

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、アルコール類やエステル類での補足率が低いことが見られたが、その存在量が少ないことからTVOCへの影響は少なかった。また、テルペン類は、捕集剤の改良の結果捕集効率が向上し良好な結果が得られ、溶媒抽出法と加熱脱離法の相関性およびその測定値は近似することが明らかになった。我が国におけるエタノール室内濃度は高いことから、TVOC値が溶媒抽出法並びに加熱脱離法のいずれにおいても極端に高い値を示すことが見られた。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

本分担研究では、室内空气中に存在する可能性のある化学物質150以上のうち、アルデヒド類および有機酸類を除く121化学物質について、全国の居住環境における化学物質の実態を調査すると共に、TVOCの定義を確定するために溶媒抽出法と加熱脱離法との比較検討を行った。

## B. 実験方法

### 1. 溶媒抽出法

分担研究報告“II-1”の項と同様の試薬、器具、装置および操作を行った。なお、吸着剤は、昨年度のORBO91Lのみではなく、テルペン類の吸着効率を高めたORBO91L+OLBP101の2段階捕集とした。

### 2. 加熱脱離法

分担研究報告“II-6”の項と同様の試薬、器具、装置および操作を行った。なお、吸着剤は昨年と同様の2層捕集剤を用いた。

## C. 全国調査実施要領

### 1. 配布器具および装置

本研究では、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、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して、各衛生研究所に配布した。

### 1) 標準溶液および捕集管

- (1) 全国衛生研究所送付分：121化合物混合液（和光純薬製）
- (2) d8-トルエン：内部標準液（和光純薬製）
- (3) 捕集管：ORBO91L（スペルコ製）、ORBO91LとORBO101（スペルコ製）とを連結したものおよびTO17

1) ポンプ／溶媒抽出法に用いる活性炭捕集管（スペルコ製）ORBO91L 25本（1箱）

2) ポンプ／加熱脱着法に用いる捕集管 Tenax GR混合（パーキンエルマー製）AirToxics（パーキンエルマー製）32本

### 2) ポンプ

- (1) 溶媒抽出用：100ml/minで吸引できるもの。その例として SP204-500Dual、SP204-20L（GLサイエンス製）または5ライン採取装置（東洋理工製）
- (2) 加熱脱離法用：

- 1) SP204-500Dual（GLサイエンス製）
- 2) SP204-20L（GLサイエンス製）
- 3) 東洋理工製5ライン採取装置 2台

## 2. 結果の記録と報告

### 1) 記録情報

- (1) 測定対象建物の概要
- (2) 測定年月日
- (3) 測定結果（室内及び外気）
- (4) 定量下限値
- (5) 建物及び生活行為に関する情報
- (6) 記録

所定の記録紙には採取開始時、途中点検時、採取終了時の他、測定上の問題を記録した。

## 2) 記録方法

送付したサンプリングの記録紙及びアンケートは「アンケート調査の記入にあたって」に従って記入した。

## 3) ポンプ採取

所定の記録紙に従って必要事項を記入した。原則として、記録は採取開始時、途中点検時、採取終了時の3回とした。

東洋理工5ライン採取装置は全ライン、マスフローコントローラを装着しているため、途中点検を1回とした。サンプリング終了後は積算値を読みとり、吸引量として記入した。この積算値は20℃、1atmの値であるため温度換算はしなかった。

## 3. 全国におけるサンプリング

### 1) サンプリング機関およびサンプル件数

全国における居住環境及びその周辺大気のサンプリング地点は、18衛生研究所の協力によって各衛生研究所の所在都市におけるボランティア家屋を中心として試料採取した。居住環境およびその外気のサンプリング数は、溶媒抽出法、加熱脱離法による採取は、共に125カ所、室外空気45カ所を採取した。

### 2) サンプリング場所と方法

全国衛生研究所において選定したボランティア家屋の室内空気は、それぞれの日時に衛生研究所が、溶媒抽出方法および加熱脱離法によるサンプリング方法に従って空気を採取した。

### 3) 試料採取方法

室内の採取は、室内の中央の床から1.5m付近に吸引口がくるように設置し、24時間ポンプ捕集を行った。外気の場合は、軒下の室内空気の影響がなく、かつ雨等を避けた場所に機器を設置し、24時間採取した。

## 4. 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は、グリーンンブルー株式会社で測定した。

## 5. 統計処理

個々の化学物質の濃度は、定量下限値以下の化学物質については、統計処理上0として処理した。

個々の化学物質の濃度の評価には、正規分布は得られなかったことから、低濃度領域に偏る非正規性の実数によるヒストグラムではなく、対数変換による正規性の検討を行った。ただし、各化学物質には定量下限値あるいは検出下限値以下および0の測定値が多くあることから、数値として表すことができない値については0とした。また、これら0の測定値は対数変換できず、統計解析を実施した場合、解析から削除されることになるので、全てに任意の数字を加算した値として対数に変換し、これらをヒストグラムとして求めた。

## 6. TVOC合計値の定義と算出

本報告における各図、表のTVOCの定義となる対象化学物質は表1のとおりである。すなわち、TVOCは全121化学物質の合計値、TVOC-ethanolは全121化学物質からethanolを除いた合計値、TVOC(42)は表1中○印で示した平成9年度に実施した我国において室内空気中存在量が高い42化学物質の合計値、TVOC(41)は上記TVOC(42)からethanolを除いたものである。TVOC(55)は平成13年度実施した全121化学物質の全国調査において、検出率及び存在量が高い物質55化学物質の

合計値として表わした。

#### D. 結果および考察

##### 1. 溶媒抽出法及び加熱脱離法における TVOC の測定結果

同一の家屋における TVOC について溶媒抽出法並びに加熱脱離法における両測定方法の平均値、中央値、幾何平均値、最小最大値、10 および 90% タイル値を TVOC の対象化合物群毎に比較したところ表 1 のようであった。全 121 化学物質を合計した場合、121 化学物質からエタノールを除いた場合、42 化学物質のみ、42 化学物質からエタノールを除いた場合及び昨年度我が国の TVOC として選定した 55 化学物質とした場合の TVOC について検討したおとところ、いずれの場合も平均値、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値を示した。

121 化合物の全てを加算した TVOC の平均値では、加熱脱離法に対する溶媒抽出法の比では  $1,437\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対して  $570\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 0.4 倍程度の値を示したが、中央値あるいは幾何平均値では 0.67 倍以上と両方の値は接近した。

一方、121 化合物からエタノールを除いた TVOC では、平均値、中央値及び幾何平均値のいずれも、その比が 0.818、0.848、0.910 と極めて近い値となった。この傾向は対象を 41 物質 (エタノール含まず)、あるいは昨年度の研究から選定した 55 物質についても同様に平均値では  $365\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対し、加熱では  $460\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値では  $253\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対し、 $280\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、幾何平均値では  $255\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対し、 $272\mu\text{g}/\text{m}^3$  の結果を示し、エタノールを除いた対象化合物は溶媒抽出法と加熱脱離法とはほぼ一致する結果が得られることが明らかとなった。また、このことは溶媒抽出法における捕集剤と加熱脱離法における捕集剤においてエタノールの捕集効率が異なることを予測させる結果となった。

##### 2. 溶媒抽出法及び加熱脱離法における TVOC の測定値の比較

###### 2. 1. 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比較の妥当性

溶媒抽出法及び加熱脱離法における 121 化学物質のそれぞれの測定データに差異が有るか否かは、両方法が TVOC 測定方法として採用できるか否かの重要な問題である。そこで、121 化学物質のそれぞれについて、ヒストグラムを描かせ正規分布か否かについて評価した結果、図 1、表 2 に示すように低濃度領域に偏りが生じたヒストグラムがみられ、正規分布を示さなかった。

###### 2. 2. 溶媒抽出法及び加熱脱離法における TVOC の測定値の差異

上記のように、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、低濃度領域に偏る非正規性の実数によるヒストグラムではなく、対数変換による正規性の検討を行った。その結果、図 2 のように対数変換による TVOC において正規性の信頼性が高いことがみられた。これら正規性が認められた TVOC において溶媒抽出法と加熱脱離法との測定値の統計的評価を行ったところ表 3 のように分散性について確認するため 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。

