

厚生労働科学研究費補助金
がん予防等健康科学総合研究事業

化学物質過敏症等室内空气中化学物質に
係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と
要因解明に関する研究

平成15年度 総括研究報告書

主任研究者 安藤 正典

平成 16(2004)年 3 月

平成 15 年度 厚生労働科学研究費補助金 がん予防等健康科学総合研究事業

化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係わる疾病と総化学物質の
存在量と検討と要因解明に関する研究

(順不同、敬称略)

主任研究者 安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 部長
(現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 教授)

分担研究者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 室長

石川 哲 北里研究所病院 臨床環境医学センター センター長

池田 耕一 国立保健医療科学院 建築衛生部 部長

青柳 象平 千葉大学 工学部 教授

嵐谷 奎一 産業医科大学 産業保健部 教授

佐々木 陽 岩手県環境保健研究センター 衛生科学部

小林 浩 山梨県衛生公害研究所 生活化学部

小林 博美 滋賀県立衛生環境センター 環境衛生担当

八木 正博 神戸市環境保健研究所 環境化学部

協力研究者 香川 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 技術補助員

内山 茂久 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 協力研究員
千葉大学 工学部 非常勤講師

柳沢 幸雄 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 教授

角田 和彦 坂総合病院小児科医長

吉野 博 東北大学大学院 工学研究科 都市建築学専攻 教授

埴岡 伸光 岡山大学 薬学部 衛生代謝解析学研究室 助教授

湯 懐鵬 新菱冷熱工業（株）中央研究所

長谷川あゆみ （株）住化分析センター 環境技術センター

塩津 弥佳 国立保健医療科学院 建築衛生部 研究生

北尾奈穂子 千葉大学大学院 自然科学研究科

委託研究機関	グリーンブルー株式会社	担当者	皆川 直人
			長宗 寧
			牧原 大

目 次

1. 総括報告書	1
化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係る疾病と総化学物質の 存在量の検討と要因解明に関する研究	
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)	
2. 分担研究報告書	
I. 全国居住環境における室内空气中化学物質の測定方法の開発に関する研究	
i) 室内空气中揮発性有機化合物測定における捕集剤の検討	11
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)	
ii) 室内空气中揮発性化学物質の測定方法の確立	27
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)	
iii) TVOC 測定における捕集剤と測定方法の検討	35
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)	
II. 全国居住環境における室内空气中化学物質の実態に関する研究	
i) 居間と子供部屋における室内空气中化学物質に関する研究	41
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)	
ii) 室内における浮遊粒子状物質及びハウスダスト中の重金属に関する実態調査	53
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)	

iii) 居住環境におけるカルボニル化合物の実態と特性	57
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典 (現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室) 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 内山 茂久	

III. 化学物質過敏症の発生要因物質の検索に関する研究

i) 室内空気中有機リン系殺虫剤の寄与度の評価に関する研究	65
北里研究所環境医学センター 石川 哲	
ii) 微量濃度の 2-エチル-1-ヘキサノールによる健康被害	69
北里研究所環境医学センター 石川 哲	
iii) 室内環境化学物質に対する応答性を規定する遺伝的要因に関する研究	81
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 神野 透人	

IV. 病院など多量放散施設における室内空気中化学物質の調査と多環芳香族

i) 環境調整室を持つ医療機関における空調システム内の	
汚染実態に関する実態調査	87
国立保健医療科学院 建築工学科 池田 耕一	

V. 室内空気中化学物質の低減化に関する技術的開発

i) 発生源共存下におけるピーナッツ殻によるホルムアルデヒド吸収効果	93
千葉大学 工学部 青柳 象平	

化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係る疾病と総化学物質の

存在量の検討と要因解明に関する研究（H15-生活-085）

主任研究者 安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部
（現 武蔵野大学 薬学研究所 環境化学研究室）

研究要旨 化学物質過敏症等の室内空気に係わる疾病とこれらの疾病の指標と成りうる総揮発性有機化学物質（TVOC）の我が国における定義の確立と存在量の検討を実施し、疾病の要因の解明の資料とすることを目的として研究した。

I. 全国居住環境における室内空气中化学物質の測定方法の開発に関する研究

加熱脱離法における3種類の捕集剤について検討し、室内空气中化学物質をもっとも効率よく捕集するには4bedが有効であった。しかしながら国際的整合性の観点から加熱脱離法における捕集剤にはTenax TAと溶媒抽出法でも用いるORBO91L+101の組み合わせも有効であることを認めた。室内空气中化学物質とTVOCの測定方法を確立した。

II. 全国居住環境における室内空气中化学物質の実態に関する研究

居住環境空气中の化学物質の実態では、「居間」と「子供部屋」からはほぼ同様な109成分のVOCsが検出された。TVOC濃度は我が国固有のエタノールを除外すると中央値は約340 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。WHO空気質ガイドライン項目の中で未調査化学物質の挙動は「子供部屋」と「居間」で双方とも8成分が検出された。居住環境のカルボニル化合物の平均濃度は、ホルムアルデヒドで27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒドで平均26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ノナールで6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。ホルムアルデヒドでは居間に比し、子供部屋が2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度高い値を示した。総カルボニル化合物濃度（C₁~C₁₀）も子供部屋は居室と同程度（140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であった。室内の浮遊粒子状物質及びハウスダスト中の金属の実態では、室内SPMの平均濃度は20.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、SPM中の重金属は対象15成分のうちCa、B、Zn、Pb、Cuなど7成分が検出された。SPM中のBap濃度は0.39 ng/m^3 であり、SPM、重金属と同様に一般環境の1/2程度であった。

III. 化学物質過敏症の発症要因物質の検索に関する研究

化学物質過敏症症状を有する症例1（50歳男性）は、2-エチル-1-ヘキサノールの仕事場濃度36.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で症状みられ、吸入負荷試験でも陽性を示した。化学物質過敏症の家族歴のある症例2（11歳女兒）は、2-エチル-1-ヘキサノール吸入負荷試験が陽性であった。居住環境物質の応答性に関わる遺伝的要因では、Lys262Argのアミノ酸置換によって酵素機能が亢進した。Real-time PCRによるCYP2B6およびCAR遺伝子発現量の個体差は、最大で3.7倍、3.4倍の個体差が認められた。

IV. 病院など多量放射施設における室内空气中化学物質の調査と評価に関する研究

空調システム内のSVOCの挙動では、空調している部屋と環境調整室共に、外気の空調機通過後、室内吹き出しまで、粉塵に付着するSVOCは減少した。

V. 室内空气中化学物質の低減化に関する技術の開発

ピーナッツ殻を共存させると、濃度上昇の抑制(約30%)が観測され、実用化への一歩を進められ、農産廃物に特別の加工やエネルギーを加えることなく土に返すことができる点に意義があった。

分担研究者氏名	
神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第一室長
石川 哲	北里研究所病院 臨床環境医学センター長
池田 耕一	国立保健医療科学院 建築衛生部長
青柳 象平	千葉大学 工学部 教授
嵐谷 奎一	産業医科大学 産業保健学部 教授
佐々木 陽	岩手県環境保健研究センター 衛生科学部
小林 浩	山梨県衛生公害研究所 生活科学部
小林 博美	滋賀県立衛生環境センター 環境衛生担当
八木 正博	神戸市環境保健研究所 環境化学部

