

博士論文

大気中の1,3-ブタジエン濃度の
簡易測定技術の高度化に関する研究

Development of the passive-sampling method for
determining 1,3-butadiene concentrations in air

2015年 2月

静岡県立大学大学院
薬食生命科学総合学府
環境科学専攻
大気環境研究室

櫻井 健治

目次

第一章	研究の背景と目的	1
1-1.	大気汚染と自動車排出ガス	1
1-2.	1,3-ブタジエンの発生源と健康影響	5
1-3.	1,3-ブタジエンの分析法	8
1-4.	パッシブサンプラー	12
1-5.	研究の目的	14
第二章	パッシブサンプラーを用いた	
	1,3-ブタジエンの分析におけるオゾンの影響	16
2-1.	はじめに	16
2-2.	実験	17
2-2-1.	試薬	
2-2-2.	サンプラー	
2-2-3.	試料の捕集方法	
2-2-4.	分析方法	
2-2-5.	オゾン測定用パッシブサンプラー	
2-3.	結果と考察	23
2-3-1.	捕集剤である活性炭とcarboxen 1000の性能評価	
2-3-2.	パッシブサンプラーによる捕集量から空气中濃度への換算	
2-3-3.	道路沿道における1,3-ブタジエン濃度の測定結果	
2-3-4.	オゾンのパッシブサンプラー吸着層への侵入可能性に関する 検討	
2-4.	本章のまとめ	38

第三章	パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエンの 捕集に対する水分の影響の低減方法 -----	39
3-1.	はじめに	39
3-2.	実験	41
3-2-1.	試薬	
3-2-2.	サンプラー	
3-2-3.	除湿システム	
3-2-4.	試料の捕集方法	
3-2-5.	試料の分析方法	
3-2-6.	パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエン捕集量から空气中 濃度への換算	
3-3.	結果と考察	43
3-3-1.	開発した除湿装置の除湿効果	
3-3-2.	室内実験でのパッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量に 対する除湿装置の効果	
3-3-3.	道路沿道でのパッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量に 対する除湿システムの効果	
3-3-4.	開発した除湿システム付きパッシブサンプラーによる道路沿 道での1,3-ブタジエン捕集量に対する風速の影響	
3-4.	本章のまとめ	53
第四章	総括 -----	54
4-1.	パッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量に対するオゾンの 影響	54
4-2.	パッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量に対する水分影 響	56

謝辭 59

References 60

第一章 研究の背景と目的

1-1. 大気汚染と自動車排出ガス

人為的な環境破壊の問題として、大気汚染の問題がある。WHOは、「清浄な空気は、ヒトの健康や快適な生活にとって、基本的な要求の一つと考えられる」と報告している[1]。先進国では、1980年代から90年代にかけて、OECDプロジェクトなどを通して有害大気汚染物質（HAPs; Hazardous Air Pollutants）の規制に乗り出した。発展途上国では、工業の発展に伴い、大気汚染は深刻化しつつある。いずれの場合でも大気汚染に対する対策は必要であり、共通した課題である。WHOの報告書によると、規制すべき大気汚染物質には、有機汚染物質、無機汚染物質、古典的汚染物質、室内汚染物質があり、有機汚染物質にはブタジエンや多環芳香族炭化水素など16物質、無機汚染物質にはヒ素、鉛、水銀など12元素、古典的汚染物質には窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾンと粒子状物質（PM; Particulate Matter）、室内汚染物質にはたばこ煙、繊維質、ラドンがあるとしている。

大気汚染の発生源には、工場などの固定発生源と自動車などの移動発生源がある[2]。先進国において、固定発生源由来の大気汚染は、1980年代から1990年代にかけてのHAPs対策により、低減されてきた。一方、発展途上国では、現在でも大きな問題の一つとなっている。移動発生源由来の大気汚染は、現在でも先進国、発展途上国共通の課題である。

日本における固定発生源由来の大気汚染問題としては、1960年代に社会問題化した四日市ぜんそくが代表的である[3]。1970年代に入ると、移動発生源由来の大気汚染も徐々に問題となり、1982年～1998年の長期に亘り争われた川崎公害訴訟や1989年～2001年にかけて争われて和解に至った名古屋南部公害訴訟では、工場と自動車からの複合的な汚染が認定された[4,5]。

現在自動車は、多くの国々において移動手段として欠かせないものになっている。一般財団法人自動車検査登録情報協会によると、平成26年度における日本の自動車保有台数は80,272,571台となっており、これは、日本の18歳から65歳までの人口とほぼ等しく、1人に1台の割合で保有している状況である[6]。この自動車からの排気ガスは、大気汚染の主要な原因の一つである。大気汚染に対する自動車排出ガスの寄与の一例として、東京都微小粒子状物質検討会により行われた、微小粒子状物質に関する検討結果がある[7]。この報告書では、平成20年度のPM2.5大気環境調査結果を用いて、レセプターモデル[PMF(Positive Matrix Factorization)法、CMB(Chemical Mass Balance)法]により発生源寄与割合が推定された。この結果、空気中の粒子状物質の15%が直接自動車から排出されたものであり、さらに自動車から排出されるVOCや窒素酸化物等が粒子化したものを加えると20%前後になると指摘している。

自動車の排出ガスには、ガソリン車とディーゼル車では若干異なるが、いずれも多種の有害化学物質が含まれていることがよく知られている。排ガス中の物質は、粒子状物質とガス状物質に分けられる。空気中の粒子状物質は、その粒径により健康影響の標的器官や影響の種類が大きく変わる[8]。自動車の排出ガスに含まれる一次粒子(発生源から粒子状物質として排出される)は、発生時の粒径が数十ナノメートル程度であり、環境中で凝縮、凝集、そして固体・液体粒子への揮発性物質の吸着などが起こり0.3~0.6 μm程度まで大きくなると考えられている[8]。また、自動車の排出ガスに含まれる炭化水素(Hydrocarbon; HC)は酸化されて粒子化(二次粒子)となるが、この二次粒子の粒径も1 μm以下であり、これらの粒径の粒子は、気管支や肺へ入り込み、呼吸器疾患を引き起こす。

自動車排出ガスに含まれるガス状化合物には、二酸化炭素(CO₂)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物、HCなどがある。CO₂は毒性が低く、

健康影響が小さいが、温室効果ガスであり、多量に排出すると地球温暖化を引き起こすと考えられている。日本では CO₂ 排出量の約 2 割が運輸部門からの排出であり、そのうちのほとんどが自動車起源である[9]。一酸化炭素は、かなり強い毒性を有する物質である。体内では、血液中のヘモグロビンと結びつき、酸素を取り込むのを阻害する。その親和性は、酸素の約 200-250 倍と報告されている[1]。窒素酸化物（Nitrogen oxides: NO_x）は、酸性雨の原因となる汚染物質である[10]。窒素酸化物は、燃料中の窒素分が酸化して生成するほか、自動車のエンジンの燃焼室で高温により空気中の酸素と窒素が化合して生成する。生成する窒素酸化物のほとんどは一酸化窒素（NO）であり、ヒトの体内では神経伝達物質として作用すると考えられており、水に不溶で健康影響は小さい。しかし、酸化されると二酸化窒素（NO₂）となり、この NO₂ は、水に溶けて亜硝酸となり酸性を示すと共に、ぜん息の原因物質の一つである。HC は、燃料の燃え残りや燃料タンクからの揮散により環境中に排出されるが、二重結合を持つものはオゾン酸化を受けやすいなど、空気中での酸化反応に関与し、光化学スモッグの原因物質の一つと考えられている。

日本では、1966 年にガソリンを燃料とする普通自動車および小型自動車で、一酸化炭素の排出濃度規制を 3%以下に定めて以来、自動車の排出ガス規制は項目数、規制値ともに段階的に厳しくなっている。2014 年時点では、ガソリン車・ディーゼル車とも、CO、メタンを除く炭化水素、NO_x、粒子状物質の 4 項目に対して規制値が定められている。例えば、ガソリン乗用車に対しては、CO: 1.92 g・km⁻¹, メタンを除く炭化水素: 0.08 g・km⁻¹, NO_x: 0.08 g・km⁻¹, 粒子状物質: 0.007 g・km⁻¹ となっている[11]。前述の CO については、平成 26 年時点で販売されている新車の乗用車の排気中の濃度は 0.01%程度となっており、1966 年当時の基準と比較して、現在の基準が如何に厳しくなっているかが判る。ディーゼル車については、ディーゼル排気微粒子除去フィルター（DPF）の普及も進み、粒子状物質の低減に効果を上げている。

以前に自動車排出ガスに含まれていた物質には、鉛や硫黄酸化物があった。鉛は、エンジンのアンチノック剤としてガソリンに添加されていたが、子どものIQを低下させるという研究報告がなされ、幹線道路付近住民の鉛中毒が大きな社会問題となった[1]。日本では1974年の通産省通達「ガソリン無鉛化対策について」においてすでに取り組みが始まり、1996年に施行された揮発油等の品質の確保等に関する法律では、「検出されないこと」となったが、まだ一部の国では使用されている。硫黄酸化物は、燃料に硫黄が含まれていると発生し、特に多く含まれていた軽油には、1978年には1.2% (12,000 ppm) の規制が導入され、以降段階的に厳しくなり、現在ではガソリンと同様の0.001% (10ppm) となっている[10,12]。

NO_x、粒子状物質をはじめとする古典的な大気汚染物質の他に、低濃度でも繰り返し曝露されることによりがんなどの疾患を引き起こすHAPsが近年注目されているが、この中には自動車の排出ガス由来の物質が多く含まれている。米国では、1990年にClean Air Act (大気浄化法) を改正し、HAPsの早期低減の為に189種の有害大気汚染物質を指定した。日本でも環境省(当時は環境庁)が175種類について同様の提案をし、現時点では234物質までリストアップされている。この中には、揮発性有機化合物も多く含まれ、その中には、有害性の高いものも含まれている[13,14]。この有害性の高いHAPs中で特に、ベンゼン、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンゾ[a]ピレン(コールタールにも含有)は自動車関連5物質と呼ばれている。これらの物質の内、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは建材等からも発生し、ベンゾ[a]ピレンは不完全燃焼から発生するので固定発生源からも排出されることから、ベンゼンや1,3-ブタジエンが自動車排出ガスのマーカーとして用いられている。

近未来の自動車においては、実際に穀物等から作るエタノールを含むバイオ燃料自動車が、一つの候補に挙げられている[15]。この場合、

その排気管を腐食させる可能性がある事、排気中にアルコールを部分酸化したアルデヒドが増加すること、バイオ燃料が食料生産と競合してしまうことなどの問題点が挙げられている。燃料電池車も有力な候補の一つである。現時点では、燃料電池車の燃料である水素は、主として化石燃料から作られているので、資源の点からはガソリン車、ディーゼル車と比べて有利とならないが、太陽光を用いて水素を生成したり、工場から排出される水素で、従来は廃棄に回されていたものを用いたりすることにより、化石燃料資源の節約となると考えられる。燃料電池車のもう一つの利点は、走行中に排出されるのが水だけと言う点である。このため、自動車がすべて燃料電池車に置き換わると、道路沿道のCO, HC, NO_xなどの大気汚染は軽減されることが期待されるが、その普及にはまだ時間がかかる。

1-2. 1,3-ブタジエンの発生源と健康影響

自動車の排出ガスにも含まれる、1,3-ブタジエン（ケミカルアブストラクト登録番号：106-99-0）は無色の物質で、沸点が-4.4℃と常温でガス状の化合物である[16]。1,3-ブタジエンは、水には難溶(1 g・L⁻¹ at 20 °C) で、エタノールや有機溶媒に良く溶ける。オクタノール／水分配係数は log Pow = 1.99 である。酸化されるとジエポキシブタンなどが生成する。

1,3-ブタジエンは、天然にはほとんど存在しないとされているが、合成ゴムやポリマーの原料として大量に工業的に生産されている[17]。例えば、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンラテックス、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、衝撃吸収ポリスチレンやABS樹脂の原料として用いられている[18]。

日本における 1,3-ブタジエンの環境中への排出量は、固定発生源由来に対して、移動発生源由来の方が多いと推定されている[17]。1999年度は、固定発生源由来の排出量が年間 769 トン（21%）であるのに対し

て、移動発生源由来の排出量は年間 2,883 トン（79%）であり、移動発生源由来の排出量のうち、自動車が年間 2,298 トンと移動発生源の 8 割を占めている。また、走行中の排出量より、エンジンが冷めているときの起動時（コールドスタート時）の排出量の方が多いとされている。

1,3-ブタジエンは、国際がん研究機関（International Agency for Research on Cancer; IARC）による発がん性評価で、グループ 1（ヒト発がん物質）に分類されている[16]。1,3-ブタジエンは、工業的に使用されていたことから、1,3-ブタジエン取扱工場労働者に対する疫学調査が数多く行われている[16, 19-33]。調査結果の概要を表 1-1（その 1 と 2）に示す。

表 1-1 1,3-ブタジエンの発がん性に関する疫学調査結果の概要

（その 1）

研究者 [引用文献]	調査対象	結果の概略
Ward ら[19,20]	364 名、男子工場労働者、米国	曝露群の死亡数（リンパ肉腫、細網肉腫、胃がん）が有意に多い
Divine ら[21]	2,800 名、男性工場労働者、米国	曝露群の死亡数（リンパ球造血系がん）が有意に多い
Tsai ら[22]	614 名、男性工場労働者、米国	曝露群の死亡数（ホジキンリンパ腫や白血病）は、有意でないが相対リスクが 1 以上
McMichel ら[23]	6,678 名、ゴム工場労働者、米国	曝露群の死亡数（リンパ腫やリンパ球造血系がんや白血病）が有意に多い
Meinhardt ら[24]	2,756 名のゴム工場労働者、米国	曝露群の死亡数（リンパがん、リンパ球造血系がん、白血病）の相対リスクが 1 以上
Delzell ら[25]	15,649 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	特定の部署で死亡率（リンパ系がんや白血病）が有意に高い
Macaluso ら[26]	12,412 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	白血病の死亡数が曝露量依存的に有意に増加

表 1-1 1,3-ブタジエンの発がん性に関する疫学調査結果の概要

(その 2)

研究者 [引用文献]	調査対象	結果の概略
Matanoski ら [27]	12,113 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	白血病の死亡数が有意に高い
Sathiakuma ら [28]	勤続 10 年以上の 12,412 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	非ホジキンリンパ腫による死亡数は有意でないが相対リスクが 1 以上
Delzell らと Graff ら [29,30]	13,130 名、あるいは 16,579 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	白血病による死亡数が、曝露量依存的に有意に増加
Sathiakumar ら [31]	17,924 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	特定の部署でリンパ系がんや白血病の死亡率が有意に高い
Delzell ら [32]	ゴム工場労働者、米国とカナダ	非ホジキンリンパ腫やリンパ性腫瘍による死亡率は、ブタジエン非曝露労働者と比較して有意差がない
Cheng ら [33]	17,924 名のゴム工場労働者、米国とカナダ	曝露量と死亡者数の間の回帰係数を算出

これらの結果などから、IARC や、米国環境保護庁などにより、1,3-ブタジエンのヒトに対する発がん性があるという判定が下された。

1,3-ブタジエンは、動物実験でも発がん性が認められている [16,34-36]。このときのブタジエンの代謝物としては、クロトンアルデヒド、アクロレイン、1,2-エポキシ-3-ブテン、1,2,3,4-ジエポキシブタン（光学異性体を含む）、3,4-エポキシ-1,2-ブタンジオールなどが検出されており、これらの酸化生成物が DNA 付加体を生成すると推定されている。代謝経路を図 1-1 に示す。実際に確認されている経路を実線矢印で、推定されている経路を破線矢印で表す。1,3-ブタジエンの 3-ブテナールや 1,2-エポキシ-3-ブテンへの酸化は酸化酵素であるシトクローム P-450 が触媒となっている。この他、エポキシドのアルコールへの酸化にはエポキシド加水分解酵素が触媒となっている。このように、1,3-ブタジエ

