

ために、冬場の打設作業にも向いており、寒冷地の工事、冬期工事、緊急工事、特に高強度を必要とするコンクリートの二次製品の製造などに使われる。

水セメント比 50%は通常の含水比である。また、粒径を 0.074mm としたのは化学反応を促進するためである。AE減水剤は、これを添加すると空気が細かいベアリングの役目をして施工しやすくなるためにコンクリートに加える混和剤であり、陰イオン系界面活性剤が用いられることが多い。

2. DEHP 添加を添加したセメントからの揮発性有機化合物放散量の測定

写真1にDEHPを添加したセメントとステンレス製保存容器を示した。

- (1) セメント約 10 g（精秤）をステンレス製保存容器（内径 54mm×深さ 40mm、容量：92 cm³）に入れて表面を平らにした後、密封した。
- (2) フタを外した容器を二重管チャンバー内に設置して DEHP を添加しない状態での 2E1H の放散量を測定した。
- (3) セメント表面に DEHP（特級）0.4 g（精秤）を添加した後、密封した。
- (4) セメントを入れた容器を恒温器（30℃）で保管した。
- (5) 1 日後、7 日後、14 日後、28 日後、42 日後、56 日後、92 日後に、フタを外した容器を二重管チャンバー法で揮発性有機化合物の放散量を測定した。
- (6) 測定後は再密封して恒温器（30℃）で保管した。

3. 揮発性有機化合物拡散量測定方法

写真2に二重管式チャンバー法の装置一式の外観を示した。この装置は、揮発性有機化合物を含まない空気を調製するための清浄空気供給ユニット P A S 1000、相対湿度 50%に加湿するための加湿エアー流量調整器 H A C 500、二重管式チャンバー、二重管チャンバー内の試料空気を捕集管を通して吸引するためのエアサンプリングポンプ S P 208 1000 Dual（いずれもジューエルサイエンス社製）から構成されている。この二重管式チャンバーは、建材などの被評価物の表面から発生する揮発

性有機化合物放散量を評価するとともに、現場での測定が可能な方法である。

図1に二重管式チャンバーの構造を示した。一端が開口している筒状の容器を二重に組み合わせさせた形状をしており、内筒はガラス製、外筒はステンレス製である。内筒部の開口端が外筒部の開口端よりも軸方向の内側に位置しているため、被評価物へのチャンバーの接触は外筒部のみであり、内筒部開口端と被評価物との間に間隙が形成されている。被評価物への空気の供給は外筒部と内筒との間に形成される空間から行われ、その一部をチャンバー外に排気し、一部を内筒部に供給している。

建材などの被評価物から発生する揮発性有機化合物放散量を測定するためには、まず外筒部の開口部を被評価物の表面に設置して、給気ポンプと採気ポンプの流量を調整して、供給空気量が採気空気量を上回るように設定する。これによって清浄空気をチャンバー外に排気してチャンバー外からの汚染物質の流入を防ぐことができる。一方、内筒部開口端と被評価物との間から内筒管内部の空間に供給された清浄空気と被評価物から発生した揮発性有機化合物は採気ポンプによって内筒管上部から捕集管に導入される。このように建材などの被評価物の上にチャンバーを設置するだけで被評価物から発生した揮発性有機化合物放散量を評価できるので、被評価物を切断する必要がなく、実際の現場での測定が可能である。

今回は、揮発性有機化合物の発生が考えられないアルミニウム箔の上に DEHP を添加したセメントを入れたステンレス製保存容器を置いた状態で、二重管式チャンバーを設置してセメントから放散した揮発性有機化合物を測定した。

具体的な測定手順は下記のとおりである。

- (1) 二重管チャンバー内に試料を設置して、揮発性有機化合物を含まない清浄空気（湿度 50%）を毎分 500ml で送入した状態で一定時間放置した。
- (2) 二重管チャンバー法で放散した揮発性有機化合物を含む空気を活性炭管（ジャン

ボ型、柴田科学）に毎分 100ml で 10 分間
サンプリングした。

(3) 活性炭 100mg に対して二硫化炭素 (CS₂、
作業環境測定用、和光純薬) 1ml の割合で
添加して室温で 2 時間放置して遠心分離
(3000rpm、10 分間) した後、上澄液中の
揮発性有機化合物を下記の分析条件でガ
スクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) に
より定量した。表 1 に GC-MS 分析条件を示
した。

(4) 捕集量から空气中揮発性有機化合物濃
度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出して、下記の式に従
って放散量を計算した。

$$\text{揮発性有機化合物放散量} (\mu\text{g}/\text{時}\cdot\text{m}^3) \\ = \text{空气中揮発性有機化合物濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \times [\text{換気回数} (\text{回}/\text{時}) / \text{ローディングフ} \\ \text{ァクター} (\text{m}^2/\text{m}^3)]$$

測定を行った揮発性有機化合物は下記の
39 種類であった。

- ① 脂肪族炭化水素 (13 種類) : n-ヘキサン、
n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デ
カン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリ
デカン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、
n-ヘキサデカン、2, 4-ジメチルペンタン、
2, 2, 4-トリメチルペンタン
- ② 芳香族炭化水素 (9 種類) : ベンゼン、
トルエン、エチルベンゼン、キシレン、ス
チレン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-
トリメチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベ
ンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン
テルペン類 (2 種類) : α -ピネン、リモネ
ン
- ③ 塩素化炭化水素 (9 種類) : トリクロロ
エチレン、テトラクロロエチレン、クロロ
ホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジ
クロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、四
塩化炭素、クロロジブロモメタン、*p*-ジク
ロロベンゼン
- ④ エステル類 (2 種類) : 酢酸エチル、酢
酸ブチル
- ⑤ アルコール類 (2 種類) : n-ブチルアル
コール、2E1H
- ⑥ ケトン類 (2 種類) : 、メチルエチルケ
トン、メチルイソブチルケトン

標準物質は、VOCs 混合標準原液 (室内環境
測定用、関東化学) に 2E1H (特級、和光純薬)
を添加したものを使用した。

4. 捕集管のブランク試験

未使用の活性炭管 3 本を使用して、捕集剤
自体に含まれる揮発性有機化合物量を測定し
た。

5. 捕集管からの脱着率試験

揮発性有機化合物濃度が 500ng/ml である
標準液を使用して、相平衡法によって捕集管
3 本での揮発性有機化合物脱着率を測定した。

6. 捕集管の破過の確認

捕集管は活性炭が 2 層 (前段 400mg、後段
200mg) 充填されており、後段の活性炭中揮発
性有機化合物を測定することによって、サン
プリング時の揮発性有機化合物の破過の有無
を確認した。

7. 二重管チャンバー法の再現性試験

- (1) 110°C で 24 時間加熱した市販セメント
約 10 g (精秤) と蒸留水 1.0 g と DEHP (特
級) 0.4 g (精秤) を入れたステンレス保
存容器 3 個を 30°C で 7 日間保管した。
- (2) 上記の試料を二重管チャンバー法で揮
発性有機化合物の放散量を測定して、その
バラツキを測定した。

