

ル)、室内外で確認（トリクロロエチレン、*o*-キシレン）及び防虫剤の 5 物質について検討を行った。

図 I-1 (1), (2) は上記 5 物質の濃度分布を示したものである。捕集管とパッシブ法では濃度差が多少見られたものの、両採取法の濃度分布は傾向が近似している。このことから、パッシブサンプラーはサンプリングレート（標準物質との変換係数）を増加させることで室内測定には有効な手法になり得る。しかし、両法には濃度差が見られるため、パッシブサンプラーの精度保証の観点から暴露時間を 24 時間から 48 時間程度に長くする等、今後はデータの蓄積が緊要となる。なお、捕集管法について「室内空気ガイドライン」の指針値と VOCs の各物質を比較すると、トルエン 1 例 (1,300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、*p*-ジクロロベンゼン 4 例 (1,200, 930, 280, 270  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) で指針値を超過していた。

## D.2 VOCs の物質相関

### (1) 捕集管法

測定を行った室内と屋外濃度について、VOCs の個別物質の相関を検討したところ、室内間では *o*-キシレンと *m,p*-キシレン、*m*-キシレンと *p*-キシレンで 1.00 と極めて高い相関関係が認められた。また、アセトンと 1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼンとジクロロメタンにも 0.70 と高い相関が見られた。室内と屋外との相関関係を検討したところ、クロロホルムとメチルエチルケトン、*p*-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン及びベンゼンにのみ 0.65-0.75 の相関が得られたものの、他の物質間には相関が得られなかった。以上のことから、室内間で高い相関を示した物質は室内での発生を示唆していた。

### (2) パッシブ法

捕集管と同様に室内と屋外濃度について、VOCs の個別物質相関を検討したところ、室内間では捕集管法と全く同様に *o*-, *m*-, *p*-キシレン間にのみ 0.93 以上の高い相関が見られた。また、室内と屋外では全く相関が見られなかった。

## D.3 仮想 TVOC の室内濃度と屋外濃度の関係

### (1) 捕集管法

室内 TVOC 濃度は、最高濃度 2,300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低濃度 4.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 290  $\pm$  480  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、屋外 TVOC 濃度は、最高濃度 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低濃度 4.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 60  $\pm$  71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。また、室内 TVOC 濃度を TVOC の暫定目標値 (400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と比較すると、対象 34 例中の 10 例 (29%) が超過していた。

厚生労働省では、室内空気中化学物質のガイドラインを既に 10 種以上について設定してきた。しかしながら、室内空気中の化学物質は 100 種を越えるものが存在し、しかも居住環境によってその存在状況は全く異なることが、我々の研究から明らかになっている。これに加えて、最近建設される住宅では、ガイドラインが設定された化学物質を避けて他の化学物質に移行する傾向がみられ、ガイドライン設定が後追いの状況が生まれないとはいえない。このことから、室内空気中化学物質を低減化させるには、トータル VOC を抑制させなければ解決はあり得ない。そこで、予備的に今回検出された全ての VOCs について、濃度の単純総和を TVOC としてその状況を検討した。

### (2) パッシブ法

室内 TVOC 濃度は、最高濃度 350  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低濃度 32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 104  $\pm$  72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、屋外 TVOC 濃度は、最高濃度 540  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低濃度 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 67  $\pm$  94  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。また、TVOC の暫定目標値 (400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と比較すると、対象 34 例中全て暫定目標値以内であった。

## E. 結論

全国の衛生研究所の協力を得て、約 80 箇所の住宅を選定し室内と屋外 RCHO、VOCs 及び PHEs の濃度測定を行った。以下に測定結果を要約する。

(1) VOCs 濃度は捕集管とパッシブサンプラーを使用し、室内外で測定を行った。捕集管からは室内で 49 物質の VOCs が検出され、室内からは建築材料や有機溶剤の他、防虫剤が 100

$\mu\text{ g/m}^3$  以上の濃度で検出された。また、屋外からは 40 物質が検出されたものの、室内濃度の比較して全て 1/20 以下の濃度であった。パッシブサンプラーでは 20 物質が検出された。捕集管と検出物質数に差が生じた原因は、パッシブサンプラーは濃度算出にはサンプリングレート(標準物質による濃度変換係数)が必要となるが、この確定物質が 20 物質であるためと、採取方法の違いによる定量下限値の影響と考える。しかし、簡易であり、ポンプ音等の騒音がない等から活用が期待されるが、今後はデータの精度保証の観点からもデータの蓄積が緊要である。

(2) 捕集管による VOCs 濃度について、「室内空気ガイドライン」の指針値と比較したところ、トルエン 1 例( $1,300\ \mu\text{ g/m}^3$ )、p-ジクロロベンゼン 4 例( $1,200, 930, 280, 270\ \mu\text{ g/m}^3$ )で指針値を超過していた。

(3) 室内 TVOC 濃度を TVOC の暫定目標値( $400\ \mu\text{ g/m}^3$ )と比較すると、対象 34 例中の 10 例(29%)が超過していた。

## F. 論文

(1) 第 41 回大気環境学会年会、7-アルコキシカルボン酸エステル類の分析法の検討とフィルドへの適用、538, 2000

(2) 第 39 回大気環境学会年会、パッシブサンプラーによる室内汚染物質の測定、443, 1998

(3) 日本内分泌攪乱化学物質学会、7-アルコキシカルボン酸エステル類分析法の検討と室内外濃度への適用、第 2 回研究発表会要旨集、25, 1999

(4) 第 8 回環境化学会 パッシブサンプラーによる室内汚染物質の測定、128, 1999

(5) 日本環境化学会誌、7-アルコキシカルボン酸エステル類分析法の検討と室内外濃度の測定(投稿中, 2000)

(6) 環境と測定技術 家庭用燃焼器具類からの汚染物質の発生特性、Vol.27, No.9, 77, 2000

(7) 分析化学会誌、浮遊粉じん捕集用サンプラーの精度保証とフィルドへの適用、Vol.49, No.8, 619-624, 2000

(8) 環境と測定技術 多成分同時測定用簡易サンプラーについて、Vol.24, No.1, 38, 1997

## II. 居住環境におけるカルボニル化合物の実態と特性

分担研究者

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所  
環境衛生化学部長

協力研究者

内山 茂久 千葉大学工学部

要旨 居住空間に残留するカルボニル化合物の実態を把握するために、2000 年 10 月から 2001 年 3 月まで全国規模の濃度調査を行った。測定住宅の総数は 98 戸であり、居間、寝室、屋外の 3 個所の濃度を検討し 15 種類のアルデヒド・ケトン類の測定を行った。

ホルムアルデヒドの平均濃度は居間 28, 寝室 26, 屋外  $3.6\ \mu\text{ g/m}^3$ , アセトアルデヒドの平均濃度は居間 21, 寝室 22, 屋外  $3.1\ \mu\text{ g/m}^3$  であった。1997 年 2 月から 4 月にかけて実施したホルムアルデヒドの調査では、室内(居間)濃度の平均値が  $62\ \mu\text{ g/m}^3$  であったので、4 年前の平均濃度に比べ 34 %に減少している。しかし、今回の調査ではアセトアルデヒドの濃度が非常に高く、ホルムアルデヒドの代替として使用されていることが推測された。また、同一住宅内で居間と寝室間の明確な濃度差は認められず、居間、寝室のいずれかの濃度が住宅の代表値に成り得ることが確認された。プロピオンアルデヒドとアクロレイン、ヘキサアルデヒドとバレルアルデヒド濃度の相関関係が非常によい( $r^2=0.92, 0.96$ )ことから、発生源が同一であることが推測された。

## A. 研究目的

最近、新しい化学物質を用いた建築材料や生活用品が居住環境の中に進出し、生活が非常に便利になってきている。その反面、種々の問題が浮上し、室内空気の汚染は世界的な関心事になりつつある。室内空気に存在する化学物質は、屋外に存在する化学物質に室内の建材や家庭用品から放散する揮発性の化学物質が加算されたものである。特に、居住空間に存在するホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのカルボニル化合物は、主として建材・施工剤から放散することが報告されている<sup>1)</sup>。そのため、室内濃度が極めて高く、ヒトに対して刺激を与えるばかりでなく、喘

息などのアレルギー症状<sup>2)</sup>や発がん<sup>3)</sup>を引き起こす疑いのある有害物質であり、変異原性を有する<sup>4)</sup>。昨今、シックビルディングシンドロームや化学物質過敏性といった様々な建物に関連した健康被害の問題が浮上しているが、これらの原因物質としても取りざたされている。したがって、ホルムアルデヒドなどのカルボニル化合物の居住空間濃度や個人暴露濃度を測定し、汚染の実態を把握することは極めて重要である。

本研究では、全国約100世帯の居間、寝室、屋外でカルボニル化合物の残留濃度を測定することにより、汚染の実態を把握し、居住空間における挙動を検討した。

## B. 研究方法

### B.1 測定対象住宅

全国衛生研究所23機関の協力(別添1)により全国98戸の住宅で、原則として居間、寝室、屋外で測定を行った。屋外はベランダ等住宅に接近した場所である。測定は2000年10月から2001年3月まで半年間に渡って行った。

### B.2 アルデヒド・ケトン類の捕集

アルデヒド・ケトン類測定用の拡散サンプラー(DSD-DNPH<sup>5),6)</sup>をアルミ製保存袋より取り出し、床から1.5mに拡散フィルター部が位置するように、天井から風糸で吊り下げる。暴露開始時にDSD-DNPHのシエルターを取り外し24時間暴露する。暴露終了時にシエルターを取り付け、アルミ製保存袋に保管する。