II-6 において溶媒抽出法と加熱脱離法における各化学物質の相関性を比較した結果から、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。その結果、エタノールを除く 120 化学物質、エタノールを除く 41 化学物質及び昨年度選定した室内空気中での存在量が高い約 55 化学物質においての合計による TVOC、正規性、分散および差の検定で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た。

一方、エタノールを加えた全 TVOC あるいは

は 42 化学物質では検出率の低かった化学物質において、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。

### 2. 3. TVOC 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における TVOC の関係を明らかにする目的で、TVOC 値の対数値につ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常数に変換した単回帰直線、回帰式、相関性および信頼性は表 4 に示すようにエタノールを除く TVOC 値は極めて高い相関性を示すことが認められた。また、検定された両者の常数值を用いて、散布図を作成し、図 4 に示した。また、これらの散布図における常数に変換した単回帰直線、回帰式、相関性および信頼性は表 5 に示すように、エタノールを除いた 120、41 及び 55 化学物質のいずれの TVOC も、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エタノールを除くそれぞれの TVOC の回帰直線は、 $Y = X$  に近い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。

昨年の結果では、溶媒抽出法に使用する捕集剤に対してテルペン類の捕集効率が低い場合あるいは加熱脱離法における捕集剤で捕集効率が低い場合など、化学物質の特性に反映された結果が認められ同等性が低いことがみられた。特に  $\alpha$ -Pinene では溶媒抽出法では加熱脱離法に比べて 1/5~1/10 程度の値であっ

たが、Limonene では溶媒抽出法での捕集効率が高いことが示された。また、溶媒抽出法と加熱脱離法における相関式および係数が極端に低い化学物質も観察された。しかしながら、ORBO91L+ORBO101+の連結捕集管を使用することによって極めて良好な結果が得られた。

### E. 結論

121 化合物の全てを加算した TVOC の平均値は、加熱脱離法に対する溶媒抽出法の比では約 0.397 倍、中央値あるいは幾何平均値では 0.654 倍以上であった。

121 化合物からエタノールを除いた TVOC では、平均値、中央値及び幾何平均値のいずれも、その比が 0.818、0.848、0.910 と極めて近い値となった。昨年度の研究から選定した 55 物質についても同様に平均値では  $365\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対し、加熱では  $460\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値では  $253\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対し、 $280\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、幾何平均値では  $255\mu\text{g}/\text{m}^3$  に対し、 $272\mu\text{g}/\text{m}^3$  の結果を示し、溶媒抽出法と加熱脱離法とはほぼ一致する結果が得られる。

121 化学物質の TVOC では低濃度領域に偏りが生じたヒストグラムがみられ、正規分布を示さなかったが、対数変換による正規性の検討では信頼性が高いことがみられた。

これらの散布図における常数に変換した単回帰直線、回帰式、相関性および信頼性は、極めて高い相関性を示すことが認められた。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、両測定方法が TVOC 測定に有効であることが認められた。

表1 種々に定義つけたTVOCにおける溶媒抽出法と加熱脱離法における比較 1

in	n	平均値			中央値			幾何平均値			最小値		
		101+91L	加熱	101+91L/ 加熱	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱
TVOC	122	569.764	1437.699	0.396	466.426	713.121	0.654	375.649	589.211	0.638	21.016	22.163	0.948
TVOC-ethanol	122	426.736	521.540	0.818	295.740	348.844	0.848	303.950	333.985	0.910	19.340	20.235	0.956
TVOC(42)	122	479.780	1328.146	0.361	380.540	621.560	0.612	322.946	488.382	0.661	8.632	11.602	0.744
TVOC(41)-ethanol	122	336.751	411.987	0.817	233.878	247.540	0.945	231.103	249.676	0.926	6.955	9.673	0.719
TVOC(55)	122	364.829	440.787	0.828	252.618	280.922	0.899	255.188	271.684	0.939	10.013	11.220	0.892

表1 種々に定義つけたTVOCにおける溶媒抽出法と加熱脱離法における比較 2

in	10%			90%			95%			最大値		
	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱	101+91L	加熱	101+91L/ 加熱
TVOC	131.731	106.867	1.233	1164.562	3448.911	0.338	1687.197	4466.906	0.378	2457.033	20765.982	0.118
TVOC-ethanol	117.460	97.796	1.201	818.713	1198.369	0.683	1064.024	1661.406	0.640	2417.090	3617.954	0.668
TVOC(42)	104.890	82.034	1.279	1042.924	3249.359	0.321	1522.231	4386.684	0.347	2381.824	20553.833	0.116
TVOC(41)-ethanol	92.346	72.381	1.276	642.789	1048.069	0.613	939.516	1300.548	0.722	2032.406	2541.810	0.800
TVOC(55)	99.749	81.897	1.218	696.810	1070.944	0.651	845.134	1478.349	0.572	1875.111	2378.473	0.788

図1 溶媒抽出法と加熱脱離法における常数によるヒストグラム

ORBO101+ORBO91L

加熱

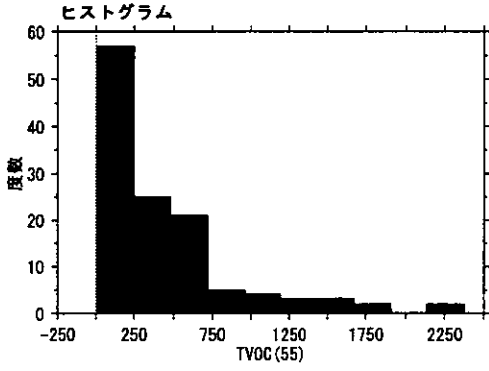
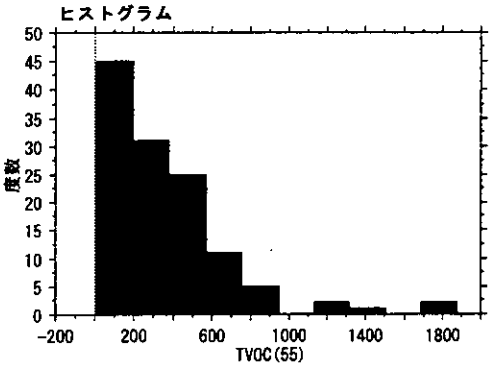
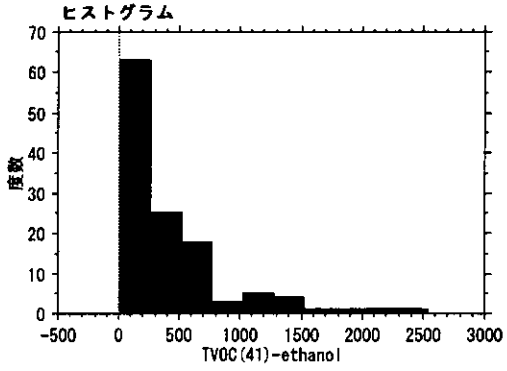
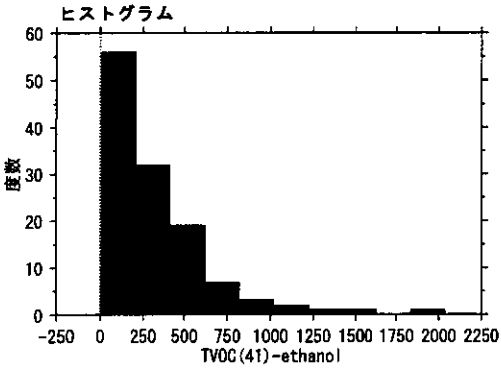
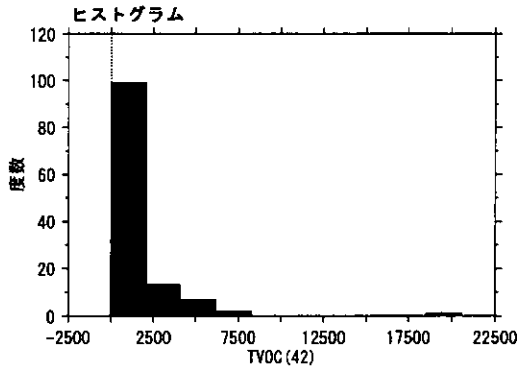
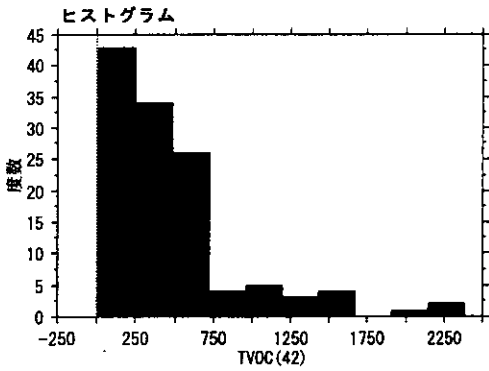
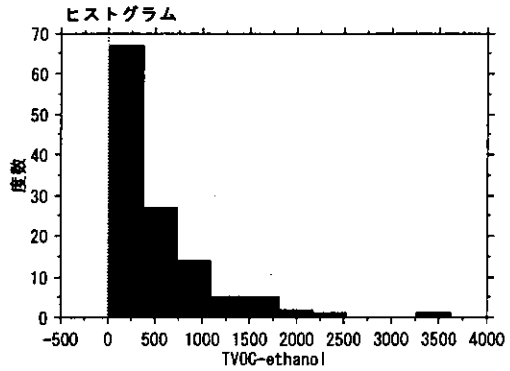
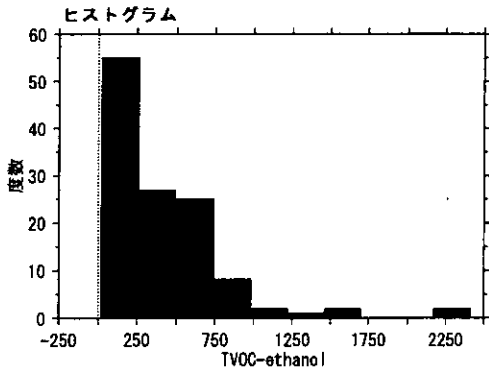
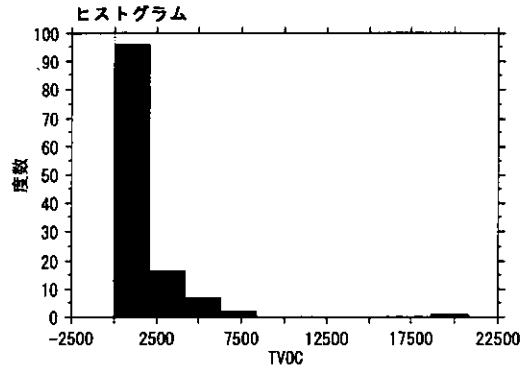
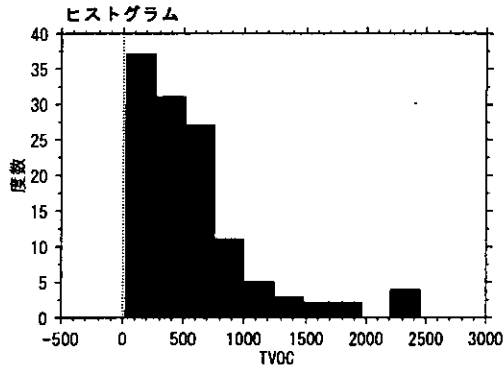