8. 二重管チャンバー法で放散量が一定になる までに要する時間の確認試験

- (1) ステンレス製保存容器に市販セメント
約 10 g (精秤) と DEHP (特級) 0.4 g (精
秤) を入れた試料を 30°C で 14 日間保管し
た。
- (2) 上記の試料を二重管チャンバー内に設
置して、10 分間、20 分間、30 分間、40
分間、60 分間経過した後に揮発性有機化
合物の放散量を測定した。

9. セメント中含水率の測定方法

ステンレス製保存容器に標準セメント約 2
g (精秤) を入れた試料を 110°C、24 時間加
熱乾燥して、その減少量から含水率を算出し
た。

$$\text{含水率} (\%) = [\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}] \\ / \text{乾燥前重量} \times 100$$

（倫理面への配慮）

本研究はヒトを対象とするものでないのに、倫理面への配慮を必要とする研究に該当しないと考えられる。

C. 研究結果

1. 測定方法について

(1) 捕集管のブランク試験

表 2 に今回の測定条件（サンプリング空気量：1.0L）での揮発性有機化合物放散量の定量下限値を示した。今回使用した捕集管 3 本の揮発性有機化合物含有量はいずれも定量下限値未満であった。

(2) 捕集管からの脱着率試験

表 3 に揮発性有機化合物濃度が 500ng/ml の標準液を添加した場合での脱着率を示した。2E1H の脱着率は 70% で、変動係数は 2.5% であった。

(3) 二重管チャンパー法の再現性試験

表 4 に試料 3 個の並行測定を行った揮発性有機化合物放散量の平均値とその変動係数を示した。2E1H 以外の揮発性有機化合物放散量はいずれも定量下限値未満であったので、変動係数は算出できなかった。2E1H 放散量の平均値が 130.2mg/時・m² で、変動係数は 6.6% であった。

(4) 二重管チャンパー法で揮発性有機化合物放散量が一定になるまでに要する時間の確認試験

2E1H 以外の揮発性有機化合物放散量はいずれも定量下限値未満であった。図 2 にチャンパー内設置時間と 2E1H 放散量の関係を示した。チャンパー内に設置して 10 分後からサンプリングした場合の 2E1H 放散量は 17.8mg/時・m²、20 分後では 31.9mg/時・m²、30 分後では 28.6mg/時・m²、40 分後では 28.2mg/時・m²、60 分後では 29.7mg/時・m² であった。今回はチャンパー内に 40 分間設置した後、試料空気をサンプリングすることとした。

(5) 測定時の捕集剤の破過の確認

今回の測定に用いた活性炭管の後段部分の 2E1H 放散量はいずれも定量下限値未満であったので、試料空気中の揮発性有機化合物は前段部分にすべて捕集されていたことが確認

された。

2. DEHP を添加したセメントからの 2E1H の放散量の経時変化について

(1) セメント中含水率

表 5 に実験開始時の 6 種類の試料の含水率を示した。普通セメント（試料 1）の含水率が 4.1% で最も低く、A E 減水剤を添加した早強セメント（試料 6）が 7.0% で最も高かった。

(2) 2E1H 放散量の経時変化

表 6～表 12 に 6 種類のセメント試料に DEHP を添加して 30℃ で保管した場合の 1 日後、7 日後、14 日後、28 日後、42 日後、56 日後および 92 日後の揮発性有機化合物放散量を示した。6 種類の試料ともに、DEHP を添加して保管した場合、2E1H 以外の揮発性有機化合物の捕集量はすべて定量下限値未満であった。また定量条件と同じ分析条件で定性分析を行ったところ（保持時間がヘキサンの検出からヘキサデカンの検出の間に検出される物質が対象）が、上記の 39 種類の物質以外で高濃度になると考えられるものは検出されなかった。

図 3 に DEHP を添加したセメントから 2E1H 放散量の経時変化を図示した。DEHP 添加前のセメントからの 2E1H 放散量は 5 種類ともに定量下限値未満であった。いずれの試料も 1 日後には 5mg/時・m² を超える 2E1H 放散量が観察され、その後は 10mg/時・m² を超える放散が続いた。28 日後の放散量は 17.3～29.6mg/時・m²、56 日後は 31.6～49.4mg/時・m²、92 日後は 21.7～41.0mg/時・m² であった。ポルトランドセメント 5 種類のうちの放散量の大小比は、1 日後で 2.9 倍、7 日後で 2.6 倍、14 日後で 1.9 倍、28 日後および 42 日後で 1.7 倍、56 日後で 1.6 倍、92 日後で 2.0 倍であり、セメントの種類による放散量の違いがみられた。

A E 減水剤を添加した C 社製早強セメントでの 2E1H 放散量に対する同社製早強セメントでの 2E1H 放散量の比（試料 6/試料 5）は、1 日後で 1.8 倍、7 日後で 1.7 倍、14 日後で 1.8 倍、28 日後以降は 1.0 倍であった。早強セメントでは、A E 減水剤を添加した場合は添加しない場合より、DEHP 添加直後の 2E1H 放

散量が多かった。

セメント含水率は多かった順に試料 6>試料 5=試料 4>試料 3>試料 2>試料 1 であつたのに対して、1 日後の 2E1H 放散量は試料 6 >試料 5>試料 4>試料 3>試料 1>試料 2 であった。1 日後の 2E1H 放散量はセメント含水率にほぼ比例していたが、7 日後以降は関連がみられなかった。

D. 考察

セメントの種類に関わらず、DEHP の添加によって 2E1H が発生するが、それ以外の揮発性有機化合物の発生はなかったこと、AE 減水剤を添加した早強セメントは特に 2E1H の初期発生量が多いこと、またそれらの発生は少なくとも DEHP 添加後 13 週間にわたって続くことが明らかになった。この結果から、ビルの室内における 2E1H の発生へのコンクリート中のセメントと DEHP の接触の関与が裏付けられた。2E1H の発生対策を考える上では、セメントの種類に関わらず、両者の接触を避けることが重要と考えられた。

E. 結論

今回、セメントの種類と 2E1H 放散量の間に関連はみられなかったが、水分を含むセメントに DEHP を添加した場合、セメントの種類に関わらず、2E1H が放散し続けることが確認された。

F. 健康危険情報

なし。

G. 研究発表

1. 論文発表

Kondo F, Ikai Y, Goto T, Ito Y, Oka H, Nakazawa H, Odajima Y, Kamijima M, Shibata E, Torii S, Miyazaki Y. Two sensitive sick-building syndrome patients possibly responding to p-dichlorobenzene and 2-ethyl-1-hexanol. *J Health Sci* 2007;53:119-123

Lee C-H, Kamijima M, Kim H, Shibata E,

Ueyama J, Suzuki T, Takagi K, Saito I, Gotoh M, Hibi H, Naito H, Nakajima T. 8-Hydroxydeoxyguanosine levels in human leukocyte and urine according to exposure to organophosphorus pesticides and paraoxonase 1 genotype. *Int Arch Occup Environ Health* 2007;80:217-227