ンの健康影響メカニズムは、1,3-ブタジエンが空気中のオゾン等により酸化を受けて生成する化合物が関与していると考えられている。

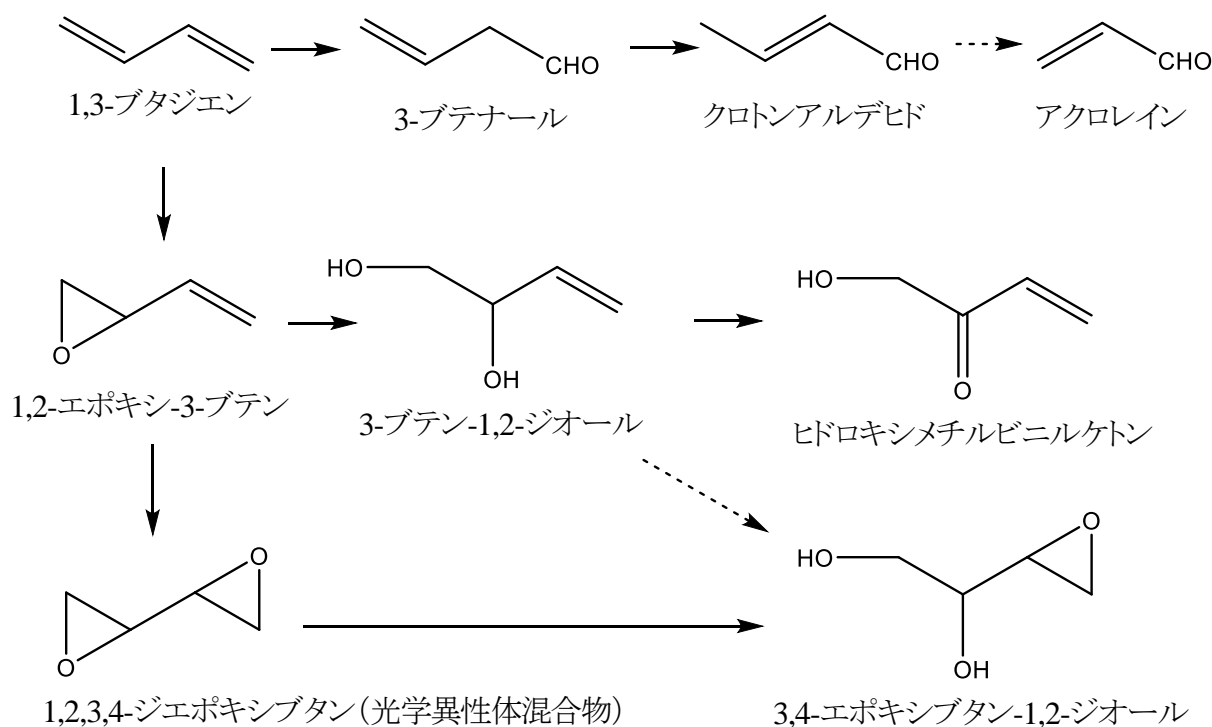


図 1-1 ブタジエンのは乳類体内の代謝経路（実線は確認されている経路、破線は推測経路）（[16]より抜粋）

1,3-ブタジエンのリスク評価は、複数報告されており、評価結果として出されているユニットリスクも、いくつかの異なる値が報告されている[1,17,35,37]。ユニットリスクとは、その物質を単位曝露量（濃度）で一生曝露された場合の、疾病発生率（あるいは死亡率）の増加分のことである。米国環境保護庁の Integrated Risk Information System においては、吸入時のリスクとして白血病の発生率に調整係数 2 を掛けた $3 \times 10^{-5} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$ がユニットリスクとして報告された[35]。これは、 10^{-5} リスク（10万人に1人）のリスクに対応する曝露濃度が $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ であることを示している。WHO では、1,3-ブタジエンのユニットリス

クとして、マウスの吸収と腫瘍発生率から算出された 0.0098 ppm^{-1} ($4.4 \times 10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$)と、ラットの吸収と腫瘍発生率から算出された 0.8 ppm^{-1} , ($3.6 \times 10^{-4} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$), マウスのバイオアッセイから線型マルチステージモデルを用いて外挿した $2.8 \times 10^{-5} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$, マウスのリンパ球性リンパ腫と心臓血管肉腫の発生率から算出した $0.7 \sim 1.7 \times 10^{-5} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$ を併記し、ユニットリスクの決定には至っていないとしている[1]。独立行政法人 産業技術総合研究所と独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の共同研究では、吸入曝露に起因する白血病による死亡に対するユニットリスクとして $5.9 \times 10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3$ を採用した[17]。これに従って 10^{-5} リスク相当濃度を算出すると、 $1.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ となる。一方、道路沿道における空気中の 1,3-ブタジエン濃度がしばしば $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ となる。大気環境基準が設けられたベンゼンの 10^{-5} リスク相当濃度は $1.4 \sim 3.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ と、1,3-ブタジエンの値とほぼ同じであるが、その道路沿道での濃度は高々十数 $\mu \cdot \text{m}^{-3}$ であることを考えると、道路沿道の 1,3-ブタジエンのリスクはベンゼンより大きいと考えられる。

1-3. 1,3-ブタジエンの分析法

このような、自動車排出ガスのマーカーであり、有害性も比較的大きいと考えられている 1,3-ブタジエンの分析方法は、現在までに公定法を含めいくつかの手法が報告されている。

米国 NIOSH メソッド 1024 の 1,3-ブタジエン分析法は、ポンプに接続したチューブに充填した活性炭上に捕集し、ジクロロメタンで抽出後に、ガスクロマトグラフ/水素炎イオン検出器 (GC/FID) によって分離分析する手法である[38]。用いる活性炭チューブは 400 mg と 200 mg の 2 層式で、捕集する空気量は $5 \text{ L} \sim 25 \text{ L}$ 、対応可能なブタジエン濃度は $0.19 \sim 19 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ である。注意点は、試料捕集後のサンプルの保存温度で、標準溶液を添加したサンプルの添加回収率は、添加 1 日後は

95%であり、-4℃で保存すると 21 日後も 98%程度であるが、室温で保存すると 7 日後に 76%、14 日後には 61%に減少すると報告している。

米国 OSHA メソッド 56 は、NIOSH メソッド 1024 に先立って定められた方法で、労働環境中の 1,3-ブタジエン濃度を測定する手法である[39]。この手法では、1 ppm (2.21mg·m⁻³) の 1,3-ブタジエンを 50 mL·min⁻¹ の流量で 1 時間吸引して分析する。1,3-ブタジエンを含む空気は、重合防止剤の 4-tert-butylcatechol を含浸した活性炭吸着剤を充填した捕集チューブに接続したポンプで吸引する。捕集した 1,3-ブタジエンは、二硫化炭素で抽出した後、GC/FID で分離分析する。この溶媒抽出法の問題点は、抽出に 1,000 μL の溶媒を使用し、GC にはそのうちの 0.8 μL しか注入しないので、捕集量と比較して 1,000 分の 1 の感度となることである。また、1,3-ブタジエンを 0.38~0.96 μg 活性炭上に添加したときの回収率は 58.6~69.8%と、抽出時にサンプルの分解が起こっていることが考えられる。1,3-ブタジエンと同様に分子内に反応性の高い二重結合を有するスチレンを活性炭で捕集し、二硫化炭素で溶媒抽出するときも、同様の分解反応が観察された[40]。

日本では、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成 23 年 3 月改訂）が環境省から出された[41]。これによると、1,3-ブタジエンのような VOC は、容器採取—ガスクロマトグラフ質量分析法、あるいは固体吸着—加熱脱着—ガスクロマトグラフ質量分析法、固体吸着—溶媒抽出—ガスクロマトグラフ質量分析法のいずれかで分析することとなっている。このうち、容器採取—ガスクロマトグラフ質量分析法は、ステンレス製の試料採取容器を用いて大気試料を一定流量で採取後、その一定量をキャピラリーカラムに濃縮導入し、GC-MS で分析する方法である。この手法において、「二重結合を持つ物質は容器等で吸着等が起こりやすいことから測定には注意が必要であり、容器の種類や状態によっては測定できないものもある」と測定手法の概要の項に注意書きがある。

固体吸着—加熱脱着—ガスクロマトグラフ質量分析法では、カーボンモレキュラーシープ及びグラファイトカーボンを二層に充てんした捕集管を用いて、必要に応じて除湿しながら大気中の測定対象物質を一定流量で吸引捕集する。捕集管を冷媒により冷却したコールドトラップに接続し、ヘリウムガス等を流しながら加熱し、測定対象物質を脱着してコールドトラップに再濃縮する。このコールドトラップを加熱して、脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入して GC-MS により分離、定量する。前処理装置としてこのような熱脱着法を用いると、捕集した試料の全量を分析装置に導入することが可能となる。ただし、吸着剤からの脱着流量 ($5\sim 20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) とコールドトラップへの吸着時の流量 ($1\sim 5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) が異なること、コールドトラップ脱着流量 ($1\sim 20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) が、カラムへの導入流量 ($1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) と異なることなどのため、実際に GC/MS 装置に導入可能な試料は、全体の数分の一から数十分の一である [42]。また、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルでは、「1,3-ブタジエンは加熱脱着時の熱により分解するおそれがある。この物質を測定する場合は測定条件の変更など、個別の対応が必要となる」と測定手法の概要の項に注意書きがある。

固体吸着—溶媒抽出—ガスクロマトグラフ質量分析法では、カーボンモレキュラーシープを充てんした捕集管に大気試料を除湿しながら通気して、測定対象物質を捕集後、適切な溶媒で抽出し、GC-MS で分析する方法であり、NIOSH メソッド 1024 や OSHA メソッド 56 で示されている手法と同様の方法である。「1,3-ブタジエンは本マニュアルに示す捕集量では破過のおそれがあり、測定する場合には測定条件の変更など、個別の対応が必要となる」との注意書きが、測定手法の概要の項にある。このように、環境省のマニュアルでは、3つの手法が述べられているが、どの手法でも 1,3-ブタジエンの測定には問題点が指摘されている。これは、トルエンのような安定な化合物の分析法とは大きく異なる点である。

1-4. パッシブサンプラー

以上に示した 1,3-ブタジエンの分析法の公定法には、ポンプを用いて捕集を行うアクティブサンプラーを用いた手法が使用されているが、ガス状の 1,3-ブタジエンの捕集法としては、パッシブサンプラーを用いる方法も有用である。パッシブサンプラーは、置いておくだけで、分子拡散を用いてガス状化合物を捕集する手法である。小型、軽量、安価で大量生産ができ、試料の捕集が簡便なため、大気汚染の測定その他、室内汚染や個人曝露などの調査にも使用できる[43-48]。1990年代には、米国の広範囲のオゾン濃度の分布を調べるために数多くのパッシブサンプラーが使用された[49,50]。これにより、単に汚染物質の濃度を測定するだけでなく、空間分布が判り、発生源や大気中での動態、消長を調べることが可能となった。

一般に、パッシブサンプラーによるガス状物質の捕集量は、フィックの拡散の第一法則から、1-1式に従うと考えられる[54]。

$$J = -DA \frac{dc}{dx} \dots (1-1 \text{ 式})$$

ただし、J: 拡散束、拡散表面積を通過する単位時間当たりの物質質量
(g·s⁻¹)

D: 拡散係数 (m²·s⁻¹)

A: 拡散表面積 (m²)

c: 物質の気中濃度 (g·m⁻³)

x: 拡散面からの距離 (m)

この式は、捕集対象空気と、サンプラー内の捕集部周辺の空気に濃度勾配が生じると、捕集部に向けて物質の拡散が起こることを示しており、気中濃度の時間変化が無視できて捕集部周辺の空気中の対象物質

の濃度が 0 と仮定すると、パッシブサンプラーによる捕集量が空气中濃度に比例することを示している。厳密には気中濃度は時間変化し、捕集部周辺の対象物質濃度は 0 ではないが、近似的に 1-2 式に示す比例式が成り立つと考えられる [54]。

$$m = kct \cdot \cdot \cdot (1-2 \text{ 式})$$

ただし、 m : パッシブサンプラーによる捕集量 (g)

k : 比例定数 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

c : 物質の気中濃度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

t : 捕集時間 (s)

この比例定数 k は、サンプリングレート (Sampling rate; SR) と呼ばれる。この SR は、パッシブサンプラーによる捕集量とその時の気中濃度をアクティブサンプラーで同時に測定し、これを繰り返すことにより、経験的に求めることができる。

Martin らは、1,3-ブタジエンを、グラファイトカーボンブラックの Carbopack X を吸着剤として、アクティブサンプラーとパッシブサンプラーの両方で捕集し、熱脱着法によって分析し、比較した [50]。測定期間は、7 日あるいは 14 日とし、アクティブサンプラーの場合、捕集流量は 5 mL と、破過が起こらないような低流量で行った。パッシブサンプラーは 2 種類検討しており、1 つはアクティブチューブにポンプを接続せず、拡散キャップをつけたもの、1 つはバジタイプのサンプラーである。いずれの場合も Martin らは実用に耐えると結論している。

Strandberg らは、2 種類のバジタイプのパッシブサンプラーで 1,3-ブタジエンの捕集を行った [51,52]。捕集剤としては、Carbopack X を使用し、1 日あるいは 1 週間の試料の捕集を行い、捕集速度や環境条件の影響を調査した。ただし、サンプラーによっては、アクティブ法による測定結果と合わない場合もみられ、一度吸着した 1,3-ブタジエンの

脱離ではないかと考察している。Strandberg らは、これらの結果を踏まえて、パッシブサンプラーを用いて環境大気中の 1,3-ブタジエンの分析を行うことは可能と報告している。

1-5. 研究の目的

本研究は、自動車起源の大気汚染物質の動態を解析する手法を確立することを目的として開始した。これには、多地点で同時に試料の捕集が可能なパッシブサンプラーを用いてガス状大気汚染物質を捕集し、高感度に分析するために熱脱着/GC-MS法で分離分析する手法が優れていると考えた。パッシブサンプラーとしては、多孔質テフロンチューブタイプのサンプラーを使用することとした。これは、チューブ内の捕集剤の、熱脱着用捕集チューブへの移しやすさを考慮して決めた。

そこで、これらの背景をもとに、本研究では、自動車起源の 1,3-ブタジエンを簡便に、より正確に分析する手法の開発を行うことを目的とした。捕集時間は、将来 1,3-ブタジエンの健康影響評価に使用できるように、24 時間として設定した。これは、環境中での人の活動のサイクルは 24 時間が最小単位となること、また、曝露評価を行う場合には、通常 24 時間、可能であれば 1 週間や 1 ヶ月の調査機関が基本となることなどを考慮したものである。

これらの目的を達成するために、まず、第二章では、1,3-ブタジエンの捕集剤として優れた吸着剤の検討を行った上で、室内実験結果と道路沿道実験結果について述べ、これらの結果が一致しない原因として考えられるオゾン影響について検討することとした。すなわち、パッシブサンプラーとアクティブサンプラーの同時測定実験を何度も行い、

再現性を検討するとともに、パッシブサンプラー内にオゾンが侵入するかどうか調べることにした。

第三章では、道路沿道で捕集した試料を、熱脱着装置で分析するときに起こるエラーの原因として考えられる、吸着剤に捕集された水分が、加熱脱着装置の配管やコールドトラップで詰まりの対策として、水分の影響を除去するシステムの開発を行うことにした。開発した除湿装置には、除湿装置を雨風から守る風防が必要となったが、この風防が捕集速度に与える影響も検討した。

第四章では、実験結果を総括すると共に、今後の研究の発展の方向性について議論した。

第二章 パッシブサンプラーを用いた

1,3-ブタジエンの分析におけるオゾンの影響

2-1. はじめに

環境中の揮発性有機化合物やHAPsに対する健康影響への関心が高まっている[56-61]。このうち、1,3-ブタジエンは反応性が高い化合物として知られている。これは、分子内に二重結合を2つ持っており、その二重結合の部分が、環境中でオゾンなどの酸化性物質により酸化を受けるためである[62,63]。高濃度では目や呼吸器に刺激があり、低濃度では遺伝毒性を示す[64-67]。

オゾンによる1,3-ブタジエンの酸化は、環境中で起こりうるため、信頼性の高い1,3-ブタジエンの分析を行うためには、オゾンの影響を最小限にする必要がある。酸化を受けやすい大気汚染物質は、他にホルムアルデヒドなどがあり、このような化合物の捕集におけるオゾンの影響を最小限にする方法として、アクティブサンプラーを用いた分析において、オゾンスクラバーが開発されている[68]。これは、粒状ヨウ化カリウムをチューブに充填したものであるが、潮解性があるため、湿度が高い環境や長時間使用できないなどの欠点がある。

パッシブサンプラーは、分子拡散によりガス状物質の捕集を行うことから、電源が不要であり、環境モニタリングに有用と考えられている[69,70]。しかし、1,3-ブタジエンのようなオゾンによる反応を受けやすい化合物に対する使用可能性については明らかでない。

本研究では、パッシブサンプラーを用いた1,3-ブタジエンの分析法の開発の一環として、チャンバー内でアクティブサンプラーとパッシブサンプラーの比較実験を行った。この結果から、パッシブサンプラーの捕集速度を求め、これをもとに、道路沿道においてアクティブサンプラ

ーとパッシブサンプラーの比較実験を行った。これらの結果から、1,3-ブタジエン分析時における両サンプラーのオゾンに対する反応性の違いを見い出したので、以下報告する。

2-2. 実験

2-2-1 試薬

1,3-ブタジエンの標準液(溶媒トルエン:40 wt%)、ヨウ化カリウム、インジゴカルミンは特級試薬(和光純薬工業、大阪)を使用した。

2-2-2 サンプラー

本研究では2種類のパッシブサンプラーを検討した。主として検討したのは、粒状活性炭を多孔質PTFE (Polytetrafluoroethylene) チューブに充填したパッシブガスチューブ(柴田科学株式会社製)で、その特徴を表2-1に示す。また、その構造を図2-1に示す。もう1つは、粒状カーボンビーズを多孔質ポリエチレン・チューブに充填したVOC-TD サンプラー(シグマアルドリッチジャパン、東京)であった。吸着剤としてcarboxen 1000(60~80メッシュ、シグマアルドリッチ社製)を用いたサンプラーは、市販の上記2種のサンプラーをもとに自作した。この場合、パッシブガスチューブあるいはVOC-TD サンプラーの中身を取り出し、carboxen 1000を詰め替えて使用した。このcarboxen 1000は、カーボンモレキュラーシーブの1種であり、単位重量あたりの表面積は $1,200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ である。これは、グラファイトカーボンブラックの1つであるcarbotrapやcarbopackの $5 \sim 240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と比べて、大きな値である。また、活性炭の表面積 $800 \sim 1,400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と同等の値であり、carboxen 1000は吸着剤の中で比表面積が大きい方である。

