

- Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds(VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States, *Atmospheric Environment* 37, 5023-5046.
- 4) Doyun Won, Richard L.Corsi, Mike Rynes, 2001 Sorptive Interactions between VOCs and Indoor Materials, *Indoor Air* 11, 246-256.
 - 5) J.Sakaguchi, S.Akabayashi, Field survey of indoor air quality in detached houses in Niigata Prefecture, 2003 *Indoor Air* 13, 42-49.
 - 6) M.Tuomainen, A.Tuomainen, J.Liesivuori, A.-L.Pasanen, 2003 The 3-year follow-up study in a block of flats—experiences in the use of the Finnish indoor climate classification, *Indoor Air* 13, 136-147.

表1 検討対象とした化学物質

No.	Reagent	Quantity Ion	RT(min)	CAS No.	Mixing condition	Reagent Maker
Aromatic Hydrocarbons						
1	Benzene	78	15.7	71-43-2	○	—
2	Toluene	91	24.1	108-88-3	○	—
3	Ethylbenzene	91	31.3	100-41-4	○	—
4	m-Xylene	91	32.02	108-38-3	○	—
5	p-Xylene	91	32.02	106-42-3	○	—
6	o-Xylene	91	33.7	95-47-6	○	—
7	Isopropylbenzene	105	36.0	98-82-8	□	W
8	n-Propylbenzene	91	38.1	103-65-1	□	W
9	1,2,4-Trimethylbenzene	105	40.6	95-63-6	○	—
10	1,3,5-Trimethylbenzene	105	38.9	108-67-8	○	—
11	1,2,3-Trimethylbenzene	105	42.7	526-73-8	□	W
12	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	119	48.5	95-93-2	□	W
13	1-Methyl-3-propylbenzene	134	44.3	1074-43-7	□	C
14	n-Butylbenzene	91	44.7	104-51-6	□	W
15	1,3-Diisopropylbenzene	119	50.3	99-62-7	□	C
16	1,4-Diisopropylbenzene	119	51.4	100-18-5	□	C
17	Ethyltoluene	102	32.2	536-74-3	□	W
18	p-Methylstyrene	117	40.9	622-97-9	□	W
19	α-Methylstyrene	118	39.7	98-83-9	□	W
20	2-Ethyltoluene	105	39.8	611-14-3	□	W
21	Styrene	104	33.4	100-42-5	○	—
22	Naphthalene	128	52.7	91-20-3	□	W
23	4-Phenylcyclohexene	104	60.6	4984-18-5	□	C
Aliphatic Hydrocarbons						
24	n-Hexane	57	11.7	110-54-3	△	W
25	2-Methylpentane	71	9.8	107-83-5	△	W
26	3-Methylpentane	57	10.7	96-14-0	△	W
27	n-Heptane	57	19.3	142-82-5	△	W
28	n-Octane	57	27.2	111-65-9	□	W
29	n-Nonane	43	34.5	111-84-2	□	W
30	2-Methyloctane	84	32.1	3221-61-2	□	T
31	3-Methyloctane	57	32.6	2216-33-3	□	T
32	2-Methylnonane	57	38.9	871-83-0	□	C
33	3,5-Dimethyloctane	57	36.3/36.5	15869-93-9	□	T
34	n-Decane	71	41.2	124-18-5	□	W
35	n-Undecane	43	47.2	1120-21-4	□	W
36	n-Dodecane	57	52.9	112-40-3	□	W
37	n-Tridecane	57	58.1	629-50-5	□	W
38	n-Tetradecane	57	63	629-59-4	□	W
39	n-Pentadecane	57	68.1	629-62-9	□	W
40	n-Hexadecane	57	74.6	544-76-3	□	W
41	2-Methylhexane	43	16.7	591-76-4	△	W
42	3-Methylhexane	43	17.4	589-34-4	△	W
43	1-Octene	55	26.3	111-66-0	□	W
44	1-Decene	56	40.5	872-05-9	□	W
45	2,4-Dimethylpentane	57	13.9	108-08-7	△	W
46	2,2,4-Trimethylpentane	57	18.5	540-84-1	△	W
Cycloalkanes						
47	Methylcyclopentane	56	13.8	96-37-7	△	T
48	Cyclohexane	56	16.4	110-82-7	△	W
49	1,4-Dimethylcyclohexane (C&T)	55	25.9/27.9	589-90-2	□	C
50	cis-1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexane	97	40.3	6069-98-3	□	T
51	trans-1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexane	97	41.3	1678-82-6	□	T
52	Methylcyclohexane	83	21.3	108-87-2	△	W
Terpenes						
53	β-Carane	93	42.3	13466-78-9	□	T
54	α-Pinene	93	37.4	80-56-8	□	W
55	(+/-)-Camphene	93	38.3/38.5	79-92-5	□	W
56	β-Pinene	93	40.3	181172-87-3	□	W
57	Longifolene	161	85.7	475-20-7	□	F
58	α-Cedrene	119	65.9	469-61-4	□	F
59	Limonene	68	43.3	138-86-3	□	W
60	Camphor	95	50.1	78-22-2	□	W
61	Menthol	81	51.72	89-78-1	□	W
Alcohols						
62	Ethanol	45	5.5	64-17-5	△	W
63	1-Propanol	42	8.8	71-23-8	△	W
64	2-Propanol	45	6.5	67-63-0	△	W
65	2-Methyl-2-propanol	59	7.4	75-85-0	△	W
66	2-Methyl-1-propanol	43	13.1	78-83-1	△	W
67	1-Butanol	56	15.7	71-36-3	△	W
68	1-Pentanol	55	23.8	71-41-0	□	W
69	1-Hexanol	56	31.5	111-27-3	□	W
70	Cyclohexanol	82	32.8	108-93-0	□	W
71	1-Octanol	56	44.87	111-87-5	□	W
72	2-Ethyl-1-hexanol	57	42.4	104-76-7	□	W
73	Phenol	94	39.3	108-95-2	□	W
74	Texanol	56	61.84	25265-77-4	□	A
75	BHT	205	69.1	128-37-0	□	W
76	Cresol (o-m-p)	108	44.0/45.2	1319-77-3	□	W