### B.3 アルデヒド・ケトン類の分析

DSD-DNPHをアルミ製保存袋から取り出し、4~5回振った後、拡散フィルター側を上にしてシエルターを取り外す。DSD-DNPHのキャップ側を実験台等でタッピングした後、拡散フィルターを取り外し、アセトニトリルを満たした10mlの注射筒を取り付ける。2~5ml/minの流速で溶出し、5mlに定容する。溶出液の20 $\mu$ lを分取し、表II-1の条件でHPLCに導入した。

定量用の標準試料にはTO-117<sup>7)</sup>/IP-6A<sup>8)</sup>標準試料(スベルコ社製、15成分)を使用し、ホ

ルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、*i*-バレルアルデヒド、バレルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、*m,o*-トルアルデヒド、ヘキサアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒドを分析した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 アルデヒド・ケトン類の室内、屋外濃度

2000年10月から2001年3月まで、全国各地の住宅で測定したアルデヒド・ケトン類濃度の平均値、最大値、最小値を表II-2に示す。尚、TO-11/IP-6Aでリストされている15物質の合計をtotalで表示した。ホルムアルデヒドの屋内平均濃度は居間28 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、寝室26 $\mu$ g/m<sup>3</sup>であった。寝室はその性質上閉鎖される機会が多く、居間より高濃度になることが予測されたが、同一住宅では、居間と寝室で明確な濃度差は観測されなかった。国立医薬品食品衛生研究所が1997年2月から4月にかけて実施したホルムアルデヒドの全国調査<sup>9)</sup>では、室内(居間)濃度の平均値が62 $\mu$ g/m<sup>3</sup>であったので、4年前の平均濃度に比べ34%に減少している。WHO、厚生労働省が公示してしているホルムアルデヒドの室内濃度指針値は100 $\mu$ g/m<sup>3</sup>であるが、この指針値を超える住宅は一軒も無かった。アセトアルデヒドの屋内平均濃度は居間21 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、寝室22 $\mu$ g/m<sup>3</sup>であったが、屋内濃度が特異に高い住宅が1軒存在し、居間400 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、寝室370 $\mu$ g/m<sup>3</sup>を示した。この住宅を除くとアセトアルデヒドの濃度は居間：平均値17 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最大値69 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最小値1.0 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、寝室：平均値17 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最大値47 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最小値1.0 $\mu$ g/m<sup>3</sup>になる。同様に、ヘキサアルデヒド濃度が一軒だけ特異に高く、居間100 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、寝室140 $\mu$ g/m<sup>3</sup>を示した。

ホルムアルデヒドの屋外濃度は、平均値3.6 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最大値11 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最小値0.4 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、アセトアルデヒドの屋外濃度は、平均値3.1 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最大値8.7 $\mu$ g/m<sup>3</sup>、最小値0.7 $\mu$ g/m<sup>3</sup>であった。環境省が全国の地方公共団体で実施した平成11年度有害大気汚染モニタリング調査結果<sup>10)</sup>によると、ホルムアルデヒドの

屋外濃度は平均値  $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最大値  $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最小値  $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , アセトアルデヒドの濃度は平均値  $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最大値  $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最小値  $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であるので, 今回の調査結果と概ね等しい。

### C.2 ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの濃度分布

室内(居間+寝室)と屋外における, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度分布を図Ⅱ-1に示す。ホルムアルデヒドの室内濃度は  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  付近を頂点とし, 裾が  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  付近まで達するなだらかな一山型の分布を示した。アセトアルデヒドの室内濃度も同様の濃度分布を示したが, ホルムアルデヒド濃度に比べピークは鋭い。屋外濃度はホルムアルデヒド, アセトアルデヒドとも濃度分布の幅が狭く, ほぼ正規対称分布を示したことから, 地域的な濃度差が少なく濃度変動が小さいことが推測される。

### C.3 アルデヒド・ケトン類相互の関係

発生源が同一であれば, 発生するアルデヒド・ケトン類の間に高い相関が期待される。そこで15成分のアルデヒド・ケトン類について相互の相関関係を求めた。結果を表Ⅱ-2に示す。表の中で, プロピオンアルデヒドとアクロレイン濃度およびヘキサアルデヒドとバレルアルデヒド濃度の相関係数はそれぞれ0.92, 0.96であり, 際立って大きい。図Ⅱ-2にプロピオンアルデヒドとアクロレイン濃度, 図Ⅱ-3にヘキサアルデヒドとバレルアルデヒド濃度の散布図を示す。なお, この散布図のデータは, 対象物質のどちらかが検出限界以下のデータは排除してある。この図から, プロピオンアルデヒドとアクロレインおよびヘキサアルデヒドとバレルアルデヒドが明らかに相関関係ことがわかる。これらのことから, プロピオンアルデヒドとアクロレイン, ヘキサアルデヒドとバレルアルデヒドが同一の建材, 施工材に使用されていることが推測される。

### D. 結論

2000年10月から2001年3月まで半年間に

渡り, 全国各地の住宅で測定したホルムアルデヒドの濃度は, 4年前の平均濃度に比べ34%に減少していた。昨今, シックビルディングシンドロームや化学物質過敏性といった問題が浮上し, 関心が高まったため, ホルムアルデヒドの含有量が少ない建材・施工材等の使用が増えていることが推測される。しかしその反面, アセトアルデヒドの残留濃度が非常に高く, ホルムアルデヒドの代替として使用されていることも示唆される。アセトアルデヒドは発ガン性を示す有害物質(IARC Group 2B)であるので, 今後注意が必要である。

今回の調査は秋-冬-春にかけて行われたため, 一年の中で比較的気温が低い時期の調査であった。ホルムアルデヒドは気温が高くなると放散量が増加することが報告されているので, 一年を通じた正確な平均濃度を求めるためには, 今後更に調査を続け, 春-夏-秋のデータをとる必要がある。

### E. 文献

- 1) 花井義道, 陳永紅, 中西順子, 建材による室内空気汚染, 横浜国大環境研紀要 1996, 22, 1-10.
- 2) Kiec, Swierczynska, M.; Krecisz, B.; Krysiak, B.; Kuchowicz, E.; Rydzynski, K. Occupational allergy to aldehydes in health care workers. Clinical observations. Experiments. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health 1998, 11, 349-358.
- 3) Kerns, W. D.; Pavkov, K. L.; Donofrio, D. J.; Gralla, E. J.; Swenberg, J. A., Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure, Cancer Research, 1983, 43, 4382-4392.
- 4) M. Te-Hsui, et al: Review of the Genotoxicity of Formaldehyde, Muta. Res., 196, 37 (1988).
- 5) Uchiyama, S.; Hasegawa, S., A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air, Atmospheric Environment, 1999, 33, (13), 1999-2005.
- 6) 内山茂久; 金子敏郎; 田辺新一; 長谷川修司,

分子拡散型サンプラー DSD-DNPH による大気中カルボニル化合物の測定, 千葉市環境保健研究所年報, 1999, 6, 106-113.

7) United States Environmental Protection Agency, 1990. Compendium method IP-6A: Determination of formaldehyde and other aldehydes in indoor air using a solid adsorbent cartridge. In: Compendium of methods for the determination of air pollutants in indoor air. Report No. EPA/600/4-90/010, US EPA, Research Triangle Park, NC.

8) United States Environmental Protection Agency, 1988. Compendium method TO-11: Method for the determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC). In: Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Report No. EPA/600/4-89/018, US EPA, Research Triangle Park, NC.

9) 国立医薬品食品衛生研究所, 暴露評価研究 (ホルムアルデヒド) 中間報告書, 1998. 3.

10) 環境庁, 平成 11 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果, 2000. 3.

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

1) 内山茂久; 長谷川修司; 田辺新一, 新築集合住宅における揮発性有機化合物の挙動と発生源の推定, 日本建築学会計画系論文集, 2001, (9) No.547. in press

2) 内山茂久; 秋元孝之; 田辺新一, 発泡プラスチック系断熱材から放散する化学物質の同定と放散速度の測定, 日本建築学会計画系論文集, 2001, (6) No.544. 25-30.

3) Uchiyama, S.; Hasegawa, S., Investigation of a Long-Term Sampling Period for Monitoring Volatile Organic Compounds in Ambient Air. Environmental Science & Technology, 2000, 34 (21), 4656-4661.

### 2. 学会発表

1) 内山茂久; 秋元孝之; 田辺新一, 室内空間における化学物質の発生メカニズムについて?断

熱材から放散する化学物質?, 日本化学会第 79 春季年会, 2001.3 神戸

2) Akutsu, T.; Kumagai, K.; Uchiyama, S.; Tanabe, S., Development of measurement device for aldehyde emission rates using a diffusive sampler., Proceedings of Healthy Buildings 2000, August 6-10, 2000, Espoo, Finland, Vol. 1, 477-482.

3) Uchiyama, S.; DeGraff, I.; Kaneko, T., American Industrial Hygiene Conference & Exposition 2000, May 20 - 25, 2000, Orange County Convention Center, Orlando, USA.

