

脱離法における平均値、中央値および幾何平均値について比較すると平均値が相対的に高い傾向を示した。平成9年度および10年度に行った我々が実施した試験でもこの傾向は明確にみられたが、今回の調査でも同様な傾向がみられた。既に、ガイドラインが設定されているトルエン、キシレン、エチルベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、テトラデカン以外でも、高濃度存在する化学物質が多いことが観察された。

4. 溶媒抽出法及び加熱脱離法における各化学物質の測定値の同等性

124 化学物質における溶媒抽出法及び加熱脱離法の測定結果のそれぞれのデータに差異について評価することは、両方法が TVOC 測定方法として採用できるか否かに重要な問題である。そこで、124 化学物質のそれぞれについて、統計的に評価した結果、常数での統計処理では、測定されたヒストグラム度数と正規分布曲線は重なりを示さなかった。このことは、このような環境化学物質の濃度の検討では、定量下限値に近い濃度を算出しているため、低濃度領域に偏りが生じているためと考えられた。

一方、両測定方法による測定値の分布を対数変換による正規性の検討を行った結果、室内での存在濃度が比較的高い化学物質において正規性の信頼性が高いことがみられた。さらに、これら正規性が認められた化学物質において溶媒抽出法と加熱脱離法との測定値が分散性の F 検定を行ったところ、正規性がみられた化学物質のほとんどでは有意な分散性が確認された。さらに、溶媒抽出及び加熱脱離の両法における各化学物質の測定値の違いについて t 検定を行った結果、室内空気中での存在量あるいは

は検出率が高い約 50 化学物質においては、溶媒抽出法と加熱脱離法との測定値に差がないことが認められ、ヒストグラムの度数と正規分布曲線はほぼ重なっていた。

5. 溶媒抽出法と加熱脱離法との間に差を有する化学物質群

平均値、中央値あるいは幾何平均値の他、最大値で大きな差がみられた化学物質群が認められた。これら化学物質群は3グループに分かれ、第1は溶媒と重なる n-Hexane 等の化学物質群、第2はテルペン類、第3にはアルコール類であり、いずれも正規性や分散性が統計的に有意性が認められず、t 検定でも溶媒抽出法と加熱脱離法とで、測定値に明らかな差が確認された。

n-Hexane 付近の化学物質では、溶媒抽出法に二硫化炭素を使用するため、溶媒に影響される保持時間付近の化学物質が高い傾向が認められた。また、最も特徴的な違いは、テルペン類で、加熱脱離法が極端に高い値であるのに対して、溶媒抽出法では低く、捕集剤の検討が必要であることが示唆された。さらに、アルコール類では、溶媒抽出法は全国の衛生研究所が測定したため、ガスクロマトグラフのカラムが異なることに起因して分離能が良好でなかったため溶媒抽出法が低い傾向がみられた。

このことは、溶媒抽出法における捕集剤による捕集効率の違いを意味することであり、捕集剤の改良が必要であることを示した。

その他、トラベルブランクや全測定操作における汚染等をうかがわせる異常値が認められる化学物質が認められた。

6. 各化学物質における溶媒抽出法と加熱脱離

法の相関性

各化学物質における溶媒抽出法と加熱脱離法との関係を把握する目的で、検定された両者の対数変換値を用いて、散布図における単回帰直線、回帰式、相関性および信頼性は、正規性、分散およびt検定で差を認めなかった50化学物質では、極めて高い相関性を示すことが認められた。また、溶媒抽出法と加熱脱離法におけるそれぞれの化学物質の回帰直線は、 $Y = X$ の回帰直線が得られることが両方法との差がないことを証明することとなるが、本研究では、 $Y = X$ に近い回帰直線が得られた。

E. 結論

室内空気中の広範囲な測定方法の開発とその存在状況を把握し、TVOCの定義と実態把握を目的として全国調査を実施した。

室内空気中の化学物質を溶媒抽出法と加熱脱離法とについて124種の化学物質について同一室内空気を全国的に調査することによって、我が国における居住空間に存在する化学物質の状況を把握すると共に溶媒抽出法と加熱脱離法の測定方法の差異を検討した。

溶媒抽出法では、不検出とされた化学物質は4物質であった。1割以下の家屋しか検出されなかった化学物質は、21物質、2割以下の化学物質は11物質であった。また、5割以上の家屋で検出された化学物質は、42化学物質であ

った。

一方、加熱脱離法においては、不検出あるいは検出率が低い化学物質は、11化学物質が不検出、14化学物質が1家屋のみ、4化学物質が2家屋のみ、2化学物質が3家屋、2化学物質が4家屋、Mentholが6家屋で、33化学物質が測定家屋の1割以下でしか検出されなかった。また、対象家屋のうち2割以下の家屋でしか検出されなかった化学物質は、12物質であった。全家屋のうち5割で検出された化学物質は、60化学物質に及んだ。

124化学物質は、統計的に評価した結果、対数変換した値の統計処理では正規性、分散および差の検定で同等性が認められた。このことは、このような環境化学物質の濃度の検討では、定量下限値に近い濃度を算出しているため、低濃度領域に偏りが生じているためと考えられた。

溶媒抽出法と加熱脱離法におけるそれぞれの化学物質の回帰直線は、 $Y = X$ に近い回帰直線が得られた。

しかしながら、n-Hexane等の溶媒抽出法における二硫化炭素溶媒に妨害される化学物質群、溶媒抽出法における捕集剤への捕集効率の低いテルペン類およびアルコール類では正規性や分散が認められず、t検定でも溶媒抽出法と加熱脱離法での測定値に明らかな差がみられた。

表1 サンプルング地点と協力機関

機関名	サンプルング件数	研究協力者
仙台市衛生研究所	5	菅野 猛
埼玉県衛生研究所	7	小川 政彦
千葉県衛生研究所	5	中山 和好
新潟県保健環境科学研究所	6	酒井 洋
石川県保健環境センター	3	澤田 道和
神戸市環境保健研究所	8	八木 正博
兵庫県立健康環境科学研究センター	5	荒木 万嘉
山口県環境保健研究センター	10	立野 幸治
高知県衛生研究所	10	川田 常人
熊本市環境総合研究所	7	菅本 康博
合 計	63	

表2 溶媒抽出法における不検出及び検出率の低い家屋の化学物質

不 検 出	1 割以下の家屋	2 割以下の家屋
2-Propanol	1-Propenylbenzene	4-Phenylcyclohexene
2-Methyl-2-Propanol	1,3-Diisopropylbenzen	1-Decene
1	1,4-Diisopropylbenzene	cis&trans-1-Methyl-4-methyl ethylcyclohexane
Propylene glycol	o-Methyl styrene	2-Propanol
Dimethoxymethane	m-Methyl styrene	Cyclohexanol
Dimethoxyethane	p-Methyl styrene	Isobutylacetate
Ethanol	α -Methyl styrene	Isobutylacetate
	Caryophyllene	Isopropylacetate
	2-Methyl-2-propanol	2-Ethylhexylcetate
	1-Hexanol	Dimethyl phthalate
	Phenol	n-Methyl-2-pyrrolidone
	2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	
	Methyl-t-butyleter	
	Dimethoxymethane	
	2-Methoxyethanol	
	1,2-Dichloropropane	
	2-Methoxyethylacetate	
	2-Ethoxyethylacetate	
	Linaloolacetate	
	Methacrylic acid ester	
	1,4-Dioxane	

表3 加熱脱離法における不検出及び検出率の低い家屋の化学物質

不 検 出	1 家 屋	2 家 屋	3 ~ 6 家屋
Ethynylbenzene	1-Propenylbenzene	1,3-Diisopropyl	3 家屋
o-Methylstyrene	m-Methylstyrene	benzene	Isopropyl
p-Methylstyrene	4-Phenylcyclohexene	1,4-Diisopropyl	acetate
Cyclohexanol	1-Octene	benzene	2-Ethylhexyl
1-Octanol	cis&trans-1-Methyl-4-	2-(2-Ethoxy	acetate
Dimethoxyethane	methylethylcyclohexane	ethoxy)ethanol	
2-Methoxyethanol	Caryophyllene	Carbon	4 家屋
2-Butylformate	Propylene glycol	tetrachloride	Texanol
2-Methoxyethylacetate	2-Butoxyethanol		Chlorodibro
Linalolacetate	1,2-Dichloropropane		momethane
m-Methyl-2-purrolidone	Dimethyl phthalate		
	1,4-Dioxiane		6 家屋
	Caprolactan		Menthol
	Indene		