表2-1 パッシブガスチューブの特徴

吸着剤	椰子殻活性炭（約20～40メッシュ）、200 mg
寸法	外径7 mm, 内径6 mm, 長さ55 mm
重量	約2.0 g

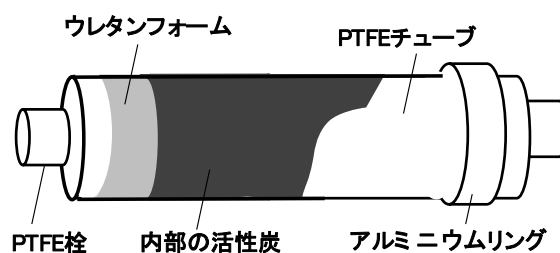


図2-1 用いたパッシブサンプラー(パッシブガスチューブ)の構造

1,3-ブタジエン捕集用アクティブサンプラーは、250 mgのcarboxen 1000をガラス管（直径4 mm、長さ90 mm）に充填したものを、ミニポンプに接続して用いた。

アクティブサンプラーの捕集流量は、 $0.25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ または $0.15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。通常、VOCsの捕集において、活性炭チューブを用いて行う場合は $0.2\sim 0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 程度の速度で吸引するが、今回、carboxen 1000を用いた場合、活性炭に比べて目が細かすぎて、大きな背圧がかかり、ポンプが稼働しないことがあった。そこで、その場合は流量を若干下げて $0.15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ で行い、さらにcarboxen 1000の量を調節することにより実験を行った。

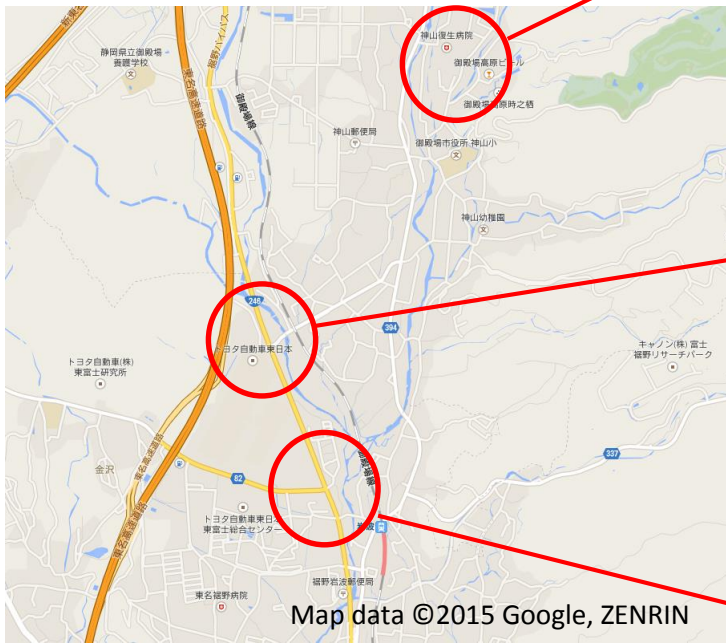
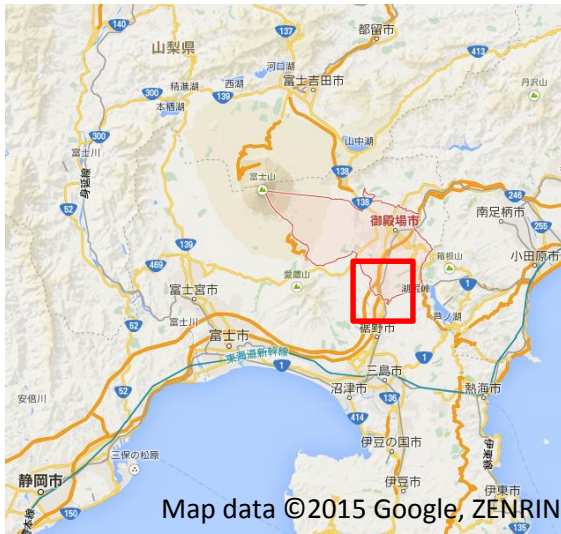
2-2-3. 試料の捕集方法

パッシブサンプラーによる試料の捕集は、パッシブサンプラーを環境中に曝露させる方法で行った。捕集時に、捕集時間をデータシートに記載した。

室内実験は、容積約 23 m^3 の室内で1,3-ブタジエン（トルエン溶液）

を100 μ Lシャーレに取り、揮散させ、室内の空気を扇風機で良くかき混ぜた後、パッシブサンプラーで24時間捕集することで行った。

道路沿道試料は、静岡県御殿場市で、2010年10月から2011年10月の間に1回24時間捕集した。捕集場所を図2-3に示す。御殿場市（緯度35.190 N、経度138.560 E）は冬寒く少雨（1月の平均気温2.5°C、降水量102.7 mm; 1981~2010年の平均）で、夏は温かく雨が比較的多い（8月の平均気温23.7°C、降水量304.3 mm; 1981~2010年の平均）、日本の太平洋側気候（年平均気温は12.8°C; 1981~2010年の平均）であり、人口88,896人（2012年6月）の日本の典型的な地方小都市で、避暑地でもある。本研究では、御殿場市でもかなり交通量の多い（1時間につき>200台の車両）幹線道路沿道で1,3-ブタジエン濃度を計測した。



③ 御殿場高原ビール前



① 関東自動車駐車場



② 矢崎工業交差点

図2-2 御殿場市における試料の捕集場所

2-2-4. 分析方法

捕集した1,3-ブタジエンの分析における、試料の前処理は、熱脱着装置（Turbomatrix 650ATD、パーキンエルマー、マサチューセッツ）を用いた手法で行った[41,42]。図2-3に、用いた装置を示す。

まず1,3-ブタジエンを捕集したパッシブサンプラーを熱脱着分析用のガラスチューブに移し変えた。このガラスチューブは、長さ89 mm、直径4.5 mmであった。その後、ガラスチューブに15分間、20 mL \cdot min⁻¹の流量でヘリウムガスを流し、その後、チューブの温度を280℃まで上昇させて、ガラスチューブのcarboxen 1000に吸着している1,3-ブタジエンを脱着させた。この1,3-ブタジエンは、5℃に保った熱脱着装置の二次捕集管（コールドトラップ）へ、再吸着させた。コールドトラップは、「Air Toxics」（シグマアルドリッチジャパン、東京）を用いた。コールドトラップからの1,3-ブタジエンの脱着は、コールドトラップを40℃から4分で350℃まで加熱し、350℃で30分間保つプログラムで行った。これにより脱着した1,3-ブタジエンをGC/MSカラムに導入し分析した。ガラスチューブの脱着温度とコールドトラップの脱着温度は、標準物質を用いた実験により決定した。

GC/MS装置は、6890GC装置に5975C質量分析装置を接続したもの（アジレント、サンタクララ）を用いた。GCカラムは、5%-フェニル-95%メチルポリシロキサンカラム（DB-5、長さは60 m、内径は0.32 mm、膜厚は0.25 μ m、アジレント、サンタクララ）を使用した。図2-4に、用いたGC-MS装置を示す。

GCのカラム・オーブンは、はじめ35℃で、その後9分間で35℃から80℃へ5℃ \cdot min⁻¹で昇温させ、80℃に到達した時点で2分間保持した後、250℃へ8.5分程度かけて昇温（20℃ \cdot min⁻¹）した。さらに250℃で10.5分間保持してカラムの中を洗浄した。移動相はヘリウムガスで、1.0 mL \cdot min⁻¹で使用した。

質量スペクトルは、対象化合物を、イオン化電圧70 eVとしたEIモー

ドでイオン化し、 $m/z = 29 \sim 250$ の範囲をスキャンして得た。MSD計算ソフトとしてChemStation（Agilent社製）を、データ収集とデータ処理用に用いた。



図2-3 用いた熱脱着装置（TurboMatrix ATD）



図2-4 用いたGC-MS装置（GC6890-MSD5975C）

2-2-5. オゾン測定用パッシブサンプラー

オゾン測定用パッシブサンプラーは、インジゴカルミンを捕集試薬として用いた[72]。オゾンはインジゴカルミンと急速に反応し、このとき、インジゴカルミンは酸化されて、色が白から黄色へ変色する。この変化を分光光度計で検出、定量することにより、オゾンをパッシブサンプラーで捕集しうるかどうか、すなわち、オゾンがパッシブサンプラーの多孔質PTFE膜を透過しうるかどうかを確認した。パッシブサンプラーは、1,3-ブタジエン捕集用に使用した柴田科学製のパッシブガスチューブとSupelco製のVOC-TD サンプラーの2種類を用い、中の捕集剤を取り出して、インジゴカルミンを含浸したシリカゲルを充填することで作成した。

インジゴカルミン充填パッシブサンプラーを用いたオゾンの捕集実験は、実験室のチャンバー内にオゾン発生器でオゾンを発生させ、このチャンバー内にパッシブサンプラーを設置することによって行った。試料の捕集の後、内部のインジゴカルミンは蒸留水で抽出し、分光光度計(V630、ジャスコ、日本)で定量した。また、チャンバー内のオゾン濃度は、インジゴカルミンを含浸したシリカゲルを充填したチューブをミニポンプと接続したアクティブサンプラーを用いて測定した。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 捕集剤である活性炭とcarboxen 1000の性能

まず、活性炭とcarboxen 1000とで、1,3-ブタジエンの捕集量の差の検討を行った。結果を図2-5に示す。この実験では、誤差も大きいですが、carboxen 1000の方が約2.8倍の捕集量が認められた。この理由としては、活性炭に対する1,3-ブタジエンの親和性や、活性炭に含まれる不純物による1,3-ブタジエンの分解などが考えられる。活性炭は天然由来の

物質であり、金属などの不純物が含まれている。一方、carboxen 1000は石油から作られるため、このような不純物が含まれていない。

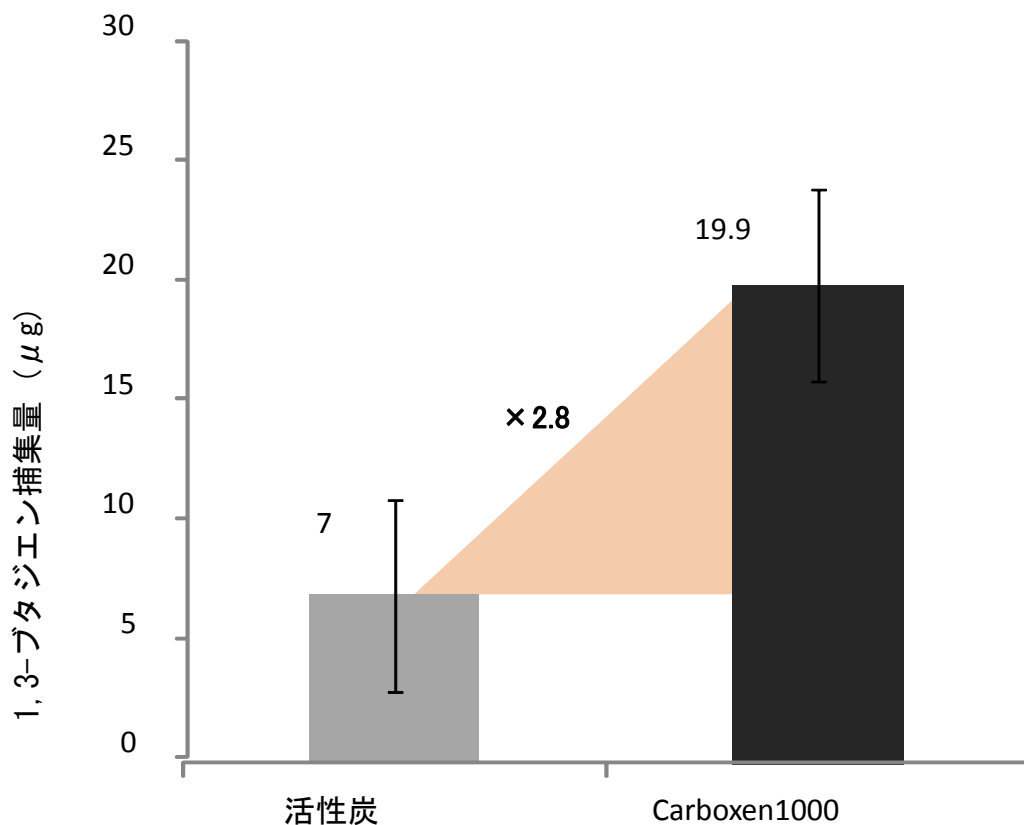


図2-5 パッシブサンプラーの吸着剤として活性炭とcarboxen1000を用いた場合の、1,3-ブタジエンの捕集量の比較

道路沿道において、2種類の吸着剤を用いたパッシブサンプラーによる1,3-ブタジエンの捕集量の比較を行った。捕集場所は、図2-2に示す①関東自動車駐車場（国道246号沿い）、②矢崎工業前交差点（国道246号沿い）、③御殿場高原ビール前（国道394号沿い）であった。このときの1,3-ブタジエンの捕集量を表2-2に示す。これらの結果から、捕集量はcarboxen 1000の方が多く見えるが、ばらつきが大きいため、捕集量の比較を t 検定で行うと、carboxen 1000と椰子柄活性炭による1,3-ブタジエンの捕集量では、有意水準5%で有意差はなかった。有意差

が出なかった原因の一つとしては、捕集した試料を熱脱着法で分析するときに、エラーが出て分析が止まることが挙げられた。エラーの原因としては、水分がコールドトラップ等に入ってしまったことなどが考えられた。捕集した試料数は、①では n=5 で、②と③では n=4 であったが、この分析時の熱脱着装置のエラーが原因で、表に示すようにデータが得られた試料数が①ではn=3及び4、②ではn=3及び2、③ではn=2及び2となった。エラーとなり、分析できなかった試料は再分析出来なかった。また、エラーが出なかった場合でも、分析結果に影響が出た可能性が考えられた。

表2-2 吸着剤として carboxen1000 と活性炭を用いて道路沿道で 1,3-ブタジエンを捕集したときの捕集量の比較

① 関東自動車駐車場（国道246号沿い）

	捕集量	±標準偏差
活性炭 (n=3)	2.4	±0.97
carboxen1000 (n=4)	3.1	±1.0
活性炭／carboxen1000	1.3	

活性炭による捕集量と、carboxen 1000による捕集量は有意水準5%で有意差なし (t検定)

② 矢崎工業交差点（国道246号沿い）

	捕集量	±標準偏差
活性炭 (n=3)	3.3	±1.7
carboxen1000 (n=2)	4.3	±1.5
活性炭／carboxen1000	1.3	

活性炭による捕集量と、carboxen 1000による捕集量は有意水準5%で有意差なし (t検定)

③ 御殿場高原ビール園前（国道394号沿い）

	捕集量	±標準偏差
活性炭 (n=2)	0.40	±0.16
carboxen1000 (n=2)	0.80	±0.20
活性炭／carboxen1000	2.0	

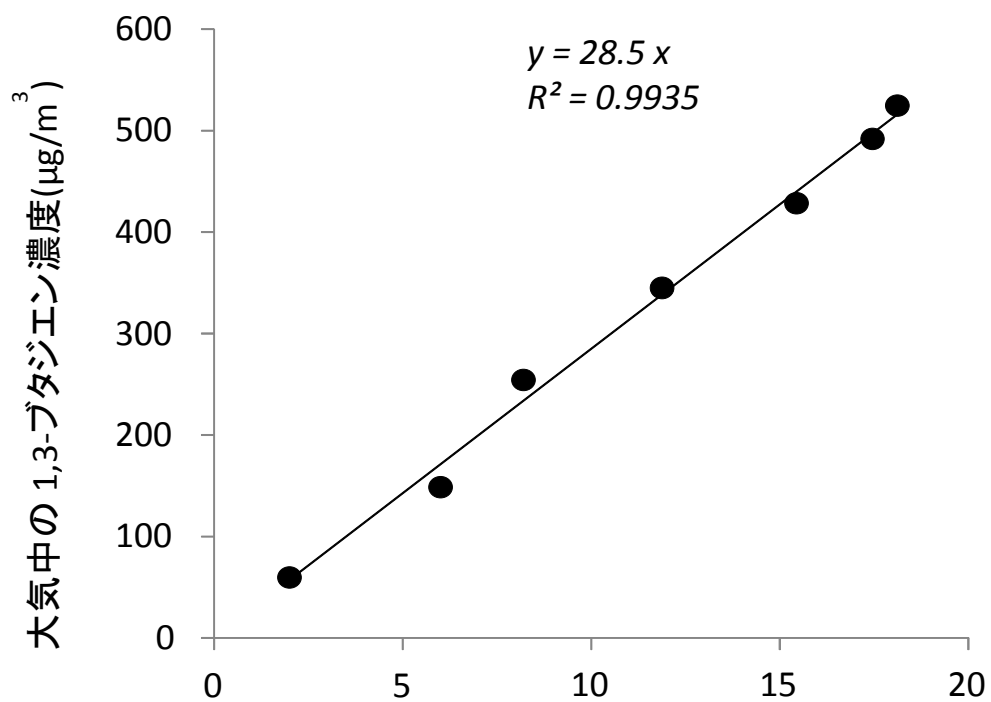
活性炭による捕集量と、carboxen 1000による捕集量は有意水準5%で有意差なし (t検定)

