕行, 平野耕一郎, 1979. 蒸気拡散を利用した標準ガス発生方法に関する研究, 横浜市公害研究所報, 4, 51-58
- (2) 前田裕行, 平野耕一郎, 1982. 蒸気拡散を利用した低濃度炭化水素標準ガスの発生方法について (第2報), 横浜市公害研究所報, 7, 27-31
- (3) 加賀健一郎, 泉克幸, 中井里史, 光崎純, 平野耕一郎, 白砂裕一郎, 2003. 蒸気拡散法による高圧容器詰め標準ガスの濃度評価, 室内環境学会誌, 平成15年度室内環境学会総会講演集巻, 114-115
- (4) 鈴木義浩, 榎本保典, 小谷野道子, 1999. VOCs捕集用パッシブサンプラーについて, 室内環境学会誌, 平成11年度室内環境学会総会講演集巻, 56-57
- (5) M. Butsugan, Y. Sekine, 2005. Development of Sensitive Passive Sampler for Determination of VOCs in Indoor Air. Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 2289-2293
- (6) The Diffusive Monitor Car/Working Group 5., 2001. Diffusive Uptake Rates on PerkinElmer Sorbent Tubes. The Diffusive Monitor, 12, 6-9
- (7) 松村年郎, 池田耕一, 熊谷一清, 赤林伸一, 坂口淳, 山口一, 1999. 住宅における化学物質汚染に関する実態調査 -その4 ホルムアルデヒドのパッシブサンプラーの検討-, 日本建築学会1999年度大会学術講演梗概集 D-2 環境工学II, 769-770
- (8) 雨谷敬史, 烏蘭参丹, 松下秀鶴, 1996. パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法, 大気環境学会誌, 31, 191-202
- (9) 佛顔道男, 関根嘉香, 2001. パッシブサンプラーを用いたホルムアルデヒド、VOC濃度測定検討, 室内環境学会誌, 平成13年度室内環境学会総会講演集巻, 68-69
- (10) 関根嘉香, 廣田ちはる, 佛顔道男, 2002. 空气中揮発性有機化合物(VOCs)濃度測定用溶媒脱離型パッシブサンプラーの性能評価, 環境化学, 12, 847-854
- (11) B. Tolnai, A. Gelencsér, J. Hlavay, 2001. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. Talanta, 54, 703-713
- (12) A. Roche, R. Thevenet, V. Jacob, P. Kaluzny, C. Ferrari, P. Baussand, P. Foster, 1999. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. Atmospheric Environment, 33, 1905-1912

第六章 新規拡散型サンプラーによる検討

6.1. はじめに

これまで、NO₂やO₃の拡散型サンプラーとして評価されているサンプラーをRCHO、VOC用に改良し、理論捕集速度と実験捕集速度が拡散抵抗の構造や品質に左右されないものとした。その上で、前章までに示したような各種の検討を行い、理論捕集速度と実験捕集速度を一致させることが出来ることを示す。そして、現在市販されているサンプラーに対する改善点等、さらには、拡散型サンプラーの今後のありかたについて考察することを本章の目的とした。

6.2. 方法

I. サンプラー

a. 構造

本章で用いたサンプラーは、拡散理論に従って試料採取が行えるように、またサンプラー自体との化学反応や風速の影響を受けないように横浜市環境科学研究所にて作成されたNO₂やO₃の拡散型サンプラー(1)~(5)をVOCおよびRCHO用に改良したものである。サンプラーの写真を図6-1に、サンプラーの構造を図6-2に示す。

吸着剤を直径13.2 mm、深さ3.40 mmのステンレス製トレイに充填し、その上にステンレスフィルターをのせ、ステンレス製O-ringキャップで押さえたものを吸着剤カートリッジとした。ステンレスフィルターは、均一の形状を保てることおよび物質との化学反応性が低いため採用した。この吸着剤カートリッジをDuracon®(ポリプラスチック株式会社が製造する、高品質アセタール・コポリマーに使用される登録商標)製のサンプラーボディーに入れ、ドラフトシールドキャップ(ポリエチレン製)を付けたものがサンプラーとなる。Duracon®は、化学的に安定であり成形加工性に優れかつ硬質である^{(3)、(6)}ため、拡散距離や面積が変化しないよう維持し、安定した捕集が出来る。また、このサンプラーには、2個の吸着剤カートリッジを入れることが出来る。

