

環境中たばこ煙中の有害化学物質とその室内汚染に対する影響

雨谷 敬史*、大浦 健*、松下 秀鶴**

はじめに

室内環境中には多種のがん・変異原物質をはじめとする有害化学物質が存在している。ヒトは一日のほとんどを室内で過ごすことから¹⁾、室内環境中のこのような化合物の存在実態やそれに対するたばこ煙の寄与を正確に把握し、それに基づいた対策を立てていくことは、健康で快適、安全な生活環境創出の一環として重要である。そこでまず、室内汚染物質として、気管支や肺深部に到達しうる粒径 2.5 μm 以下の微小粒子 particle matter ($\text{PM}_{2.5}$)、空気中の代表的な発がん物質群である多環芳香族炭化水素 polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH)、発がん性が指摘されているベンゼンやホルムアルデヒド、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとその類縁化合物 [ベンゼンのアルキル誘導体 (BTX)、アルデヒド・ケトン、揮発性有機ハロゲン化合物 (VOHC)] について、そのグループごとに多成分を同時に分析する手法の開発を行った。

たばこ主流煙、副流煙ならびに environmental tobacco smoke (ETS) 中には多種の化学物質が含まれ、この中にはがん・変異原物質などが数多く存在していることが知られている²⁾。また、市販のたばこは経年的に低タール化する傾向にあり、このことが有害化学物質の発生量の低下につながっていることが示唆されている。しかし、実際に市販されているたばこの主流煙・副流煙・ETS 中の化学物質については特定の物質が単発的に分析されているにとどまり、

全成分を視野に入れた研究がほとんどなく、たばこ煙中の化学物質の評価に現在でも高タール時代のデータが使用されている。そこで、開発した有害化学物質の分析法をたばこ煙サンプルに適用して、国内外の主要銘柄の主流煙、副流煙に含まれる粒子状 PAH 濃度、変異原性、BTX、アルデヒド・ケトン、VOHC 濃度の測定を行った。また、ETS の室内汚染への寄与度の解明の一環として、実際の室内環境中の粒子状 PAH、BTX、アルデヒド・ケトン、VOHC による汚染実態調査を、静岡県内の延べ 122 家庭において行い、さらに延べ 45 名の被験者に対し、個人曝露実態調査を行ない、たばこ煙の影響について詳細に検討を行った。また、室内汚染低減対策の一環として、3 種の原理に基づく空気清浄機によるガス状物質の除去性能の比較を行い、どのようなシステムが優れているか検討した。

有害化学物質の高感度簡易分析法の開発

1) $\text{PM}_{2.5}$ およびその中に含まれる PAH

空気中の $\text{PM}_{2.5}$ 捕集用サンプラーは、直径 2.5 cm のテフロンフィルターをホルダーに入れたものを、新開発の超低騒音パーソナルミニポンプと接続したもので、粒子状物質の分級はインパクターを用い、個人曝露は流量 1.5 l/min 、室内外では 2.5 l/min でサンプリングを行った。 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる PAH は dichloromethane を溶媒とする超音波抽出 (20 分、39 kHz、300 W) 法で抽出し、PAH の揮発防止のため 30 μl の dimethylsulfoxide (DMSO) を加えてから窒素気流中で dichloromethane を留去し、acetonitrile に再溶解した試料溶液を、コンピューター制御/前段濃縮・クリーンアップカラム付

* 静岡県立大学

** 静岡県試験研究高度化推進顧問

HPLC/分光蛍光検出器で分離分析した³⁾⁻⁵⁾。

2) BTX 及び VOHC

BTX および VOHC は、活性炭を捕集剤とするアクティブあるいはパッシブサンプラーを用いて捕集した。BTX は蒸留した二硫化炭素を用いて振とう抽出 (10 分、115 回/分) し、遠心分離 (10 分、3000 rpm) した上澄みを GC/MS で測定した⁶⁾⁷⁾。VOHC は二硫化炭素あるいはトルエンを用いて振とう抽出 (2 時間、115 回/分) し、遠心分離 (10 分、3000 rpm) した上澄みを GC/ECD で測定した⁸⁾。パッシブサンプラーを用いた場合の、サンプラーでの捕集量から空气中濃度への換算は、アクティブサンプラーとパッシブサンプラーの同時測定結果から作成した計算式を用いて行った⁷⁾⁸⁾。

