

201330006A

厚生労働科学研究費補助金

健康安全・危機管理対策総合研究事業

シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための
室内環境の実態調査と改善対策に関する研究

H23-健危-一般-010

平成 25 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 櫻田 尚樹

平成 26 年 (2014) 3 月

目 次

I. 総括研究報告	
シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と 改善対策に関する研究	----- 1
榊田尚樹	
II. 分担研究報告	
1. イオン液体を脱離溶媒とするヘッドスペース法による室内空气中揮発性 有機化合物の分析	----- 9
内山茂久・富澤卓弥・稲葉洋平・榊田尚樹	
2. 横浜市周辺の公共建築物と個人住宅における室内環境中化学物質の冬季実態調査	
田中礼子・内山茂久・稲葉洋平・榊田尚樹	----- 16
3. 化学物質に対する感受性変化の要因及び室内空気汚染物質の健康リスク評価	
東 賢一・内山巖雄	----- 27
4. 室内環境中微量化学物質による人の健康影響に関する分子疫学研究	----- 44
加藤貴彦	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	----- 55

I. 総括研究報告

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）

総括研究報告書

シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と
改善対策に関する研究

研究代表者 櫻田 尚樹 国立保健医療科学院

研究要旨

1980年代ごろより、欧米ではシックビルディング症候群の発症が問題となったが、国内においては、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」に基づき、一定レベルの換気が確保されたことなどから同症候群の発症は大きく問題視されなかった。

一方で一般住宅においてシックハウス症候群として問題となり、その後、厚生労働省による室内濃度指針値(ガイドライン)の設定、建築基準法の改正等、幅広く産官学連携で種々の対応がとられ屋内空気質はずいぶんと改善してきている。しかし、指針値に定められなかった、その他の化学物質の濃度がむしろ増加しているとの報告もある。

厚生労働省においても平成24年9月28日に、「改めて、当該指針値の超過実態を把握し、化学物質の発生源と室内濃度との関係に係る科学的知見を踏まえた必要な室内濃度指針値の設定のあり方、あり方を踏まえた見直しの方針等について検討する」としてシックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会を再開した。

本研究では、昨年度から3カ年での計画で、快適な住環境の供給・維持管理・改善対策を提言することを目的とし、1. 室内空気質の実態調査、2. 化学物質に高感受性を示す人の分布の経年変化の評価、3. 化学物質に高感受性を示す集団の宿主感受性要因の検討などを主とした検討を行った。

1. に関連し、2-ヒドロキシピリジン(HP)と、イオン液体であるテトラブチルホスホニウムブロミド(TBPB)を混合し、これを脱離溶媒としたヘッドスペース法による新たな室内空気中VOCの分析法を開発した。現行法である二硫化炭素を溶媒とする溶媒脱離法との比較を行った結果、より高感度での検出が可能となることを明らかにした。

オゾンおよびカルボニル類、揮発性有機化合物、酸性ガス、塩基性ガス測定用の4種の拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング調査を実施し、全国で602軒において、同一家屋において夏季と冬季、それぞれ室内・外各1カ所ずつ24時間の捕集を行い分析した。これらの結果の詳細は、3年間の総合研究報告書に記した。一部の地域では個人住宅とともに公共建築物での濃度比較、および滞在時間を考慮した個人への曝露源の寄与を検討した。その結果、公共建築物の室内空気中化学物質の総和は個人住宅よりも低い傾向を示した。曝露源としても自宅の室内空気質の影響が大きく認められた。

全国調査で得られた室内濃度の統計値(中央値、95及び99パーセンタイル値、最大

値) に対して、各物質の非発がんリスク評価値 (RfC) または発がんのユニットリスク (UR) を用い、非発がん評価では曝露余裕度 (MOE)、発がん評価ではがん過剰発生率を算出し検討した。その結果、ベンゼン、二酸化窒素、ギ酸、塩化水素は、年間を通じてハイリスク傾向を示し、特にベンゼン、二酸化窒素は冬季にリスクが高く、生活習慣や燃焼型暖房器具が関与している可能性が推定された。パラジクロロベンゼンは室内濃度指針値策定物質であるが、いまだにハイリスク傾向であった。さらに、ベンゼン、二酸化窒素、ギ酸、塩化水素、酢酸エチルなど、室内濃度指針値が策定されていないハイリスクと推定される物質を見いだした。

2. 日本で化学物質に高感受性を示す人の比率を把握するために、Miller らが開発した QEESI 調査票を用い WEB 調査を実施し化学物質に高感受性を示す人の割合の経年変化を検討した。その結果、化学物質への感受性増悪は、臭いや刺激への曝露がリスク要因となっていること、心理面では、自己の感情の自覚や認知の困難さ、不安や否定的感情の増加が感受性の増悪でみられること、日常生活の出来事が感受性増悪に関わっていることが明らかとなった。

さらに個人の感受性要因を検討するために QEESI 評価と薬物代謝酵素の遺伝子多型について比較検討した。日本人に適応した北條らの設定したカットオフ値に基づき、調査対象者 (324 人) を ケース群と対照群にわけ検討した結果、抗酸化酵素である *SOD2*, *Superoxide dismutase 2* の関与が見いだされた。

研究分担者 所属施設名	田中礼子 横浜市衛生研究所, 国立保健医療科学院
内山茂久 国立保健医療科学院	富澤卓弥 東京薬科大学大学院
稲葉洋平 国立保健医療科学院	青木麻奈美 東京薬科大学
大澤元毅 国立保健医療科学院	所 翌萌 千葉大学大学院
緒方裕光 国立保健医療科学院	伊豆里奈 千葉大学
加藤貴彦 熊本大学大学院生命科学研究部	菱木麻祐 麻布大学
嵐谷奎一 産業医科大学・産業保健学部	崔 笑怡 熊本大学大学院生命科学研究部
内山巖雄 財団法人ルイ・パストゥール医学研究センター	盧 溪 熊本大学大学院生命科学研究部
東 賢一 近畿大学医学部	日浦瑞枝 熊本大学大学院生命科学研究部
中込秀樹 千葉大学工学部	小田政子 熊本大学大学院生命科学研究部
	宮崎 航 熊本大学大学院生命科学研究部
	久田 文 熊本大学大学院生命科学研究部
研究協力者 所属施設名	谷川 真理 財団法人ルイ・パストゥール医学研究センター
山田智美 国立保健医療科学院	

A. 研究目的

1980年代ごろより、欧米ではシックビルディング症候群の発症が問題となったが、国内においては、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」に基づき、一定レベルの換気が確保されたことなどから同症候群の発症は大きく問題視されなかった。一方で一般住宅においてシックハウス症候群として大きく問題となり、その後、厚生労働省による濃度指針(ガイドライン)の提示、建築基準法の改正等、幅広く産官学連携で種々の対応がとられ屋内空気質はずいぶん改善してきている。しかし、ガイドラインに定められなかった、その他の化学物質の濃度がむしろ増加しているとの報告もある。

本研究では、医学のみならず、分析化学、建築衛生、疫学、リスク科学の専門家が一団となって、3年間の研究期間にわたって、快適な住環境の供給・維持管理・改善対策を提言することを目的とし、以下の内容を検討してきた。

1. 各種拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング

一次汚染物質に加え、オゾン等により酸化され生成される二次汚染物質を含めた、幅広い種類の有害化学物質を調査し、動態を含めた環境実態を解明し、発生源の対策とともに、汚染の軽減に資する資料とする。この中で今年度は、揮発性有機化合物の高感度分析法も新たに開発した。