No.	Reagent	Quantity Ion	RT(min)	CAS No.	Mixing condition	Reagent Maker
Glycol/Glycolethers						
77	Propylene glycol	45	21.26	57-55-6	□	W
78	2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	45	40.1	111-90-0	□	W
79	Dimethoxymethane	45	7.28	109-87-5	□	W
80	Dimethoxyethane	45	14.8	110-71-4	△	W
81	2-Methoxyethanol	45	13.2	109-86-4	□	W
82	2-Ethoxyethanol	59	19.2	110-80-5	□	W
83	2-Butoxyethanol	57	34.1	111-76-2	□	W
84	1-Methoxy-2-propanol	45	16.4	107-98-2	△	W
85	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	45	51.4	112-34-5	□	W
Ketones						
86	Acetone	43	6.2	67-64-1	△	W
87	3-Methyl-2-butanone	43	14.9	563-80-4	△	W
88	Methyl ethyl ketone	72	10.4	78-93-3	△	W
89	Methyl isobutyl ketone	43	21.3	108-10-1	△	W
90	Acetophenone	120	44.5	98-86-2	□	W
Halocarbons						
91	Dichloromethane	49	7.6	75-09-2	○	—
92	Carbon tetrachloride	117	16.0	56-23-5	○	—
93	1,2-Dichloroethane	62	13.9	107-06-2	○	—
94	Trichloroethene	95	18.6	79-01-6	○	—
95	Tetrachloroethene	166	27.7	127-18-4	○	—
96	1,1,1-Trichloroethane	97	14.5	71-55-6	○	—
97	1,4-Dichlorobenzene	146	41.7	106-46-7	○	—
98	1,2-Dichloropropane	63	17.9	78-87-5	○	—
99	Chlorodibromomethane	129	25.7	124-48-1	△	T
100	Chloroform	83	12.2	67-66-3	○	—
101	Chlorobenzene	112	30.1	108-90-7	○	—
102	1,2,4-Trichlorobenzene	180	52.0	120-82-1	○	—
103	1,3,5-Trichlorobenzene	182	52.1	108-70-3	□	W
104	Hexachlorocyclopentadiene	237	61.2	77-47-4	□	W
105	1,1,2,2-Tetrachloroethane	83	33.94	79-34-5	○	—
106	1,1,1,2-Tetrafluoroethane(134a)	69	3.83	811-97-2	○	—
107	Chloromethane	52	4.37	74-87-3	○	—
108	Vinyl chloride	62	4.64	1975/1/4	○	—
109	Bromomethane	94	5.18	74-83-9	○	—
Esters						
110	Vinyl acetate	43	9.83	108-05-4	△	W
111	Methyl acetate	43	7.5	79-20-9	△	W
112	Butylformate	56	20.2	592-84-7	△	W
113	Isobutylacetate	43	24.1	110-19-0	△	W
114	Ethylacetate	61	11.9	141-78-6	△	W
115	Propylacetate	61	19.4	109-60-4	△	W
116	Butylacetate	56	27.1	123-86-4	□	W
117	Isopropylacetate	87	15.5	108-21-4	△	W
118	2-Methoxyethylacetate	45	28.3	110-49-6	□	W
119	2-Ethoxyethylacetate	43	33.3	111-15-9	□	W
120	2-Ethylhexylacetate	43	49.4	103-09-3	□	W
121	Linoleate	93	55.3	115-95-7	□	W
122	Methacrylic acid methyl ester	69	19.3	80-62-6	△	W
123	TXIB	71	74.3	6846-50-0	□	W
Others						
124	Methyl-t-butylether	73	9.6	1634-04-4	△	W
125	1,4-Dioxane	88	16.7	123-91-1	△	W
126	Caprolactam	113	54.82	105-60-2	□	W
127	Indene	116	44.1	95-13-6	□	W
128	2-Pentylfuran	82	40.2	3777-69-3	□	L
129	THF	72	13.1	109-99-9	△	W
130	Isophorone	82	48.1	78-59-1	□	W
131	Carbon disulfide	76	8.18	75-15-0	△	W
132	Acrylonitrile	53	6.84	107-13-1	○	—

Reagent Maker
 A=Aldrich C=ChemSamp F=Fluka L=Lancaster
 T=Tokyo Kasei W=Wako Pure Chemical

Mixing condition
 ○ : Gas Cylinder △ : Sampling Vacuum Bottle
 □ : Standard Solution

表 2 分析条件

Thermal desorption	
Desorption temp	300°C
Desorption flow	20ml/min
Desorption time	20min
Cold trap temp	-10°C
Cold trap desorp. temp.	300°C
Cold trap desorp. temp.	2min
Cold trap outlet split rate	1:19
GC/MS	
Column	CP-SIL 5CB LOW BLEED/MS 0.25mm × 60m df:1.00um
Oven	40°C(10min)→(3°C/min)→200°C(15min)→(10°C/min)→280°C
Carrier gas	helium(99.9995%)
Carrier gas flow	1ml/min
Mass range	35~240m/z

表3 三種の捕集剤による測定結果の平均値、中央値、最小値、最大値

Category	4bed tube						2bed tube						Tenax tube					
	n	MIN	MAX	Average	Median	Geometric Average	n	MIN	MAX	Average	Median	Geometric Average	n	MIN	MAX	Average	Median	Geometric Average
Aromatic Hydrocarbons	14	53	278	124	100	108	14	43	246	111	90	96	12	42	278	131	108	112
Aliphatic Hydrocarbons	14	40	333	190	215	154	14	27	299	151	155	119	12	19	297	124	123	103
Cycloalkanes	14	2.6	163	74	85	44	14	2.2	148	62	64	37	12	7.1	78	43	44	35
Terpenes	14	10	96	36	14	24	14	6.1	100	33	13	20	12	4.9	93	28	14	19
Alcohols-EtOH	14	17	121	71	74	61	14	10	108	48	39	38	12	15	72	38	35	33
Glycolethers	14	0.4	93	18	8.1	7.2	14	0.7	164	27	3.5	5.8	12	8.1	46	19	15	17
Ketones	14	12	234	133	149	99	14	10	225	103	97	75	12	7.6	94	57	60	48
Halocarbons	14	18	563	225	175	130	14	15	663	215	152	120	12	12	253	111	90	79
Esters	14	6.0	670	139	62	63	14	5.3	314	69	39	41	12	5.3	266	64	34	37
Others	13	0.1	103	46	40	22	14	0.4	118	34	27	13	12	0.2	69	29	25	18
TVOC	14	321	4285	1850	1758	1611	14	204	2310	1333	1239	1161	12	137	1439	649	570	540
TVOC-EtOH	14	243	2510	1057	1069	829	14	169	2039	852	693	662	12	136	1432	643	565	534

unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

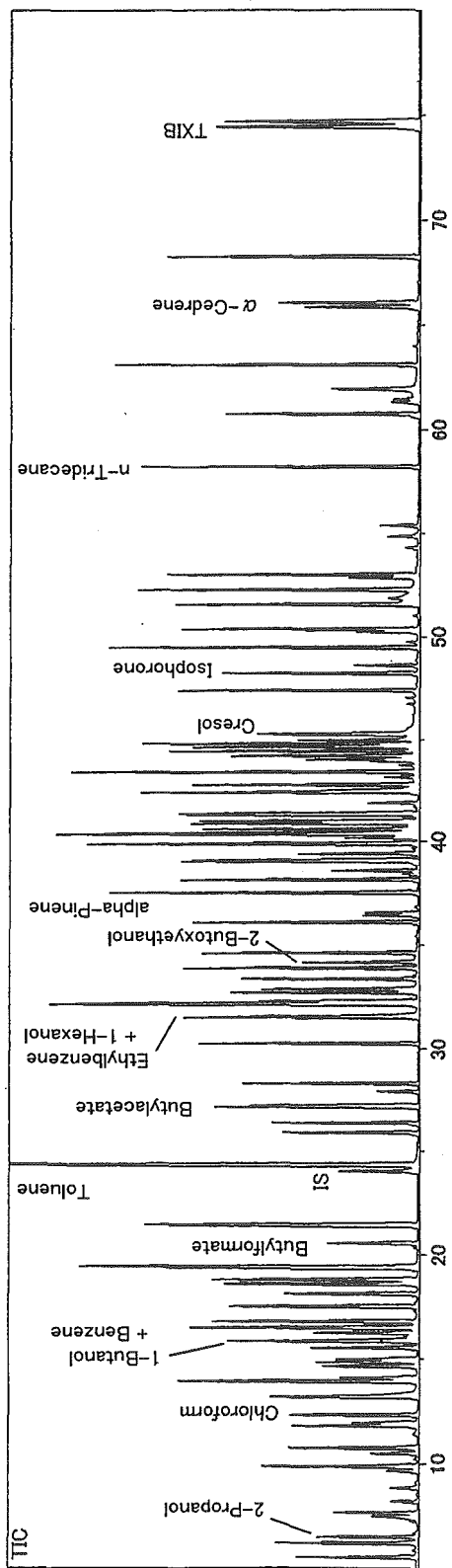


図1 加熱脱離法による揮発性化学物質のGC/MSクロマトグラム

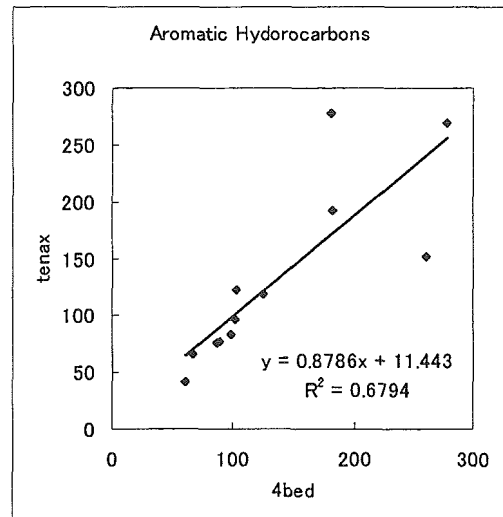
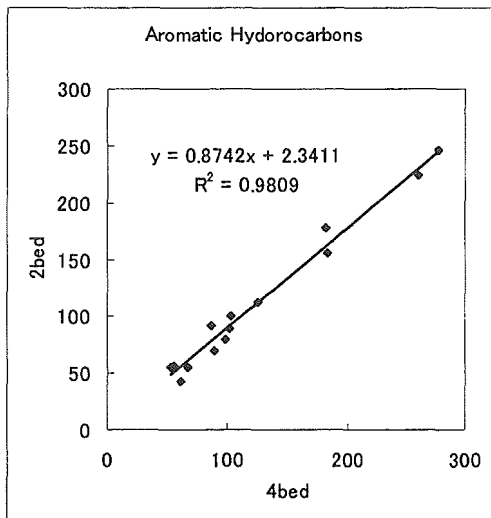