表2 溶媒抽出法と加熱脱離法における常数TVOCの統計評価

	n		t検定( $a_1=a_2$ 仮定○)						t検定( $a_1=a_2$ 仮定×)						F検定			結果
	101+91L	91L	有意確率	t値	10%	5%	1%	有意確率	t値	10%	5%	1%	有意確率	F値	10%	5%	1%	
	TVOC	122	122	6.14E-05	-4.079	×	×	×	7.76E-05	-4.079	×	×	×	0.000	0.049	×	×	
TVOC-ethanol	122	122	0.121	-1.557	○	○	○	0.121	-1.557	○	○	○	3.86E-04	0.521	×	×	×	×
TVOC(42)	122	122	5.86E-05	-4.091	×	×	×	7.47E-05	-4.091	×	×	×	0.000	0.040	×	×	×	×
TVOC-ethanol(41)	122	122	0.130	-1.518	○	○	○	0.130	-1.518	○	○	○	8.48E-05	0.485	×	×	×	×
TVOC(55)	122	122	0.137	-1.493	○	○	○	0.137	-1.493	○	○	○	1.63E-04	0.500	×	×	×	×

図2 溶媒抽出法と加熱脱離法における対数変換によるヒストグラム

ORBO101+ORBO91L

加熱

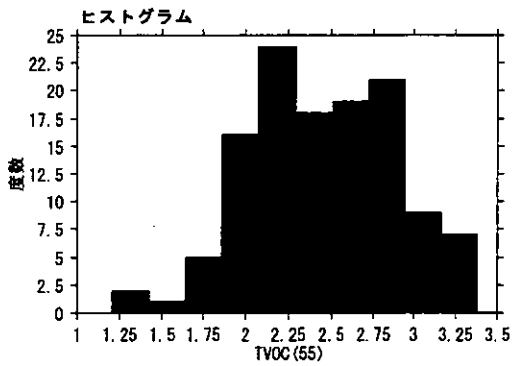
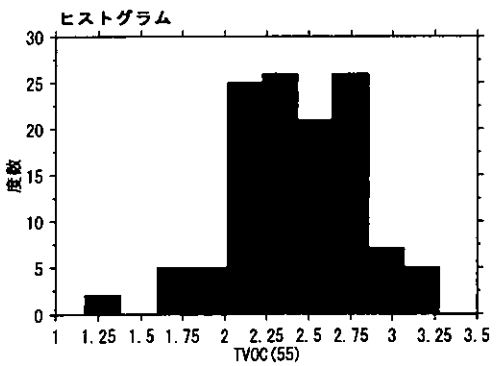
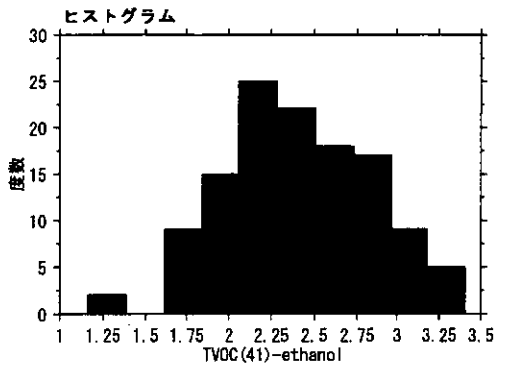
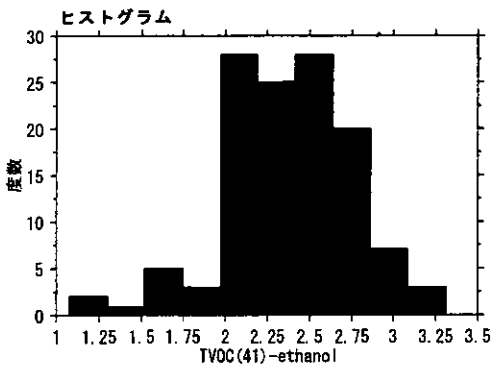
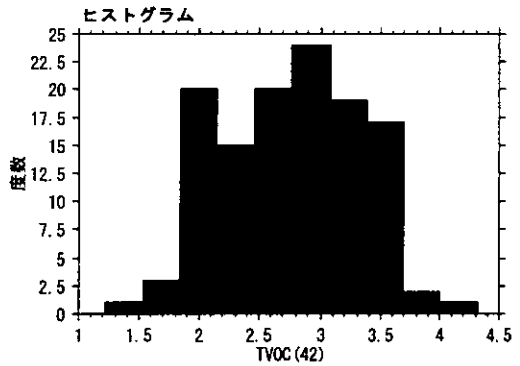
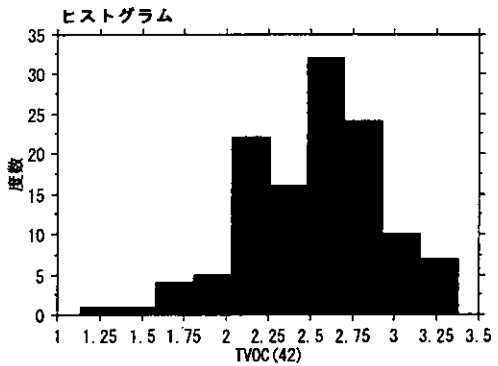
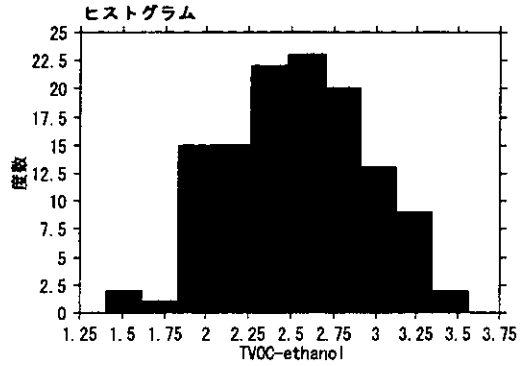
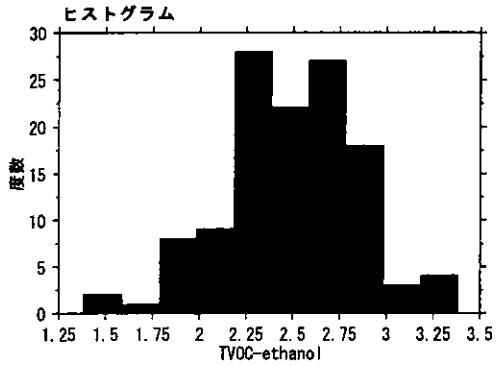
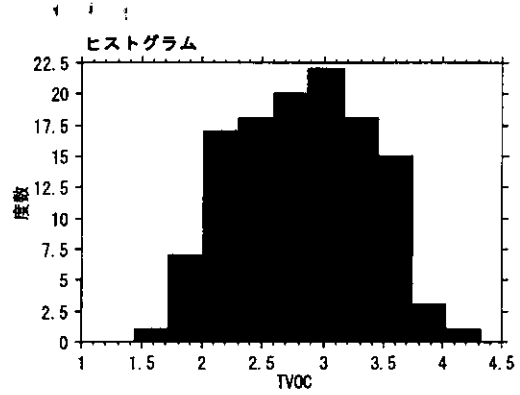
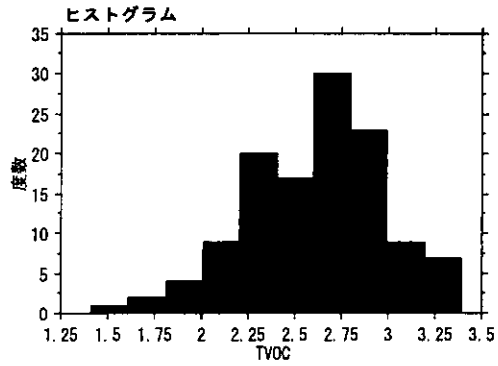