3) アルデヒド・ケトン

空気中のアルデヒド・ケトンは 2,4-dinitrophenylhydrazine を塗布したシリカゲルを捕集剤とした捕集用チューブ (Sep-Pak XPo Sure) をパーソナルミニポンプと接続したサンプラーで捕集した。ただし、たばこ主流煙、副流煙のような発生源サンプルでは、2,4-dinitrophenylhydrazine の塩酸水溶液を捕集溶液としたインピンジャー法で捕集した。捕集後、dichloromethane で抽出し、acetonitrile に溶媒転換後 HPLC/吸光度法で分離分析した⁹⁾。

4) 金属元素

空気中の浮遊粉塵を低流量カスケードインパクターをミニポンプと接続したものをを用いて、粒径 10 μm 以上、2.5-10 μm 、PM_{2.5} の 3 段階に分級捕集した。捕集用フィルターにはテフロン製のフィルターに粉塵飛散防止用のアピエゾングリースを塗布したものをを用いた。また、騒音低減のために、ポンプ部はクーラーボックスを改造した防音ボックス中に設置した。捕集した粉塵は、テフロンビーカー内で濃硝酸 10 ml、過塩素酸 (60%) 5 ml、フッ化水素酸 2 ml を加え、220 $^{\circ}\text{C}$ で 16~20 時間全分解した。分解後、

乾固寸前まで溶媒を留去し、放冷後、0.1 N 硝酸で 10 ml にメスアップし、ICP-MS による多元素同時分析を行った。測定対象元素はクロム、マンガン、鉛、カドミウムなどの有害金属元素をふくむ 21 種類であった。

たばこ煙中の有害化学物質及び変異原性の測定

使用したたばこは、国産・欧米産・中国産で、タール量は 3-15 mg/本のものを用いた。

主流煙および副流煙は、自動喫煙装置を使用して国際喫煙モードで発生させ、たばこ煙中の粒子状物質は石英繊維フィルター上に、ガス状物質は捕集剤を充填したチューブを用いて 2 l/分で捕集した。粒子状物質は、dichloromethane を溶媒として超音波抽出 (20 分、39 kHz、300 W) し、その一部を DMSO に溶媒転換して変異原性試験用とした。変異原性試験に用いた菌株は *Salmonella typhimurium* TA98 で、プレインキュベーション法で行った。試験は各用量とも 2 サンプルずつ行った。PAH、BTX、アルデヒド・ケトン、二硫化炭素は上述の手法で測定した。国産・中国産・欧米産の代表的なたばこから発生する、粒子状 PAH、粒子状物質抽出物の変異原性、ガス状物質である BTX、アルデヒド・ケトン、VOHC の量を表-1 にまとめて示す。空気中の代表的な発がん物質群である粒子状 PAH は 17 種が検出・定量され、そのうち benzo[a]pyrene (BaP) は主流煙から 9.8-30 ng/本、副流煙から 110-210 ng/本発生し、主流煙中の BaP 量はタール量が多い銘柄ほど多かった。変異原性試験結果では、-S9 条件下では killing が強く、+S9 条件下でのみ変異原活性が見られ、副流煙抽出物の比活性の方が 2 倍程度主流煙のそれより高かった。ガス状物質の内、BTX では 14 種の化合物が検出・定量された。BTX では toluene の発生量が最も多く、次に benzene、ethylbenzene と続いた。このうち発がん物質 benzene では、主流煙から 5.4-44 μg /本、副流煙から 160-260 μg /本発生し、また、副流煙中のベンゼン濃度は主流煙中のそれより 3.7~21 倍高かった。主

