室内及び屋外の揮発性有機化合物の 北九州市における分布の実態 (I)

徳原 賢¹⁾, 貴戸 東²⁾, 藤野 廣¹⁾, 薬師神重二¹⁾, 城戸 浩三¹⁾,
渡辺 征夫³⁾, 後藤 純雄³⁾

¹⁾ 北九州市環境科学研究所 (〒804 福岡県北九州市戸畑区新池1-2-1)

²⁾ 北九州市企画局 (〒803 福岡県北九州市小倉北区城内1-1)

³⁾ 国立公衆衛生院 (〒108 東京都港区白金台4-6-1)

[平成 9 年 7 月 16 日受理]

Study of Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air (I)

Masaru TOKUHARA¹⁾, Azuma KIDO²⁾, Hiroshi FUJINO¹⁾,
Jyuji YAKUSHIJIN¹⁾, Kozo KIDO¹⁾, Ikuo WATANABE³⁾ and Sumio GOTO³⁾

¹⁾ Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences
(1-2-1 Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka 804)

²⁾ Planning Bureau in Kitakyushu City
(1-1 Jyonai, Kokurakita-ku, Kitakyushu, Fukuoka 803)

³⁾ National Institute of Public Health
(4-6-1 Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo 108)

[Received July 16, 1997]

Summary

Fifteen kinds of volatile organic compounds (VOCs) in the air were measured at five houses in Kitakyushu City in summer (June - August) 1996 and in winter (January - February) 1997. Samples for VOCs were collected hourly by using two automatic sequential tube samplers, each of which equipped with 24 sample tubes packed with Carbopack B and Carbosieve SII, at outdoor and indoor in individual houses. Air was sucked through each tube by a pump at a flow-rate of 100 ml min⁻¹ for an hour. Then, the tubes were capped with Swagelok compression fittings. The VOCs were analyzed by the system composed of automated thermal desorption device, and a gas chromatograph/mass selective detector. Most of the VOCs in indoor air showed higher concentration than those in outdoor air. Among the VOCs measured, the hourly change of chloroform and 1,1,1-trichloroethane concentration in indoor air was relatively large. On the other hand, the hourly change of *p*-dichlorobenzene and α -pinene concentrations in indoor air were very small. The results suggested that major emission sources of chloroform and 1,1,1-trichloroethane were outside of the houses. However, major emission sources of *p*-dichlorobenzene and α -pinene were inside of the houses. The concentrations of bromoform, 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloroethane were relatively low compared with other VOCs. The highest carcinogenic risk estimated in

indoor air was 1.7×10^{-5} for *p*-dichlorobenzene, and that in outdoor air was 4.9×10^{-6} for benzene. Loss of life expectancy estimated with the 10 VOCs carcinogenic risk was 170 minutes for indoor air, 70 minutes for outdoor air.

Key words: VOCs, indoor air, automatic thermal desorption device, gas chromatograph/mass selective detection, automatic sequential tube sampler

1. はじめに

近年、一般の生活環境中から、人体に有害な多種の揮発性有機化合物 (VOCs) の検出事例が数多く報告¹⁻¹¹⁾され、生活空間特に室内における空気汚染物質への関心が高まりつつある。これらの有害 VOCs の中には変異原性や発がん性を有すると言われる物質も含まれているため¹²⁾、その長期暴露による影響が懸念されている。

一方、1996年の大気汚染防止法の一部改正に伴い、1997年にベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが有害大気汚染物質に指定されると共に、大気環境基準及び指定物質排出施設からの排出抑制基準が告示されている¹³⁾。しかし、人が1日の大半を過ごす室内空気中の指定物質をはじめとする VOCs に関しては、その種類や濃度レベル、経時変化、周辺環境との対比等の報告例は少なく、実態の多くが不明な現状にある。そこで本研究では、北九州市内の住居地域にある5戸の住宅の室内および屋外の空気を一定時間ごとに濃縮捕集し、全自動加熱脱着装置 (ATD) とガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) を組み合わせた装置を用いて分析した。その結果、代表的な15種の VOCs (クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタ

ン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、プロモホルム、*p*-ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、*m/p*-キシレン、*o*-キシレン、スチレン、 α -ピネン) の生活環境での汚染について、いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置及び器具

オートサンプラー、ATD装置、ガスクロマトグラフ及び質量分析装置には、それぞれPerkin Elmer製のSTS 25, ATD 400, オートシステムガスクロマトグラフ、Q-MASS 910型を使用した。なお、オートサンプラーに付属しているポンプは、Ametek製のALPHA-2形で $\pm 5\%$ の精度を持ちマスフローコントローラが付属している。また、オートサンプラーのポンプの流量調整の流量計には、 $\pm 2\%$ の精度を持つHumonics製のOptiflow 650デジタルフローメーターを使用した。このため、オートサンプラーに装着して採取した捕集管の試料採取量は全て同じと見なすことができる。捕集管として使用したパイレックスガラス管、試料濃縮管、テフロンキャップと試料採取時のテフロンキャピラリー付キャップは、それぞれATD専用のサンプルチューブ、エアーモニタリ