図2 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤による芳香族炭化水素類の合計値の相関性

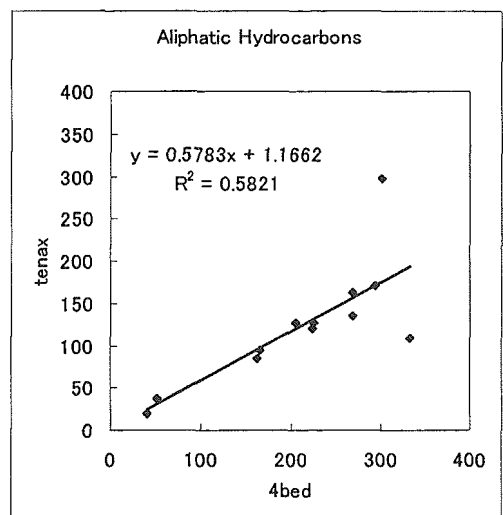
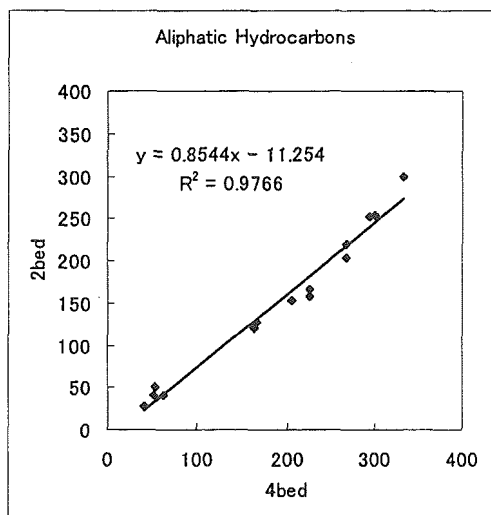


図3 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤による脂肪族炭化水素類の合計値の相関性

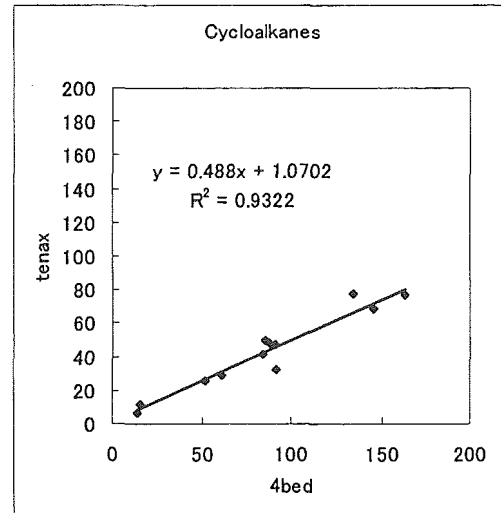
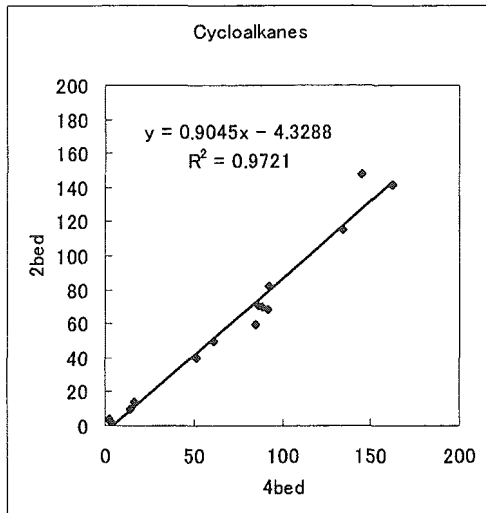


図4 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるシクロアルカン類の合計値の相関性

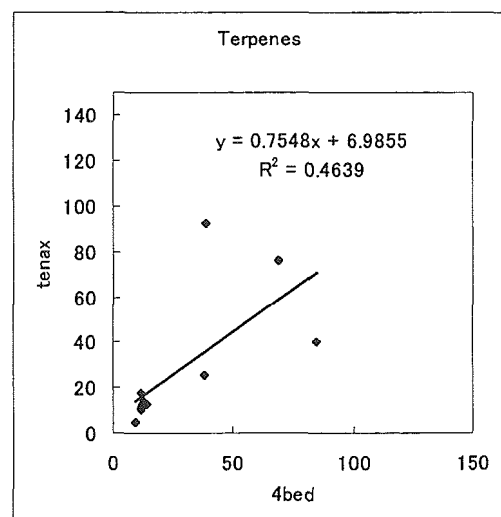
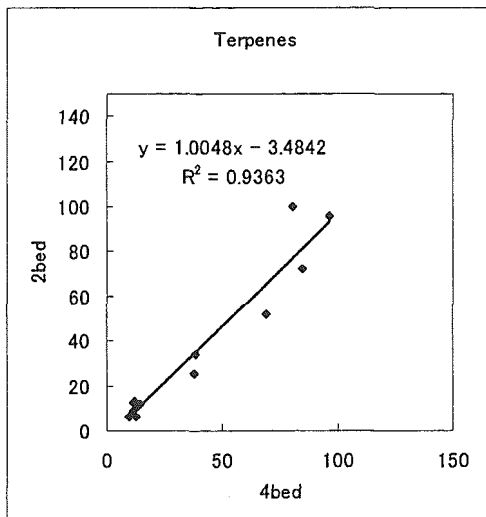


図5 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるテルペン類の合計値の相関性

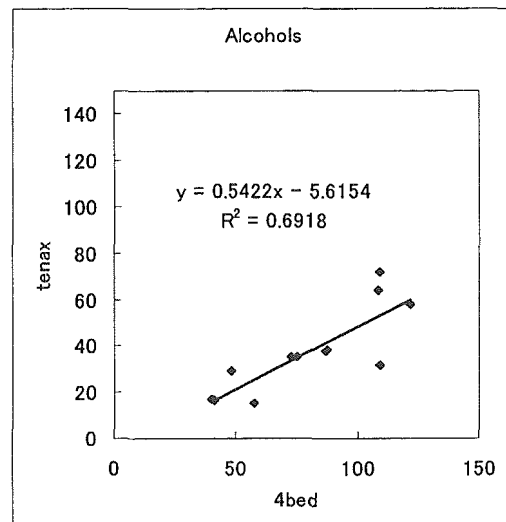
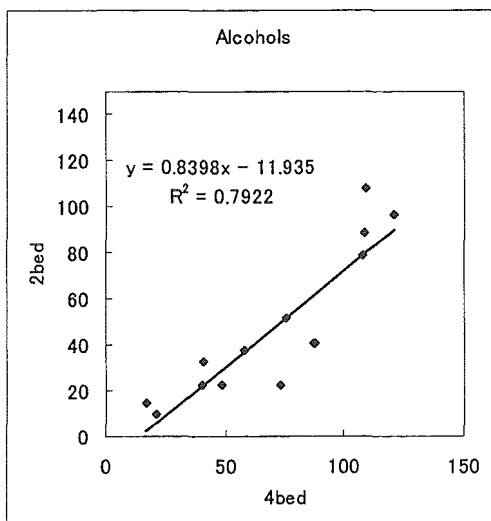