## III. 空気中のフタル酸エステル類の存在状況

### 分担研究者

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所  
環境衛生化学部長

### 協力研究者

皆川 直人 グリーンプルー(株)

要旨 フィルター法では、室内の DBP はガス状物質の平均及び中央濃度値は共に  $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 粒子状物質としては  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度で合計濃度は  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度が存在していることがみられた。DBP におけるガス状物質の粒子状物質の捕集される割合は、ガス状物質として捕捉されるものが 80 数%で、粒子状物質中には 16 ~ 18 %であることがみられた。DEHP では、ガス状物質中には 59 ~ 60 %で、残りの 40 %程度は粒子状物質中に存在していることが認められた。フィルター法と加熱脱着法とにおいての課題は、加熱脱着法において DBP で 60 %, DEHP で 30 数%にしかならないことが示された。

フタル酸エステル類は室内外ともに 4 物質が検出され、室内濃度 (DEP :  $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , DBP :  $0.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , DEHP :  $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , DEHA :  $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) は、屋外濃度の 10 倍以上を示した。

### A. 研究目的

厚生労働省においてホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン、

エチルベンゼン、スチレン、クロロピリホス、フタル酸-n-ブチル等、室内空气中化学物質の健康影響に関わるガイドラインを設定しているところである。これら化合物についての分析方法には、溶媒抽出／ガスクロマトグラフ、加熱脱着／ガスクロマトグラフ及びキャニスター／ガスクロマトグラフの三測定方法が設定され、本研究プロジェクトが大きく貢献しているところである。このガイドラインの設定には当研究における研究が極めて重要であり、そのため環境汚染化学物質の分析方法の中で最も難度の高い捕集方法から測定方法までについて検討し、その信頼性を評価しておくことは重要である。しかしながら、フタル酸エステル類の環境、特に室内空气中の存在状況は未だほとんど明らかにされておらず、したがって測定方法についてもいくつか提案されている測定方法の差異や特徴については諸外国を含めて全く研究がなされていない。また、室内空气中化学物質の測定は、分析機関における経験も浅く、建築関連機関などの分析に必ずしも精通していない機関も分析を試みるため、分析方法の中でも最も精度が悪く、難しい測定方法の一つとなっている。そこで、全国の衛生研究所に依頼して多くの室内空間を用いてフィルター捕集並びに加熱脱着法による違いにおける室内空气中のフタル酸エステル類の存在状況と装置間の捕集・測定の特性に関する研究について検討した。

## B. 研究方法

### B.1 研究体制

本研究は、居住環境内の化学物質の存在状況を把握する観点から、全国衛生研究所の協力を得て、所轄地域から新築及び築年数別に測定対象住宅を選定した。

空气中の揮発性化学物質の捕集方法及びその測定方法は、対象化学物質、試料採取及び測定測定時期や時間、参加協力の家族や家屋等の制約から選定した。

#### (1) サンプルング参加機関

参加機関は別添1に示した23機関の協力の下で実施した。

#### (2) 測定機関

ボランティアに対して全国衛生研究所が実

施した室内空気試料あるいは捕集したサンプルは、以下の2機関で測定した。

①フタル酸エステル類のフィルター法による分析：グリーンブルー株式会社に委託した。

②フタル酸エステル類の加熱脱着法による分析：横河アナリティカル(株)に委託した。

### B.2 衛生研究所への配布器具

#### (1) 標準物質及び標準液

本研究課題は、全国の状況を把握するため、同一ロットの標準溶液を配布した。

#### (2) 送付した装置及び器具

全国の種々の居住環境における状況の室内空気を採取して把握するため、アンケートによって不足機器を把握した上で、サンプラー、ポンプ及び標準溶液等を国立医薬品食品衛生研究所で装置及び器具を統一させ、各衛生研究所に配布した。

#### ①ポンプ：

1) SP204-500Dual (GLサイエンス製)

2) SP204-20L (GLサイエンス製)

#### ②フタル酸エステル類捕集装置

1) ポンプ／フィルター／溶媒抽出法に用いるフォルダー一式 (GLサイエンス製)

2) ポンプ／カラム／加熱脱着法に用いる捕集管 (YAN 製)

### B.3 室内外空气中フタル酸エステル類のサンプリング方法

全国衛生研究所において選定したボランティアの室内空気は、それぞれの日時に衛生研究所が以下の2種類の方法によって各装置を設置してサンプリングを行った。2種のサンプリングは、なるべく同日同時に開始できるように調整した。

(1) 対象住宅：全国の衛生研究所(別添1)のから8機関に参加を仰ぎ、各機関における方法によって対象住宅を選定した。選定された住宅は約30箇所となった。

(2) サンプリング期間：衛生研究所、分析機関及び協力家庭の実情を考慮し、平成12年7月～10月までの期間とした。

(3) 試料採取場所：対象住宅の室内及び室外としたが、室内の測定対象部屋は、家族が長時間滞在する居間と寝室とした。室内の化学物

質の濃度測定は、対象とする部屋の中央、床上約 1.2 m の位置に捕集管やサンプラーを取り付け 24 時間測定した。屋外の化学物質の濃度測定は、戸建て住宅の場合は地上約 1.5 m の位置で、集合住宅の場合はベランダ等で気象条件（直射日光、風雨等）に配慮しつつ建物から離して、室内空気の影響が少なくなるような場所で測定した。

#### (4) 試料採取器具及び装置：

① フィルター捕集法：2 段ろ紙ホルダー（ジーエルサイエンス製）の前段に石英繊維ろ紙、後段に活性炭ろ紙を装着して、7L/min の吸引流量で室内外空気を 24 時間吸引した。なお、捕集後のろ紙はろ紙ホルダーごと分析に供するまでステンレス缶に保管し、冷暗所に保存した。

② 加熱脱着法による吸着管：TENAX TA を 0.2g 挿入したガラス管をポンプの吸引側に取り付け、0.01L/min の流速で吸引する。

#### B.4 サンプリング済み装置の返送

これら検討項目のうちサンプリングについては全国衛生研究所が実施した。サンプリングした試料は加熱脱着法及びフィルター法の 2 種によってフタル酸エステル類を捕集した。捕集したサンプラーは 1 種についてはグリーンブルー（株）に、加熱脱着法によるフタル酸エステル類サンプラーについては横河アナリティカルシステムズ（株）に送付して分析した。

#### B.5 分析方法

##### (1) 室内空気中 PHEs

フィルター採取は、グリーンブルー（株）において厚生省法に従って測定した。

試料捕集後の石英繊維ろ紙と活性炭ろ紙は個別に 10ml の遠沈管に入れ、8ml のジクロロメタン（和光純薬製）を添加し、超音波抽出を行った。抽出後、ろ紙を除去し、上澄液を 5ml 分取後、窒素ガスでパージして 0.2 ~ 0.3ml に濃縮する。濃縮液に内部標準物質（和光純薬製：7 $\mu$ g/ml d10）を添加して、ヘキサンで 1ml に定容後、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC/MS と略す）で分析した。分析装置（GC/MS）は島津製作所製 QP5000A、カ

ラムはスベルコ製 PTE-5（0.32mi.d.× 60m、膜厚 0.25  $\mu$  m）、60 °C ~ 300 °C まで昇温し、キャリアーガス（He）2.5ml/min、スプリットレスの条件で SIM モードで定量した。

なお、未使用の石英繊維ろ紙と活性炭ろ紙も同様の操作を行い、操作ブランク用試験液とした。また、標準液の調整は、関東化学製の混合標準（PHEs）9 物質溶液に不足物質を追加後、ベンゼン 10ml で定容したものを標準原液（1 mg/ml）とし、これを段階的に希釈して混合標準溶液とした。

##### (2) 加熱脱着

加熱脱着捕集管は、そのままガスクロマトグラフ装置に装着して分析を開始した。

加熱脱着採取法は横河アナリティカル（株）で加熱脱着法で測定を行った。

#### C. 研究結果

##### C.1 フタル酸エステル類の室内・室外空気濃度

標準溶液 10 物質（フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸-n-ブチル、フタル酸（2-エチルヘキシル）等）について採取試料からのピークを確認したところ、室内・外空気からの試料ではフタル酸ジメチル（DMP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）（DEHP）、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）（DEHA）の 4 物質が検出された。測定結果は室内及び屋外濃度を並記して表Ⅲ-1 に示した。また、平均値、最小、最大値及び中央値についてみると表Ⅲ-2 のようである。室内の DBP でみるとガス状物質の平均値は 0.51  $\mu$  g/m<sup>3</sup> 中央値が 0.41  $\mu$  g/m<sup>3</sup>、粒子状物質としては 0.1  $\mu$  g/m<sup>3</sup> 程度で合計は 0.5  $\mu$  g/m<sup>3</sup> 程度が存在していることがみられた。DBP におけるガス状物質の粒子状物質の捕集される割合は、個々のデータについて比較するのが妥当であるが、平均値あるいは中央値で比較すると、ガス状物質として捕捉されるものが 80 数%で、粒子状物質中には 16 ~ 18 % であることがみられた。これに対して、DEHP では、ガス状物質の平均値は 0.35  $\mu$  g/m<sup>3</sup> 中央値が 0.41  $\mu$  g/m<sup>3</sup>、粒子状物質としては 0.085  $\mu$  g/m<sup>3</sup> 程度で合計は 0.5  $\mu$  g/m<sup>3</sup> 程度が存在していることがみられた。ガス状

物質中には 59 ~ 60 % で、残りの 40 % 程度は粒子状物質中に存在していることが認められ

た。これに対して、DEHA では極めて低いレベルであった。

表Ⅲ-2 室内及び屋外のフタル酸エステル類濃度

項目	室内濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			屋外濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	平均	最大	最小	平均	最大	最小
1. DEP	0.11 ± 0.072	0.30	0.02	0.010 ± 0.0044	0.017	0.004
2. DBP	0.51 ± 0.26	1.1	0.10	0.055 ± 0.026	0.12	0.012
3. DEHP	0.35 ± 0.28	0.87	0.04	0.085 ± 0.054	0.20	0.023
4. DEHA	0.034 ± 0.022	0.066	0.003	0.010 ± 0.0076	0.026	<0.001

室内濃度には、DBP > DEHP > DEP > DEHA の関係が見られ、屋外濃度には DEHP > DBP > DEP = DEHA の関係が見られた。検出された 4 物質は室内濃度が屋外濃度に対して 10 倍以上の濃度を示した。

