

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

i) 浴室における家庭用品中化学物質の暴露に関する研究

分担研究者	神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部第一室
研究協力者	内山 茂久	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部第一室
	香川 聡子	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部第一室
	松島 江里香	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部第一室

研究要旨 家庭用品に起因する室内環境中での化学物質暴露を明らかにする目的で、浴室内空気中の化学物質を加熱脱着-GC/MS法により測定した。その結果、水道水に由来する化学物質に加えて、家庭用品に由来すると考えられるD-Limoneneなどのテルペン類や揮発性シリコーン Octamethylcyclotetrasiloxane、抗酸化剤Butylated Hydroxytoluene (BHT)が検出された。

A. 研究目的

シックハウス症候群や化学物質過敏症（多種化学物質過敏状態）など、室内環境化学物質の暴露に起因すると考えられる疾病が大きな社会問題となっている。これらの疾病の発症メカニズムについては未解明の部分が多く残されているものの、比較的高濃度の化学物質に対する反復暴露が一因となっていると考えられる。

浴室は比較的狭小な空間であるにもかかわらずシャンプーやリンスなど多種多様な家庭用品が使用されることから、居間あるいは寝室と比較して高濃度の化学物質暴露が予想される。しかし、現在までのところ浴室内の化学物質暴露に関しては、水道水中の消毒副生成物以外には限られた情報しか得られない。そこで、本研究では浴室内の化学物質暴露の実態を明らかにするための端緒として、協力者5名の入浴時の浴室内空気を採取して加熱脱着-GC/MSによる測定を行い、定性的及び半定量的な検討を行った。

B. 研究方法

Sampling

防水ケースに収納した携帯型空気サンプリングポンプ（柴田化学MP-S30）を用いて、入浴中に75 ml/minの流速で浴室内の空気を採取し、直列に接続した2本のTenax TA吸着管（Supelco）に化学物質を吸着させた。

Thermal Desorption (TD)-GC/MS

TD-GC/MSによる浴室化学物質の分析には加熱脱着装置TDTS-2010及びGC/MS QP-2010（島津製作所）を使用し、表1に示した条件で測定を行った。

表1 TD-GC/MSの測定条件

Thermal Desorption	
脱着：	280°C, 60 ml He/min, 10 min
トラップ冷却：	-15°C
トラップ加熱：	280°C, 10 min
スプリット比：	25
GC	
カラム：	Rtx-1(0.32 mm×60 m, 1 μm)
キャリアガス：	He, 2.35 ml/min (39.1 cm/sec)
カラム温度：	40°C-10°C/min-250°C (4 min)
インターフェース：	250°C
MS	
イオン源温度：	200°C
Scan Range：	m/z 35 - 350

C. 研究結果

5名の協力者について入浴時の浴室内空気を採取し、GC/MSによる測定を行った。

Case 1: 主要な化合物として、Ethanol（保持時間 3.24 min）、Acetonitrile（3.34 min）、Toluene（6.90 min）、Octamethylcyclotetrasiloxane（10.98 min）、D-Limonene（11.74 min）、3,7-Dimethyl-1,6-

octadien-3-ol (12.68 min)、*Benzylacetate* (13.53 min)、*p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy) trimethylsilylacrylate* (13.69 min)、*3,7-Dimethyl-1,6-nonadien-3-ol* (14.03 min) 及び **Butylated Hydroxytoluene** (18.82 min)が検出された (標準物質の保持時間及びマススペクトルにより同定した化合物を**Bold**、NIST Libraryで暫定的に同定された化合物を*Italic*で示した)。Total Ion Chromatogramを図1に示した。

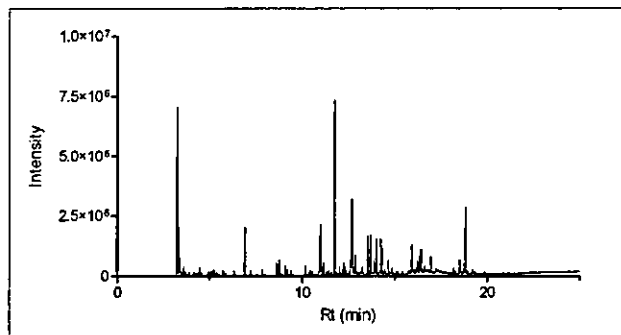


図1 浴室内空气中化学物質の Total Ion Chromatogram (Case 1)

Case 2: 主要な化合物として、*2-Propanol* (3.48 min)、**Chloroform** (4.56 min)、**Toluene** (6.90 min)、**Octamethylcyclotetrasiloxane** (10.98 min)、*n-Hexylacetate* (11.03 min)、**D-Limonene** (11.74 min)、*3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol* (12.68 min)、*p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy) trimethylsilylacrylate* (13.69 min) 及び *4-tert-Butylcyclohexyl Acetate* (15.91 min)が検出された。Total Ion Chromatogramを図2に示した。

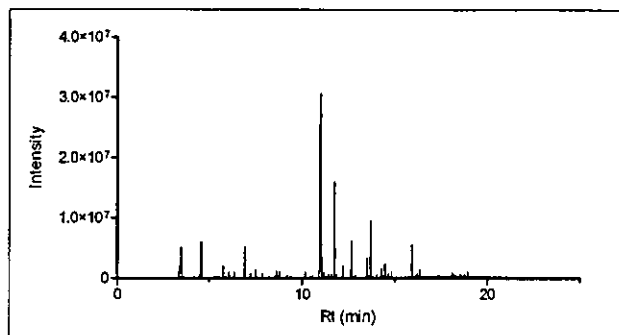


図2 浴室内空气中化学物質の Total Ion Chromatogram (Case 2)

Case 3: 主要な化合物として、**a-Pinene** (10.17 min)、**Octamethylcyclotetrasiloxane** (10.98 min)、**1,4-Dichlorobenzene** (11.29 min)、**D-Limonene**

(11.74 min)、*3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol* (12.68 min)、*p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy) trimethylsilylacrylate* (13.69 min)、*L-(-)-Menthol* (14.04 min)、*Isobornyl Acetate* (15.85 min)、*2,2,4,4,6,6,8,8-heptamethylnonane* (16.62 min) が検出された。Total Ion Chromatogramを図3に示した。

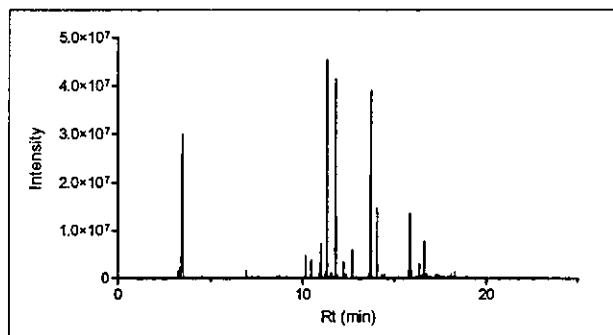


図3 浴室内空气中化学物質の Total Ion Chromatogram (Case 3)

Case 4: 主要な化合物として、**Toluene** (6.90 min)、**Xylene** (8.77 min)、*2,5-Dimethylnonane* (9.396 min)、**a-Pinene** (10.17 min)、**Octamethylcyclotetrasiloxane** (10.98 min)、*2,4,6-Trimethyloctane* (11.18 min)、**D-Limonene** (11.74 min)、*2,6-Dimethyl-2-octanol* (12.65 min)、*3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol* (12.68 min) 及び *4-tert-Butylcyclohexyl Acetate* (16.44 min) が検出された。Total Ion Chromatogramを図4に示した。

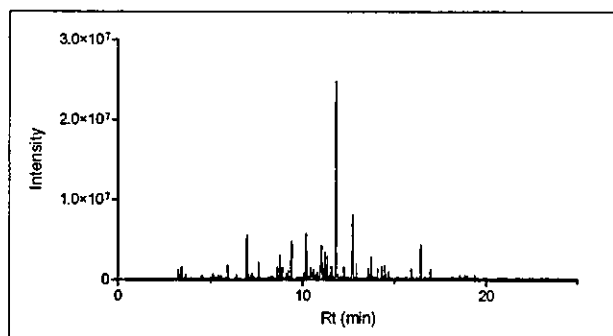


図4 浴室内空气中化学物質の Total Ion Chromatogram (Case 4)

Case 5: 主要な化合物として、**Ethanol** (3.24 min)、**Bromodichloromethane** (3.75 min)、**Chlorodibromomethane** (7.22 min)、**Octamethylcyclotetrasiloxane** (10.98 min)、*n-Hexylacetate* (11.03 min)、**D-Limonene** (11.74 min)、*2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol* (12.19 min)、

3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol (12.68 min)、Menthone (13.70 min)及びL-(-)-Menthol (14.04 min)が検出された。Total Ion Chromatogramを図5に示した。