A. 研究目的

本研究では、化学物質過敏症等の室内空気に係る疾病とこれらの疾病の指標と成りうる総揮発性有機化学物質（TVOC）の我が国における定義の確立と存在量の検討を実施し、疾病の要因の解明の資料とすることを目的として研究した。研究の課題は、Ⅰ. 全国居住環境における室内空気中化学物質の実態に関する研究、Ⅱ. 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、Ⅲ. 病院等多量放散施設における室内空気中化学物質の調査と評価に関する研究、Ⅳ. 室内空気中化学物質の低減化としてピーナッツ殻による空気中ホルムアルデヒドの吸着除去に関する技術開発の分野について検討した。

本年度は、Ⅰ. については、全国約 100 箇所住宅における特に子供部屋等弱者の実態調査、Ⅱ. については新しい TVOC 測定手法の開発、Ⅲ. については化学物質等室内空気中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究および微量濃度の 2-エチル-1-ヘキサノールによる健康被害、室内環境化学物質に対する応答性を規定する遺伝的要因に関する研究、Ⅳ. については環境調整室を持つ医療機関における空調システムの汚染実態に関する研究、Ⅴ. については室内空気中化学物質の低減化に関する技術の開発について研究した。

B. 研究方法

I. 全国居住環境における室内空気中化学物質の実態に関する研究

i) 室内空気中揮発性有機化合物測定における捕集剤の検討

室内 VOCs 測定に使用した捕集管は、加熱脱離法における捕集剤の検討を行った。

室内空気中化学物質の 122 成分について 4bed 捕集管、2bed 捕集管及び Tenax の 3 種類の捕集剤の捕集効率を比較した。

実験条件は、容積 47m³ (4.5m×2.7m×3.8 m)、自然換気率 0.6 回/時間のモデルルームを使用した。トルエン濃度が 150 μg/m³、その他の物質濃度が 50 μg/m³ 程度となるように自然揮発させ、エアバッグに分取した標準ガスをモデルルーム内の空気に混合し、同一条件で吸引し、それぞれに捕集された化学物質を測定した。

ii) 室内空気中揮発化学物質の測定方法の確立

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集の捕集効率

溶媒抽出/GC/MS 法における捕集剤による室内空気中化学物質の捕集効率の検討として、ORBO91L 単独捕集剤と ORBO91L+ORBO101 連結捕集剤による違いについて検討した。

(2) 溶媒抽出法（連結捕集）と加熱脱離法の捕集効果

ORBO91L+ORBO101 連結捕集を用いた溶媒抽出法と加熱脱離法による室内空気中化学物質の捕集効率を比較した。

iii) TVOC 測定における捕集剤と測定方法の検討

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集の TVOC の捕集効率

TVOC の定義を確定するため、全国の居住環境の同一空気を採取して ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集の捕集効率を評価した。

(2) 溶媒抽出法と加熱脱離法による TVOC の比較

個々の連結捕集/溶媒抽出法と Air Toxics 捕集/加熱脱離法の 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。

II. 全国居住環境における室内空気中化学物質の

実態に関する研究

i) 居間と子供部屋における室内空気中化学物質に関する研究

平成 14 年度に引続き、平成 15 年度も地方衛生研究所及び医科大学等の協力を得て室内空気中の化学物質の実態調査を行った。なお、平成 15 年度の調査は全国を 5 ブロックに分割し、均等に 50 箇所の住宅において室内外中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) の測定を行うとともに、WHO が空気質ガイドラインを設定した。健康影響が懸念させる 13 成分を新たに追加し、さらに「子供部屋」の室内濃度を測定し「居間」の濃度の比較を行った。VOCs の試料採取は、5 ml/min の流量で 24 時間、室内 2 箇所の空気を吸引し、分析は加熱脱着-ガスクロマトグラフ-質量分析法で行った。対象成分は ISO11 分類を基本に我が国固有の有機溶剤等を加え 135 成分とした。

ii) 室内における浮遊粒子状物質及びハウスダスト中の重金属に関する実態調査

10 家庭の協力を得て、室内 SPM の測定と電機集塵機内容物(ハウスダスト)の提供を受け、各々の試料から重金属の測定を行った。

iii) 居住環境におけるカルボニル化合物の実態と特性

居住空間に存在するカルボニル化合物の実態および特性を把握するために、濃度調査を行った。調査は 2003 年 10 月から 2004 年 2 月まで行い、67 戸の居住空間(居間、子供部屋)と屋外で空気中のカルボニル化合物を測定した。カルボニル化合物の捕集には DSD-DNPH を使用し、アミドカラムを用いた 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。

III. 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

i) 室内空気中有機リン系殺虫剤の寄与度の評価に関する研究

有機リン系殺虫剤は化学物質過敏症の原因とされる物質で、米国の研究者らにより遅発性神経系障害や多動障害を起こすことが確認され、生体影響評価の重要性が高まっている。本調査では、有機リン系農薬の散布が行われる一農業

地域に住む乳幼児を対象とし、農薬散布期に、乳幼児の主な生活空間の大気中有機リン系農薬の実測調査を行い、汚染に起因する要因の解析を行った。

ii) 微量濃度の 2-エチル-1-ヘキサノールによる健康被害

2-エチル-1-ヘキサノールによる健康障害を、近赤外線酸素モニターを利用したガス吸入負荷試験・起立試験によって研究した。

iii) 室内環境化学物質に対する応答性を規定する遺伝的要因に関する研究

本研究では、化学物質の代謝・解毒に重要な役割を果たしている Cytochrome P450 の一分子種である CYP2B6 に着目し、一塩基多型 (Single Nucleotide Polymorphism; SNP) が酵素機能に及ぼす影響を検討した。また、SNP による機能変化とともに酵素発現量の個体差を明らかにするために、ヒト肝臓中の CYP2B6 および CYP2B6 遺伝子上流の Phenobarbital Responsible Enhancer Module (PBREM) を介して転写を制御することが知られている核内レセプター CAR (Constitutive Androstane Receptor) の mRNA 発現量を測定した。

IV. 病院など多量放散施設における室内空気中化学物質の調査と評価に関する研究

i) 環境調整室を持つ医療機関における空調システム内の汚染実態に関する実態調査

環境調整室をもつ 4 つの医療機関において、昨年度調査ができなかった準揮発性有機化合物に注目した。特に、粉塵に付着した SVOC に注目し、ダクト内や空調フィルター内の汚染状況を把握し、粉塵に付着している SVOC を分析した。また、室内浮遊粉塵を採取し、それに付着している SVOC も分析し、関連を考察した。

V. 室内空気中化学物質の低減化に関する技術的開発

i) 発生源共存下におけるピーナッツ殻によるホルムアルデヒド吸収効果

小さい濃度変化も観測できるよう、実験は恒温庫内(間口, 奥行, 高さ, 内寸 45cm, 30°C)で行った。また、殻の量を節約する必要はない状況から、充分量の殻を使用した。さらに、

ピーナツ殻が空気と効果的に接触できるように、平盤状のカセット(未加工殻用：表裏網面 36×36cm, 厚さ 2.4cm, 容量 500g, 粉殻・含浸殻用：表裏網面 36×36cm, 厚さ 1cm, 容量 280g)を用いた。