さらに、個々の濃度の分布をみると図Ⅲ-1 に示すように、DEP では室外の濃度分布は限られた一定値付近であるのに対して、室内濃度は 10 倍もの開きがみられた。これに対して、DBP では室外濃度には若干の開きがあるものの、室内濃度とは明確な差異がみられた。DEHP の場合は室外と室内の濃度が比較的近い値を示した群と特異的に高い値を示した群に二分された。DEHA では室内濃度が高いものの、比較的近い濃度であった。

#### D. 考察

##### D.1 フタル酸エステル類の室内外濃度とその分布

厚生労働省が示した室内空气中化学物質のガイドラインの設定及び測定方法の設定には当研究における暴露評価研究が極めて重要な役割を果たしてきた。本研究で確認されたフタル酸エステル類 4 物質の室内外濃度とその分布を示したものが図Ⅲ-1 である。フィルター法では、平均値、最小、最大値及び中央値についてみると、室内の DBP でみるとガス状物質の平均値、中央値共に  $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、粒子状物質としては  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度で合計は  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度が存在していることがみられた。DBP におけるガス状物質の粒子状物質の

捕集される割合は、ガス状物質として捕捉されるものが 80 数%で、粒子状物質中には 16 ~ 18 % であることがみられた。これに対して、DEHP では、ガス状物質中には 59 ~ 60 % で、残りの 40 % 程度は粒子状物質中に存在していることが認められた。室内の濃度分布は幅広い分布が見られたが、屋外濃度は 4 物質ともに室内の最低濃度以下付近に集中していた。室内で高濃度を検出する原因は、PHEs がプラスチックの可塑剤に使用されている等、日常製品と密接に関わっていることが明確に示された。なお、室内外の PHEs 濃度の物質相関を検討したところ、室内では DEP と DBP、DBP と DEHP に各々  $r^2 = 0.59, 0.71$  と比較的高い相関が得られた。また、屋外では DBP と DEHP、DBP と DEHA、DEHP と DEHA 間に各々  $r^2 = 0.66, 0.65, 0.89$  と高い相関が得られた。

ただし、フィルター法と加熱脱着法における課題は、加熱脱着法において DBP で 60 %、DEHP で 30 数%にしかならないことが示された。これは、加熱脱着法が粒子状物質の捕捉率が低いことに起因することが一因であると考えられるが、捕集量が極端に異なることによる課題が含まれている可能性が示唆され、今後の課題である。

#### E. 結論

以上のことから以下のような結論が導くことができる。と考える。

(1) 全国の衛生研究所の協力を得て、約 80 箇



所の住宅を選定し室内と屋外 RCHO、VOCs 及び PHEs の濃度測定を行った。以下に測定結果を要約する。

(2)フタル酸エステル類は室内外で4物質が検出されたが、DEP と DBP は室内濃度が屋外濃度の10倍以上であった。なお、室内外 PHEs 濃度の相関を検討したところ、室内では DBP と DEHP に 0.71 と比較的高い相関が得られ、屋外では DEHP と DEHA に 0.89 と高い相関が得られた。PHEs は内分泌攪乱物質であり、かつ日常製品に多く使用されているため、室内外の依存量及び蒸気圧の違いによる粒子及びガス状依存性等を今後は検討する必要がある。

## F. 論文

- (1)第41回大気環境学会年会、フタル酸エステル類の分析法の検討とフィールドへの適用、538, 2000
- (2)第39回大気環境学会年会、パッシブサンプラーによる室内汚染物質の測定、443, 1998
- (3)日本内分泌攪乱化学物質学会、フタル酸エステル類分析法の検討と室内外濃度への適用、第2回研究発表会要旨集、25, 1999
- (4)第8回環境化学学会 パッシブサンプラーによる室内汚染物質の測定、128, 1999
- (5)日本環境化学会誌、フタル酸エステル類分析法の検討と室内外濃度の測定(投稿中, 2000)
- (6)環境と測定技術 家庭用燃焼器具類からの汚染物質の発生特性、Vol.27, No.9, 77, 2000
- (7)分析化学会誌、浮遊粉じん捕集用サンプラーの精度保証とフィールドへの適用、Vol.49, No.8, 619-624, 2000
- (8)環境と測定技術 多成分同時測定用簡易サンプラーについて、Vol.24, No.1, 38, 1997

## IV. 室内空气中化学物質と血液中濃度の関連性に関する研究

### 分担研究者

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所  
環境衛生化学部長

### 協力研究者

皆川 直人 グリーンブルー(株)

**要旨** 居住環境内の化学物質の存在状況を把握する目的でボランティア 32 名の協力を求め、室内濃度、個人暴露濃度であるが、血中 VOCs 濃度についてホルムアルデヒド (Formaldehyde, HCHO) と揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) の測定を行った。HCHO の室内濃度は  $19.0 \pm 11$  ppb であり、個人暴露濃度は  $17.0 \pm 12$  ppb で「室内空気ガイドライン」の指針値以下であった。VOCs 濃度は室内で 6 物質、個人暴露で 7 物質が検出された。個人暴露濃度はトルエンが 1 被験者 ( $370 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、p-ジクロロベンゼンが 3 被験者 ( $1,200, 1,000, 330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) で超過しており、室内濃度では p-ジクロロベンゼンが 2 住宅 ( $680, 620 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) で超過していた。また、TVOC の暫定目標値と比較すると、個人暴露濃度で 3 被験者 ( $2,000, 1,100, 440 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、室内濃度で 3 住宅 ( $780, 720, 460 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が超過していた。室内、個人暴露及び血中 TVOC の相関関係を検討したところ、室内濃度と個人暴露濃度には 0.84 と比較的高い相関が得られた。

## A. 研究目的

室内空気に係わるとされる疾病に関する研究は現象論の域を脱しておらず、室内化学物質との関連性が明確に証明される状況には至っていないばかりか、室内空气中の揮発性化学物質(以下、VOCs と略す。)の全国的な存在状況も殆ど明らかにされていない。このため、我が国の生活環境における室内空气中化学物質の存在状況と体内へ吸収された化学物質を把握するためのモデル実験として、血液中超微量揮発性化学物質の分析方法の確立と存在量を研究した。

## B. 研究方法

### B.1 研究体制

本研究は、第一に居住環境内の化学物質の存在状況を把握する観点から、東京都及び神奈川県からボランティアを募り、ボランティアに対して化学物質過敏症を中心とした診断と血液中揮発性化学物質量の測定と室内空气中化学物質の測定を実施した。

空气中の揮発性化学物質の捕集方法及びそ

の測定方法は、対象化学物質、試料採取及び測定時期や時間、参加協力の家族や家屋等の制約から選定した。

試料採取方法、アンケート用紙及び行動記録表は研究機関との複数回の検討によって居住環境及び周辺環境を把握することを目的として作成した。

## B.2 室内外空气中 VOCs の測定概要

(1)測定期間は、分析機関及び家族、周辺状況を踏まえて試料採取日を考慮し、平成 12 年 5、7 月に測定を行った。

(2)測定対象はボランティア 32 名の協力を頂き、室内空气中の HCHO と VOCs 及び血液中の VOCs の測定を行った。

(3)測定対象化学物質は、HCHO と VOCs である。VOCs は WHO やヨーロッパ共同研究 (ECA) の測定対象の VOCs (50 物質)、我が国の既存の測定データ等、内外の文献を参考に室内環境内で高濃度検出される可能性の高い VOCs 44 物質を選定した。

(4)試料採取は、柴田科学計器製の HCHO と VOCs 用のパッシブサンプラーを使用した。

(5)試料採取場所は室内を対象としたが、室内の測定対象部屋は、家族が長時間滞在する居間或いは寝室とした。室内の化学物質の濃度測定は、対象とする部屋の中央、床上約 1.2 m の位置にサンプラーを取り付け 24 時間暴露した。

個人暴露濃度の測定は、原則 24 時間、サンプラーを胸ポケット等の位置に固定した。但し、入浴時は着替えに装着し、就寝時は寝間着から外し枕元に置いた。室内及び屋外の空气中化学物質の試料採取記録は開始時刻と終了時刻を記入し、回収後のサンプラーはアルミ製の回収袋に回収し、密封保管した。

### (6) アンケート調査

協力して頂くボランティアの住宅構造、築年数、幹線道路等の周辺状況、室内の建築材料等を事前に把握するため、アンケート用紙を作成し、ボランティアに記載して頂いた。

(7)行動記録表はボランティアの個人暴露濃度を評価するため、暴露期間中の行動記録とともに、喫煙の有無及び調理時間等を測定期間に合わせて記載して頂いた。

## B.3 血液の採取、保存及び運搬

ボランティアの血液採取は、北里研究所臨床環境センター及び北里大学医学部眼科教室により、診断後にデイスポーザブル注射器を用いて採血した。採取後の血液は、直ちにガラス製スピッツ管に移し入れ、テフロンキャップで密封後冷暗所に保存した。

## B.4 分析方法

### (1) 室内空气中及び個人暴露 HCHO

回収後のサンプラーは保管用アルミ製袋から取り出し、清浄なカッターでサンプラーの両端を切断し、吸着剤を 20ml のバイアル瓶に移し入れ、蒸留水 15ml を加え静置後軽く攪拌し、ろ過後にその 2ml を比色管に分取した。抽出液に 5N 水酸化ナトリウム (和光純薬製) 溶液と 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT: 和光純薬製) 溶液を添加して静置後、分光光度計により吸収波長 550nm で測定した。濃度の算出は JIS K 0073 に基いた。