表-1 国産・欧米産・中国産たばこ主流煙と副流煙に含まれる有害物質と
粒子状物質抽出物の変異原性

	国産		欧米産		中国産	
	主流煙	副流煙	主流煙	副流煙	主流煙	副流煙
Particulate (mg/本)	5.2-11.2	18-21	8-9.4	17-25	14.2-15.3	19-23
PAHs (ng/本)						
Phen	119-218	1030-1070	156-220	2490-3170	231-295	2490-3170
Pyrene	62.6-82.2	417-447	45.4-96.5	442-638	104-127	730-759
BaA	19.9-42.5	563-634	24.9-41.6	605-735	54.8-68.8	583-661
BaP	9.8-25.5	137-140	10.4-23.7	107-209	28.4-29.8	161-165
BghiP	7.8-16.5	72.2-95.8	7-17.4	87.6-105	13.4-21.2	62.8-83.4
Cor	2.4-6.7	5.5-9	1.4-3.7	3.2-9.7	4.4-7.5	8.1-12.4
Σ7PAH	432-790	5140-5470	459-770	6570-8740	1060-1200	8570-8990
変異原性試験 (TA98, +S9) (revertant/本)	5120-7480	10300-16600	6630-8420	12700-16600	3560-10600	7440-13600
BTXs (μg/本)						
Benzene	13-44	160-170	5.4-33	170-260	39-40	170-218
Toluene	12-49	310-340	11-35	320-510	50-52	302-374
m-Xylene	0.52-7.4	98-110	1-4.4	110-170	8.6-8.8	104-126
Σ14 BTX	26-114	772-801	19-81	790-1230	115-117	755-942
Aldehydes and Ketones (μg/本)						
Formaldehyde	1.7-13	6.5-16	0.66-6.7	8.3-16	3.9-12	6.4-11
Acetaldehyde	48-290	860-1100	26-170	880-1100	120-190	960-980
Acetone	6.7-39	290-510	3.7-29	450-600	25-36	430-470
Σ11 aldehydes	63-372	1360-1700	32-218	1420-1780	32-372	1360-1780
Σ2 ketones	8.4-44	324-586	4.1-33	512-672	4.1-44	324-672
VOHCs (μg/本)						
DCM	0.33-0.58	0.96-2	0.32-0.48	1.5-3.1	0.35-0.67	3-3.7
Σ4VOHCs	0.33-0.63	8.2-16	0.33-0.56	9.7-20	0.53-0.78	15-20

Phen: phenanthrene, BaA: benz[a]anthracene, BaP: benzo[a]pyrene, BghiP: benzo[ghi]perylene, Cor: coronene, DCM: dichloromethane

流煙中の BTX 濃度には銘柄ごとのバラツキが大きかったが、副流煙中の BTX 濃度はほぼ一定の値となった。アルデヒド・ケトンでは、11 種のアルデヒドと 2 種のケトンが検出・定量されたが、このうち formaldehyde が主流煙から 0.66-13 μg/本、副流煙から 6.4-16 μg/本、発生した。主流煙、副流煙とも acetaldehyde の発生量が最も多く、次いで acetone、acrolein が多かった。主流煙中のアルデヒド・ケトン含量は国産たばこの方が欧米産より若干高いものの、副流煙中の含量にはほとんど差異を認めなかった。VOHC では、4 種の化合物が検出・定量された。このうち、dichloromethane の発生量は 0.32-0.67 μg/本、副流煙では 0.96-3.7 μg/本であった。いずれの化合物も主流煙より副流煙

中の発生量が多く、副流煙での発生量は主流煙の 3.2~330 倍であった。VOHC の発生量も、特に副流煙では銘柄間の差異はあまり見られなかった。

有害化学物質の個人曝露及び室内外濃度調査結果と室内汚染に対する喫煙の影響

有害化学物質の個人曝露濃度は、静岡市で個人サンプラーを用い、2002-2003 年夏季に延べ 45 名の被験者に対して行った。このとき、その被験者の居住する家庭の室内外濃度も同時に測定した。さらに富士市、清水市において室内外濃度の測定を行った。室内外の有害化学物質濃度測定を行った家庭は延べ 122 家庭となった。

