

山梨県の住環境中の揮発性有機化学物質濃度 (平成13年～16年度測定結果)

小林 浩 堀内雅人

Concentration of Volatile Organic Compounds in Indoor Air in Yamanashi Prefecture
(2001～2004)

Hiroshi KOBAYASHI and Masato HORIUCHI

キーワード：室内空気, 揮発性有機化学物質, 総揮発性有機化合物, 脂肪族炭化水素類, トルエン

省エネルギー対策やより快適な住環境を求めて、住宅建築様式が大幅に変わり、高气密、高断熱の住宅が数多く建設されている。しかし、その一方で、住環境において化学物質に暴露される機会が多くなり、様々な問題が生じている。化学物質のうち揮発性有機化学物質はいわゆる「シックハウス」問題や化学物質過敏症を引き起こし、近年では「シックスクール」などの問題も憂慮されている。揮発性有機化学物質の種類や使用量は増加する傾向にあり、国民の化学物質に対する関心は大変高くなっている。このような状況を踏まえ厚生労働省は、13の化学物質について室内空気中の濃度指針値を定めるとともに、総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値(400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を定めた^{1,2)}。

室内空気中の揮発性有機化合物(以下「VOCs」と記す)については多くの調査結果が示され³⁻⁹⁾、家屋内に存在するVOCsの種類^{4,9)}や健康障害⁴⁾、異性体による生体影響¹⁰⁾などの研究成果が発表されている。今回我々は、山梨県内の新築住宅や建築後10年未満の一般住宅の室内空気中のVOCs濃度やその起源を把握することを目的に、30家屋、延べ35試料の室内の空気を調査した。本報告では平成13年度から平成16年度に測定した室内空気中の芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類などのVOCs濃度や化学物質について報告する。

調査及び測定方法

サンプリング方法と調査対象家屋の概要

測定方法および測定対象家屋の概要を表1に示した。採取時期は各年度の12月から2月上旬の冬季である。平成13, 14年度の測定では吸着管にORBO 91 L (Supelco社製)を用い、毎分100 mlの空気を採取した。一方、平成15, 16年度は、加熱脱離用吸着管 Air Toxics (Supelco社製)を用い、毎分5 mlの空気を採取した。採取は両方法とも24時間行った。また、分析方法は、平成13, 14年度は溶媒抽出(二硫化炭素)-GC-MS法により、平成15, 16年度は加熱脱離-GC-MS法によった。なお、平成13, 14年度の測定は当研究所が、また、平成15, 16年度の測定は国立医薬品食品衛生研究所が実施した。

試料採取は、平成13, 14, 16年度は居間、平成15年度は居間と子供部屋に吸着管と吸引ポンプを設置して行った。また、本報告では新改築後1年未満を「新築家屋」とし、1年以上経過した家屋を「一般家屋」と表現した。測定物質は芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類などを中心に113化学物質である。なお、測定物質や溶媒抽出-GC-MS法の概要は既報⁸⁾によった。

表1 測定方法および測定対象家屋の概要

	吸着管	吸引量 (ml/分)	分析方法	吸着管設置場所 (設置箇所数)	調査家屋数		
					新築 家屋	一般 家屋	計
平成13年度	ORBO 91 L	100	溶媒抽出-GC-MS法	居間(9)	9	0	9
平成14年度	ORBO 91 L	100	溶媒抽出-GC-MS法	居間(6)	6	0	6
平成15年度	Air Toxics	5	加熱脱離-GC-MS法	居間と子供部屋(11)	4	2	6
平成16年度	Air Toxics	5	加熱脱離-GC-MS法	居間(9)	3	6	9

表2 測定対象家屋の暖房器具の使用状況と窓開放時間

項目	範囲 (平均時間;分)
窓開放時間 (35 試料)	0 ~ 300 (31.8)
暖房器具の使用時間 (35 試料)	0 ~ 1,200 (379.8)
暖房器具の種類	
開放型石油暖房器具 (例: ストープ, ファンヒーター)	21 家屋
電気または熱交換型暖房器具 (例: 電気こたつ, 床暖房, 熱交換型ファンヒーター)	9 家屋