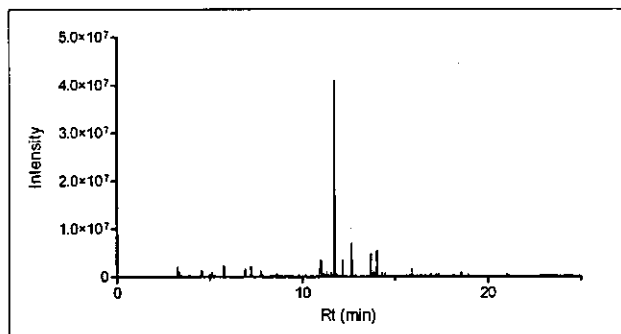


図5 浴室空気中化学物質のTotal Ion Chromatogram (Case 5)

何れの浴室空気からも香料に由来するD-Limoneneなどのテルペン類が検出された。その他に、揮発性環状シリコンOctamethylcyclotetrasiloxaneも全ての浴室から検出された。表2は各協力者が入浴時に使用した家庭用品をまとめたものであるが、Case 2、Case 3及びCase 5ではジメチコン、アモジメチコン、シクロメチコンビス(C13-15アルコキシ)PGアモジメチコン及び(ビスイソブチルPEG-15/アモジメチコン)コポリマーなどのシリコン化合物を含む製品が使用されており、Octamethylcyclotetrasiloxaneはこれらの家庭用品に由来するものと考えられる。また、Case 1及びCase 4で検出された抗酸化剤Butylated Hydroxytoluene (BHT)はボディークリーム (Case 1)あるいは石けん (Case 4)

表2 入浴時に使用した家庭用品

Case 1	シャンプー	ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、安息香酸塩、塩化ベンザルコニウム、青色1号、黄色4号、香料
	リンス	塩化アルキルトリメチルアンモニウム、ステアリアルアルコール、プロピレングリコール、香料
	ボディークリーム	水、アルキル(c11, 13, 15)リン酸 K、ラウレス乳酸 Na、デシルグルコシド、エタノール、カプリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリコール、ラウラミドプロピルベタイン、ポリクオタニウム-39、ラウリン酸ポリグリセリル-10、ココミド MEA、PG、ラウリン酸、リンゴ酸、DPG、ラウレス-4、ヒドロキシプロピルセリルセルロース、PEG-65M、クエン酸、安息香酸 Na、メチルパラベン、EDTA-3Na、BHT、香料
Case 2	シャンプー	水、ラウレス硫酸 Na、ラウラミドプロピルベタイン、ジステアリン酸グリコール、ラウレス-16、ビスメトキシプロピルアミドイソドコサン、リンゴ酸、リンゴ酸、乳酸、PPG-7、ベンジルアルコール、ビス(C13-15アルコキシ)PGアモジメチコン、ポリクオタニウム-10、グアールヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド、イソデシルグリセリルエーテル、ラウレス-4、ラウリル硫酸 Na、ココミド MEA、塩化 Na、安息香酸 Na、EDTA-3Na、BHT、水酸化 Na、黄4、黄5、香料
	コンディショナー	水、DPG、ステアリアルアルコール、ジメチコン、乳酸、ステアロキシプロピルジメチルアミン、ビスメトキシプロピルアミドイソドコサン、リンゴ酸、ベンジルオキシエタノール、フェノキシエタノール、(ビスイソブチル PEG-15/アモジメチコン)コポリマー、ハイブリッドヒマワリ油、(ヒドロキシステアリン酸/ステアリン酸/ロジン酸)ジペンタエリスリチル、アモジメチコン、ステアロトリモニウムクロリド、ジココジモニウムクロリド、エタノール、黄4、黄5、香料
	トリートメント	水、セタノール、ミリスチン酸イソプロピル、ミネラルオイル、ヤシ油アルキルグルコシド、リンゴ果皮ロウ、オレンジ果皮ロウ、加水分解コムギタンパク、ホホバ油、セトリモニウムクロリド、アモジメチコン、オレイン酸グリセリル、クオタニウム-33、ベントリモニウムクロリド、シクロテトラシロキサン、ジクロペンタシロキサン、トコフェロール、クエン酸、Bg、フェノキシエタノール、イソプロパノール、エトキシジグリコール、安息香酸 Na、メチルパラベン、プロピルパラベン、香料
	メイク落とし	ミネラルオイル、トリ(カプリル/カプリン)酸グリセリル、トリイソステアリン酸 PEG-20 グリセリル、セイヨウハッカエキス、トコフェロール、BG、DPG、トリラウレス-4 リン酸、メントール、水、フェノキシエタノール
	洗顔石けん	水、天然珪酸アルミニウム、酸化チタン、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、濃グリセリン、B-G、水酸化カリウム、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム液、黒砂糖、加水分解コラーゲン液、ロイヤルゼリーエキス、アロエエキス (2)、加水分解コンキオリン液
	ボディークリーム	水、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、プロピレングリコール、ラウラミドプロピルベタイン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、ジステアリン酸グリコール、ココミドメチル MEA、ココミド MEA、ココアンホ酢酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、グアールヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド、ポリクオタニウム-7、グリコシルトレハロース、1,3 ブチレングリコール、加水分解水添デンプン、モモ葉エキス、エデト酸塩、香料、赤色 227 号、黄色 4 号
Case 3	シャンプー	水、ラウレス硫酸 Na、ココアンホ酢酸 2Na、ラウレス-6 酢酸 Na、PG、ジステアリン酸グリコール、塩化 Na、ココミド MIPA、ポリクオタニウム-10、ラウレス-8 硫酸 Na、PPG-5 セテス-20、安息香酸 Na、メチルパラベン、サリチル酸、ラウレス-8 硫酸 Mg、ラウレス硫酸 Mg、オレス硫酸 Na、プロピルパラベン、オレス硫酸 Mg、イソブチルパラベン、プロピルパラベン、クオタニウム-87、オレアミドオクタデカンジオール、香料
	トリートメント	水、セテアリアルアルコール、ジセチルジモニウムクロリド、ベントリモニウムクロリド、ラノリン、アモジメチコン、セトリモニウムクロリド、ステアリン酸グリセリル、メチルパラベン、オレアミドオクタデカンジオール、トリデセス-12、クロロヘキシジン 2HCl、カチオン化加水分解ダイズタンパク-2、黄 203、青 205、香料
	メイク落とし	ミネラルオイル、トリオクタノイン、オクタ酸セチル、トリイソステアリン酸 PEG-20 グリセリル、シクロメチコン、アボカド油、アルテアエキス、カミツレエキス、加水分解コンキオリン、BG、PEG-3 コカミド、水、パラオキシ安息香酸メチル、フェノキシエタノール、香料
	洗顔フォーム	ラウロイルグルタミン酸 Na、水、ポリエチレングリコール 400、BG、ポリエチレン、結晶セルロース、ラウリン酸 K、ヤシ脂肪酸スクロース、ラウリン酸ポリグリセリル-10、アルテアエキス、イガイグリコーゲン、オイスターエキス、カミツレエキス、サボンソウエキス、加水分解コンキオリン、PVP、エタノール、タルク、ラウラミド DEA、乳酸、パラオキシ安息香酸メチル、香料、マイカ、酸化鉄
	ボディークリーム	不明
Case 4	シャンプー	ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、安息香酸塩、塩化ベンザルコニウム、青色1号、黄色4号、香料
	リンス	塩化アルキルトリメチルアンモニウム、ステアリアルアルコール、プロピレングリコール、香料
	石けん	石ケン素地、パーム脂肪酸、グリセリン、香料、グルコン酸 Na、ステアリン酸 Mg、水、エチドロン酸、塩化 Na、酸化チタン、ペンテト酸 5Na、PEG-6、BHT
Case 5	リンスインシャンプー	水、ラウレス硫酸 Na、ラウラミドプロピルベタイン、ジステアリン酸グリコール、ラウレス-16、ビスメトキシプロピルアミド 水、(C12,13)パレス-3 硫酸 Na、ココミド DEA、PEG-20 水添ヒマシ油、ジメチコン、ラウラミドプロピルベタイン、ラウラミンオキシド、香料、クエン酸、ポリクオタニウム-7、セテス-15、グリセリン、ポリクオタニウム-10、エチドロン酸、加水分解コラーゲン、PG、安息香酸 Na、メチルパラベン、プロピルパラベン、エチルパラベン、メチルクロロイソチアゾリノン、メチルイソチアゾリノン、黄色 203 号、緑色 3 号

表3 浴室内の化学物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Chloroform	7	277	16	9	46
Tetrachloroethylene	< 1	4	< 1	4	21
Octamethylcyclotetrasiloxane	32	329	83	46	36
1,4-Dichlorobenzene	3	5	559	31	11
D-Limonene	93	171	396	223	346
BHT	34	< 1	< 1	4	< 1