測定対象は、PM_{2.5}、粒子状 PAH、BTX、アルデ

表-2 滞在時間とその場所での濃度を考慮した個人曝露濃度推計値、室内外濃度と、個人曝露実測値との相関

	推計値	居間	台所	寝室	屋外	職場
PM _{2.5}	0.772 **	0.607 **	0.719 **	0.686 **	0.318	0.834 **
BaP	0.641 **	0.590 **	0.645 **	0.626 **	0.390 *	0.466 *
BghiP	0.564 **	0.533 **	0.565 **	0.579 **	0.388 *	0.447 *
Benzene	0.719 **	0.397 *	0.432 *	0.605 **	0.470 **	0.746 **
Toluene	0.831 **	0.867 **	0.867 **	0.877 **	0.491 *	-0.045
Formaldehyde	0.854 **	0.691 **	0.758 **	0.869 **	0.169	0.352
Acetaldehyde	0.854 **	0.762 **	0.734 **	0.796 **	0.184	-0.056
Chloroform	0.754 **	0.706 **	0.456 *	0.566 **	0.396	0.451

**p < 0.01、*p < 0.05

ヒド・ケトン、VOHC とし、いずれも上述の方法で分析した。

45 名を対象とした個人曝露濃度調査では、PM_{2.5}、粒子状 PAH 21 種、BTX 14 種、アルデヒド・ケトン 7 種、VOHC 9 種が検出・定量された。喫煙者の数が 6 名と少なかったが、PM_{2.5} 濃度は、喫煙者と非喫煙者間で有意差が見られ、そこに含まれる PAH 濃度には有意差は見られないという結果となった。その他の化合物では喫煙の影響は見られなかった。

受動喫煙等、たばこ煙の健康影響を考える場合には個人曝露濃度が重要となるが、その測定は一般に困難である。そこで、室内外濃度からの個人曝露濃度の推計精度について検討した。

PM_{2.5}、BaP、benzo[ghi]perylene (BghiP)、benzene、toluene、formaldehyde、acetaldehyde、chloroform の各化合物について、個人曝露濃度実測値と室内外濃度との相関、アンケートから得られた各被験者の居間等の各場所の滞在時間とその場所での濃度をもとに計算した個人曝露濃度の推計値と実測値との相関をまとめて表-2 に示す。

個人曝露濃度実測値と推計値の関係を示したグラフ、および個人曝露濃度実測値と屋外濃度の関係を示したグラフの一例として BaP の場合を図-1 に示す。

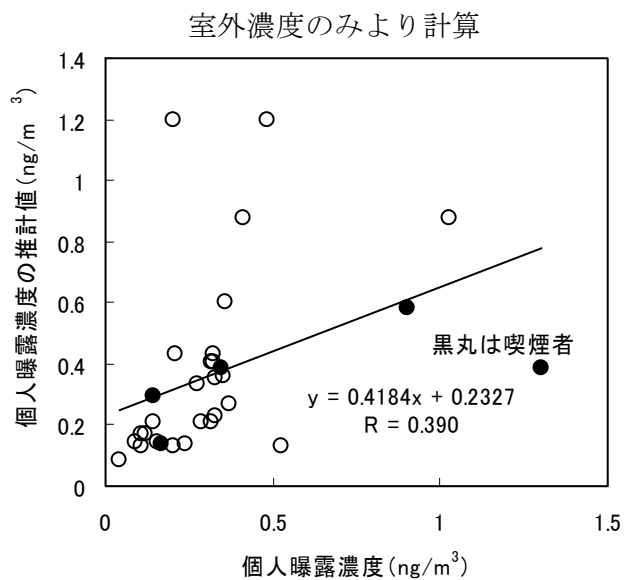
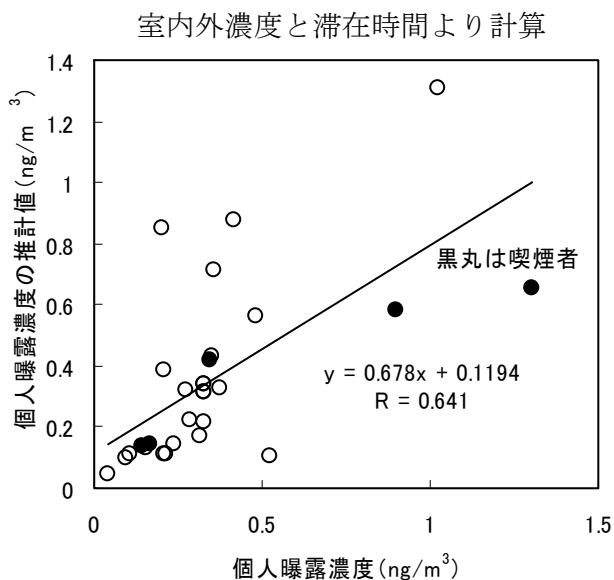
従来、個人曝露濃度の推計は、大気濃度からなされている場合が多い。しかし、表-2 および