結 果

1. 測定家屋の暖房器具使用状況および窓開放時間と VOCs 濃度の関係

測定対象家屋の暖房器具の種類と使用状況および窓の開放時間を表2に示した。また、年度ごとの各 VOCs 濃度平均値を類型別の濃度積算値として図1に、室内ごとの測定化学物質の総 VOCs 濃度 (以下「TVOC」と記す) の度数分布を図2に示した。

年度ごとの各 VOCs 濃度平均値の TVOC 値は暫定目標値の 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えていた (図1)。類型別濃度の特徴は、平成 13, 14 年度は脂肪族炭化水素類や芳香族炭化水素類の占める割合が高く、平成 15, 16 年度は芳香族炭化水素類の占める割合が減少し、テルペン類の占める割合が高かった。一方、TVOC 値の濃度別分布 (図2) から、35 試料のうち 18 試料 (51%) で暫定目標値 (400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を下回ったが、17 試料 (49%) ではこの目標値を超え、このうち 4 試料では目標値を 2 倍以上超過していた。

測定した 35 試料の類型別濃度範囲、平均値と中央値を表3に示した。類型別の最大値はテルペン類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、含ハロゲン類で 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表3 室内ごとの類型別濃度範囲と平均値および中央値 (n=35) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

類型別名	最大値	最小値	平均値	中央値
芳香族炭化水素類	515.6	19.1	118.1	80.5
脂肪族炭化水素類	659.4	8.8	150.2	105.9
環状炭化水素類	33.1	0.0	13.2	13.0
テルペン類	880.9	5.5	93.3	33.0
アルコール類	84.0	2.1	14.7	10.1
グリコール類	29.3	0.0	4.2	1.2
ケトン類	93.6	1.1	15.7	10.7
含ハロゲン類	406.1	0.0	29.3	12.3
エステル類	82.4	2.9	17.7	16.5
その他	7.0	0.0	0.5	0.0
TVOC	1,390	112.5	457.0	380.7

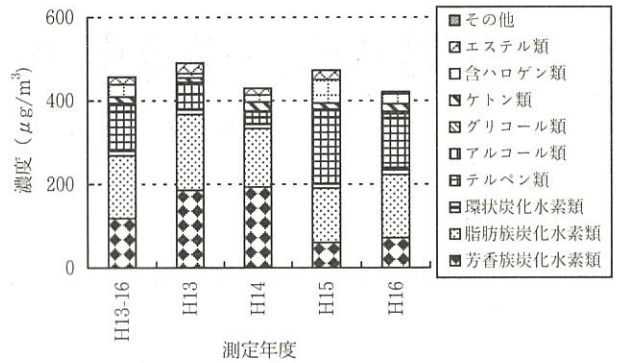


図1 各 VOCs 濃度平均値の類型別積算値

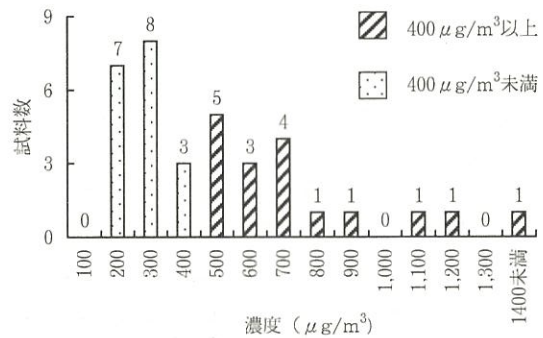


図2 室内ごと TVOC 濃度の度数分布 (n=35)