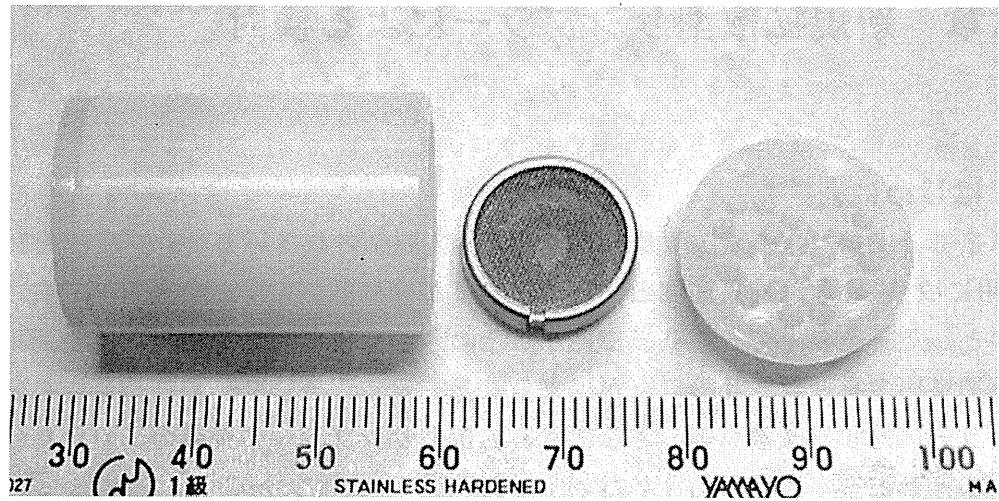


図 6-1 サンプラー

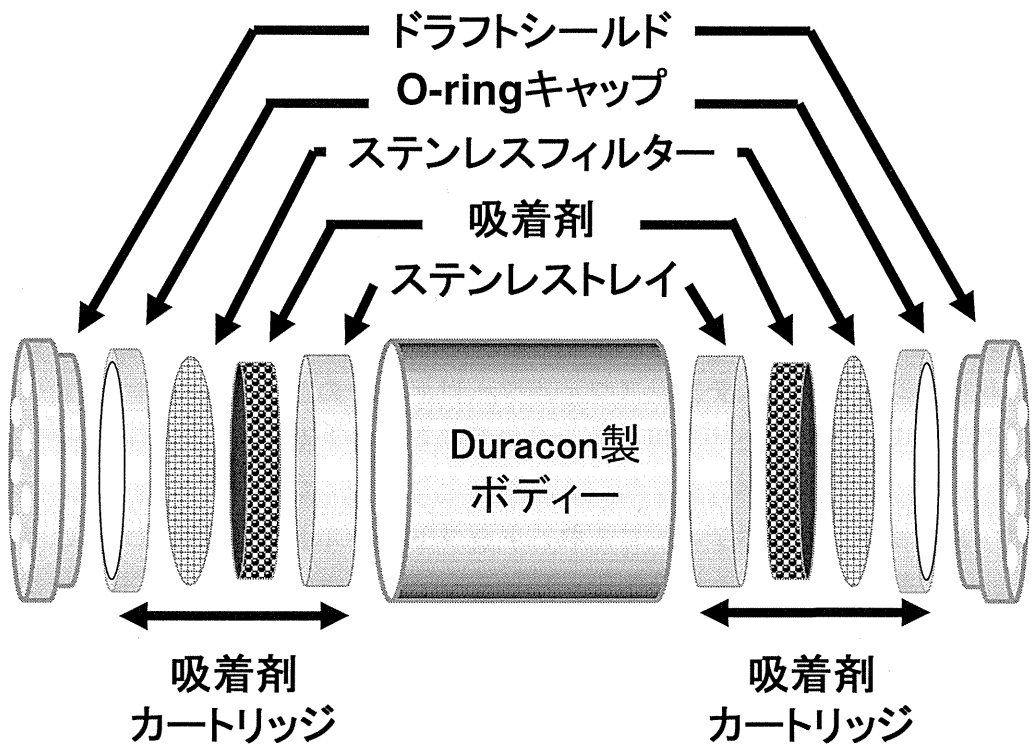


図 6-2 サンプラーの構造

b. 吸着剤

吸着剤には、VOC 用は椰子柄活性炭を、RCHO 用は DNPH 含浸シリカゲルを用いた。VOC 用の椰子柄活性炭は、第四章および第五章で示したサンプラーSPV に充填

されていたものを精製空気で満たしたグローブボックス内で取り出し、ステンレストレイに移し替えて使用した。RCHO 用の DNPH 含浸シリカゲルは、第四章および第五章で示したサンプラーWLA に充填されていたものを精製空気で満たしたグローブボックス内で取り出し、ステンレストレイに移し替えて使用した。吸着剤は、充填の仕方によっては偏りが生じる恐れがあり、この偏りがある場合は捕集速度が変化する可能性があるため、ステンレストレイ内で偏らないように充填した。

c. 拡散面積と拡散距離

このサンプラーは、第一拡散抵抗として、風除けであるドラフトシールドキャップがあり、第二拡散抵抗として、吸着剤カートリッジのステンレスフィルターがある。ドラフトシールドキャップの拡散面積は、キャップの表面に直径 0.2 mm の穴が 25 個開いているため 0.785 cm^2 であり、拡散距離は、ドラフトシールドキャップの厚さとなり 0.6 cm である。ステンレスフィルターは、電子顕微鏡による観察計測から求めたところ、拡散面積は、 0.152 cm^2 であり、拡散距離は、ステンレスフィルターの厚さとなり 0.02 cm である。ドラフトシールドおよびステンレスフィルターの構造を図 6-3、6-4 に示す。