表3 溶媒抽出法と加熱脱離法における対数TVOCの統計評価

	n		t検定( $a_1=a_2$ 仮定○)						t検定( $a_1 \neq a_2$ 仮定×)						F検定			結果
	101+91L	91L	有意確率	t値	10%	5%	1%	有意確率	t値	10%	5%	1%	有意確率	F値	10%	5%	1%	
					×	○	×			○	×	○			×	○	×	
TVOC	148	148	3.50E-04	-3.627	×	×	×	3.58E-04	-3.627	×	×	×	0.000	0.465	×	×	×	×
TVOC-ethanol	148	148	0.416	-0.816	○	○	○	0.416	-0.816	○	○	○	0.152	0.770	○	○	○	○
TVOC(42)	148	148	2.72E-04	-3.695	×	×	×	2.80E-04	-3.695	×	×	×	0.000	0.461	×	×	×	×
TVOC-ethanol(41)	148	148	0.539	-0.615	○	○	○	0.539	-0.615	○	○	○	0.189	0.787	○	○	○	○
TVOC(55)	148	148	0.604	-0.519	○	○	○	0.604	-0.519	○	○	○	0.139	0.763	○	○	○	○

図3 溶媒抽出法と加熱脱離法における常数值TVOCの散布図

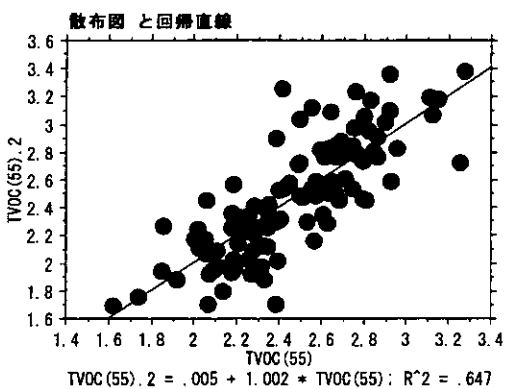
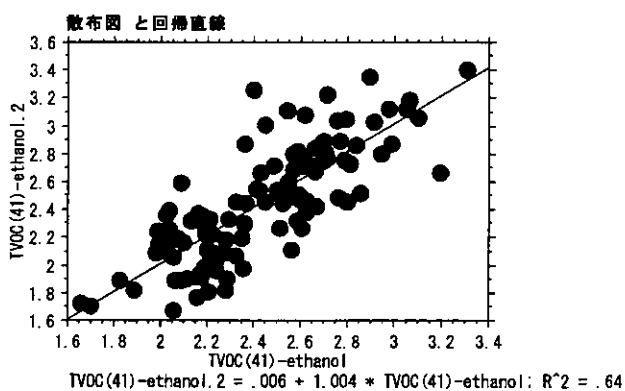
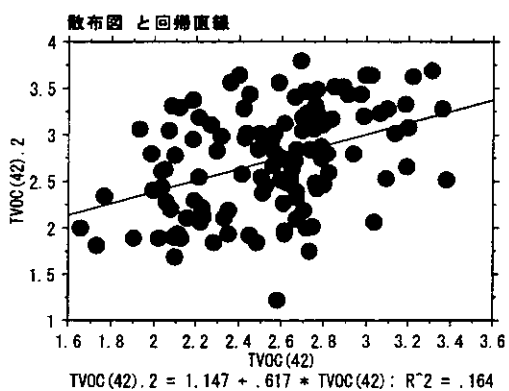
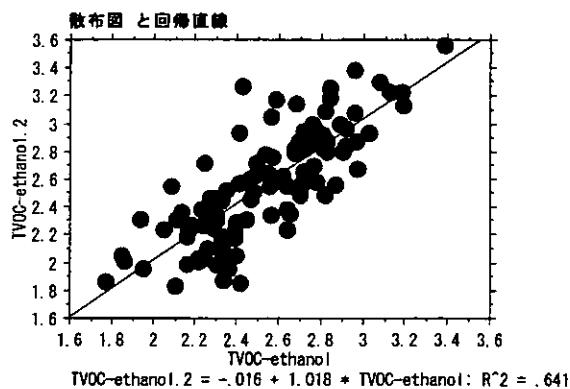
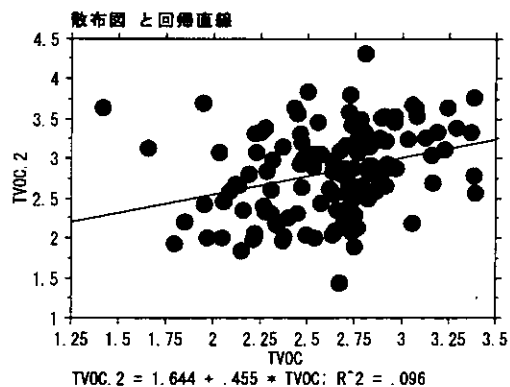


表4 溶媒抽出法と加熱脱離法による常数值TVOCの相関性

	相関式	R <sup>2</sup>	相関	p値
TVOC	$y=1.644+0.455x$	0.096	0.310	0.0005
TVOC-ethanol	$y=-0.016+1.018x$	0.641	0.801	<0.0001
TVOC(42)	$y=1.147+0.617x$	0.164	0.405	0.0034
TVOC-ethanol(41)	$y=0.006+1.004x$	0.640	0.800	<0.0001
TVOC(55)	$y=0.005+1.002x$	0.647	0.805	<0.0001