Wang D, Kamijima M, Imai R, Suzuki T, Kameda Y, Asai K, Okamura A, Naito H, Ueyama J, Saito I, Nakajima T, Goto M, Shibata E, Kondo T, Takagi K, Takagi K, Wakusawa S. Biological Monitoring of Pyrethroid Exposure for Pest Control Workers in Japan. *J Occup Health* 2007; 49: 509-514

2. 学会発表

Kamijima M, Ueyama J, Takagi K, Kondo T, Shibata E, Saito I, Hibi H, Okamura A, Gotoh M, Nakajima T. Biological monitoring of exposure to organophosphorus and pyrethroid insecticides in Japan -From the viewpoint of testicular toxicity assessment- 7th International Symposium on Biological Monitoring in Occupational and Environmental Health 2007.9 Beijing

柴田英治、酒井潔、上島通浩、大野浩之、那須民江、横山和仁、小林章雄. 室内揮発性有機化合物濃度低減化のための床材張り替えとその効果に関する検討. 第 77 回日本衛生学会総会 2007.3 大阪 (日衛誌 2007;62:585)

柴田英治、圓藤陽子、上山純、上島通浩、岡村愛、内藤久雄、今井亮太、王棟、高木健次、近藤高明、五藤雅博、深谷幸生、斎藤勲. 衛生害虫防除作業者のピレスロイド系薬剤使用と血中ペルメトリン及び尿中 3-フェノキシ安息香酸の定量 第 80 回日本産業衛生学会 2007.4 大阪 (産衛誌 2007;49(臨時増刊号):442)

木全明子、上山純、近藤高明、上島通浩、柴田英治、五藤雅博、深谷幸生、高木健次. 尿

中殺虫剤代謝産物両を指標とした職業性の殺虫剤曝露評価の有用性. 第 80 回日本産業衛生学会 2007. 4 大阪（産衛誌 2007;49(臨時増刊号):829)