図-1 から判るように、屋外濃度のみから個人曝露濃度を推計した場合と比べ、室内濃度から推計した場合の推計精度が良く、さらに室内外濃度とそこでの滞在時間を考慮すると推計精度が向上することが示された。

さらに、一般家庭の室内外濃度測定結果から、BTX、アルデヒド・ケトン、トリハロメタンなどは屋外濃度より室内濃度が高く、個人曝露濃度は室内濃度と同レベルか若干高かった。これらは建材、内装材、家具、水道水、防虫剤等が発生源となっていると考えられた。さらに、長時間窓を開けている家庭では、これらの化合物の室内濃度が低くなっている場合も見られた。

空気清浄機による室内汚染物質除去に関する検討

市販の空気清浄機のうち、以下の 3 種の原理の空気清浄機について、室内汚染物質の除去実験を行った¹⁰⁾。一つは、高電圧をかけて空気中の粉塵を帯電させ、帯電した粉塵を電極上に捕集する電気集塵システムを組み込み、ファンを用いて強制的に空気を吸引する方式（電気集塵方式）、電気集塵システムを利用しているが、ファンを使用しない方式（イオン式）、ファンを用い、フィルターに空気を通すことによりフィルター上に汚染物質を集める方式（機械集塵方式）。また、このうち電気集塵方式の空気清浄機からオゾンが発生する恐れがあることを見いだ



推計値の計算方法：

$$\text{推計値} = \frac{\sum c_i \times t_i}{\sum t_i}$$

ここで c_i は、場所 i での濃度、
 t_i は、場所 i での滞在時間

図1 BaP 個人曝露濃度と、室内外濃度とそこでの滞在時間からの個人曝露濃度推計値との関係

し、その対策についても検討した¹¹⁾。

空気清浄機による汚染物質の除去実験は、内容積 4 m³ のステンレス張りの無臭室（換気回数 0.1 回/時間）に汚染物質を注入し、揮散させて濃度が均一になるようにかき混ぜた後、空気清浄機を作動させ、汚染物質濃度の変化を測定した。汚染物質としては硫黄系の化合物 4 種、ベンゼン、トルエンなどの有機溶剤 7 種、アンモニア系 2 種、アルデヒド 5 種、低級脂肪酸 3 種の合計 21 種のガス状物質であった。

この結果、まず電気集塵方式では、機種間の差が大きいこと、イオン式ではガス状物質はほとんど除去されないこと、機械集塵方式ではどれも良好な除去効果を示すことを認めた。これらの優れた除去効果は、組み込まれているフィルターによるものと考えられた。また、硫化メチル、アセトアルデヒドなど、どの方式でも除去されにくい物質があることが判った。また、電気集塵方式の空気清浄機から発生するオゾンについては、オゾン除去触媒・吸着脱臭層により効率よく除去しうることを認めた。