図4 溶媒抽出法と加熱脱離法における対数值TVOCの散布図

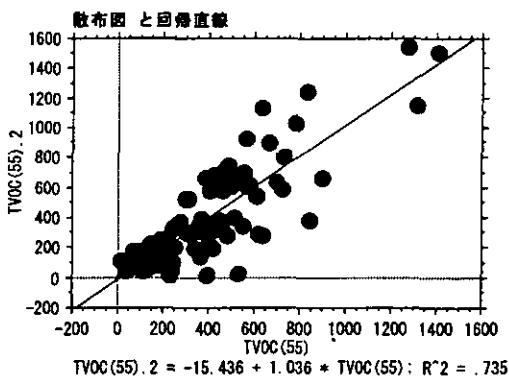
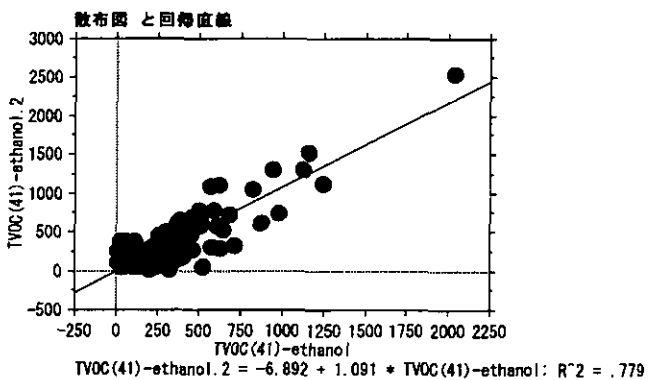
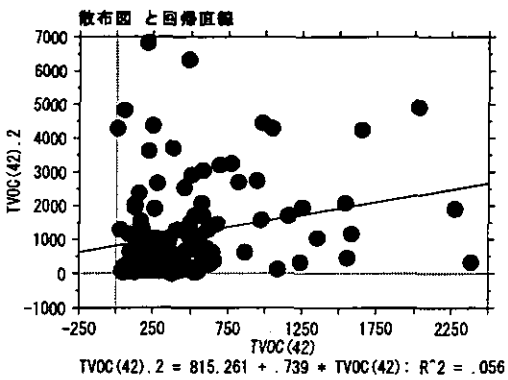
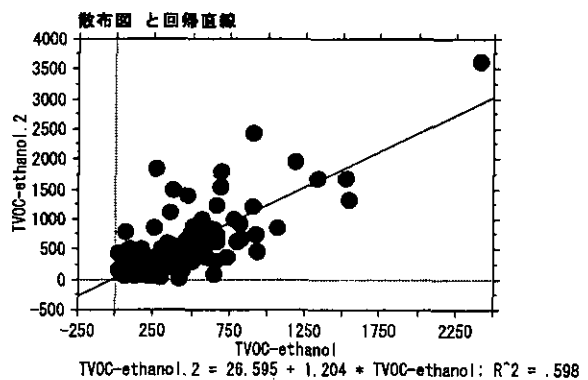
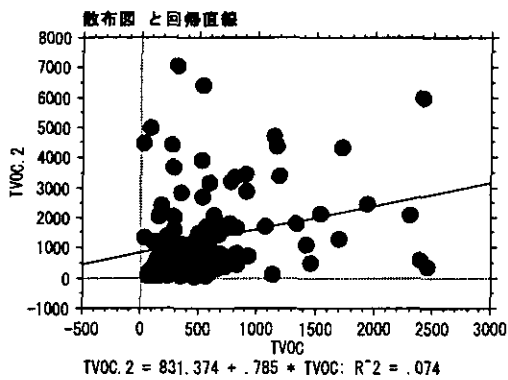


表5 溶媒抽出法と加熱脱離法における対数值TVOCの相関性

	相関式	R <sup>2</sup>	相関	p値
TVOC	$y=831+374+0.785x$	0.074	0.272	0.0025
TVOC-ethanol	$y=26.595+1.204x$	0.598	0.774	<0.0001
TVOC(42)	$y=815.261+0.739x$	0.056	0.237	0.0087
TVOC-ethanol(41)	$y=-6.892+1.091x$	0.779	0.883	<0.0001
TVOC(55)	$y=-15.436+1.036x$	0.735	0.857	<0.0001

## IX. 居住環境におけるカルボニル化合物の実態と特性

安藤正典, 内山茂久（国立医薬品食品衛生研究所）

**研究要旨** 居住空間に残留するカルボニル化合物の実態と特性を把握するために、全国規模の濃度調査を行った。調査は全国20の衛生研究所および1大学の協力を得て2002年10月から2003年3月までの半年間にわたり行われ、合計161戸の居住空間(居間、寝室、台所、トイレ)と家具内部等の閉鎖空間および屋外でカルボニル化合物の測定を行った。カルボニル化合物の捕集は拡散サンプラーDSD-DNPHを使用し、分離カラムにアミド系カラムを用いたHPLCで分析することにより、C1～C10までの21種類カルボニル化合物を定量した。

全国161戸の住宅におけるホルムアルデヒドの屋内濃度(居間)は、4.3～76  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、厚生省の指針値(100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超える住宅は確認されなかった。アセトアルデヒドの室内濃度(居間)は、2.2～85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、厚生省の指針値(48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超える住宅は7戸存在し、総戸数の4.3%を占めた。ノナールの居間における濃度は、0.1～19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均5.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、厚生省の暫定指針値(41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超える住宅は観測されなかった。しかし、台所の測定値で46  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示す住宅が存在した。ノナールは果実や野菜に含まれており、食品の保管やそれらの加熱調理によって発生すると考えられる。そのため、台所の濃度が他の居室より高くなったと推測される。

家具内部の測定(合計911点)において、室内平均濃度(26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超えた家具は470点で総個数の60%を占めた。また、室内濃度指針値100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えている家具は全体の15%であった。一方、容積の大きいクローゼットや納戸は比較的濃度が低く、家具の大きさとホルムアルデヒド濃度の関係は明確ではないが、小さい家具ほど濃度が高い傾向がみられた。居住空間に存在する家具は、ホルムアルデヒドを放散するものと放散しないものの二つのグループに分かれ、放散する家具については室内空気への影響が懸念される。

### A. 研究目的

室内空間に残留する化学物質は、屋外から流入した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り、屋外空気と比べ高濃度になりやすい。中でも、居住空間に残留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・施工材から放散するため、室内濃度が極めて高くなることが予測される。これらの物質は、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>。IARC(国際がん研究機関)はホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの発ガン性をGroup 2A, Group 2Bに指定している。また、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。

室内空間におけるカルボニル化合物の発生源は、大き

く分けて建材や施工材などの建物と家具や家庭用品など居住者が持ち込んだものに大別できる。シックハウス対策のため国土交通省は平成15年7月1日から改正建築基準法を施行する。この規制により、内装仕上げの制限(木質建材、壁紙、断熱材、接着剤、塗料、仕上げ塗料など)、換気設備設置の義務付け、天井裏などの制限が実施される。この規制により、建物から放散する化学物質の低減化は期待できるが、家具類等の居住者が持ち込んだ発生源の対策には至らない。合板等の木質材料から作られる家具類は、カルボニル化合物の発生源のひとつと思われる。また、家具の内部は閉鎖されている場合が多いので、内部の化学物質濃度が高濃度になり、長期間汚染物質を放散することも危惧される。しかし、家具内部の濃度を検討した報告は無い。家具内部等の狭い空間の濃度を測定する時、ポンプを使用したアクティブサンプリングで捕集を行うと、必然的に空気の入替え(換気)が行われてしまい、正確な内部濃度を求めることが不可能になる。一方、分子拡散サンプラー(DSD-DNPH)はカルボニル化合物を分子拡散の原理に基づく自然拡散により捕集するので、正確な内部濃度を測定することが可能である。

本研究では、全国 161 戸の住宅の各居室空間及びその居室に存在する家具内部空間に残留するカルボニル化合物濃度を DSD-DNPH で測定し、汚染の実態、発生源(家具)の寄与等を検討した。

## B. 研究方法

### 測定対象住宅

2002 年 10 月から 2003 年 2 月に亘り、全国 161 戸の住宅で測定を行った。カルボニル化合物の測定場所は各戸の居間、寝室、台所、トイレの居住空間 4 ヶ所、家具 5 点の内部空間、屋外空間 1 地点の計 10 ヶ所である。

調査対象住宅の内訳は、木造戸建住宅 104 戸、木造集合住宅 22 戸、鉄筋コンクリート戸建住宅 1 戸、鉄筋コンクリート集合住宅 34 戸である。

居住空間は中心付近、屋外空間はベランダ、軒下に DSD-DNPH を設置した。家具内部の測定は、書棚、洋服ダンス等の家具類および押入れ、クローゼットなどの閉鎖空間の中心付近に DSD-DNPH を設置し、カルボニル化合物を捕集した。