H. 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

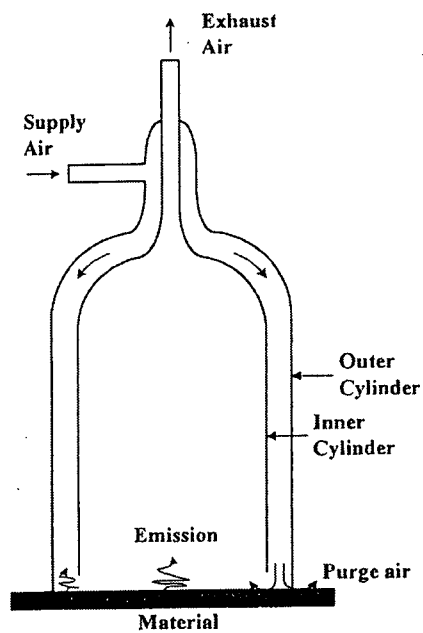


図1 二重管式チャンバーの構造（田中貴織、他, 1998）

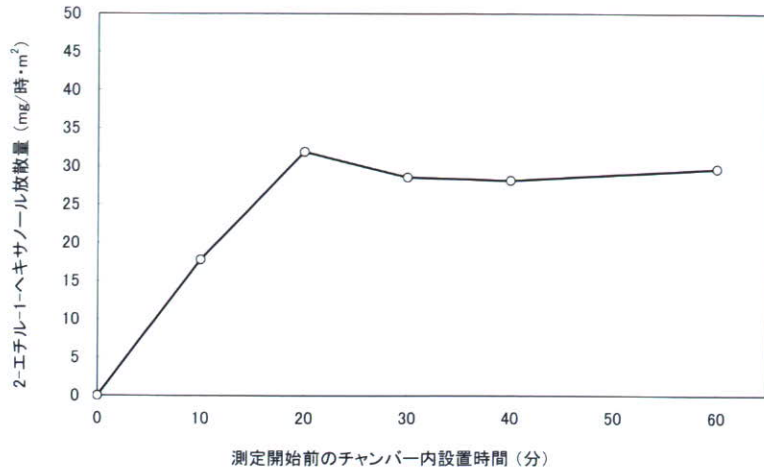


図2 チャンパー内への試料設置時間と2-エチル-1-ヘキサノール放散量

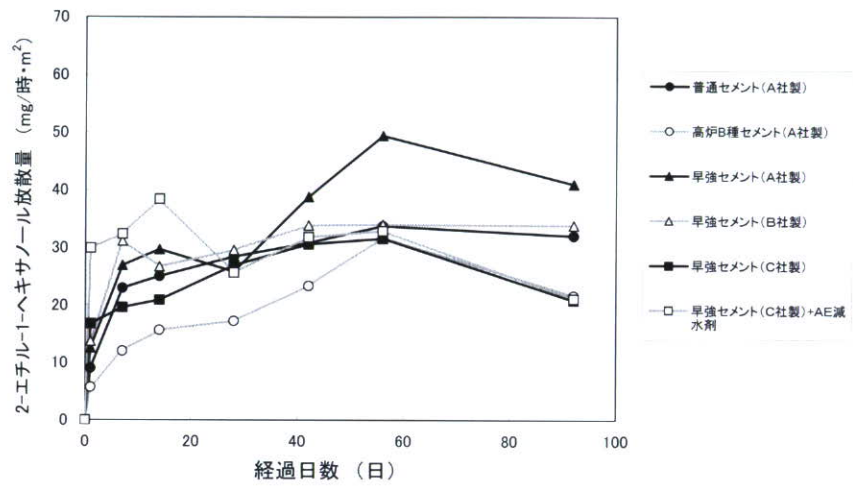


図3 フタル酸ジエチルヘキシルを添加したセメントからの2-エチル-1-ヘキサノール放散量の推移



写真1 フタル酸ジエチルヘキシルを添加したセメントとステンレス製保存容器

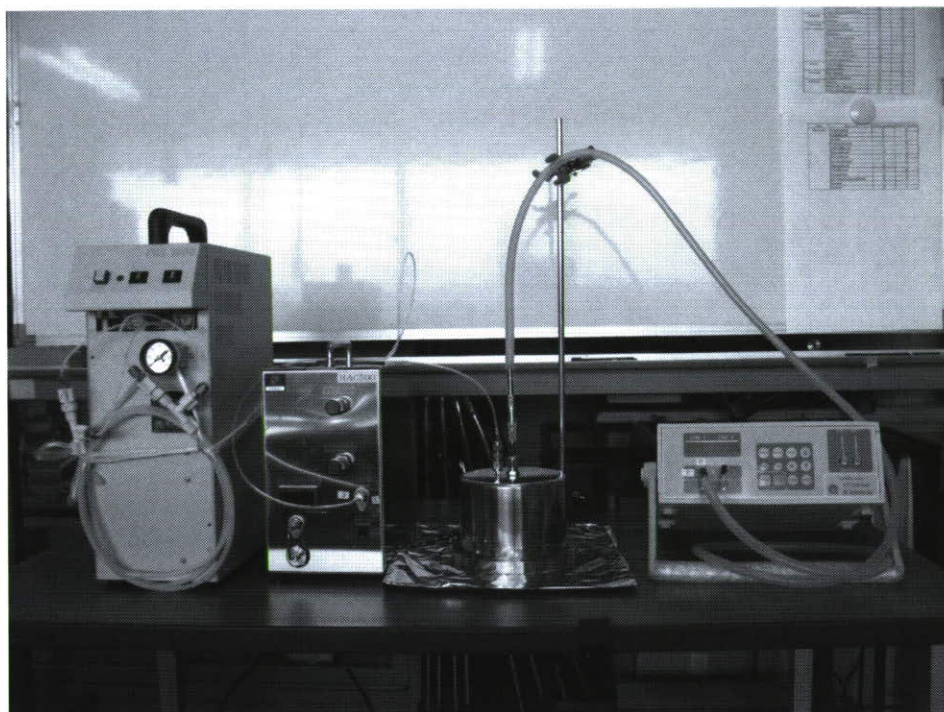


写真2 二重管式チャンバー法のシステム一式

正面左側から、清浄空気供給ユニットPAS1000、加湿エアークロマトグラフ調整器HAC500、二重管式チャンバー、エアサンプリングポンプSP208 1000 Dual（いずれもジーエルサイエンス社製）

表1 GC-MSの分析条件

カラム	:NB-1(60m×0.25mm id)
カラム温度	:45°C(5分)－10°C/分-300°C(7分)
注入口温度	:250°C
キャリアーガス	:ヘリウム
注入量	:1μl(スプリットレス注入法)
イオン源温度	:250°C(インターフェース温度)
EMボルト	:2000
検出法	:SIM法

表2 サンプリング空気が1.0Lの場合での揮発性有機化合物放散量の定量下限値

化合物名	定量下限値 (mg/時・m ³)
脂肪酸炭化水素	
n-ヘキサン	0.11
n-ヘプタン	0.05
n-オクタン	0.08
n-ノナン	0.12
n-デカン	0.05
n-ウンデカン	0.07
n-ドデカン	0.12
n-トリデカン	0.05
n-テトラデカン	0.07
n-ペンタデカン	0.06
n-ヘキサデカン	0.07
2,4-ジメチルペンタン	0.06
2,2,4-トリメチルペンタン	0.05
ベンゼン	0.05
トルエン	0.11
エチルベンゼン	0.09
キシレン	0.07
スチレン	0.07
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.16
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.07
1,2,3-トリメチルベンゼン	0.05
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	0.04
テルペン類	
α-ピネン	0.05
リモネン	0.07
塩素化炭化水素	
トリクロロエチレン	0.04
テトラクロロエチレン	0.06
クロホルム	0.05
1,1,1-トリクロロエタン	0.06
1,2-ジクロロエタン	0.07
1,2-ジクロロプロパン	0.04
四塩化炭素	0.02
クロロジブロモメタン	0.10
p-ジクロロベンゼン	0.07
エステル類	
酢酸エチル	0.09
酢酸ブチル	0.12
n-ブタノール	0.10
2-エチル-1-ヘキサノール	0.08
メチルエチルケトン	0.03
メチルイソブチルケトン	0.11
アルデヒド類	
ノナール	0.07
デカール	0.11

表3 捕集管からの揮発性有機化合物の脱着率

化合物名	脱着率(%)
脂肪酸炭化水素	
n-ヘキサン	102
n-ヘプタン	103
n-オクタン	102
n-ノナン	102
n-デカン	102
n-ウンデカン	101
n-ドデカン	100
n-トリデカン	101
n-テトラデカン	101
n-ペンタデカン	100
n-ヘキサデカン	100
2,4-ジメチルペンタン	105
2,2,4-トリメチルペンタン	101
ベンゼン	98
トルエン	98
エチルベンゼン	100
キシレン	96
スチレン	57
1,3,5-トリメチルベンゼン	99
1,2,4-トリメチルベンゼン	96
1,2,3-トリメチルベンゼン	92
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	94
テルペン類	
α-ピネン	96
リモネン	97
塩素化炭化水素	
トリクロロエチレン	101
テトラクロロエチレン	100
クロホルム	99
1,1,1-トリクロロエタン	101
1,2-ジクロロエタン	100
1,2-ジクロロプロパン	98
四塩化炭素	90
クロロジブロモメタン	100
p-ジクロロベンゼン	100
エステル類	
酢酸エチル	87
酢酸ブチル	88
n-ブタノール	55
2-エチル-1-ヘキサノール	70
メチルエチルケトン	66
メチルイソブチルケトン	86
アルデヒド類	
ノナール	71
デカール	102

並行測定数：3

表 5 セメントの含水率

試料No	1	2	3	4	5	6
試料名	普通セメント (A社製)	高炉B種 セメント (A社製)	早強セメント (A社製)	早強セメント (B社製)	早強セメント (C社製)	早強セメント (C社製)+ AE減水剤
含水率(%)	4.1	4.2	4.7	5.2	5.2	7

表 4 二重管チャンバー法の再現性試験結果

化合物名	VOC拡散量	
	平均 mg/時・m ²	変動係数 %
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン	ND
	n-ヘプタン	ND
	n-オクタン	ND
	n-ノナン	ND
	n-デカン	ND
	n-ウンデカン	ND
	n-ドデカン	ND
	n-トリデカン	ND
	n-テトラデカン	ND
	n-ペンタデカン	ND
	n-ヘキサデカン	ND
	2,4-ジメチルペンタン	ND
	2,2,4-トリメチルペンタン	ND
	ベンゼン	ND
トルエン	ND	
芳香族炭化水素	エチルベンゼン	ND
	キシレン	ND
	スチレン	ND
	1,3,5-トリメチルベンゼン	ND
	1,2,4-トリメチルベンゼン	ND
	1,2,3-トリメチルベンゼン	ND
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND
	α-ピネン	ND
	リモネン	ND
	トリクロロエチレン	ND
	テトラクロロエチレン	ND
	クロホルム	ND
	1,1,1-トリクロロエタン	ND
	1,2-ジクロロエタン	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	
四塩化炭素	ND	
クロロジプロモメタン	ND	
0-ジクロロベンゼン	ND	
エステル類	酢酸エチル	ND
	酢酸ブチル	ND
アルコール類	n-ブタノール	ND
	2-エチル-1-ヘキサノール	130.2
ケトン類	メチルエチルケトン	ND
	メチルイソブチルケトン	ND
アルデヒド類	ノナール	ND
	デカナール	ND