以上と高い値を示した。また平均値は、脂肪族炭化水素類や芳香族炭化水素類で 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えていたが、テルペン類や含ハロゲン類は 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、中央値は脂肪族炭化水素類のみ 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えていた。類型別濃度の最大値はテルペン類が 880.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と最も高い値を示したが、平均値や中央値は 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回っていた。

高濃度で検出された上位 25 化学物質の最大値、平均値、中央値を表4に示した。最大値の高い化学物質は、 α -ピネン、ジクロロメタン、トルエン、m,p-キシレン、n-デカン、カンフェン、n-ウンデカン、n-ノン、1,4-ジクロロベンゼンなどであり、平均値の高い化学物質は、 α -ピネン、トルエン、n-デカン、n-ノン、n-ウンデカン、リモネン、m,p-キシレン、エチルベンゼンなど、また、中

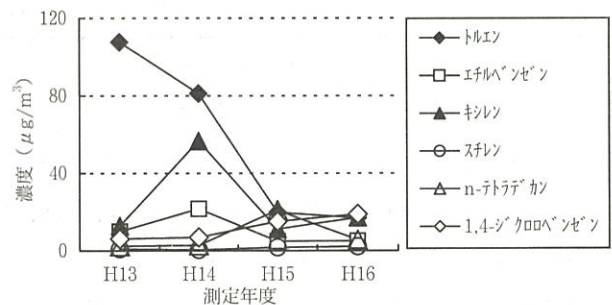


図3 指針値の示された成分の年度ごと平均値

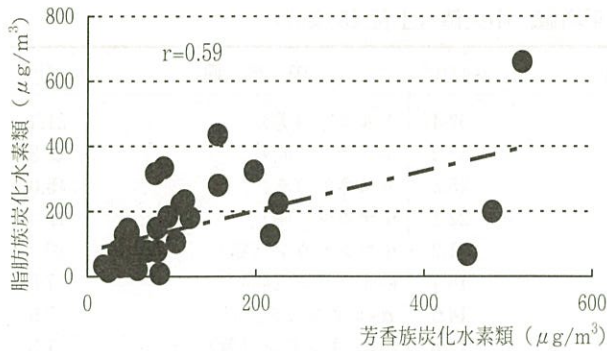


図4 芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類の濃度分布 (n=35)

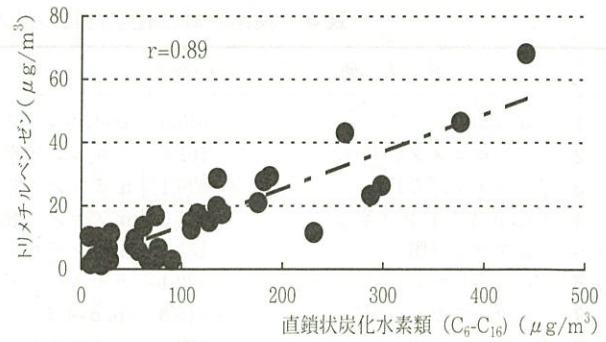


図5 直鎖状炭化水素類 (C6-C16) とトリメチルベンゼンの濃度分布 (n=35)

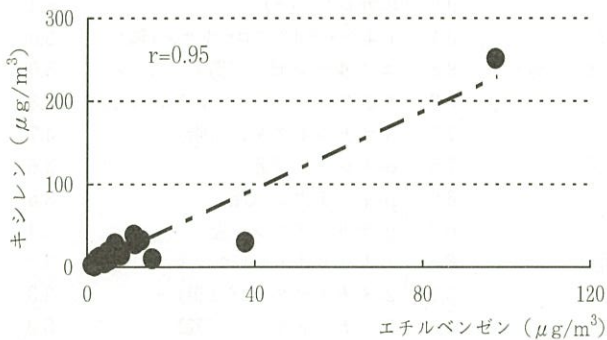


図6 エチルベンゼンとキシレンの濃度分布 (n=35)