2. 化学物質に高感受性を示す人の分布の経年変化の評価

分担研究者の内山らは、Miller らによって開発された「Quick Environmental Exposure and Sensitivity Inventory (以下QEESI)」を用いて、国内の化学物質に高感受性を示す集団比率の検討を行った。QEESI 調査票を、スクリーニングに使うのには問題もあるが、一定の指標で高感受性者の比率の経年変化を知ることは重要であ

る。以前の調査と10年後の今回の結果を分析し、今後の対策の基礎資料とする。

3. 化学物質に高感受性を示す集団の宿主感受性要因の検討

労働者集団およびシックハウス外来の患者の参加協力を得て、QEESI 調査とともに、遺伝子的個体差(遺伝子多型)にもとづく感受性リスクの評価を行う。

B. 研究方法

B.1 各種拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング

B.1.1 イオン液体を脱離溶媒とするヘッドスペース法による室内空气中揮発性有機化合物の高感度分析法の開発:

ヘッドスペースサンプラーを用いた空气中揮発性有機化合物の高感度分析法を開発した。本研究では幅広い温度範囲で液体状態として存在するイオン液体に注目し、脱離溶媒としての適用を検討した。活性炭を充填したパッシブサンプラーを用いて空气中のVOCを捕集し、その後、2-ヒドロキシピリジン(HP)とイオン液体との混合溶媒と活性炭を共にバイアルに入れ混合し密封する。これを所定の条件下で加熱を行うことによって、活性炭中のVOCを脱離させ、生じた気相部をGC/MSに導入することで分析を行った。

B.1.2 公共建築物と個人住宅における室内環境中化学物質の実態調査比較

4種の拡散サンプラーを用いて、一般住宅の室内外の空気質調査を実施してきた。3年目の本年度研究でも対象数を増やし、最終的に同一家屋を各々冬季、夏季、全国で602軒に調査した。その結果の詳細は3年分の総合研究報告書で記載する。

ここでは、2012年度の冬季(2012年12月~2013年3月)に横浜市内の公共建築物18施設および横浜市周辺区域の個人住宅77戸における屋内・屋外での環境中化学物質

濃度の実態調査のためのサンプリングを行ったその後の解析について報告する。

B.2 室内空気汚染物質の健康リスク評価

室内空気質調査結果より、54物質の室内濃度に対して、健康リスク評価を実施した。全国調査で得られた室内濃度の統計値（中央値、95及び99パーセンタイル値、最大値）に対して、各物質の非発がんリスク評価値（RFC）または発がんのユニットリスク（UR）を用い、非発がん評価では曝露余裕度（MOE）、発がん評価ではがん過剰発生率を算出した。非発がんリスク評価値は、国際機関及び各国の関係省庁等が公表している評価文書をもとに、最も信頼性のあると思われる亜急性毒性、慢性毒性または生殖発生毒性の無毒性量または最小毒性量を判断し、断続曝露から連続曝露への換算、デフォルトで用いられる曝露期間、最小毒性量、種差及び個体差に関する不確実係数から導出した。ユニットリスクは、国際がん研究機関の発がん性分類でグループ1かつ発がんリスク評価が必要と判断される物質について、国際機関及び各国の関係省庁が公表しているユニットリスクを用いた。

MOEが1未満またはがん過剰発生率が 10^{-5} 以上であればリスクA（ハイリスク）、MOEが1以上10未満、がん過剰発生率が 10^{-6} 以上 10^{-5} 未満であればリスクB（調査等要検討）、MOEが10以上、がん過剰発生率が 10^{-6} 未満であればリスクC（静観）と判定した。なお、非発がんリスク評価値については、データ不足を追加で考慮した不確実係数の大きさに基づき評価値の確からしさを3段階（1000未満をH、1000以上5000未満をM、5000以上をL）で評価した。Lは不確実係数が大きく評価値の信頼性はかなり低いと判断される。

B.3 化学物質に対する感受性変化の要因

B3.1 調査対象

日本で化学物質に高感受性を示す人の比率を把握するために、Millerらが開発したQuick Environmental Exposure AND Sensitivity Inventory, QEESIを用いて2012年1月(初年度)に質問紙調査を実施した。全国約107万人のモニターを有するインターネット調査会社に委託し、モニターの中から20歳以上の全国の男女を対象として日本の人口統計に基づいた層化多段無作為抽出を行い、インターネットを通じた質問紙調査を行った。そして7,245名から回答を得た。今年度の調査では、この中から、前年度(2年目)の調査で対象とした735名の高感受性群と、それ以外の1,750名の対照群のうち、今年度も引き続きモニター登録を行っている709名の高感受性群と、1,677名の対照群に対して前年度と同様にインターネットによる質問紙調査を実施した。

B3.2 調査方法

本調査では、前述の高感受性群709名と対照群1,677名に対して、インターネット調査会社を通じて調査依頼を行い、3週間の回答期間を設け、その間に2回の催促をメールで行った。調査は2014年1月10日から同1月30日の間に実施した。

B3.3 調査票

前年度に使用した調査票に対して、過去1年間の生活や職業の変化に関する質問項目と、過去1ヶ月の室内空気質に関する質問項目を追加した。室内空気質に関する質問項目は、米国環境保護庁や米国国立労働安全衛生研究所が使用しているシックビルディング症候群の調査票の質問項目を使用した。

B.4 化学物質に高感受性を示す集団の宿主感受性要因の検討：室内環境中微量化学物質による人の健康影響に関する分子疫学研究

化学物質過敏症患者の診断・治療のために開発されたQEESI調査票を用いて、化学物

質に対し感受性の高い人々を“化学物質過敏性集団”(Chemical Sensitive Population: 以下CSPと略)を定義し、その遺伝的感受性要因について検討した。また財団法人ルイ・パストゥール医学研究センターにおいて化学物質過敏症と診断されたケース9人と対照者9人の血漿を用いてメタボローム解析を行った。

遺伝的感受性要因の検討においては、北條らの基準を用いた。解析対象となった候補遺伝子としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエンに代謝に関与し、かつ機能との関連性が明らかな遺伝子として、Glutathione S-transferase (GST) M1 null、GSTT1 null、GSTP1 Ile105Val、Aldehyde dehydrogenase (ALDH) 2 rs671、Cytochrome P4502E1 (CYP2E1) Rsa I、芳香族化合物の代謝酵素であるN-acetyltransferase 2 (NAT2) の3タイプ(Rapid, intermediate, slow)と、抗酸化酵素であるSuperoxide dismutase 2 (SOD2) (rs4880)を候補遺伝子とし、それぞれの代表的遺伝子多型の頻度を比較検討した。

メタボローム解析は、ヒューマン・メタボローム・テクノロジーズ(株)に収集された18人の血漿検体の解析を依頼した。

統計解析にはロジスティック回帰分析を行い、解析にはSPSS ver 19を用いた。

(倫理面での配慮)

本研究・調査の実施にあたっては、厚生労働省・文部科学省の「疫学研究の倫理指針」にもとづき、国立保健医療科学院における倫理委員会に申請・承認ののちに行うとともに、各々の研究機関においても倫理審査委員会に申請し、審査承認を得た上で実施した。

また、代謝酵素の遺伝子多型に関する調査においては、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」にもとづき、分担研

究者の所属機関において倫理審査委員会に申請し、審査承認を得た上で実施した。

C. 研究結果

C.1 各種拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリング

C.1.1 イオン液体を脱離溶媒とするヘッドスペース法による室内空气中揮発性有機化合物の高感度分析法の開発:

様々な分析条件を検討した結果、脱離溶媒はHPとテトラブチルホスホニウムブロミド(TBPP)の混合物、ヘッドスペースサンプラーの加熱温度は175°C、加熱時間は40分、HP/TBPP混合物の添加量は300 mgが適当であることが分かった。二硫化炭素を用いた従来の溶媒脱離法との比較では、20~40倍の感度の向上が認められた。検出感度が高いため、スキャンモードでGC/MS分析を行うことが可能となった。また、蒸気圧が極めて低いイオン液体を脱離溶媒として用いることで、脱離溶媒がGC/MSに導入されず、溶媒ピークの干渉を受けずに分析することができることが明らかになった。

C.1.2 公共建築物と個人住宅における室内環境中化学物質の実態調査比較

公共建築物18施設においては屋内、屋外とも本研究で調査対象とした化学物質のうち、厚労省が策定した室内濃度指針値および暫定目標値を超過した物質はなかった。しかし、環境省が環境基準値を策定した物質のうち、ベンゼンの超過が18施設中3施設で認められ、超過率は17%であった。3施設のうち1施設については屋内、屋外とも環境基準値を超過しており、屋内が3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、屋外が3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

そのほか個別の化学物質の中で最大濃度であった物質はヘキサン(屋内:100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)で、2番目は酢酸(屋内:96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)だった。また、平均値、中央値については、屋内で数値が最も高かった物質は酢酸であり、平

均値が45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 中央値が40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった。

一方個人の住宅の調査では、77戸のうち、屋内において何らかの物質の濃度が指針値等を超過した住宅は24戸あり、指針値等を超過した住宅の割合は31%となった。なかには複数の物質が指針値等を超過した個人住宅もあった。

今回調査を行った公共建築物と個人住宅との室内空気質の相違について調べた。測定対象とした55物質の室内濃度の合計値(総和)を比較すると、個人住宅77戸の平均値は490 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だったが、公共建築物18施設の平均値は210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。公共建築物の室内空气中化学物質の総和は個人住宅の43%であり、個人住宅よりも低い傾向を示した。また、個人住宅の中から公共建築物18施設の勤務者自宅24戸を抽出し、職場および自宅の室内空気質と在室時間を併せて検証することにより、個人の一曝露量の評価を試みた。今回の調査ではパラジクロロベンゼン、 α -ピネン、d-リモネン、二酸化窒素、ギ酸などのように、個人住宅の方が公共建築物よりも室内濃度が高かった物質が多かったため、在室設定時間が加味された結果、自宅の室内空気質の影響がより大きくなっているケースが多かった。

C.2 室内空気汚染物質の健康リスク評価

全国調査を行った54物質のうち、非発がんリスク評価値やユニットリスクが得られずリスク評価ができなかった7物質を除く47物質に対してMOEまたはがん過剰発生率を算出した。

冬季でリスク判定Aであった物質は、ベンゼンと二酸化窒素の中央値以上、アセトアルデヒド、ギ酸、塩化水素の95パーセント以上、パラジクロロベンゼンの99パーセント以上、キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、二酸化硫黄、アンモニア、トルエン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、

エチルベンゼン、酢酸エチルの最大値であった。夏季でリスク判定Aであった物質は、ベンゼン、ギ酸、塩化水素、パラジクロロベンゼンの95パーセント以上、二酸化窒素、1,2-ジクロロエタン、アセトアルデヒド、酢酸エチルの99パーセント以上、ホルムアルデヒド、アンモニア、トルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、n-ヘキサン、ヘキサナールであった。

C.3 化学物質に対する感受性変化の要因

調査の結果、高感受性群489名(回答率69.0%)、対照群1,131名(67.4%)から回答を得た。全体での回答率は67.9%であった。回答者の平均年齢は高感受性群55.4歳(23~84歳)、対照群55.9歳(22~83歳)、男性の比率は高感受性群33.9%、対照群34.0%であった。

2年間の追跡調査で実施した3回のアンケート全てに回答した1,429名の感受性変化の推移から、1年間で感受性の増悪や改善が高感受性群及び対照群いずれにもみられ、化学物質感受性は日常生活の影響を大きく受けていることが推察される。過去1年間における感受性変化は、高感受性群のうち、この1年間で感受性の改善がみられたものは48.0%、対照群のうち、この1年間で感受性の増悪がみられたものは8.5%であった。

この1年間の生活環境変化等による影響では、臭いや刺激の強いものに触れる機会があるものほど対照群で感受性が増悪したものが有意に増えた。この結果は前年度と同じであり、前年度の結果が再現された。

心理面に関する影響として、自己の感情の自覚や認知の困難さ、不安や否定的感情の増加が感受性の増悪で有意にみられ、社会活動の低下も有意であり、これらの項目のスコアは、高感受性群で感受性の改善がみられた場合には減少した。項目によっては若干の差があるものの、総じて平成24年度の結果が再現された。

C.4 化学物質に対する感受性変化の要因

C.4.1 QEESI調査結果と遺伝子多型の分析結果

北條らの設定したカットオフ値に基づき、調査対象者(324人)を①症状 ≥ 20 、②化学物質曝露による反応 ≥ 40 ③日常生活の障害の程度 ≥ 10 を超えた項目数に応じて3つのケース群(ケース1群:1項目、ケース2群:2項目、ケース3群:3項目)を定義し、それ以外を対照群と定義した。ケース1群の50歳以上の割合が対照群と比較し有意に高かったが、喫煙状態や飲酒状態に有意な差は認められなかった。

GSTM1, GSTT1, GSTP1, CYP2E1, ALDH2, NAT2, SOD2の遺伝子多型頻度を比較検討した結果、カットオフ値3項目を超えたケース3群において、SOD2のAla allele保有者の割合が有意に増加し、そのオッズ比は4.3(95%信頼区間:1.23-15.03)であった。

C.4.2. メタボローム解析

ケース群と対照群9人ずつの予備的なメタボローム解析を実施した。その結果、ケース群のアミノ酸の減少と短鎖脂肪酸の増加が認められた。

D. 結論

ヘッドスペースサンプラーを用いた空气中揮発性有機化合物の高感度分析法を新たに開発した。2-ヒドロキシピリジン(HP)と、イオン液体であるテトラブチルホスホニウムブロミド(TBPB)を混合し、これを脱離溶媒としたヘッドスペース法による室内空气中VOCの分析法を検討した。現行法である二硫化炭素を溶媒とする溶媒脱離法との比較を行った結果、TBPB/HPを脱離溶媒とする固体捕集-ヘッドスペース法は、吸着剤に捕集されたVOCを脱離させることが可能であり、溶媒脱離法よりも高感度での検出が可能となることが明らかとなった。

また全国調査に加えて、一部の地域で個

人住宅と公共建築物での濃度比較、および滞在時間を考慮した個人への曝露源の寄与を検討した。その結果、公共建築物と個人住宅との室内空気質の相違について調べたところ、公共建築物の室内空气中化学物質の総和は個人住宅よりも低い傾向を示した。曝露源としても自宅の室内空気質の影響が大きくなっているケースが多かった。

一般住宅の全国調査の結果から、リスク評価を行った結果、ベンゼン、二酸化窒素、ギ酸、塩化水素、酢酸エチルなど、室内濃度指針値が策定されていない物質の中に、ハイリスクと推定される化学物質を見いだした。

QEESI調査票を用いて化学物質に対して高感受性を示す人の分布の経年変化を調べた。その結果、化学物質への感受性増悪は、臭いや刺激への曝露がリスク要因となっていること、心理面では、自己の感情の自覚や認知の困難さ、不安や否定的感情の増加が感受性の増悪でみられること、日常生活の出来事が感受性増悪に関わっていることが明らかとなった。

また、環境要因だけでなく、化学物質の代謝にかかわる薬物代謝酵素の遺伝子多型による個人の感受性要因の検討も重要な検討課題であるが、本研究で調査した遺伝子群においては、抗酸化酵素であるSOD2, *Superoxide dismutase 2*の関与が見いだされた。

E. 健康危険情報

該当なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- (1) Win-Shwe TT, Fujimaki H, Arashidani K, Kunugita N, Indoor volatile organic compounds and chemical sensitivity reactions, *Clinical and Developmental Immunology* 2013; 2013: 623812.