に由来すると考えられる。

水道水に由来するChloroform及びTetrachloroethylene、浴室内で使用する家庭用品由来のD-Limonene、Octamethylcyclotetrasiloxane、BHT及びCase 3で極めて高いピークが観察された1,4-Dichlorobenzeneについて浴室濃度を半定量的に検討した結果、表3に示したようにD-Limonene が 90 - 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Octamethylcyclotetrasiloxaneが30 - 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲で存在することが明らかになった。

D. 考察

本研究では浴室での化学物質暴露に関する予備的な調査を実施し、水道水のみではなく室内で使用する家庭用品に由来する多種多様な、かつ比較的高濃度の化学物質に暴露される実態を明らかにした。例えば、浴室D-Limonene濃度 (90 - 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)は、筆者らが今年度実施した室内の揮発性有機化合物に関する実態調査で得られた居間のD-Limonene濃度 (中央値13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の7-30倍という極めて高い濃度である。

今回の調査により、浴室空气中にOctamethylcyclotetrasiloxane及びBHTが存在することを見出した。Octamethylcyclotetrasiloxaneはエストロゲン作用をもつことが報告されている化合物であり、Phenobarbital様の薬物代謝酵素誘導作用があることも知られている。一方、経口投与したBHTがマウスで肺発がんプロモーター作用を示すことが明らかにされているものの、吸入暴露による生体影響については報告がない。これら2化合物については、今後詳細な暴露評価を実施するとともに生体影響に関する情報の収集を行う予定である。

E. 結論

浴室空気中の化学物質を加熱脱着-GC/MS法により測定した。その結果、水道水に由来する化学物質に加えて、家庭用品に由来すると考えられるD-Limoneneなどのテルペン類や揮発性シリコンOctamethylcyclotetrasiloxane、抗酸化剤Butylated Hydroxytoluene (BHT)が検出された。

F. 健康危機管理情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

室内環境化学物質の全国調査：カルボニル・カルボン酸化合物, 内山 茂久, 松島 江里香, 香川 (田中) 聡子, 神野 透人, 大坪 泰文, 安藤正典, 徳永 裕司, 日本薬学会第125年会, 2005年3月, 東京

室内環境化学物質の全国調査：二酸化窒素, 香川 (田中) 聡子, 内山 茂久, 松島 江里香, 神野 透人, 大坪 泰文, 安藤 正典, 徳永 裕司, 日本薬学会第125年会, 2005年3月, 東京

H. 知的財産の出願・登録状況 (予定を含む)

なし

ii) 大学施設における揮発性有機化合物に関する実態調査

分担研究者 安藤正典 武蔵野大学 薬学部

協力研究者 長宗 寧、牧原 大、皆川直人 グリーンブルー株式会社

研究要旨 公共施設（大学施設）と一般住宅の室内における揮発性有機化合物（VOCs：Volatile Organic Compounds）濃度比較を行い、特に大学では時間経過による濃度変化を検討した。大学での室内 VOCs は竣工後で約 70 成分が検出された。TVOC 濃度では、竣工後は $203.8\sim 6197.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平均 $1752.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であったが、1 ヶ月後は $127.5\sim 702.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平均 $409.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、3 ヶ月後は $114.9\sim 527.4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平均 $282.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であり、時間経過と共に減衰する傾向が見られた。なお、什器、備品、実験台などが搬入された部屋で TVOC 濃度が高い傾向が見られたが、この原因は什器などからの VOCs の放散と考えられ、今後は、家具や机、電化製品などをはじめ家庭用品などからの評価する必要がある。その他、アルコール類の 2-Ethyl-1-hexanol が測定した全ての部屋で検出され、更に 1,3,5-Trichlorobenzene や Hexachlorocyclopentadiene なども検出された。なお、TVOC に占めるアルコール類の割合(9%)が芳香族炭化水素類(34%)、脂肪族炭化水素類(41%)に次いで高かったが、大気汚染防止法の改正に伴い建築で使用される溶剤がアルコール系にシフトしていることを示唆する。大学施設と一般住宅を比較するとテルペン類(39%)と我が国固有成分(22%)の中のエタノールに高い傾向が見られた。我々は日常生活の 80%を室内で過ごすため、一般住宅や施設内の VOCs 発生量を今後とも注意深く監視する必要がある。

A. 研究目的

室内の揮発性有機化合物は、近年データの蓄積が図られているものの、一般住宅が主であり^{1)~9)}、オフィスビル等については未だ十分とはいえない状況と思われる。また、学校施設においては学校環境衛生の基準にホルムアルデヒドやトルエンといった VOCs 6 項目が対象項目に追加され¹⁰⁾、多くの小中学校で測定がおこなわれている^{11),12)}が、対象項目以外の VOCs は十分に把握されていない。更に高等学校や大学における空気質の実態はあまり把握されていないと思われる。

そこで、公共施設と一般住宅における

室内 VOCs 濃度の測定を行い両者の濃度比較と VOCs の特異性を検討した。なお、公共施設として新築大学を選定し、比較対象の一般住宅として厚生労働省が行った平成 15 年度全国調査を選定し比較検討した。

B. 研究方法

1. 測定概要

(1) 測定期間

平成 16 年 8 月～12 月の期間で各々、竣工直後(8 月)、1 ヶ月後(9 月)及び 3 ヶ月後(12 月)に測定した。

(2) 対象物質

測定対象物質は、WHO やヨーロッパ共同研究 (ECA) の測定対象の VOCs (50 種類) の他、ISO の 13 分類 161 物質を基本とした。更に我が国固有物質や、国内外の文献を参考に室内環境中で高濃度に検出される可能性の高い VOCs 133 成分を選定した。

(3) 採取方法

VOCs の試料採取は、4 種類の捕集材 (Carbopack F+ Carbopack C+ Carbopack B+Carboxen1000) を充填した加熱脱着用捕集管を使用した。捕集管は 100ml/min の吸引流量で室内外空気を 30 分間吸引した。なお、試料採取後の捕集管は活性炭を入れた容器内に保管し、分析に供するまで冷暗所で保管した。

(4) 試料採取場所

試料採取場所は、対象施設 (新築大学) の室内外としたが、室内の測定対象部屋は、倉庫、実験室、研究室などタイプや用途の異なる 5 部屋を選択した。

室内の化学物質濃度の測定は、対象とする部屋の中央、床上約 1.2m の位置に捕集管を取り付け 30 分間測定した。屋外における濃度測定は、地上約 1.2m の高さで測定した。

2. 分析方法

(1) 標準物質

標準物質 (133 物質) は、和光純薬工業株式会社より単品で入手し、分類ごと直接混合やメタノールで調整多ものを使用した。なお、標準物質の分類は ISO13 分類を基本としたが、混合標準を作成する過程で反応性の高い酸類と方法の異なるアルデヒド類を除外した。

(2) 分析条件

試料採取後の捕集管は、内部標準物質 (ト

ルエン d8、クロロベンゼン d5: 和光純薬製) を添加後、加熱脱着法でガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC/MS) を用い分析した。分析装置は QP5050A (島津製作所製) を用い、導入装置として ATD400 (パーキンエルマー製)、カラムは CP-SIL 5CB (0.32mmi.d. ×60m、膜厚 1.0 μm: クロムパック製) を使用した。昇温条件は、40℃で 10 分保持後、140℃までは 3℃/min で昇温し、以後 200℃までは 5℃/min で昇温後 30 分保持した。200~300℃までは 10℃/min で昇温し、300℃で 5 分保持した。キャリアーガスは (He) は 1mL/min、スプリット比 1:19 にて SCAN モードで定量した。

C. 研究結果及び考察

1. 検出成分数

大学施設において測定した VOCs の分析結果は表 1 に示した。

竣工後の検出成分数は 67~75 成分であった。1 ヶ月後は 43~58 成分で、3 ヶ月後は 53~83 成分であり、多少の変動が見られた。なお、外気は竣工後、1 ヶ月後、3 ヶ月後で各々 52、25、34 成分であった。検出成分数は竣工後に比べ 1 ヶ月後は減少したが、3 ヶ月後には増加した。

外気成分数も 3 ヶ月後の増加は、外壁や補修作業等の影響を受けた可能性が考えられる。

2. TVOC 濃度

図 1 は TVOC 濃度の時間変化を比較するため部屋ごとの TVOC 濃度を示したものである。なお、TVOC 濃度は個別の VOCs の合計値とした。また、TVOC 濃度は ISO 分類のみの合計 (以下、ISO 分類という)、測定対象全成分の合計 (以下、VOC 総和という)、測定対象成分の合計から特異成分と考えられるエタノールを除いた成分の合計 (以下、エタノール除外という) の 3 種類で示した。