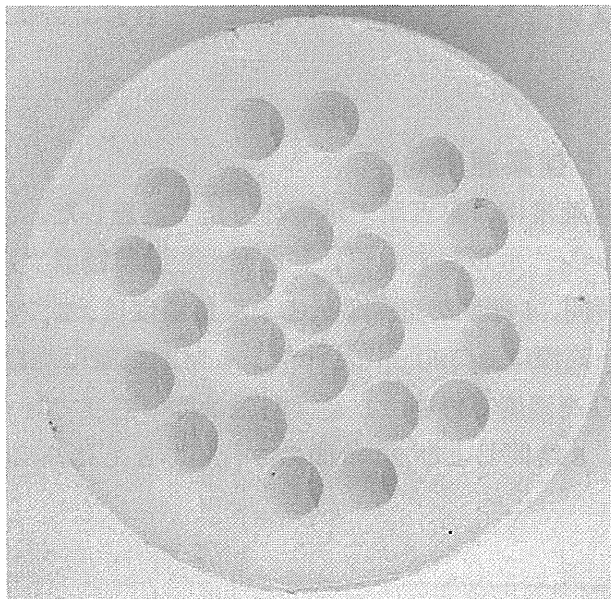


図 6-3 ドラフトシールドキャップの構造

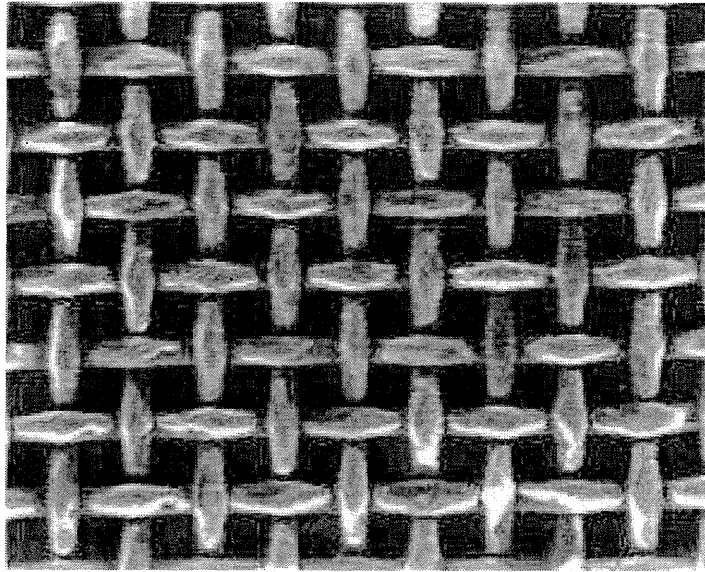


図 6-4 ステンレスフィルターの構造

II. 拡散理論による捕集速度

拡散理論による捕集速度は、第四章の 4.2.c.で示した方法および上記したサンプラーの構造より算出した。捕集速度を算出した物質は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ホルムアルデヒドの 4 種類とした。

III. 曝露実験による捕集速度

曝露実験による捕集速度は、第五章で示した方法で実施した。試験ガスは、ベンゼン、トルエン、キシレン、ホルムアルデヒドを発生させ、曝露実験を実施した。曝露時間は、8 時間、24 時間、1 週間の 3 期間とし、曝露濃度は、2 つの濃度域を設定し、標準濃度を 100 ppb、高濃度を 500 ppb とした。8 時間曝露は高濃度で行い、24 時間曝露は標準濃度および高濃度で行い、1 週間曝露は標準濃度で行った。尚、ホルムアルデヒドに関しては、8 時間および 24 時間のみ行い、ともに高濃度域で実施した。

IV. 分析方法

曝露終了後ただちにサンプラーから吸着剤カートリッジを取り出し、市販のチャックつきアルミ製バックにカートリッジを入れ保存した。カートリッジは、 -20°C の冷凍庫に保存し、2 週間以内に分析した。

分析方法については、VOC 用カートリッジは、精製空気で満たしたグローブボックス内でカートリッジから吸着剤を遠沈管に取り出し、 CS_2 を 2 mL 添加して 1 時間よ

くシェイクした。抽出後は、上澄み液を分取し、GC/FIDにて分析を行った。検量線は、未開封のSPVから取りだした吸着剤に、VOC用3種混合標準溶液（第五章参照）を0.5、1、10 µg/mLになるようCS₂で希釈したものを2 mL添加し、これを上記試料と同様の方法で処理し、上澄み液を分取したものから作成した。吸着剤にRCHOカートリッジ用は、精製空気で満たしたグローブボックス内でカートリッジから吸着剤を遠沈管に取り出し、ACNを5 mL添加して30分間時々振りながら放置した。抽出後は、抽出液を良くかき混ぜ、その一部を分取してHPLCで分析した。検量線は、15種混合標準溶液を0.1、0.4、1、10 µg/mLになるようACNで希釈したものから作成した。GC/FIDおよびHPLCの分離条件などは第五章と同様である。

V. 解析方法

第五章において、正しく拡散理論に基づいてサンプラーが作成されていれば、拡散理論による捕集速度算を基準として曝露実験による捕集速度との違いを考察することで、サンプラーの性能評価を行うこと、さらにはサンプラーの構造や分析手法の問題点を突き止めることが出来ると述べた。そこで、本章では、第五章での検討とは異なり、拡散理論によるSRを基準とし、曝露実験によるSRと比較することとした。なお、第五章と同様に、曝露実験によるSRは、分析誤差を含んでいることから、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRの比が 1.00 ± 0.20 以内であるならば一致しているとした。

6.3. 結果

a. 拡散理論による捕集速度

6.2.で示した拡散面積と拡散距離、および第四章で算出した藤田の式による拡散係数を用い、同じく第四章で示した(4.6)式に代入し拡散理論による捕集速度を算出した(表6-1)。ただし、示した捕集速度は、二つある捕集口のうちの一つの捕集口での捕集速度である。