表5 加熱脱離法に対する溶媒抽出法の比が異常に高い化学物質

	n		平均		幾何平均		最大		10%値		90%値		
	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	
1-Propenylbenzene(C&T)	41	60	0.001	0.016	0.052	0.055	0.001	0.015	0.055	0.024	1.086	0.000	0.000
Ethynylbenzene	53	60	0.058	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.055	0.000	#DIV/0!	1.770	0.000	0.000	0.000
o-Methylstyrene	53	60	0.015	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.015	0.000	#DIV/0!	0.300	0.000	0.000	0.000
p-Methylstyrene	27	60	0.040	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.040	0.000	#DIV/0!	0.398	0.000	0.000	0.000
1-Octene	53	60	0.550	0.008	69.510	55.166	0.424	0.008	55.166	43.206	0.497	0.000	0.000
Cyclohexanol	48	60	0.070	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.067	0.000	#DIV/0!	1.780	0.000	0.000	0.000
1-Octanol	53	60	0.147	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.141	0.000	#DIV/0!	1.710	0.000	0.000	0.000
Texanol	53	60	2.101	0.411	5.111	5.654	1.704	0.301	5.654	65.850	33.680	0.000	0.000
Carbon tetrachloride	60	60	1.010	0.002	575.564	438.223	0.765	0.002	438.223	44.976	0.096	0.000	0.000
Vinylacetate	43	60	3.954	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	2.563	0.000	#DIV/0!	232.432	0.000	0.000	0.000
2-Methoxyethylacetate	53	60	0.001	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.001	0.000	#DIV/0!	0.019	0.000	0.000	0.000
Linoleolacetate	53	60	0.118	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.100	0.000	#DIV/0!	5.915	0.000	0.000	0.000
n-Methyl-2-pyrrolidone	53	60	0.705	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.458	0.000	#DIV/0!	69.825	0.000	0.000	0.000
Caprolactam	53	60	3.067	0.070	43.555	33.562	1.906	0.057	33.562	202.100	6.570	0.000	0.000
Indene	53	60	0.143	0.012	11.884	11.799	0.136	0.012	11.799	1.850	0.774	0.000	0.000
n-Pentadecane	60	60	0.058	0.000	#DIV/0!	#DIV/0!	0.055	0.000	#DIV/0!	1.770	0.000	0.000	0.000

表6 加熱脱離法に対する溶媒抽出法の比が異常に低い化学物質

	n		平均		幾何平均		最大		10%値		90%値	
	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱	溶媒	加熱
alpha-Pinene	60	60	13.504	33.404	0.404	0.454	9.943	21.921	0.454	466.616	5009.910	2.162
(+/-)-Camphene	53	60	0.853	5.690	0.150	0.187	0.722	3.868	0.187	19.280	213.962	0.000
Longifolene	48	60	0.201	0.406	0.495	0.538	0.186	0.345	0.538	3.550	10.059	0.000
Caryophyllene	49	60	0.188	0.125	1.498	1.864	0.166	0.089	1.864	4.765	17.057	0.000
Limonene	60	60	14.492	15.992	0.906	0.835	11.208	13.420	0.835	604.878	280.270	1.104
Camphor	53	60	0.914	2.397	0.381	0.381	0.774	2.030	0.381	21.948	55.243	0.000
Phenol	53	60	0.001	0.528	0.002	0.002	0.001	0.467	0.002	0.028	5.917	0.000
2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (BHT)	53	60	0.052	0.876	0.060	0.069	0.045	0.654	0.069	3.672	16.270	0.000
Methyl-t-butylether	38	60	0.002	0.026	0.094	0.095	0.002	0.026	0.095	0.044	0.469	0.000
Ethanol	60	60	16.511	561.481	0.029	0.020	8.812	441.816	0.020	1184.257	15155.340	0.000
2-Butoxyethanol	53	60	0.508	2.149	0.236	0.248	0.447	1.801	0.248	11.040	250.929	0.000
2-Ethoxyethylacetate	60	60	0.032	0.383	0.083	0.088	0.030	0.345	0.088	1.088	7.023	0.000
Methacrylic acid methyl ester	53	60	0.046	0.336	0.138	0.145	0.042	0.292	0.145	2.533	8.718	0.000
1-Propanol	26	60	0.000	0.486	0.000	0.000	0.000	0.442	0.000	0.000	4.586	0.000
2-Propanol	21	60	2.256	7.662	0.294	0.245	1.555	6.355	0.245	88.725	892.249	0.000
2-Methyl-2-propanol	26	60	0.000	0.101	0.000	0.000	0.000	0.095	0.000	0.000	2.073	0.000
1-Butanol	60	60	1.348	4.121	0.327	0.310	1.163	3.753	0.310	45.993	107.255	0.000
1-Pentanol	53	60	0.226	0.990	0.228	0.235	0.203	0.864	0.235	6.950	11.785	0.000