3種類共に TVOC 濃度は概ね、竣工後>1ヵ月後>3ヵ月後の順で濃度が高かった。

次に、竣工後、1ヵ月後、3ヵ月後の TVOC 濃度を比較すると、「VOC 総和」の竣工後は 203.8~6197.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 1752.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であったが、1ヵ月後は 127.5~702.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 409.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、3ヵ月後は 114.9~527.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 282.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) と平均濃度は竣工後と3ヵ月後では1/6に時間経過と共に減衰する傾向が見られた。なお、竣工後の B1F 倉庫は他の部屋と比較して極めて高い濃度を示した。この原因は、窓がなく換気の悪い状況を反映したものと考えられる。また、竣工後各フロアの TVOC 濃度は B1F 倉庫を除くと、7F 研究室、6F 専門実験室の2部屋が5F 実験室と1F 実習室と比較して高かった。これはこの2部屋が竣工後に搬入されたこれら什器等があり、これら什器等から放散した VOCs が影響したものと考えられた。1F 実習室は竣工後より1ヵ月後に濃度が高くなったが、1ヵ月後は金属製の棚や資材に置かれていたため影響を受けた可能性が高い。

また、「ISO 分類」と「VOC 総和」を比較すると竣工以降で「VOC 総和」が「ISO 分類」より濃度が高く、我が国においては「ISO 分類」以外の VOCs への寄与が無視できないと考えられた。

なお、「エタノール除外」の濃度差は少なかった。これは、一般住宅では有機溶媒への使用が高くエタノールの TVOC への寄与は40%程度を占めていたが、大学等の公共施設ではエタノールの使用が少ないことを示唆している。

3. 室内及び室外の VOCs 濃度

表2に測定期間別の上位10成分の濃度を示したものである。

全ての部屋で厚生労働省ガイドライン対象物質である Toluene, Xylene, Ethylbenzene,

Styrene の芳香族炭化水素類が検出され、いずれも上位10成分の入っていた。一般住宅でも同様の傾向が見られることから、これらの成分は一般的な建築資材に含まれていると考えられる。

その他、Ethanol, 2-Ethyl-1-hexanol が各部屋で検出され、特に 2-Ethyl-1-hexanol は全ての部屋で高い濃度を示した。

さらに、B1F 倉庫 (竣工後) の 1,3,5-Trichlorobenzene, 7F 研究室 (3ヵ月後) の Hexachlorocyclopentadiene など特異的な物質も検出された。

なお、密閉度の高い B1F 倉庫 (竣工後) では、n-Decane 濃度(1750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)が高く、他の部屋と異なり Trimethylbenzene(1256 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)が高濃度で検出された。

D. 考察

1. ISO 分類毎の VOCs、TVOC の経時変化

表3に竣工後、1ヵ月後、3ヵ月後に大学各部屋で測定した VOCs 濃度の ISO 分類毎の合計濃度を示し図2はそれらの組成比を示した。

竣工後、芳香族炭化水素類(590 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、脂肪族炭化水素類(720 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)が他の分類と比較して濃度が高く、TVOC 中に占める割合も各々34%、41%と高く2分類で75%を占めた。時間経過と共に濃度は減衰し、芳香族炭化水素類に対し脂肪族炭化水素類は大きな減衰傾向が見られた。また、対照的にアルコール類は時間経過と共に各々159、82、89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と推移していた。しかし組成比では3ヵ月後のアルコール類は TVOC 中で最も高い割合(32%)を占めた。

これらの要因として、溶剤が含まれる部位の違いや各物質の放散速度や吸着性などの違いが影響していると考えられ、更に大気汚染防止法の改正により、溶剤がアルコール系にシフトしていることを示唆している。

2. 各部屋別の ISO 分類毎の VOCs 濃度

図 3 に各部屋の ISO 分類毎の VOCs 濃度を示した。竣工後の B1F 倉庫の VOCs 濃度が際立って高いが、概ねどの部屋も芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類の濃度が高く、また、時間経過と共に減衰傾向が見られた。6F 専門実験室は実験台やドラフトなどが竣工後の測定段階から設置されていたため、エステル類がアルコール類よりも濃度が高かった。なお、VOCs 濃度の総和の内、竣工後の B1F 倉庫で $6197.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したものの 3 ヶ月後は 1/60 の $113 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となっていた。この濃度は外気 ($100.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 程度であったが、搬入された什器類や修繕作業などに伴い放散する VOCs には十分な対策をおこなう必要がある。

3. 一般住宅との比較

表 4 に一般住宅と大学施設の ISO 分類の平均濃度と濃度比の比較を示した。ここで、一般住宅は平成 15 年度に実施した厚生科学研究の全国調査(50 家屋)データを引用し新築(竣工後 3 ヶ月まで)住宅を抽出したものである。

一般住宅ではテルペン類(主に α -pinene)が $509.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で VOCs 濃度の 38% をしめ、次に「我が国固有成分」(主に Ethanol) が $287.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で 22% を占めた。これに対して、大学施設では芳香族炭化水素類が $593.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で 34%、脂肪族炭化水素類が $721.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で 41%、アルコール類が $159.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で 9% を占めた。また、一般住宅の VOCs 総和は $1321.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに比べ大学施設は $1752.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と一般住宅の 30% 増であった。

日本の住宅の 70% が木造建築であるといわれており、テルペン類の主な発生源は木質系建材であることから一般住宅では濃度が高

く、大学施設では鉄筋建築が主体のため濃度差が現れたものと思われる。

また、大学施設は一般住宅に対し芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類が多いことから大学等のオフィスビル施工者は一般住宅よりも室内化学物質による健康影響の意識が低いことも考えられる。

E. 結論

新築大学施設において VOCs の測定を行い、時間経過に伴う濃度減衰を検討すると共に、大学施設と一般家庭の VOCs 及び TVOC の濃度比較を行った。

(1) 室内 VOCs は竣工後で約 70 成分前後、1 ヶ月後で 40~60 成分、3 ヶ月後で 50~80 成分が検出された。

(2) TVOC 濃度 (VOCs 総和) の竣工後は $203.8 \sim 6197.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 $1752.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であったが、1 ヶ月後は $127.5 \sim 702.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 $409.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、3 ヶ月後は $114.9 \sim 527.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 $282.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、時間経過と共に減衰する傾向が見られた。

(3) 家庭用品に対する什器が搬入されている部屋で TVOC 濃度が高い傾向が見られた。これは竣工後に持ち込んだ什器などから VOCs が放散した影響を受けた結果と考えられる。

(4) TVOC 濃度は、我が国固有の成分等を追加した「VOCs 総和」より TVOC 濃度が低いため、TVOC 評価には十分配慮する必要がある。

(5) 2-Ethyl-1-hexanol が全ての部屋で検出された。この物質は、アルコール類であり人体に対し呼気からの吸収や代謝作用を考慮すると、今後、健康影響を評価するのに重要な因子とも考えられる。また、特異的に 1,3,5-Trichlorobenzen や Hexachlorocyclopentadiene などが検出された。

(6)竣工後において芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類及びアルコール類の濃度が高く、これらの分類で TVOC の 84% を占めた。また、芳香族炭化水素類に比べ脂肪族炭化水素類の濃度低減が大きく、使用部位や物質の性質により放散や吸着に差異があると思われた。放散や吸着に関する知見を蓄積することは竣工初期における TVOC 濃度低減の早期達成に繋がると思われる。また、アルコール類の占める割合(9%)が芳香族炭化水素類(34%)、脂肪族炭化水素類(41%)に次いで大きかったが、大気汚染防止法の改正に伴う溶剤変換の影響が反映されたものと思われる。

(7)大学施設では脂肪族炭化水素類 $721.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、芳香族炭化水素類 $593.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アルコール類 $159.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が上位 3 分類であったが、一般住宅はテルペン類 $509.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、我が国固有成分 $287.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、脂肪族炭化水素類 $217.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、明らかに住宅資材の違いが見られた。特に一般住宅ではテルペン類と我が国固有成分のエタノール、大学施設ではアルコール類に注目する必要がある。

F. 文献

- 1)長宗、皆川、牧原、田中、安藤、新築住宅における室内空気中の化学物質濃度実態調査(1)、第 42 回大気環境学会年会講演要旨集、564、2001
- 2)長宗、皆川、牧原、安藤、室内外の揮発性有機化合物(VOCs)の実態調査、第 43 回大気環境学会年会講演要旨集、546、2002
- 3)牧原、長宗、皆川、安藤、総揮発性有機化合物(TVOC)の実態調査、第 43 回大気環境学会年会講演要旨集、547、2002
- 4)長宗、皆川、牧原、安藤、室内外の揮発性有機化合物(VOCs)の実態調査(2)、第 44 回大気環境学会年会講演要旨集、660、2003
- 5)長宗、皆川、牧原、安藤、総揮発性有機化合物(TVOC)の実態調査(2)、第 44 回大気環境学会年会講演要旨集、661、2003
- 6)長宗、皆川、牧原、安藤、室内外の揮発性有機化合物(VOCs)の実態調査(3)、第 45 回大気環境学会年会講演要旨集、569、2004
- 7)高、長宗、牧原、皆川、安藤、室内空気中総揮発性有機化合物(TVOC)の測定方法とその実態に関する研究、第 62 回日本公衆衛生学会総会抄録集、921、2003
- 8)松島、高、安藤、全国の室内・外空气中化学物質の存在状況に関する研究、第 62 回日本公衆衛生学会総会抄録集、921、2003
- 9)室内空気対策研究会、実態調査分科会報告書、2002
- 10)文部科学省、学校環境衛生の基準(一部改定)、2004
- 11)文部科学省、学校における室内空気中の化学物質に関する実態調査報告書、2001
- 12)杉田、長宗、山崎、寺本、小暮、山下、横山、久保、墨田区における学校環境中の化学物質への取り組み、日本環境管理学会 室内環境学会 合同研究発表会講演予稿集、348-351 (P-42)、2004