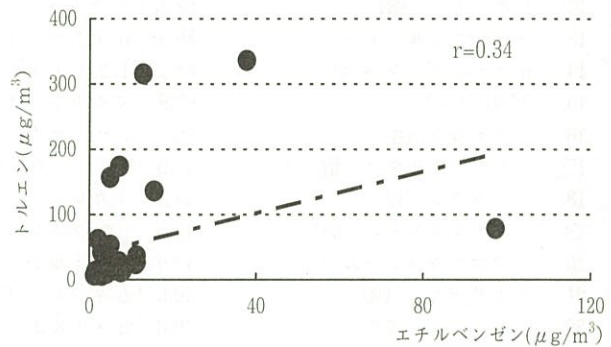


図7 エチルベンゼンとトルエンの濃度分布 (n=35)

中央値の高い化学物質は、トルエン、n-ノナン、リモネン、n-ウンデカン、n-オクタン、 α -ピネン、m,p-キシレンなどであった(表4)。これら高濃度で検出された化学物質は、芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類、テルペン類が多く、含ハロゲン類(有機塩素系化合物)では、ジクロロメタンや1,4-ジクロロベンゼンなどであった。一方、水道法や大気汚染防止法などで規制対象となっているトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの有機塩素系化合物濃度は低濃度であった。

指針値が示されている化学物質の平均濃度の経年変化を図3に示した。測定値が大きく減少したのはトルエンで、平成13年度には $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上検出されたが、平成16年度には約 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に下がった。o,m,p-キシレン(以下「キシレン」と記す)は平成14年度に高かったが、この時期を除いた平均濃度はトルエンを除く他の化学物質と同様に約 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と低い値だった。

2. 芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類の濃度分布と化学物質間の相関

TVOCに占める濃度割合の高い芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類の各物質の起源を把握するため、この両者のタイプの濃度関係及び数物質の相関を検討した。

類型別濃度の高かった芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類の濃度分布を図4に示した。芳香族炭化水素類で

は3件で、脂肪族炭化水素類では2件で室内濃度暫定目標値の $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。類型別濃度の相関係数は $r=0.59$ ($n=35$)と小さかった。また、個々の化学物質のうち、直鎖状炭化水素類(C6-C16)と1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-トリメチルベンゼン(以下「トリメチルベンゼン」と記す)の濃度分布を図5に、エチルベンゼンとキシレンの濃度分布を図6に、エチルベンゼンとトルエンの濃度分布を図7に示した。

直鎖状炭化水素類(C6-C16)とトリメチルベンゼンでは相関係数 $r=0.89$ ($n=35$)の正の相関が認められ、エチルベンゼンとキシレンでは相関係数 $r=0.95$ ($n=35$)の正の相関関係が認められた。一方、エチルベンゼンとトルエンでは相関係数 $r=0.34$ ($n=35$)と相関関係は認められなかった。

考 察

1. 測定年度ごとの類型別濃度

各化学物質のTVOC値は厚生労働省が示した目標値($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$)を超えていた(図1)。その内訳は、H13, 14年度では芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類の濃度が高かった。しかし、H15, 16年度の調査では芳香族炭化水素類の濃度は低くなったが、テルペン類の濃度がH13, 14年度の調査時より高い濃度で測定された。

表4 検出された化学物質の最大値, 平均値, 中央値 (上位 25 成分)