更に、喫煙者の自宅や会社喫煙室でも測定を実施した。これは、予備実験として試料数n=1で行った。この結果、喫煙者の自宅では、活性炭による捕集量0.24 μg に対して、carboxene 1000による捕集量が1.5 μg となり、また、会社の喫煙室では、活性炭による捕集量1.7 μg に対して、carboxene 1000による捕集量は15 μg となった。タバコの煙にも1,3-ブタジエンが含まれていることは以前から報告されているが、道路沿道と同程度のレベルであった。このように、活性炭に比べ、carboxene 1000の捕集量が多いと考えられたこと、一般に活性炭に比べて不純物が少ないcarboxene 1000の方が水分の影響が少ないことが知られているので、以降の実験では、椰子柄活性炭ではなく、carboxen 1000を用いて実験を実施した。

2-3-2. パッシブサンプラーによる捕集量から空气中濃度への換算

1,3-ブタジエン標準試薬をシャーレに入れ、密閉した室内空間で、1,3-ブタジエンを加熱気化し、扇風機で部屋の空気をかき混ぜた。この室内空間でアクティブサンプラーとパッシブサンプラーを用いて1,3-ブタジエンを同時に24時間捕集し、分析を行った。標準試薬はトルエン溶液として、濃度を変えて調製し、その100 μL あるいは200 μL をシャーレに入れて、加熱して気化させた。この室内空間には1,3-ブタジエンと反応するオゾン等はほとんど存在しなかった。

このときの、パッシブサンプラーで24時間捕集された1,3-ブタジエンの量と空气中濃度の関係を図2-6に示す。この、パッシブサンプラーにより捕集された1,3-ブタジエンの量と空气中の濃度の間には、有意な線形の相関が認められた。



パッシブサンプラーで捕集された 1,3-ブタジエン量(μg)

図2-6 アクティブサンプラーを用いて測定した1,3-ブタジエンの空气中濃度とパッシブサンプラーを用いて捕集した1,3-ブタジエンの捕集量の関係。ただし、捕集時間は24時間とした。



図 2-7 室内でのアクティブサンプラーとパッシブサンプラーによる 1,3-ブタジエン同時捕集実験の概略

1,3-ブタジエンの空気中の濃度とパッシブサンプラーによる捕集量との関係式は、1-4節で示したように、

$$m = SR \cdot c \cdot t \quad \dots (2-1式)$$

ただし、 m : パッシブサンプラーによる 1,3-ブタジエン捕集量 (μg)

SR : サンプルングレート ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

c : 1,3-ブタジエンの気中濃度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

t : 捕集時間 (s)

となる。

図 2-6 の回帰式を、1-2式に当てはめ、捕集時間を 24 時間として固定すると、1,3-ブタジエンの捕集量を空気中の濃度に換算する式は、

$$c (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = (28.5 \pm 0.5) \times m (\mu\text{g}) \quad (2-2\text{式})$$

ただし、 m : パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエン捕集量 (μg)

c : 1,3-ブタジエンの気中濃度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

となった。

2-1式と2-2式を比較すると、24時間平均サンプリングレート SR_{24h} は、

$$\frac{1}{SR_{24h}} = 28.5$$

となり、28.5の逆数が0.035であることから、

$$SR_{24h} = 0.035 \quad (24\text{時間の平均 ; } \text{m}^3\cdot\text{hr}^{-1})$$

となる。これを1分間あたりのサンプリングレートにすると、 SR_{24h} を1,440で除して、 $24.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ と計算された。容積の単位をmLにすると、パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエンのサンプリングレートは、 $24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 程度となる。この値は、ベンゼン ($56 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) やトルエン ($48 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)、アセトン ($41 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) より低い値であった。

なお、Strandbergらは、2種類のパッシブサンプラー（バッジ型のSKC-Ultra（SKC社）及び円筒形のRADIELLO（Maugeri社））で1,3-ブタジエンとベンゼンのサンプリングレートを比較している[52]。例えば、円筒形のRADIELLOサンプラーで、捕集剤をCarbopack X(350 mg)とした場合、ベンゼンのサンプリングレートは24時間捕集で $31 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、1,3-ブタジエンのサンプリングレートは $21.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ と、ベンゼンに比べてブタジエンのサンプリングレートの方が小さいと報告しており、この結果は我々の結果と一致している。

2-3-3. 道路沿道における1,3-ブタジエン濃度の測定結果

図2-8に、室内及び、道路沿道大気中で行った、アクティブサンプラーとパッシブサンプラーの1,3-ブタジエンの同時捕集結果を示す。ここでは、空気中の濃度に換算せずに、それぞれのサンプラーによる1,3-ブタジエンの捕集量を比較した。

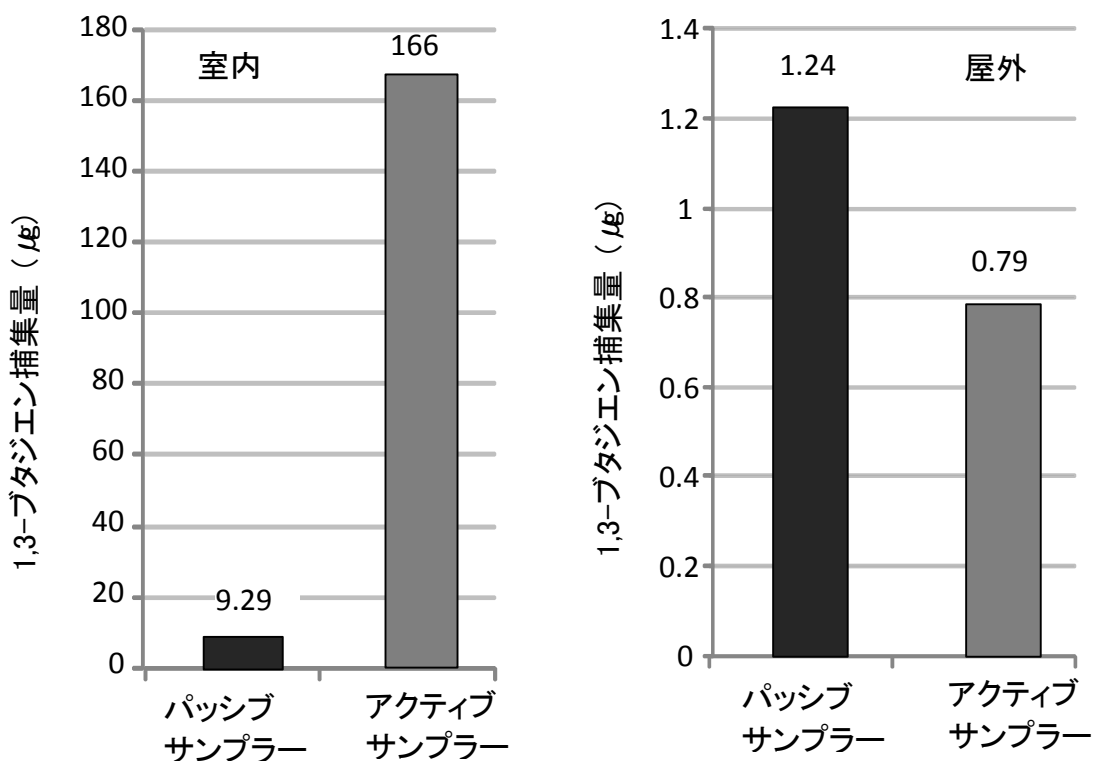


図2-8 室内と道路沿道におけるパッシブサンプラーとアクティブサンプラーによる1,3-ブタジエン捕集量の比較

アクティブサンプラーとパッシブサンプラーでは、捕集速度が異なっている。室内実験結果（図2-8の左側）で、アクティブサンプラーに

よる捕集量が多いのは、ポンプの吸引速度が、パッシブサンプラーの捕集速度に比べて大きいからである。しかし、屋外では、捕集量が大きく減少した。これは、アクティブサンプラーで捕集した1,3-ブタジエンが、分解あるいは揮散等により失われていることを示唆している。

この原因の一つとして、1,3-ブタジエンはオゾンと反応することが知られているので、オゾンの影響が考えられた。そこで、アクティブサンプラーでの捕集時に、オゾンスクラバーをつけたサンプルを追加して、道路沿道での計測を、9月から10月に3回、同じ場所で試料の捕集を行い、その結果を比較した。いずれの場合も、アクティブサンプラーは、オゾンスクラバー有と無でそれぞれ $n=1$ 、パッシブサンプラーは $n=2$ で測定を行った。パッシブサンプラーを用いた測定の場合、2-2式を用いて、空气中濃度に換算した。それぞれのサンプル数は少ないが、道路実験での捕集実験を3回繰り返し、一貫性のある結果が得られるかどうか確認した。この結果を図2-9に示す。

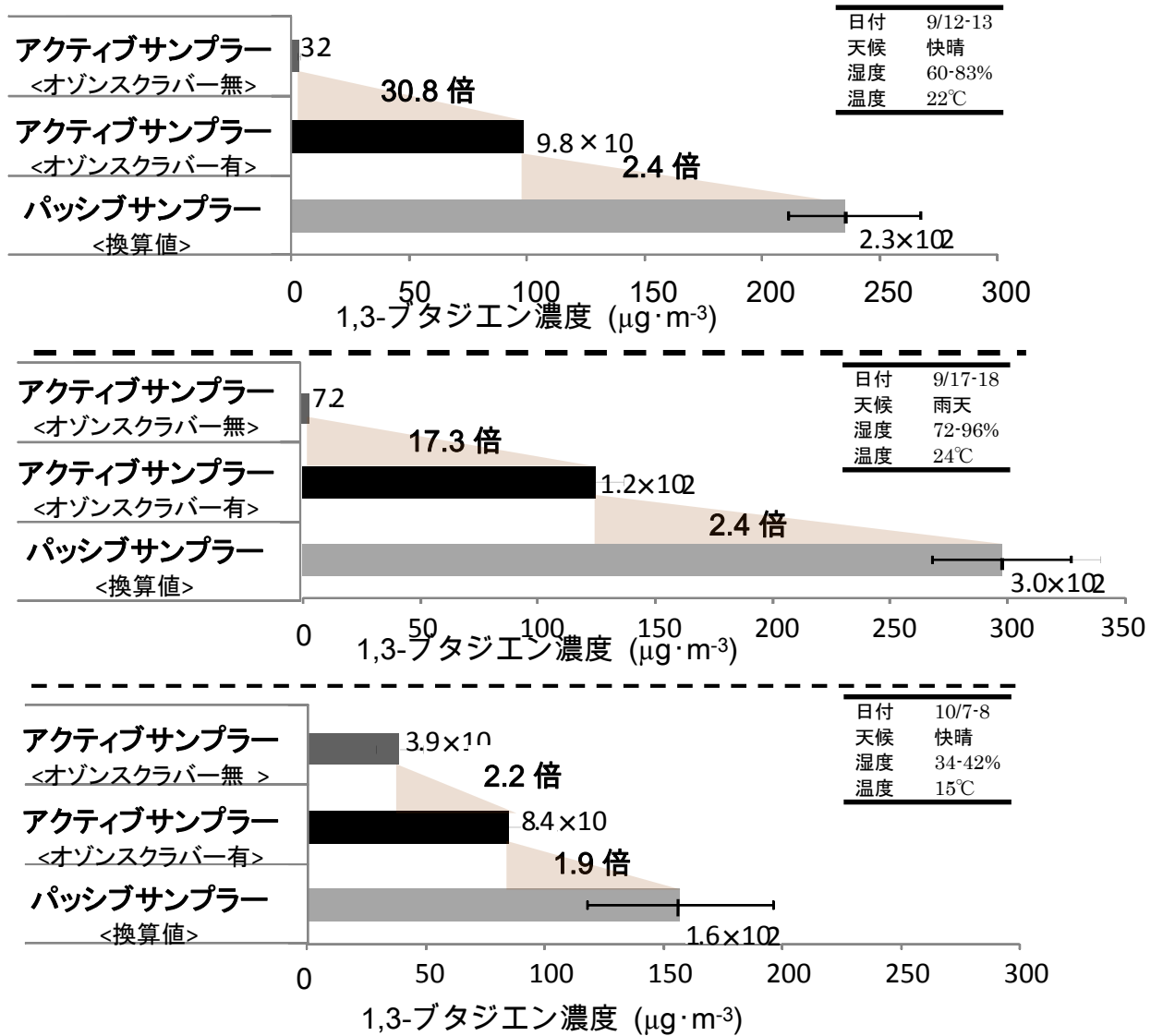


図2-9 道路沿道における、アクティブサンプラー（オゾンスクラバー無・有）とパッシブサンプラーで測定した1,3-ブタジエン濃度測定結果

9/12-13に行った道路沿道における1,3-ブタジエンのアクティブサンプラーとパッシブサンプラーで測定した濃度は、オゾンスクラバーを用いないアクティブサンプラーで測定した場合の濃度が3.2 μg·m⁻³であったのに比べ、オゾンスクラバーをアクティブサンプラーにつけると98 μg·m⁻³と、約30倍の値となり、さらにパッシブサンプラーを用いた場合には230 μg·m⁻³と、アクティブサンプラーを使った場合の2.4倍

の値となった。9/17-18に行った結果では、9-12/13に行った場合とほぼ同様の結果が得られており、オゾンスクラバーを用いない場合の1,3-ブタジエンの濃度が $7.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であるのに比べ、オゾンスクラバーをつけると $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ と約17倍の値となり、さらにパッシブサンプラーを用いた場合には $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ と、アクティブサンプラーを使った場合の2.4倍の値となった。

10/7-8に行った結果では、オゾンスクラバーを用いずにアクティブサンプラーで捕集した場合、1,3-ブタジエンの濃度は $39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、それは9/12-13の結果 ($3.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) より、かなり大きい値であった。一方、オゾンスクラバーを用いた場合の1,3-ブタジエンの測定値は $84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ と、オゾンスクラバー無しの場合よりは大きい値であるが、オゾンスクラバー無しの場合と比較して2.2倍となり、オゾン等による分解量が少なかったことが示唆された。このときの温度は平均 15°C と、9月の測定時と比べて低いことなどからオゾン濃度も低かったことが推測された。

アクティブサンプラーを使用し、オゾンスクラバーをつけた場合とつけない場合の結果を比較することにより、1,3-ブタジエンの濃度測定値は、オゾンの影響を大きく受ける事が判った。この結果は、Calogirouら及びChristensenらによるオゾンスクラバーがないと、テルペン類の分析値が低くなるという報告と一致している[73,74]。しかし、一方、Martinらは、Carbopack Xを捕集剤として、オゾンスクラバーとして二酸化マンガンを使い、オゾンを発生させた室内実験の場合、1,3-ブタジエンの捕集量へのオゾンスクラバーの効果はほとんど無いと報告している[51]。このMartinらの報告は、サンプルホルダーとオゾンが反応している可能性がある結論しているが、本研究とは捕集剤も異なり、また、試料の捕集場所の他の化学物質濃度が不明であるため単純には比較できないと考えた。特に、本研究結果は、道路沿道で得られたものであり、他のオキシダントが関与している可能性も考えられた。

2-3-4. オゾンのパッシブサンプラー吸着層への侵入可能性に関する検討

前節で、道路沿道で行った調査において、オゾンスクラバーを接続したアクティブサンプラーで測定した1,3-ブタジエン濃度に比べて、パッシブサンプラーで測定した濃度の方が高いことを報告した。そのメカニズムとして、次の3つの仮説を考えた。

1. パッシブサンプラーの多孔質PTFE膜内で、オゾンの分解あるいは吸着等が起きた。
2. オゾンスクラバーがオゾンと完全に反応せず、アクティブサンプラーのガラスチューブ内に侵入し、carboxen 1000の表面に吸着した1,3-ブタジエンが、オゾンと反応した。
3. パッシブサンプラーの多孔質PTFE膜を透過して吸着層に侵入したオゾンはcarboxen 1000等の吸着剤に到達した時点で直ぐに分解し、捕集した1,3-ブタジエンを分解するに至らなかった。

そこでまず、第1の仮説について検討した。多孔質PTFE膜内で、オゾンの分解あるいは吸着等が起きたかどうかは、carboxen 1000の代わりにインジゴカルミンを充填したパッシブサンプラーを用いて検証した。実験方法は2-2-5節に示した方法で行った。すなわち、チャンバー内にオゾン発生器で発生させたオゾンを導入し、そのチャンバー内にパッシブサンプラーを入れて、パッシブサンプラーの多孔質PTFE膜を透過して吸着層内に侵入したオゾン量を計測した。

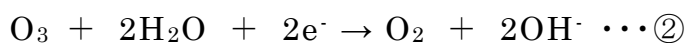
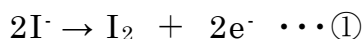
このときの、各サンプラー内で測定されたオゾン濃度を図2-10に示す。アクティブサンプラーで求めたチャンバー内の平均オゾン濃度は0.19 ppmvであった。一方、柴田科学製のパッシブガスチューブで捕集されたオゾンは、4.8 μ Lと計算された。このオゾンのSRを、2-3-2節の2-1式から計算すると、次のようになる。オゾンの濃度として0.19 ppmv、