ホルムアルデヒド発生源として、グレード★★★の合板(42.5×42.5cm, 厚さ 1.2cm)を入れることにより庫内で上昇する濃度をマルチガスモニターで記録した。

C. 研究結果および考察

I. 全国居住環境における室内空气中化学物質の実態に関する研究

i) 室内空气中揮発性有機化合物測定における捕集剤の検討

加熱脱離法における捕集剤の検討として、環境分野並びに建築分野で使用頻度の高い捕集剤である Air Toxics 17 および Tenax TA と我々が開発した 4bed の 3 種の捕集剤について比較を行った。その結果、VOCs の捕集は ISO 分類で 9 分類が 4bed > 2bed > Tenax の順で捕集されることを示した。一方、2bed 捕集管は 4bed 捕集管よりも捕集効率が劣ったものの、4bed 捕集管とは良好な相関関係が見られた。また、Tenax 捕集管は 4bed、2bed よりも捕集効率が悪く、一部の化学物質では 4bed、2bed のカーボン系捕集剤に比べ濃度にばらつきが見られた。しかし、Tenax TA は、捕集効率の低い室内空气中化学物質の数及びその存在量が低いことから連結捕集溶媒抽出法と同等性が認められた。以上のことから、ORBO91L+ORBO101 連結捕集による溶媒抽出法は、Tenax TA 捕集による加熱脱離法と高い相関性が認められ、ほとんどの化学物質の値では同等性が認められることが明らかとなった。

ii) 室内空气中揮発化学物質の測定方法の確立

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集の捕集効率

単独捕集と連結捕集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、1%の有意水準では9化学物質のみ、10%の有意水準では24化学物質のみしか、測定値に差がないことがみられた。しかしながら、単独捕集と連結捕集の違いによる各化学物質値の関係を対数変換値の分散性を F 検定したところ、約70化

学物質で有意な分散性が確認され、相関関係は単独捕集と連結捕集におけるそれぞれの化学物質の間で $Y=0.8\sim 1.0X$ に近い回帰直線が得られた。F 検定で有意性がみられなかった化学物質は、テルペン類やアルコール類で 3-Carene, α -Pinene, Camphene, β -Pinene, Camphor, Menthol 等の他、Phenol, 2-Ethyl-1-hexanol, Carbon tetrachloride, Linalolacetate 等であった。特に、3-Carene, α -Pinene, Camphene, β -Pinene では $Y=0.008x\sim Y=0.03x$ では全く相関性はみられない結果であった。アルコール類やグリコール類の他、Longifolene, Camphor, Menthol, Dichloromethane で相関式が $Y=0.2x\sim Y=0.5x$ と、捕集剤の影響が明らかに認められた。

以上のことから、ORBO91L+ORBO101 連結捕集は、ORBO91L 単独捕集に比較して室内空气中で高濃度存在する脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素ばかりでなく、 α -Pinene などのテルペン類も効率よく捕集、測定できることが明らかとなった。

(2) 溶媒抽出法(連結捕集)と加熱脱離法の捕集効果

脂肪族炭化水素では 27 物質中 21 物質で、芳香族炭化水素では 15 物質の中 14 物質で、塩素化炭化水素では 10 物質中 8 物質において、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は、 $Y=X$ に近い回帰直線が得られた。溶媒抽出法における平均値が加熱脱離法の平均値に比較して約 2 倍以上の差を示した化学物質は、15 化学物質であった。溶媒抽出法における平均値が加熱脱離法の平均値に比較して約 0.5 倍以下を示した化学物質は、22 化学物質で、アルコール類、グリコール類およびエステル類であった。しかしながら、これらの化学物質の室内での存在量は極めて低いことから、個々の化学物質の評価や TVOC の評価には大きな影響はないことがみられた。ORBO91L+ORBO101 連結捕集によってテルペン類の捕集効率を向上させる改善ができたことから、平均値、中央値、幾何平均値、90%タイル値および最大値は加熱脱離法と溶媒抽出法とではほぼ同様な値を示した。

iii) TVOC 測定における捕集剤と測定方法の検討

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集の

TVOCの捕集効率

統計処理の結果、73 化学物質で有意な分散性が確認され、対数変換値でエタノールを除いた単独捕集と連結捕集の TVOC は対数正規分布でバラツキおよび個々の値の差異を認めなかった。しかし、単独捕集と連結捕集とではエタノールおよびテルペン類で捕集効率に開きがみられた。エタノールを除いた TVOC の溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集では、相関性の単回帰直線、回帰式、相関性および信頼性が高いことが見られ、特に連結捕集で有効な結果が得られた。しかしながら、その傾きは $y = 0.6x$ とテルペン類の影響が見られた。

(2) 溶媒抽出法と加熱脱離法による TVOC の比較

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、エタノールはその濃度に関係があり、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、エタノールを除いた TVOC における連結捕集／溶媒抽出法と Air Toxics／加熱脱離法との相関関係を対数値から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、 $Y = X$ に近い回帰直線が得られた。

II. 全国居住環境における室内空气中化学物質の実態に関する研究

i) 居間と子供部屋における室内空气中化学物質に関する研究

1) 居間における室内空气中化学物質の実態

「居間」からは「子供部屋」と同様に 109 成分の VOCs が検出された。「居間」では脂肪族炭化水素の 23 成分を始め、芳香族炭化水素、アルコール類、ハロゲン化炭化水素等が検出された。しかし、「子供部屋」と異なり、我が国固有 5 成分が 48%、テルペン類が 21%、脂肪族炭化水素が 9% であり、対象成分の 78% を占めた。追加 13 成分は 8 成分が検出され、濃度は全体でも $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。

TVOC 濃度は我が国固有のエタノールを除外すると平均濃度は $560 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値及び幾何平均値はいずれも約 $340 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。しかし、有機溶剤を加えた平均濃度は $1040 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値及び幾何平均値は 1062、 $846 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と 2

倍強に達した。今後、TVOC 濃度を評価する際には、有機溶剤の存在を十分考慮する必要がある。これらの結果から、TVOC の幾何平均値は「暫定目標値」の $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を 20% 程度下回った結果となった。

以上のことから、TVOC 濃度を評価する際にはエタノール等の有機溶剤を除外するか否かで室内環境対策を講じる上で重要な検討課題となる。

2) 子供部屋における空气中化学物質の実態

「子供部屋」では脂肪族炭化水素の 22 成分を始め、芳香族炭化水素、アルコール類、ハロゲン化炭化水素等が検出された。また、「子供部屋」では我が国固有 5 成分が 48%、ハロゲン化炭化水素が 25%、脂肪族炭化水素が 10%、芳香族炭化水素が 8% で対象 135 成分の 91% を占めた。