	最大値	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	平均値	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	中央値	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	α -ピネン (テ)	645.3	α -ピネン (テ)	57.4	トルエン (芳)	21.4
2	ジクロロメタン (ハ)	401.2	トルエン (芳)	52.2	n-ノナン (脂)	19.2
3	トルエン (芳)	336.1	n-デカン (脂)	25.3	リモネン (テ)	15.0
4	m, p-キシレン (芳)	211.2	n-ノナン (脂)	22.1	n-デカン (脂)	12.4
5	n-デカン (脂)	131.4	n-ウンデカン (脂)	21.2	n-ウンデカン (脂)	10.4
6	(+/-)-カンフェン (テ)	122.1	リモネン (テ)	18.1	n-オクタン (脂)	7.8
7	n-ウンデカン (脂)	115.8	m, p-キシレン (芳)	14.9	α -ピネン (テ)	7.6
8	n-ノナン (脂)	109.3	ジクロロメタン (ハ)	12.8	m, p-キシレン (芳)	7.3
9	1, 4-ジクロロベンゼン (ハ)	106.6	1, 4-ジクロロベンゼン (ハ)	12.4	n-ヘプタン (脂)	5.9
10	エチルベンゼン (芳)	97.3	n-ドデカン (脂)	11.4	n-ドデカン (脂)	5.9
11	リモネン (テ)	86.3	n-オクタン (脂)	10.4	アセトン (ケ)	5.7
12	1-オクテン (脂)	82.3	エチルベンゼン (芳)	9.2	3-カレン (テ)	5.4
13	メチルエチルケトン (ケ)	80.4	n-テトラデカン (脂)	9.1	1, 4-ジメチルシクロヘキサン (環)	5.0
14	n-テトラデカン (脂)	68.2	1, 2, 4-トリメチルベンゼン (芳)	8.8	エチルベンゼン (芳)	5.0
15	TXIB (エ)	67.9	アセトン (ケ)	8.2	1, 2, 4-トリメチルベンゼン (芳)	4.8
16	n-ドデカン (脂)	56.2	n-トリデカン (脂)	7.7	3-メチルオクタン (脂)	4.7
17	3-メチルオクタン (脂)	49.9	(+/-)-カンフェン (テ)	7.5	o-キシレン (芳)	3.6
18	n-オクタン (脂)	48.5	3-カレン (テ)	6.9	n-トリデカン (脂)	3.5
19	2-メチルオクタン (脂)	45.8	n-ヘプタン (脂)	6.7	n-テトラデカン (脂)	3.4
20	シクロヘキサノール (ア)	42.9	3-メチルオクタン (脂)	6.5	1, 2, 3-トリメチルベンゼン (芳)	3.3
21	n-トリデカン (脂)	40.0	o-キシレン (芳)	6.1	2-メチルオクタン (脂)	3.3
22	o-キシレン (芳)	40.0	2-メチルオクタン (脂)	5.0	2-エチルトルエン (芳)	3.2
23	1, 2, 4-トリメチルベンゼン (芳)	36.4	1, 4-ジメチルシクロヘキサン (環)	4.8	メチルシクロヘキサン (環)	3.8
24	3-カレン (テ)	34.2	1-オクテン (脂)	4.7	ベンゼン (芳)	3.1
25	2-メチルノナン (脂)	33.8	メチルシクロヘキサン (環)	4.2	1, 3, 5-トリメチルベンゼン (芳)	3.0
	測定化学物質の最大値の合計	3,824	測定化学物質の平均値の合計	457.0	測定化学物質の中央値の合計	202.0

注：(芳)：芳香族炭化水素類, (脂)：脂肪族炭化水素類, (テ)：テルペン類, (ケ)：ケトン類, (エ)：エステル類, (ハ)：含ハロゲン類, (環)：環状炭化水素類, (ア)：アルコール類

H15, 16 年度に芳香族炭化水素類の濃度が減少した理由のひとつとして、トルエン濃度が大きく減少していたことが挙げられる (図3)。今回の測定対象家屋には新築住宅と一般住宅が混在し、かつ対象住宅が同一ではないため一概に比較はできないが、平成12年にトルエンなどの室内空気中の化学物質に指針値が定められ^{1,2)}、建築資材への利用が抑えられたことが原因のひとつと推定された。一方、脂肪族炭化水素類では直鎖状炭化水素類 (C6-C16) が平成13年度～15年度にわずかに減少したが、平成16年度はやや増加した。直鎖状炭化水素類のうち、n-テトラデカンに指針値が設定されているが、トルエン濃度で認められた減少傾向はn-テトラデカンでは確認されなかった (図3)。この原因のひとつとして脂肪族炭化水素類は、室内の建築資材を起源とするよりも、石油ストーブの使用など日常生活様式に発生源があるものと思われた。測定した家屋の多くが開放型ファンヒーターやストーブなどを利用していることや、窓の開放時間が24時間のサンプリング時間に対して31.8分 (2.2%) と極端に短いこと (表2) などから、これら暖房器具が発生源になっている可能性が高いと推定された。