図6 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるアルコール類の合計値の相関性

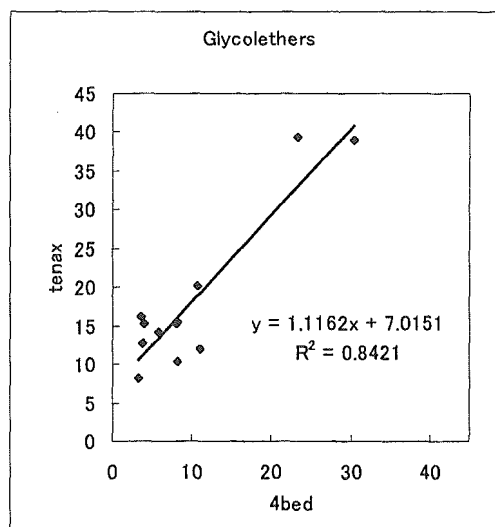
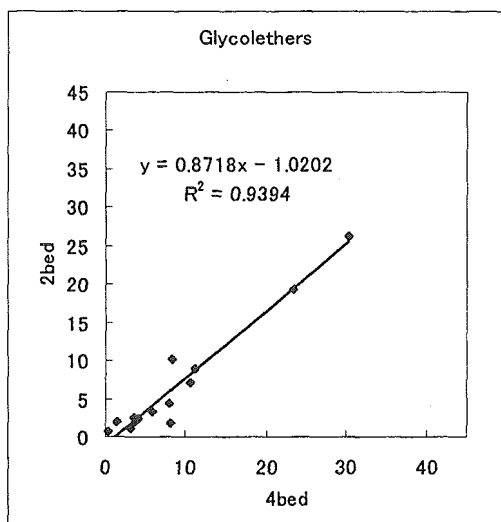


図7 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるグリコール/グリコールエステル類の合計値の相関性

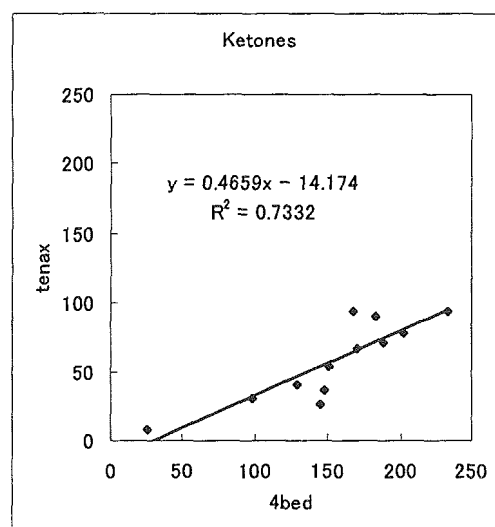
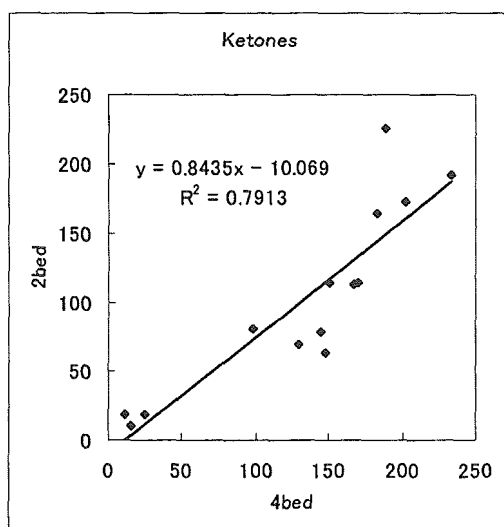


図8 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるケトン類の合計値の相関性

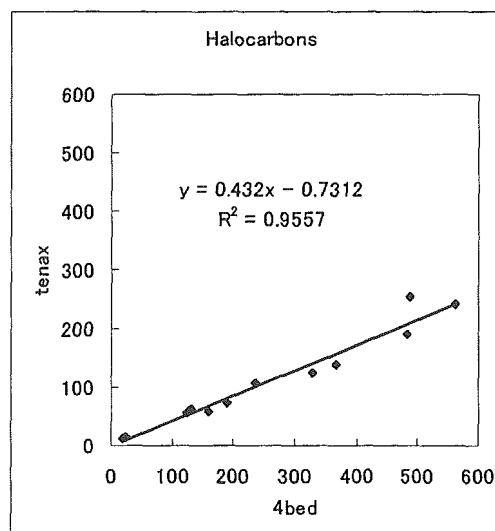
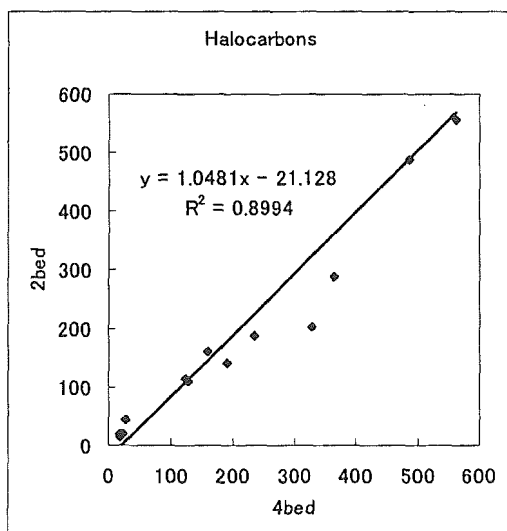


図9 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるハロカーボン類の合計値の相関性

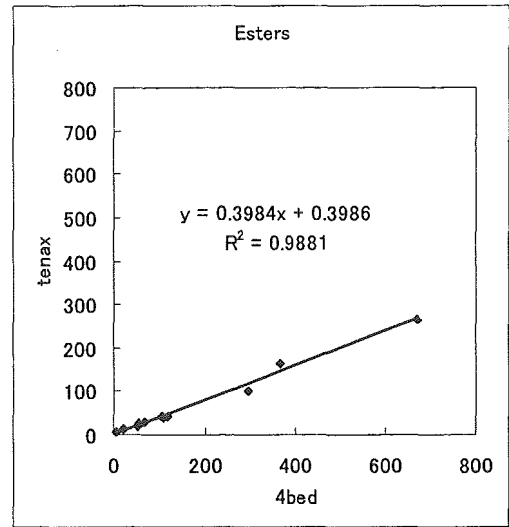
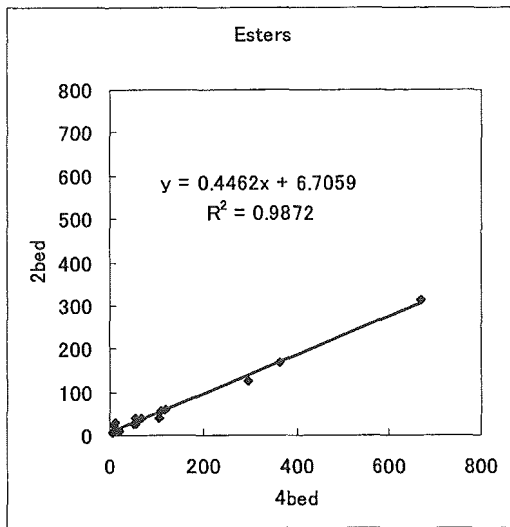


図10 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤によるエステル類の合計値の相関性

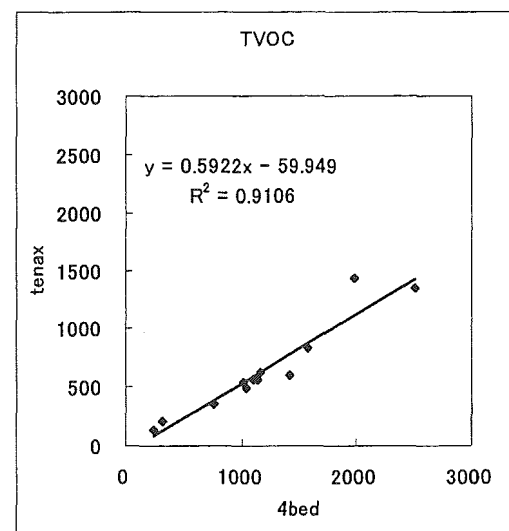
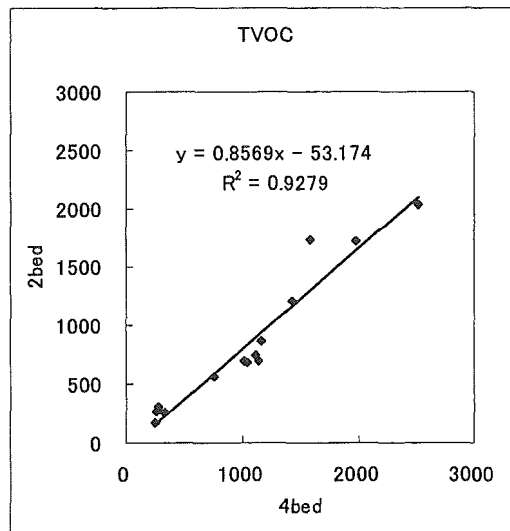