3) WHO 空気質ガイドライン設定項目の中で未調査化学物質の実態

WHO 空気質ガイドライン設定項目の中で未調査化学物質の実態として、追加 13 成分の挙動は「子供部屋」と「居間」で双方とも 8 成分が検出された。なお、「子供部屋」のみでは 1,1,2-テトラクロロエタンが検出され、濃度は $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、TVOC 濃度全体の 1% 以下であった。また、「居間」のみでは 1,2,4-トリクロロベンゼンとヘキサクロロペンタジエンが検出され、濃度は各々 0.38 、 $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

ii) 室内における浮遊粒子状物質及びハウスダスト中の重金属に関する実態調査

室内 SPM の平均濃度は $20.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、一般環境濃度の 1/2 以下であった。また、SPM 中の重金属は対象 15 成分のうち 7 成分が検出され、Ca 濃度が $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と最も高く、以下 B ($0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、Zn ($0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、Pb ($0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、Cu ($0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 等が検出された。SPM 中の BaP 濃度は $0.39 \text{ng}/\text{m}^3$ であり、重金属と同様に一般環境の 1/2 程度であった。しかし、SPM 中の BaP 含有量は $19 \text{g}/\text{kg}$ を示し、有機物の燃焼により発生するため室内での調理、暖房器具及び喫煙等の影響が考えられた。ハウスダストでは重金属の対象 15 成分のうち 14 成分が検出された。なかでも、Ca ($13,000 \text{mg}/\text{kg}$)、Fe

(6,700mg/kg)、Mg(1,900mg/kg)の3成分が比較的高めの濃度を示したが、これらは土壌由来成分であるため、周辺の土壌粒子の巻き上げの影響を受けたものと考えられた。

iii) 居住環境におけるカルボニル化合物の実態と特性

全国 67 戸の住宅におけるホルムアルデヒドの屋内濃度(居間)は、4.9~93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。厚生省の指針値(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超える住宅は無かった。また、アセトアルデヒドの室内濃度(居間)は、5.4~150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、厚生省の指針値(48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超える住宅は4戸で総戸数の6%を占めた。一方、ノナールの室内濃度(居間)は、1.3~14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、厚生省の暫定指針値(41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超える住宅は無かった。子供部屋と居間の比較ではホルムアルデヒドの場合、子供部屋の方が2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度高い値を示した。

ホルムアルデヒド濃度の週変動は非常に大きく、平均化された正確な暴露量を測定するためには最低1週間の暴露期間が必要であることが明らかになった。また、ホルムアルデヒド濃度は夏期に高く冬期に低くなる顕著な季節的変動も観測された。

ホルムアルデヒドの室内平均濃度は 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。2002, 2001, 2000 年度におけるホルムアルデヒド室内平均濃度はそれぞれ 26, 27, 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったので、過去4年間変動していない。また、過去4年間の調査において、ホルムアルデヒドの厚生労働省指針値(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超えた住宅は513戸中1戸のみであったが、室内のホルムアルデヒドは、気温が高いと濃度が高くなることから、調査した時期が全て10月~3月の気温が低い時期に集中していることから、これらの平均値は年平均値より低めに評価されていると思われる。

子供部屋のホルムアルデヒド濃度は平均 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、他の部屋(居間、寝室等)の平均濃度(27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)より若干高い値を示した。一方、アセトアルデヒド平均濃度(26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)は他の居室と同程度であった。また、総カルボニル化合物濃度(C₁~C₁₀)も子供部屋は他の居室と同程度(140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。

子供部屋は他の居室と同程度(140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であ

った。子供部屋は他の居室に比較すると狭く閉め切ることが多いので、化学物質濃度が高くなることが予測されたが、本調査結果からは明確な差は認められなかった

III. 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

i) 室内空気中有機リン系殺虫剤の寄与度の評価に関する研究

家庭・保育施設ともに、室外空気だけでなく室内空気も汚染されており、農薬散布時間帯の窓の開放が室内濃度を高める要因となったことが示された。また、測定と同時に行った対象者の1日の生活行動調査の結果、家庭の室内で過ごす時間は1日の7割を占めるという結果が得られ、このことは、家庭室内が化学物質曝露に大きく寄与する事を改めて実証する結果となった。

ii) 微量濃度の2-エチル-1-ヘキサノールによる健康被害

化学物質過敏症症状を有する症例1(50歳男性)は、仕事場に存在する濃度 36.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の2-エチル-1-ヘキサノールによって症状が引き起こされた。2-エチル-1-ヘキサノール吸入負荷試験は陽性であったが、吸入負荷試験によって起立試験は正常化し、マスクング作用を生じたと考えられた。化学物質過敏症の家族歴があるが本人の症状はまだ起きていない症例2(11歳女兒)は、2-エチル-1-ヘキサノール吸入負荷試験が陽性であり、吸入によって起立試験所見が悪化した。化学物質に対する過敏性を有していると考えられ、発症予防のためには化学物質汚染が少ない生活環境が必要と思われた。

iii) 室内環境化学物質に対する応答性を規定する遺伝的要因に関する研究

Lys262Arg のアミノ酸置換によって Vmax および Vmax/Km が増加すること、すなわち酵素機能が亢進することが明らかになった。また、Real-time PCR を用いて CYP2B6 および CAR 遺伝子発現量の個体差について検討を行った結果それぞれ最大で3.7倍、3.4倍の個体差が認められた。

IV. 病院など多量放散施設における室内空気中化学物質の調査と評価に関する研究

i) 環境調整室を持つ医療機関における空調システム内の汚染実態に関する実態調査

一般空調が行われている部屋と環境調整のための予備室ともに、外気が空調機を通過後、室内に吹き出しされるまでの間に、粉塵に付着している SVOC は少なくなっていた。特に環境調整室の場合は、HEPA フィルター通過後ではほとんどが定量レベル以下となっていた。会議室は、吹き出し口に付着していた粉塵中の SVOC はかなり低減されているものの、吸い込み口の濃度が非常に高く室内で発生源がかなりあるのではないかと推測された。浮遊粉塵に付着する SVOC は、吸引時間が少なかったため十分な捕集量を得ることができなかったが、吸い込み口で SVOC が高濃度に検出された会議室では、浮遊粉塵中濃度も比較的高く検出された。

V. 室内空気中化学物質の低減化に関する技術的開発

i) ホルムアルデヒド発生源共存下におけるピーナッツ殻による吸収効果

殻を共存させると、濃度上昇の明瞭な抑制(約 30%)が観測された。さらに、庫内空気ファンによる攪拌下、拡散サンプラーを4時間曝露した実験では、殻を共存させることによりホルムアルデヒド濃度は3分の1から5分の1へ減少した。なお、この実験では、先の実験で使用した殻をカセットのまま外気に1日曝し、吸収されていたホルムアルデヒドを放散・除去した後再度使用している。

以上、恒温庫という限られた空間内の結果であり、今後室レベルでの検討を要するが、実用化への一歩を進めたものと考えている。このアプローチは農産廃物に特別な加工やエネルギーを加えることなく用いるもので、最終的には土に返すことができる点に意義がある。

E. 結論

1. 全国居住環境における室内空気中化学物質の測定方法の開発に関する研究

加熱脱離法における3種類の捕集剤について検討し、室内空気中化学物質をもっとも効率よく捕集するには4bedが有効であった。しかしながら国際的整合性の観点から加熱脱離法における捕集