すなわち $190 \mu\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$ 、捕集量として $4.8 \mu\text{L}$ 、捕集時間として1,440分(24時間)を代入すると、SRは $17 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ となり、単位を換算($1\text{m}^3=10^6 \text{ mL}$)すると、 $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ となる。一方、1,3-ブタジエンのSRは $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ であったことから、両者の拡散層での移動速度はそれほど変わらない結果となった。シグマアルドリッチ製のサンプラーではオゾンのSRは若干小さく、 $11 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ であった。これらの結果は、オゾンがパッシブサンプラーのテフロンチューブの多孔質PTFE膜を透過したことを示した。すなわち、第1の仮説は棄却された。

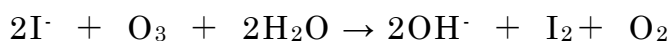
表2-3 インジゴカルミン含浸シリカゲルを捕集剤として用いたパッシブサンプラーで捕集したオゾン量の比較

	柴田科学製	シグマアルドリッチ製
24時間のオゾン捕集量	9.7 μg	6.2 μg
SR _{24h}	17 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	11 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

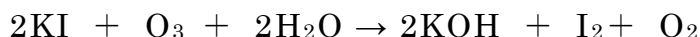
次に、メカニズムとして考えた第2の仮説について検討した。オゾンスクラバー内部のヨウ化カリウムが、完全にオゾンを分解していないのではないかという仮説である。オゾンスクラバー内のヨウ化カリウムは、以下のような反応でオゾンと反応し、オゾンの消去を行う。



①+②で e^- を消去すると



両辺に2個の K^+ を加えると



これらの式は、オゾンスクラバーが性能を発揮するためには、水分が必要であることを示している。すなわち、道路沿道での捕集実験では、

オゾンスクラバーが十分な性能を発揮していない可能性もあると考えた。

インジゴカルミンを用いたオゾンの捕集実験を行う前に、パッシブサンプラーにヨウ化カリウムを充填してオゾン濃度を測定することを試みた。しかし、この実験からは、用いたヨウ化カリウムはオゾンとほとんど反応しないことが判った。この原因として、パッシブサンプラーに充填したヨウ化カリウムが乾燥していたことが考えられた。これらの事から、オゾンスクラバーが環境条件により十分に働かない場合もあると考えた。

これらのことから、第2の仮説を棄却するには至らなかった。

次にメカニズムとして考えた第3の仮説について考察した。

この仮説は、図2-10に示すように、パッシブサンプラーの拡散層を透過し、吸着剤の表面に到達したオゾンが、吸着剤であるcarboxen 1000の表面で分解されているという考えである。オゾンは炭素系の吸着剤とは速やかに反応、分解されることから、この仮説も有力である。一方、アクティブサンプラーの場合には、空気を強制的に吸引していることから、オゾンが捕集チューブの内部に入りやすいと考えられ、より多くオゾンによる1,3-ブタジエンの分解が起きていると考えた。すなわち、パッシブサンプラーでも、アクティブサンプラーでも、1,3-ブタジエンは、分子拡散や吸着剤表面で吸脱着を繰り返してサンプルチューブの内部に入っていく。オゾンは始めに接触した表面の吸着剤あるいは1,3-ブタジエンと反応して消失するので、パッシブサンプラーの方は、チューブ内部の1,3-ブタジエンは残る。一方、アクティブサンプラーの方は、気流に乗ってチューブ内部にオゾンが入り込み、内部の1,3-ブタジエンの一部も分解するというメカニズムである。

どのメカニズムが主要なメカニズムかは、現時点では不明であるが、

第2、第3の仮説は有力な仮説と考えられる。

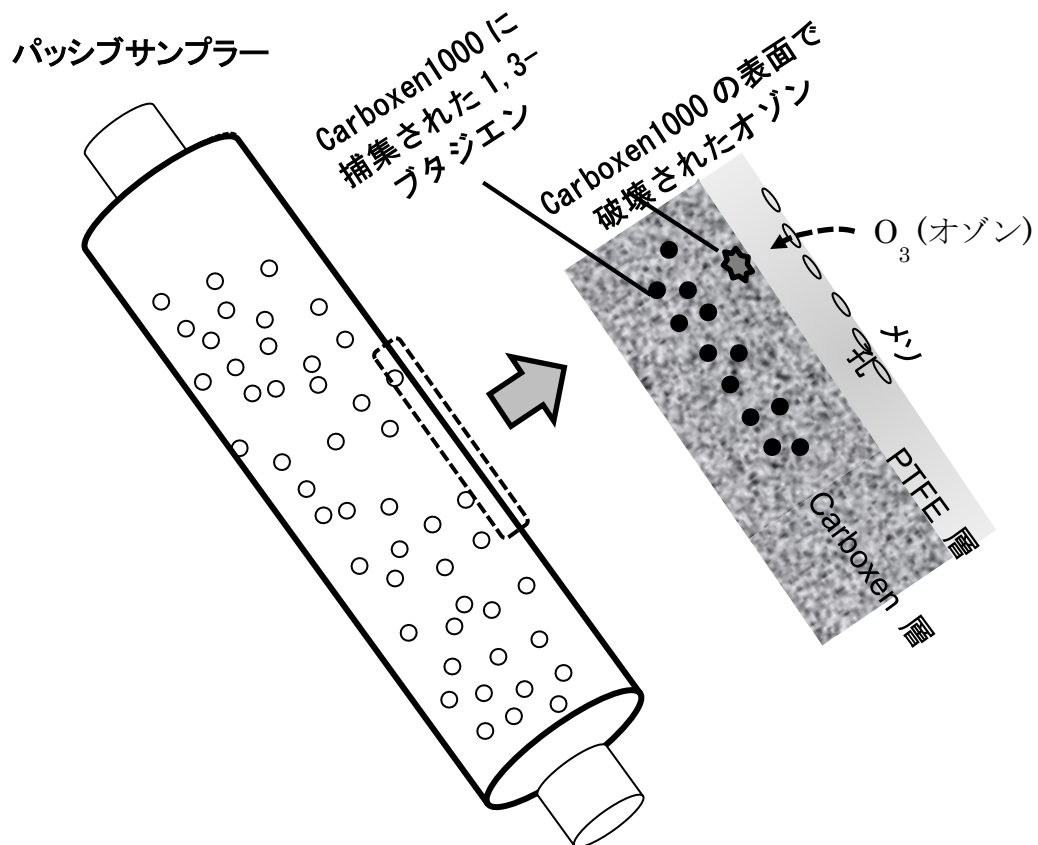


図2-10 パッシブサンプラー内でのオゾンの分解に関する推定メカニズムー PTFE層を通ったオゾンが、捕集剤表面で分解し、内部まで侵入しないという仮説

2-4. 本章のまとめ

本章では、大気中の1,3-ブタジエン濃度をより簡便に測定するために、carboxen 1000を吸着剤とするパッシブサンプラーで捕集し、この1,3-ブタジエンを捕集した吸着剤を加熱脱着装置用のチューブに移し、熱脱着-GC/MSで分析する手法を開発した。開発した手法を、1,3-ブタジエンを揮散させた室内で、アクティブサンプラーと同時に捕集し、分析することにより、パッシブサンプラーによる捕集量と空气中濃度との関係式を導出した。さらに、道路沿道で従来法であるアクティブサンプラーを用いる方法と比較したところ、パッシブサンプラーの捕集量から算出される1,3-ブタジエン濃度が、アクティブサンプラーで測定した濃度より高濃度を示すことを認めた。この原因として、パッシブサンプラーの拡散層でオゾンが分解・吸着され、吸着剤までオゾンが到達しないという仮説を立てて、インジゴカルミンを反応試薬として用い、オゾンを発生させたチャンバー内で実験を行った。この結果、パッシブサンプラーの拡散層ではオゾンは分解・吸着されないことが判った。これらの結果と、carboxen 1000の表面ではオゾンが分解されるという知見から、パッシブサンプラーの中に侵入したオゾンが吸着剤の表面で分解され、吸着剤の中まで入り込まないこと、一方、アクティブサンプラーでは、空気を強制的に吸引していることから、オゾンがサンプルチューブの内部に入りやすいと考えられ、より多くオゾンによる1,3-ブタジエンの分解が起きていると考えた。オゾンスクラバーが十分に機能していない可能性も同様に考えられた。

第3章 パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエンの捕集に対する水分の影響の低減方法

3-1. はじめに

道路沿道で1,3-ブタジエン濃度を測定する場合に、アクティブサンプラーで捕集を行った場合よりも、パッシブサンプラーを用いて捕集した場合の方が濃度が高く、その原因としてオゾンなどの酸化性物質による影響を受け難いことが関与している可能性を前章で報告した。パッシブサンプラーはこれまでも室内外の汚染物質濃度、汚染物質の空間分布や個人曝露の調査に用いられている[46,75-77]。しかし、一方でパッシブサンプラーは、温度変化や、相対湿気や風速のような環境状況に影響を受けやすいことが知られている[78-86]。

パッシブサンプラーによるガス状物質の捕集量に対する、環境条件の影響については、次のような報告がある。まず、温度の影響は、理論的に、ガス状物質の拡散速度の式から、捕集量が絶対温度の平方根の逆数に比例することが報告されている[78,79]。このため、室温付近で温度が30℃変化しても、捕集量は5.1%しか変化せず、これは捕集量のばらつきより小さいため、その影響は小さいと考えられた。一方、風速の影響は大きく、Leeらによると、バジタイプのパッシブサンプラーでは、風速が早くなる程SRが大きくなると報告された[80]。この報告では、湿度の影響も同時に調べており、湿度が高くなると、SRの増加量が多くなると結論している。

パッシブサンプラーによるガス状物質の捕集量に対する湿度の影響は、懸念される環境要因の1つである[81,82]。日本の太平洋側では、夏は暑くて非常に湿気があり、冬は結露や霜が発生する。もちろん日本に限らず、このような高温多湿の気候で、炭素系吸着剤を充填したパッシブサンプラーを用いた場合、水分を吸着することが考えられる。吸着剤の表面が水分で覆われてしまうと、目的物質の捕集が妨害される。これ

までも活性炭を使用したパッシブサンプラーで、試料を捕集した後、抽出時に多くの水分が溶出することを常に見験しており、吸着剤への水分の吸着は、問題となる可能性が高い。2-3-1節でも述べたが、熱脱着装置を使用して分析する場合には、吸着剤への水分の吸着は、熱脱着装置で一旦気化し、配管やトラップで液化するとガスの流れが止まるといったエラーの原因となる。

1,3-ブタジエンは反応性が大きいので、安定なVOCsの場合と比較して、パッシブサンプラーによる試料の捕集時に受ける湿度の影響の度合いも異なると考えられる。例えば、水分中に溶けている酸化性物質は1,3-ブタジエンの捕集率を低下させることが推測できる。また、吸着剤の表面が水分で覆われると捕集効率は低下すると考えられる。

このようなパッシブサンプラーのSRに対する湿度影響について報告している文献は多い[51, 83-86]。Martinらは、炭素系吸着剤により、VOCsの捕集は、高湿度であっても吸着速度への影響はほとんど無いと報告した[51]。また、LanとBinhも、パッシブサンプラーの吸着剤として活性炭を用いた時のベンゼンとその誘導体の捕集率への相対湿度の影響を検討し、水分の影響は無視して良いと結論づけている[83]。SeethapathyとGoreckiは拡散サンプラーを用いたn-アルカンのサンプリングレートに湿度の影響はないと結論している[84]。

一方、J. Roukosらは相対湿度を20%と80%としたチャンバー試験を行い、ベンゼンやトルエンをグラファイトカーボンを捕集剤とするパッシブサンプラーで捕集すると、相対湿度が80%の場合に、20%のときと比較してサンプリングレートが約10%低下したと報告した[85]。川本と阪路は、テトラクロロエチレンのサンプリングレートについて、相対湿度が80%を超えると減少傾向が見られ、これは活性炭に水分の吸着が優先的に生じるためと考えられると報告している[86]。このことは、パッシブサンプラーの吸着剤が湿気を吸着しなければ、VOCの吸着容量は更に増加するはずであることを意味するとも考えられる。

そこで、本研究では、熱脱着を用いた測定時のエラーを回避し、空気中の水分の影響を少なくするために、除湿剤として過塩素酸マグネシウムを用いたパッシブサンプラー用の除湿装置を開発した。過塩素酸マグネシウムは、アクティブサンプラーで湿度の影響を最小にしたい場合に使用する一般的な乾燥剤で、過塩素酸マグネシウムを充填した乾燥管を吸着管の上流に装着することにより、空気中の湿度を除去する。除湿装置は、バスケットにパッシブサンプラーと共に適量の過塩素酸マグネシウムを入れたものである。風雨から除湿装置を保護するためにコップ型の風防を用い、除湿装置と風防を合わせて除湿システムとした。この除湿システムにより風速の影響も減少させた。以下、その方法と効果について報告する。

3-2. 実験

3-2-1. 試薬

標準物質として使用した1,3-ブタジエンのトルエン溶液（40wt%）、*m*-キシレン、及び除湿剤として使用した粒状過塩素酸マグネシウム（6～14メッシュ）はいずれも特級試薬（和光純薬工業社、大阪）を使用した。

3-2-2. サンプラー

本研究で用いたパッシブサンプラーは、粒状活性炭を多孔質PTFEチューブに充填したパッシブガスチューブ（柴田科学株式会社製）の粒状活性炭をcarboxen 1000（シグマアルドリッチ社製）に詰め替えたものを使用した。パッシブガスチューブの拡散層は、多孔質PTFEチューブから成り、チューブの長さは50 mmで外径7.0 mm、内径6.0 mmであった。

3-2-3. 除湿システム

除湿システムの概要を図3-1に示す。過塩素酸マグネシウムとパッシブサンプラーを入れたバスケットを除湿装置、風防を含めたものを除湿システムと呼ぶこととする。

除湿装置は、ステンレスの金網、または小さな穴をたくさん空けたテフロン製のバスケットに除湿剤として6～14メッシュの粒状過塩素酸マグネシウムを入れ、その中心にパッシブサンプラーを設置した。バスケットの大きさは、直径30 mmのものを標準バスケット、直径20 mmのものを小型バスケットと呼ぶこととする。標準バスケットに充填する過塩素酸マグネシウムの量は約9 g、小型バスケットへの充填量は約3 gであった。

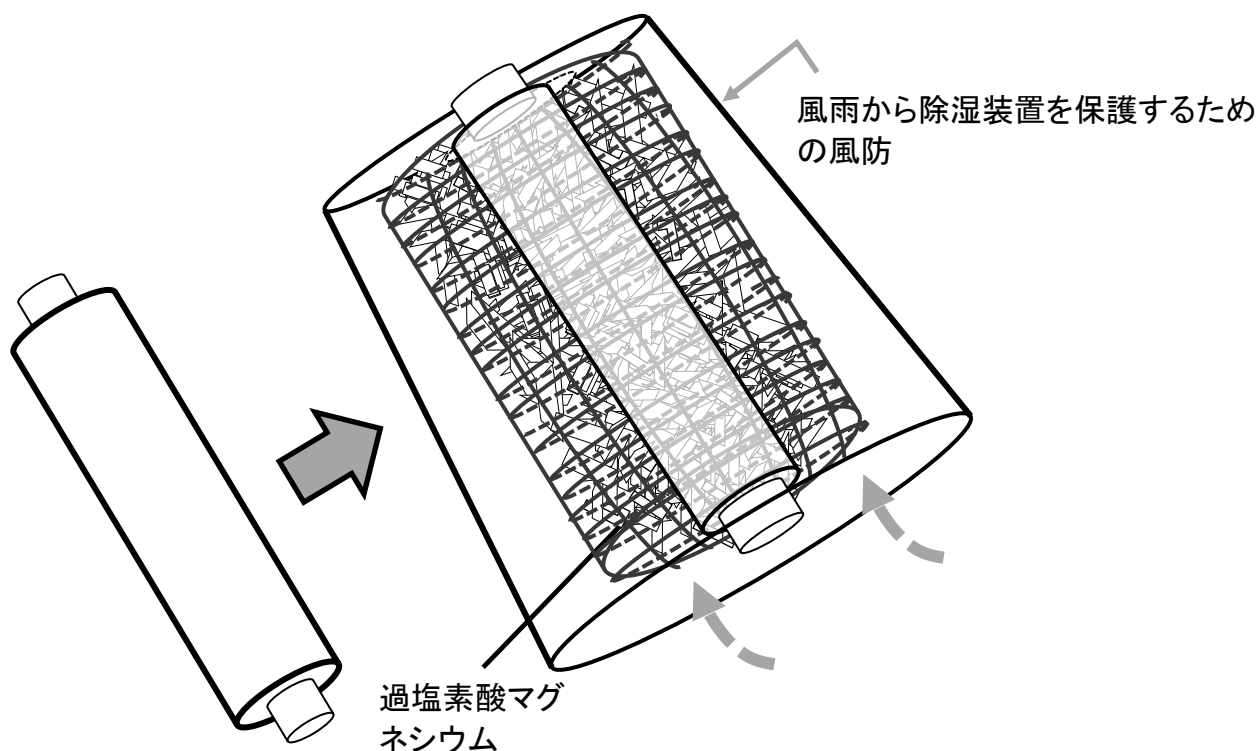


図3-1. パッシブサンプラーと除湿システムの構造

3-2-4. 試料の捕集方法

パッシブサンプラーによる試料の捕集は、パッシブサンプラーを環境中に曝露させる方法で行った。道路沿道での試料の捕集は、2章と同様、静岡県御殿場市で行った。捕集を行った時期は、2011年5月から10月であった。