並行測定数：3、ND：定量下限値未満

表 7 DEHP 添加後 7 日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉白種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪酸炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テルペン類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩素化炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロジブロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル-1-ヘキサノール	9.0	5.7	12.6	13.7	16.8	29.9
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
脂肪酸炭化水素	23.0	12.0	26.9	31.2	19.6	32.4
2-エチル-1-ヘキサノール	23.0	12.0	26.9	31.2	19.6	32.4
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 6 DEHP 添加後 1 日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉白種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪酸炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ペンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テルペン類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩素化炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロジブロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル-1-ヘキサノール	9.0	5.7	12.6	13.7	16.8	29.9
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表9 DEHP添加後28日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉B種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND
	ペンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	
芳香族炭化水素	エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	キシレン	ND	ND	ND	ND	ND
	スチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND
	リモネン	ND	ND	ND	ND	ND
	トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	クロホルム	ND	ND	ND	ND	ND
	1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	
クロロジプロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	
β-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
エステル類	酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルコール類	n-ブタノール	28.4	17.3	25.8	29.6	26.9
2-エチル-1-ヘキサノール	ND	ND	ND	ND	ND	25.7
ケトン類	メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	ノナール	ND	ND	ND	ND	ND
デカナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表8 DEHP添加後14日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉B種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND
	ペンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	
芳香族炭化水素	エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	キシレン	ND	ND	ND	ND	ND
	スチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND
	リモネン	ND	ND	ND	ND	ND
	トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	クロホルム	ND	ND	ND	ND	ND
	1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	
クロロジプロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	
β-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
エステル類	酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルコール類	n-ブタノール	25.1	15.7	29.7	26.7	20.9
2-エチル-1-ヘキサノール	ND	ND	ND	ND	ND	38.4
ケトン類	メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	ノナール	ND	ND	ND	ND	ND
デカナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 11 DEHP 添加後 56 日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉B種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪酸炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロジプロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル-1-ヘキサノール	33.8	31.8	49.4	34.0	31.6	32.9
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 10 DEHP 添加後 42 日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉B種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪酸炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロジプロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル-1-ヘキサノール	30.9	23.4	38.8	33.9	30.6	31.8
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 12 DEHP 添加後 92 日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント ト(A社製)	試料2 高炉還元 セメント(A社 製)	試料3 早強セメント ト(A社製)	試料4 早強セメント ト(B社製)	試料5 早強セメント ト(C社製)	試料6 早強セメント ト(C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND
	2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND
	ペンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	トルエン	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
テルペン類	α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩素化炭化水素	トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
	クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND
	1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
	1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND
	四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND
	クロロジブロメタン	ND	ND	ND	ND	ND
	p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND
	酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND
エステル類	酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND
	n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND
アルコール類	2-エチル-1-ヘキサノール	320	21.7	41.0	33.9	20.8
	メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND
ケトン類	メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND
	ノナール	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	デカノール	ND	ND	ND	ND	ND
	デカノール	ND	ND	ND	ND	ND

微生物由来揮発性有機化合物の捕集方法と分析技術の開発に関する研究

分担研究者 河合 俊夫 中央労働災害防止協会大阪労働衛生総合センター 上席専門役

研究要旨

近年、北欧では室内に存在する細菌やカビなどの微生物によって放出される微生物由来揮発性有機化合物 MVOC (Microbial Volatile Organic Compounds) とシックハウス症候群との関連が注目されている。日本においても MVOC の研究が進められようとしているが、これら化学物質の測定、捕集方法に関する詳細な報告は少ない。本研究の目的は、実際の現場(住居)において MVOC を測定し、シックハウス症候群との関連を解明するために、MVOC の低濃度までの分析方法、誰にでも精度よく捕集可能な捕集方法を確立することである。本研究では、GC/MS を用いた MVOC の分析条件、活性炭からの脱着条件を確立した。さらに、独自に作成した曝露チャンバーと簡易ガス発生装置（水バブリング法）を用いて拡散型サンプラーの拡散速度を求めた。この結果、検討対象とした MVOC 8 物質の低濃度 ($0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$) 分析が可能となり、今後、住宅における MVOC の実態調査が可能となった。

研究協力者

永滝 陽子 中央労働災害防止協会
大阪労働衛生総合センター
竹田 誠 北海道大学大学院医学研究科
金澤 文子 北海道大学大学院医学研究科
荒木 敦子 北海道大学大学院医学研究科

類・量) との関連の解明の研究が進められている。シックビル症候群との関連が検討されている MVOC として 23 種類が報告されている。日本においても MVOC に関する研究が進められようとしているが、これら化学物質の測定法や捕集方法、特に実際の現場（住居）における測定に適した方法に関する詳細な報告はほとんどない。そこで、本研究では先行研究で問題が指摘されている MVOC を選定し、これらの物質の分析方法と測定精度、感度についてまとめ、併せて捕集方法を確立することを目的とする。本報告では、低濃度までの分析方法の確立、誰にでも精度よく捕集可能な捕集法の開発について報告する。

A. 研究目的

室内空気質汚染物質としての揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds)、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンなどはよく知られている。これ以外にも数多くの化学物質が測定され、シックハウス症候群との関連の研究がなされている。日本においても平成 15 年度の厚生労働科学研究調「全国規模の疫学研究によるシックハウス症候群の実態と原因の解明」(主任研究者 岸玲子 北海道大学) では VOC 46 物質の測定を実施し、シックハウス症候群との詳細な関連を報告している。

近年、北欧では室内に存在する細菌やカビなどの微生物によって放出される微生物由来揮発性有機化合物 MVOC (Microbial Volatile Organic Compounds) とシックハウス症候群との関連が注目され、MVOC と室内のカビ(種

B. 研究方法

本研究の検討項目は次の 3 項目であり、それぞれについて報告する。

1. GC/MS を用いた分析条件
2. 捕集剤からの脱着条件
3. 拡散型サンプラーの捕集速度

B-1. 検討化学物質の性質と分析機材

検討化学物質は、2-ヘキサノール、3-オクタノール、2-ヘプタノール、3-メチル-1-フタノール、2-ペンタノール、1-オクテン-3-オール、3-オクタノール、1-ペンタノールの 8 物質とした (3-メ

フル-2-ブタノールは試薬購入できなかったため検討対象から除外）。これら8物質は全て常温で液体であり、特異的な臭気をもっている脂肪族類である。沸点は111℃以上で蒸気圧の記載の無い物質も含まれる。蒸気圧の記載ある化学物質の蒸気圧はトルエンに比べて低く、室内への気体拡散は少ないと考えられる（表1）。化学物質の製造会社および純度、分析機材は表2の通りである。

B-2. GC/MS を用いた分析条件

シックハウス症候群関連化学物質の生体への影響は、低濃度の曝露が影響することから微量分析を行なう感度・精度の高い方法が求められる。これら分析機器としては、一般的に液体クロマトグラフ（HPLC）、ガスクロマトグラフ（GC）、ガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）が用いられている。GC/MSは化学物質の分子量や構造情報を知ることができ、特定のフラグメントイオンを用いて微量化学物質の定量が可能である。また、GC/MSはすでに研究機関の分析機器として普及していることから、GC/MSを用いてMVOCの測定法を検討した。分析条件の検討は、シックハウス症候群関連物質として既存の42化学物質とMVOCのピークがクロマトグラムにおいて分離できる分析条件と、正確さ、精度、感度が良好な確認イオンと定量イオン条件について検討した。