図3 4bed、2bed および Tenax TA 捕集剤による TVOC の合計値の相関性

表4 室内空气中化学物質の平均値、最小値、最大値

Aromatic Hydrocarbons	Average	MIN	MAX
Benzene	1.3	2.0	4.4
Toluene	13	0.04	28
Ethylbenzene	4.7	0.03	10
m,p-Xylene	8.9	1.7	28
o-Xylene	4.1	0.55	13
Isopropylbenzene	0.61	0.24	2.8
n-Propylbenzene	1.5	0.07	7.6
1,2,4-Trimethylbenzene	7.0	0.12	33
1,3,5-Trimethylbenzene	1.7	0.09	7.7
1,2,3-Trimethylbenzene	3.5	0.24	15
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	5.0	0.27	42
1-Methyl-3-propylbenzene	1.6	0.31	9.6
n-Butylbenzene	1.1	0.41	6.3
1,3-Diisopropylbenzene	0.93	1.9	8.4
1,4-Diisopropylbenzene	2.7	1.2	22
Ethynylbenzene	ND	ND	ND
p-Methylstyrene	ND	ND	ND
α-Methylstyrene	0.13	0.36	0.67
2-Ethyltoluene	3.2	0.20	16
Styrene	0.94	0.38	2.1
Naphthalene	3.3	0.10	21
4-Phenylcyclohexene	0.11	0.24	0.99
Total	65	0.14	229
Aliphatic Hydrocarbons			
n-Hexane	5.1	0.39	37
2-Methylpentane	1.8	0.49	4.8
3-Methylpentane	1.4	0.29	3.1
n-Heptane	3.6	0.88	14
n-Octane	8.3	0.59	42
n-Nonane	24	0.45	138
2-Methyloctane	5.7	1.1	25
3-Methyloctane	4.0	0.47	21
2-Methylnonane	3.1	0.37	16
3,5-Dimethyloctane	0.99	0.16	5.2
n-Decane	22	0.21	112
n-Undecane	24	0.78	173
n-Dodecane	19	0.09	140
n-Tridecane	13	0.17	86
n-Tetradecane	15	0.06	52
n-Pentadecane	6.5	0.71	20
n-Hexadecane	1.5	0.27	3.4
2-Methylhexane	1.0	0.21	3.5
3-Methylhexane	1.7	0.24	6.0
1-Octene	ND	ND	ND
1-Decene	0.76	4.3	6.2
2,4-Dimethylpentane	0.14	0.21	0.32
2,2,4-Trimethylpentane	0.31	0.03	0.94
Total	164	1.4	729
Cycloalkanes			
Methylcyclopentane	0.68	0.33	1.5
Cyclohexane	1.4	0.77	2.8
1,4-Dimethylcyclohexane (C&T)	4.6	0.65	10
cis-1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexane	ND	ND	ND
trans-1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexane	ND	ND	ND
Methylcyclohexane	2.0	0.58	7.4
Total	7.1	0.58	22
Terpenes			
3-Carene	3.4	1.3	16
alpha-Pinene	23	0.34	129
(+/-)-Camphene	5.3	0.04	33
beta-Pinene	1.3	0.24	6
Longifolene	1.6	2.7	11
α-Cedrene	0.30	0.78	1.3
Limonene	17	0.89	49
Total	51	ND	205
Alcohols			
1-Propanol	0.99	0.71	7.5
2-Propanol	6.6	1.7	34
2-Methyl-2-propanol	0.52	0.34	3.5
2-Methyl-1-propanol	0.13	0.73	1.1
1-Butanol	1.1	0.35	4
1-Pentanol	ND	ND	ND
1-Hexanol	ND	ND	ND
Cyclohexanol	ND	ND	ND
1-Octanol	ND	ND	ND
2-Ethyl-1-hexanol	2.4	16.7	17.3
Phenol	0.81	0.10	2.6
Texanol	11	20	28
2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	56	ND	77.8
Total	79	5.0	810
Glycols/Glycoethers	Average	MIN	MAX
Propylene glycol	ND	ND	ND
Dimethoxymethane	ND	ND	ND
Dimethoxyethane	ND	ND	ND
2-Methoxyethanol	ND	ND	ND
2-Ethoxyethanol	ND	ND	ND
2-Butoxyethanol	2.9	9.8	10
1-Methoxy-2-propanol	0.40	2.8	2.9
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	ND	ND	ND
Total	3.3	ND	13
Ketones			
Acetone	23	2.0	81
3-Methyl-2-butanone	ND	ND	ND
Methyl ethyl ketone	0.48	0.85	1.6
Methyl isobutyl ketone	0.71	0.35	1.6
Acetophenone	0.05	0.67	0.7
Total	24	2.5	82
Halocarbons			
Dichloromethane	11	0.36	119
Carbon tetrachloride	0.22	0.09	0.66
1,2-Dichloroethane	0.11	0.15	0.68
Trichloroethene	1.2	3.7	5.0
Tetrachloroethene	0.58	0.08	4.3
1,1,1-Trichloroethane	0.09	0.12	0.3
1,4-Dichlorobenzene	3.7	0.16	16
1,2-Dichloropropane	0.05	0.14	0.21
Chlorodibromomethane	0.04	0.27	0.30
Chloroform	2.4	0.25	2.6
Total	19	0.66	120
Esters			
Vinylacetate	ND	ND	ND
Butylformate	0.38	ND	5.3
Isobutylacetate	0.56	0.03	1.4
Ethylacetate	4.8	1.8	16
Propylacetate	0.06	0.22	0.35
Butylacetate	1.9	1.1	1.7
Isopropylacetate	ND	ND	ND
2-Methoxyethylacetate	ND	ND	ND
2-Ethoxyethylacetate	ND	ND	ND
2-Ethylhexylacetate	0.08	ND	1.1
Linaloolacetate	ND	ND	ND
Methacrylic acid methyl ester	0.11	0.19	0.52
TXIB	0.81	0.13	10
Total	8.7	ND	27
Other			
Methyl-t-butylether	ND	ND	ND
1,4-Dioxane	0.05	0.07	0.32
Caprolactam	ND	ND	ND
Indene	ND	ND	ND
2-Pentylfuran	0.06	0.20	0.35
THF	0.02	0.11	0.19
Total	0.13	ND	0.7
Original			
Menthol	1.6	11.1	11.4
Camphor	24	0.37	306
Ethanol	2960	95	13027
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	ND	ND	ND
Methyl acetate	10	0.13	84
Total	2995	96	13028
WHO only			
1,1,1,2-Tetrafluoroethane(134a)	0.15	0.18	0.9
Chloromethane	0.51	0.23	4.4
Vinylchloride	ND	ND	ND
Bromomethane	ND	ND	ND
Acrylonitrile	0.07	0.21	0.30
Carbon disulfide	0.01	ND	0.20
Chlorobenzene	0.25	0.11	0.89
Cresol	ND	ND	ND
Isophorone	0.22	0.05	1.4
1,2,4-Trichlorobenzene	0.03	ND	0.38
1,3,5-Trichlorobenzene	1.5	0.06	7.7
1,1,2,2-Tetrachloroethane	ND	ND	ND
Hexachlorocyclopentadiene	5.8	ND	92
Total	8.6	ND	88
TVOC			
ISO Compounds	422	78	1988
All Compounds	3425	256	13313
All Compounds-EtOH	465	94	2036

unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ii) 室内空气中揮発性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の検討