3-2-5. 試料の分析方法

捕集した試料の分析は、第2章2-2-4で示した条件と同様の装置を用い、同様の方法で行った。

3-2-6. パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエン捕集量から空气中濃度への換算

パッシブサンプラーによる1,3-ブタジエン捕集量は、2章2-3-2で求めた換算式を用いて、空气中濃度への換算を行った。1,3-ブタジエンのSRは、

$$SR=28.5\pm 0.5 \text{ (m}^3\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

を用いて計算した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 開発した除湿システムの除湿効果

海に囲まれた沿岸地域が多い日本では、夏の梅雨時はかなり高湿度状況下となり、冬は結露や霜が発生する。したがって、このような環境下では、パッシブサンプラー内部の活性炭やcarboxen 1000へ水分が吸着し、このとき、1,3-ブタジエン等の分析目的成分の最大吸着量が減少する可能性があり、このためSRへの影響も考えられる。

そこで、開発した除湿装置の効果を検討するために、屋外にパッシブサンプラーを設置し、その水分吸着量を測定すると共に、同時に除湿装置をつけたパッシブサンプラーの水分吸着量を測定し、両者を比較した。サンプラーの重量を実験前後に計測することにより、その差から水分吸着量を算出した。

図3-2に結果を示す。

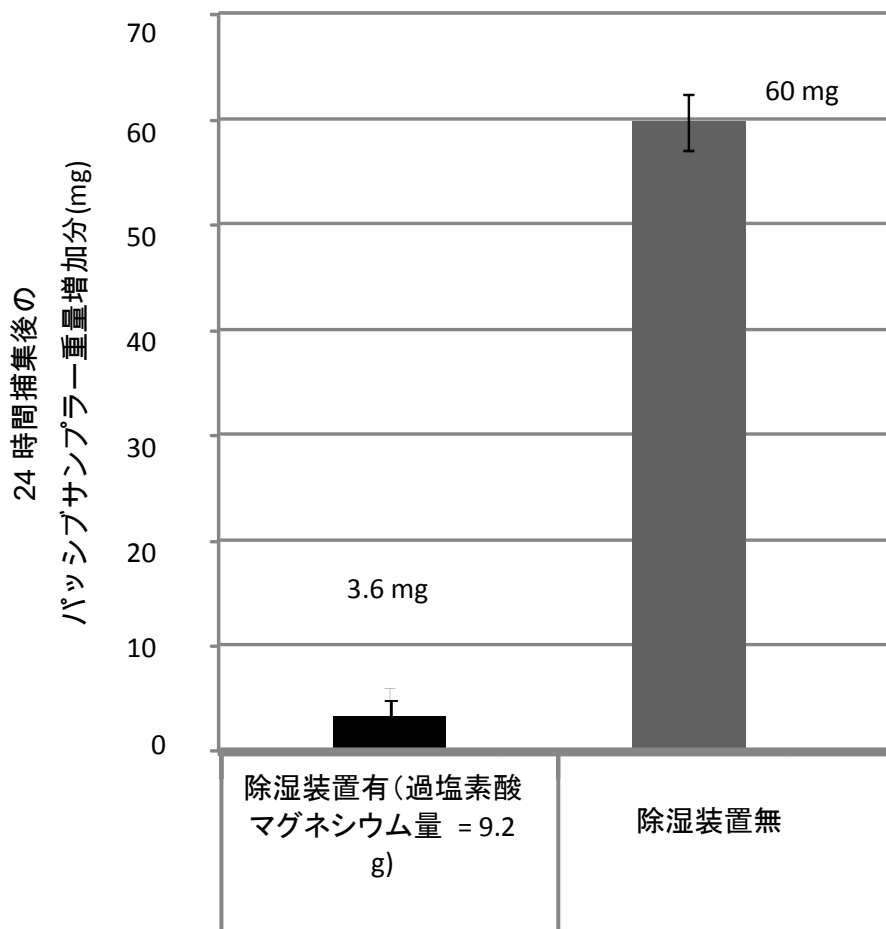


図3-2 除湿装置の有無による、24時間捕集時のパッシブサンプラーの重量変化の比較

過塩素酸マグネシウムを用いずにパッシブサンプラーのみで実験した場合には、パッシブサンプラーの重量は 60 ± 3 mg 増加した。同時に測定した過塩素酸マグネシウムを用いた除湿装置付きの方では、重量の

増加は3.6 mgであり、ほとんど無視しうる値であった。このことはパッシブサンプラーのみの場合の重量増加分が水分であることを示していると判断される。

この結果から、開発した除湿装置は、水分がパッシブサンプラーに侵入するのを効果的に防止しうることを認めた。

3-3-2. 室内実験における、1,3-ブタジエン捕集量に対する除湿装置の効果

除湿装置は、水分の侵入を防ぐことが示されたが、逆に分析対象物質である1,3-ブタジエンがパッシブサンプラーに捕集されることを妨害したのでは使用できない。そこで、まず湿度が比較的低い室内で、1,3-ブタジエンの標準物質を揮散させ、1,3-ブタジエンの捕集を行い、除湿装置の有無で捕集量に違いがあるか確認した。

結果を図3-3に示す。室内実験では、除湿装置をつけた場合に $390\pm 16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、除湿装置無しでは $450\pm 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

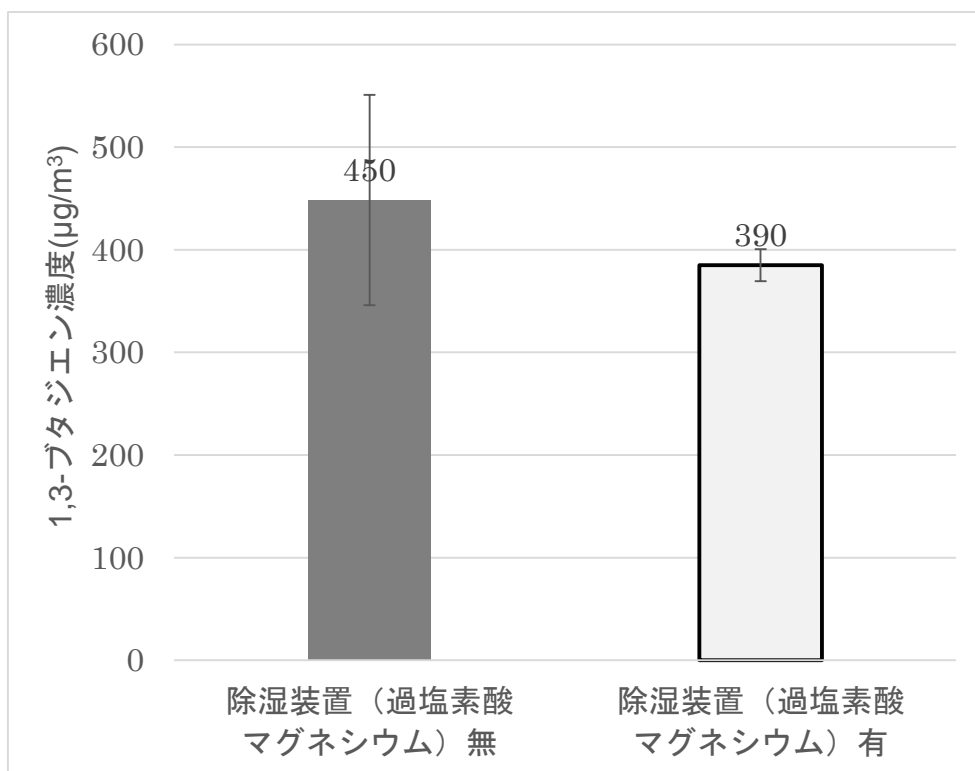


図3-3 室内のチャンバー内での1,3-ブタジエン24時間平均濃度測定における除湿装置の影響

この実験結果から、過塩素酸マグネシウムの有無で1,3-ブタジエンの捕集量の有意差があるかどうか、t検定を行ったところ、有意差は見られない結果となった。このことから、開発した除湿装置は、水分の侵入は防ぐが、1,3-ブタジエンの捕集に影響を与えないことが判った。

3-3-3. 道路沿道における、1,3-ブタジエン捕集量に対する除湿システムの効果

道路沿道での除湿システム付きパッシブサンプラーによる1,3-ブタジエン濃度測定を試みた。測定時間は24時間とした。

除湿装置を用いて測定を行った時、捕集を行っている24時間の間に雨が降り、直接除湿装置に雨滴があたることがあり、この場合には過塩

素酸マグネシウムが速やかに溶けてしまうことが判った。そこで、雨天時に、雨や風が直接除湿装置と接触することを避けるために、図3-1に示すコップ型の風雨除けを、除湿装置の周りに設置して、除湿システムとすることとした。コップの大きさは、試行錯誤により、パッシブサンプラーの長さより少し長いサイズが効果的であると判断した。すなわち、風よけが過度に長いと、1,3-ブタジエンの拡散距離が長くなると考えられ、この影響を最小限にするように風雨よけの大きさを決定した。

これらの除湿システム付きパッシブサンプラーを用いて、実際に屋外で5月から10月の間に7回、さまざまな湿度下で実験を行った結果を図3-4に示す。

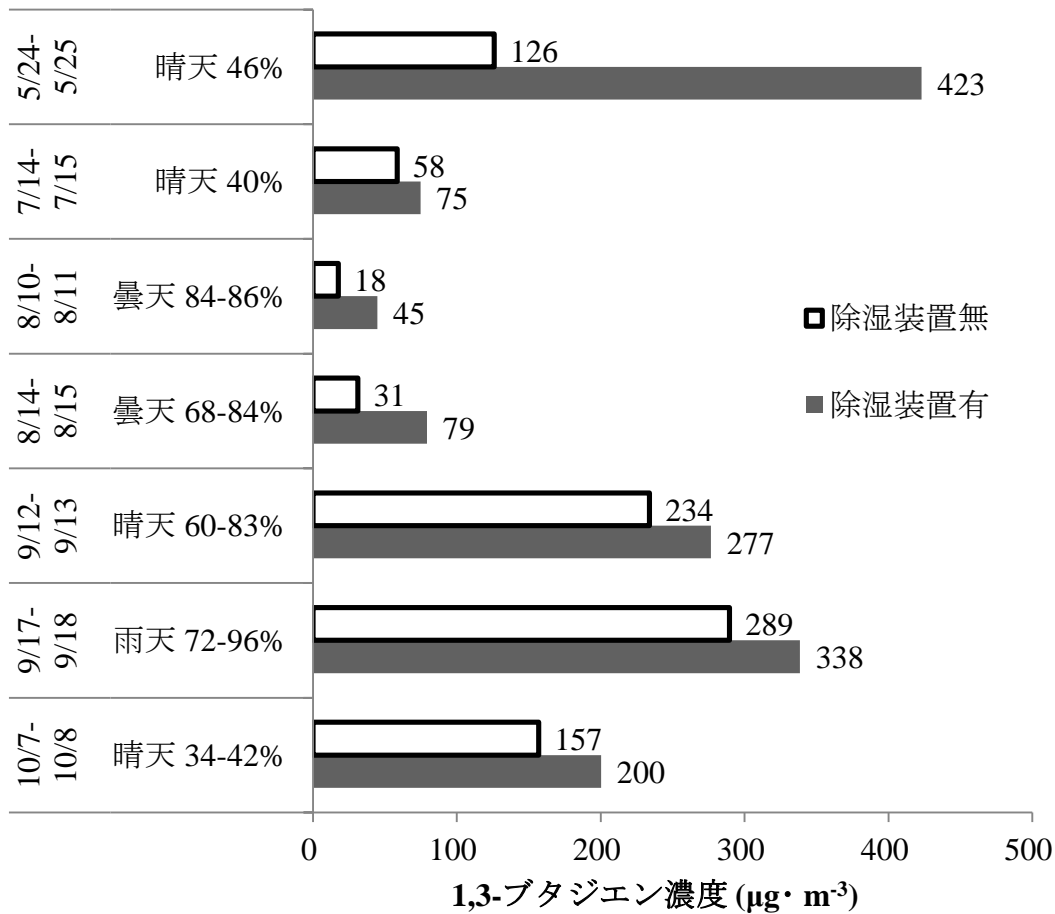


図3-4 道路沿道の1,3-ブタジエン24時間平均濃度の測定における、除湿装置の有無による測定値の比較

これらの結果から、過塩素酸マグネシウムを用いた除湿システム付きパッシブサンプラーによる1,3-ブタジエン濃度測定値は、除湿システム無しの場合と比べ、平均1.9倍（1.2～3.4倍）上昇することが判った。また、このことは、天候や湿度にかかわらずほぼ同様の結果であった。

このうち、5月24～25日に試料を捕集した場合の、除湿システム付きのパッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量は、過塩素酸マグネシウム無しのパッシブサンプラーの場合より3.4倍高かった。この日は、直前まで雨天であり、過塩素酸マグネシウム無しのパッシブサンプラー

の吸着剤の表面に、捕集後早い段階で空気中の水分が吸着したことが原因と推測した。

7月14～15日の試料捕集において、前日（7月13日）から天気は快晴であった。また、中程度の風速（ $3\sim 4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）の南風が吹いていた。過塩素酸マグネシウムなしのパッシブサンプラーの吸着剤表面は徐々に水分を吸着していった一方、晴天下ではその程度は低く、除湿装置の有無で、吸着剤の周辺環境が大きく変わらなかったと推測された。このため、除湿システムを用いた方が、1,3-ブタジエン捕集量は多かったが、5月の実験と比べてその差は小さかった。また、9月から10月にかけての測定値は、7月の比較結果と同様の結果が得られた。

また、いずれの場合も、除湿システムを装着した場合のサンプルでは、熱脱着装置での配管やコールドトラップの流量低下によるエラーは起きず、水分が配管等にたまることがないことが示唆された。

3-3-4. 開発した除湿システム付きパッシブサンプラーによる道路沿道での1,3-ブタジエン捕集量に対する風速の影響

パッシブサンプラーによるガス状化合物の捕集量は風速の影響をかなり受けることが知られている[80,87-89]。一般には風速が小さいとサンプリングレートが小さくなる関係がある。これは、サンプラーに対して垂直方向の風の成分が、パッシブサンプラーの拡散層の厚みを小さくするためと報告されている。風速が一定の大きさ以上になると、その効果は飽和するため、 $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ （人が歩く速さ）以上になると、サンプリングレートはほぼ一定になる。

そこで、風速の影響を最小にするためには、常に風速が $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上になるようにするか、常に風速がほとんど0になるようにするかの二通りの方法がある。

本研究で用いた除湿システムにおいて、パッシブサンプラーの周りに過塩素酸マグネシウムを配置することにより、サンプラー表面の風

速を、常にほぼ0に近いところまで低下させ、これにより風速の影響を抑えることができると考えた。しかし、これによりサンプリングレートが大幅に小さくなってしまったのでは実用とされない危険性がある。

そこで、除湿システムが、1,3-ブタジエン以外のトルエンやキシレン等安定な化合物の捕集量に、どの程度の影響を与えるかを検討した。分析対象物質としては、最も一般的な汚染物質であるトルエンではなく、*m*-キシレンを選んだ。これは、道路沿道の大気中で比較的濃度が高く、また、トルエンより捕集・分析時の汚染等が少ないためである。トルエンは実験室で溶媒として使用しているため今回の検討には用いなかった。また、この実験用に標準サイズ（直径30 mm）の除湿装置の他、直径を20 mmとした小型の除湿装置を作成して、測定値がどのように変化するか確認した。

実験は、パッシブサンプラーのみを風防に入れたもの、小型バスケット及び風防付きパッシブサンプラー、標準バスケット及び風防付きパッシブサンプラーを同時に道路沿道に24時間吊して、捕集した*m*-キシレン濃度を測定した。捕集量から濃度への換算は、文献値をもとに行った[56]。

図3-5に結果を示す。過塩素酸マグネシウムを入れないパッシブサンプラーで測定した濃度は、平均 $0.534 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($n=5$)であったが、小型のバスケット（過塩素酸マグネシウム量2.6 g）の場合 $0.440 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($n=2$)、標準バスケット（過塩素酸マグネシウム量9.2 g）の場合 $0.416 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($n=2$)となり、過塩素酸マグネシウムの有り無しで有意差があった。