- (2) Cui X, Lu X, Hiura M, Miyazaki W, Oda M, Katoh T. Prevalence and interannual changes in multiple chemical sensitivity in Japanese workers *Environ Health Prev Med.* (Accepted)
- (3) Uchiyama, S.; Tomizawa, T.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Simultaneous determination of volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a sorbent cartridge followed by two-step elution. *Journal of Chromatography A*, 2013, 314: 31-37.
- (4) Uchiyama, S.; Ohta, K.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Determination of carbonyl compounds generated from the E-cigarette using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine followed by high performance liquid chromatography. *Analytical Sciences*, 2013, 29:1219-1222.
- (5) Matsumoto, M. Inaba, Y. Yamaguchi, I. Endo, O. Hammond, D. Uchiyama, S. Suzuki, G. Smoking topography and biomarkers of exposure among Japanese smokers: associations with cigarette emissions obtained using machine smoking protocols. *Environmental health and preventive medicine* 2013, 18, 95-103.
- (6) Hlaing, Z.Z.; Wajima, T.; Uchiyama, S.; Nakagome, H. Reduction of Bromine Compounds in Oil Produced from Brominated Flame Retardant Plastics via Pyrolysis Using a Reflux Condenser. *International Journal of Environmental Science and Development* 2013, in press.
- (7) Cui X, Lu X, Hiura M, Miyazaki W, Oda M, Katoh T. Evaluation of genetic polymorphisms in patients with multiple chemical sensitivity. *Plos One.* 8, e73708. doi: 10.1371, 2013.
- (8) 山田智美; 内山茂久; 稲葉洋平; 瀬戸博; 樺田尚樹 空気中化学物質測定用拡散サンプラーの安定性評価および実試料測定への応用 *分析化学* 2013, 62(7), 603-609.
- (9) 杉田和俊; 松本真理子; 稲葉洋平; 遠藤治; 内山茂久; 樺田尚樹 GC/MS によるニコチン分析の検討と公定法との比較 *分析化学* 2013, 62, 253-257.
- (10) 東 賢一, 内山巖雄. 化学物質過敏症の実態について—全国規模の調査と臨床の現場から—. *AROMA RESEARCH*, No. 54, pp.107-110, 2013.
2. 学会発表
各分担報告書に記載
- G. 知的財産権の出願・登録状況
なし

II. 分担研究報告

イオン液体を脱離溶媒とするヘッドスペース法による室内空气中揮発性有機化合物の分析

分担研究者 内山茂久, 稲葉洋平, 樺田尚樹 国立保健医療科学院

研究協力者 富澤卓弥 東京薬科大学

研究要旨 ヘッドスペースサンプラーを用いた空气中揮発性有機化合物の高感度分析法を開発した。本研究では幅広い温度範囲で液体状態として存在するイオン液体に注目し、脱離溶媒としての適用を検討した。活性炭を充填したパッシブサンプラーを用いて空气中的VOCを捕集し、その後、2-ヒドロキシピリジン（HP）とイオン液体との混合溶媒と活性炭を共にバイアルに入れ混合し密封する。これを所定の条件下で加熱を行うことによって、活性炭中のVOCを脱離させ、生じた気相部をGC/MSに導入することで分析を行う。様々な分析条件を検討した結果、脱離溶媒はHPとテトラブチルホスホニウムブロミド（TBPB）の混合物、ヘッドスペースサンプラーの加熱温度は175℃、加熱時間は40分、HP/TBPB混合物の添加量は300mgが適当であることが分かった。二硫化炭素を用いた従来の溶媒脱離法との比較では、20~40倍の感度の向上が認められた。検出感度が高いため、スキャンモードでGC/MS分析を行うことが可能となった。また、蒸気圧が極めて低いイオン液体を脱離溶媒として用いることで、脱離溶媒がGC/MSに導入されず、溶媒ピークの干渉を受けずに分析することができることが明らかになった。

A. 研究目的

シックハウス症候群の主な原因物質として、VOCが挙げられている。VOCはトルエンやキシレンといった常温・常圧で容易に揮発する有機化合物の総称であり、接着剤や塗料等に有機溶剤として用いられている。また、住宅の高気密高断熱化による自然換気回数の減少等によって、室内に化学物質が滞留しやすくなり、居住者がめまいや吐き気といった様々な健康障害を引き起こすことが懸念されている¹⁻³⁾。シックハウス症候群は、低濃度であっても長期的な曝露によって発症することがある。従って、人体への健康影響を評価する上でも、VOCの捕集、分析にはより高精度かつ高感度が求められる。

VOCの捕集はアクティブサンプリング法⁴⁾、パッシブサンプリング法⁵⁾、容器捕集法⁶⁾に大別することができる。固体捕集法は、吸着剤を充填した捕集管に吸引ポンプを用いて試料空気を一定量吸引する方法であり、厚生労働省が定める「室内空気測定のガイドライン」においても標準的な方法として選定されている。このアクティブサンプリング法はポンプの流速を制御できる利点があるが、ポ

ンプを稼働させるための電源の他、流速を一定に保つための定流量装置や吸引量を求めるための積算流量計が必要である。拡散捕集法は、気体分子の自然拡散により吸着剤に捕集する方法である。この方法はポンプや電源など大型の装置を必要としない。また、捕集速度は物質固有の値であり、分子拡散係数から求めることができる。従って、捕集速度を制御することはできないが、一定の値を維持できる利点がある。容器捕集法は、減圧した容器を開放することで空気試料を採取する方法である。捕集容器が比較的大きく高価であるため、同時多地点での捕集には不向きである。また、長時間のサンプリングは困難である。

固体捕集した室内空気の方法として、加熱脱着法^{7,8)}と溶媒脱離法が挙げられる。固体捕集・加熱脱着法は、活性炭等の吸着剤を用いて室内空気を捕集し、加熱脱着装置を用いて加熱脱離した後、脱離した成分を低温濃縮して分析する方法である。比較的高感度の分析が可能であるが、一度の分析で全量を脱離するため、繰り返し分析ができない欠点がある。固体捕集・溶媒脱離法は、吸着剤に捕集した空気成分を二硫化炭素等の溶媒で脱離

する方法である。加熱脱着装置等の特別な装置は必要なく、分析装置に導入する量が微量であるため繰り返し分析が可能であるが、溶媒によって成分が希釈されるため、分析感度が低くなる。