(2) 溶媒抽出法（連結捕集）と加熱脱離法の捕集効率の検討

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 青柳 象平 千葉大学 工学部
嵐谷 奎一 産業医科大学 産業保健部
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
皆川 直人 グリーンプール株式会社
長宗 寧 グリーンプール株式会社
牧原 大 グリーンプール株式会社

研究要旨

(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气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。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率

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气中化学物質の捕集効率を比較した。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。

A. はじめに

現在の分析技術では、空気中からの微量化学物質をそのまま測定することはできない。空気中化学物質を分析するには、微量の化学物質を濃縮する必要があること、これに続いて高感度の分析機器による分析とを組み合わせる必要がある。したがって、第1段階として室内空气中定量できる化学物質を定義すること、第2段階として空気中からの微量化学物質の濃縮こと、第3段階として多成分のマトリックスからそれぞれの化学物質を定量できるクロマトグラフ機器が必要となり、幾つかの測定方法について基礎的情報を整理しておかなければならない。室内空气中化学物質を測定するには、分析機器、室内空气中化学物質を濃縮する操作と分析操作には現在3つの方法が報告されている。ここでは、室内空气中化学物質の測定方法として、室内空气中化学物質の設定と濃縮・測定手法として主にポンプ/カラム濃縮捕集/溶媒抽出/ガスクロマトグラフ法(以下、溶媒抽出法)とポンプ/カラム濃縮捕集/加熱脱離/ガスクロマトグラフ法(以下、加熱脱理法)について検討することとした。

第1の方法としては、室内空气中化学物質を効率的に測定するために開発され、多くはヨーロッパで広く利用されている加熱脱離法が挙げられる。しかしながら、室内空気に関心がもたれてきたのは最近のことであり、加熱脱離法は一部の分野での利用に限られ、しかもその操作には極めて専門性が求められる。一方、我が国では、水道水、環境水あるいは食品の分野で広く用いられている溶媒抽出方法の利用が国および地方公共団体では広く用いられている。また、環境省では、有害大気汚染化学物質のモニタリングにキャニスター法も広く利用されている。このような状況にも関わらず、これら3種の方法の特性については、国内はもちろんのこと国際的にも評価が行われていない。また、室内空气中で対象とする化学物質の範囲についても対象とするべき化合物は示されているものの、その測定方法が明確でなく、個別測定ある

いはグループ毎の測定は可能であっても、より現実的な一斉分析法についての検討はなされていない。

一方、現在実施されている室内空气中化学物質の測定手法には、加熱脱離法が広く利用されている一つとなっているが、国民の健康に関連した社会体制では衛生関連分析機関がその役割を担っている。しかしながら、衛生関連分析機関では、加熱脱離装置を設置している機関はほとんど無く、これら機関でも分析できる手法の開発が求められている。このことから、溶媒抽出法の開発が不可欠である。

一方、溶媒抽出/GC/MS法における捕集剤には加熱脱離法における捕集剤であるTenax TAあるいはAir Toxic 17を用いることは、溶媒を利用することから使用できない。そのため、第1に、捕集剤による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室内空气中化学物質の一連の研究におけるアルデヒド類および有機酸類を除く132化学物質について全国の居住環境での実態調査によって溶媒抽出法と加熱脱離法との比較検討を実施した。その結果、加熱脱離法と溶媒抽出法においては、大部分の化学物質では両方法に高い相関性がみられ、室内空气中化学物質の測定方法として利用できる可能性が示唆された。しかしながら、いくつかの化学物質では、加熱脱離法に比べて溶媒抽出法で極端にその測定値が低いことが示された。対象化学物質の捕集効率が低いことは化学物質の総体であるTVOCの評価には大きな支障が生じることが予想された。そこで、第2として、室内空气中の化学物質の捕集剤の違いによる捕集効率を明らかにすることによって、正確な化学物質の評価技術を確立することを目指した。

これらのことから、室内空气中の化学物質を一度の空気採取でより広い化学物質の測定の可能性のある方法の開発とそれらの手法の整合性についての検討として、溶媒抽出法と加熱脱離法とにつ

いて122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。

B. 実験方法

1. 空気の採取

1. 1. 採取場所

空気試料の採取は、全国衛生研究所の協力を得て、各衛生研究所所在都市におけるボランティア家屋について室内では居間及び寝室2カ所ならびに室外1カ所について2試料ずつを採取した。試料採取に際しては、溶媒抽出法と加熱脱離法における吸着剤を室内の同位置に設置した。

ORBO91L+ORBO101連結捕集管を密栓したまま状態で試料採取と同様に持ち運んだ。

1. 2. 採取方法

サンプリングは厚生労働省室内ガイドラインに

準拠して実施した。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。採取は、吸引前に両端を切り、空気を吸引する向きに従って溶媒抽出法では流量0.1L/minで、加熱脱離法では0.01L/minで24時間吸引した。

2. 溶媒抽出法

溶媒抽出法における吸着剤は、表1に示すように平成13年度はORBO91L単独捕集管のみで、平成14年度はORBO91L単独捕集管のみと、テルペン類の吸着効率を高めたORBO91L+ORBO101の2段階捕集の2種類の捕集試験を実施した。捕集管の利用は平成13年度の単独と平成14年度の単独と連結捕集にORBO91L+ORBO101を用いた以外すべての試薬および操作はI-1と同様に行った。

表1 溶媒抽出法と加熱脱離法に使用した捕集剤

	平成13年度	平成14年度	平成14年度
加熱	Air Toxics	Air Toxics	Air Toxics
溶媒	ORBO91L単独捕集管	ORBO91L単独捕集管	ORBO91L+ORBO101連結捕集管

3. 加熱脱離法

加熱脱離法における各種捕集剤の検討には、表2のように使用頻度の高い2種類の捕集剤であるAir Toxics 17（2種類の捕集剤を充填(以下、2bed)）について比較検討を行った。

表2 各測定法での捕集剤

	平成15年度
加熱脱離	Air Toxics
溶媒抽出	ORBO91L+ORBO101(2bed)

4. 全国調査実施要領

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実施した。

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。

D. 結果および考察

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と

連結捕集の捕集効率

1) 同一室内空気における各化学物質の捕集剤の違いによる測定結果の比較

室内空気中の化学物質の捕集効率は捕集剤の違いによって大きく異なることが予想された。平成13年度以前に実施した加熱脱離法と溶媒抽出法において測定値が異なる化学物質が多く

みられ、その原因の一つに捕集剤の違いに由来する可能性が示唆され、特に ORBO91L では α -Pinene の捕集効率が悪いことがみられた。このことから、平成 14 年度においては α -Pinene をはじめとするテルペン類の捕集効率の改善を目的として、ORBO101 による捕集効率の上昇の試験として、ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管の違いによる 121 化学物質のそれぞれの測定データの差異を検討した。まず、122 化学物質のそれぞれについて、相関性を統計的に評価するためヒストグラムを描かせ正規分布か否かについて解析した。その結果、測定結果をそのまま統計処理を行った場合、ほとんどの化学物質において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) 単独捕集と連結捕集における各化学物質の測定値の差異

上記のように、両捕集剤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、分散 (F 検定) 及び二者間の差 (t 検定) の検討を ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集における各化学物質の測定値の違いについて行った。その結果、室内での検出率が比較的高い化学物質では対数変換値よる t 検定や F 検定において正規性の信頼性が高いことがみられた。また、t 検定では 1% の有意水準では 9 化学物質、10% の有意水準では 24 化学物質が、ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管との測定値に差を有することが認められた。さらに、検出率の低かった化学物質においては統計的な差を有する結果が得られた。

一方、平成 13 年度の研究において捕集効率が低かった化学物質である 3-Carene、 α -Pinene、Camphene、 β -Pinene、Longifolene、Camphor、Menthol 等の他、Phenol、2-Ethyl-1-hexanol、Carbon tetrachloride、Linalolacetate 等および室内では確認されなかった化学物質等では有意差が認められなかった。