B-3. 捕集剤からの脱着条件

固体捕集剤としては活性炭、XAD2樹脂、シリカゲル等が用いられる。このうち活性炭は有機溶剤の捕集として広く用いられていること、シックハウス症候群関連の既存化学物質の捕集に用いられていることから、活性炭について検討することとした。捕集後の脱着溶媒については、次の4条件で検討した。

- 1) 二硫化炭素
- 2) 二硫化炭素とアセトン（容量% 95 : 5）
- 3) 二硫化炭素とメタノール（容量% 95 : 5）
- 4) 二硫化炭素とイソプロピルアルコール（容量% 95 : 5）

MVOC 8物質の混合溶液（1000ppm）を活性炭に2μLを添加・混合後、窒素で乾燥させ約1時間放置後、各脱着溶媒1mLで脱着し、標準溶液と比較した。標準溶液は溶媒0.998mL

に2μLの標準溶液を加え、容量比が2ppmになるように調製した。

B-4. 拡散型サンプラーの捕集速度

拡散型サンプラーの捕集速度は、空気中の濃度が明らかな化学物質を一定の時間サンプラーに曝露させ、サンプラーの捕集量と曝露濃度の関係から求められる。捕集速度を求める実験法としては、市販の標準ガスを純粋な空気希釈する方法、あるいは化学物質溶液に空気を送ってバブリングさせ、発生した気体の濃度をGCなどでモニタリングしながら空気希釈するなどして、一定濃度をサンプラーに曝露させる方法がある。今回検討対象としたMVOC 8物質については標準ガスの作成が難しいこと、蒸気圧が低いためにバブリングする方法では気化が少なく、瞬間的な気中濃度を測定するにはGC感度でのモニター測定が容易でない。そこで、独自に曝露チャンバーと水バブリング法を考案し、ポンプ吸引による活性炭への捕集と拡散原理を用いた活性炭への捕集を並行測定し、ポンプ法で得られた濃度と拡散法で得られた濃度の比較から拡散型サンプラーの化学物質の捕集速度を求めた。この方法では種類の異なる化学物質の捕集速度を求めることが可能である。

化学物質の気体発生方法と捕集方法は以下の手順で行った（図1、図2）。

MVOC 8物質を蒸気圧によって3グループに分けて気体を発生させた。グループ1：2-ヘキサン、グループ2：1-ペンタノール、3-オクタノール、グループ3：2-ペンタノール、2-ヘプタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-オクテン-3-オールである。

1) 個々の溶剤を30μLとり、蒸留水で1Lに定容、混合した溶液を試料とする。

2) 1)の試料200mLをバブラーガラス瓶に入れ、新鮮空気を注入バブリングさせ（水バブリング法）、その空気を曝露バッグ（100L）に3.5L/minで注入した。

3) 曝露バッグには、拡散型サンプラー（VOC-SD：Supelco製）とポンプ型の活性炭管（HFAC-2B:GLサイエンス製）による並行測定（1時間）を行い、得られた捕集量を比較してサンプリング速度を求めた。

注) ポンプは石鹼膜流量計で流量調整した。（活性炭管中の活性炭固定のために活性炭の前層に

ガラスウールが使用されているが、これへの吸着は1%以下であった。）

（倫理面への配慮）

今回の報告は分析法や捕集方法の基礎的な研究であり、これらの結果については積極的に公表し、他の研究機関が測定する場合に応用できることが必要であり、倫理面への配慮に該当しない。

C. D. 研究結果

C-1. GC/MS を用いた分析条件

既存の42物質とMVOC 8物質のピークが、クロマトグラムにおいて分離できる分析条件が得られた(表3)。主なスペクトルイオンは、数種観察できるが物質の特異性と分析感度を考慮して、確認イオンと定量イオンを決定した(表4)。また、感度を上げるために各物質の定性、定量範囲はリテンション時間を考慮したグループ分けを行った。3-メチル-1-ブタノールと1-ペンタノール(確認イオン70)、3-オクタノールと1-オクテン-3-オール(確認イオン72)が同じ確認イオンであるが、ピーク検出時間が異なっておりそれぞれの化学物質は分離定量可能であった。既存の42物質の定性イオンと定量イオンとは、2-ヘプタノールとn-ドデカン、3-オクタノールとクロロホルムの確認イオンが同じであるが、ピーク検出時間が異なるので分離定量可能である。

定量は内部標準法で行い、内部標準物質(IS)にトルエン-d8(0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)を用いた。標準溶液は個々の試薬一定量をISの含有している溶媒に希釈して0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、10.0ppm(V/V)濃度を調製した。濃度への換算は試薬比重と試薬純度から計算した。この分析条件において、各物質の検量線は0~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲で良好な直線性が得られた(図3)。装置定量下限値は、検量線濃度0.05ppm(V/V)を用いて5回測定して計算から求めた。試薬を添加していない溶液ブランク値からピークが検出される場合があり、個々の化学物質によって異なる。検量線濃度0.05ppmで得られた目的物質/IS面積比とブランク値比とを比較すると、最も低い物質(2-ペンタノール)で6倍以上である。定量下限値(LOQ: Limit of quantitation)を分析検出下限値 $\times 3$ 倍で求めると、0.004 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (3-オ

クタノール)~0.018 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1-ペンタノール)となった(表5)。

C-2. 捕集剤からの脱着条件

活性炭からの脱着溶媒は、1)二硫化炭素(以下、CS₂)、2)CS₂とアセトン、3)CS₂とメタノール、4)CS₂とイソプロピルアルコール(以下、IPA)で検討した。1)、2)、4)の溶媒は活性炭との分離が良好であったが、3)では溶媒添加後の攪拌時に肉眼観察で濁り(黒色)を生じ、微細な粒子が一時間の放置後も沈降せず、活性炭との分離が困難であり、GC/MS分析時に詰まりを起こす恐れがあるため、実際の測定からは省いた。個々の化学物質の脱着率は、1)CS₂単独を用いた場合は55.6~95.9%、2)CS₂とアセトンを用いた場合は63.2~86.0%、4)CS₂とIPAを用いた場合は94.1~122.4%であり、CS₂とIPA混合溶液を用いた場合が最も安定して高い脱着率が得られた(表6)。

C-3. 拡散型サンプラーの捕集速度

拡散型サンプラーの捕集速度はポンプ法と拡散法の関係から求めた。バブラーで混合化学物質の気体を発生させ、一回の測定に3ポンプサンプラーと3拡散型サンプラーを1時間並行測定した。測定回数は11回(33捕集)行った。ポンプの流量は100mL/minで吸引した。いずれの化学物質もポンプ法と拡散法との間には高い有意な相関が得られ、一次回帰式を求められた(図4)。ポンプ法は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、拡散法は μg であることから一次回帰式の傾きは容積 m^3 である。捕集時間は60分であるので、容積($\text{m}^3=10^6\text{mL}$) / 時間(60min) = mL/minとなる。捕集速度は30mL/min(3-オクタノール)~35 mL/min(1-ペンタノール、2-ヘキサノール)が得られた(表7)。