固体捕集-加熱脱着法、固体捕集-溶媒脱離法とは異なる分析方法として、固体捕集-ヘッドスペース法が報告されている^{9,10}。この方法は2-ヒドロキシピリジン(HP)を脱離溶媒とし、作業環境中の有機溶剤の分析法として開発されたものである。HPは常温では固体であるが、融点(104℃)以上に加熱すると液体となり、水にも有機溶剤にも可溶性物質である。空気を捕集した活性炭とHPを混合させた後、融点以上に加熱して液化させることで、活性炭に吸着した有機溶媒を脱離させる。その後、室温まで冷却し再度溶媒を固化し、ヘッドスペース相に存在する溶剤蒸気をガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)に導入することで分析を行う。HPの蒸気圧は非常に低いためGC/MSに導入されず、溶媒ピークが他の物質と干渉することがなくなるという利点もある。しかし、この方法は作業環境測定のために開発された方法であり、環境大気や室内分析への適用は検討されていない。室内空気は作業環境と異なりVOC濃度が低いことから、より高感度、高精度の分析が求められる。一般にヘッドスペース法による液体試料の分析では、塩が共存するとその塩析効果により、VOCの脱離量が増加する。そこで本研究では、蒸気圧が極めて低く、幅広い温度範囲で液体状態として存在する塩(イオン液体)に着目し、HPと混合することにより、さらに感度を向上させる方法を検討した。

B. 研究方法

B.1. 装置と試薬

GC/MSは島津製作所製QP2010 plusを使用した。分離カラムにはジーエルサイエンス社製のAquatic-2(0.25mm i.d × 60 m, 1.4 μm)を用いた。カラムオープン温度は、40℃を6分間保った後、6℃/minで250℃まで昇温し、24分間保持した。注入条件はスプリット比20:1のスプリット法である。質量分析条件は、m/z 40~350のスキャン測定を行い、インターフェース温度は150℃、イオン源温度は250℃、イオン化電圧は70 eVに設定した。

ヘッドスペースサンプラーはパーキンエルマー社製TurboMatrix HS40を使用した。サンプル加熱温度175℃、加熱時間は40分、トランスファー温度は200℃、加圧時間は0.5分に設定した。

室内空気の捕集には、パッシブガスチューブ(有機溶剤用、柴田科学社製)を用いた。VOCs混合標準原液(1 mg/ml, 45成分, 室内環境測定用)は関東化学社製、VOC標準ガス(1 ppm, 44成分, HAPs-J44)は住友精化株式会社製、二硫化炭素(99%, 作業環境測定用)は和光純薬工業製を使用した。2-ヒドロキシピリジン(97%)はシグマアルドリッチ社製、テトラブチルホスホニウムブロミド(TBPB)は東京化成工業株式会社製を使用した。

B.2. 固体捕集 / ヘッドスペース法

パッシブガスチューブを木造家屋内に24時間曝露して、室内空気中のVOCの捕集を行う。室内空気捕集後、パッシブガスチューブから活性炭を取り出し、乳鉢で粉末状にしたHPとTBPB混合溶媒300 mgと共に22 mlバイアルに加え、アルミシールで密封して均一に混合する。このバイアルをヘッドスペースサンプラーにセットし、一定条件下で加熱を行い、気相部をGC/MSに導入してVOCの分析を行う。

C. 研究結果と考察

C.1. 脱離溶媒の検討

溶媒脱離として、HPとTBPBの混合物の利用を検討した。混合物添加量を、バイアル内で吸着剤が完全に浸漬する量として300 mgに固定し、HP、TBPBの添加量比を変えて脱離量の比較を行った。パッシブガスチューブ内の活性炭に1 mg/mlのVOC混合標準原液(45成分)を10 μl添加する。これを混合溶媒と共に22 mlバイアルに加え、密封し均一になるよう混合し、ヘッドスペースサンプラーにセットした。なお、TBPB/HP混合物の合計添加量は300 mgで、TBPB/HPの比率を変化させ、脱離温度を175℃、加熱時間を40分間に設定して分析を行った。Fig. 1に代表的な物質のTBPB/HP比による脱離量の変化を示す。HPのみでもVOCが脱離したが、TBPBを添加すると脱離量がさらに増加し、TBPB50 mgで脱離量が最大になった。その後、TBPB添加量を増加していくと

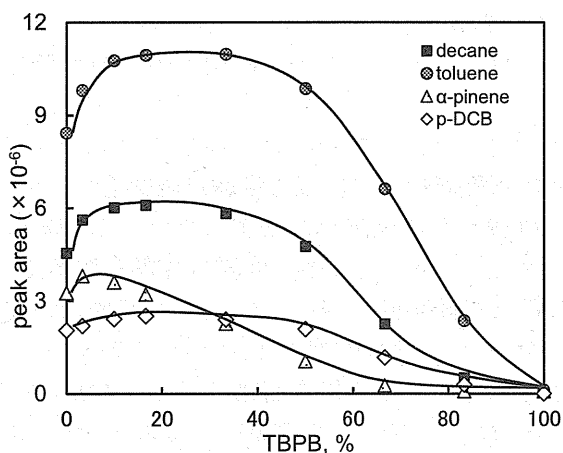


Fig. 1. Changes in desorbed amount of VOCs with the mixed solvent on a sorbent tube-head space method.

脱離量は徐々に減少し、最終的に TBPB だけでは全く脱離しなかった。イオン液体である TBPB を添加すると脱離量が増加したことから、イオン液体の塩析効果により脱離量が増加したことが考えられる。しかし、TBPB の割合が高すぎると HP による溶媒効果が薄れることが推測される。以上の結果から、TBPB/HP の比率は 1:5 が最も適当である。

C.2. 脱離溶媒の添加量

パッシングガスチューブ内の活性炭を 22 ml バイアルに取り出し、1 mg/ml の VOC 混合標準原液 (45 成分) を 10 μ l 添加した。次に TBPB/HP 混合溶媒 (1:5) を一定量添加し、アルミシールで密閉して軽く攪拌した。TBPB/HP 混合溶媒を 0, 100, 200, 300, 400, 500 mg 添加し、ヘッドスペースサンプラーを用いてこれらの分析を行った。なお、ヘッドスペースサンプラーの加熱温度は 175 $^{\circ}$ C、加熱時間は 40 分に設定した。

検出された代表的な 4 物質について、TBPB/HP 混合溶媒の添加量と検出量の関係を Fig. 2 に示す。全ての炭化水素、テルペン類は添加量 100 mg で脱離が確認された。脱離量は、300 mg で最も多くなり、400 mg を超えると緩やかに減少していった。芳香族炭化水素類においては、スチレンを除くすべての物質は添加量 100 mg で脱離が確認された。脱離量は 200 mg で急激に増加し、300 mg まで増加が確認されたが、400 mg 以上になると検出量は緩やかに減少した。スチレンは添加量 200 mg で

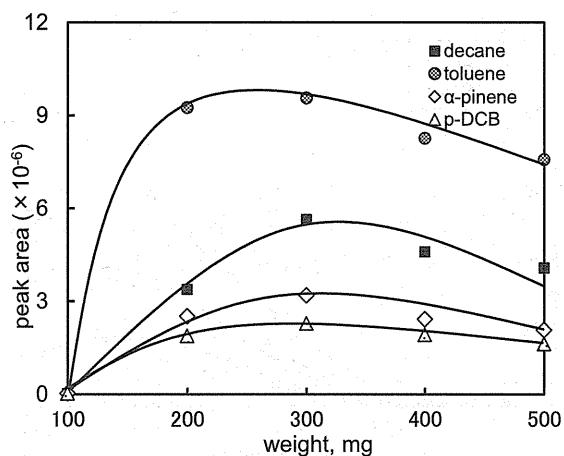


Fig. 2. Changes in desorbed amount of VOCs with the amount of mixed solvent on a sorbent tube-head space method.