3) 単独捕集と連結捕集の相関性

ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+

ORBO101 連結捕集管の違いによる各化学物質値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を作成し、これらを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、正規性、分散における高い有意性および t 検定で差を認めなかった化学物質では、極めて高い相関性を示すことが認められた。また、ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管におけるそれぞれの化学物質の回帰直線は、 $Y=X$ から外れる化学物質は 1-Decene、1,4-Dimethylcyclohexane、cis-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane、trans-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane、 α -Cedrene、2-Methyl-2-propanol、2-Methyl-1-propanol、1-Hexanol、2-Ethyl-1-hexanol など 18 化学物質であり、その他の化学物質は $Y=X$ に近い回帰直線が得られることから、大部分の化学物質は両方法との差がないことを証明された。

4) 相関式に問題がある化学物質

① テルペン類

ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管による各化学物質の測定値に関する同等性の検討の結果を相関式と相関関係でみると 3-Carene、 α -Pinene、Camphene、 β -Pinene では、同等性が認められないことが観察された。相関式でも、それぞれ $y=0.088x$ 、 $y=0.008x$ 、 $y=0.02x$ 、 $y=0.032x$ 、 R^2 が 0.345、0.062、0.096、0.053 と ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管とはまったく相関性は見られず、ORBO91L 単独捕集管では高濃度では破過しているか、捕集されていないか又は分解していることを示す顕著な結果であった。また、Longifolene、 α -Cedrene、Camphor、Menthol は相関式では、 $y=0.306x$ 、 $y=0.239x$ 、 $y=0.398x$ 、 R^2 では 0.285、0.647、0.398、0.582 の値であった。これら化学物質類の散布図では低濃度領域では分布の上限はほぼ一線上に、しかもその傾きはほぼ $y=x$ の線上に分布しているが、濃度が高くなるに従ってランダムな分布を示し、 $y=x$ の傾きの線よりも下方のみとなり上方には分布していないことが認められた。このことはテルペン類の捕集効率が ORBO91L+ORBO101 連結捕集管では同一室内空気での捕集効率が高いことが反映されたが、

ORBO91L 単独捕集管の場合は、低濃度においては良好な吸着率で捕集されるものの、高濃度域に従って、化学物質が破過を起こして吸着率が悪化し、空気の湿・温度条件等も加わって、不安定な解析し難い傾向になることが認められた。

② その他の化合物

cis-、trans-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane、2-Methyl-1-propanol、1-Hexanol、2-Ethyl-1-hexanol、Phenol、Texanol、2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol、Methyl-*t*-butylether、Propylene glycol、1,4-Diisopropylbenzene、2-Methoxyethanol、2-Ethoxyethanol、2-Butoxyethanol、3-Methyl-2-butanone 等のアルコール類やグリコール類では相関式が $Y=0.2x \sim Y=0.5x$ で、捕集剤の影響が明らかに認められた。

(2) 溶媒抽出法と加熱脱離法における捕集効率

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結果の比較

溶媒抽出法と加熱脱離法における各化学物質の測定結果を溶媒抽出(OLBO91L)/加熱脱理法、溶媒抽出(OLBO91L+101)/加熱脱理法の比で表して比較した。各化学物質についてそれぞれの測定方法における平均値、中央値、幾何平均値について加熱脱離法に対する溶媒抽出法の比率を比較すると比較対象となる化学物質は平成 14 年度における連結捕集と比較すると 60 物質、検出事例が低く対象としなかった化学物質は 60 物質であった。

これら 60 種の物質について、溶媒抽出法と加熱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 OLBO 91L+101 連結捕集法と加熱脱離法とでは 50 物質程度が 0.5 ~ 2.0 の割合の範囲であった。

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 2 倍以上の差を示した化学物質はいくつかの特徴的な違いがみられた。連結捕集/加熱脱離では、2-Methylhexane、Texanol および TXIB の 3 物質のみであった。その他の 12 物質では溶媒抽出のデータが高い結果であったが、評価できなかった。単独捕集/加熱脱離法の平均値での比較では、一定した値は示されなかった。また、中央値ではこれら 15 物質の大部分で 0 の不検出を示し、家屋の半

数以上が定量下限値以下の低濃度しか存在していなかったことを示した。

一方、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、Styrene、*n*-Hexane、*n*-Octane、3,5-Dimethyloctane、Cyclohexane、1-Butanol、Methylacetate の 8 物質のみであった。また、溶媒抽出法でデータが半分以上欠落していた物質は 14 であった。これらの化学物質のうち中央値が 0 に近い値を示したものは、芳香族炭化水素および脂肪族炭化水素を除くアルコール類、グリコール類およびエステル類であった。

また、3-Carene、 α -Pinene、Camphene、 β -Pinene、Longifolene、Campor など Caryophyllene、Limonene、Menthol を除くテルペン類では、平均値、中央値、幾何平均値は、昨年度に比較して本年度は、加熱脱離法と溶媒抽出法とではほぼ近似した値を示した。このことは、平成 13 度の調査で明らかになった加熱脱離法に比べて ORBO91L 単独捕集管のみの溶媒抽出法におけるテルペン類の値が極端に低い値であったことを解決するために、ORBO91L と ORBO101 を連結させる方法によってテルペン類の捕集効率を上昇させたことに改善していることが認められた。

2) 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

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 63 化学物質並びに全 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、63 及び 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、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 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、対数変換によるヒストグラムの正規性と分散性、測定値の差について検討した結果、室内空気中の存在量あるいは検出率が高い約 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た。

一方、検出率の低かった化学物質においては、正規性や分散性あるいは差の検定で溶媒抽出法と加熱脱離法での測定値に差がみられた。また、平均値や中央値等で両方法との間に差がみられた化学物質群でも、溶媒と重なる n-Hexane 等の化学物質群、テルペン類およびアルコール類で正規性や分散性は認められるものの、溶媒抽出法と加熱脱離法との差の検定では明確な差が統計的に観察された。

3) 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 OLBO91L+101 連結捕集管の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、連結捕集管による溶媒抽出法と加熱脱離法とを対数値で比較すると連結捕集／加熱脱離法では、極めて高い相関性を示すことが認められた。また、単回帰直線の傾き $y = 0.8x$ 以下の傾き及び相関係数 R^2 が 0.6 以下の化学物質の多くは分散性が小さく、統計処理が困難なものであった。

このように、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。

4) 相関式に問題がある化学物質

溶媒抽出法及び加熱脱離法による各化学物質の測定値に関する同等性の検討の結果、アルコール類である 1-Propanol、2-Propanol、2-Methyl-2-propanol、2-Methyl-1-propanol、1-Butanol、1-Pentanol、1-Hexanol、1-Octanol、2-Ethyl-1-hexanol、Texanol、Ethanol、フェノール類である Phenol、2,6-Di-t-butyl-4-methyl-phenol、アルコールエーテル類である Propylene glycol、2-Methoxyethanol、2-Ethoxyethanol、2-Butoxyethanol、1-Methoxy-2-propanol、2-Butoxyethoxyethanol、2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol など低い同等性であった。このことは溶媒抽出法では脱水剤を捕集管の前に装着したことによると考えられた。その他、エステル類のほとんどで明確に同等性が認められないことが観察された。ただし、本方法は、大気環境での有害化学物質

の捕集・濃縮を目的として開発されたものであり、室内空气中揮発性化学物質の物理特性に合致した捕集効率であるか否かの評価はなされていないばかりか、その評価が定まっていない状況下で国際的なコンセンサスのみがなされていることを理解しておく必要がある。