気中濃度に換算した定量下限値は、定量下限値 / (捕集速度 \times 捕集時間)で求めた。気中濃度に換算した定量下限値は0.044 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3-オクタノール)~0.178 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1-ペンタノール)の範囲であった。実際の定量下限値は、捕集時間を考慮して、MVOC 8物質全てを0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とした(表8)。以上の検討の結果、得られた捕集条件で、2住宅においてMVOCの測定を実施した。新築住宅(8ヶ月後)で2部屋(和室、リビングを閉め切って測定)と、1-

ペンタノールが最も高濃度で検出され(20.3、16.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、その他 2-ヘプタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-オクテン-3-オールが低濃度検出された。1 K マンションで 66 時間閉め切って測定した例では、3-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、1-オクテン-3-オールが高濃度検出され、その他 2-ヘキサノール、2-ペンタノール、2-ヘプタノールは低濃度であった。

D. 考察

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書（厚生省生活衛生局企画課、生活化学安全対策室）には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン等の分析基準は GC/MS を用いた方法としている。分析機器の性能も詳細に決められており、今回使用した機器もこれらの性能に適合している。確認イオンと定量イオンの選定は MS イオンの組み合わせを変えて検討した結果、表 4 に示した定量イオンと確認イオンを決定した。イオンの決定には 1 番強度の強いイオンを定量イオンに、2 番目の強度のイオンを確認イオンとして測定・定量操作を行うとされているが、一番強度の強いピーク ($m/z = 45$ 付近) では確認イオンを設定しても低濃度領域での誤認識が多く、定量下限が高くなるために今分析では使用していない。確認イオンが一致する化学物質があるがピーク検出時間が異なるので定量には問題が無かった。これらイオンを用いた検量線は 0.008~8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ までの直線性が得られ、低濃度の分析に十分に適応可能と考えられた。

活性炭からの MVOC 脱着は二硫化炭素だけでは悪く、IPA を 5% が含有することで改善することができた。メタノール 1% 含有 CS₂ で MVOC を脱着可能との報告 (Kathie et al., 1999) もあるが、メタノールの含有率が 5% になると濁りが生じたため、本研究では分析の対象から除外した。既存の VOC 42 物質は CS₂ による脱着なので、MVOC と同時脱着はできない。装置の定量下限値は標準溶液 0.05ppm を基準に計算し、環境中濃度に換算した値は最も高い値で 1-ペンタノールの 0.178 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、捕集時間の短い場合を考慮し、MVOC 8 物質全てを 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。これらの定量下限値の計算は、環境省の調査

マニュアルに準じて求めた。

有害化学物質を捕集する方法には主に二種類に分類される。捕集剤とポンプをつなぎ、ポンプで吸引して捕集剤に有害物質を吸着させる方法と有害物質の拡散の原理を用いて捕集剤に吸着させる方法である。後者はポンプを必要とせず、小型・軽量であること、電気を要しないので引火の心配が無いこと、ポンプの稼働状態の確認が不必要などの理由で、近年広く使用されるようになってきている。拡散型サンプラーは数社から市販されているが、その取扱書には一部溶剤の拡散速度は示されているものの、その保証はしていない。このことから拡散法による測定を行なう場合は、当該物質の捕集速度をあらかじめ実験で求めることが必要である。本研究では独自に作成した曝露チャンバーを用いて、水溶液に溶解した混合化学物質を空気でバブリングすることで気化させ、その気体をポンプ法と拡散法で捕集し、濃度を比較することで捕集速度を求めた。この方法は多種類の化学物質の捕集速度を同時に求めることが可能な新しい方法である。この方法で求めた MVOC 8 物質の捕集速度は、30~35mL/min の範囲であった。夏 (8 月) に実施した 2 住居の測定例では、2 日間室内を密閉して測定すると一部の MVOC が検出され、2 住居とも 1-ペンタノールが高値であった。MVOC 8 物質の低濃度分析が可能となり、住宅における MVOC の実態調査が可能となった。また同じ手法で、他の物質の捕集速度を今後求めることが可能である。

E. 結論

1) GC/MS による MVOC の低濃度分析条件が確立された。2) 拡散型サンプラーの捕集速度が実験より求められた。3) 一般住宅での応用が可能になった。4) 今後、全国的な調査により一般家屋における MVOC 濃度を明らかにし、シックハウス関連症状との関連を明らかにできる。

F. 健康危険情報 なし

G. 研究発表 1. 論文発表 なし

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

2.学会発表

- 1) 竹田誠, 河合俊夫, 永滝陽子, 荒木敦子, 金澤文子, 岸玲子:「新規シックハウス関連物質 (MVOC) の測定法について」、日本産業衛生学会第 34 回有機溶剤中毒研究会、大阪 (2006.12.1-2)
- 2) 竹田誠, 河合俊夫, 永滝陽子, 荒木敦子, 金澤文子, 岸玲子:「一般住宅における微生物由来有機化合物 (MVOC) 測定法の確立と実態調査」、第 80 回日本産業衛生学会、大阪 (2007.4.25-27)

参考文献

- 1) 岸玲子, 田中正敏, 吉村健清, 森本兼囊, 長谷川友紀, 柴田英治, 西條泰明, 瀧川智子: 厚生労働科学研究費補助金健康科学総合研究事業 全国規模の疫学研究によるシックハウス症候群の実態と原因の解明 平成 17 年度総括・分担研究報告書、2006
- 2) Wessen B, Schoeps KO., : Microbial volatile organic compounds--what substances can be found in sick buildings? *Analyst* 121:1203-5. 1996
- 3) Elke K, Begerow J, Oppermann H, Kramer U, Jermann E, Dunemann L : Determination of selected microbial volatile organic compounds by diffusive sampling and dual-column capillary GC-FID—a new feasible approach for the detection of an exposure to indoor mould fungi? *J Environ Monit.*1:445-452. 1999
- 4) Schleichinger H.,Laußmann D.,Bratting C., Mangler M., Eis D.,Ruden H.,:Emission and emission rates of MVOC and the possibility for predicting hidden mold damage? *Indoor Air* 9: 98-104,2005
- 5) Katja E.,Jutta B., Hanna O.,Ursula K., Erich J., Lothar D. :Determination of selected microbial organic compounds by diffusive sampling and dua-column capillary GC-FID-a

- new feasible approach for detection of an exposure to indoor mould fungi? *J. Environ. Monit.*,1: 445-452,1999
- 6) ANNE K., YVES A., VELI-MATTI K. : Sensory Irritating Potency of Some Microbial Volatile Organic Compounds (MVOCs) and a Mixture of Five MVOCs *Archives of Environmental Health.* 54 : 342-352, 1999
- 7) Pieckova E, Jesenska Z. : Microscopic fungi in dwellings and their health implications in humans. *Ann Agric Environ Med.*;6 : 1-11. 1999
- 8) Yasugi T.,Kawai T., Mizumuma K., Horiguti S., Iguchi H., Ikeda M. :Occupational dimethylformamide exposure 1.Diffusive sampling of dimethylformamide vapor for determination of time-weighted average concentration in air *Int Arch Occup Environ Health* 63:449-453 1992
- 9) Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. A personal diffusive sampler for occupational acetone vapor exposure monitoring *Toxicology Letters*, 55:295-302 1991
- 10) Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M.: Personal Diffusive Sampler for Methanol a Hydrophilic Solvent. :*Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44:514-520 1990
- 11) 平成 13 年 3 月環境省環境管理局水環境部水環境管理課要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物)