### カルボニル化合物の捕集方法

カラーコードの付いたたこ糸の先端を、天井等の測定地点に固定する。固定には画鋲や粘着テープ等を使用し、居間の測定の場合は床上約 1.3 m にカラーコードが位置するようにする。家具等の閉鎖空間の場合、サンプラーが内容物に接触しないように留意する。DSD-DNPH の入ったアルミラミネート袋の上端をカットしてサンプラーを取り出し、カラーコードをサンプラーに取り付ける。この時サンプラーを覆っている保存容器は付けたままにしておく。測定開始時にサンプラーを覆っている保存容器を取り外す。この時点の時刻を分単位まで記録する。測定終了時に保存容器を取り付け、時間を分単位まで記録する。測定の終わったサンプラーは、アルミラミネート袋に入れ、冷暗所(冷蔵庫)に保管する。

### カルボニル化合物の分析

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 10 ml の注射筒を取り付ける。2~5 ml/min の流速で溶出し、5 ml に定容する。溶出液の 20  $\mu$ l を分取し、Table 1 の条件で HPLC に導入した。

定量用の標準試料には各カルボニル化合物の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体(Chem Service 社製)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-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、ヘプタナール、ヘキサナール、オクタナール、ノナナール、デカナールの計 21 成分を分析した。

Table 1. Operating conditions in HPLC analysis

Instrument	Shimadzu LC-10A
Column	Agilent ZORBAX Bonus-RP, 4.6mm 250 mm. 5 $\mu$ m
Oven Temp.	40 °C
Mobile Phase	a: Water/Acetonitrile 60/40 v/v b: Water/Acetonitrile 40/60 v/v
Gradient	100 % A for 8 min then a liner gradient from 100 % A to 100% B in 22 min
Flow Rate	1.5 ml/min
Injection Volume	20 $\mu$ l
Detection	absorbance at 360 nm

## C. 研究結果および考察

### 21 種アルデヒド類・ケトン類の分析

非対称のアルデヒド類、ケトン類は、酸が共存すると DNPH と反応する際に異性化反応し Z-isomer を生じる<sup>7)</sup>。

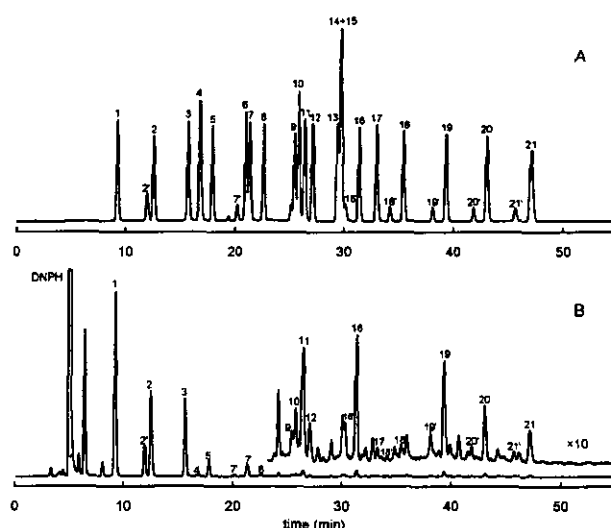


Fig.1. Typical chromatograms of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives. (A) Reference solution (10  $\mu$ mol/L). (B) Sample solution from indoor air. A prime sign indicates the Z-isomer.

1: formaldehyde-DNPH, 2: acetaldehyde-DNPH, 3: acetone-DNPH, 4: acrolein-DNPH, 5: propanal-DNPH, 6: crotonaldehyde-DNPH, 7: 2-butanone-DNPH, 8: butanal-DNPH, 9: cyclohexanone-DNPH, 10: benzaldehyde-DNPH, 11: i-pentanal-DNPH, 12: pentanal-DNPH, 13: o-tolualdehyde-DNPH, 14: m-tolualdehyde-DNPH, 15: p-tolualdehyde-DNPH, 16: hexanal-DNPH, 17: 2,5-dimethylbenzaldehyde-DNPH, 18: heptanal-DNPH, 19: octanal-DNPH, 20: nonanal-DNPH, 21: decanal-DNPH

Table 2. Concentrations of aldehydes and ketones at various room in indoor air. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	living			Bedroom			Kitchen			Toilet			outdoor		
	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.
formaldehyde	26.	76.	4.3	24.	100.	4.7	27.	66.	3.6	18.	64.	1.6	3.1	32.	0.9
acetaldehyde	22.	85.	2.2	22.	120.	2.9	24.	100.	2.9	16.	96.	1.2	3.2	26.	0.6
acetone	34.	270.	4.8	38.	240.	5.0	33.	220.	3.8	27.	200.	2.5	8.2	73.	2.0
acrolein	0.3	1.0	0.0	0.3	18.	0.0	0.3	1.2	0.0	0.2	0.9	0.0	0.1	0.6	0.0
MEK	12.	140.	1.0	12.	190.	0.9	12.	160.	0.3	11.	140.	0.0	5.5	160.	0.3
butanal	2.4	38.	0.0	2.4	38.	0.0	2.5	38.	0.1	1.9	31.	0.0	0.6	9.3	0.0
cyclohexanone	2.6	43.	0.0	2.2	38.	0.0	2.2	34.	0.0	2.0	44.	0.0	0.5	12.	0.0
benzaldehyde	4.8	44.	0.0	4.9	23.	0.0	4.7	45.	0.0	4.3	22.	0.0	3.1	16.	0.0
i-penpanal	1.5	13.	0.0	1.8	13.	0.0	1.7	15.	0.0	1.6	12.	0.0	3.2	14.	0.0
pentanal	3.1	18.	0.0	3.5	65.	0.0	3.1	33.	0.0	2.9	30.	0.0	1.3	14.	0.0
o-tolualdehyde	4.3	100.	0.0	4.1	130.	0.0	4.5	100.	0.0	3.3	55.	0.0	1.2	21.	0.0
m,p-tolualdehyde	0.7	18.	0.0	0.8	28.	0.0	0.7	15.	0.0	0.5	12.	0.0	0.3	6.9	0.0
hexanal	7.8	66.	0.3	8.2	92.	0.4	8.6	63.	0.3	9.9	130.	0.2	1.8	18.	0.0
2,5-DMBA	1.5	21.	0.0	1.5	21.	0.0	1.7	23.	0.0	1.2	12.	0.0	0.9	18.	0.0
heptanal	2.7	66.	0.0	2.9	70.	0.0	2.8	67.	0.0	2.4	45.	0.0	1.1	12.	0.0
octanal	1.4	12.	0.0	1.7	13.	0.0	1.6	26.	0.0	1.2	12.	0.0	0.7	7.0	0.0
nonanal	5.2	19.	0.1	5.4	14.	0.1	5.9	46.	0.1	4.5	17.	0.0	2.0	9.0	0.0
decanal	1.9	170.	0.0	1.1	7.7	0.0	0.9	8.2	0.0	0.6	6.8	0.0	0.2	2.7	0.0
total	130	1200	12	140	1200	14	140	1100	11	110	920	5.6	37	450	3.9

そこで、標準溶液 10 ml に 10 % リン酸溶液を 1ml 添加し、実試料と異性体比 ( $Z/E$ ) が一定になるようにした<sup>1)</sup>。Fig. 1 に標準試料と実試料の典型的なクロマトグラムを示す。本分析条件により、m,p-トルアルデヒドを除いた  $C_1 \sim C_{10}$  までの 21 種類カルボニル化合物の定量分析が可能であることが明らかになった。

#### 居住環境・屋外環境におけるカルボニル化合物の挙動

2002 年 10 月から 2003 年 3 月まで、全国各地の住宅 (185 戸) の居間、寝室、台所、トイレ、屋外におけるアルデヒド・ケトン類濃度を Table 2 に示す。

居間、寝室、台所を含めた屋内空間内のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン濃度の平均値は他のカルボニル化合物より際立って高く、それぞれ 26, 22, 34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。2001 年度の調査では、それぞれ 27, 25, 32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2000 年度の調査では、それぞれ 28, 21, 32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であったので、この 3 年間で僅かであるがホルムアルデヒド濃度は減少している。また、各居室におけるホルムアルデヒドの平均濃度は居間: 26, 寝室: 24, 台所: 27, トイレ: 18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。