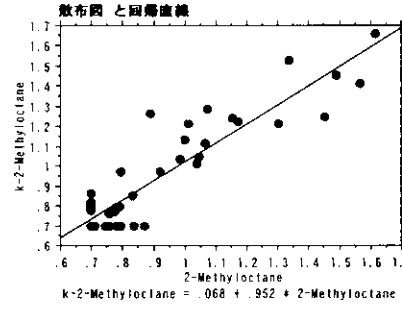
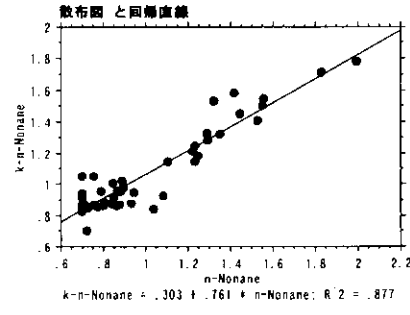
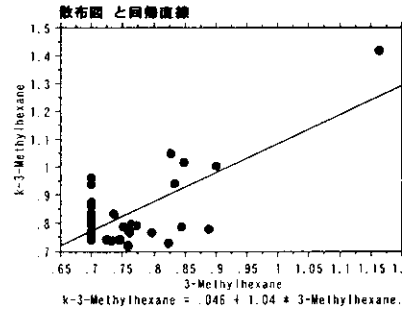
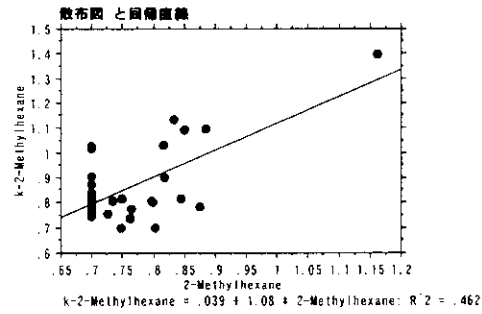
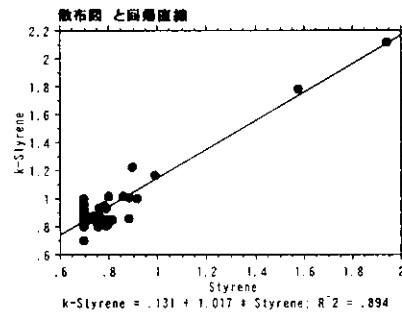
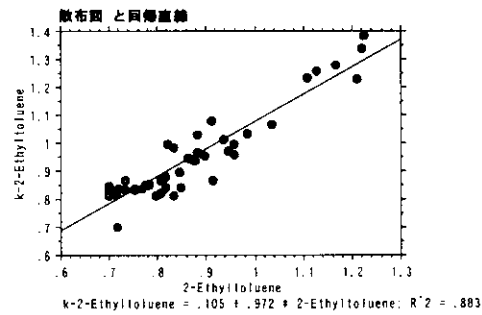
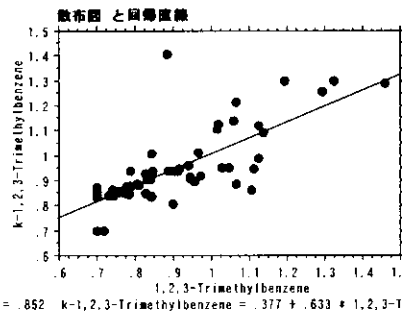
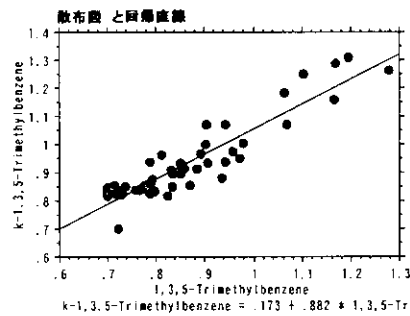
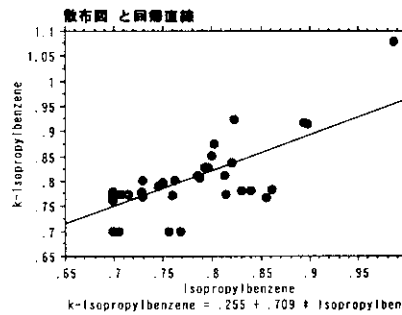
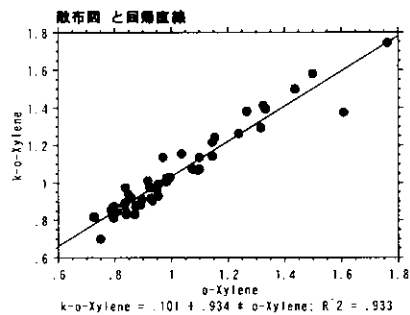
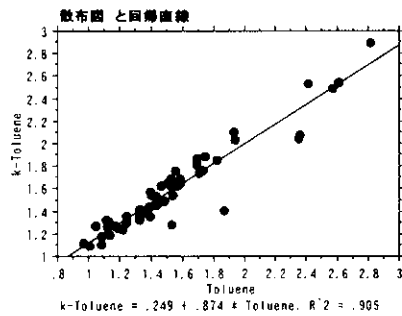
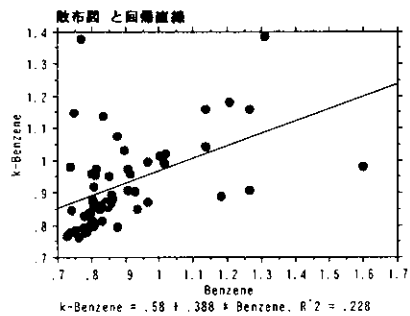
表7 溶媒抽出法と加熱脱離法における対数変換測定値の正規性、F検定及びt検定

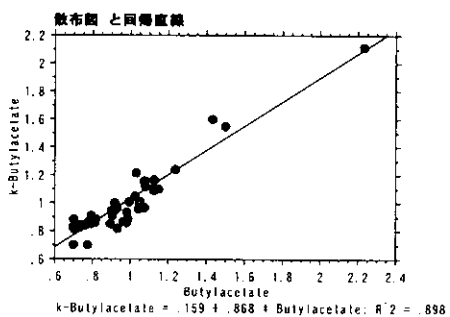
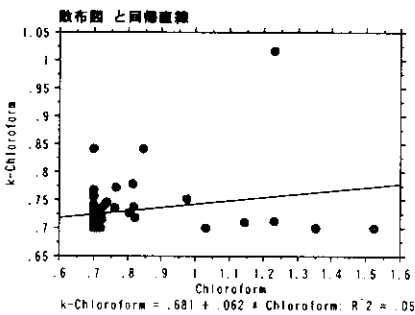
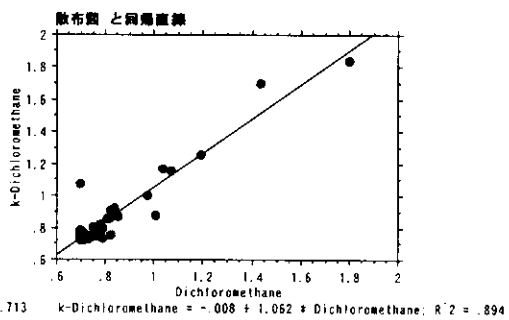
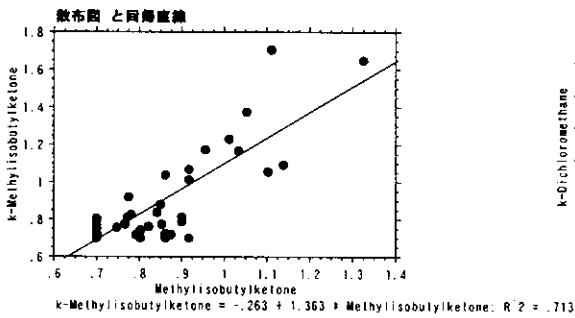
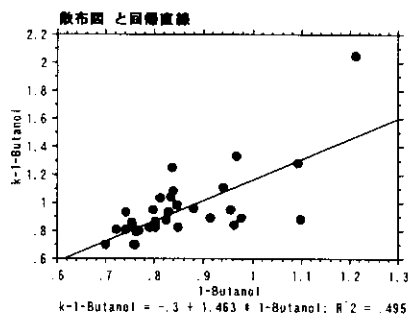
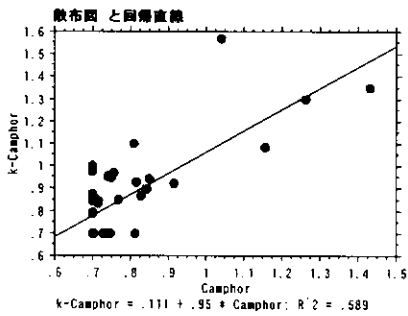
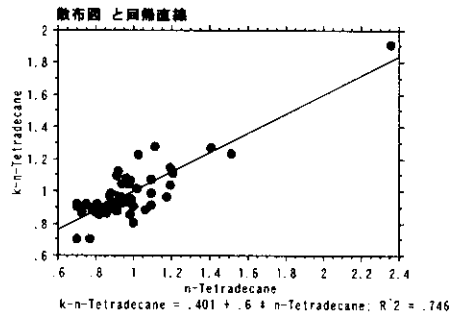
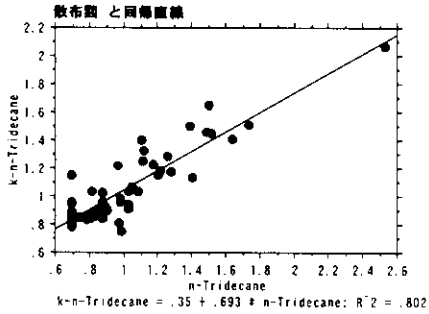
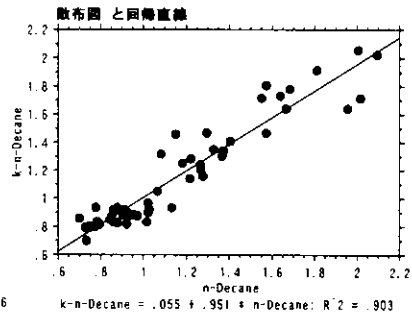
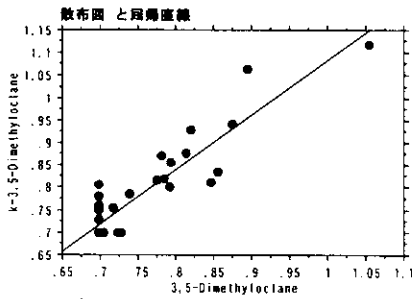
	正 規 性	F検定		t検定		結 果
		F値	1%	t値	1%	
Benzene	○	1.5385	○	-1.2692	○	○
Toluene	○	1.5276	○	0.4608	○	○
Ethylbenzene	×	1.5559	○	1.1674	○	○
m-Xylene	○	1.4123	○	0.1264	○	○
o-Xylene	○	1.5862	○	0.7456	○	○
Isopropylbenzene	×	1.5508	○	-2.3893	○	○
1-Propenylbenzene(C&T)	×					
(1-Propenylbenzene(C&T))	×					
n-Propylbenzene	×	2.1793	×			×
1,2,4-Trimethylbenzene	×	1.6278	○	0.3594	○	○
1,3,5-Trimethylbenzene	○	2.2400	×			×
1,2,3-Trimethylbenzene	○	1.9573	○	-0.8576	○	○
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	×	2.0659	×			×
1-Methyl-3-propylbenzene	×	0.7278	○	-2.9642	×	×
n-Butylbenzene	×					
1,3-Diisopropylbenzene	×					
1,4-Diisopropylbenzene	×					
Ethynylbenzene	×					
o-Methylstyrene	×					
m-Methylstyrene	×					
p-Methylstyrene	×					
α-Methylstyrene	×	0.0003	×			×
2-Ethyltoluene	○	1.5866	○	-1.1350	○	○
Styrene	×	1.1292	○	-3.1401	×	×
Naphthalene	×	2.1666	×			×
4-Phenylcyclohexene	×	0.8494	○	0.8892	○	○
n-Hexane	×	2.3110	○	1.0008	○	○
2-Methylhexane	×	1.4014	○	-2.6525	×	×
3-Methylhexane	×	2.0413	○	-0.9418	○	○
n-Heptane	○	2.1385	×			×
n-Octane	×	1.4299	○	0.3940	○	○
n-Nonane	×	1.4286	○	-0.6674	○	○
2-Methyloctane	×	1.0074	○	0.0271	○	○
3-Methyloctane	×	1.4509	○	-0.3405	○	○
2-Methylnonane	×	0.9523	○	-1.1334	○	○
3,5-Dimethyloctane	×	0.6728	○	-1.7468	○	○
n-Decane	○	1.1671	○	0.8383	○	○
n-Undecane	○	1.3869	○	0.4710	○	○
n-Dodecane	○	1.8443	○	0.8631	○	○
n-Tridecane	○	2.4337	×			×
n-Tetradecane	×	2.5868	×			×
n-Pentadecane	×	8.5011	×			×
n-Hexadecane	×	1.2766	○	1.3172	○	○
2-Methylpentane	×	6.0218	×			×
3-Methylpentane	×	1.8783	○	-0.8953	○	○
1-Octene	×	834.9698	×			×
1-Decene	×					
2,4-Dimethylpentane	×	2.1282	○	0.7702	○	○
2,2,4-Trimethylpentane	×	7.9803	×			×
Methylcyclopentane	×	7.5383	×			×
Cyclohexane	×	0.5827	○	-0.9394	○	○
1,4-Dimethylcyclohexane (C&T)	×	3.1402	×			×
cis-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane	×	1.6365	○	1.0718	○	○
trans-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane	×					
Methylcyclohexane	×	1.2124	○	-0.8313	○	○
3-Carene	×	0.7764	○	-1.1307	○	○
alpha-Pinene	×	0.4681	×			×
(+/-)-Camphene	○	0.0934	×			×
beta-Pinene	×	0.5868	○	-3.2197	×	×
Longifolene	×	0.2313	×			×
Caryophyllene	×					
Limonene	○	1.5121	○	-0.3811	○	○
Camphor	×	0.4372	×			×