表 1. MVOC8種類の化学性質

物質名	CAS NO.	化学式	分子量	形状	色	臭い	蒸気圧: hPa	沸点
ケトン類 (3種類) :								
1 2-ヘキサン	591-78-6	CH ₃ CO(CH ₂) ₃ CH ₃	100.2	液体	わずかに黄色	芳香臭	13.3	127
2 3-オクタノ	106-68-3	CH ₃ (CH ₂) ₄ COCH ₂ CH ₃	128.2	液体	わずかに黄色	果実様芳香	1.0	167
3 2-ヘプタノ	110-43-0	CH ₃ CO(CH ₂) ₄ CH ₃	114.2	液体	無色	果実臭	3.5	151
アルコール類 (6種類)								
4 3-メチル-1-ブタノール	123-51-3	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	88.2	液体	無色	特異臭	3.7	132
5 2-ペンタノール	6032-29-7	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(OH)CH ₃	88.2	液体	無色	特異臭	3.0	118
6 1-オクタノ-3-オール	3391-86-4	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(OH)CH ₂ CH ₃	128.1	液体	無色	無臭	3.0	174
7 3-オクタノール	589-98-0	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(OH)CH ₂ CH ₃	130.2	液体	無色	特異臭	データなし	177
8 1-ペンタノール	71-41-0	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	88.2	液体	無色	特異臭	1.3	138
* トルエン	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃	92.1	液体	無色	芳香臭	2.9KPa(20°C)	111

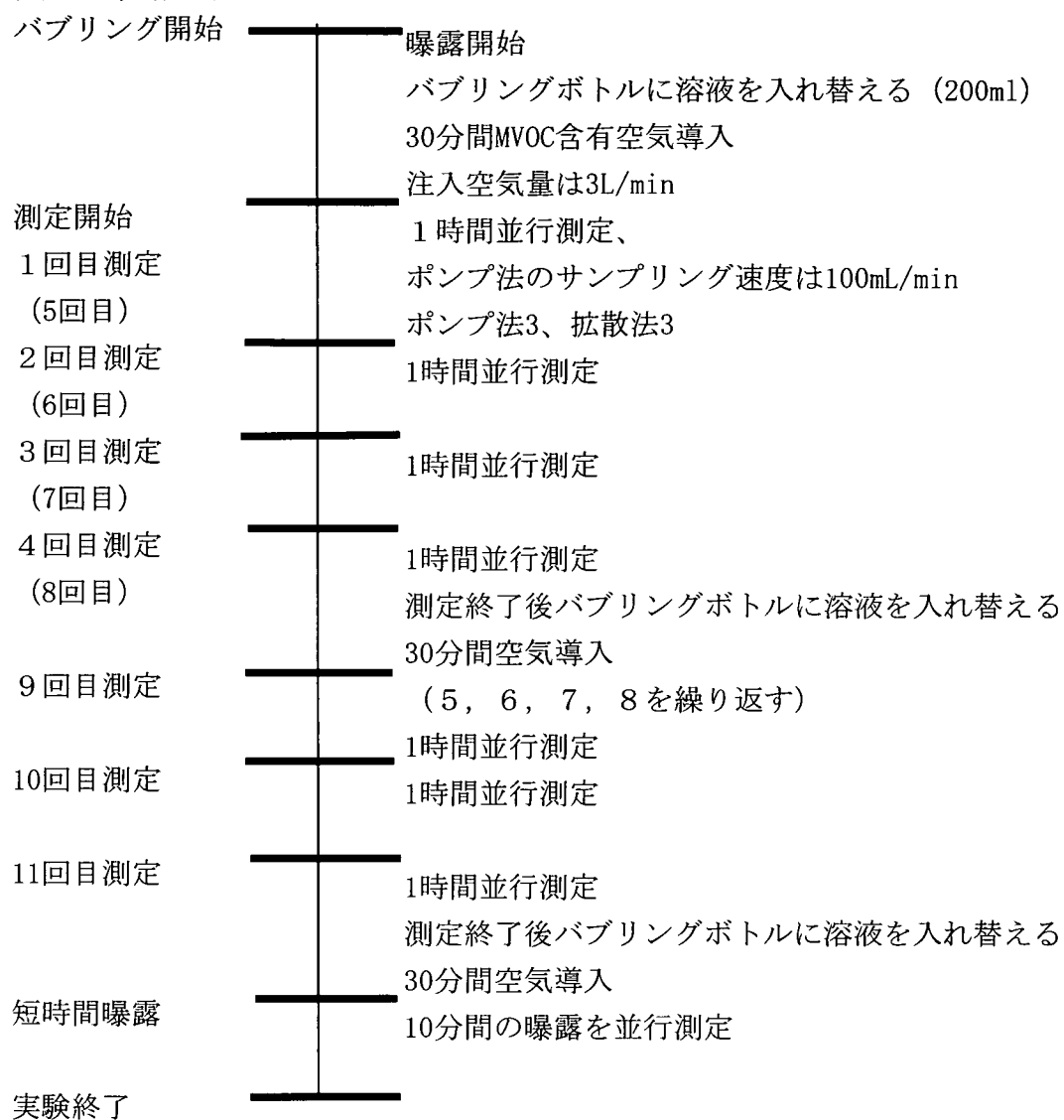
*トルエンはもともとポピュラーな物質であり、他の物質を比較するためにその性質を示した

*蒸気圧はmmHgをhPaに計算した。

表 2. 使用化学物質と分析機器等

物質名	使用薬品等の製造会社	純度 (%)	比重
ケトン類 (3種類) :			
1 2-ヘキサン	Lancaster	98	0.811
2 3-オクタノ	和光純薬	99	0.826
3 2-ヘプタノ	Lancaster	99	0.816
アルコール類 (6種類)			
4 3-メチル-1-ブタノール	和光純薬	98	0.813
5 2-ペンタノール	Lancaster	99	0.806
6 1-オクタノ-3-オール	Lancaster	98	0.833
7 3-オクタノール	Lancaster	99	0.825
8 1-ペンタノール	和光純薬	98	0.823
その他			
二硫化炭素	和光純薬	作業環境用	
トルエン d8	関東科学	標準溶液	
イソプロピルアルコール	和光純薬	特級	
捕集機材			
拡散型サンプリングマアトルドリップ	VOC-SD		
アクチブサンプリング GLサイエンス	AEROLEハイプー活性炭		
ポンプ	SKC		
暴露チャンバー	試作品		
分析機器	GC/MS機器 Agilent (米国)	GC6890A / MS5973	

図1. 曝露工程



注) バブリング溶液は1000mLの蒸留水に各MVOC溶液30 μ Lを加えた。