表2 各部屋における上位10成分と濃度

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

竣工後			1カ月後			3カ月後		
B1F 倉庫								
2	n-Decane	1753.9	5	2-Ethyl-1-hexanol	28.0	5	2-Ethyl-1-hexanol	25.5
1	1,2,4-Trimethylbenzene	731.4	1	Toluene	16.5	1	Toluene	18.3
2	n-Undecane	620.5	14	Ethanol	7.6	5	1-Pentanol	13.3
5	2-Ethyl-1-hexanol	331.8	2	n-Decane	6.4	8	Methylethylketone	8.0
1	1,2,3-Trimethylbenzene	315.8	1	m,p-Xylene	6.2	11	Ethylacetate	6.5
2	n-Nonane	289.2	2	n-Undecane	5.9	5	2-Propanol	4.7
1	2-Ethyltoluene	252.8	1	Ethylbenzene	5.2	1	Ethylbenzene	3.6
2	2-Methylnonane	233.1	1	1,2,4-Trimethylbenzene	4.6	1	m,p-Xylene	3.6
1	1,3,5-Trimethylbenzene	208.4	2	n-Nonane	2.8	9	Dichloromethane	3.1
15	1,3,5-Trichlorobenzene	208.4	1	o-Xylene	2.8	2	n-Decane	2.5
1F 実習室								
5	2-Ethyl-1-hexanol	34.9	5	2-Ethyl-1-hexanol	76.7	5	2-Ethyl-1-hexanol	32.1
1	Toluene	31.3	14	Ethanol	52.4	1	Toluene	24.4
6	2-Butoxyethanol	14.7	1	Toluene	26.8	5	1-Pentanol	13.7
8	Acetone	10.9	8	Acetone	18.6	11	Ethylacetate	13.4
14	Ethanol	10.3	1	m,p-Xylene	17.2	8	Methylethylketone	9.6
11	Butylformate	8.6	1	Ethylbenzene	14.8	5	2-Propanol	4.5
1	m,p-Xylene	8.5	6	2-Methoxyethanol	10.1	1	m,p-Xylene	4.1
1	Ethylbenzene	7.9	1	Styrene	8.3	9	Dichloromethane	4.0
8	Methylethylketone	7.5	2	n-Undecane	8.0	1	Ethylbenzene	3.9
11	Butylacetate	6.7	5	2-Propanol	7.9	2	n-Decane	2.8
5F 実験室								
5	2-Ethyl-1-hexanol	45.2	1	Toluene	63.6	1	Toluene	49.9
1	Toluene	44.3	5	Texanol	47.7	5	1-Octanol	39.5
2	n-Decane	34.2	14	Ethanol	42.7	5	2-Ethyl-1-hexanol	32.0
1	Ethylbenzene	22.8	5	1-Octanol	41.5	11	Ethylacetate	21.0
1	Styrene	22.7	8	Acetone	24.3	14	Ethanol	14.7
6	2-Butoxyethanol	19.8	1	Ethylbenzene	23.7	8	Methylethylketone	12.1
11	Butylacetate	19.5	1	m,p-Xylene	21.4	1	Ethylbenzene	9.9
1	m,p-Xylene	19.3	1	Styrene	18.9	2	2-Methylnonane	9.3
3	Methylcyclohexane	18.3	6	2-Butoxyethanol	17.8	1	m,p-Xylene	8.6
8	Acetophenone	17.4	2	n-Decane	9.4	2	n-Decane	6.7
6F 専門実験室								
11	Butylacetate	105.8	14	Ethanol	87.4	14	Ethanol	60.0
1	Toluene	83.9	1	Toluene	53.2	1	Toluene	49.4
2	n-Decane	45.7	11	Butylacetate	47.0	5	1-Octanol	39.3
5	2-Ethyl-1-hexanol	41.1	8	Acetone	22.3	5	2-Ethyl-1-hexanol	30.6
1	Styrene	35.4	1	Ethylbenzene	18.5	11	Ethylacetate	18.2
1	Ethylbenzene	32.6	1	Styrene	17.3	8	Methylethylketone	16.9
14	Ethanol	32.2	1	m,p-Xylene	13.3	5	1-Pentanol	13.3
3	Methylcyclohexane	31.9	2	n-Undecane	10.7	1	Ethylbenzene	12.2
1	m,p-Xylene	26.6	8	Methylisobutylketone	9.9	5	2-Propanol	10.7
5	1-Butanol	26.1	6	2-Methoxyethanol	9.7	1	m,p-Xylene	10.6
7F 研究室								
5	2-Ethyl-1-hexanol	223.4	5	2-Ethyl-1-hexanol	166.0	15	Hexachlorocyclopentadiene	131.0
2	n-Decane	76.6	14	Ethanol	91.6	5	2-Ethyl-1-hexanol	120.0
11	Butylacetate	69.1	8	Acetone	46.6	5	Texanol	47.4
2	n-Undecane	38.6	1	Toluene	40.1	1	Toluene	38.0
1	1,2,4-Trimethylbenzene	34.5	2	n-Undecane	30.7	8	Acetone	16.9
1	Toluene	32.5	1	1,2,4-Trimethylbenzene	27.4	14	Ethanol	16.1
1	m,p-Xylene	24.2	1	m,p-Xylene	27.0	2	n-Hexane	13.5
1	Ethylbenzene	22.3	1	Ethylbenzene	26.6	11	Ethylacetate	12.6
8	Acetone	21.5	2	n-Decane	26.5	8	Methylethylketone	11.2
6	2-Butoxyethanol	20.2	11	Butylacetate	22.0	1	m,p-Xylene	10.4
外気								
1	Toluene	20.4	1	Toluene	10.0	2	n-Hexane	27.4
15	Carbon disulfide	12.3	2	n-Decane	2.5	5	2-Ethyl-1-hexanol	24.7
8	Acetone	11.7	2	n-Hexane	1.9	11	Ethylacetate	11.1
14	Ethanol	7.9	8	Acetone	1.9	1	Toluene	9.7
1	Ethylbenzene	6.9	1	m,p-Xylene	1.6	8	Methylethylketone	5.5
1	m,p-Xylene	6.6	1	Ethylbenzene	1.6	5	2-Propanol	3.1
2	n-Hexane	3.8	2	3-Methylhexane	1.5	9	Trichloroethane	2.0
11	Vinylacetate	3.8	2	n-Heptane	1.4	1	Ethylbenzene	1.9
9	Dichloromethane	3.3	2	n-Undecane	1.4	2	2-Methylpentane	1.6
9	Trichloroethene	2.7	2	3-Methylpentane	1.4	1	m,p-Xylene	1.6

1. Aromatic Hydrocarbons
2. Aliphatic Hydrocarbons
3. Cycloalkanes
4. Terpenes
5. Alcohols
6. Glycols/Glycoethers
8. Ketones
9. Halocarbons
11. Esters
12. Phthalates
13. Other
14. Other(ISO以外)
15. Other(追加項目)