剤にはTenax TAと溶媒抽出法でも用いる

ORBO91L+101の組み合わせも有効であることを認めた。室内空気中化学物質とTVOCの測定方法を確立した。

II. 全国居住環境における室内空気中化学物質の実態に関する研究

居住環境空気中の化学物質の実態では、「居間」と「子供部屋」からはほぼ同様な109成分のVOCsが検出された。TVOC濃度は我が国固有のエタノールを除外すると中央値は約340 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。WHO空気質ガイドライン項目の中で未調査化学物質の挙動は「子供部屋」と「居間」で双方とも8成分が検出された。居住環境のカルボニル化合物の平均濃度は、ホルムアルデヒドで27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒドで平均26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ノナールで6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。ホルムアルデヒドでは居間に比し、子供部屋が2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度高い値を示した。総カルボニル化合物濃度(C₁~C₁₀)も子供部屋は居室と同程度(140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。室内の浮遊粒子状物質及びハウスダスト中の金属の実態では、室内SPMの平均濃度は20.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、SPM中の重金属は対象15成分のうちCa、B、Zn、Pb、Cuなど7成分が検出された。SPM中のBap濃度は0.39ng/ m^3 であり、SPM、重金属と同様に一般環境の1/2程度であった。

III. 化学物質過敏症の発症要因物質の検索に関する研究

化学物質過敏症症状を有する症例1(50歳男性)は、2-エチル-1-ヘキサノールの仕事場濃度36.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で症状みられ、吸入負荷試験でも陽性を示した。化学物質過敏症の家族歴のある症例2(11歳女兒)は、2-エチル-1-ヘキサノール吸入負荷試験が陽性であった。居住環境物質の応答性に関わる遺伝的要因では、Lys262Argのアミノ酸置換によって酵素機能が亢進した。Real-time PCRによるCYP2B6およびCAR遺伝子発現量の個体差は、最大で3.7倍、3.4倍の個体差が認められた。

IV. 病院など多量放射施設における室内空気中化学物質の調査と評価に関する研究

空調システム内のSVOCの挙動では、空調している部屋と環境調整室共に、外気の空調機通過後、室内吹き出しまでに、粉塵に付着するSVOCは減少した。

V. 室内空気中化学物質の低減化に関する技術的開発

ピーナッツ殻を共存させると、濃度上昇の抑制(約30%)が観測され、実用化への一歩を進められ、農産廃物に特別の加工やエネルギーを加えることなく土に返すことができる点に意義があった。

F. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

1. 特許取得
なし。
2. 実用新案登録
なし。
3. その他
なし。

I. 全国居住環境における室内空气中化学物質の

測定方法の開発に関する研究

i) 室内空气中の揮発性有機化合物測定における捕集剤の検討

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典

(現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)

ii) 室内空气中揮発性化学物質の測定方法の確立

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典

(現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)

iii) TVOC 測定における捕集剤と測定方法の検討

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤 正典

(現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)

i) 室内空気中の揮発性有機化合物測定における捕集剤の検討

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
(現 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室)
協力研究者 牧原 大 グリーンブルー株式会社
皆川 直人 グリーンブルー株式会社
長宗 寧 グリーンブルー株式会社
内山 茂久 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部

研究要旨 室内汚染物質による健康影響を評価するには、揮発性有機化合物(以下、VOCs)等を精度高く、しかも多成分同時定量することが不可欠である。そこで、我々が開発した4種類の捕集剤を充填した捕集管(以下、4bed)、使用頻度の高いAir ToxicsとTenax TAの2種類の捕集管の計3種類について比較を行った。なお、Air Toxics 其中に捕集効率の違うは2種類の捕集剤を充填(以下、2bed)しており、TenaxTAは(以下、Tenax)1種類である。実験は47m³のモデルルームを使用し、3種類の捕集管で同時に室内空気を吸引した。対象物質はISO分類とWHOガイドラインを基本に132物質とし、それらを10分類した。その結果、VOCs濃度はISO分類で9分類が4bed>2bed>Tenaxの傾向を示した。また、検出されたVOCsの総和であるTVOC濃度の中央値は4bed、2bed、Tenaxで各々1069、693、565 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、4bedと比較して2bedが30%、Tenaxが40%低い結果を示した。そこで、8家庭に協力を頂き、4bed捕集管により室内空気中VOCsの測定を行った。居室内では102物質が検出され、特に我が国で使用頻度の高い物質(以下、「選定73物質」)の平均濃度は2960 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とTVOCの87%を占めた。「独自選定物質」の99%はEthanolが占めていることから、TVOC濃度を評価する際、Ethanolの取扱いに注意する必要がある。なお、Ethanolを除外したTVOC濃度の平均値、中央値は465、212 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

A. はじめに

シックハウス及びシックスクール症候群等が社会問題化し、その原因物質として各機関等でVOCsが測定され、厚生労働省も13物質に室内濃度指針値を設定した。しかし、室内には様々なVOCsが存在しており、単一物質による健康影響を評価することは困難なため、厚生労働省は2000年、室内のVOCs濃度の総和である総揮発性有機化合物(TVOC)濃度の暫定ガイドライン(400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を設定した¹⁾。

TVOCの測定方法や評価方法はWHOやECS(欧州共同研究)を含めて国内外で定義が異なっている。また、室内におけるVOCsの実態濃度を評価するには正確な多成分同時定量を行うことが重要であるが、TVOCを含めた室内VOCsを測定して評価している報告例²⁻⁶⁾は極めて少ない。

現在、空気中のVOCsの測定方法には容器採取法(キャニスター法)、捕集管法等の手法が用いられ、捕集管法は溶媒抽出法や加熱脱離法があるが、TVOCの測定は加熱脱離法が一般的である。この方法は感度が高く、測定物質の範囲が広く、自由度も高いため、すぐれた手法として応用されている。しかし、その一方で使用する捕集剤の性能に結果が左右されるため、適当な捕集剤を選択することが重要となる。現在、様々な種類の捕集剤が市販されているが、単一捕集剤で多成分のVOCsを測定することは困難である。

そこで我々は、VOCsの多成分同時定量用として4種類の捕集剤を充填した4bed捕集管を開発し、使用頻度の高い2bedとTenaxとの比較検討を行った。なお、2bedは2種類のカーボン系捕集剤を2層に充填した捕集剤であり、TenaxTAは使用頻度の高い捕集管であるが、破過容量が小さ

く、低沸点化合物の捕集が困難などの欠点がある。

B. 研究方法

1. 捕集剤

室内汚染物質は WHO では 36 物質、ECS も 60 物質に対して評価しているが、室内で検出される 100 物質以上の VOCs を一斉分析するには従来の捕集剤では困難であった。

室内 VOCs 測定に使用した捕集管は、4 bed 捕集管、2bed 捕集管及び Tenax の 3 種類である。4bed 捕集管は AIRTOXICS の捕集剤の他に捕集効率の違う 2 種を充填したものをを使用した。を既知量充填したものを自作した。2bed 捕集管は AIRTOXICS (スペルコ製) をを使用した。同捕集管はカーボン系捕集剤を 2 層に充填したもので米国 EPA の TO-14/TO-17 に対応している。Tenax はパーキンエルマー製の充填済み捕集管を使用した。なお、3 種類の捕集管はいずれもガラス管(10cm×4mmi.d.)に捕集剤を充填したものである。