### (2) 室内空气中及び個人暴露 VOCs

回収後のサンプラーは保管用アルミ製袋から取り出し、清浄なカッターでサンプラーの両端を切断し、吸着剤を 4ml のバイアル瓶に移し入れ、直ちに 2ml の二硫化炭素 (和光純薬製、作業環境用) を添加した。バイアル瓶はゆっくり攪拌した後、約 2 時間静置させる。その後、内部標準物質 (和光純薬製: トルエン d8、クロベンゼン d5) を添加し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC/MS と略す。) で分析した。分析は装置 (GC/MS) は島津製作所製 QP5000、カラムはヒューレットパッカー製 HP-INNOWAX (0.32mm i.d. × 60m、膜厚 0.25 μm)、40 °C ~ 200 °C まで昇温し、キャリアーガス (He) 1 ml/min、スプリット比 1:2 の条件で SIM モードで定量した。

なお、未使用のサンプラーも同様の操作を行い、操作ブランク用試験液とした。また、標準液の調整は、和光純薬製 45 物質 (1 mg/ml) を段階的に希釈し内部標準物質を加え標準液とした。

### (3) 血液 VOCs

冷所保管後の血液中の VOCs 分析は、5ml

のバイアル瓶に血液 1ml を移し入れ、75℃で 15 分加温し、気相部をヘッド・スペース法内部標準物質（和光純薬製）を添加し、GC/MS で分析した。分析は装置(GC/MS)は日本電子製 GC MATE、カラムはジーエルサイエンス製 AQUATIC(0.25mi.d.× 60m、膜厚 1.0 μ m)、40℃～ 250℃まで昇温し、キャリアーガス(He)2ml/min、スプリット比 1:20 の条件で SIM モードで定量した。また、標準液の調整は、和光純薬製 45 物質 (1 mg/ml) を段階的に希釈し標準液とした。

## C. 研究結果

### C.1 HCHO 濃度

室内（居間或いは寝室）と個人暴露濃度のうち、室内濃度の最高濃度は 49ppb、最低濃度は<10ppb、平均 19.0 ± 11ppb であり、個人暴露濃度の最高濃度は 64ppb、最低濃度は<10ppb、平均 17.0 ± 12ppb であった。個人の最高濃度は室内濃度より濃度が高いため、屋外濃度の寄与が大きいものと推察する。

### C.2 VOCs 濃度

測定された室内（居間或いは寝室）と個人暴露濃度は、表IV-1に示した。

表IV-1 VOCs の室内及び個人暴露濃度

物質名	室内		個人	
	濃度(ppb) <sup>1)</sup>	σ <sup>2)</sup>	濃度(ppb) <sup>1)</sup>	σ <sup>2)</sup>
1.ヘキサン	4.8 (<0.5 -20)	4.5	5.5 ( 0.9 - 19)	4.8
2.トルエン	11.0 ( 1.5 - 61)	13	13.0 ( 2.6 - 91)	17
3.o-キシレン	1.0 (<0.5 -3.4)	1.1	2.0 (<0.5- 35)	6.2
4.m-キシレン	2.0 (<0.5 -7.4)	2.3	2.2 (<0.5- 3.1)	3.1
5.p-キシレン	0.7 (<0.5 -3.1)	0.86	1.1 (<0.5- 15)	2.7
6.スチレン	- ( - )	--	1.1 (<0.5- 15)	2.7
7.p-ジクロロベンゼン	12.2(<0.1 -100)	25	19.0 (<0.1- 180)	42.1

注 1)濃度(ppb)は平均であり、( ) 内は濃度範囲である。  
2)標準偏差

#### (1) 室内濃度

標準 44 物質のうち 20 物質が検出されていた。しかし、バッシブサンプラーは個別 VOCs の濃度算出には拡散係数や試料採取時の標準物質との濃度対比等が必要なため、標準物質との対応がとれている 6 物質を定量した。6 物質の全てが室内濃度より個人暴露濃度が高かった。

#### (2) 個人暴露濃度

個人暴露濃度で検出された物質は 17 物質であったが、室内濃度と同様に 7 物質を定量した。なお、テトラクロロエチレンが 1 個人(1.2ppb)で検出されたが、同時に 2 室内(0.46, 2.1ppb)で検出された一方(2.1ppb)の室内に居住しているため、個人暴露濃度は室内の影響を受けたものとする。

#### (3) 血中 VOCs 濃度

17 物質が検出された。血中の VOCs 濃度は個人により特徴があり、1,2-ジクロロエタン

が 9 名(1.4-22.4ppb)、テトラクロロエチレンが 1 名(6.3ppb)、ピネンが 3 名(6.9-10.0ppb)、1,3,5-トリメチルベンゼンが 1 名(1.4ppb)、1,2,4-トリメチルベンゼンが 1 名(2.0ppb)、p-ジクロロベンゼンが 9 名(1.0-12.2ppb)で検出されており、仕事の内容と密接に関係していると考えられた。

## D. 考察

### D.1 室内及び個人暴露 HCHO 濃度

図IV-1は被験者の室内及び個人暴露の濃度分布を示したものである。室内と個人暴露濃度は対数正規分布していた。また、図IV-2は室内と個人暴露濃度の散布図であるが、2例ほど特異な濃度が見られるものの、両者の相関は 0.62 と比較的良好であった。

### D.2 VOCs の濃度分布

図IV-3はトルエンの濃度分布を示したも

のである。同物質の選定条件は、室内及び個人暴露濃度の全から検出された 17 物質のうち 1 物質が高濃度のため平均値を引き上げている可能性のある物質を除き、さらに他の物質と比較して代表事例と判断したことによる。分布状況は室内及び個人暴露濃度とも正規分布の傾向が認められた。

#### D.3 室内濃度と個人暴露濃度の物質 (VOCs) 相関

個人暴露濃度は室内濃度に依存されているため、各項目の相関を検討したところ、個人暴露と室内濃度では o-キシレンー m-キシレン、p-ジクロロベンゼンー o-, p-キンレン、p-ジクロロベンゼンースチレン、p-ジクロロベンゼンー p-ジクロロベンゼンで 0.6 以上の相関が得られたに留まった。

#### D.4 血液中の VOCs 分析方法

今回行った血液中の VOCs 分析法は、概ね良好に推移したものと考える。しかし、血中ヘキサン濃度は 370 ~ 13,000ppb であり、同様にベンゼン濃度は 33 ~ 810ppb と異常と思われる数値が見られたため、採血時の容器、採取法及び雰囲気等からの汚染も考えられるので、分析データの精度保証の観点から容器の種類、メーカーの違い、さらに操作プランク、採血試料の保管法等に充分配慮してデータの蓄積を行うことが賢明と考える。

#### D.5 仮想 TVOC の室内、個人暴露及び血中濃度との関係

検出された全ての VOCs について、トルエンや n-ヘキサン換算することなく、VOCs 濃度の単純総和を仮想 TVOC として暴露濃度を検討した。室内 TVOC 濃度は、最高濃度 780  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低濃度 11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均濃度は 160  $\pm$  190  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。また、個人暴露濃度は、最高濃度 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低濃度 16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均濃度は 230  $\pm$  380  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。次に、室内、個人暴露及び血中濃度について、TVOC 濃度の散布図を図 IV-4 に示した。室内濃度と個人暴露濃度には 0.84 と良好な相関関係が認められた。しかし、血中 VOCs と室内及び個人暴露濃度には対応する血中

VOCs 濃度が定量下限値以下の物質が多いため、相関関係は認められなかった。

TVOC の暫定目標値 (400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が平成 12 年 9 月に公表されたところであるが、今回の実測結果から仮想 TVOC ではあるが、単位を同一にして評価すると個人暴露濃度で 3 例 (2,000, 1,100, 440  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、室内で 3 例 (780, 720, 460  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が暫定目標値を超過していた。しかも、個人暴露濃度の 2 例が室内濃度の超過 2 例と一致しており、かつ室内 TVOC 濃度が個人 TVOC 濃度を上回った例が 9 例あること、さらに個人行動記録等から室内滞在時間が 1 日の 80 %、睡眠時間が 1 日の 30 % であつたため、室内で特に睡眠中の吸入暴露による健康影響が懸念される。

#### E. 結論

居住環境内の化学物質の存在状況を把握するため、ボランティアの協力を頂き、室内、個人暴露及び血液中の VOCs 濃度の測定を行った。

(1) HCHO の室内及び個人暴露濃度は、室内濃度が平均 19.0  $\pm$  11ppb、個人では 17.0  $\pm$  12ppb であった。

(2) 室内ガイドラインに記載されている指針値 (80ppb) と比較すると、個人で 64ppb と比較的高濃度を示したが、全て暫定目標値以下であった。

(3) 室内から VOCs 20 物質が検出 (S/N=3) されたものの、定量は 6 物質に留まった。この原因は個別 VOCs のサンプリングレート (メーカーの標準物質濃度との変換係数) がなかったためである。定量された 6 物質の濃度は全て個人暴露濃度が室内濃度を上回っていた。このことから、個人暴露濃度は室内よりも、むしろ屋外濃度に依存していたことを示唆する。

(4) 血液中の VOCs は 17 物質が検出された。このことから、血中 VOCs の分析法は概ね確立したと考える。しかし、個別の物質で異常値と考えられる数値が見られたため、採取器具の材質、採取場所、採血試料の保管方法等の検討を行い、充実した精度管理データの蓄積が必要と考えられた。

(5) 室内ガイドラインに記載された暫定目標値のうち、トルエン (260  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が 1 被験者 (370

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、p-ジクロロベンゼン( $240\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )が3被験者( $1,200, 1,000, 330\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )で超過し、室内ではp-ジクロロベンゼン( $240\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )が2被験者( $680, 600\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )で超過していた。