表 6-1 拡散理論による捕集速度

ベンゼン (mL/min)	トルエン (mL/min)	キシレン (mL/min)	ホルムアルデヒド (mL/min)
5.77	4.94	4.32	9.83

b. 曝露試験

第五章と同様に、曝露試験期間中のチャンバー内を非メタン炭化水素計によりモニタリングした（ただし、ホルムアルデヒドに関しては、定期的なアクティブ法による試料採集および簡易アルデヒド測定器によるモニタリング）。その結果、VOC に関しては、チャンバー内濃度に変化は認められず、一定の濃度で曝露試験を行えた。ホルムアルデヒドに関しては、濃度の変化が認められたため、曝露期間中の平均濃度を算出し、その値をチャンバー内濃度とした。チャンバー内濃度を表 6-2 に示す。

表 6-2 曝露期間と曝露濃度

物質名 曝露期間	ベンゼン (ppb)	トルエン (ppb)	キシレン (ppb)	ホルムアルデヒド (ppb)
8 時間	502	497	505	556
24 時間	118	103	90	523
168 時間(1 週間)	502	497	505	-
	118	103	90	-

c. 曝露実験による捕集速度

曝露実験の結果を表 6-3 に示す。

ベンゼンの全期間における捕集速度の範囲は、5.21~6.05 mL/min となった。全期間における捕集速度の平均は、5.73 mL/min となった。トルエンの全期間における捕集速度の範囲は、4.10~5.64 mL/min となり、捕集速度の平均は、4.67 mL/min となった。キシレンの全期間における捕集速度の範囲は、4.04~5.50 mL/min となり、捕集速度の平均は、4.75 mL/min となった。

VOC 全ての物質において、24 時間曝露時の曝露濃度の違いにより、捕集速度が変化した。傾向は 3 物質とも同様に、低濃度時よりも高濃度時に捕集速度が遅くなった。3 物質および全期間における捕集速度の RSD は、10.2~25.0% の範囲であった。

ホルムアルデヒドは、曝露期間による捕集速度の変化はなく、平均捕集速度は、9.56 mL/min となった。

表 6-3 曝露実験による捕集速度

物質名	ベンゼン	トルエン	キシレン	ホルムアルデヒド
曝露期間	(mL/min)	(mL/min)	(mL/min)	(mL/min)
8 時間	6.00±0.74	4.28±0.36	4.04±0.91	9.35
24 時間(低濃度)	6.05±0.89	4.64±0.47	5.17±0.74	
24 時間(高濃度)	5.21±0.71	4.10±0.70	4.30±0.94	9.77
24 時間(平均)	5.63±0.87	4.37±0.63	4.73±0.91	
168 時間(1 週間)	5.66±0.77	5.64±1.41	5.50±1.10	-
全期間平均	5.73±0.78	4.67±0.97	4.75±1.04	9.56

VOC: n=4 Formaldehyde: n=2

d. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度

拡散理論による SR を基準とし、曝露実験による SR との比較を図 6-5 に示す。

ベンゼンにおける拡散理論 SR と曝露実験 SR との比は、0.90~1.05 の範囲となり、トルエンでは、0.83~1.14、キシレンでは、0.94~1.27、ホルムアルデヒドでは、0.95~0.97 の範囲となった。キシレンの 1 週間曝露で若干 20%以内の範囲から外れたものの、全物質で拡散理論 SR と曝露実験 SR が良好に一致した。全曝露期間平均 SR と拡散理論 SR とを比較すると、ベンゼンで、0.99 となり、トルエンで、0.95、キシレンで、1.10、ホルムアルデヒドで、0.97 であり、全ての物質で±10%以内の範囲となった。