ホルムアルデヒドはヒト吸入暴露における鼻咽頭粘膜への刺激が指摘<sup>8),9)</sup>され、IARC(国際がん研究機関)は発がん性をグループ 2A に分類している。また、厚生労働省は室内濃度指針値を 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  設定している。今回の調査では、この室内濃度指針値を超えた住宅は無かった。過去 3 年間の調査でホルムアルデヒドの指針値を超えた住宅は 448 戸中 1 戸のみある。調査した時期が 10 月~3 月の比較的気温の低い時期であること

から、年平均値は低めに評価されたと思われる。

アセトアルデヒドはラットの経気道暴露における鼻腔嗅覚上皮への影響<sup>10),11)</sup>が指摘され、IARC は発がん性をグループ 2B に分類している<sup>12)</sup>。また、厚生労働省は室内濃度指針値を 48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  設定している。今回の調査では、室内濃度指針値を超過した住宅は 7 戸 (4.3%) 存在した。2001 年度と 2000 年度の調査では室内濃度指針値を超過した住宅はそれぞれ、9.7%, 5.9% であったので指針値超過住宅の減少が確認された。

ノナナールは  $C_8 \sim C_{12}$  混合物のラット経口暴露における毒性学的影響<sup>13)</sup>が指摘され、厚生労働省は 41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の暫定指針値を策定している。この暫定指針値を超過した住宅は 1 戸(台所)であった。暫定指針値の設定に際して参考とした米国環境保護庁による試験は  $C_8 \sim C_{12}$  のアルデヒド混合物を用いている。今回の調査では  $C_{11}$  以上のアルデヒドは測定していないが、 $C_4 \sim C_{10}$  の直鎖脂肪酸アルデヒドについて、各居室における平均濃度の比較した (Fig. 2)。ヘキサナールとノナナールの濃度が他のアルデヒドより高い。ヘキサナールは米、大豆、トマトなどに含まれるリポキシゲナーゼが不飽和脂肪酸を酸化した際に生成する。ノナナールも元来果実や野菜に含まれており、食品の保管やそれらの加熱調理によって発生すると考えられる。そのため、台所の濃度が他の居室より高くなったと推測される。

ホルムアルデヒドの濃度分布 (Fig. 3) は、単峰で右に歪んだ分布を示したが、居間と台所が近似し寝室がやや低濃度側に偏った。トイレの濃度はこれらの居住空間より低濃度側に偏った分布を示している。狭い空間

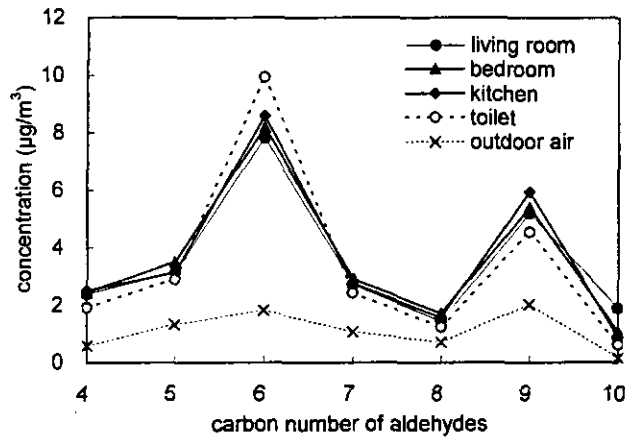


Fig. 2. Comparison of C4-C10 aldehydes in living room, bedroom, kitchen, toilet, and outdoor air.

にもかかわらず濃度が低かったのは、換気がよく行われていること、水洗用の水が吸収したことなどが原因と思われる。一方、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。

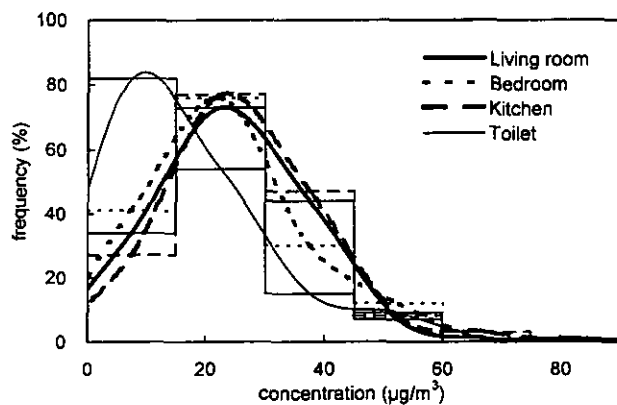


Fig. 3. Concentration distributions of formaldehyde at various living-spaces in 161 domestic houses.

#### 閉鎖空間におけるカルボニル化合物の挙動

家具の種類ごとのホルムアルデヒド濃度を Table 3 に示す。調査した家具(総数 788)の中で最もホルムアルデヒド濃度が高かったのは“ダイニングテーブルの収納庫”で  $1300\mu\text{g}/\text{m}^3$  に達した。食器棚、書棚内部の濃度が高く、それぞれ平均濃度が  $87, 79\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。室内平均濃度( $26\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超えた家具は 470 点で総個数の 60 % を占める。また、室内濃度指針値  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超えている家具は全体の 15 % であった。一方、容積の大きいクローゼットや納戸は比較的濃度が低く、それぞれ  $31, 26\mu\text{g}/\text{m}^3$  の平均濃度を示した。家具のない大きさとホルムアルデヒド濃度の関係(Fig. 4)は、明確では無いが、小さい家具ほど濃度が高い傾向がみら

	geom.: geometric mean				n
	mean	max.	min.	geom.	
closet	31	210	3.2	25	167
cupboard	87	480	2.6	60	164
oshiire	34	410	1.7	21	120
wardrobe	62	370	2.8	39	95
bookshelf	79	390	9.7	55	47
shoe box	43	190	6.1	27	38
storeroom	26	66	6.0	21	34
cabinet	57	560	6.8	30	27
others	84	1300	3.8	45	84
unknown	33	110	6.6	21	12
<b>total</b>	<b>56</b>	<b>1300</b>	<b>1.7</b>		<b>788</b>

れる。一方、家具内部空間と居室空間(居間、寝室、台所)濃度の比較(Fig. 5)では、家具内部濃度は最頻値が居室空間とほぼ同じにもかかわらず、高濃度側に歪んだ分布を示した。このことから、居住空間に存在する家具は、ホルムアルデヒドを放散するもの、放散しないものの二つのグループに分かれることが推測される。以上の結果から、室内濃度に及ぼす家具の影響は少なからず認められ、今後の対策が必要と思われる。

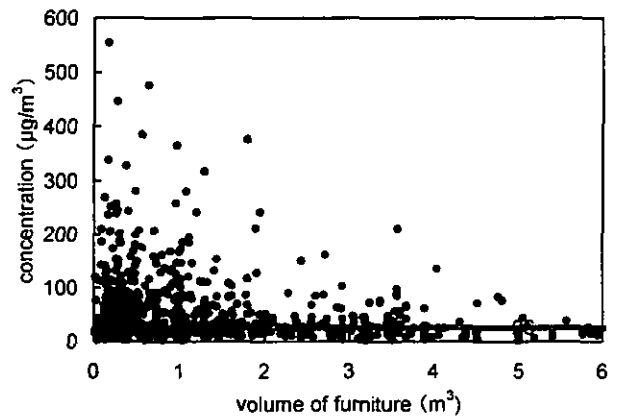


Fig. 4. Relationship between the volume of furniture and the concentration of formaldehyde. Light-colored horizontal solid bar indicates a mean value of formaldehyde in indoor air.

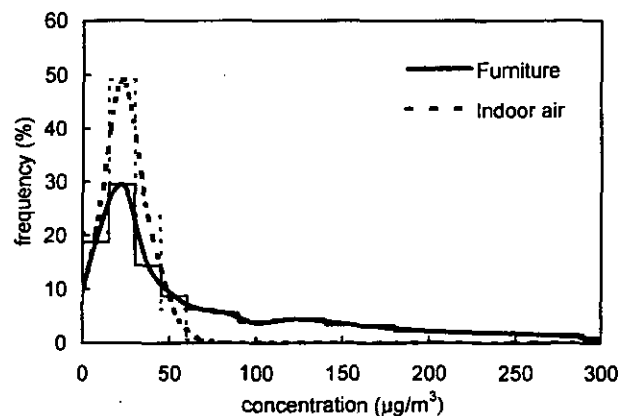


Fig. 5. Concentration distributions of formaldehyde in the furniture and indoor air.