Fig. 1 Sample tube

A: glass tube=4mm i.d.×6.45mm o.d.×89mm l; B: quartz wool;

C: Carboxpack B (60/80 mesh); D: Carboxieve S II (60/80 mesh); E: Teflon cap

ングチューブ, PTFE キャップ, デフュージョンキャップを用いた。

捕集管を Fig. 1 に示す。パイレックスガラス管に Carbopack B 0.1g と Carbosieve SII 0.2g を直列に充填し, 2 種の吸着剤の中間および両端をシリル化した石英ウールで固定して捕集管とした。この捕集管を ATD 装置に装着し, 空焼きモードで Carbosieve SII 側からヘリウムを約 50 ml/min で流しながら 300℃ で 3 時間加熱した。冷却後, 両端をスウェジロック方式で密栓し, 試料採取時まで保存した。

2. 2 試薬

グラファイトカーボン吸着剤 (Carbopack B) とカーボンモレキュラーシーブ吸着剤 (Carbosieve SII) は Sigma Aldrich 製を用いた。ペンタンは関東化学製のト

リハロメタン分析用を, 標準の試薬は関東化学製の 1,1,1-トリクロロエタン (>95%), ブロモホルム (>95%), 1,2-ジクロロプロパン (>98%), スチレン (>99%), α -ピネン (>95%), *p*-ジクロロベンゼン (>99%) を, 他は全て関東化学製の特級品を用いた。

2. 3 既知濃度溶液の調製

各標準原液 (1 mg/ml) は, 試薬の 100 mg を採取し 100 ml 定容として調製した。混合標準液 (0.1~20 μ g/ml) は, ペンタンを用いて各標準原液を適宜混合希釈し調製した。

2. 4 試料採取

2. 4. 1 試料を採取した住宅の概要

試料を採取した 5 戸の住宅の北九州市内における位置

Fig. 2 Sampling locations in Kitakyushu City

を Fig. 2に示す。5 戸の住宅には喫煙者はおらず、住宅と近隣の概要は以下の通りである。

- (A) 木造 2 階建の家屋で築19年を経ており、東約1.5km に 1 日交通量約21,000台の国道がある。
- (B) 木造 1 階建で築25年を経過しているが、試料採取の前年に改築を行った。北東700mに 1 日交通量約21,000台の国道がある。なお、冬季の試料採取時には、同室で屋内排気型の石油ストーブを使用していた。
- (C) 木造 2 階建の家屋で築 7 年を経ており、北東 750mに 1 日交通量約21,000台の国道がある。
- (D) 木造 2 階建の家屋で築 7 年を経ており、北西 900mに 1 日交通量約21,000台の国道と都市高速道路がある。冬季の試料採取時には、試料を採取した部屋で屋外排気型の石油ストーブを使用していた。
- (E) RC構造のコンクリート 5 階建の 4 階にあり、築 8 年を経過した住宅で、工業地域からおよそ 2 km の距離に位置し、北東500mに 1 日交通量約15,000台の国道がある。

試料は、各住宅とも夏季(1996年 6 月26日～8 月13日)と冬季(1997年 1 月 7 日～2 月11日)に採取した。試料採取と同時に、対象 VOCs 濃度に影響を与える可能性のある要因として窓の開閉、石油ストーブの使用、ドライクリーニング衣類、溶剤を含む家庭用品等の使用などについて、設置した住宅の利用者に聞き取り調査した。

2. 4. 2 試料採取操作

2 台のオートサンプラーを用いて、試料空気を採取した。Carbopack B が充填されている側が上流側になるように捕集管をテフロンキャピラリー付きキャップでふたして、オートサンプラーに24本づつ装着する。1 台を室内(居間)に、もう 1 台を屋外(庭又はベランダ)に同時に設置する。試料採取流量は、予め流量計を用いて 100ml/min の流量に調整する。装置はスタートすると、採取位置にある捕集管が空気を 1 時間採取すること、次の管に回転し、合計24本の試料を採取すると停止する。

2. 5 分析操作

採取した試料は、次のように分析した。捕集管をオートサンプラーからはずし、捕集管に吸着された水分を除去するため、高純度窒素ガスを室温で Carbopack B 側から2ℓほど流す。両端をテフロンキャップで密栓し、ATD 装置に装着する。そのときの ATD の分析条件を Table 1 に示す。捕集管を280℃で加熱して対象物質を脱着させ、27℃で試料濃縮管に再捕集後、更に280℃で試料濃縮管を加熱して GC/MS に対象物質を導入し測定を行った。

定量は別に作成した検量線を用い、絶対検量線法に

Table 1 Analytical conditions for automatic thermal desorption and recollection

Process	Sample tube*	Trap**
Desorption		
Temp.	280℃	280℃
Period	10min	5min
Flow rate	50ml/min	7ml/min
Recollection	-	27℃

* Sample tubes are used for sampling VOCs in the air.