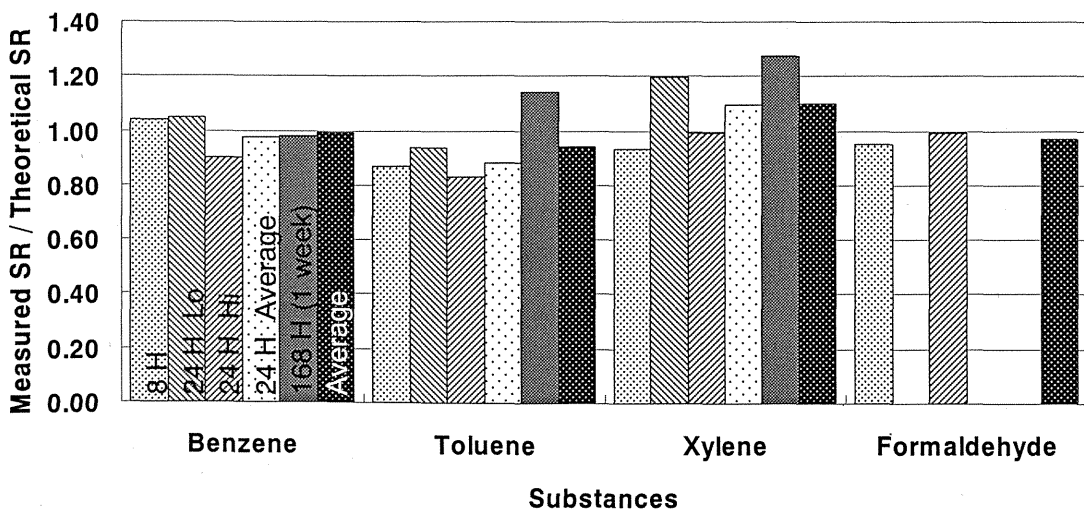


図 6-5 曝露実験による捕集速度と拡散理論による捕集速度との比較

6.4. 考察

a. 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度

本研究で用いたサンプラーは、Fick の拡散第一則に基づいて作成された NO₂ など無機化合物捕集用サンプラーであり、自動測定器による測定結果との比較では、非常に良く一致している^{(1)~(4)}。また捕集速度に関しても、本法と同様の方法でサンプラーの構造と無機化合物の拡散係数より算出したものは、実測による捕集速度と一致する。本研究では、このサンプラーを有機化合物捕集用に改良したものをを用いて曝露実験を実施した。その結果、無機化合物と同様に、SR は良好に一致することが認められた。従って、拡散理論に基づき、また構造もきちんと検討した上で作成したサンプラーであれば、対象物質の種類によらず、拡散理論によって捕集速度を正しく求めることが出来、ひいては正しく濃度を算出することが出来ることを示していると考えられる。

b. VOC 用吸着剤

本章で検討したサンプラーは、VOC の吸着剤に溶媒抽出用の椰子柄活性炭を用いた。VOC の吸着剤には、加熱脱着用の吸着剤もあり、こちらについても検討を行っている。

加熱脱着用吸着剤として、(グラファイトカーボン) は、十分加熱してブランクの汚染を取り除き、精製空気で満たしたグローブボックス内で吸着剤カートリッジに充填し、ベンゼン 82 ppb を曝露させ、第五章で示した分析条件で分析した。その結果、8 時間曝露では、拡散理論 SR と曝露実験 SR は、0.93 となり非常に良く一致したが、24 時間曝露では、0.48 となり一致しなかった。トルエン、キシレンについても同様に検討を行ったところ、曝露期間が長くなるにつれ、一致しなくなった。一致しなかった試料について再度加熱脱着を行った結果、吸着剤に試料の残留を確認した。第五章で述べた VTD サンプラーと同様に、曝露期間が増加することで吸着剤への捕集量が増加すると、試料を吸着剤から完全に脱着させることが難しくなると考えられる。そのため、VOC 用吸着剤として、加熱脱着用吸着剤を使用しなかった。ただし、吸着量と脱着条件の関係や使用する吸着剤を詳細に検討することで、加熱脱着用の吸着剤を用いることも出来ると考えられる。

c. サンプラーの構造

本章で検討しているサンプラーは、Duracon[®]製の硬質なサンプラーボディと均一に孔が開いたドラフトシールドやステンレスフィルターを採用しているため、製品ロットによって拡散面積や拡散距離は変化することなく、常に一定と考えて良い。従って、本章で求めた捕集速度は、サンプラーの構造を変えない限り変化しない。しかし、

SPV や VSD、VTD に使用されている拡散抵抗は、樹脂系チューブであることから、ロットによる孔のばらつきが生じることも考えられる。特に SPV の電子顕微鏡写真を観察すると、チューブに孔を開けるために、チューブに力を加えることで孔を開けていると考えられる。そのため、力の加え方などで空隙率が変化する可能性がある。VSD や VTD に使用されているチューブはテフロン粒子で構成されていることから、このテフロン粒子の配列が六方最密充填構造の割合が多い場合や、逆に単純立方格子構造の割合が多い場合も考えられるため、空隙率が変化する可能性を否定できない。従って、円筒型サンプラーについては、空隙率が一定に保てるよう十分な品質管理が必要であると考えられる。これらのサンプラーを使用して、SR が未知の物質を捕集する場合、本研究で求めた拡散面積や拡散抵抗を使用して理論的に算出することが望まれると述べたが、これも品質管理が十分であることが前提となる。

OVM や SP1、SP2 では、メンブランフィルターを用いている。このメンブランフィルターについても、開孔率が変化する可能性がある。しかし、このメンブランフィルターの拡散距離は非常に短いため、ほとんど捕集速度に変化を与えない((4.6)式)うえ、本章で用いたサンプラーと同様に、OVM、SP1、SP2 については、拡散距離、拡散面積が変化しにくい構造であるため、捕集速度はロットによって変化しにくいものと考えられる。しかし、本研究では対象としていないが、現在市販されているサンプラーの中には、拡散型サンプラーとして販売されているものの、拡散距離、拡散面積が変化するものがある。このようなサンプラーは、ロットごとに捕集速度が変化するだけでなく、同一ロットで同じ場所、同じ時間曝露させたとしても、結果が異なってしまう。拡散距離、拡散面積が変化しないようサンプラーの設計をする必要があるのはいうまでもない。

d. 拡散型サンプラーの今後のありかた

日本において、室内空気質測定を実施する場合、厚生労働省の室内濃度指針値⁽⁷⁾～⁽¹⁰⁾に VOC と RCHO の両方が記載されていることから、VOC と RCHO を同時に測定することが多い^{(11)～(16)}。本来、RCHO は VOC の一部であるが、第二章で示したように捕集方法に違いがあるために、市販サンプラーは、VOC 専用もしくは RCHO 専用として作成されている。そのため、VOC と RCHO の測定を同時に行いたい場合、二種類のサンプラーを同時に使用して測定を行う必要がある。

