

平成29年度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）
厚生科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

拡散サンプラーを用いた室内空気中のVOCsとSVOCの分析

研究分担者 戸次加奈江 国立保健医療科学院
研究者協力 内山茂久 国立保健医療科学院
研究分担者 稲葉洋平 国立保健医療科学院
研究分担者 櫻田尚樹 国立保健医療科学院
研究協力者 野口真由美 千葉大学大学院

研究要旨

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：VOC）は、これまでのシックハウス問題を中心とした汚染物質として研究が進められてきており、今後、移り変わるライフスタイルの多様化や、家庭用品の変遷に伴う室内空気汚染の変化も考慮し、継続したモニタリングの実施が必要とされている。一方で、近年、新たに半揮発性有機化合物（Semi Volatile Organic Compounds：SVOC）のシックハウス問題への関与が懸念されているものの、測定方法が定まっていないため、曝露の実態が明確でない。本研究では、室内空気中のVOC濃度測定に、近年、新たに室内濃度指針値の改正が検討されている2-エチル-1-ヘキサノール（2E1H）及びテキサノールをSVOC化合物として加え、その他主要なガス状汚染物質であるアルデヒド類、オゾン、ケトン類、ギ酸、酢酸、二酸化窒素、二酸化硫黄、アンモニアについて拡散サンプラーによる1週間の濃度測定を行った。得られた結果の概要を以下に示す。

VOCs 及び SVOCs: VOCs の中でも *p*-ジクロロベンゼンが比較的高濃度検出された2つの住宅では、TVOCが暫定目標値を超過していたことから、発生源となる防虫剤などの使用に関する対策が必要と考えられた。また、SVOCである2E1H及びテキサノールは、今回サンプリング期間を1週間とすることで、定量範囲内で検出することができ、2E1Hは（0.4～5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、テキサノールは（0.3～1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の範囲であった。

アルデヒド類: ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドはいずれも指針値を超える住宅は無く、その他のアルデヒド類も、特異的に高濃度の住宅は検出されなかった。

二酸化窒素: 2つの住宅（B（124.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、J（170.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ））で、環境基準値（77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超過する数値が確認されたが、冬季であったため、燃焼を伴う暖房器具やガス調理による影響等が考えられた。

アンモニア: 対象とした住宅の濃度範囲は15.4～143.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のアンモニアが検出されたBとCの住宅では、発生源として高い寄与があるとされる、ペットの飼育は行われておらず他の要因が考えられた。

オゾン: 1.2～17.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲であった。一般に、オゾンは室内よりも室外に高濃度存在するため、換気などによる室外からの影響を受けやすいものと考えられる。今後は、屋外からの影響も考慮し、室内と屋外との平衡した測定を実施する必要がある。

A. 研究目的

我が国のシックハウス問題は、これまで揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) による汚染を中心とした研究が積極的に進めてられてきた中で、ガイドラインの設定や問題解決に至る多くの研究成果が得られてきた。しかしながら、時代と共に移り変わるライフスタイルの多様化や、家庭用品の変遷に伴う室内空気汚染の変化、さらに、WHOの空気質ガイドラインの動向とも整合性を計っていく必要性が考えられることから、今後、室内のVOCについても継続した調査を実施していく必要がある。また近年は、半揮発性有機化合物 (Semi Volatile Organic Compounds : SVOC) のシックハウス問題への関与が懸念され、SVOC曝露と内分泌かく乱作用や子供の喘息、アレルギー症状などの関連が指摘されている (文献1)。SVOCは比較的沸点が高いことから、室内空気中ではガス状または粒子状成分に吸着して存在する他、ハウスダストや床、壁などにも吸着して存在する可能性が高く、日常生活においても長時間曝露される可能性が高いと考えられるものの、これらSVOCについては、測定方法や曝露評価法が定まっていないことから、曝露の実態が明らかとされていない。さらに、室内環境中の汚染物質としては、有害性のあるものだけでなく、居住者を不快にする臭気物質も存在する。

以上のことから、本研究では、従来の室内空気を対象としたVOCの濃度測定に、近年、新たに室内濃度指針値の改正が検討されている2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H) 及びテキサノールをSVOC化合物として加え、さらに室内空気中の主要なガス状の汚染化合物であるアルデヒド類、オゾン、ケトン類、ギ酸、酢酸、二酸化窒素、二酸化硫黄、アンモニアについて濃度調査を行うこととした。