2. 測定対象物質

対象物質は ISO13 分類 (158 物質) を基本に選出した。しかし、標準物質を混合して検量線を作成する上で、ISO 13 分類の中で反応等による変質の影響が考えられる酸類と一部の物質、測定法の異なるアルデヒド類およびフタル酸類は除外し 10 分類とした。なお、対象物質は表 1 に示した通りであり、表 1 の 10 分類中には WHO ガイドライン 36 物質を含み、かつ「独自選定物質」を追加し 132 物質とした。

3. 実験条件

異なる捕集剤の捕集効率を検討するため、同一化学物質の同一濃度を放散している実験施設を用いた。実験施設 (以下モデルルーム) は容積 47m³ (4.5m×2.7m×3.8m)、自然換気率 0.6 回/時間のモデルルームを使用した。トルエン濃度が 150 μg/m³、その他の物質濃度が 50 μg/m³ 程度となるように自然揮発させ、エアバッグに分取した標準ガスをモデルルーム内の空気に混合した。その他、室内空気中化学物質は実験施設から自然放散している条件で評価することとした。実験は濃度を変えて 14 回行った。実験中のモデルルームの温度は 23.2~14.4℃

(平均 19.4℃)、相対湿度は 71.0~47.0% (平均 62.4%) であった。

試料採取はモデルルーム中央付近の床から 1.2m 付近の高さに 4bed、2bed 及び Tenax TA の 3 種類の捕集管を三脚に固定し、室内空気をポンプ (ジーエルサイエンス製 SP208-100Dual) を使用し、吸引流速 10ml/min で 24 時間吸引した。

4. 測定条件

分析装置はガスクロマトグラフ質量分析計 QP-5050A (島津製作所製) を使用した。加熱脱離装置は ATD400 (パーキンエルマー製) を使用し、内部トラップの捕集剤は 4 bed 捕集管と同じものを自作し使用した。カラムは CP-SIL 5CB LOW BLEED/MS (バリアン製) を使用した。内部標準ガスはトルエン-d₈ ガス (太陽東洋酸素製: 1ppm) を純窒素ガス (99.9995%) 気流下 20ml/min で各捕集管に 20ml 添加した。キャリアガスは純ヘリウムガス (99.9995%: ジャパンファインプロダクツ製) を使用した。なお、装置内部へのキャリアオーバーを防ぐため、高濃度標準物質の測定時は、その都度ブランク測定を加えた。測定条件は表 2 に示した。

5. 検量線の作成

132 物質の検量線は 3 種類の捕集管ごとに作成し、クロマトグラムの一列を図 1 に示した。なお、対象物質の大半の標準ガスは市販されていないため、検量線作成は次の 3 種類の方法を用いた。ゼロガスは純窒素ガス (99.9995%: ジャパンファインプロダクツ製) を使用し、ガラス器具はすべて A グレードのものを洗浄後、使用した。

5. 1. 市販標準ガス

標準ガスは TO-14 ベースのカスタム標準ガス (高千穂化学工業製 全 44 成分: 1ppmv 窒素バランス) を使用したが、測定対象は 26 物質である。操作はあらかじめ空焼きした捕集管にゼロガスを 20ml/min の流量で流しながら標準ガスを添加し、0.1~200nl (ガス量) の範囲で 9 点の検量線を作成した。

5. 2. 真空瓶標準ガスの作成

36 種類の標準試薬を直接混合し、各物質の濃度が 2% 程度となるように混合標準液を調製した。ゼロガスを充填した不活性処理済みガラス製真空

瓶（ジーエルサイエンス製：容量 1000ml）に混合標準液 5 μ l を注入し気化させて標準ガスとした。作製した標準ガス濃度は約 20ppmv であるが、各物質の濃度は若干異なるのでファクター法によりサンプル濃度を計算時に補正した。操作はあらかじめ空焼きした捕集管にゼロガスを 20ml/min の流量で流しながら標準ガスをガスタイトシリンジで添加し、0.2~200nl（ガス量）の範囲で 9 点の検量線を作成した。なお、標準ガスの作製は、捕集管へ添加する直前に行った。

5. 3. 標準溶液の添加

70 物質の標準試薬は各物質群毎に直接混合して濃度を 5~10% に調製した各物質群の標準溶液を作成した。固体試薬は 10000mg/l のメタノール混合標準液を調製した。これらをメタノールに混合し 50ml に定容して 1000mg/l の 65 物質メタノール混合標準液を調製した。この混合標準液を段階的に希釈し、250 mg/l、100 mg/l、25 mg/l、5mg/l の標準希釈液とし、この標準希釈液を捕集管にゼロガスを 20ml/min の流量で流しながら添加し、0.1~200nl（ガス量換算値）の範囲で 9 点の検量線を作成した。混合溶液の調製は捕集管への添加直前に行った。各物質毎の濃度は若干異なるのでファクター法によりサンプル濃度計算時に補正した。通常の保管は分類別標準液の状態で行うが、反応性の高い試薬はそれには加えず、メタノール混合標準液作成時に単独で加えている。

6. 定量下限値及び直線性

定量下限値は検量線の最低点とし、その 1/3 を検出下限値とした。ISO 分類毎の定量下限値は芳香族炭化水素類は 0.02~0.18 μ g/m³、脂肪族炭化水素類は 0.01~0.18 μ g/m³、シクロアルカン類は 0.02~0.39 μ g/m³、テルペン類は 0.05~0.6 μ g/m³、アルコール類は 0.06~8.5 μ g/m³、グリコールエーテル類は 0.05~8.7 μ g/m³、ケトン類は 0.03~0.3 μ g/m³、ハロカーボン類は 0.02~4.2 μ g/m³、エステル類は 0.05~3.5 μ g/m³、その他は 0.05~0.08 μ g/m³ であった。なお、各物質濃度の分母の吸引量は 10ml/min の吸引流量で 24 時間採取した時の吸引量(14.4L)を採用した。

各物質の検量線はすべて直線性が得られ、相

関係数は芳香族炭化水素類 ($r=0.986\sim0.999$)、脂肪族炭化水素類 ($r=0.994\sim0.999$)、シクロアルカン類 ($r=0.996\sim0.999$)、テルペン類 ($r=0.996\sim0.999$)、アルコール類 ($r=0.996\sim0.999$)、グリコールエーテル類 ($r=0.990\sim0.999$)、ケトン類 ($r=0.997\sim0.999$)、ハロカーボン類 ($r=0.997\sim0.999$)、エステル類 ($r=0.996\sim0.999$)、その他 ($r=0.998\sim0.999$) といずれも良好であった。

C. 研究結果及び考察

1. モデルルームにおける化学物質の存在状況

モデルルーム実験では 132 物質のうち 119 物質が検出された。検出されなかった 13 物質は標準液あるいは標準ガスの添加量が不足したものと考えられた。

1. 1. 個別 VOCs 濃度

個別の化学物質濃度を化学物質群毎の 10 群に分けて、捕集剤の捕集量をみると表 3 のようである。

(1) 芳香族炭化水素類

芳香族炭化水素類では 23 物質が検出された。4bed と 2bed の中央値を比較すると、6 割の VOCs で 2bed が約 15%~40% 低く、4bed と Tenax では半数の VOCs で Tenax が約 10%~90% も低い濃度を示した。特にベンゼン環にアルキル基が置換した物質ほど検出濃度範囲 10 μ g/m³ 以下で 4bed の捕集効率が高くなる傾向が見られた。