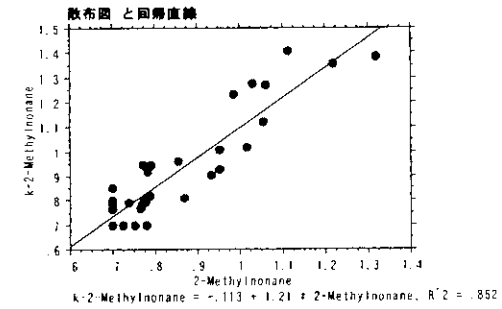
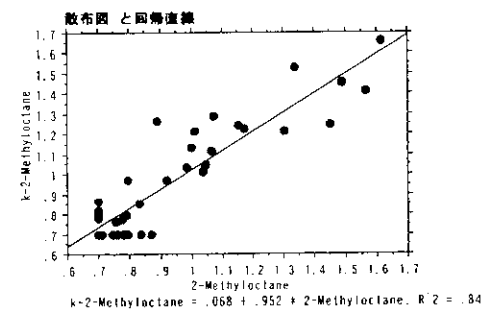
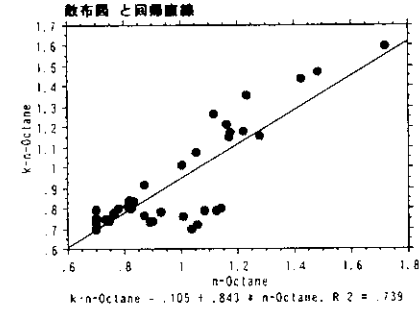
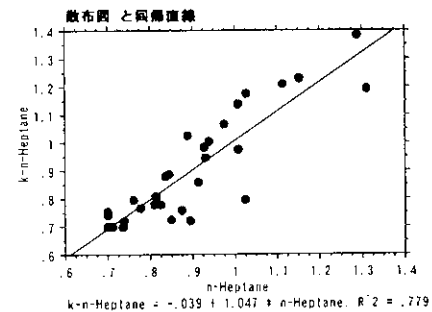
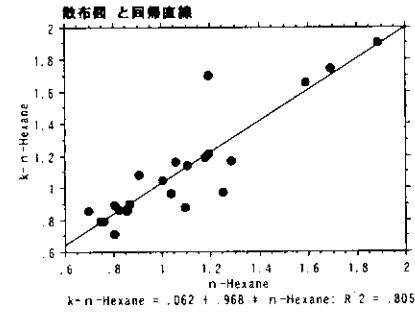
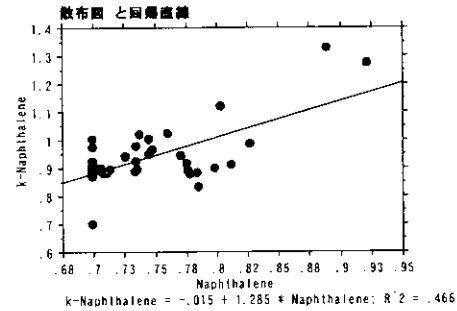
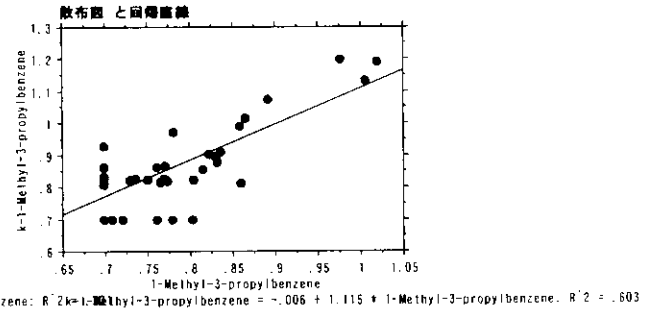
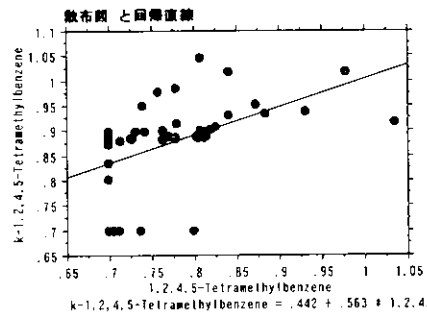
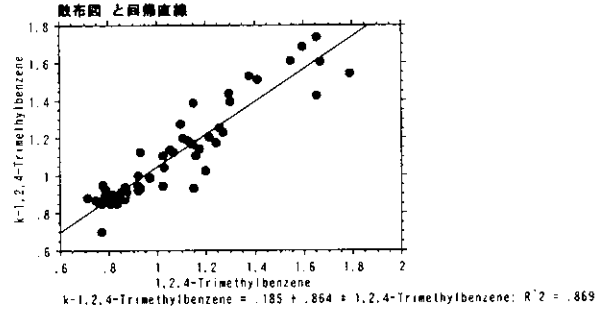
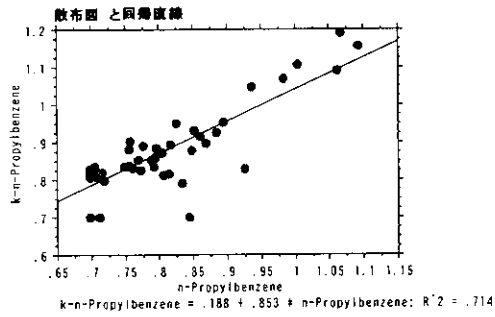
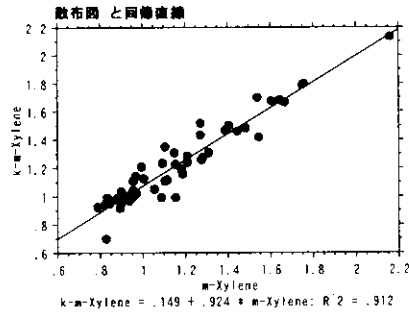
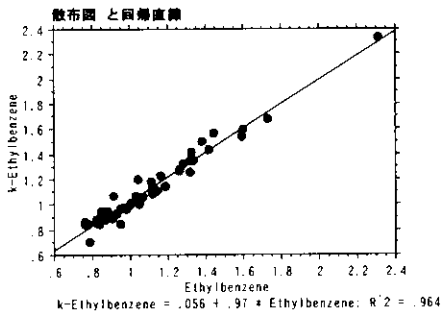
	正規性	F検定		t検定		結果
		F値	1%	t値	1%	
Menthol	×	0.9395	○	0.9391	○	○
1-Propanol						
2-Propanol	×	0.8119	○	-2.5351	○	○
2-Methyl-2-propanol	×					
2-Methyl-1-propanol	×	3.6516	×			×
1-Butanol	×					
1-Pentanol	×	0.2009	×			×
1-Hexanol	×					
Cyclohexanol	×					
1-Octanol	×					
2-Ethyl-1-hexanol	×	0.5845	○	-0.1206	○	○
Phenol	×					
Texanol	×	2.7680	×			×
2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (BHT)	×					
Methyl-t-butylether	×					
Ethanol	×					
Propylene glycol	×					
Dimethoxymethane	×					
Dimethoxyethane	×					
2-Methoxyethanol	×					
2-Ethoxyethanol	×	0.5000	○	-0.7233	○	○
2-Butoxyethanol	×	0.1516	×			×
1-Methoxy-2-propanol	×					
2-Butoxyethoxyethanol	×					
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	×					
Acetone	×	1.1655	○	-3.8283	×	×
3-Methyl-2-butanone	×					
Methylethylketone	×	1.8206	○	-0.2013	○	○
Methylisobutylketone	×	0.8927	○	0.3155	○	○
Acetophenone	×					○
Dichloromethane	×	1.1125	○	-1.7462	○	
Carbon tetrachloride	×					
1,2-Dichloroethane	×	6.7237	×			×
Trichloroethylene	×	1.6490	○	0.9563	○	○
Tetrachloroethylene	×	1.5476	○	0.0018	○	○
1,1,1-Trichloroethane	×	0.1555	×			×
1,4-Dichlorobenzene	×	1.5445	○	-0.0099	○	○
1,2-Dichloropropane	×					
Chlorodibromomethane	×					
Chloroform	×	13.1771	×			×
Methylacetate	×	0.3782	×			×
Vinylacetate	×					
Butylformate	×	0.1657	×			×
Isobutylacetate	×	2.0317	×			×
Ethylacetate	×	0.9592	○	-3.6610	×	×
Propylacetate	×					
Butylacetate	×	1.9302	○	0.3781	○	○
Isopropylacetate	×					
2-Methoxyethylacetate	×					
2-Ethoxyethylacetate	×	0.0362	×			×
2-Ethylhexylacetate	×					
Linaloolacetate	×					
Methacrylic acid methyl ester	×	0.0901	×			×
TXIB	×	0.8734	○	0.0406	○	○
Dimethyl phthalate	×					
Dibutyl phthalate	×	0.6490	○	-2.4684	○	○
1,4-Dioxane	×					
n-Methyl-2-pyrrolidone	×					
Caprolactam	×					
Indene	×					
2-Pentylfuran	×	0.2310	×			×
THF(Tetrahydrofuran)	×	2.5048	×			×
TVOC	○	0.9086	○	-6.5406	×	×
TVOC(e-)	○	1.3001	○	-1.8873	○	○