B. 研究方法

一般住宅10軒を対象に、2017年12月～2018年1月の間の1週間、以下に示す4種類の拡散サ

ンプラーを用いた空気捕集を行った。VOCs測定用拡散サンプラー (DSD-CX) (SVOC;2E1H, テキサノールを含む)、オゾン及びカルボニル化合物同時測定用拡散サンプラー (DSD-BPE/DNPH)、酸性ガス測定用拡散サンプラー (DSD-TEA)、塩基性ガス測定用拡散サンプラー (DSD-PO4)。空気捕集後、DSD-CX572は二硫化炭素で溶出し、GC/MSでVOCs及びSVOCを分析した。DSD-BPE/DNPHは、DNSO/CAN混合溶液でカルボニル化合物誘導体を溶出し、HPLCで分析した。DSD-TEAとDSD-PO4は、純水で溶出し、それぞれイオンクロマトグラフィーで陰イオン及び陽イオンを分析した。

C. 結果及び考察

従来の室内空気のモニタリングは、24時間以下で実施されているものが殆どであるが、日々の生活の中で変化する化学物質濃度について、より平均化した濃度を求めるためにも、今回新たに1週間の連続した捕集期間を設定し、調査を実施することとした。測定の結果をTable 1に示す。

VOCs及びSVOCs

VOCsの中でも、特に*p*-ジクロロベンゼンは、EとFの住宅で高濃度検出された。この要因として、室内で同時期に防虫剤などを使用していたことが予想された。また、これらの濃度は、厚生労働省が提示する指針値との比較からも問題のあるレベルではなかったものの、同じ住宅のTVOCに関して、暫定目標値 (400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を超える要因にもなっていることから、住宅内での改善が必要であると考えられる。

また、SVOCとして今回新たに対象物質に加えた2E1H及びテキサノールについては、これまで24時間での調査結果からは、検出されないケースが殆どであったものの、サンプリング期間を1週間と長くすることで、定量範囲内で検出することが可能となった。また、検出された濃度については、改訂されたガイドラインの数値 (ガイドライン指針値; 2E1H (130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), テキサノール (240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$))

を超える住宅は検出されなかった。

アルデヒド類

指針値が定められているホルムアルデヒド ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 及びアセトアルデヒド ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) については、住宅によって若干の変動が見られたものの、指針値を超える住宅は検出されなかった。またその他のアルデヒド類についても、特異的に高濃度検出される住宅は検出されなかった。

二酸化窒素

対象とした一般住宅の中で、B ($124.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) とJ ($170.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) において、環境基準値 ($77 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過する数値が確認された。一般に、室内での二酸化窒素の発生源は、燃焼による暖房器具やガスコンロによるものであるとされている (文献2, 3)。実際に、室内空気の捕集期間中は、冬季であったことから、基準値を超過した住宅では、燃焼を伴う暖房器具の使用やガスコンロでの調理が行われていたことを確認しており、これらはが室内濃度に影響しているものと思われた。

アンモニア

対象とした住宅からはいずれも環境指針値 ($710 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の超過は見られず、 $15.4 \sim 143.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲であった。 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のアンモニアが検出されたBとCの住宅では、発生源として高い寄与があるとされる、ペットの飼育は行われておらず、家族構成における幼児の有無等に関する他の要因が考えられた。

オゾン

いずれ住宅とも基準値の超過は見られず、 $1.2 \sim 17.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲であった。一般に、オゾンは室内よりも室外に高濃度存在するものであり、室内濃度は換気などによる室外からの影響を受けやすいものとされている。(文献4)。今回は、室内での測定のみ実施したが、今後は、屋外からの影響も考慮し、室内と屋外との平衡した測定から考察を行う必要があると思われた。

E. 結論

本調査結果より、SVOC である 2E1H 及び テキサノールは、他の VOCs と比較すると低濃度のレベルにあり、指針値を超過する住宅は検出されなかった。しかしながら、これら SVOC については公定法として測定方法が