本章で検討したサンプラーは、試料採取口が二つあり、吸着剤カートリッジを同じものを入れることで、一つのサンプラーで Duplicate 測定が行える。また別々の吸着剤カートリッジを入れることで、例えば VOC と RCHO のカートリッジ入れれば同時に一つのサンプラーで試料採取を行うことも可能である。

第三章で示したように、測定者が拡散型サンプラーを使用する主な理由は、作業の

容易さである。この点からも、作業効率をあげ、より拡散型サンプラーによる試料採取を実施しやすくし、かつ被験者に対してもより負荷を少なく出来るよう、本章で示したサンプラーのような同時に二種類の試料採取が行えるのが望ましいのではないかと考えられる。また、市販されているサンプラーは、分析時に吸着剤を取り出した後、サンプラー本体は廃棄物となる。本章で示したサンプラーは、カートリッジ式であり、サンプラーポディーを試料採取ごとに購入したりしなくても、吸着剤カートリッジのみ購入すればよく、また本体は勿論のこと、吸着剤を取り出したカートリッジもリサイクルが可能ないように設計されている。そのため、廃棄物を少なくし、リサイクル可能である点からコストを下げることも可能であると考えられ、大規模な疫学調査など多くのサンプラーを必要とする場合には、本章で検討したサンプラーのような製品が必要になってくると考えられる。

6.5. 総括

本章で用いたサンプラーは、拡散理論をもとに作成された無機化合物用の拡散型サンプラーを VOC および RCHO 用に改良したものである。このサンプラーを拡散理論により算出した SR と曝露実験により求めた SR と比較した結果、両者は良好に一致した。拡散理論に基づき、構造もきちんと検討した上で作成したサンプラーであれば、対象物質の種類によらず、拡散理論によって捕集速度を正しく求めることが出来る。また、本章で用いたサンプラーには、他の市販サンプラーに比べて様々な利点があり、今後の拡散型サンプラーは、正確性ととも、安価で環境や測定者、被験者に対して負荷の少ないものが必要ではないかと考えられた。

—第六章の参考文献—

- (1) 平野耕一郎, 前田裕行, 石井哲雄, 米山悦夫, 1985. NO、NO₂の簡易測定法—分子拡散によるNO、NO₂の同時測定, 環境と測定技術, 12, 32-39
- (2) 平野耕一郎, 前田裕行, 松田啓吾, 1991. 拡散型長期曝露サンプラー—NO、NO₂、SO₂等同時測定—, 横浜市公害研究所報, 5, 3-12
- (3) 平野耕一郎, 1991. 拡散型曝露サンプラーについて, 労働衛生工学, 30, 1-9
- (4) 横浜市環境科学研究所, 2002. 短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中のNO、NO₂、SO₂、O₃およびNH₃濃度の測定方法, 横浜市環境科学研究所資料, 日本, 横浜
- (5) M. J. Roadman, J. R. Scudlark, J. J. Meisinger, W. J. Ulman, 2003. Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings, Atmospheric Environment, 37, 2317-2325
- (6) ポリプラスチックス株式会社, 2005. ジュラコンカタログ, ポリプラスチックス株式会社
- (7) 厚生労働省, 2000. シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第1回～第3回, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京
- (8) 厚生労働省, 2000. シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第4回～第5回, 厚生省 生活衛生局 企画課 生活科学安全対策室, 日本, 東京
- (9) 厚生労働省, 2001. シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第6回～第7回, 厚生労働省 医薬局 審査管理課 化学物質安全対策室, 日本, 東京
- (10) 厚生労働省, 2002. シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第8回～第9回, 厚生労働省 医薬局 審査管理課 化学物質安全対策室, 日本, 東京
- (11) 大貫文, 齋藤育江, 瀬戸博, 上原眞一, 鈴木孝人, 2001. 新築住宅におけるホルムアルデヒド濃度および揮発性有機化合物濃度の年次推移, 室内環境学会誌 4 平成13年度 室内環境学会総会講演集, 94-97
- (12) 武田美耶, 西山加寿子, 中井里史, 柳沢幸雄, 熊谷一清, 篠原直秀, 2002. 同一工法での築年数の異なる住宅の室内環境比較, 室内環境学会誌 4 平成13年度 室内環境学会総会講演集, 108-111
- (13) 原田幸一, 原邦夫, 伊藤昭好, 宮北隆志, 上田厚, 2001. 各種住宅室内のホルムアルデヒドならびに揮発性有機化合物濃度の比較, 室内環境学会誌 4 平成13年度 室内環境学会総会講演集, 200-203
- (14) 西山加寿子, 光崎純, 中井里史, 篠原直秀, 倪悦勇, 常名美貴, 熊谷一清, 柳沢幸雄, 2002. 室内空気汚染物質濃度と関連要因に関する研究—同一メーカー住宅における室内環境の追跡調査—, 室内環境学会誌 5 平成14年度 室内環境学会総会講演集, 62-65
- (15) 松田俊一, 寺村明憲, 辻恭子, 原田裕久, 2003. 新築住宅におけるアルデヒド・ケトン類(15物質)、VOC(19物質)の気中濃度の現状, 室内環境学会誌 6 平成15年度 室内環境学会総