芳香族炭化水素の総和について 4bed の濃度を x 軸とし、y 軸を 2bed、Tenax とした散布図を図 2 に示した。4bed-2bed では回帰式の傾きが 0.87、4bed-Tenax では 0.88 となり、濃度範囲 50~280 μ g/m³ の芳香族炭化水素類の合計濃度は 2bed と Tenax は 4bed に比べて約 10% 低い程度の結果となった。また、4bed と 2bed 間では良好な相関関係 ($r=0.990$) を示したのに対し、4bed-Tenax 間では、200 μ g/m³ 以上の濃度にばらつきが見られ、相関は $r=0.824$ となった。2bed と Tenax では良好な結果であった。

(2) 脂肪族炭化水素類

脂肪族炭化水素は 23 物質が検出された。4bed と 2bed の中央値を比較すると、8 割の VOCs で 2bed が約 20%~30% 低く、4bed と

Tenax では 6 割の VOCs で Tenax が約 10%~80%低い濃度を示した。脂肪族炭化水素の総和の散布図は図 3 に示すように、4bed-2bed では回帰式の傾きが 0.85 を認めたが、4bed-Tenax では 0.58 となり、脂肪族炭化水素類の合計濃度は 2bed は 4bed に比べて約 15%、Tenax は 4bed に比べて約 42%低い結果となった。また、4bed-2bed 間では良好な相関関係 ($r=0.988$) であったが、4bed-Tenax 間では、 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度にばらつきが見られ、相関は $r=0.763$ となった。2bed-Tenax との相関は良好であった。

(3) シクロアルカン類

シクロアルカン類は 6 物質が検出された。濃度は約 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。4bed と 2bed の中央値を比較すると、半数の VOCs で 2bed が約 20%~30%低く、4bed と Tenax では 5 物質で Tenax が約 15%~55%低い濃度を示した。シクロアルカン類の総和の散布図は図 4 のように、4bed-2bed では回帰式の傾きが 0.90、4bed-Tenax では 0.49 であった。総シクロアルカン類濃度は 2bed が 4bed に比べて約 10%、Tenax は 4bed に比べて約 50%低い結果となった。シクロアルカン類は芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類に比べ、Tenax の捕集効率が低いことが顕著に現れた。

(4) テルペン類

テルペン類は 8 物質が検出された。Tenax では Longifolene と α -Cedrene が検出され、検出濃度は 4bed と 2bed の 2 倍以上であった。しかし、中央値は 4bed と 2bed に比べ逆に 30~65%低い濃度であった。それ以外の VOCs の 4bed と 2bed の中央値を比較すると、 α -Pinene は 2bed が約 25%低い濃度を示したが、その他の物質には大きな違いは見られなかった。4bed と Tenax の中央値を比較すると、3 物質で Tenax が約 15%~40%低い濃度を示した。テルペン類の総和の散布図は図 5 に示すように 4bed-2bed では回帰式の傾きが 1.00、4bed-Tenax では 0.75 となり、濃度範囲 $9.5\sim 96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のテルペン類の合計濃度は Tenax が 4bed に比べて約 25%低い結果となった。また、4bed-2bed 間では良好

な相関関係 ($r=0.968$) を示したのに対し、4bed-Tenax 間ではばらつきが見られ、相関は $r=0.681$ であった。

(5) アルコール類

アルコール類は 12 物質が検出された。濃度は約 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。Tenax では 1-Butanol、1-Pentanol、Cyclohexanol、Cresol が検出され、検出濃度は 4bed と 2bed の 2 倍以上であった。さらに、1-Hexanol と BHT は Tenax のみで検出され、4bed と 2bed では検出されなかった。それ以外の VOCs 5 物質について、4bed と 2bed の中央値を比較すると、2bed が約 10%~70%低く、4bed と Tenax では 4 物質で Tenax が約 15%~90%低い濃度を示したものの、Phenol は逆に 4bed が低い濃度を示した。アルコール類の総和の散布図は図 6 に示したように、4bed-2bed では回帰式の傾きが 0.84、4bed-Tenax では 0.54 となり、濃度範囲 $17\sim 121 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の総アルコール類濃度は 2bed が 4bed に比べて約 16%、Tenax は 4bed に比べて約 46%低い結果となった。

なお、Ethanol は 4bed と 2bed の中央値を比較すると、2bed が約 40%低い濃度を示したのに対し、4bed と Tenax では Tenax が 4bed の 100 分の 1 以上低い濃度を示し、Tenax の捕集効率が極端に低い結果となった。このことは、ヨーロッパ圏における室内空气中 VOCs にエタノールを加えないことが最大の理由である可能性が高いことが認められた。

(6) グリコール/グリコールエーテル類

グリコール/グリコールエーテル類は 6 物質が検出された。濃度は約 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。Tenax では 2-Methoxyethanol、2-Ethoxyethanol、2-Butoxyethanol の 3 物質が検出され、検出濃度は 4bed と 2bed の 3 倍以上であった。それ以外の物質のうち、6 検体以上検出された 2 物質 (2-Ethoxyethanol、1-Methoxy-2-propanol) について 4bed と 2bed の中央値を比較すると、2bed が約 20%~35%低く、4bed と Tenax では 2-Ethoxyethanol は Tenax が約 20%低い数値を示し、1-Methoxy-2-propanol はほとんど変わらなかった。グリコールエーテル類の総和の散布図は図 7 のように 4bed-2bed では回帰式の傾きが

0.87、4bed-Tenax では 1.1 であった。濃度範囲 0.4~93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の総グリコールエーテル類濃度は 2bed は 4bed に比べて約 16%低い結果となったが、Tenax は逆に 4bed に比べて約 10%高い結果となった。

(7) ケトン類

ケトン類は 5 物質が検出された。4bed と 2bed の中央値を比較すると、2bed が約 15%~40%低く、4bed と Tenax では Acetone、3-Methyl-2-butanone、Methylethylketone は Tenax が約 15%~90%低いものの、Methylisobutylketone はほとんど差はなく、Acetophenone では逆に Tenax が約 55%高い濃度を示した。ケトン類の総和について 4bed の濃度を x 軸とし、y 軸を 2bed、Tenax とした散布図は図 8 のようで、4bed-2bed では回帰式の傾きが 0.84 であったが、4bed-Tenax では 0.47 となり、濃度範囲 12~234 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の総ケトン類濃度は 2bed が 4bed に比べて約 16%、Tenax は 4bed に比べて約 53%低い結果となった。ケトン類は芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類に比べ、濃度差が顕著であった。

(8) ハロカーボン類

ハロカーボン類は 14 物質が検出された。濃度は約 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。Hexachlorocyclopentadiene は Tenax のみで検出され、4bed と 2bed では未検出であった。それ以外の VOCs について 4bed と 2bed の中央値を比較すると、8 物質で 2bed が約 10%~45%低かったが、平均値では逆に 2bed のほうが高いものが 4 物質あった。4bed と Tenax の中央値を比較すると、約 6 割の VOCs で Tenax が約 10%~90%低い濃度を示した。ハロカーボン類の総和の散布図は図 9 に示すように、4bed-2bed では回帰式の傾きが 1.05、4bed-Tenax では 0.43 となり、濃度範囲 18~564 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の総ハロカーボン類濃度は Tenax は 4bed に比べて約 57%低い結果となった。ハロカーボン類は芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類に比べ、Tenax の差が顕著に現れる結果となった。