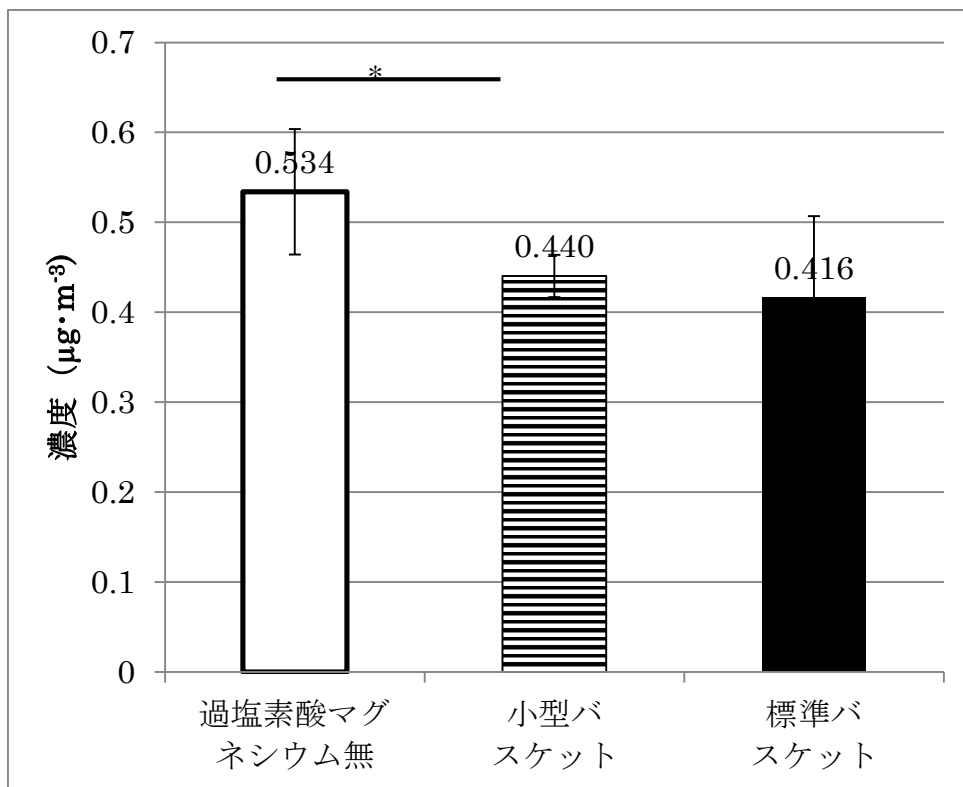


図3-5 除湿システムの有無による、パッシブサンプラーで測定した道路沿道の*m*-キシレン濃度の比較 (* : p<0.05)

このように、除湿システムを用いない場合の*m*-キシレンの濃度測定値と比較して、除湿システムを使用した場合の*m*-キシレンの濃度測定値は減少した。小型バスケットの場合、その減少量は約18%であった。これは、パッシブサンプラーのみの場合に、風が直接当たるため、風速が大きい状況になり、その影響で捕集量が増えたものと考えられた。これまでの報告では、風速が大きくなると捕集量も1割から3割増えるとされており、これらの報告と本研究結果は一致した[80]。

この18%の減少量は、実際の環境中でも無風状態があることを考えると、実用上は許容範囲であり、これにより風速の影響を抑えることが出来るのであればより信頼性の高い手法であると考えられた。

一方、小型バスケットに過塩素酸マグネシウムを詰めた場合（約2.6

g) と、標準バスケットに過塩素酸マグネシウムを詰めた場合 (約9.2 g) では差はなかった。小型バスケットの場合、過塩素酸マグネシウムの層の厚みは、約6.5 mmとなる。これ以上の過塩素酸マグネシウムの層があっても、風防と除湿装置が風を遮る効果は変わらないことが示唆された。

SRの算出実験は、無風状態の室内で行っている。除湿システム付きパッシブサンプラーで測定した濃度の方が、実際の濃度に近い可能性も有り、これは今後の課題である。

これらの除湿システムの有無による *m*-キシレン濃度測定値の比較結果は、図3-4の除湿システムの有無による1,3-ブタジエン濃度測定値の比較結果とは異なる結果となった。すなわち、過塩素酸マグネシウムをパッシブサンプラー周りに配置した場合には、1,3-ブタジエン捕集量は増加したが、安定なキシレンなどの化合物の捕集量は逆に低下した。このことから、過塩素酸マグネシウムによってサンプラー周りの風速が低下したとしても、それ以上に水分を除去する効果が1,3-ブタジエンの捕集にとっては重要であることが示唆された。

除湿システムをつけて試料の捕集を行うと、1,3-ブタジエン濃度測定値が1.2~3.4倍程高くなるという結果からは、除湿システムをつけないときに1,3-ブタジエンが分解するという可能性がある。大気中での反応は、酸化反応が起こりやすく、生成物としては、エポキシドやアルコール、アルデヒドなどの含酸素化合物となると考えられる。このような生成物の増加は、現在の実験条件では確認することが困難であるが、検討課題の一つである。

3-4. 本章のまとめ

一般に、日本の夏は暑くて相対湿度も高く、冬は結露や霜が生じる。このような場所で、炭素系吸着剤を充填したパッシブサンプラーを用いた場合、吸着剤が水分を吸着し、目的物質の捕集に影響する可能性がある。実際、熱脱着装置を用いると、吸着した水分の影響によりエラーが出るがあった。そこで、本研究では、過塩素酸マグネシウムを用いて水分を吸着する装置を作成し、さらには、風雨の影響も受けないようにする為に、風除けを含むシステムを開発した。用いる過塩素酸マグネシウムの量も検討項目とした。

まず、開発したシステムにより吸着剤への水分吸着を阻害しうるかどうかを調べたところ、除湿システム付きのパッシブサンプラーでは、24時間経過後もほとんど水分が吸着していないことが分かった。次に、風除けが、逆にガス状物質の吸着速度を低下させる可能性について検討した。物質としては安定な *m*-キシレンを用い、24時間屋外で測定したところ、18%程の吸着量の低下が見られ、これは、これまでに報告されているパッシブサンプラーの風速の影響と同等の結果であった。

開発した除湿システムを用いて、パッシブサンプラーで1,3-ブタジエンの測定を行ったところ、この除湿システムをつけない場合と比較して、1,3-ブタジエンの濃度が高い結果が得られた。これは、キシレンの場合と逆の結果で、除湿システムがオゾンを含む酸化性の化合物を除去していることが示唆された。このように、除湿システム付きパッシブサンプラーは、1,3-ブタジエンの大気中濃度をより正確に測定しうるサンプラーであると判断された。

第4章．総括

4-1．パッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量に対するオゾンの影響

1,3-ブタジエンの、パッシブサンプラーとアクティブサンプラーによる同時測定の結果から、室内での1,3-ブタジエン濃度測定結果と道路沿道での測定結果が異なることが分かった。この原因として、室内で濃度が低く、道路沿道で濃度が高い物質であり、1,3-ブタジエンと反応することが知られているオゾンなどの酸化性の物質との反応が考えられた。この理由として、以下の仮説、すなわちアクティブサンプラーで捕集された1,3-ブタジエンはオゾンと反応して酸化されるが、パッシブサンプラーで捕集された1,3-ブタジエンはオゾンと反応しにくいという仮説を考えた。この仮説の検証の一環として、インジゴカルミンを用いてパッシブサンプラーの拡散層を透過するオゾン量を測定したところ、オゾンはパッシブサンプラーの内部に入り込むことが明らかになった。

この実験結果から、さらに2つの仮説を考えた。一つは、オゾンスクラバーが十分オゾンを除去しきれていないという仮説、もう一つは、パッシブサンプラーの多孔質PTFE膜の内部に入り込んだオゾンが、パッシブチューブに接しているcarboxen 1000により分解され、それより内部に入り込みにくく、一方、アクティブサンプラーでは、ポンプで捕集チューブの中まで強制的に気流を作るため、オゾンがチューブの内側の捕集剤にまで届くという仮説である。これらの仮説を検証することは困難であるが、いずれにしてもアクティブサンプラーとパッシブサンプラーでは、サンプラー内の気流が異なっており、この点が、両者による測定値に差が出た理由と考えられた。

パッシブサンプラーを用いる手法と比較して、ポンプを用いるアクティブサンプラーは吸引空気量を精度良く実測しうるため、分析法全体の精度が良い特徴がある。実際、ダイオキシン、ベンゼンなどの比較的安定な化合物に対しては、分析上の問題は少ないと考えられている。

しかし、環境中での分解が問題となるホルムアルデヒド、ベンゾ[a]ピレンなどの物質の測定には、注意が必要で、現在でも様々な手法が提案されている[90,91]。例えば、ホルムアルデヒドでは、従来から用いられて市販もされている、ヨウ化カリウムを用いたオゾンスクラバーに潮解性があるため、代わりに (E)-1,2-bis-(2-pyridyl)ethylene と hydroquinone を用いた手法が開発され、実用化された[90]。1,3-ブタジエンも、従来から測定されている物質ではあるが、マトリックス成分を含む実際の環境中で、真値と考えられる値にどれだけ近づけるかが課題となっている。本研究で開発した手法を用いて測定した濃度が真値にどれだけ近づいたかの判断は、環境中の真値を求める手法がないことから難しいが、少なくとも、従来から使用されてきたヨウ化カリウムを用いたオゾンスクラバーに吸着剤を接続した手法よりも優れた面があると考えている。また、ヨウ化カリウムを用いたオゾンスクラバーも、オゾンとの反応に水分が必要になるなど、十分な性能を示すことが出来る条件と、性能を示すことが出来ない条件があると考えられることから、注意が必要である事が判った。

本研究では、道路沿道での1,3-ブタジエンの濃度分布を測定しうる手法を念頭に置いたので、多地点で同時に測定しうるパッシブサンプラーに着目した。パッシブサンプラーは、安価で大量生産が可能という利点もあり、東南アジアなどの今後工業が発展することが予想される国々でも手軽に使用することが出来ることから、その利用範囲を評価することが重要となる。本研究では、アクティブサンプラーとの違いを見出すことにより、単なるアクティブサンプラーの代替手段ではなく、パッシブサンプラーの優位性を示す一つの手法を開発した点が、大きな成果となった。

4-2. パッシブサンプラーの1,3-ブタジエン捕集量に対する水分影響

市販のパッシブサンプラーを用いて24時間捕集を行うと、捕集剤に炭素系吸着剤を用いた場合に、水分が吸着することが以前から問題になっていた。オゾン影響の実験を行っているときに、熱脱着装置がしばしばエラーを起こしたが、この原因も水分と考えられた。そこで、水分の影響を少なくするために、除湿システムを開発した。除湿剤としては、シリカゲルのような多種の物質を吸着しうる吸着剤よりも、水分のみを吸収する塩類がよいと考えた。そこで、1,3-ブタジエンは疎水性化合物であるので、疎水性化合物をアクティブサンプラーで捕集する時に用いられている過塩素酸マグネシウムを除湿剤として用いることを検討した。

除湿システムは、パッシブサンプラーの周りを粒状過塩素酸マグネシウムで囲み、これをバスケットに入れて作成した。この結果、除湿システムがあると、パッシブサンプラーへの水分吸着量が大きく減少すること、1,3-ブタジエンの捕集は妨害しないこと、道路沿道では同時に測定した除湿システムをつけない場合と比べて捕集量が多いことなどが判った。除湿システムは、サンプラー周りの空気の流れを妨害する可能性があるため、その場合1,3-ブタジエンの捕集量も減少することが予想された。実際、安定な化合物である *m*-キシレンでは、除湿システムをつけることにより、捕集量が18%減少していることが判った。しかし、1,3-ブタジエンの場合は除湿システムをつけることにより、逆に捕集量が多くなった。1,3-ブタジエンは酸化を受けやすいことから、除湿システムがないと酸化されやすいことが示唆された。

パッシブサンプラーの湿度影響には議論があり、ほとんど影響を受けないという報告と、SRに影響があるという報告がある [81-86]。しかし、長時間（例えば24時間）の捕集では、水分の吸着量も無視出来ず、熱脱着を行う場合には、配管やコールドトラップに水分がたまること

による分析の妨害も起きていた。

これまでに行われてきた膨大な疫学研究結果は、主として労働環境における検討結果であり、NOISHメソッドやOSHAメソッドは、そのための測定手法である。このときの測定時間は最大8時間であり、また室内環境であることから、オゾンや水分の影響については考慮する必要がなかった。一方、現在問題となっているのは、有害大気汚染物質の問題で、これは一般環境中の1,3-ブタジエンに対する長期曝露の問題を含んでいる。同じ自動車由来の発がん物質であるベンゼンも、年平均値を環境基準に取り入れている。このため、捕集時間が長くても使用可能なシステムの開発が必要とされている。しかし、ベンゼンの場合、月1回、24時間の測定で代表しているのが現状である。このような大気中の有害物質の月平均や年平均の測定には、分光器などを利用した連続測定器か、動力を使用せずにサンプルを捕集するパッシブサンプラーが有力な候補である。パッシブサンプラーの捕集時間については、これまでの研究でも、例えばMartinらは、4時間～4日間、あるいは7日、14日として検討しており、Strandbergらは、捕集時間を1～7日に設定している[51,52]。捕集時間を長くすると、水分の影響はより大きくなるので、捕集期間中の水分の除去は、差し迫った課題と考えられる。

ただし、本研究で開発した、市販の粒状過塩素酸マグネシウムを使用した除湿システムには課題が残されている。1つは、日本の標準的な環境では24時間でほぼ潮解してしまい、それより長く使用する場合には過塩素酸マグネシウムを詰め直す必要があることである。本研究で、除湿システムの有利な点は示すことが出来たので、今後は除湿システムをさらに有用なものにするために、過塩素酸マグネシウム以外の物質を使用することも含めて、検討が必要である。

第一章でも報告したとおり、1,3-ブタジエンの 10^{-5} リスク相当濃度は、独立行政法人 産業技術総合研究所と独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の共同研究によると、 $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ と算出された[17]。

本研究で、道路沿道で測定した1,3-ブタジエンの2011年5月～11月の7日間の濃度は45～423 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ となった。この結果から1,3-ブタジエンのリスクを計算すると、 2.6×10^{-4} ～ 2.5×10^{-3} となる。道路沿道に24時間いない限り、リスクはより小さくなるが、リスクとしては無視出来ない大きさと考えられる。これらの結果からも、1,3-ブタジエンの、より正確で、より長期曝露濃度を測定しうる手法の開発が強く望まれる。

本研究で開発した手法は、環境中の1,3-ブタジエンをより簡易な手法で測定できる上、より信頼性の高い手法となった。オゾンや1,3-ブタジエン以外の化合物も、捕集中あるいは捕集後に分解反応を起こすことから、これまでも問題の一つであった。しかし、1,3-ブタジエンの捕集にパッシブサンプラーを使用し、従来法であるアクティブ法による測定結果と比較することにより、その影響を検証することができることが分かった。また、炭素系の吸着剤は水分の吸着が問題となってきたことから、このような吸着剤を使用する場合に、本研究で開発したシステムを応用すれば、より信頼性の高い手法となる可能性がある。

以上の事から、本研究で開発した手法は、大気中の1,3-ブタジエンをより簡易に、より信頼性が高い方法で分析でき、さらにこの手法は他の汚染物質にも応用できることから、環境汚染物質の動態評価や曝露評価に貢献するものである。

謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるに当たり、多くのご支援とご指導を賜りました、指導教官である雨谷敬史准教授、三宅祐一助教に深く感謝しております。時に応じて、厳しくご指導頂いたこと、またやさしく励まして下さったこと、更に論文掲載時に私の拙い英文等のご指導に時間を割いて頂いたこと、などを通して、私自身の至らなさを実感することが出来たことは、今後の努力の糧になると思います。

学位論文の審査をしていただいた、環境科学専攻の坂田昌弘教授、谷晃教授、牧野正和准教授にも、深く感謝申し上げます。細部に至るまで学位論文の原稿をお読み下さり、丁寧なアドバイスをいただいたおかげで、学位論文が完成致しました。

学問とは何か、学ぶこととは何か、更に研究する姿勢や、極限まで努力する姿勢という何事にも代えがたい、今後、私が化学という学問を追及していく上で、重要なものを惜しげもなく教えて頂いた気がします。本当に心から深く感謝しております。

最後にこれまで自分の思う道に進むことに対し、温かく見守り、そして辛抱強く支援してくれた妻に対して深い感謝の意を表して、謝辞とさせていただきます。皆様、本当に有難うございました。

References

- [1] WHO, 2000. Air quality guideline for Europe, 2nd ed. World Health Organization.
- [2] Daniel Vallero, 2014. Chapter 3 - The Science of Air Pollution, In: Fundamentals of Air Pollution (Fifth Edition), pp. 43-81.
- [3] 佐和隆光ほか、1997. 日本の大気汚染経験、日本の大気汚染検討委員会編、ジャパンタイムズ。
- [4] 独立行政法人環境再生保全機構：大気汚染裁判のあらまし、川崎公害裁判 <http://nihon-taikiosen.erca.go.jp/taiki/kawasaki/>
- [5] 独立行政法人環境再生保全機構：大気汚染裁判のあらまし、名古屋南部大気汚染公害裁判 <http://nihon-taikiosen.erca.go.jp/taiki/nagoya/>
- [6] 平成 25 年版・わが国の自動車保有動向, 2013 一般財団法人 自動車検査登録情報協会発行.
- [7] 東京都微小粒子状物質検討会：レセプターワーキング報告書 <http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/attachment/9%20Receptor%20working%20report.pdf> 5
- [8] 横山栄二、内山巖男編、2000. 大気中微小粒子の環境・健康影響、財団法人 日本環境衛生センター。
- [9] 独立行政法人国立環境研究所, 2014. 運輸 (1.A.3) におけるCO₂の排出、In: 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 温室効果ガスインベントリオフィス (GIO) 編、環境省地球環境局総務課低炭素社会推進室 監修、p 3-26.
- [10] 環境庁地球環境部、1997. 酸性雨。中央法規。
- [11] 環境省、2013 . 自動車排出ガス規制値、http://www.env.go.jp/air/car/gas_kisei/kisei.pdf
- [12] 環境省、2013. 平成 25 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書。
- [13] USEPA, 1993. Motor vehicle-related air toxic study. United States

Environmental Protection Agency.