会講演集, 150-153

- (16) 由良晶子, 伊木雅之, 清水忠彦, 2005. 新築・改築小学校における室内空気汚染と児童の健康影響実態調査, 日本公衆衛生雑誌, 52, 715-726

第七章 総括

7.1. 得られた成果

本研究では、拡散理論に従った捕集速度の算出法について検討し、実験的検討との比較から算出した値の信頼性、さらには種々のサンプラーや様々な汚染物質への一般化の可能性について検討した。

本研究を始めるにあたり、第二章において、既往知見の整理を行った。その結果、室内には、種々の空気汚染物質が存在しており、それに対応した種々の測定法が存在し、測定する側または測定される側に立った測定法を選択する必要があることを確認した。特に、アクティブ法は、正確な濃度を知ることが可能であるが、操作が複雑であったり現場での設置が煩雑であったり、電源の確保や騒音対策を必要とするため、特別な知識や技術、経験が必要となるが、拡散型サンプラーを使用するパッシブ法は、試料採取が簡便であるため、特別な知識や経験が必要なく、誰でも簡単に取り扱える。しかし、パッシブ法での濃度算出には、捕集速度が必要であるため、捕集速度をどう求めるかによって、例え同じサンプルであったとしても濃度が異なってくる可能性があり、パッシブ法がより精度の高い測定法となるためには捕集速度についての検討が必要であることを明らかとした。

第三章において、室内空気質を実際に測定している機関を対象に質問票を用いた調査を行った。その結果、拡散型サンプラーによる室内空気質測定を実施している機関は、調査対象とした機関のうち 40% であり、拡散型サンプラーの選択理由は、作業の容易さであった。また、拡散型サンプラーによる試料採取での定量において必要な捕集速度は、使用しているサンプラーの説明書に記載されている値を使用しており、この値がない物質については、ほとんどの場合分析対象としていないことが明らかとなった。そのため、被験者や測定者に負担の少ない拡散型サンプラーに対し、捕集速度の信頼性や分析精度に関する情報提供を行うことが必要であることを明らかとした。

第四章において、RCHO および VOC 用の拡散型サンプラーの構造と物質の物理特性を考慮した理論的な捕集速度の算出法を確立することを目的とした。拡散型サンプラーの捕集速度は、理論上は Fick の拡散第一則から算出可能である。しかし、このような理論による捕集速度算出の検討は、算出に必要なパラメーターが揃わない等の問題からほとんど行われていない。そのため、捕集速度算出に必要なサンプラーの拡散面積、拡散面積を詳細に観察計測して明らかにした。また、捕集速度算出に物質の拡散係数も必要であるため、物質の構造などの物理特性から比較的簡単な計算で算出でき、かつ実測値ともよく一致する拡散係数推算式を使用して拡散係数を算出した。この物質の拡散係数と観察計測より求めたサンプラーの拡散面積および拡散距離から

Fick の拡散第一則に従った捕集速度算出が可能であることを確認した。

第五章において、算出した捕集速度に対して十分な信頼性が必要であるため、VOC についてはベンゼン、トルエン、キシレンを、RCHO についてはホルムアルデヒドを対象に曝露実験を実施し、実験から求めた捕集速度と比較した。VOC 用サンプラーでは、一部のサンプラーに関しては検討すべき点は残されているものの、算出した捕集速度は、曝露実験による捕集速度と良く一致した。従って、分子拡散を利用した拡散型サンプラーの捕集速度は、サンプラーの拡散抵抗の構造を正確に把握することで拡散理論に従って算出可能であり、種々のサンプラーに対する共通の捕集速度算出法として、拡散理論による捕集速度算出法は十分に使用可能であることを確認することができた。RCHO 用のサンプラーでは、試験ガス濃度が高かったため、曝露実験としては望ましくない結果となったが、一部のサンプラーでは、算出した捕集速度は、曝露実験による捕集速度と良く一致したことから、VOC 用サンプラーと同様に、拡散理論による SR 算出法は十分に使用可能であることを確認できた。また、サンプラーの性能評価においても応用可能であると考えられ、拡散理論による捕集速度を基準とし、実験から求めた捕集速度との違いを考察することでサンプラーの構造や分析手法の問題点を突き止めることが出来るのではないかと提案した。

第六章において、NO₂ や O₃ の拡散型サンプラーとして評価されているサンプラーを RCHO、VOC 用に改良し、拡散理論を元に作成したサンプラーならば、曝露実験による捕集速度は拡散理論による捕集速度と良好に一致した。また、拡散型サンプラーは、安価で環境や測定者、被験者に対して負荷の少ないものが必要であると提言を行った。

以上より、本研究において、拡散型サンプラーを使用するために必要不可欠な捕集速度を拡散理論に従って算出可能であることを提案した。さらに、一部のサンプラーを除き、提案した方法の妥当性を確認した。これまで、本研究のような複数のサンプラーを対象にした捕集速度算出法について研究された例は無く、拡散型サンプラーの捕集速度算出法として、本研究は分子拡散の理論からきちんと整理された捕集速度算出法であると考えられる。しかし、一部のサンプラーに関しての問題点は残されている。これらの問題は、分析および適応濃度範囲における問題点として考えられるが、今後分析法を改良し適応濃度範囲を決定していけば、本研究で示した方法も適用可能になる。そのため、本研究と同じサンプラーに関してであれば、本研究で求めた拡散面積、および拡散距離を使用し、その他の物理特性値を化学工学便覧等から得て式に代入すれば、捕集速度を求めることができ、今まで分析対象と出来なかった物質も、分析対象とすることが可能となる。