(6)TVOCの暫定目標値( $400\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )と比較するため、単位を同一にした室内及び個人暴露濃度のTVOC濃度は、各々 $160 \pm 190\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $230 \pm 380\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、個別には個人で3例( $2,000, 1,100, 440\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、室内で3例( $780, 720, 460\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )が暫定目標値を超過した。

(7)室内、個人暴露及び血中TVOC濃度について個別に相関関係を検討したところ、室内TVOC濃度と個人暴露TVOC濃度には0.84と高い相関が得られた。なお、血中TVOC濃度は室内と個人暴露TVOC濃度に相関は認められなかった。

## F. 論文

- (1)第39回大気環境学会年会、パッシブサンプラーによる室内汚染物質の測定、443, 1998
- (2)第8回環境化学学会 パッシブサンプラーによる室内汚染物質の測定、128, 1999
- (3)環境と測定技術 多成分同時測定用簡易サンプラーについて、Vol.24, No.1, 38, 1997

## V. 化学物質過敏症患者宅における室内空气中化学物質の存在状況

### 分担研究者

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所  
環境衛生化学部長

### 協力研究者

皆川 直人 グリーンブルー(株)

要旨 北里研究所及び北里大学から選定された化学物質過敏症患者宅において、ホルムアルデヒド(Formaldehyde、HCHO)と揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds、VOCs)の室内外及び個人暴露濃度の測定を行った。HCHOの居間と寝室の平均濃度は各々 $39.9 \pm 45.2\text{ppb}$ 、 $115 \pm 239\text{ppb}$ であり、屋外濃度は全て検出されなかった。個人の平均濃

度は $15.1 \pm 6.4\text{ppb}$ であり、個人暴露濃度は室内濃度に依存されていた。VOCs濃度は室内の居間と寝室で測定したところ25物質が検出され、屋外では17物質が検出された。室内と屋外で同時に検出された17物質のうち6物質は、建築材料や塗料の他、防虫剤等に使用されている物質であり、室内濃度が屋外濃度に比べ10倍以上高かった。また、検出されたVOCsを単純総和した仮想TVOC濃度は、居間と寝室の平均濃度は各々 $270 \pm 350\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $510 \pm 560\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、屋外平均濃度は $78 \pm 30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。個人の平均濃度は $230 \pm 110\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、個人暴露濃度は室内濃度に依存されていた。また、個人暴露濃度のTVOC濃度は、居間、寝室及び屋外のTVOC濃度と0.95以上の高い相関が認められた。全国室内空气中化学物質濃度と患者宅空気濃度との違いを検討したところ、患者によって個人暴露濃度が異なり、p-ジクロロベンゼンが高いのが2名、1-ブタノールが高い患者は4名であった。エチルベンゼンやm-,P-キシレンでは室内濃度が高いにもかかわらず、個人暴露量が低いことがみられた。

## A. 研究目的

生活環境では新しい化学物質が多く利用されているのに伴い、我々がこれら化学物質に接触したり、暴露する機会が多くなってきている。このことが、社会でのSick Building Syndrome(SBS)や化学物質過敏症(Chemical Sensitivity, CS)等の疾病と室内空气中化学物質とを関係付けて論じられる結果となっている。しかし、これら室内空気に係わるとされる疾病に関する研究は臨床症状を主とした現象論の域を脱しておらず、室内空気との関連性が明確に証明される状況には至っていない。このため、化学物質過敏症患者を対象としてその生活環境における室内空气中化学物質の存在状況を把握することを目的として研究を行った。

## B. 研究方法

### B.1 室内外空气中HCHOとVOCsの測定概要

(1)測定対象は、北里研究所臨床環境センターまたは北里大学医学部眼科教室において化学

物質過敏症患者を選定した。

(2)測定期間は、分析機関及び家族、周辺状況を踏まえて試料採取日を考慮し、平成12年10月に測定を行った。

(3)測定対象化学物質は、HCHOとVOCsである。VOCsはWHOやヨーロッパ共同研究(ECA)の測定対象のVOCs(50物質)、我が国の既存の測定データ等、内外の文献を参考に室内環境内で高濃度検出される可能性の高いVOCs44物質を選定した。

(4)試料採取は、柴田科学計器製のHCHOとVOCs用のパッシブサンプラーを使用した。

(5)試料採取場所は、北里研究所及び北里大学において選定した被験者の自宅(居間、寝室、屋外)及び被験者個人の暴露濃度とした。室内の測定対象部屋は、家族が長時間滞在する居間と寝室を選定した。室内の化学物質の濃度測定は、対象とする部屋の中央、床上約1.2mの位置にサンプラーを取り付け24時間暴露した。屋外の測定は、気象条件(直射日光、風雨等)に配慮しつつ建物から離して、室内空気の影響が少なくなるような場所にサンプラーを取り付け24時間暴露した。個人暴露濃度の測定は、原則24時間、サンプラーを胸ポケット等の位置に固定した。但し、入浴時は着替えに装着し、就寝時は寝間着から外し枕元に置いた。

室内及び屋外の空気中化学物質の試料採取記録は開始時刻と終了時刻を記入し、回収後のサンプラーはアルミ製の回収袋に回収し、密封保管した。

#### (6)アンケート調査

被験者宅の住宅構造、間取り、築年数、幹線道路等の周辺状況、室内の建築材料等を事前に把握するため、アンケート用紙を作成し、被験者に記載して頂いた。

(7)行動記録表は被験者の個人暴露濃度を評価するため、暴露期間中の行動記録とともに、喫煙の有無及び調理時間等を測定期間に合わせて記載して頂いた。

## B.2 分析方法

### (1)室内外空気中及び個人暴露 HCHO

回収後のサンプラーは保管用アルミ製袋から取り出し、清浄なカッターでサンプラーの

両端を切断し、吸着剤を20のバイアル瓶に移し入れ、蒸留水15を加え静置後軽く攪拌し、ろ過後にその2mlを比色管に分取した。抽出液に5N水酸化ナトリウム(和光純薬製)溶液とアミノヒドラジノメルカプトトリアゾール(AHMT:和光純薬製)溶液を添加して静置後、分光光度計に

より吸収波長550で測定した。濃度の算出はJIS K 00303に基いた。

### (2)室内外空気中及び個人暴露 VOCs

回収後のサンプラーは保管用アルミ製袋から取り出し、清浄なカッターでサンプラーの両端を切断し、吸着剤をのバイアル瓶に移し入れ、直ちに二硫化炭素(和光純薬製、作業環境用)を添加した。バイアル瓶はゆっくり攪拌した後、約時間静置させる。その後、内部標準物質(和光純薬製:トルエン d8、クロロベンゼン d5)を添加し、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC/MSと略す。)により分析した。

分析は装置(GC/MS)は島津製作所製QP5000、カラムはヒューレットパッカー製HP-INNOWAX(0.32mi.d.×60m、膜厚0.25μm)、40℃~200℃まで昇温し、キャリアーガス(He)1ml/min、スプリット比1:2の条件でSIMモードで定量した。

なお、未使用のサンプラーも同様の操作を行い、操作ブランク用試験液とした。また、標準液の調整は、和光純薬製45物質(1mg/ml)を段階的に希釈し内部標準物質を加え標準液とした。

## C. 研究結果

### C.1 HCHO 濃度

室内(居間、寝室)、屋外及び個人暴露濃度のうち、屋外濃度は全て定量下限値(10ppb)以下であった。居間濃度の最高濃度は134ppb、最低濃度は<10ppb、平均39.9±45.2ppbであり、寝室濃度の最高濃度は653ppb、最低濃度は<10ppb、平均115±239ppbであった。なお、居間で最高濃度を示した住宅の寝室濃度は77ppbであり、室内濃度として厚生労働省のガイドライン値(80ppb)を上回っていることが示唆された。また、個人暴露濃度の最高濃度は26ppb、最低濃度は<10ppb、平均15.1±6.4ppbであつ

た。個人暴露濃度は屋外濃度が全て定量下限値以下を考慮すると、室内濃度を反映したものと考えられる。

## C.2 VOCs 濃度

### (1) 屋外と室内濃度

居間と寝室での VOCs 濃度は、定量した 44 物質のうち 25 物質が検出され、19 物質が定量下限値以下であった。また、屋外では 17 物質が検出され、屋外濃度より室内濃度が高かった物質は 20 物質であり、しかも 2 倍以上の高濃度を示した物質は、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸ブチル、エチルベンゼン、*o,m,p*-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン等の有機溶剤やテトラデカン等の住宅材料の他、防虫剤として使用されている *p*-ジクロロベンゼン等の 11 物質であった。特に、室内と屋外の濃度差が 10 倍以上の物質は、酢酸ブチル(室内 11ppb, 屋外 0.30ppb)、エチルベンゼン(室内 19ppb, 屋外 0.58ppb)、*p*-キシレン(室内 6.2ppb, 屋外 0.32ppb)、*m*-キシレン(室内 20ppb, 屋外 1.0ppb)、*o*-キシレン(室内 6.5ppb, 屋外 0.085ppb)の有機溶剤として使用されている 5 物質と *p*-ジクロロベンゼン(室内 13ppb, 屋外 0.58ppb)であった。なお、室内ではいずれの物質とも居間の濃度より、寝室の濃度が若干高かった。

### (2) 個人暴露と室内濃度

個人暴露濃度で検出された物質は 20 物質であり、このうち屋外濃度より高く、しかも濃度差が 3 倍以上の物質は、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルベンゼン、*o*-キシレン、テトラデカン及び *p*-ジクロロベンゼンの有機溶剤や防虫剤に使用されている 6 物質であった。また、個人暴露濃度が屋外濃度より高かったことは、個人行動記録から被験者が室内に 80%以上滞在していることを考え合わせると、個軸暴露濃度は室内濃度に大きく影響されているものと考えられる。