検出が確認され、300 mg になると脱離量が急激に増加し、その後は緩やかに減少していった。有機塩素系化合物においては、ジクロロメタンを除く全ての物質で、添加量の増加と共に検出量の増加が確認されたが、添加量が一定量を超えると検出量は減少した。クロロホルムは 100 mg で脱離が確認され、200 mg と 300 mg でほぼ同量の脱離量を示した。1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパンは添加量が 100 mg で脱離が確認され、200 mg で最も脱離量が多くなったが、300 mg を超えると脱離量は徐々に減少した。その他の物質の脱離量は、添加量が 100 mg で脱離が確認され、300 mg まで増加し 400 mg を超えると脱離量は減少した。

C.3. 脱離温度

パッシングガスチューブ内の活性炭を 22 ml バイアルに取り出し、1 mg/ml の VOC 混合標準原液 (45 成分) を 10 μ l 添加した。次に HP を 250 mg, TBPB を 50 mg 添加し、アルミシールで密閉して軽く攪拌した後、ヘッドスペースサンプラーを用いて分析を行った。なお、ヘッドスペースサンプラーのオープン温度は 75 $^{\circ}$ C から 200 $^{\circ}$ C まで 25 $^{\circ}$ C ずつ変化させた。トルエン、 α -ピネン、デカン、*p*-ジクロロベンゼンについて、加熱温度と検出量の関係を Fig. 3 に示す。これらの物質を含め、全ての物質は加熱温度 100 $^{\circ}$ C までは脱離が確認されなかった。HP の融点は 104 $^{\circ}$ C であるため、HP が液化せず活性炭から VOC を脱離することができなかつ

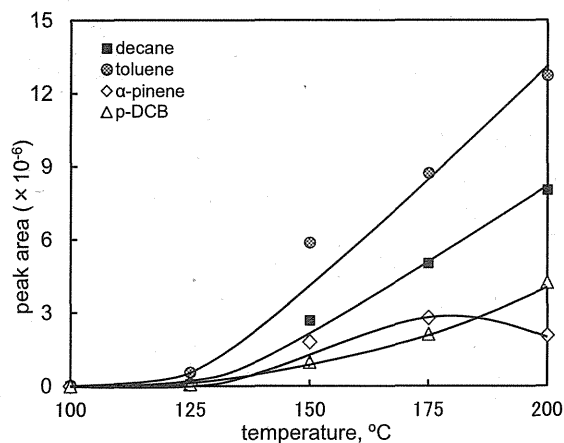


Fig. 3. Changes in desorbed amount of VOCs with the heating temperature on a sorbent tube-head space method.

たことが考えられる。炭化水素類では、ヘプタンやオクタンは加熱温度 150~175°Cにおいて検出量増加率が最も高くなった。デカン、ウンデカンと炭素数が多くなるほど、また、高温になるにつれて検出量が増加する傾向が見られた。テルペン類では、*d*-リモネンは 125°Cを超えると検出量の増加が確認され、200°Cまで増加していった。*α*-ピネンは 125°Cで脱離が確認され、175°Cまで脱離の増加が確認されたが、200°Cでは脱離量は減少した。芳香族炭化水素では、ベンゼンを除く全ての物質が HP の融点である 104°Cを超えると検出され、それぞれの物質の沸点付近で検出量の増加率が高くなった。有機塩素系化合物では、ジクロロメタンは 125°C、テトラクロロメタン、1,2-ジクロロプロパンは 150°C、1,1,1-トリクロロエタンは 175°Cを超えると徐々に脱離量が減少していった。クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレンは 175°Cまで脱離量の増加が確認されたが、200°Cでは脱離量に変化は見られなかった。テトラクロロエチレン、*p*-ジクロロベンゼンは 200°Cでも脱離量の増加が確認された。

C.4. 加熱時間

C3.3と同じ標準溶液を添加した試料を 6 本作製し、ヘッドスペースサンプラーの加熱時間を変化させて分析を行った。なお、ヘッドスペースサンプラーのオープン加熱時間は 10 分ごとに 50 分まで、ヘッドスペースサンプラーのオープン温度は

175°Cに設定した。トルエン、*α*-ピネン、デカン、*p*-ジクロロベンゼンの加熱時間と検出量の関係を Fig. 4 に示す。パラジクロロベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、1,3,5-トリメチルベンゼンは加熱時間が 10 分で脱離が確認され、30 分までは緩やかに検出量が増加したが、その後はほぼ一定となった。その他の物質は加熱時間が 20 分になると脱離が確認され、40 分まで脱離量が緩やかに増加し、その後は増加せず一定になった。ほぼ全ての物質で一定時間を経過すると、検出量の増加がみられなくなり、一定量となることから、気液平衡状態の関係が生じていることが推測される。以上の結果から、加熱時間を 40 分に決定した。

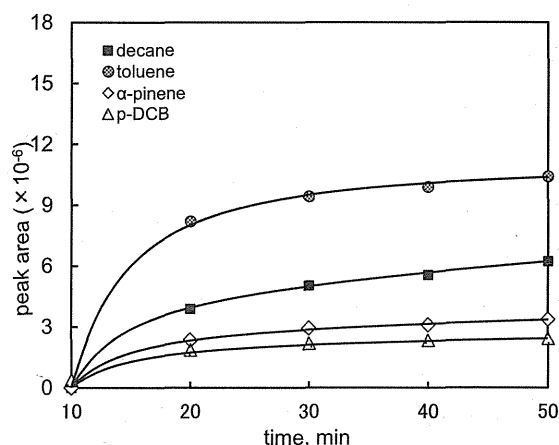


Fig. 4. Changes in desorbed amount of VOCs with the heating time on a sorbent tube-head space method.

C.5. 溶媒脱離法との比較

C.5.1. 標準試料による比較

未使用のパッシブガスチューブの活性炭を 22 ml バイアルに取り出し、そこへ 1 mg/ml の VOC 混合標準溶液 (45 成分) を 10 μ l 添加する。この試料を固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法で分析を行い、両者を比較した。なお、溶媒脱離法は二硫化炭素を脱離溶媒とし、VOC 混合標準溶液を 10 μ l 添加した活性炭に二硫化炭素 1 ml を加えて脱離を行った後、抽出液を GC/MS に導入して分析を行った。固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法によって得られたクロマトグラムを Fig. 5 に示す。固体捕集/ヘッドスペース法は、溶媒脱離法に比べピーク強度が大きく、分離状態も良好であった。固体捕集/ヘッドスペース法による検出量と溶媒脱離法による検出量の比を Table 1 に示す。検出

量は全ての物質において溶媒脱離法より固体捕集/ヘッドスペース法が多いことが確認された。検出量は比はテトラクロロメタン, 1,2-ジクロロプロパン, スチレン, α -リモネン, p -ジクロロベンゼン, トリデカンを除くすべての物質で 20~40 倍の値を示した。

Table 1. Peak areas of various compounds detected by the headspace method and the solvent desorption method. H/S indicates the ratio of sorbent tube-head space method (H) to solvent desorption (S).