- [14] USEPA, 2000. Control of emissions of hazardous air pollutants from motor vehicles and motor vehicle fuels. United States Environmental Protection Agency.
- [15] 環境省、2006. 輸送用エコ燃料の普及拡大について、エコ燃料利用推進会議
- [16] IARC, 2008. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 97. 1,3-Butadiene, ethylene oxide and vinyl halides (vinyl fluoride, vinyl chloride and vinyl bromide). International Agency for Research on Cancer.
- [17] 独立行政法人 産業技術総合研究所・独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 、2002. 詳細リスク評価書 1,3-ブタジエン。
- [18] White, W. C., 2007. Butadiene production process overview. *Chem.-biol. Interact.*, **166**, 10-14.
- [19] Ward, E.M., Fajen, J.M., Ruder, A.M., Rinsky, R.A., Halperin, W.E. & Fessler-Flesch, C.A., 1995. Mortality study of workers in 1,3-butadiene production units identified from a chemical workers cohort. *Environ. Health Perspect.*, **103**, 598–603.
- [20] Ward, E.M., Fajen, J.M., Ruder, A.M., Rinsky, R.A., Halperin, W.E. & Fessler-Flesch, C.A., 1996. Mortality study of workers employed in 1,3-butadiene production units identified from a large chemical workers cohort. *Toxicol.*, **113**, 157–168.
- [21] Divine, B.J. & Hartman, C.M., 2001. A cohort mortality study among workers at a 1,3-butadiene facility. *Chem.-biol. Interact.*, **135–136**, 535–553.
- [22] Tsai, S.P., Wendt, J.K. & Ransdell, J.D., 2001. A mortality, morbidity, and hematology study of petrochemical employees potentially exposed to 1,3-butadiene monomer. *Chem.-biol. Interact.*, **135–136**, 555–567.
- [23] McMichael, A.J., Spirtas, R., Gamble, J.F. & Tousey, P.M., 1976. Mortality among rubber workers: Relationship to specific jobs. *J. Occup. Med.*, **18**, 178–185.

- [24] Meinhardt, T.J., Lemen, R.A., Crandall, M.S. & Young, R.J., 1982. Environmental epidemiologic investigation of the styrene–butadiene rubber industry. Mortality patterns with discussion of the hematopoietic and lymphatic malignancies. *Scand. J. Work Environ. Health*, **8**, 250–259.
- [25] Delzell, E., Sathiakumar, N., Hovinga, M., Macaluso, M., Julian, J., Larson, R., Cole, P. & Muir, D.C., 1996. A follow-up study of synthetic rubber workers. *Toxicol.*, **113**, 182–189.
- [26] Macaluso, M., Larson, R., Delzell, E., Sathiakumar, N., Hovinga, M., Julian, J., Muir, D. & Cole, P., 1996. Leukemia and cumulative exposure to butadiene, styrene and benzene among workers in the synthetic rubber industry. *Toxicol.*, **113**, 190–202.
- [27] Matanoski, G., Elliott, E., Tao, X., Francis, M., Correa-Villasenor, A. & Santos-Burgoa, C., 1997. Lymphohematopoietic cancers and butadiene and styrene exposure in synthetic rubber manufacture. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **837**, 157–169.
- [28] Sathiakumar, N., Delzell, E., Hovinga, M., Macaluso, M., Julian, J.A., Larson, R., Cole, P. & Muir, D.C., 1998. Mortality from cancer and other causes of death among synthetic rubber workers. *Occup. Environ. Med.*, **55**, 230–235.
- [29] Delzell, E., Macaluso, M., Sathiakumar, N. & Matthews, R., 2001. Leukemia and exposure to 1,3-butadiene, styrene and dimethyldithiocarbamate among workers in the synthetic rubber industry. *Chem.-biol. Interact.*, **135–136**, 515–534.
- [30] Graff, J.J., Sathiakumar, N., Macaluso, M., Maldonado, G., Matthews, R. & Delzell, E., 2005. Chemical exposures in the synthetic rubber industry and lymphohematopoietic cancer mortality. *J. Occup. Environ. Med.*, **47**, 916–932.
- [31] Sathiakumar, N., Graff, J., Macaluso, M., Maldonado, G., Matthews, R. & Delzell, E., 2005. An updated study of mortality among North American synthetic rubber industry workers. *Occup. Environ. Med.*, **62**, 822–829.
- [32] Delzell, E., Sathiakumar, N., Graff, J., Macaluso, M., Maldonado, G. &

- Matthew, R., 2006. An Updated Study of Mortality among North American Synthetic Rubber Industry Workers, Boston, MA, Health Effects Institute.
- [33] Cheng, H., Sathiakumar, N., Graff, J., Matthews, R. & Delzell, E., 2007. 1,3-Butadiene and leukemia among synthetic rubber industry workers: Exposure–response relationships. *Chem.-biol. Interact.*, **166**, 15–24.
- [34] Himmelstein, M.W., Acquavella, J.F., Recio, L., Medinsky, M.A. & Bond, J.A., 1997. Toxicology and epidemiology of 1,3-butadiene, *Crit. Rev. Toxicol.*, **27**, 1–108.
- [35] Brooke, I. M., 1996. Risk assessment of butadiene for the Existing Substances Regulation (ESR) in the European Union. *Toxicol.*, **113**, 26-230.
- [36] Ton, T., Hong, H., Devereux, T. R., Melnick, R. L., Sills, R. C. & Kim, Y., 2007. Evaluation of genetic alterations in cancer-related genes in lung and brain tumors from B6C3F1 mice exposed to 1,3-butadiene or chloroprene. *Chem.-biol. Interact.*, **166**, 12-120.
- [37] USEPA, 2002. 1,3-butadiene, <http://www.epa.gov/iris/subst/0139.htm>.
- [38] NIOSH, 1994. 1,3-Butadiene, NIOSH Manual of Analytical Method, fourth ed., Method No. 1024.
- [39] OSHA, 1985. 1,3-Butadiene, Sampling and Analytical Methods, U.S. Department of Labor-Occupational Safety & Health Administration, USA. Method No.56.
- [40] Bartulewicz, J., Ewa Bartulewicz, E., Gawlowski, J. & Niedzielski, J., 1996. Gas chromatographic determination of styrene in ambient air and emissions. *Chem. Anal.*, **41**, 743-752.
- [41] 環境省、2011 . 有害大気汚染物質測定方法マニュアル、<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>.
- [42] SUPELCO, 2007. Radiello Diffusive Sampler for Monitoring 1,3-Butadiene and Isoprene in Workplace Air, Excerpt from Reporter: SUPELCO's Tec. Service.

- [43] Brown, R. H., 2000. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *J. Environ. Monit.*, **2**, 1-9.
- [44] Varns, J. L., Mulik, J. D., Sather, M. E., Glen, G., Smith, L. & Stallings, C., 2001. Passive ozone network of Dallas: A modelling opportunity with community involvement. 1., *Environ. Sci. & Technol.*, **35**, 845-855.
- [45] Olansandan, Amagai, T. & Matsushita, H., 1999. A passive sampler e GC/ECD 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.
- [46] Amagai, T., 2011. Measurement of anthropogenic VOCs and their impact on environment. *Environ. Nat. Resour. J.*, **9**, 1-5.
- [47] Trefz, P., Kischkel, S., Hein, D., James, E.S., Schubert, J.K. & Miekisch, W., 2011. Needletrap micro-extraction for VOC analysis: effects of packing materials and desorption parameters. *J. Chromatogr. A*, **1219**, 29-38.
- [48] Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F. & Guardino, X., 2011. Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carboxen X, Carboxen 569) and a Radiello diffusive sampler for the analysis of VOCs. *Talanta*, **85**, 662-672.
- [49] Krupa, S., Nosal, M., Ferdinand, J.A., Stevenson, R.E. & Skelly, J.M., 2003. A multivariate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distributions of hourly ambient ozone (O₃) concentrations. *Environ. Pollut.*, **124**, 173-178.
- [50] Murad, I.H., Helaleh, A., Ngudiwaluyo, S., Korenaga, T. & Tanaka, K, 2002. Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration. *Talanta*, **58**, 649-659.
- [51] Martin, N.A., Duckworth, P., Henderson, M.H., Swann, N.R.W., Granshaw, S.T., Lipscombe, R.P. & Goody, B.A., 2005. Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carboxen X. *Atmos. Environ.*, **39**, 1069-1077.

- [52] Strandberg, B., Sunesson, A.-L., Olsson, K., Levin, J.-O., Ljungqvist, G., Sundgren M., Sallsten, G. & Barregard, L., 2005. Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air. *Atmos. Environ.*, **39**, 4101-4110.
- [53] Strandberg, B., Sunesson, A.L., Sundgren, M., Levin, J.-O., Sallsten, G. & Barregard, L., 2006. Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air. *Atmos. Environ.*, **40**, 7686-7695.
- [54] Crump, D., 1999. Application of diffusive samplers, In: Organic Indoor Air Pollutants, Salthammer, T., ed., Wiley-VCH, pp. 57-72.
- [55] Tong, Z., Wang, Y.J., Patel, M., Kinney, P., Chrillrud, S. & Zhang, K.M., 2012. Modeling spatial variations of black carbon particles in an urban highway-building environment. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 312-319.
- [56] Ohura, T., Amagai, T., Senga, Y. & Fusaya, M., 2006. Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan levels, sources and risks. *Sci. Total Environ.*, **366**, 485-499.
- [57] Zhu, J., Newhook, R., Marro, L. & Chan, C., 2005. Selected volatile organic compounds in residential air in the city of Ottawa, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3964-3971.
- [58] Hsieh, C.C. & Tsai, J.H., 2003. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere*, **50**, 545-556.
- [59] Baldasano, J.M., Delgado, R. & Calbo, J., 1998. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain). *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 405-412.
- [60] Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I.J., Khwaja, H.A., Blake, D.R. & Rowland, F.S., 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmos. Environ.*, **36**, 3429-3443.
- [61] Martin, K., Susan, G., Sum, C.L. & Tom, H., 2012. Application of sorbent impregnated polyurethane foam (SIP) disk passive air samplers for

- investigating organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers at the global Scale. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 391-396.
- [62] Penn, A. & Snyder, C.A., 2007. 1,3-Butadiene exposure and cardiovascular disease. *Mutat. Res.*, **621**, 42-49.
- [63] Arthur, P. & Carroll, A.S., 2007. 1,3-Butadiene exposure and cardiovascular disease. *Department Comp. Biomed. Sci.*, 42-49.
- [64] Narisa, K., Bordeerata, G., Boysena, S.C., Nadia, I.G., Jun, N., John, M., Troutmana, P.B., Upton, R.J., Albertinib, P.M., Vacekb, V.E., Walkerb, R.J., Sramc, M. & Goggind, N.T., 2011. 1,3-Butadiene: biomarkers and application to risk assessment. *Toxicol. Sci.*, 150-154.
- [65] Sorsa, M., Osterman-Golkar, S., Peltonen, K., Saarikoski, S.T. & Sram, R., 1996. Assessment of exposure to butadiene in the process industry. *Toxicol.*, **113**, 77-83.
- [66] Li, Y., Liu, H., Huang, X., Li, Z., Sun, Y. & Sun, C., 2010. Theoretical study for ozonolysis of 1,3-butadiene. *J. Mol. Structure, THEOCHEM*, **945**, 120-128.
- [67] Sexton, K.G., Doyle, M.L., Jeffries, H.E. & Ebersviller, S., 2007. Development and testing of a chemical mechanism for atmospheric photochemical transformations of 1,3-butadiene. *Chem. -biol. Interact.*, **166**, 156-162.
- [68] Helmig, D. 1997. Ozone Removal Techniques in the Sampling of Atmospheric Volatile Organic Trace Gases. *Atmos. Environ.*, **31**, 3635-3651.
- [69] Bohlin, P., Jones, K.C. & Strandberg, B., 2007. Occupational and indoor air exposure to persistent organic pollutants: a review of passive sampling techniques and needs. *J. Environ. Monit.*, **9**, 501-509. <http://dx.doi.org/10.1039/B700627F>.
- [70] Kot-Wasik, A., Zabiega1a, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A. & Namiesnik, J., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal. Chim. Acta*, **602**, 141-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.013>.
- [71] 御殿場市役所ホームページ <https://ja-jp.facebook.com/GotembaCity>, 気象庁ホームページ

http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml_amd_ym.php?prec_no=50&block_no=0441&year=&month=&day=&view=.

- [72] Kettle, A.J., Clark, B.M. & Winterbourn, C.C., 2004. Superoxide converts indigo carmine to isatin sulfonic acid: implications for the hypothesis that neutrophils produce ozone. *J. Biol. Chem.*, **279**, 18521-18525. <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.M400334200>.
- [73] Calogirou, A., Larsen, B. R., Brussol, C., Duane, M. & Kotzias, D., 1996. Decomposition of Terpenes by Ozone during Sampling on Tenax. *Anal. Chem.*, **68**, 1499-1506.
- [74] Christensen, C.S., Hummelshøj, P., Jensen, N.O., Larsen, B., Lohse, C., Pilegaard, K. & Skov, H., 2000. Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed eddy accumulation. *Atmos. Environ.*, **34**, 3057–3067.
- [75] Crump, D., 1999. Application of Diffusive samplers in Organic Indoor Air Pollutants. Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469, Weinheim, pp. 57-71.
- [76] Seethapathy, S., Górecki, T. & Li, X., 2008. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A*, **1184**, 234-253.
- [77] Koblizkova, M., Genualdi, S., Lee, S. C. & Harner, T., 2012. Application of sorbent impregnated polyurethane foam (SIP) disk passive air samplers for investigating organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl esters at the global scale. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 391-396.
- [78] Tomkins, F. C., Jr. & Goldsmith R. L., 1977. A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **38**, 371-377.
- [79] Bamberger, R. L., Esposito, G. G., Jacobs, B. W. & Mazur J. F., 1978. A new personal sampler for organic vapors. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **39**, 701-708.
- [80] Lee, K., Yanagisawa, Y., Spengler J. D. & Billick, I. H., 1992. Wind velocity effects on sampling rate of NO₂ badge. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.*, **2**, 207-219.

- [81] Gawrys, M., Fastyn, P., Gawłowski, J., Gierczak, T. & Niedzielski, J., 2001. Prevention of water vapour adsorption by carbon molecular sieves in sampling humid gases. *J. Chromatogr. A*, **933**, 107-116.
- [82] Fastyn P., Kornacki W., Gierczak T., Gawłowski J. & Niedzielski J., 2005, Adsorption of water vapour from humid air by selected carbon adsorbents. *J Chromatogr. A*, **1078**, 7-12.
- [83] Lan, T. T. N. & Binh, N. T. T., 2012, Daily roadside BTEX concentrations in East Asia measured by the Lanwatsu, Radiello and Ultra I SKS passive samplers. *Sci. Total Environ.*, **441**, 248-257.
- [84] Seethapathy, S. & Górecki, T., 2010, Polydimethylsiloxane-based permeation passive air sampler. Part II: Effect of temperature and humidity on the calibration constants, *J. Chromatogr. A*, **50**, 907-7913.
- [85] Roukos, J., Locoge, N., Sacco, P. & Plaisance, H., 2011, Radial diffusive samplers for determination of 8-h concentration of BTEX, acetone, ethanol and ozone in ambient air during a sea breeze event. *Atmos. Environ.*, **45**, 755-763.
- [86] Kawamoto, K. & Sakaji, N., 1995, Performance evaluation of passive samplers for the measurement of VOC in air. (Japanese) *J. Environ. Chem.*, **5**, 450-451.
- [87] Guo, H., Lin, H., Zhang, W., Deng, C., Wang, H., Zhang, Q., Shen, Y. & Wang, X., 2014, Influence of meteorological factors on the atmospheric mercury measurement by a novel passive sampler, *Atmos. Environ.*, **97**, 310-315.
- [88] Tuduri, L., Harner, T. & Hung, H., 2006. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environ. Pollut.*, **144**, 377-383.
- [89] Plaisance, H., Gerboles, M., Piechock, A., Detimmerman, F. & de Saeger, E., 2007. Radial diffusive sampler for the determination of 8-h ambient ozone concentrations. *Environ. Pollut.*, **148**, 1-9.
- [90] Uchiyama S., Inaba Y. & Kunugita N., 2011. A diffusive sampling device for

simultaneous determination of ozone and carbonyls. *Anal Chim Acta*, **691**, 119-24. doi: 10.1016/j.aca.2011.02.048.

- [91] Liu, Y., M. Sklorz, J. Schnelle-Kreis, J. Orasche, T. Ferge, A. Kettrup & R. Zimmermann (2006). Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere*, **62**, 1889-1898.
- [92] Uchiyama, S., Inaba, Y. & Kunugita, N., Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air, 2012. *J. Chromatogr. A*, **1229**, 293-297.

主論文

- [1] Sakurai, K., Miyake, Y., Amagai, T., 2013, Reliable passive-sampling method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air. *Atmos. Environ.*, **80**, 198-203.
- [2] Sakurai, K., Miyake, Y., Amagai, T.; Development of a passive-sampling device with a dehumidification system for passive sampling of 1,3-butadiene. in preparation.