(9) エステル類

エステル類は 13 物質が検出された。Linaloolacetate は Tenax 試料のみで検出され、4bed と 2bed では未検出であった。その他の VOCs のうち、6 検体以上検出された 11 物質について 4bed と 2bed の中央値を比較すると、8 物質で 2bed が約 17%~70%低く、4bed と Tenax では 9 物質で Tenax が約 10%~90%低い濃度を示した。エステル類の総和の散布図は図 10 に示すように、4bed-2bed では回帰式の傾きが 0.45、4bed-Tenax では 0.40 となり、濃度範囲 6~670 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の総エステル類濃度は 2bed が 4bed に比べて約 55%、Tenax は 4bed に比べて約 60%低い結果となった。エステル類は芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類に比べ、Tenax との濃度差が顕著に現れた。

(10) その他

「その他」は 6 物質が検出され、6 物質ともに濃度は約 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。各物質の中央値を比較すると、Methyl-t-butylether、1,4-Dioxane、THF の 3 物質は 2bed と Tenax が 4bed より 15~75%低い濃度を示し、Indene は 2bed が 4bed より 13%高い濃度を示した。なお、Tenax は 4bed より 14%低い濃度を示したが、平均値は逆に 4bed よりも高くなった。2-Pentylfuran は 2bed が 4bed より 7%低い濃度となり、Tenax は逆に 30%高い結果となった。Isophorone は 4bed と 2bed ではほとんど変わらず、Tenax では Tenax が 4bed より 18%高い濃度となった。

2. TVOC 濃度

TVOC 濃度は対象 132 物質のうち検出された 119 物質の個別濃度の総和とした。3 種類の捕集管の中央値を比較すると 4bed は 1069、2bed は 693、Tenax は 565 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、4bed に比べると 2bed が 30%ほど低く、Tenax は 40%ほど低い結果を示した。散布図をみると図 11 に示すように、4bed-2bed 間の回帰式の傾きは 0.93 と良好であったが、4bed-Tenax 間では 0.59 となった。

ここで、Ethanol は捕集管間の濃度差が大きく、濃度も高く、TVOC 濃度に過大な影響（例えば、4bed の TVOC+Ethanol 濃度が 4285 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に比べ、2bed は 1576 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Tenax は 373 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を及ぼすため評価から除外した。

以上のように、ほとんどの VOCs 個別濃度と

TVOC 濃度の測定に 4bed が 2bed、Tenax より有効な結果を示した。

一方、2bed と Tenax は比較的良好な相関が認められた。また、室内空気中 TVOC としてすでに Tenax 捕集の方法がある程度コンセンサスが現れていることから、これらは代替捕集剤としては加熱脱離法においても溶媒抽出法においても 2bed が有効であるものと考えられた。

3. 実測定への適用

4bed 捕集管の有効性が確認されたため、同捕集管を使用して 2003 年 11 月から 2004 年 2 月までの期間、8 家庭（新築 2 棟）の協力を得て室内空気中の VOCs 測定を行った。

測定結果は表 4 に示した。なお、表 4 は ISO10 分類、「独自選定物質」及び ISO 分類以外の WHO 項目を分けて 12 分類に整理した。また、各物質の平均濃度は定量下限値以下をすべてゼロとして計算した。

居室内から 102 物質の VOCs が検出された。「独自選定物質」が高濃度($2960 \mu\text{g}/\text{m}^3$)で検出され、VOCs 総和($3425 \mu\text{g}/\text{m}^3$)の 87%を占めた。そこで、この分類を除外した 11 分類では脂肪族炭化水素類($164 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、テルペン類($51 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、ハロカーボン類($19 \mu\text{g}/\text{m}^3$)及び芳香族炭化水素類($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$)の 4 分類で VOCs 濃度($430 \mu\text{g}/\text{m}^3$)の 70%を占めた。また、WHO ガイドライン独自に設定されている 13 物質では 9 物質が検出されたが、VOCs 濃度は TVOC の 2%程度であった。

以上のように「独自選定物質」濃度は TVOC のうち 87%を占め、その 99%を Ethanol が占めたことから、TVOC を評価する上で Ethanol を TVOC に加えるか否か十分な検討が必要となる。

なお、Ethanol を除外した 8 家庭の TVOC の平均濃度、中央値は各々 465、 $212 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

D. 結論

モデルルームでの VOC 測定や 8 家庭での室内測定を通して、4bed 捕集管は 2bed あるいは Tenax 捕集管よりも優れた捕集結果を示した。特に、TVOC 濃度を評価する場合、4bed 捕集管は中央値で 2bed に比べ 30%、Tenax に比べ 40%も高い濃度を示し、その有効性が確認され

た。

一方、2bed 捕集管は 4bed 捕集管よりも捕集効率が劣ったものの、4bed 捕集管とは比較的良好な相関関係が見られた。

また、Tenax 捕集管は 4bed、2bed よりも捕集効率が悪く、さらに一部の濃度範囲では 4bed、2bed のカーボン系捕集剤に比べ濃度にばらつきが見られた。しかし、4bed と 2bed の 2 倍以上の濃度で検出された物質が 9 物質、Tenax のみで検出された物質が 4 物質もあったことは今後検討する必要がある。

次に、個別 VOCs 濃度について、10 分類の分類毎に 4bed、2bed 捕集管と Tenax の比較を行った。その結果、4bed に対して 2bed 捕集管はすべて各分類ともに $r > 0.9$ と良好な相関が見られ、分類毎の濃度はハロカーボン類以外は $4bed > 2bed$ であり、特にエステル類とは相関は良いものの濃度は 2bed が 50%ほど低い結果となった。また、Tenax はシクロアルカン類、グリコールエーテル類以外では相関が得られなかった。この原因は 2、3 住宅で特異的に高い濃度を示した物質があるため、これらを除外すると相関は 0.9 以上となった。しかし、分類毎の濃度はグリコールエーテル類以外は、 $4bed > Tenax$ であった。

TVOC の結果では全 TVOC では 4bed と Tenax の間に大きな差が認められた。しかしながら、エタノールを除いた TVOC では 4bed、2bed、Tenax との差は小さくなることが認められ、Tenax 捕集が国際的に認知された状態であることから、これに替わる捕集剤としては 2bed による加熱脱離法あるいは 2bed (ORBO91L+ORBO101) 連結捕集による溶媒抽出法が有効であるものと考えられた。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省：室内空気汚染に係るガイドライン (2000)
- 2) U.Schlink, M.Rehwagen, M.Damm, M.Richter, M.Borte, O.Herbarth, 2004 Seasonal cycle of indoor-VOCs : comparison of apartments and cities, Atmospheric Environment 38, 1181-1190.
- 3) James F.Pankow, Wentai Luo, David A.Bender, Lorne M. Isabelle, Jay S Hollingsworth, CaiChen, William E.Asher, John S.Zogorski, 2003