7.2. 課題と展望

現在の我々の生活スタイルでは、屋内、室内に滞在する時間は非常に長く、一日のうち8割とも9割とも言われている。このような現状の中で、室内空気質を測定することは非常に重要である。特に、拡散型サンプラーによる試料採取方法は、測定者や被験者に対して、労力的経済的に負担が少ない優れた試料採取方法である。そのため、この特徴を活かし、今後はさらに拡散型サンプラーを用いた種々の室内濃度測定や個人曝露量測定などを実施することで、室内空気汚染物質による健康影響やリスクの算出などを行えることが期待される。しかし、本研究では、VOC、3物質、RCHO、1物質の曝露試験しか行っていないため、VOCについては、芳香族炭化水素類だけでなく、脂肪族炭化水素類や、ハロゲン化合物など、RCHOについては、炭素数の多いアルデヒドやケトンについても曝露実験SRと拡散理論SRを比較すべきだと考えられる。また、一部の拡散型サンプラーにおいて、試料分析時に問題があることが明らかとなり、今後はこの点を十分理解し、分析する必要がある。特に、VOCの溶媒抽出では、二硫化炭素の使用に問題があると考えられる。二硫化炭素は毒性があり、極引火性の物質で、吸入した場合には、興奮状態を経て麻痺状態になり、意識がもうろうとし、呼吸麻痺をおこし、死亡することがあり、揮発性が大きく、極めて引火しやすい液体で、蒸気は空気と混合ガスをつくり、引火爆発の危険性が大きい。従って、分析者の健康管理や安全管理を徹底していく必要がある。第三章の質問票を用いた調査では、あまり安全対策を執っていないことが明らかとなっており、分析者への情報提供を行っていく必要がある。加熱脱着法は、二硫化炭素よりも危険性は少ないが、専用装置が必要であり、脱着条件によっては、誤った結果を導く可能性があるためこの点を解消する必要がある。RCHO用のサンプラーには、アセトンの汚染があることを確認しており、この点も十分注意する必要がある。また、サンプラーの作成時には、拡散理論に従って品質管理を行うことで信頼性の高いサンプラーを製造できるものと考えられ、さらには、使用後の廃棄物処理までを踏まえたサンプラーが作成されることが期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜り、様々な経験をさせていただくチャンスを与えて下さりました横浜国立大学大学院環境情報研究院の中井里史教授に謹んで深甚なる謝意を表します。

実験において終始親切なご指導、ご助言を頂いた横浜市環境科学研究所の平野耕一郎氏、白砂裕一郎氏に深く感謝いたします。

研究全般にわたり、ご指導、ご助言を頂いた中西準子教授（現：独立行政法人産業技術総合研究所化学物質管理研究センター）、益永茂樹教授、松田裕之教授、花井義道助手に深く感謝いたします。

本論文の審査を快く引き受けて下さいました横浜国立大学の伊藤公紀教授、堀雅宏教授に深く感謝いたします。

本研究で行ったアンケート調査においてご協力頂いた、室内環境学会、同学会簡易測定分科会、および、室内環境学会会長である東京大学の柳沢幸雄教授、同会副会長である財団法人東京顕微鏡院の松村年郎氏に感謝いたします。また、回答していただいた調査対象施設の担当者様に感謝いたします。

室内環境チームとして一部共同で研究に取り組んだ佐藤茂弥氏（現：三菱化工機株式会社）に感謝いたします。また、西山加寿子氏（現：アイエックス・ナレッジ株式会社）、江口智則氏（現：日本サムスン株式会社）、藤間義人氏（現：株式会社セラリカ NODA）、櫻井晋矢氏、高橋佑子氏、山村拓也氏には、研究に対するご指摘や貴重なご意見を頂き、心からお礼申し上げます。

4年間の研究生活においてご助言や激励を頂いた、後藤八重子氏、田村真由美氏、亀田豊氏、牧野光琢氏（現：独立行政法人水産総合研究センター中央水産研究所）、岡崎聖司氏（現：株式会社トクヤマ）、村田麻里子氏（現：独立行政法人製品評価技術基盤機構）、伏見暁洋氏（現：国立環境研究所）、Sunardi氏（現：インドネシア工業省化学工学研究所）、金暲洙氏（現：韓国全北大学）、山本敦子氏（現：独立行政法人製品評価技術基盤機構）、古市琢磨氏（現：明星大学アジア環境研究センター）、青柳光洋氏、李哲松氏（現：独立行政法人産業技術総合研究所）、伊藤弘明氏（現：国立がんセンター）、川島洋人氏（現：秋田県立大学）、小林憲弘氏（現：独立行政法人産業技術総合研究所化学物質管理研究センター）、三条英章氏、玉田将文氏、Muthini Muendo氏、金龍国氏、James Henry Kilabuko氏および研究生活を共に過ごした益永・中井&松田研究室の全ての方々から心からお礼申し上げます。また、全ての方のお名前を記せないことが大変申し訳なく思いますが、お世話になりました数多くの方々から心からお礼申し上げます。本博士論文は、実に多くの方々からのご支援があってこそ完成したものです。ここに深く感謝いたします。