図1 溶媒抽出法と加熱脱離法における各化学物質の散布図

対数







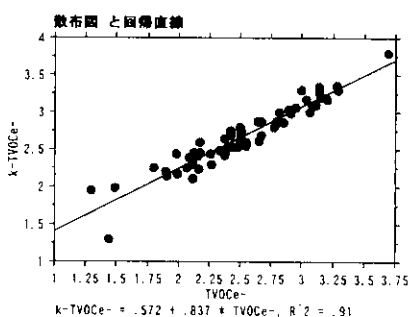
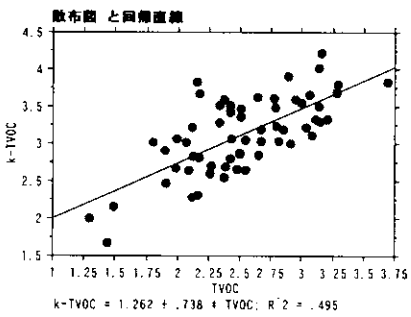
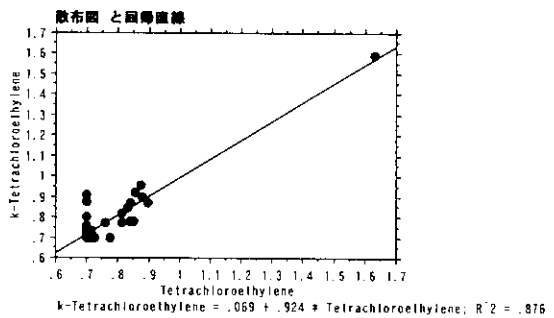
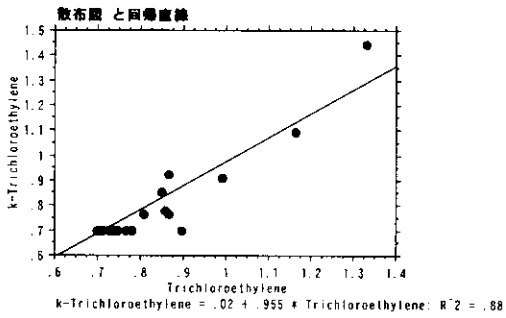
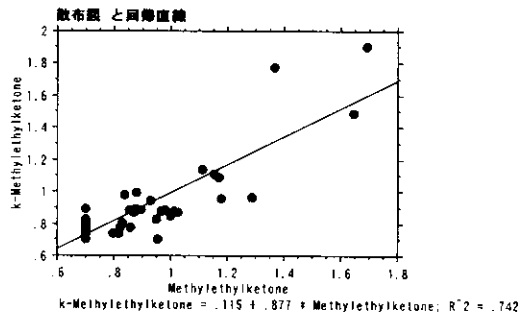
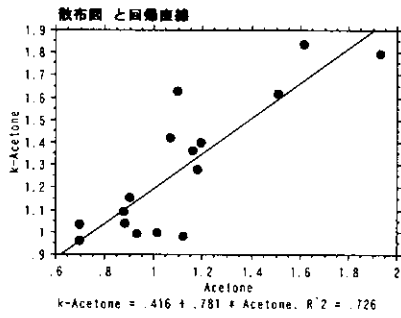
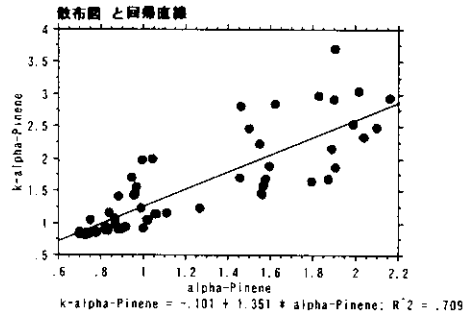
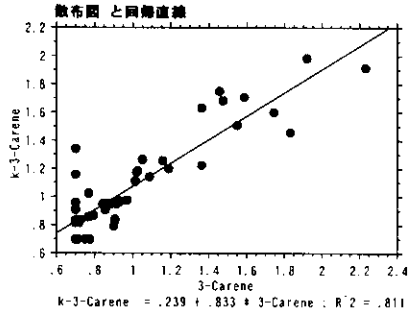
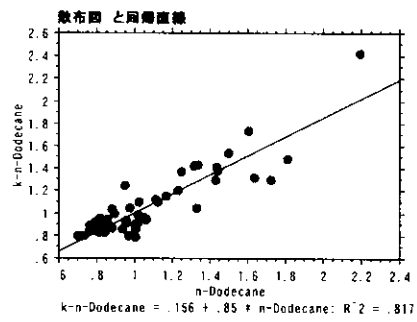
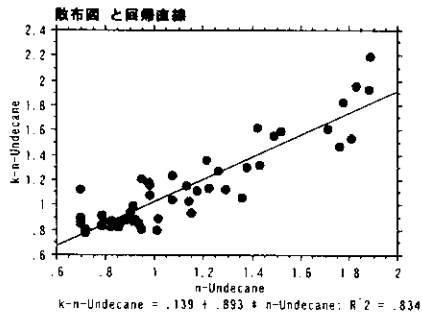