定められていないことから、本研究で実施した拡散サンプラーによる長期捕集方法は、簡易的かつ精度及び安定性の面でも優れた、高感度な測定方法として、2E1H や テキサノールを初め、その他の SVOC に関する測定法として有効であることが示唆された。今後は、調査件数を増やし、統計的なデータを得られるよう継続した調査研究の実施が必要と考えられる。

健康危険情報

該当なし

研究発表

該当なし

学会発表

該当なし

知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

該当なし

参考文献

- 1) Jaakkola JJK, Parise H, Kislitsin V, Lebedeva NI, Spengler JD (2004) Asthma, wheezing, and allergies in Russian schoolchildren in relation to new surface materials in the home. *Am J Public Health* 94: 560-562.
- 2) Melia, R.J.W., Chinn, S., Rona, R.J., 1990. Indoor levels of NO₂ associated with gas cookers and kerosene heaters in inner city areas of England. *Atmos. Environ. Part B. Urban Atmos.* 24, 177-180.
- 3) Ryan, P.B., Spengler, J.D., Letz, R., 1983. The effects of kerosene heaters on indoor pollutant concentrations: a monitoring and modeling study. *Atmos. Environ.* (1967) 17, 1339-1345.
- 4) Weschler, C.J., Shields, H.C., Naik, D.V., 1994. Indoor chemistry involving O₃, NO, and NO₂ as evidenced by 14 months of measurements at a site in southern California. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2120-2132.

Table 1. Concentration of gaseous chemical compounds in indoor air at 12 houses for 1 week ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Year	1	37	2	4	10	20	7	50	15	19	4
formaldehyde	8.9	11.4	17.0	6.0	8.9	6.4	5.4	39.8	14.7	16.2	4.5
ozone	2.1	7.5	17.1	1.8	2.6	1.2	2.7	4.2	1.6	6.4	1.4
acetaldehyde	12.8	16.4	18.8	14.4	14.0	7.0	7.9	21.5	20.1	19.1	5.0
acetone	12.1	152.2	20.7	14.1	15.9	10.8	7.0	8.4	12.9	7.0	5.3
acrolein	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	2.2	0.7	0.6	0.2
propanal	6.8	0.0	4.0	5.1	5.7	0.6	0.9	9.3	4.1	7.5	1.5
crotonaldehyde	0.7	2.7	0.0	0.0	0.4	0.4	0.6	0.7	0.3	0.3	0.3
2-butanone	2.7	0.0	0.0	0.5	1.6	2.1	0.7	1.4	2.1	1.5	1.7
benzaldehyde	1.2	0.0	0.0	0.6	0.8	0.3	0.4	1.2	0.8	1.0	0.0
i-valeraldehyde	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.4	0.4	0.7	0.5	0.3
valeraldehyde	1.0	0.0	0.0	0.5	0.7	0.0	0.6	1.4	1.1	0.8	0.0
o-tolualdehyde	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	1.3	0.5	0.0
p-tolualdehyde	1.1	0.0	0.0	1.0	0.4	1.3	1.2	2.6	1.1	1.0	0.0
hexanal	3.0	4.4	5.1	2.9	4.2	0.7	2.9	2.8	4.3	1.6	1.2
2,5-dimethylbenzaldehyde	0.0	0.0	3.5	1.1	0.9	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0
heptanal	0.6	0.0	0.0	1.3	0.6	0.0	0.5	0.9	1.4	0.0	0.0
octanal	1.0	0.0	0.0	1.4	1.2	0.6	0.8	1.2	1.8	0.0	0.0
2-nonenal	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0
nonanal	4.2	7.9	13.3	6.9	8.6	1.5	4.4	4.0	8.3	2.6	1.8
decanal	2.0	0.0	0.0	3.4	1.7	2.2	1.5	2.1	2.8	1.1	0.0
hexane	4.3	41.7	5.5	7.0	11.2	8.0	25.5	5.8	5.0	7.7	7.4
ethyl acetate	10.7	10.5	1.1	9.3	5.3	10.0	1.8	3.6	1.1	2.6	3.9
trichloromethane	0.5	1.4	3.4	1.7	1.4	0.9	7.3	10.5	2.9	4.7	17.9
2,2,4-trimethylpentane	0.1	0.2	0.6	0.1	0.2	0.1	2.0	0.4	0.4	0.9	1.4
1,1,1-trichloroethane	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
heptane	0.7	0.7	0.0	6.4	6.5	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
carbon tetrachloride	0.6	1.1	0.6	0.8	0.7	0.8	2.8	0.8	0.4	5.9	0.8
1-butanol	1.7	1.2	0.7	1.5	0.8	1.3	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6
benzene	1.6	2.9	1.2	1.5	2.1	2.6	1.2	0.6	0.6	1.0	2.6
1,2-dichloroethane	0.1	0.3	1.4	0.2	0.3	0.3	2.8	1.8	1.1	8.5	1.4
trichloroethylene	1.9	0.2	0.1	1.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
1,2-dichloropropane	0.2	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	1.2	1.5	0.1	0.6	0.9
octane	0.9	27.2	2.7	5.0	22.0	20.8	6.3	2.6	0.9	14.0	3.1
toluene	19.1	20.5	5.2	9.8	15.1	14.8	10.7	13.0	4.4	15.2	13.2