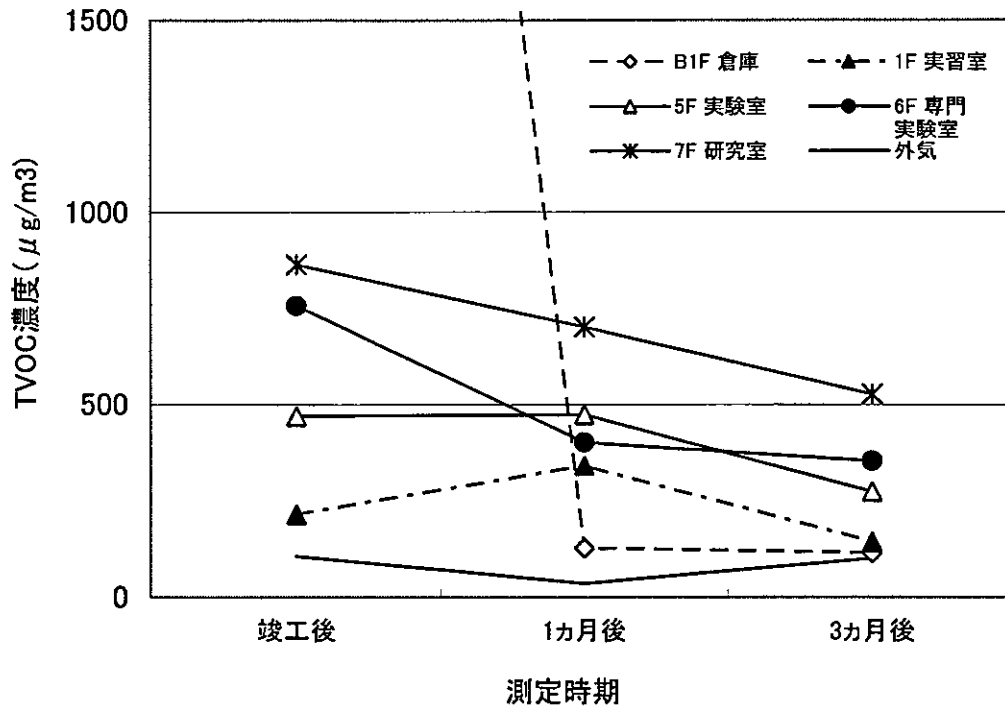


図1 TVOC濃度の時間変化

表3 カテゴリー分類毎の平均濃度及び濃度比

	濃度 (μg/m³)		
	竣工後	1ヵ月後	3ヵ月後
1. Aromatic Hydrocarbons	593.4	116.3	65.9
2. Aliphatic Hydrocarbons	721.8	61.4	27.9
3. Cycloalkanes	35.5	5.1	3.8
4. Terpenes	9.6	5.9	4.8
5. Alcohols	159.3	81.5	89.1
6. Glycols/Glycolethers	23.7	11.2	1.0
8. Ketones	54.9	34.6	17.6
9. Halocarbons	5.1	9.5	8.0
11. Esters	68.5	22.5	17.7
12. Phthalates	0.0	0.0	0.0
13. Other	3.3	0.0	0.1
14. Japan's Original group	26.3	59.1	18.9
15. Added group	50.7	2.4	28.0
TVOC(ALL Compounds)	1752.0	409.6	282.7

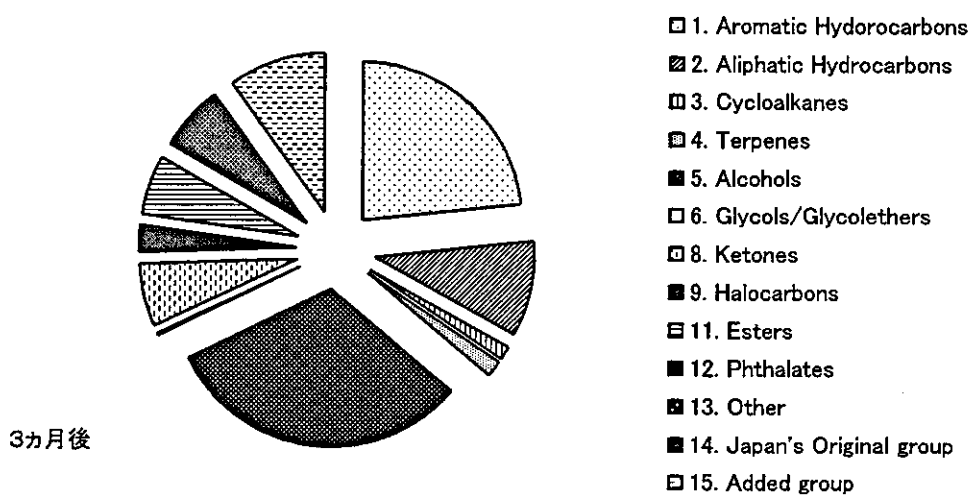
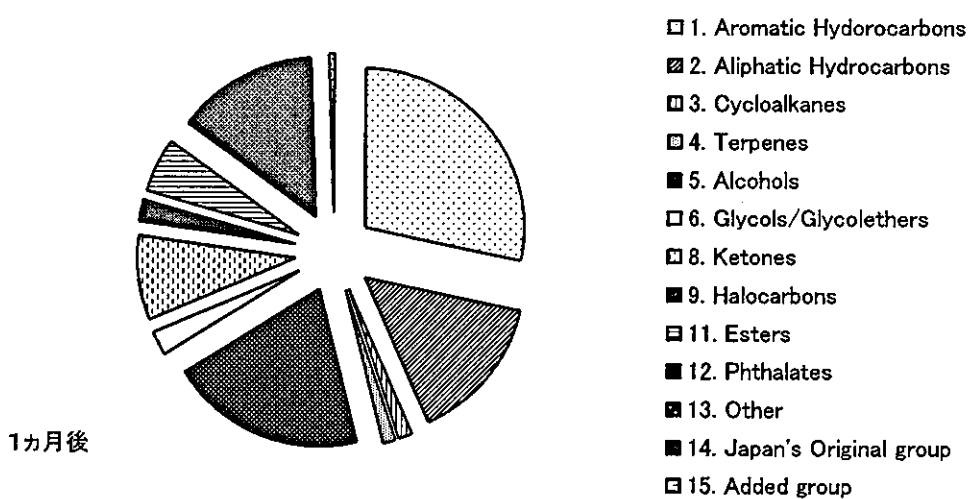
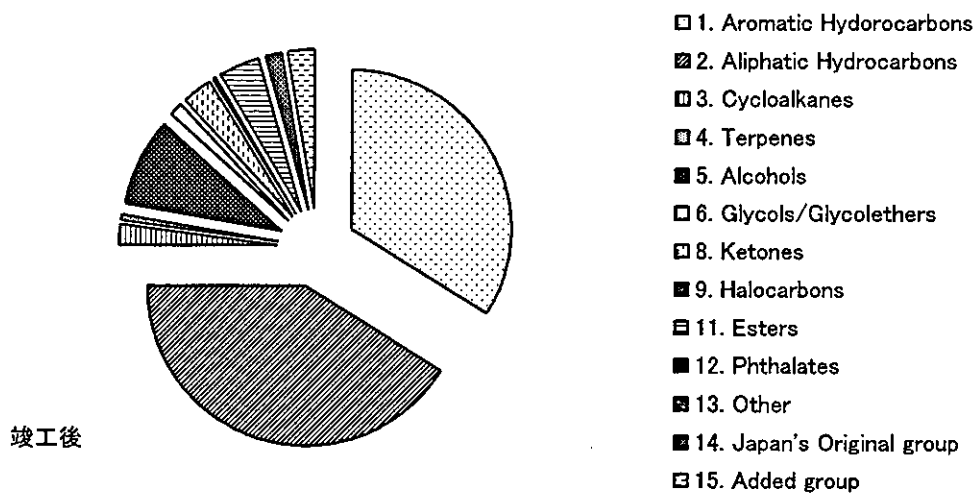