Compound	Head-space method	Solvent desorption	H/S
hexane	3907304	81891	48
2,4-dimethylpentane	4364981	105989	41
methyl ethyl ketone	1487031	36668	41
ethyl acetate	5463778	116738	47
chloroform	3273879	82774	40
1,1,1-trichloroethane	2588933	75308	34
heptane	2899063	68227	42
tetrachloromethane	146109	61925	2
benzene	8733920	218872	40
1,2-dichloroethane	218289	6522	33
trichloroethylene	2350417	59053	40
1,2-dichloropropane	747268	53101	14
octane	5403872	113925	47
toluene	11037051	242035	46
tetrachloroethylene	2716469	56970	48
nonane	5857801	129668	45
ethylbenzene	10796621	274718	39
m,p -xylene	8811490	229320	38
o -xylene	6014050	217772	28
styrene	623488	96562	6
α -pinene	3564113	161928	22
decane	6289567	145372	43
1,3,5-trimethylbenzene	7731451	266949	29
1,2,4-trimethylbenzene	7117278	251043	28
d -limonene	1729112	73449	24
undecane	5972702	148970	40
1,2,3-trimethylbenzene	5482991	219341	25
p -dichlorobenzene	2612571	110456	24
dodecane	5414428	143385	38
1,2,4,5-tetramethylbenzene	4696980	241705	19
tridecane	4708505	185131	25

C.5.2. 実試料での比較

木造家屋内にパッシブサンプラーを 24 時間設置して空气中 VOC を捕集し、これを固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法でそれぞれ分析した。固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法によるクロマトグラムを Fig. 6 に示す。固体捕集/ヘッドスペース法ではベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレン, α -ピネンなどが検出された。溶媒脱離法ではトルエンが検出されたが、固体捕集/ヘッドスペース法に比べ検出量は少なかった。また、脱離溶媒として用いた二硫化炭素が溶媒ピークとして現れ、目的成分であるベンゼンなどと重なった。一方、固体捕集/ヘッドスペース法では脱離溶媒の TBPB と HP が、目的成分ピークに重なることは

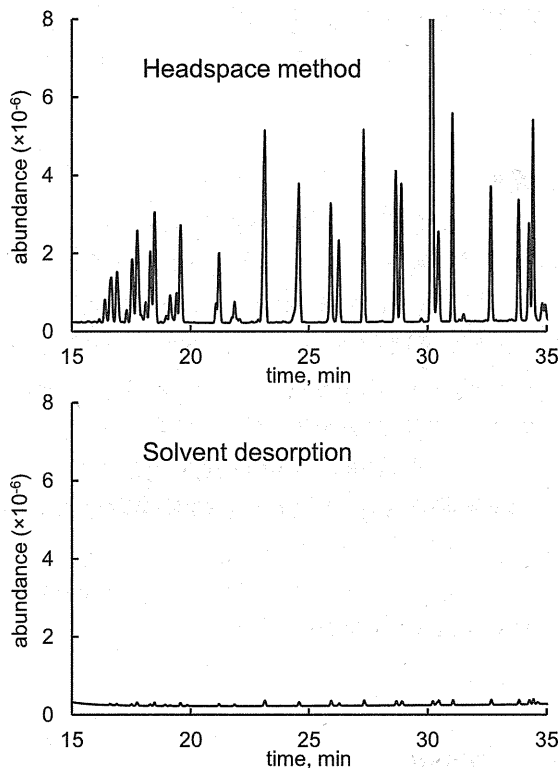


Fig. 5. Chromatographic profiles of VOCs measured by a sorbent tube-head space (upper) and solvent desorption (lower) methods.

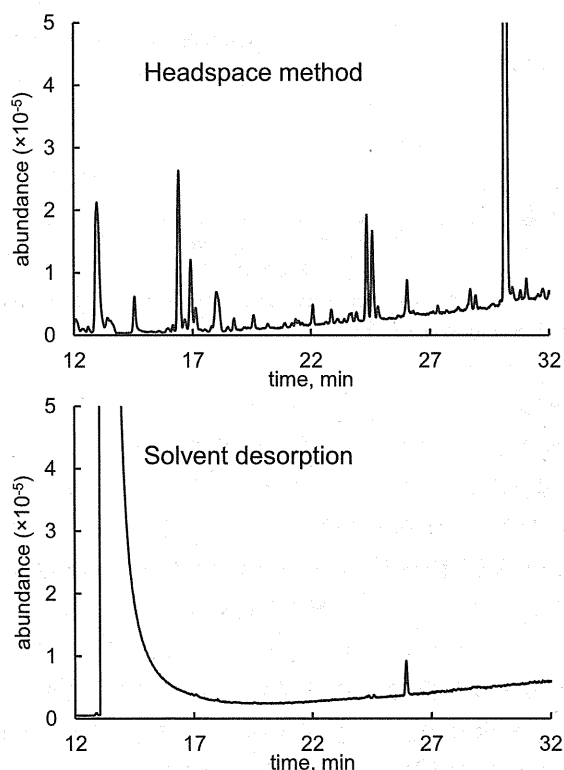


Fig. 6. Chromatographic profiles of indoor air sample measured by sorbent tube-headspace (upper panel) and solvent desorption method (lower panel).

なく、溶媒脱離法では測定が困難なベンゼンをスキャンモードで定性・定量することが可能となった。

C.6. 検量線

パッシブサンプラーから活性炭を取り出し、ガラスチューブに充填する。これに VOC 44 成分標準ガスを 20 ml/min の流速でそれぞれ 5, 10, 15 分捕集した後、活性炭をバイアルに移し、内部標準液としてトルエン-d8 を添加した。これを固体捕集/ヘッドスペース法で分析を行い、得られたクロマトグラムピーク面積から検量線を作成した。トルエンの検量線を Fig. 7 に示す。相関係数は 0.998 を示した。この他、ベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、1,1,1-トリクロロエタン等の物質で、相関係数 0.998~0.999 の高い直線性が認められた。

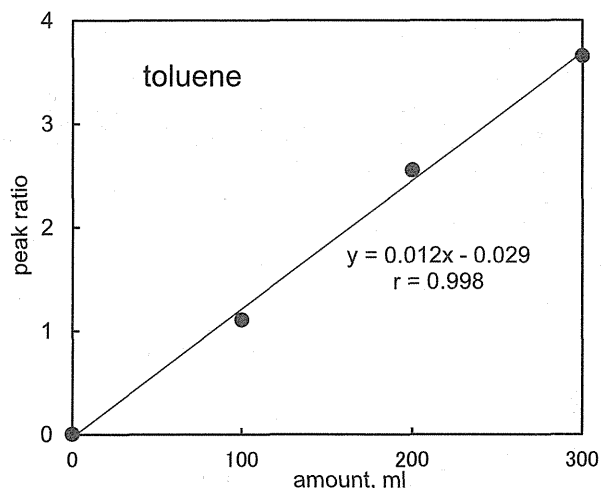


Fig. 7. Calibration curve of toluene by using a sorbent tube-head space method.

D. 結論

HP と、イオン液体である TBPB を混合し、これを脱離溶媒としたヘッドスペース法による室内空气中 VOC の分析法を検討した。その結果、溶媒添加量比は TBPB / HP (1 : 5)、溶媒添加量は 300 mg、加熱温度は 175°C、加熱時間は 40 分が最適な条件であった。さらに、現行法である二硫化炭素を溶媒とする溶媒脱離法との比較を行った結果、TBPB / HP を脱離溶媒とする固体捕集-ヘッドスペース法は、吸着剤に捕集された VOC を脱離させることが可能であり、溶媒脱離法よりも高感度での検出が可能となることが明らかとなった。

文 献

- 1) 吹角隆之: 環境技術, 41(4), 200 (2012).
- 2) 斎藤育江, 大貫文, 戸高恵美子, 中岡宏子, 森千里, 保坂三継, 小縣昭夫: 日本リスク研究学会誌, 21(2):91-100, (2011).
- 3) 市川勇, 松村年郎: 衛生科学, 43(3):162, (1997).
- 4) E. A. Woolfenden, W. A. McClenny: U.S. Environmental Protection Agency; Reserch Triangle Park, NC, March 1989, (1997).
- 5) S. Uchiyama, M. Asai, S. Hasegawa: Atmos. Environ., 33, 1913 (1999).
- 6) USEPA, Compedium Method TO-14: Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using SUMM passivated canister sampling and gas chromatographic analysis. In: compedium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. (1988).
- 7) E. Woolfenden: J. Chromatogr. A, 1217, 2674 (2010).
- 8) E. Woolfenden: J. Chromatogr. A, 1217, 2685 (2010).
- 9) H. Michitsuji, Y. Fujiki, M. Ogata: Kawasaki journal of Medical welfare, 1, 97 (1995).
- 10) 道辻広美, 渡辺美穂, 大原昭男, 山口恭平, 藤木幸雄: 松仁会医誌, 34(1), 67(1995).