## D. 考察

### D.1 HCHO の濃度分布

図 V-1 は被験者の居間、寝室及び個人暴露の濃度分布を示したものである。居間の濃度は 10 ~ 30ppb が多く、寝室は 2 住宅が各々

653ppb、77ppb と突出しているものの大半が <10 ~ 30ppb であった。また、個人暴露濃度は居間の濃度と同様に全て <10 ~ 30ppb であった。なお、各部屋と個人暴露濃度には相関が得られなかった。これは居間の最高濃度(134ppb)と寝室の最高濃度(653ppb)が影響したものと考える。なお、今回の測定は HCHO 用のパッシブサンプラーを使用した。従って、定量法が比色分析であるため、定量下限値が <10ppb と高くなり、屋外濃度が全て定量下限値以下の原因となった。そこで、今後のアルデヒド類測定では DNPH-カートリッジ等の多成分が同時に測定可能なサンプラーを選定することで、室内外のアルデヒド類の詳細なデータ収集が可能となろう。

### D.2 VOCs の濃度分布

図 V-2 は酢酸エチルの濃度分布を示したものである。同物質の選定条件は、室内、屋外及び個人暴露濃度が全て検出された 17 物質のうち、しかも 1 物質が高濃度のため平均値を引き上げている物質を除き、さらに室内及び個人暴露濃度と屋外濃度の濃度差が 5 倍以上の物質とした。図 V-2 から個人暴露濃度は明らかに室内濃度に依存していることがわかる。

### D.3 室内濃度と個人暴露濃度の物質(VOCs)相関

個人暴露濃度は室内濃度に依存されているため、各項目の相関を検討したところ、個人暴露と室内濃度ではベンゼン-ノナン、ウンデカン-ウンデカン、ウンデカン-ドデカン、テトラデカン-ドデカンで 0.8 以上の高い相関が得られた。また、*o,m,p*-キシレンの 3 物質は室内で検出された 10 物質と 0.8 以上の高い相関が得られた。つまり、個人暴露濃度には室内で使用される建築材料や有機溶剤から放散される VOCs 濃度が密接に関わっていることを物語っている。

### D.4 仮想 TVOC の室内濃度と個人暴露濃度との関係

検出された全ての VOCs について、トルエンや *n*-ヘキサン換算することなく、VOCs 濃

度の単純総和を仮想 TVOC として暴露濃度を検討した。居間、寝室、屋外及び個人暴露濃度について、TVOC 濃度の散布図を図 V-3 に示した。1 物質が相関を引き上げているように見えるものの、全てに 0.95 以上の高い相関が得られた。特に、個人暴露の TVOC 濃度は居間の TVOC 濃度と 0.99、寝室の TVOC 濃度と 0.96、屋外の TVOC 濃度と 1.00 の高い相関が認められた。

また、既に TVOC の暫定目標値 ( $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が平成 12 年 9 月に公表されたところであるが、今回の実測結果から仮想 TVOC ではあるが、単位を同一にして評価すると個人で 1 例 ( $440 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、寝室で 3 例 ( $1,600, 830, 510 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、居間で 1 例 ( $1,100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 暫定目標値を超過した住宅が認められた。なお、1 住宅では寝室と居間で暫定目標値を超過しているため、室内での滞在時間が 1 日の 80 % とすると睡眠中の吸入暴露による健康影響が懸念される。

### D.3 全国室内濃度と患者宅空気濃度との違い

全国における室内空气中化学物質濃度と化学物質過敏症患者宅の空気質の違いについて検討したところ、図 V-4 のようである。7 名の患者における 11 化学物質の全国における平均値との比率を示したもので、患者イでは、クロロホルムが居住環境で高いことがみられたが、個人暴露は少ないことがみられた。しかしながら、個人暴露濃度が高い患者は、患者ロの p-ジクロロベンゼン、患者ニ、患者ホ、患者ヘ及びわずかに患者トの 1-ブタノールであることがみられた。さらに、これらの患者宅では室内濃度も高いことがみられた。一方、室内濃度が高いエチルベンゼンや m,P-キシレンでは個人暴露量は高い傾向はみられなかった。

### E. 結論

化学物質過敏症患者宅の室内、屋外で VOCs と HCHO の濃度測定を行った。また、同時に同一期間で個人暴露濃度の測定を行ったので、以下に集約する。

(1) HCHO の室内外及び個人暴露濃度は、被験者住宅の居間では平均  $39.9 \pm 45.2\text{ppb}$ 、寝

室では  $115 \pm 239\text{ppb}$ 、個人では  $15.1 \pm 6.4\text{ppb}$  であった。なお、屋外濃度は全て定量下限値以下であった。

(2) 室内ガイドラインに記載されている暫定目標値 ( $80\text{ppb}$ ) と比較すると、居間で 1 例 ( $134\text{ppb}$ )、寝室で 1 例 ( $653\text{ppb}$ ) が暫定目標値を超過していた。

(3) 室内 (居間、寝室) から VOCs 25 物質が検出され、しかも 6 物質は屋外濃度と 10 倍以上の濃度差がみられた。なお、これら 6 物質は建築材料や塗料中に含まれたり、防虫剤等に使用されている物質であり、しかも同一物質が個人暴露濃度でも検出されていること等から個人暴露濃度は室内濃度に依存されることが示唆された。

(4) 室内ガイドラインに記載された暫定目標値のうち、トルエン ( $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と p-ジクロロベンゼン ( $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が、1 被験者 ( $268 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と 1 住宅の寝室 ( $441 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) で超過していた。

(5) TVOC の暫定目標値 ( $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と比較するため、単位を同一にした居間、寝室、屋外及び個人暴露濃度の TVOC 濃度は、各々  $270 \pm 350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $510 \pm 560 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $78 \pm 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  及び  $230 \pm 110 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。また、個人で 1 例 ( $440 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、寝室で 3 例 ( $1,600, 830, 510 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、居間で 1 例 ( $1,100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 暫定目標値を超過した住宅が認められた。

(6) 居間、寝室、屋外及び個人暴露濃度の TVOC 濃度は、各々測定場所間で 0.95 以上の高い相関が得られた。また、特に個人暴露の TVOC 濃度は居間の TVOC 濃度と 0.99、寝室の TVOC 濃度と 0.96、屋外の TVOC 濃度と 1.00 の高い相関が認められた。暴露による健康影響が懸念される。

(7) 全国室内空气中化学物質濃度と患者宅空気濃度との違いを検討したところ、p-ジクロロベンゼンでは患者ロ及び患者ハ、1-ブタノールでは患者ニ、患者ホ、患者ヘ及びわずかに患者トで個人暴露濃度が高い患者ことがみられた。

(8) エチルベンゼンや m,P-キシレンでは室内濃度が高いにもかかわらず、個人暴露量が低いことがみられた。



F. 論文

- (1)第 39 回大気環境学会年会、パッシブ サンプラ-による室内汚染物質の測定、443, 1998
- (2)第 8 回環境化学会 パッシブ サンプラ-による室内汚染物質の測定、128, 1999
- (3)環境と測定技術 多成分同時測定用簡易サンプラ-について、Vol.24, No.1, 38, 1997

別添 1

1	北海道立衛生研究所
2	札幌市衛生研究所
3	仙台市衛生研究所
4	福島県衛生公害研究所
5	新潟県保健環境科学研究所
6	群馬県衛生環境研究所
7	千葉県衛生研究所
8	東京都立衛生研究所
9	神奈川県衛生研究所
10	横浜市衛生研究所
11	川崎市衛生研究所
12	山梨県衛生公害研究所
13	長野県衛生公害研究所
14	石川県保健環境センター
15	愛知県衛生研究所
16	滋賀県立衛生環境センター
17	兵庫県立衛生研究所
18	尼崎市立衛生研究所
19	広島県保健環境センター
20	山口県環境保健研究センター
21	香川県衛生研究所
22	高知県衛生研究所
23	福岡市保健環境研究所
24	北九州市環境科学研究所
25	熊本市環境総合研究所