図2 公共施設(大学施設)におけるVOC分類毎の濃度変化比較

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

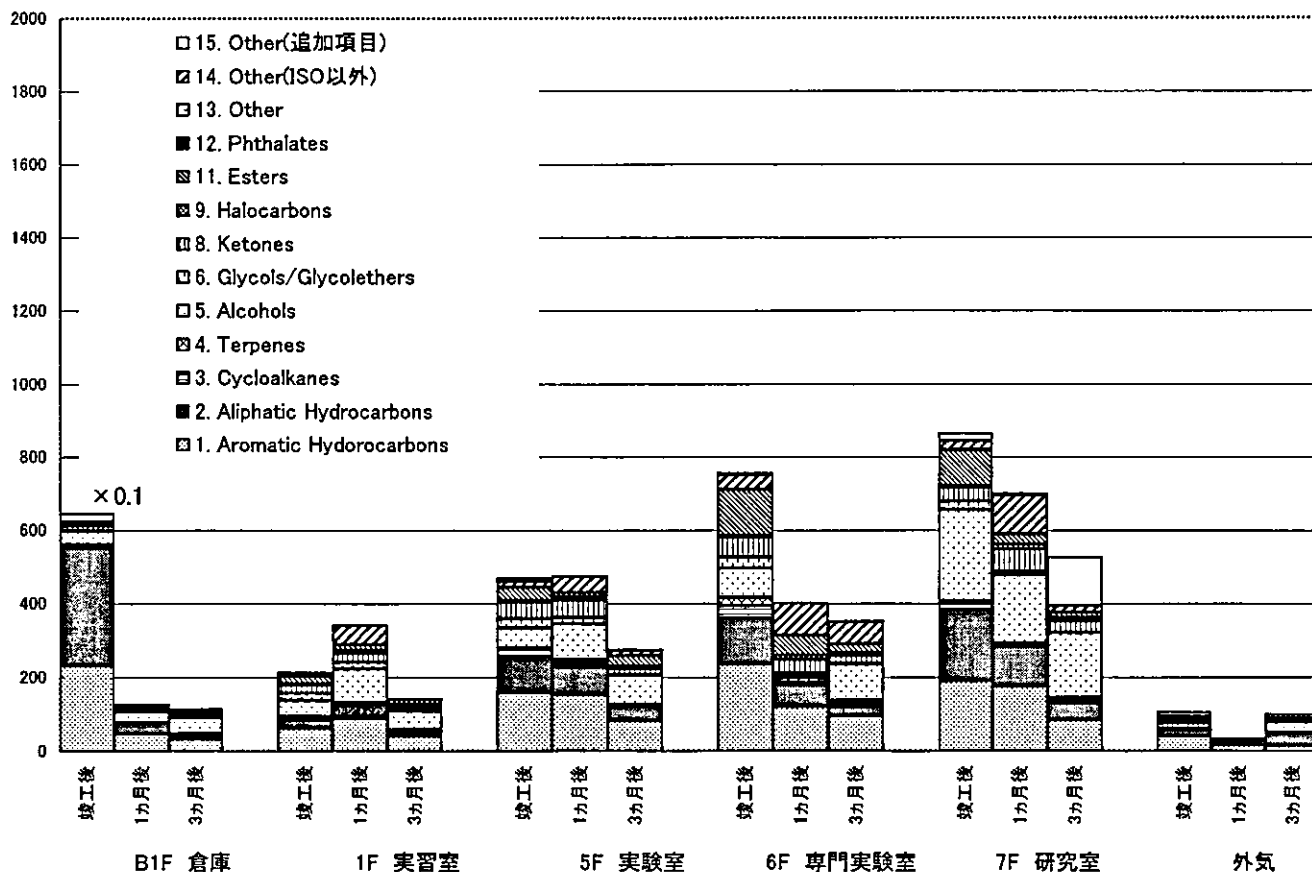


図3 各部屋におけるISO分類毎の濃度及び時間変化

表4 一般住宅と大学施設の比較

	濃度単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	一般住宅(新築) 平均値	濃度比	大学施設(新築) 平均値	濃度比
1. Aromatic Hydrocarbons	105.1	8%	593.4	34%
2. Aliphatic Hydrocarbons	217.1	16%	721.8	41%
3. Cycloalkanes	9.4	1%	35.5	2%
4. Terpenes	509.5	39%	9.6	1%
5. Alcohols	55.2	4%	159.3	9%
6. Glycols/Glycolethers	3.7	0%	23.7	1%
8. Ketones	33.2	3%	54.9	3%
9. Halocarbons	46.1	3%	5.1	0%
11. Esters	37.7	3%	68.5	4%
12. Phthalates	0.0	0%	0.0	0%
13. Other	1.4	0%	3.3	0%
14. Japan's Original Group	287.3	22%	26.3	2%
15. Added Group	16.3	1%	50.7	3%
ISO分類 ¹⁾	1018.3		1675.0	
VOCs総和 ²⁾	1321.9		1752.0	
エタノール除外 ³⁾	1056.2		1731.2	

1) NO.1~13までの総和

2) NO.1~15までの総和

3) NO.14のエタノールを除外した総和

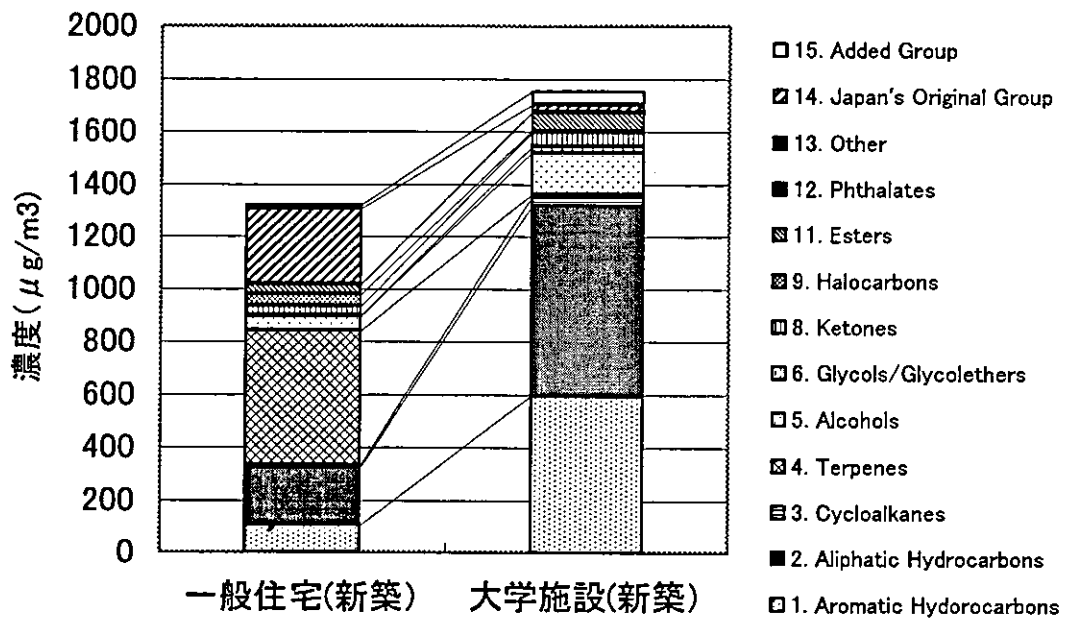


図4 TVOC中に含まれるVOC分類別平均濃度

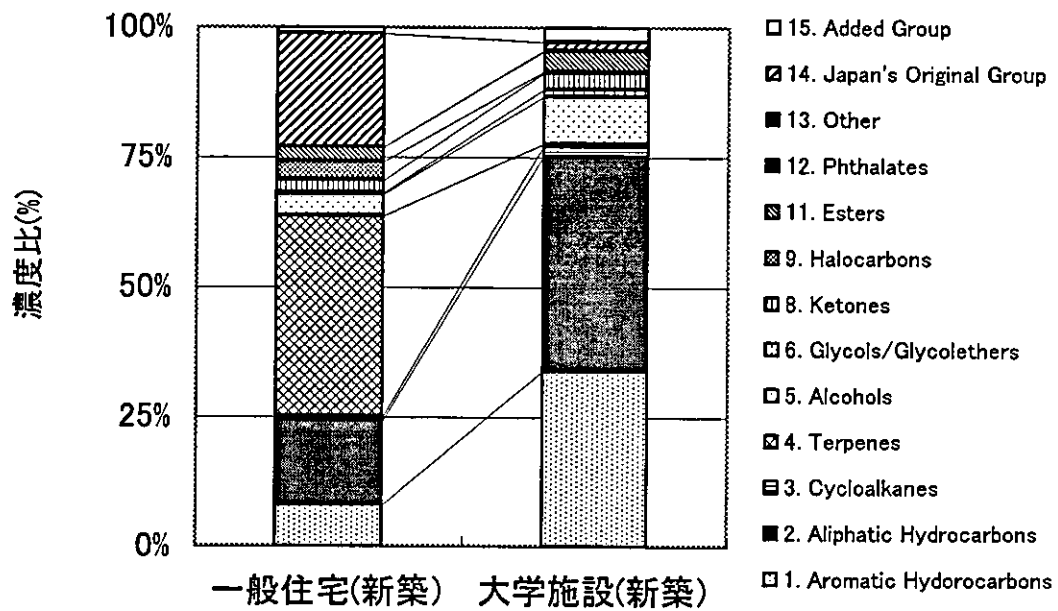


図5 TVOC中に含まれるVOC分類別の濃度比

V. 家庭用品中化学物質の総合的リスク評価に関する研究

i) 室内化学物質濃度が呼気へ及ぼす影響調査

武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 安藤 正典

厚生労働科学研究費（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

i) 室内化学物質濃度が呼気へ及ぼす影響調査

分担研究者 安藤正典 武蔵野大学 薬学部

協力研究者 皆川直人、長宗 寧、牧原 大 グリーンブルー株式会社

研究要旨 日常的に接着剤や塗料を使用している作業者の健康影響を評価するため、「木工作業所」の協力を得て、室内外空気中 VOCs 測定と同時に作業所内外での被験者の呼気中 VOCs 濃度測定を行った。なお、VOCs は 126 物質を対象とし、試料採取は加熱脱離用捕集管(4種類の充填剤)を使用した。室内外空気中の VOCs 濃度は、室内では 33 物質、 $104\text{mg}/\text{m}^3$ 、屋外では 42 物質、 $283\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ が検出され、室内濃度は屋外濃度の約 400 倍を超えていた。なお、室内濃度では脂肪族炭化水素類($90\text{mg}/\text{m}^3$)、エステル類($3,800\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)、テルペン類($3,400\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)、芳香族炭化水素類($3,200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)及びフタル酸エステル類($2,500\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)の 5 分類が高濃度で検出され、これら 5 分類で全体の 99% を占めた。被験者の暴露前後の呼気中 VOCs 濃度は、各々 $130\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1,200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、室内に一定時間滞在後に吸引した暴露後の呼気中 VOCs 濃度は暴露前の 10 倍の濃度を示した。そこで、呼気中の VOCs 濃度は周辺空気に依存されるため、屋外濃度と暴露前の VOCs 濃度を比較したところ、屋外濃度の 86% を脂肪族炭化水素類が占めていた。また、暴露前の呼気中からアルコール類($40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)とケトン類($24\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)が検出されたが、特にアルコール類は室内外空気ともに不検出であった。そこで、アルコール類を検討したところ、最も高濃度を示した物質は 2-エチル-1-ヘキサノールであった。同物質濃度は、室内外空気中からはいずれも不検出であり、暴露前はアルコール類の 76% ($33.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) を占め、暴露後は 69% ($31.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) を占めた。今後は、これらの物質の代謝過程を含め、充分検討する必要がある。また、暴露前後の TVOC 濃度の検討を行ったところ、優位な相関($\gamma 0.97$)が認められ、VOCs 濃度ではテルペン類に優位な相関($\gamma 0.98$)が認められた。