E. 研究発表 (平成 25 年度)

論文発表

Uchiyama, S.; Tomizawa, T.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Simultaneous determination of volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a sorbent cartridge followed by two-step elution. *Journal of Chromatography A*, 2013, 314, 31-37.

Uchiyama, S.; Ohta, K.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Determination of carbonyl compounds generated from the E-cigarette using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine followed by high performance liquid chromatography. *Analytical Sciences*, 2013, 29, 1219-1222.

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 櫻田尚樹, 太田敏博
ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ法による空气中揮発性有機化合物の分析 分析化学 2014, 投稿中.

学会発表

青木麻奈美, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 拡散サンプラーを用いた冬季と夏季における室内空気中化学物質の全国調査 -オゾンおよびカルボニル化合物- 2013年12月, 長崎, 平成25年度室内環境学会学術大会講演要旨集

所翌萌, 内山茂久, 稲葉洋平, 中込秀樹, 櫻田尚樹 拡散サンプラーを用いた冬季と夏季における室内空気中化学物質の全国調査 -無機ガス状物質- 2013年12月, 長崎, 平成25年度室内環境学会学術大会講演要旨集

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹) 拡散サンプラーを用いた冬季と夏季における室内空気中化学物質の全国調査 -揮発性有機化合物- 2013年12月, 長崎, 平成25年度室内環境学会学術大会講演要旨集

所翌萌, 内山茂久, 稲葉洋平, 中込秀樹, 櫻田尚樹 室内空気中化学物質の全国調査 -無機ガス状物質-, 第54回大気環境学会, 2013年9月, 新潟市, 第54回大気環境学会年会講演要旨集, p.346

青木麻奈美, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 室内空気中化学物質の全国調査 -カルボニル化合物・オゾン-, 第54回大気環境学会, 2013年9月, 新潟市, 第54回大気環境学会年会講演要旨集, p.347

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 室内空気中化学物質の全国調査 -揮発性有機化合物-, 第54回大気環境学会, 2013年9月, 新潟市, 第54回大気環境学会年会講演要旨集, p.348

内山茂久, 富澤卓弥, 所翌萌, 菱木麻祐, 稲葉洋平, 櫻田尚樹 居住環境中に存在するガス状化学物質の全国実態調査 第22回環境化学討論会, 2013年7月, 東京農工大学, 第22回環境化学討論会講演要旨集 USB

坂元宏成, 内山茂久, 木原颯子, 都竹豊茂, 稲葉洋平, 櫻田尚樹 冬季および夏季における室内空気質の実態調査 第22回環境化学討論会, 2013年7月, 東京農工大学, 第22回環境化学討論会講演要旨集 USB

田中礼子, 坂井 清, 高津和弘, 稲葉洋平, 内山茂久, 櫻田尚樹 夏季における公共建築物と個人住宅の室内環境実態調査 第22回環境化学討論会, 2013年7月, 東京農工大学, 第22回環境化学討論会講演要旨集 USB

富澤卓弥, 内山茂久, 所翌萌, 伊豆里奈, 青木麻奈美, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 空气中揮発性有機化合物のヘッドスペース/ガスクロマトグラフ方による分析 第22回環境化学討論会, 2013年7月, 東京農工大学, 第22回環境化学討論会講演要旨集 USB

横浜市周辺の公共建築物と個人住宅における室内環境中化学物質の冬季実態調査

田中礼子^{1,2)}, 内山茂久²⁾, 稲葉洋平²⁾, 樺田尚樹²⁾

1) 横浜市衛生研究所, 2) 国立保健医療科学院

研究要旨 居住空間の安全性確保を目的として、異なる室内環境に存在する化学物質を総合的に把握するため、オゾン、アルデヒド類、ケトン類、ギ酸、酢酸、二酸化窒素、二酸化硫黄、アンモニア、揮発性有機化合物（VOCs）を測定することが可能な各種の拡散サンプラーを用い、横浜市内の公共建築物18施設および横浜市周辺区域の個人住宅77戸における屋内・屋外での環境中化学物質濃度の冬季における実態を調査した。

公共建築物18施設においては屋内、屋外とも本研究で調査対象とした化学物質のうち、厚労省が策定した室内濃度指針値および暫定目標値を超過した物質はなかった。しかし、環境省が環境基準値を策定した物質のうち、ベンゼンの超過が3施設で認められたため、環境基準値を超過した施設の割合は17%となった。この3施設のうち1施設については屋内、屋外とも環境基準値（3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超過しており、屋内が3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、屋外が3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。他の2施設は屋内のみが環境基準値を超過し、それぞれ4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の屋内濃度を示していた。一方、個人住宅においては、77戸のうち、屋内において何らかの物質の濃度が指針値等を超過した住宅は24戸あり、指針値等を超過した住宅の割合は31%となった。なかには複数の物質が指針値等を超過した個人住宅もあった。

今回調査を行った公共建築物と個人住宅の空気環境の相違について調べた。測定対象とした55物質全ての室内濃度の合計値（総和）を比較したところ、公共建築物18施設の平均値は210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だったが、個人住宅77戸の平均値は490 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。公共建築物の室内空気中化学物質の総和は個人住宅の43%であり、個人住宅よりも有意に低い（Welch's t test（片側）、 $p < 0.01$ ）傾向を示した。また、個人住宅の中から公共建築物18施設の勤務者自宅24戸を抽出し、職場および自宅の室内空気質と在室時間を併せて検証することにより、個人の一曝露量の評価を試みた。今回の冬季調査においては、パラジクロロベンゼン、 α ピネン、 α リモネン、二酸化窒素、ギ酸などの物質については公共建築物よりも個人住宅で高い室内濃度を示したため、在室設定時間が加味された結果、自宅の室内空気質の影響がより大きくなっていった。一方、オゾンについては屋外で過ごす時間を一日のうち1時間と短時間に設定したにもかかわらず、屋外空気質からの曝露が屋内空気質からの曝露よりも大きいと算出されたケースが3分の2の割合にのぼった。

A. 研究目的

室内環境中の化学物質には、厚生労働省による室内濃度指針値等が定められているものを含め多様な物質が存在し、建築物の種類や用途、室内の建材や什器等の使用状況などによって、室内空気質は異なってくる。居住空間の安全性確保のためには、様々な室内環境に存在する化学物質を総合的に把握する必要がある。

的に把握する必要がある。

人の生活サイクルの中で、長時間を過ごす代表的な居住空間が自宅である。また、勤労者にとっては職場もこれにあてはまる。その他、不特定多数の人が日中に利用する居住空間のひとつには公共建築物があげられる。公共建築物で日中を過ごすのは施設の利用者だけでなく、そこで働いてい