#### D. まとめ

室内空気中の有害汚染物質濃度を低減化し、快適で安全な居住空間をつくるためには、化学物質の人体への影響を総合的視点でとらえ、リスクの低減を目指すこと（リスク評価、リスク管理）が必要である。また、リスク評価のためには、屋内・屋外環境における平均化された汚染物質濃度を正確に測定することが重要であり、低減化対策を講じるためには発生源を特定し、そこから発生する化学物質を測定する必要がある。

本研究により、我が国におけるカルボニル化合物の平均化された暴露濃度が明らかになったが、依然として室内濃度は屋外濃度よりも高い。つまり、ほとんどの住宅はカルボニル化合物の発生源を抱えているわけであるが、そのひとつに家具の存在が明らかになった。現在、建築材料には法規制が行われているが、家具には適用されていない。家具は居住者が任意に運び込む物であるので、無意識に室内濃度を高めてしまう危険がある。今後は、家具材料の対策が必要と思われる。

#### E. 研究発表

##### 論文発表

Uchiyama, S.; Ando, M.; Aoyagi, S. Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis *Journal of Chromatography A*, 2003, 996, 1-2, 95-102.

##### 学会発表

内山茂久; 伊藤洋介; 大野彰子; 埴岡伸光; 青柳象平; 安藤正典 室内環境におけるホルムアルデヒドの挙動とモニタリング期間について 第43回大気環境学会年会講演要旨集 p506, 2002. 9.

大野彰子, 内山茂久, 埴岡伸光, 安藤正典 室内環境におけるカルボニル化合物の特性 第43回大気環境学会年会講演要旨集 p505, 2002. 9.

奥平純子; 内山茂久; 青柳象平; 安藤正典 拡散サンプラーDSD-TEAによる空气中二酸化窒素の測定 第43回大気環境学会年会講演要旨集 p483, 2002. 9.

北尾奈穂子; 奥平純子; 田中恒雄; 青柳象平; 内山茂久; 安藤正典 ピーナッツ殻によるホルムアルデヒドの吸収 第43回大気環境学会年会講演要旨集 p543, 2002. 9.

奥平純子; 内山茂久; 田中恒雄; 青柳象平; 安藤正典 緑茶による二酸化窒素の吸収 平成14年度室内環境学会, 2002. 12.

#### F. 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) Uchiyama, S.; Ando, M.; Aoyagi, S. Isomerization of aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and validation of high-performance liquid chromatographic analysis *Journal of Chromatography A*, 2003, 996, 1-2, 95-102.
- 8) Formaldehyde. Geneva, World Health Organization, Environmental Health Criteria, 1989, No.89.
- 9) World Health Organization, Air quality guidelines for Europe; second edition, WHO regional publications. European series; 2000, No.91.
- 10) IPCS Environmental Health Criteria 167, ACRTALDEHYDE, World Health Organization, Geneva, 1996.
- 11) Appelman, L.M. et al. Effect of variable versus fixed exposure levels on the toxicity of acet-

- aldehyde in rats L. Appl. Toxicology, **1986**, 6(5), 331-336.
- 12) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 71, Part Two, IARC Lyon, **1999**.
- 13) United States Environmental Protection Agency. Notice of Filing Pesticide Petitions to Establish Tolerances for Certain Pesticide Chemicals in or on Food. Federal Register. December 20, **2000**; Vol. 65, No. 245; 79834-79839.

## 2. 化学物質過敏症の発症要因化学物質の

### 検索に関する研究

#### X. 化学物質過敏症の免疫学的指標に及ぼす影響

##### X-1 ホルムアルデヒドがスギ花粉抗原特異的

リンパ球刺激試験に与える影響

北里研究所環境医学センター

石川 哲

##### X-2 ヒト末梢Tリンパ球のサイトカイン反応性に対する

フタル酸エステル類の影響

北里研究所環境医学センター

石川 哲

#### X I. 室内空気中の化学物質の免疫学的評価に関する研究

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 埴岡伸光

#### X II. 化学物質過敏症患者の診断と治療に関する研究

##### X II-1 急性中毒から化学物質過敏症へ移行した

患者の長期積極治療の効果

北里研究所環境医学センター

石川 哲

##### X II-2 日本人に対するQEESI 応用の試み

北里研究所環境医学センター

石川 哲

## X. 化学物質過敏症の免疫学的指標に及ぼす影響

### X-1 ホルムアルデヒドがスギ花粉抗原特異的リンパ球刺激試験に与える影響 —室内化学物質汚染がアレルギー性疾患の発症・進展に及ぼす影響—

分担研究者 石川 哲 北里研究所環境医学センター  
研究協力者 角田和彦 坂総合病院小児科  
吉野 博 東北大学院工学研究科都市建築学

**研究要旨** 新築家屋転居後にスギ花粉特異 IgE が上昇した 6 症例の末梢血単核球を用いて 0.25ppm または 0.5ppm のホルムアルデヒドを添加したスギ花粉抗原特異的リンパ球刺激試験を実施し、ホルムアルデヒドがリンパ球増殖に及ぼす影響を研究した。患者家庭室内ホルムアルデヒドは、サンプラーに DNPH カートリッジを用いて 24 時間パッシブサンプリングし、アセトニトリルで抽出後、高速液体クロマトグラフ HPLC により定性・定量分析を行った。自宅室内ホルムアルデヒド濃度が低い症例ではホルムアルデヒド添加によってかえってリンパ球増殖が亢進し、自宅室内ホルムアルデヒド濃度が高い症例では逆にリンパ球増殖が低下する傾向がみられた。したがって、ホルムアルデヒドは抗原刺激によるリンパ球増殖に影響を与え、免疫能に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

#### A. 研究目的

近年、アナフィラキシーなどの激しいアレルギー反応を生じる例の増加や<sup>1, 2)</sup>、気管支喘息などのアレルギー性疾患が増加している。一方、エネルギー効率改善の目的で室内の気密化が高まると同時に、室内に多種の化学物質が持ちこまれた結果、極微量の化学物質によって神経・免疫・内分泌系臓器機能が攪乱される可能性が明らかにされつつある<sup>3, 4, 5)</sup>。

我々は、既に新築やリフォームに伴って室内で使用されたさまざまな化学物質は、小児のアレルギー性疾患・神経系疾患の病状変化や発病に影響を及ぼすことを報告した<sup>6, 7)</sup>。この過去の研究報告における対象は、アレルギー性疾患を有し、転居前後の経過を観察できた小児 23 例（男 15 例、女 8 例、平均年齢 6 歳 9 ヶ月、転居後から室内化学物質測定時まで 1 ヶ月から 7 年 2 ヶ月平均 3 年 4 ヶ月経過している）が居住する 14 家庭であり、最終観察時点での罹患疾患は気管支喘息 20 例、アトピー性皮膚炎 17 例、アレルギー性鼻炎 12 例、ア

レルギー性結膜炎 7 例、じんましん 2 例、アナフィラキシー 1 例（重複あり）であった。室内揮発性有機化合物（VOC）・アルデヒド類の測定方法は今回の研究と同じ方法を用いた（後述）。これらの症例では、転居後数年で総 IgE 値が上昇し、さらに数年経つと総 IgE は低下してくる傾向が観察された。そこで、転居直前の総 IgE 値に対する転居後の最大総 IgE 値の比を計算し、転居によって生じた総 IgE 値の変化と室内ホルムアルデヒド濃度との関係性を評価することを試みた。その結果、転居後最大総 IgE 値/転居前総 IgE 値の比が計算できた 17 症例において室内ホルムアルデヒド濃度と相関係数 0.36 の関係があり、ホルムアルデヒド濃度が高くなると、総 IgE 値は上昇する傾向がみられた（図 1）。また、転居後にスギ花粉特異的 IgE が上昇した 11 症例では、転居後最大総 IgE 値/転居前総 IgE 値の比が高くなる傾向がみられた。

そこで、これら 23 症例のうち転居後にスギ花粉 IgE が上昇した 11 例中の 6 例（男児 5 例、女