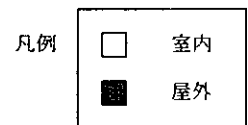
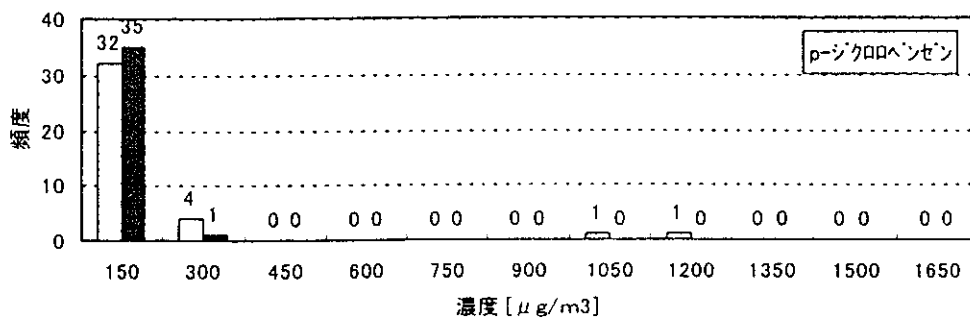
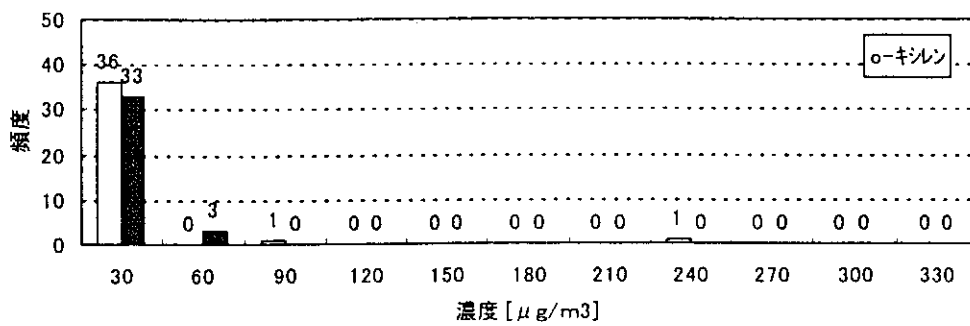
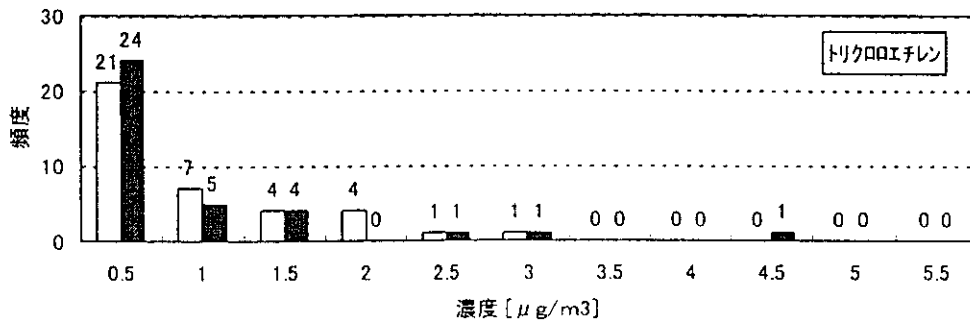
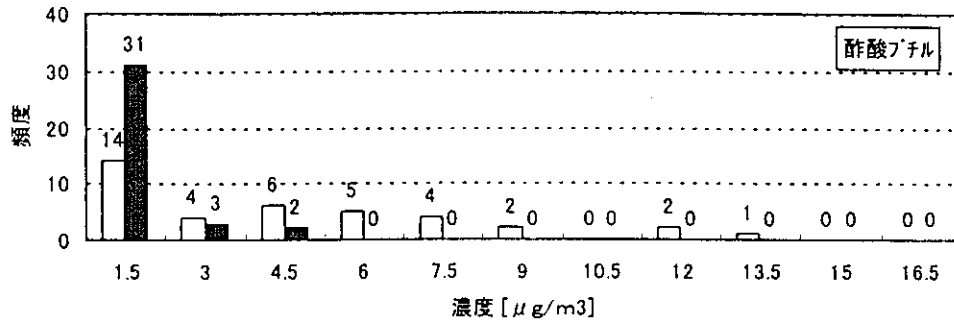
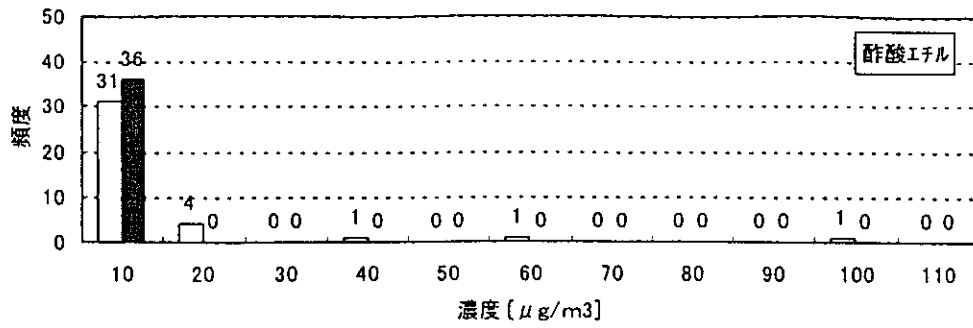


図1-1(1) 室内と屋外における揮発性有機化合物の濃度分布(捕集管)

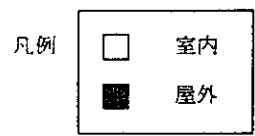
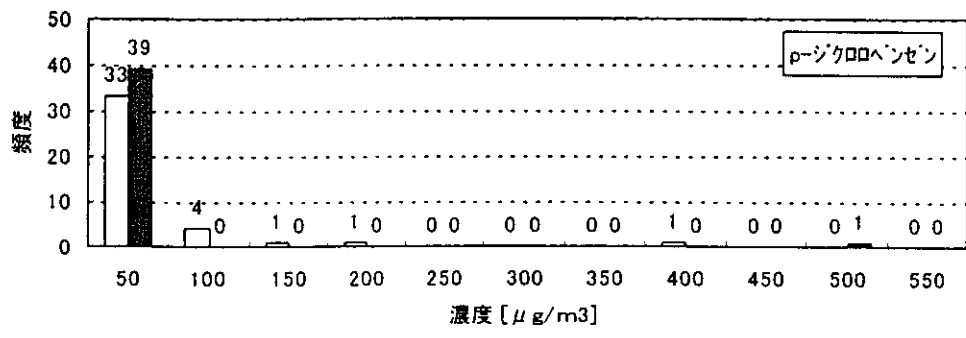
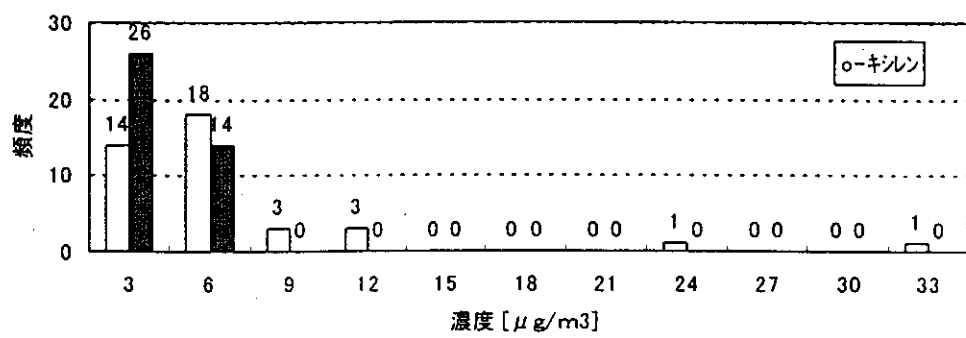
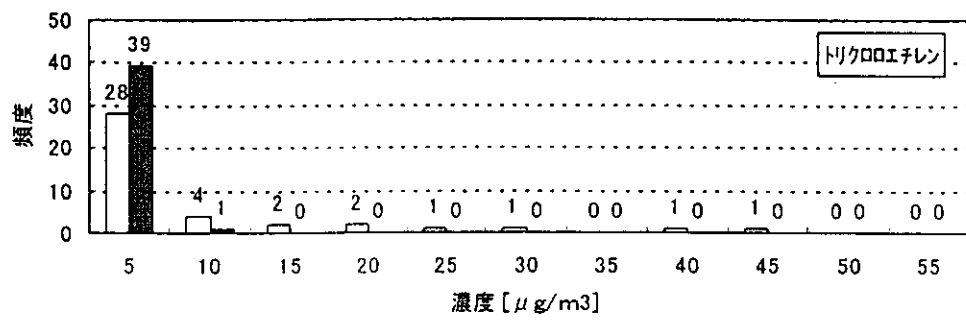
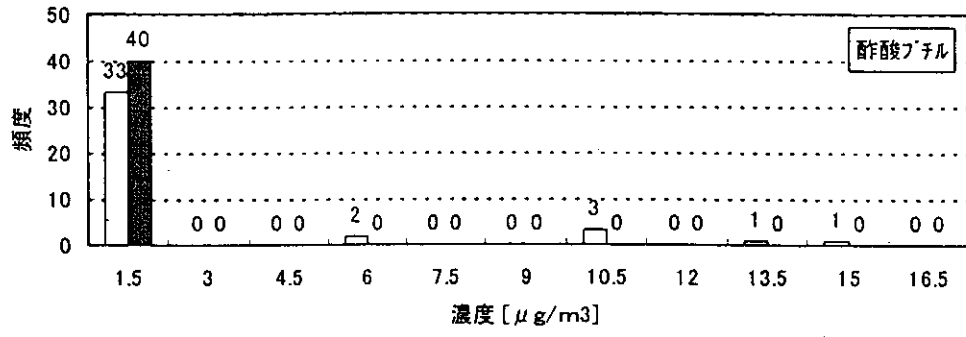
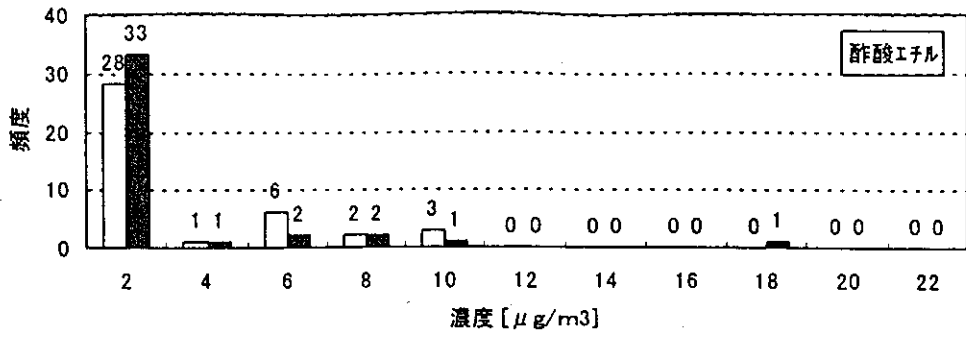


図1-1(2) 室内と屋外における揮発性有機化合物の濃度分布(パッシブサンプラー)