表8 溶媒抽出法と加熱脱離法における各化学物質の回帰直線と信頼性

化学物質	相関式	R ²	相関値	P値
Benzene	$y=1.333+0.831x$	0.64	0.8	<0.0001
Toluene	$y=-3.42+0.975x$	0.875	0.935	<0.0001
Ethylbenzene	$y=-1.733+0.901x$	0.844	0.919	<0.0001
m-Xylene	$y=2.11+0.94x$	0.915	0.957	<0.0001
o-Xylene	$y=0.596+0.946x$	0.85	0.922	<0.0001
Isopropylbenzene	$y=0.644+1.029x$	0.735	0.857	<0.0001
1-Propenylbenzene(C&T)				
(1-Propenylbenzene(C&T))				
n-Propylbenzene	$y=1.032+1.085x$	0.806	0.898	<0.0001
1,2,4-Trimethylbenzene	$y=0.839+1.107x$	0.909	0.954	<0.0001
1,3,5-Trimethylbenzene	$y=1.147+1.069x$	0.864	0.929	<0.0001
1,2,3-Trimethylbenzene	$y=1.674+0.667x$	0.723	0.85	<0.0001
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	$y=2.053+0.588x$	0.233	0.483	<0.0001
1-Methyl-3-propylbenzene	$y=0.851+1.631x$	0.761	0.872	<0.0001
n-Butylbenzene				
1,3-Diisopropylbenzene				
1,4-Diisopropylbenzene				
Ethynylbenzene				
o-Methylstyrene				
m-Methylstyrene				
p-Methylstyrene				
α -Methylstyrene				
2-Ethyltoluene	$y=0.907+1.281x$	0.915	0.956	<0.0001
Styrene	$y=1.972+1.501x$	0.972	0.986	<0.0001
Naphthalene	$y=2.964+1.255x$	0.358	0.599	<0.0001
4-Phenylcyclohexene				
n-Hexane	$y=2.158+1.041x$	0.822	0.907	<0.0001
2-Methylhexane	$y=1.144+1.797x$	0.69	0.831	<0.0001
3-Methylhexane	$y=0.628+1.818x$	0.761	0.872	<0.0001
n-Heptane	$y=1.469+0.424x$	0.225	0.474	0.0035
n-Octane	$y=0.62+0.783x$	0.819	0.905	<0.0001
n-Nonane	$y=3.043+0.667x$	0.866	0.931	<0.0001
2-Methyloctane	$y=0.489+1.089x$	0.856	0.925	<0.0001
3-Methyloctane	$y=0.851+0.9x$	0.936	0.967	<0.0001
2-Methylnonane	$y=0.732+1.429x$	0.796	0.892	<0.0001
3,5-Dimethyloctane	$y=0.28+1.315x$	0.59	0.768	<0.0001
n-Decane	$y=0.172+1.027x$	0.895	0.946	<0.0001
n-Undecane	$y=-2.191+1.345x$	0.824	0.908	<0.0001
n-Dodecane	$y=-4.249+1.348x$	0.8	0.894	<0.0001
n-Tridecane	$y=4.842+0.326x$	0.854	0.924	<0.0001
n-Tetradecane	$y=2.912+0.332x$	0.946	0.973	<0.0001
n-Pentadecane				
n-Hexadecane	$y=0.431+1.378x$	0.374	0.612	<0.0001
2-Methylpentane	$y=0.374+0.628x$	0.54	0.735	<0.0001
3-Methylpentane	$y=0.625+1.426x$	0.509	0.714	<0.0001
1-Octene				
1-Decene				
2,4-Dimethylpentane				
2,2,4-Trimethylpentane				
Methylcyclopentane				
Cyclohexane	$y=-0.418+2.284x$	0.462	0.68	<0.0001
1,4-Dimethylcyclohexane (C&T)				
cis-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane				
trans-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane				
Methylcyclohexane				
3-Carene				
alpha-Pinene				
(+/-)-Camphene				
beta-Pinene				
Longifolene				
Caryophyllene				

化学物質	相關式	R ²	相關値	P値
Limonene	$y=7.69+0.656x$	0.878	0.937	<0.0001
Camphor				
Menthol				
1-Propanol				
2-Propanol	$y=-2.928+10.011x$	0.993	0.997	<0.0001
2-Methyl-2-propanol				
2-Methyl-1-propanol				
1-Butanol				
1-Pentanol				
1-Hexanol				
Cyclohexanol				
1-Octanol				
2-Ethyl-1-hexanol				
Phenol				
Texanol				
2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (BHT)				
Methyl-t-butylether				
Dimethoxyethane				
2-Methoxyethanol				
2-Ethoxyethanol				
2-Butoxyethanol				
1-Methoxy-2-propanol				
2-Butoxyethoxyethanol				
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol				
Acetone	$y=6.271+1.383x$	0.742	0.861	<0.0001
3-Methyl-2-butanone				
Methylethylketone	$y=1.269+0.913x$	0.642	0.801	<0.0001
Methylisobutylketone	$y=-0.266+1.615x$	0.429	0.655	<0.0001
Acetophenone				
Dichloromethane	$y=1.152+1.092x$	0.848	0.921	<0.0001
Carbon tetrachloride				
1,2-Dichloroethane	$y=0.031+0.33x$	0.051	0.226	0.0913
Trichloroethylene	$y=-0.27+1.167x$	0.908	0.953	<0.0001
Tetrachloroethylene	$y=0.13+0.865x$	0.956	0.978	<0.0001
1,1,1-Trichloroethane	$y=0.447+6.94x$	0.805	0.897	<0.0001
1,4-Dichlorobenzene	$y=-6.797+1.459x$	0.971	0.985	<0.0001
1,2-Dichloropropane				
Chlorodibromomethane				
Chloroform				
Methylacetate				
Vinylacetate				
Butylformate				
Isobutylacetate				
Ethylacetate	$y=8.782+1.195x$	0.099	0.314	0.0398
Propylacetate				
Butylacetate	$y=0.854+0.738x$	0.926	0.962	<0.0001
Isopropylacetate				
2-Methoxyethylacetate				
2-Ethoxyethylacetate				
2-Ethylhexylacetate				
Linaloolacetate				
Methacrylic acid methyl ester				
TXIB				
Dimethyl phthalate				
Dibutyl phthalate	$y=0.956+1.325x$	0.284	0.533	<0.0001
1,4-Dioxane				
n-Methyl-2-pyrrolidone				
Caprolactam				
Indene				
2-Pentylfuran				
THF(Tetrahydrofuran)				
TVOC	$y=1308.861+1.862x$	0.241	0.491	<0.0001
TVOC(-ethanol)	$y=54.787+1.197x$	0.957	0.978	<0.0001