また、平成15, 16年度の調査ではテルペン類の検出濃度が高かったが (図1)、この原因として吸着管の違いによる捕集効率の差によるものと推定された。安藤³⁾の報告によれば、平成13, 14年度に用いた捕集管ORBO 91 Lはテルペン類の捕集効率が低く、この対策としてORBO 91 LとORBO 101による捕集が必要であると指摘している。一方、平成15, 16年度に用いた吸着管 (Air Toxics) はテルペン類の捕集効率が高く、室内空気中のテルペン類を十分捕集していると考えられた。すなわち、H13, 14年度の調査時には室内のテルペン類濃度が低かったのではなく、十分に捕集されなかったと考えられ、H13, 14年度の測定家屋のテルペン類濃度は測定値以上に高かった可能性が推定された。

2. 検出化学物質濃度の特徴

検出された化学物質のうち、テルペン類の α -ピネンが最も高濃度を示し、ついで含ハロゲン類のジクロロメタン、芳香族炭化水素類のトルエン、キシレンなどであった。 α -ピネンやジクロロメタンは単独でTVOCの暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていた。最大値における上位

25 化学物質のパーセンタイル値は 80.8%であり、指針値を超過した化学物質はトルエンのみ（平成 13 年度）であった。平均値の高い化学物質は、テルペン類の α -ピネン、芳香族炭化水素類のトルエン、脂肪族炭化水素類の n-デカン、n-ノナン、n-ウンデカンなどであり上位 25 化学物質のパーセンタイル値は 77.3%だった。

検出濃度や平均濃度の高い化学物質の類型は、芳香族炭化水素類や脂肪族炭化水素類、テルペン類であったが、含ハロゲン類ではジクロロメタンと 1,4-ジクロロベンゼンの 2 物質だった（表 4）。これら検出物質や濃度は、濃度に差はあるが他の報告例と概ね同様な傾向を示した^{4~8)}。

テルペン類の α -ピネンは木材に多く含まれている化学物質である⁹⁾。日本の家屋は、木材を主体とした建築様式が多く、住宅の高気密化が進み外気との換気が低く抑えられた家屋では、テルペン類が高い濃度で存在する可能性が高く、濃度状況の把握や健康影響など注意が必要と思われた。また、脂肪族炭化水素類は検出濃度が高く検出物質数も多い（表 3, 4）。今回測定対象とした家屋の窓開放時間が極端に短いことから、積極的な換気や熱交換タイプのヒーターの利用などが必要と思われた。

3. 化学物質間の濃度分布とその特徴

各化学物質の発生源を把握するため、化学物質間の相関関係を求めた。脂肪族炭化水素類濃度と芳香族炭化水素類濃度の相関係数は、 $r=0.59$ であった（図 4）が、芳香族炭化水素類のトリメチルベンゼン濃度と直鎖状炭化水素類（C6-C16）濃度は相関係数 $r=0.89$ の相関が得られた（図 5）。このことから、脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類の各化学物質は発生源が多岐にわたっているが、トリメチルベンゼンと直鎖状炭化水素類（C6-C16）は発生源に共通性の高いことが推定された。トリメチルベンゼンは石油中に含まれ¹¹⁾、また灯油の主要化学物質は直鎖状炭化水素類である。このことから今回の調査対象家屋で石油ファンヒーターや石油ストーブを多用していることや、稲垣ら⁵⁾の報告も考慮すると、これらの化学物質はファンヒーターや石油ストーブなどの暖房器具が発生源になっている可能性が高いと思われた。