A. 研究目的

現在厚生労働省では、室内空気中化学物質の指針値を定めているが、この指針値は動物実験に基づくデータから導き出したものである。室内空気中化学物質の暴露評価は、今まで収拾した室内濃度を元に暴露評価を実施し、そのリスクの程度を推定してリスクマネジメントとしての指針値に反映させてきた。しかしながら、室内空気中化学物質の暴露と生体内挙動・代謝・半減期などについては、リスクアセスメン

トの段階で何ら考慮されていない。このことから、室内空気中化学物質の暴露による暴露量とその毒性影響については、ヒトでの生体内運命の情報を検討した上で評価すべきである。そこで、本研究では高濃度環境下における呼気中化学物質の量を明らかにし、真の暴露量を検討する基礎的情報を得るため、高濃度環境における呼気中濃度を評価した。

家具類等製作する木工作業所では様々な揮発性有機化合物 (VOCs : Volatile Organic

Compounds) が塗料や接着剤として使用されている。

そこで、作業所の従事者の健康影響を評価するにあたって、特に呼気への VOCs が及ぼす影響を把握するため、作業所内で VOCs 個別濃度と総揮発性有機化合物の実態調査を行う。なお、被験者は作業所内に立入る前に事前に暴露前の呼気試料を採取する。

その後、被験者は作業所内に一定時間滞在し、暴露後の呼気試料を採取する。

B. 研究方法

1. 研究体制

本研究は我が国の居住環境における VOCs の実態調査の一環として、日常 VOCs を塗料や接着剤として使用する「木工作业所」の協力を得て、室内外及び暴露前後の被験者の呼気を採取し VOCs 濃度の実態調査を行った。

2. 採取方法

(1) 測定期間

平成 15 年 4 月

(2) 対象施設

甲府市内の家具類を製作する木工作业所

(3) 対象 VOCs

対象物質は ISO13 分類を基本に選定にしたが、測定手法の異なるアルデヒド類や標準物質を混合する過程で各物質間の安定性に影響を及ぼす酸類を除いた 11 分類 121 物質とした。さらに、独自に選定した有機溶剤等 5 物質を追加し、最終的に合計 12 分類、126 物質とした。

(4) 採取条件

試料採取は被験者 8 名に対して、被験者一人あたり暴露前後の呼気 2 試料を採取した。

試料採取は、呼気サンプラー (Markes International Ltd. 製 Bio-VOC breath sampler) を使用した。同サンプラーの構造は作業環境測定用の検知管と似通っており、VOCs

捕集管、呼気採取容器及び押し込み棒から構成されている。呼気の試料採取は、呼気を最後まで吐き出して再呼吸する前の最終的な呼気を容器内に押し込む。次に、容器の呼気注入口に蓋をして、容器先端に VOCs 捕集管を取り付ける。次に、押し込み棒で容器内の採取した呼気空気を捕集管に押し込める。VOCs 捕集管は加熱脱離用の充填剤「(CarbotrapB+CarbotrapC)+Carboxen1000」を詰めた捕集管を使用した。採取後の捕集管は活性炭を入れた容器中に保管し、分析に供するまで冷暗所で保管した。なお、同時に吸引ポンプを使用し、室内外空気の採取を行った。

(5) 試料採取場所

呼気試料の採取は、屋外は室内空気の影響の少ない作業所の風上側で行った。また、室内の呼気試料は木材の加工、塗装作業を行っている 300 m³程度の室内に約 2 時間入室し、その後呼気サンプラーで暴露後の呼気を採取した。なお、室内空気は被験者と同様に同一時間、同室内で吸引ポンプにより VOCs の試料採取した。屋外空気は室内からの影響を考え外壁から 1m 以上離し、かつ直射日光を遮蔽した場所で室内空気と同様の試料を採取した。

3. 分析方法

(1) 標準物質

標準 126 物質は和光純薬(株)より単品を入手した。液体試薬の濃度調整は分析前に、ISO 分類毎の標準物質を既知量混合後、洗浄後の真空瓶に一定量をシリンジで注入し、既知濃度に希釈調整した。さらに、固体試薬はメタノール溶液とし、液体試薬と同様に希釈、気化させて既知濃度に調整した。

(2) 分析条件

試料採取後の捕集管は、内部標準物質 (和光純薬製: トルエン d8) を添加した後、加熱脱離法にてガスクロマトグラフ質量分析 (以下、

GC/MS) 計で分析した。分析装置は QP5050A (島津製作所製)、導入装置は ATD400 (パーキンエルマー製)、カラムは CP-SIL 5CB (クロムパック製; 0.32mm i.d.×60m、膜厚 1.0 μm) を使用した。

昇温条件は、40℃で 10 分保持後、140℃まで 3℃/min で昇温、以後、5℃/min で 200℃まで昇温して、36 分保持した。200℃～300℃までは 10℃/min で昇温して、300℃で 5 分保持した。キャリアーガスはヘリウムを用い、流量は 1ml/min、スプリット比 1:19 の条件にて SCAN モードで定量した。

C. 研究結果及び考察

1. 検出成分数

表 1 (1),(2)は被験者の室内暴露前後の呼気中 VOCs 濃度及び室内外 VOCs 濃度を示したものである。

暴露前の被験者の呼気からは 57 成分、室内に一定時間滞在した後の暴露後の呼気からは 54 成分の VOCs が検出された。暴露前後の検出成分数は同等であり、いずれも対象 126 物質の 1/2 弱が検出されたことになる。

また、室内空気中の VOCs は 12 分類の内 9 分類の 33 成分、屋外空気中の VOCs は 12 分類の内 8 分類の 42 成分が検出され、屋外の VOCs が室内より多く検出された。

2. 成分濃度

室内外空気中の VOCs の各分類毎の合計濃度と全 VOCs の総和濃度(TVOC)は、図 1 に示した。図 1 から室内空気では 12 分類中 9 分類で 104mg/m³、屋外空気では 12 分類中 8 分類で 283 μg/m³ を示し、室内濃度は屋外濃度の約 400 倍に達していた。

次に、暴露前後の呼気中の VOCs 濃度は、図 2 に示した。図 2 から暴露前後ではいずれも 12 分類中 7 分類が検出され、特に暴露後の濃

度が暴露前より大きく上回った分類は芳香族炭化水素類が約 10 倍、脂肪族炭化水素類が約 40 倍、環状脂肪族が約 30 倍以上であった。つまり、これら 3 分類の VOCs は明らかに室内で使用している接着剤や塗装作業が反映されたものである。

これに対して、テルペン類、アルコール類、ケトン類及びハロゲン化炭化水素類の暴露前後の濃度差は同等、若しくは 2 倍程度に近似しているため、これら 4 分類の VOCs は室内作業からの影響はほとんどないことを意味している。

一方、暴露前後の呼気中の全 VOCs の総和濃度(TVOC)は、各々 130、1,200 μg/m³ であり、暴露後の TVOC 濃度が暴露前より約 10 倍高めの濃度を示した。

そこで、室内外空気中の VOCs 濃度と暴露前後の VOCs 濃度を比較すると、

- (1) 室内濃度(104mg/m³)は、屋外濃度(283 μg/m³)の約 400 倍の濃度を示した。
- (2) 室内空気濃度と暴露後の呼気中の VOCs 濃度は各 VOCs 分類の全てで室内濃度が上回った。
- (3) 特徴的な違いは、芳香族炭化水素類は室内が 3,200 μg/m³ に対して暴露後は 490 μg/m³ で 1/7、脂肪族炭化水素は室内が 90,000 μg/m³ に対して暴露後は 420 μg/m³ で 1/200、テルペン類は室内が 3,400 μg/m³ に対して暴露後は 10 μg/m³ で 1/340 の濃度差が見られた。
- (4) エステル類、フタル酸エステル類は暴露後の呼気中では検出されなかった。

3. 暴露前後の呼気中 VOCs、TVOC の相関

図 3 は暴露前後の呼気中 VOCs 濃度を各分類別の相関図を作成したが、呼気中で一定割合で検出された VOCs 6 分類について作図したものである。