表9 テルペン類の相関関係の回帰直線式および相関係数

実数

化学物質	相関式	R ²	相関値	P値
3-Carene	y=13.242+0.915x	0.115	0.34	0.0123
alpha-Pinene	y=129.244+2.548x	0.076	0.276	0.0323
(+/-)-Camphene	y=12.888+2.378	0.056	0.237	0.0877
beta-Pinene	y=3.964+0.805x	0.65	0.806	<0.0001
Longifolene	y=0.28+1.691x	0.344	0.586	<0.0001
Caryophyllene	y=0.375-0.113x	0.002	-0.04	0.7854
Limonene	y=11.821+0.425x	0.777	0.882	<0.0001
Camphor	y=2.651+1.043x	0.181	0.425	0.0013
Menthol	y=0.154+0.521x	0.207	0.455	0.0005
total	y=-70.613+3.709x	0.649	0.806	<0.0001

対数

化学物質	相関式	R ²	相関値	P値
3-Carene	y=0.227+0.891x	0.601	0.775	<0.0001
alpha-Pinene	y=0.039+1.22x	0.696	0.834	<0.0001
(+/-)-Camphene	y=-0.092+1.462x	0.216	0.465	0.0004
beta-Pinene	y=0.27+0.841x	0.415	0.644	<0.0001
Longifolene	y=-0.043+1.092x	0.229	0.479	0.0005
Caryophyllene	y=0.761-0.068x	0.002	-0.041	0.7785
Limonene	y=0.372+0.736x	0.82	0.905	<0.0001
Camphor	y=0.097+1.004x	0.406	0.637	<0.0001
Menthol	y=0.37+0.481x	0.207	0.455	0.0005
total	y=0.077+1.099x	0.838	0.915	<0.0001

VI. 溶媒抽出法と加熱脱離法によるTVOC測定方法に関する研究

分担研究者：安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者：菅野 猛 仙台市衛生研究所
小川 政彦 埼玉県衛生研究所
中山 和好 千葉県衛生研究所
酒井 洋 新潟県保健環境科学研究所
澤田 道和 石川県保健環境センター
荒木 万嘉 兵庫県立衛生研究所
八木 正博 神戸市環境保健研究所
立野 幸治 山口県環境保健研究センター
川田 常人 高知県衛生研究所
菅本 康博 熊本市環境総合研究所
委託研究者：皆川 直人 オーエスラボ株式会社
長宗 寧
牧原 大

研究要旨

TVOCの定義を確定するための全国調査を実施した。今回対象とした化学物質124種の全化学物質を合計した50%タイル、平均値、最小最大値のTVOC値は、溶媒抽出法で553, 374, 335 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して加熱脱離法では2119, 1142および1187 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と加熱脱離法が極端に高い値を示した。しかし、エタノールを除いたTVOCを比較すると、溶媒抽出法では381, 251, 213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して、加熱脱離法で563, 399および362 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と近似した。また、溶媒抽出法での捕集効率が低いテルペン類を除くと両測定方法は極めて高い同等性がみられた。個々のTVOCのデータを対数変換して正規性、F検定、t検定によって同等性を検討したところ、エタノールを除いたTVOCでは対数正規分布であることが判明し、しかもバラツキおよび個々の値の差異を認めないことが証明された。しかしながら、エタノールおよびテルペン類は、その濃度に関わり、極端に高濃度を示す家屋がみられ、溶媒抽出法と加熱脱離法の相関性に違いを生じさせることが明らかになった。このことから、TVOCにおける溶媒抽出法と加熱脱離法との相関関係を対数値と対数から常数に変換した値を用いて相関図を作成したところ直線関係が得られ、しかも、それらの単回帰直線、回帰式、相関性および信頼性は、エタノールを除いた場合のTVOCでは、

Y = Xに近い回帰直線が得られた。

A. はじめに

厚生労働省が示した指針値に基づいて、建築物に関連性がある省庁では次々と施策を講じ、設定した化学物質の室内濃度は低下する傾向が少しずつ認められている。しかしながら、これら化学物質の指針値は、安全性評価のリスクアセスメントに基づいて指針値を設定したものであり、個々の化学物質の濃度は、実際に室内で確認されるよりも高い濃度であることは否定できない。また、シックハウス症候群や化学物質過敏症などの疾病群は、これらの濃度よりも大きく下回った濃度でも発症する可能性が指摘されている。また、室内に存在する化学物質は単独化学物質で存在することはなく、100～数百種の化学物質が常に存在しているものと考えられる。これらの事実より、室内の化学物質をトータル（総揮発性有機化合物：TVOC）として評価することを厚生労働省では2001年に指針値とする案を示してきた。しかしながら、TVOCについては、各国ともその定義が定まっておらず、またその測定方法も確立されていない。このことから、我々はTVOCの定義並びに測定方法を確定するため、分担研究報告の“V. 溶媒抽出法および加熱脱離法による室内空気中化学物質の実態に関する研究”で実施した全国調査結果を基にデータの整理を行い、その解析評価を行った。

B. 実験方法

1. 溶媒抽出法

分担研究報告“Ⅲ. 室内空気中の測定対象化学物質の選定に関する研究”の項と同様の

試薬、器具、装置および操作を行った。

2. 加熱脱離法

分担研究報告“Ⅲ. 室内空気中の測定対象化学物質の選定に関する研究”の項と同様の試薬、器具、装置および操作を行った。

C. 全国調査実施要領

分担研究報告“Ⅲ. 室内空気中の測定対象化学物質の選定に関する研究”の項と同様の試薬、器具、装置、操作および解析を行った。

なお、個々のデータの解析において、数値算定の評価に違いが認められたものについては再評価した。

D. 結果および考察

1. 溶媒抽出法及び加熱脱離法による TVOC の存在状況

溶媒抽出法および加熱脱離法による室内空気中化学物質の実態に関する研究の全国調査において測定した個々の化学物質を合計したTVOCについてそれぞれの測定方法における両測定方法の平均値、中央値、幾何平均値、最小値、最大値は表1のようであった。今回実施した調査におけるTVOCの平均値、中央値および幾何平均値は、溶媒抽出法が553, 374, 335 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して加熱脱離法では2119, 1142 および 1187 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と加熱脱離法が極端に高い値を示した。

この事実については、既に、“V. 溶媒抽出法および加熱脱離法による室内空気中化学物質の実態に関する研究”において各化学物質について溶媒抽出法と加熱脱離法とでの比較を行ったが、その結果が直接的に影響してい

ることが見られた。すなわち、Vの前報告書の表6における結果を反映して、溶媒抽出法においてはアルコール類やテルペン類に対する吸着剤の捕集効率およびカラムの不分離によって測定不可能となったと考えられた。

また、エタノールを除いたTVOCで比較すると、溶媒抽出法では381、251、213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して、加熱脱離法で563、399および362 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と溶媒抽出法の値に近づいた結果が得られた。さらに、“V”の前報告書の表7および9にみられた溶媒抽出法において捕集効率が低いテルペン類を除いてTVOCを求めると、ほぼ近似した値となった。さらに、平成9および10年度に実施した41化学物質での比較では、両測定方法の間には100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下しか差がみられないことが示された。

また、全国調査のうち、ガイドラインを超過した極端に高い濃度を示したトルエン、エチルベンゼン、p-ジクロロベンゼン、スチレンの数家屋を除いた平均値、中央値、幾何平均値は、数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ も低くなることが認められた。