TVOC に占める割合の高かった芳香族炭化水素類のうち、指針値の示されているトルエン、キシレン、エチルベンゼン間の相関関係を検証すると、エチルベンゼンとキシレン間では相関係数 $r=0.95$ の高い正の相関が認められた（図 6）が、エチルベンゼンとトルエン間には相関性は認められなかった（図 7）。これらの化学物質は塗料や建築資材に多く使用されるが、相関性の高かったエチルベンゼンとキシレンは分子式が同じであり、発生源や室内環境での挙動に共通性が高いと思われた。一方、エチルベンゼンとトルエンは相関性が認められず、発生源が多岐にわたることが推定された。また、トリメ

チルベンゼンやキシレンは異性体による生体影響の違いが指摘されており¹⁰⁾、毒性評価の視点から化学物質ごとの分析が重要であると思われた。

ま と め

以上の結果から、

1. 指針値の示された化学物質のうちトルエンのみが指針値を超過して検出されたが、年度ごとの測定値は低下する傾向が認められた。
2. 調査した 4 年間の各化学物質の平均濃度積算値は、厚生労働省が示した室内濃度暫定目標値 ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えていた。
3. 室内空気中の VOCs のうち、脂肪族炭化水素類は家屋内で利用される開放型ファンヒーターやストーブの影響が高いと推定され、開放型暖房器具を利用する場合は、室内空気中の化学物質濃度を低減化するためには、暖房器具の利用方法に工夫が必要と思われた。
4. 室内空気中には脂肪族炭化水素類や芳香族炭化水素類だけでなく、木材由来のテルペン類濃度も高いことが推定された。

謝 辞

本報告は平成 13 年度から平成 16 年度に、山梨県内のボランティア家屋の協力により採取された室内空気の詳細データをまとめたものである。また、この調査報告の一部は厚生科学研究（主任研究者：安藤正典氏）の山梨県調査結果を引用した。器具・機材を貸与していただいた国立医薬品食品衛生研究所の安藤正典環境科学部長（現：武蔵野大学教授）および同研究所環境衛生化学部第一室長神野透人氏に感謝申し上げます。また、室内空気採取にご協力いただいたボランティアの方々に対しても感謝申し上げます。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局：室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値等について、生衛第 1852 号、平成 12 年 12 月 22 日付け（2000）
- 2) 厚生労働省医薬局：室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法について、医薬第 0207002 号、平成 14 年 2 月 7 日付け（2002）
- 3) 安藤正典：化学物質過敏症等室内空気中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究（平成 14 年度 総括・分担研究報告書）185~210（2003）

- 4) 安藤正典：居住空間と化学物質による健康影響－シックハウス症候群・化学物質過敏症と室内空气中化学物質－，国立医薬品食品衛生研究所所報，120，6～38，(2002)
- 5) 稲垣宏ら：室内/屋外環境中化学物質のパッシブサンプラーによる測定，仙台市衛研所報，28，111～121 (1998)
- 6) 青柳由美子，酒井 洋：揮発性有機化学物質による室内空気の汚染実態調査，新潟県保健環科研年報，15，119～125，(2000)
- 7) 山下晃子ら：長野県内一般住宅の室内空气中揮発性有機化合物濃度，長野県衛公研報告，24，13～18 (2001)
- 8) 小林 浩，堀内雅人：山梨県内個人住宅の室内空气中揮発性有機化合物濃度，山梨衛公研所報，45，4～9 (2001)
- 9) 松村年郎：化学物質による室内空気汚染 (VOC とホルムアルデヒドについて)，大気環境学会誌，31，A 154～A 164 (1996)
- 10) 田中正宣：化学物質汚染の基本課題としての揮発性炭化水素類問題(3)，生活衛生，49(1)，3～23 (2005)
- 11) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質ファクトシート－2003年度版－，p 100 (2004)