butyl acetate	2.4	1.8	1.2	2.0	4.2	4.2	0.7	1.7	0.8	1.2	5.1
tetrachloroethylene	0.4	0.4	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2
nonane	0.9	1.2	0.4	0.8	67.8	63.1	0.6	1.2	0.3	40.1	11.4
dibromochloromethane	0.2	0.0	0.4	0.4	1.5	1.4	1.2	0.1	0.2	0.4	0.8
ethylbenzene	4.1	2.1	1.0	1.5	9.5	9.3	1.4	2.4	0.5	5.2	10.8
m,p-xylene	3.2	3.1	1.1	1.6	23.1	22.0	2.0	2.0	0.7	12.5	7.5
o-xylene	1.0	1.4	0.5	0.6	11.8	11.1	0.8	0.7	0.3	7.3	2.2
styrene	0.1	0.0	0.1	0.0	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2
α-pinene	2.0	7.6	0.7	3.1	2.1	2.4	2.6	1.2	3.1	1.1	2.6
decane	5.8	54.0	4.5	9.8	68.1	46.8	9.2	4.1	1.8	33.9	10.9
1,3,5-trimethylbenzene	0.5	0.2	0.2	0.3	8.1	6.9	0.2	0.5	0.1	4.1	0.3
1,2,4-trimethylbenzene	1.7	0.8	0.7	1.1	25.0	20.7	0.9	1.9	0.5	12.5	1.0
2-ethyl-1-hexanol	0.7	5.0	2.5	1.3	3.1	2.1	4.4	0.8	0.7	0.4	2.7
d-limonene	18.7	26.1	38.9	31.2	34.2	32.0	31.9	7.8	7.5	8.5	23.4
undecane	1.8	41.5	4.6	4.7	37.6	29.7	18.8	4.1	1.9	20.5	5.3
1,2,3-trimethylbenzene	0.3	0.2	0.2	0.2	6.4	4.9	0.2	0.4	0.1	3.4	0.2
p-dichlorobenzene	0.6	0.6	0.1	0.4	136.9	105.0	0.9	0.9	0.6	0.5	0.3
dodecane	7.5	22.7	2.1	3.3	5.3	4.7	7.0	1.3	1.3	14.3	2.8
tridecane	0.8	4.5	0.6	1.1	5.5	4.3	3.4	0.7	1.0	10.0	1.0
tetradecane	1.6	7.0	0.8	1.9	1.2	0.4	2.5	0.4	1.2	5.7	1.6
pentadecane	0.2	1.3	0.2	0.3	0.2	0.1	1.3	0.2	0.3	0.4	0.4
texanol	0.7	1.2	0.3	0.6	0.6	0.5	3.0	0.3	0.4	0.6	1.5
TVOC	107.4	296.3	85.7	115.3	555.0	475.1	159.1	77.7	42.5	264.8	155.7
acetic acid	56.1	89.9	114.8	33.2	38.4			22.0	51.3	53.5	54.8
formic acid	16.9	40.7	29.2	11.8	10.8			9.8	7.5	39.6	20.5
hydrogen chloride	5.4	3.4	15.3	0.4	3.1			1.0	0.6	3.3	0.5
nitrogen dioxide	26.3	124.9	29.8	62.4	30.7			39.4	7.0	170.5	75.4
ammonia	30.2	143.8	108.3	42.5	31.5	29.7	19.3	15.4	30.9	25.7	19.1