また、極端な化学物質濃度を示さない平均的な家屋として、厚生省が設定したガイドライン値を超えていない家屋でのTVOCは、平均値では溶媒抽出法で304、加熱脱離法で401 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値で179と304 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。41化学物質を対象とした場合では、平均値で溶媒抽出法で246、加熱脱離法で299 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値で139と212 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

2. 溶媒抽出法及び加熱脱離法におけるTVOCの測定値の正規性

124化学物質の総和であるTVOCが溶媒抽出法による結果と加熱脱離法との結果につい

て整合性を評価することは、TVOC測定方法を確立する上で極めて重要である。そこで、124化学物質の中で評価された対象物質についてこれらを合計したTVOCについて、ヒストグラムを描かせ正規性について評価したところ図1のようである。その結果、全化学物質を合計したTVOC、相関性に影響するエタノールを除いたTVOC、平成9・10年度に実施した42対象化学物質についてのTVOCおよび42化学物質からエタノールを除いたTVOCについて検討したところ、測定されたヒストグラム度数と正規分布曲線は重なりを示さず、すべての場合において有意水準5%で正規分布でないことが明らかとなった。

3. 溶媒抽出法と加熱脱離法におけるTVOCの差異に関する基礎統計値の算出

上記の結果からも明らかのように、両測定方法による測定値の分布は、正規分布は得られなかったことから、実数による相関性を評価することは困難であった。このため、低濃度領域に偏る非正規性のヒストグラムに対しての相関性を検討するに当たって、各化学物質で行った個々のTVOCの対数変換による正規性の検討を行った結果、図2および表2に示すようであった。対数変換することによって10%の有意水準で溶媒抽出法、加熱脱離法のいずれも正規性が確認された。

さらに、上記の正規性が認められた対数値について分散の程度をF検定によって評価したところ、エタノールを含めたTVOCでは分散に同等性は認められなかったが、エタノールを除いたTVOCおよび平成9および10年度に実施した41化学物質で求めたTVOCにおいて、溶媒抽出法と加熱脱離法との間に有意水準

10%の高い分散性が有ることが認められた。

4. 溶媒抽出法と加熱脱離法における TVOC 値の同等性

さらに、分散性を示した個々の TVOC 値が溶媒抽出及び加熱脱離との間の差異についての t 検定を行ったところ、表 2 に示したような結果を得た。エタノールを加えた TVOC の溶媒抽出法と加熱脱離法のエタノールを除いた TVOC および 41 化学物質の TVOC においては差異が認められず、ほぼ同等であることが観察された。

5. TVOC における溶媒抽出法と加熱脱離法の相関性

溶媒抽出法と加熱脱離法による TVOC との相関性を、検定された両者の対数変換値を用いて散布図を作成し、図 3 に示した。また、これらの散布図における単回帰式、相関性および信頼性は表 3 に示すようである。これらから分かるように、エタノールを除いた TVOC および 41 化学物質の TVOC においては相関性が実数の R² で 0.954~0.967、対数の R² で 0.908~0.929 と極めて高いことが認められた。

また、相関関係式は、 $Y = X$ が両測定方法の整合性を示すことを意味するが、エタノール含有では実数で $Y = 1.958x + 1079$ であるのに対して、エタノールを除いた場合 $Y = 1.1X + 54$ または $Y = 1.1X + 17$ と極めて $Y = X$ に近い回帰直線が得られた。また、極端な化学物質濃度を示さない平均的な家屋として、厚生省が設定したガイドライン値を超えていない家屋での回帰直線は、 $Y = 1.112x + 93.554$ または $Y = 1.024x + 75.208$ であった。

6. 相関式に問題がある化学物質と TVOC

上記したように、溶媒抽出法及び加熱脱離法における TVOC では、エタノールとテルペン類が大きな違いを生じさせた。溶媒抽出法においては、エタノールの分離が不十分と捕集効率が低いため測定値にばらつきが大きいことがみられた。また、テルペン類は、溶媒抽出法においてテルペン類の吸着効率が低いため、加熱脱離法に比べて 1/5~1/10 程度の値であった。さらに、エタノールおよびテルペン類は、その濃度に関係があり、極端に高濃度を示す家屋がみられた。

また、溶媒抽出法では二硫化炭素を用いることから、溶媒ピークに重なる化学物質は測定できず、Hexane, 2-Methylpentan, 3-Methylpentane, 1-Octene, 1-Decene, 2,4-Dimethylpentan, 2,2,4-Trimethylpentane, Methylcyclopentane, Cyclohexane, Dichloromethane はほとんど不検出であった。

D. 考察

室内空气中化学物質の健康影響については、厚生労働省では、平成 9 年度から検討を重ね、今までに 13 種の化学物質の室内濃度の指針値を示してきた。しかしながら、実際の室内での化学物質の指針値は、安全性評価のリスクアセスメントに基づいて指針値を設定したものであり、実際に室内で確認される濃度はさらに高いこと、シックハウス症候群や化学物質過敏症などの化学物質による発症はさらに低濃度であるとされていること、室内に存在する化学物質は単独化学物質で存在することはなく、百種以上の複合的化学物質の暴露であることなど

であることから、新たな化学物質の抑制策を構築する必要があると考えられる。これらの事実より、室内の化学物質をトータル（総揮発性有機化合物:TVOC）として評価することを厚生労働省では2001年に指針値とする案を示してきた。しかしながら、TVOCについては、各国ともその定義が定まっておらず、またその測定方法も確立されていない。このことから、我々はTVOCの定義を確定するための全国調査を実施した。

1. TVOCの考え方

European Collaborative Actionワーキンググループ13（ECA-WG13）は、TVOCのガイダンスを作成した。WHO Air quality guidelines for Europe（WHO欧州地域専門家委員会）では、ECA-WG13が検討したTVOCに関して、現段階では測定方法が統一されていないため、化合物の組成並びに存在量は異なり、TVOC値をそのまま比較することはできていないとの考え方を示した。

我が国では、2001年の検討委員会において室内空気における汚れの指標として、揮発性有機化合物の総合的な指標としてTVOCの概念を導入することは、快適で健康的な室内環境の実現のため適当であるとした。また、別の検討において「化学物質過敏症については、その存在を否定することはできないので、当面は室内空気環境中の化学物質を可能な限り低減化するための措置を検討しつつ、今後の研究の進展を待つことが適当である。」としたが、VOC発生による汚染、拡散や換気等の健康影響を低減させるための補完的措置の一つとしてTVOCは有効に利用できる可能性があるとした。

このような状況から、TVOCを我が国の室内

空気中化学物質の低減化の観点から必要であり、その測定方法を確立することが重要である。

2. 我が国における室内居住環境におけるTVOC

我が国では、室内空気中化学物質の測定方法には溶媒抽出法と加熱脱離法が広く利用されている。このことから、TVOC測定方法の開発には、これらの室内空気中化学物質の測定方法が利用できれば、技術的、経済的にも有効な手法となると考えられる。このことから、両測定方法におけるTVOCを50%タイル、平均値、最小および最大値で低くすると、溶媒抽出法では553、374、335 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して加熱脱離法では2119、1142および1187と加熱脱離法が極端に高い値を示した。この違いについて検討したところ、溶媒抽出法においてはエタノールの吸着剤の捕集効率が極めて低いものに対して、加熱脱離法では高いことに起因していることが認められた。そこで、エタノールを除いてTVOCを比較すると、溶媒抽出法では381、251、213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して、加熱脱離法で563、399および362 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と近似した結果が得られた。さらに、溶媒抽出法で捕集効率が低いテルペン類を除くと、ほぼ同様な値となった。また、平成9および10年度に実施した41化学物質での比較では、両測定方法の間には100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下しか差がみられないことが示された。また、全国調査のうち、ガイドラインを超過した極端に高い濃度を示したトルエン、エチルベンゼン、p-ジクロロベンゼン、スチレンの数家屋を除いた平均値、中央値、幾何平均値は、数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ も低くなることが認められた。