E. 結論

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と

連結捕集の捕集効率

ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集の対数による測定値は、約 70 化学物質で有意な分散性 (F 検定) が確認された。有意性がみられなかった化学物質類は、テルペン類やアルコール類を除いた大部分では、室内濃度がほとんど確認されなかった化学物質であった。ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管の違いによる各化学物質値の関係について対数変換値を用いて、散布図を作成したところ、ORBO91L 単独捕集管と ORBO91L+ORBO101 連結捕集管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。有意性が認められなかった化学物質には、3-Carene、 α -Pinene、Camphene、 β -Pinene、Camphor、Menthol 等の他、Phenol、2-Ethyl-1-hexanol、Carbon tetrachloride、Linalol-acetate 等および室内では確認されなかった化学物質で、特に 3-Carene、 α -Pinene、Camphene、 β -Pinene では $Y=0.008x \sim Y=0.03x$ と ORBO91L の捕集性の悪さが起因していた。アルコール類やグリコール類で、その他 Longifolene、Camphor、Menthol、Dichloro-methane で相関式が $Y=0.2x \sim Y=0.5x$ で、捕集剤の影響が明らかに認められた。

以上のことから、ORBO91L 単独捕集管と比較した ORBO91L+ORBO101 連結捕集管では、室内空气中に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) 溶媒抽出法と加熱脱離法における捕集効率

ORBO91L+ORBO101 連結捕集・溶媒抽出法と Air Toxics 捕集・加熱脱離法による室内空气中化学物質の捕集効率の比較を行った。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

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 化学物質であり、その中で中央値が 0 に近い値を示したものは、アルコール類、グリコール類およびエステル類であった。この調査で、ORBO91L+ORBO101 連結捕集によってテルペン類の捕集効率を上昇させ、前年度の調査で課題となっていた点が改善された。平均値、中央値、

幾何平均値、90%タイル値および最大値において、加熱脱離法と連結捕集管の溶媒抽出法とではほぼ同様な値を示した。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、正規性の信頼性および相関性が高いことがみられた。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ることが両方法で得られた。

iii) TVOC測定における捕集剤と測定方法の検討

(1) 溶媒抽出法による単独捕集と連結捕集のTVOCの捕集効率

(2) 溶媒抽出法（連結捕集）と加熱脱離法によるTVOCの比較

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 青柳 象平 千葉大学 工学部
嵐谷 奎一 産業医科大学 産業保健部
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
皆川 直人 グリーンプルー株式会社
長宗 寧 グリーンプルー株式会社
牧原 大 グリーンプルー株式会社

研究要旨

(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。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

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。

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、ORBO91L単独捕集剤と改良型であるORBO91L+ORBO101連結剤によるサンプリング法によって全国調査したデータを整理して解析評価し、溶媒抽出法によるTVOCの測定方法の確立を行った。また、テルペン類の捕集効率では、ORBO91L+ORBO101連結捕集を用いた溶媒抽出法と加熱脱離法（Air Toxics 17捕集剤）との比較を行い、室内空气中化学物質の捕集効率の検討を行った。

B. 実験方法

1. 溶媒抽出法

分担研究報告 I - ii 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 I - ii の項と同様の試薬、器具、装置および操作を行った。

3. 装置

1) 溶媒抽出法：

ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）
試料注入口：スプリット/スプリットレス注入が可能なものとした。

2) 加熱脱離法：

GC/MSおよびこれと連結した加熱脱離装置

4. 空気の採取

1) 採取方法

サンプリングは厚生労働省室内ガイドラインに準拠して実施した。

溶媒抽出法は ORBO91L 単独および ORBO91L + ORBO101 の連結管で流量 0.1L/min で 24 時間吸引した。加熱脱離法は、3種の捕集剤を同一室内で 0.01ml/min で 24 時間吸引して捕集した。

5. 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の混合標準濃度系列について、測定値(A:ng)を求め、 $(As-At)$ にAを代入して、濃度の算出式より空気濃度を算出した。（但し、 $V=144l$ 、 $t=20^{\circ}C$ 、 $P=101.3kPa$ とした）5試料以上を測定して求めた標準偏差（s）から次式により、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出した。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算した。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

6. 全国調査実施要領

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は、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。

7. 統計処理

個々の化学物質の濃度は、計量下限値以下の化学物質については、統計処理“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。

C. 結果および考察

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集による TVOC の捕集効率

1) 単独捕集と連結捕集による TVOC の正規性

122 化学物質の総和である TVOC が ORBO91L 単独捕集による結果と ORBO91L+ORBO101 連結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、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、高頻度で検出される 73 化学物質の TVOC、高頻度で検出される 42 化学物質（エタノール含）の TVOC および 42 化

学物質からエタノールを除いた 41 化学物質 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では正規分布曲線を示さず、すべての場合において正規分布を示さなかった。

2) 単独捕集と連結捕集における TVOC の同等性

単独と連結捕集の違いによる測定値が正規分布を示さなかったことから、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、低濃度領域に偏るポアソン分布の非正規性のヒストグラムに対して個々の TVOC の対数変換値によって ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集との正規性および分散性を評価した。その結果、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いずれの TVOC においても、ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集との間に 1% から 10% の有意水準で高い分散性が有ることが認められた。さらに、ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集による TVOC 値との間の差の検定を行ったところ、エタノールを除いた種々の TVOC において有意差はなく、対応する個々の TVOC 値はほぼ同等の値として評価できることを認めた。

3) 単独捕集管と連結捕集管による TVOC の相関性

ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結による TVOC の対数変換値を用いた散布図の単回帰式、相関性および信頼性を示した。エタノールを除いた TVOC、73 化学物質および 41 化学物質の TVOC においては対数の相関性が R^2 で 0.522 と 0.526 と極めて高いことが認められた。しかしながら、その回帰式は $y = 0.65 \sim 0.66x$ と傾きが $1x$ にはならなかった。

4) 相関式に問題がある化学物質と TVOC

上記の結果から、ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集の TVOC の相関式の傾きが $y = 0.65x$ 程度であったことは、エタノールとテルペン類が大きな違いを生じさせた。単独捕集ではエタノールおよびテルペン類の吸着効率が連結捕集に比べて $1/5 \sim 1/10$ 程度の値であることは I・ii の研究で既に明らかにしていることから、連結捕集に比較して単独捕集の

相関の傾きが低い結果は、これに起因しているものと考えられた。以上の結果から、室内空气中化学物質や TVOC の測定のための捕集管には ORBO91L+ORBO101 連結捕集が有効であることが認められた。

(2) 溶媒抽出法と加熱脱離法による TVOC の比較

1) 溶媒抽出法と加熱脱離法の TVOC の同等性

2 年間にわたって ORBO91L+ORBO101 連結捕集による溶媒抽出法と加熱脱離法との整合性を実数で評価したところ、個々の TVOC 値を対数変換してヒストグラムを描かせたところ正規性がみられた。さらに、溶媒抽出法、加熱脱離法の分散と差の検定では、両年度ともエタノールを含めた TVOC では分散及び差には同等性は認められなかったが、エタノールを除いた TVOC、42 化学物質および 73 化学物質の TVOC において、溶媒抽出法と加熱脱離法との間に高い分散性がみられ、且つ差を有しないことが認められ、ほぼ同等であることが観察された。

2) 溶媒抽出法と加熱脱離法の TVOC 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た散布図における単回帰式、相関性および信頼性を示した。これらから分かるように、全 TVOC では $R^2 = 0.476$ であったものが、エタノールを除いた全 TVOC、41 化学物質および 66 化学物質の TVOC においては R^2 で $= 0.641$ と 0.609 と高い相関係数が認められた。また、相関関係式は、エタノール含有全 TVOC 並びに 41 物質 TVOC は $y = 0.941x + 0.377$ 並びに $y = 0.617x + 1.147$ であったが、エタノールを除いた TVOC および 66 物質では $y = 1.018x - 0.016$ および $y = 0.91x + 0.801$ と両測定方法において整合性がばかりでなく、 $Y = X$ とほぼ傾きが 1 の回帰直線が得られた。

D. 結論

(1) 溶媒抽出法における単独捕集と連結捕集による TVOC の捕集効率では、TVOC の測定方法を確立するための基礎資料を得ることを目的として、ORBO91L 単独捕集と ORBO91L+ORBO101 連結捕集との間に整合性を検討した。個々の TVOC の対数変換データでの正規性は、エタノールを含めた TVOC では正規性はみられないものの、エタノールを除いた TVOC では正規性、F 検定および検定で統計的に同等性が証明された。さらに、