まとめ

ETS の有害化学物質とその室内汚染に対する影響把握の一環として、まず、PM_{2.5}、PAH、BTX、アルデヒド、VOHC の高感度多成分同時分析法の開発を行った。この手法を用いて、たばこ主流煙、副流煙中の粒子状物質、PAH、BTX、アルデヒド、VOHC 量及び粒子状物質抽出物の変異原性を測定した。近年低タール化しているたばこ煙中の各種有害化学物質濃度等は、室内のこれらの化学物質の発生源の検索やたばこ煙の室内汚染への寄与度を推定する上で有用であると考えられる。また、各種有害化学物質の個人曝露濃度及び室内外の汚染実態調査を行った。個人曝露濃度は、BTX やアルデヒド・ケトンのように室内に発生源を有する化合物では、屋外濃度より概して高く、室内濃度と同等かそれより高濃度であった。また、個人曝露の推計には、喫煙の有無に関わりなく、室内汚染の評価が必要であると考えられた。本個人曝露及び室内調査では、特に喫煙に関するデータ数が少なかったこともあり、喫煙の影響は不確かさが残っているが、喫煙の室内汚染への影響は PM_{2.5} 濃度に見られたのみであった。これは、喫煙家庭で比較的窓の開放時間が長かったことや、喫煙以外の室

内汚染源の影響が大きかったことなどが考えられた。空気清浄機によるガス状物質の除去実験では、厚みのあるフィルターが良好な除去率を与えることが示された。

文 献

- 1) 森忠司、吉川政雄、松下秀鶴. NO₂の個人被曝量に及ぼす各種生活空間の影響. 大気汚染学会誌 1986; 21: 446-53.
- 2) Fishbein L. In *Environmental Carcinogens - Selected Methods of Analysis*, Oxford Univ. Press, New York, 1985.
- 3) 高橋ゆかり、雨谷敬史、松下秀鶴. 蒸気状及び粒子状多環芳香族炭化水素による室内及び大気環境の汚染状況 - 静岡市及び清水市における調査結果. 環境化学 1998; 8: 71-87.
- 4) Ohura T, Sugiyama T, Amagai T, Fusaya M, Matsushita H. Simultaneous liquid chromatographic determination of 39 polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air and application to a survey on indoor air pollution in Fuji, Japan. J AOAC Int 2002; 85: 188-202.
- 5) Ohura T, Amagai T, Fusaya M, Matsushita H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations. Environ Sci Technol 2004; 38: 77-83.
- 6) Amagai T, Ohura T, Sugiyama T, Fusaya M, Matsushita H. Gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene and its alkyl derivatives in indoor and outdoor air in Fuji, Japan. J AOAC Int 2002; 85: 203-11.
- 7) Amagai T, Ohura T, Olansandan, Fusaya M, Matsushita H. An analytical method for benzene and its alkyl derivatives by using passive sampler and its application to a survey on indoor/outdoor pollution in Shimizu City, Japan. Proceedings of the Air & Waste Management Association's 94th Annual Conference and Exhibition, Orland, FL, USA, 24-28, June, 2001, 1119.
- 8) Ohura T, Sugisaki M, Amagai T, Fusaya M, Matsushita H. An analytical method for volatile organohalogen compounds by using passive sampler and its application to a survey on indoor/outdoor pollution in Fuji and Shimizu Cities, Japan. Proceedings of the Air & Waste Management Association's 94th Annual Conference and Exhibition, Orland, FL, USA, 24-28, June, 2001, 1120.
- 9) 雨谷敬史、大浦健、杉山智彦、房家正博、松下秀鶴. 富士市・夏季におけるアルデヒド類による室内外の汚染実態調査. 室内環境学会誌 2000; 3: 35-43.
- 10) 房家正博、雨谷敬史、松下秀鶴、相馬光之. 空気清浄機から発生するオゾンとその室内濃度を与える要因. 環境化学 1998; 8: 823-30.
- 11) 房家正博、雨谷敬史、松下秀鶴、相馬光之. 空気清浄機による脱臭試験結果について. 環境化学 1999; 9: 39-52.