** The trap is used for recollection of VOCs desorbed from the sample tubes in the automatic thermal desorption instrument.

Table 2 Analytical conditions for GC/MS

Column	Fused silica capillary (30m × 0.25mm i.d.) coated with 1.4 μm of DB-624	
Column temp.	at 40°C (for 3min) - 10°C/min programming → to 150°C-20°C/min programming → to 200°C (for 3min)	
Carrier gas	He , 76 kPa	
Ion source temp.	220°C	
Interface temp.	220°C	
<u>SIM monitoring ion</u>		
<u>Compound</u>	<u>QM</u>	<u>RM</u>
Chloroform	83	85
Tetrachloromethane	117	119
1,2-Dichloroethane	62	64
1,1,1-Trichloroethane	97	99
Trichloroethylene	132	130
Tetrachloroethylene	166	164
1,2-Dichloropropane	63	62
Bromoform	173	171
<i>p</i> -Dichlorobenzene	146	148
Benzene	78	77
Toluene	91	92
<i>m/p</i> -Xylene	91	106
<i>o</i> -Xylene	91	106
Styrene	104	103
α-Pinene	93	91

QM: Quantitative monitoring ion, RM: Referential monitoring ion

よって濃度を求めた。空試験値のあるものはそれで補正した。GC/MS 分析条件及び選択イオンモニタリング (SIM) で用いた測定イオンを Table 2 に示す。

2. 6 検量線の作成

温度を150℃、キャリアーガスの流量を50ml/min に設定した GC のバックドカラム側注入口に、Carbosieve S II が下流側になるように捕集管を取り付け、既知濃度混合溶液(各化合物の含量; 0.1～20 μg/ml) の1μℓをマイクロシリンジで GC 注入口に注入気化して、捕集管に

Fig. 3 SIM chromatograms of the prepared samples
1: chloroform; 2: 1,1,1-trichloroethane; 3: tetrachloromethane; 4: benzene; 5: 1,2-dichloroethane; 6: trichloroethylene; 7: 1,2-dichloropropane; 8: toluene; 9: tetrachloroethylene; 10: *m/p*-xylene; 11: *o*-xylene; 12: styrene; 13: bromoform; 14: α -pinene; 15: *p*-dichlorobenzene

吸着捕集させた後、5分間キャリアーガスで展開させた。その捕集管を2.5と同様に操作して、注入量と得られた各物質のピーク面積から検量線を作成した。

3. 結果及び考察

3.1 GC/MS及びATD条件

GCピークの良好な分離と形状が短時間で得られる条件を検討したところ Table 2に示す条件が最適と判断された。

また、ATDの分析条件で脱着のための温度・時間・流量、それに試料濃縮管の再捕集温度を検討した結果、Table 1に示す条件で良好な測定を得ることができた。一般には加熱脱着後、再濃縮する際には低温で試料を濃縮することにより良好なGCピークが得られるが、試料濃縮管の温度を低くすると、測定の妨害となる水が成分と同時に試料濃縮管に大量に濃縮される。そのため、GCピーク幅が広がらない程度に試料濃縮管の温度を高くした。Fig. 3に各化合物2ngのSIMクロマトグラムを示す。なお、同時に測定できる測定イオン数に制限があ

Fig. 4 SIM chromatograms of a blank
15: *p*-dichlorobenzene

るため、保持時間を考慮してグループに分けて測定を行った。

3.2 検出限界

MS感度が比較的低いプロモホルムを基準にして検出限界を推定すると、大気試料を6ℓ採取した場合には $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($S/N=3$) となるため、検出限界は一律に $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。なお、*p*-ジクロロベンゼンは、Fig. 4の空試験のSIMクロマトグラムで見られるように、 $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当の混入があったため、混入量の変動を10回の空試験で調べて、その標準偏差の10倍、 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を安定して定量できる値とした。

3.3 添加回収試験

本研究で用いた捕集管の吸着剤は、鈴木ら¹⁴⁾が有機塩素化合物の一斉分析に用いたものである。それによると試料採取時に捕集管の前段に脱水管を取り付け、20ℓの試料採取で26種の化合物が測定可能であることが報告されている。しかし、オートサンプラーの構造上、脱水管の使用が困難であったため、脱水管なしで7ℓを通気したときに、各化合物が破過しないことを確認するために添加回収試験を行った。添加回収試験は、捕集管に2.6の方法で各成分20ngを添加し、無添加の捕集管を前に直列に取り付けて、100ml/minの流量で7ℓの空気を流した後、2ℓの高純度窒素ガスをCarbopack B側から各

成分を添加した捕集管に流した。7 ℓの通気により、空気中の水分は前の捕集管で破過し、後の捕集管に影響を及ぼすものと考えられる¹⁵⁾。2. 5の方法で測定して各成分のピーク面積値を求め、この値と空気を流さずに測定したピーク面積値から回収率を求めた。結果を Table 3に示す。各化合物の回収率は85.8～99.7%、精度は2.1～9.7%であった。

3. 4 検出範囲

5 戸の住宅から検出された VOCs 濃度の時間平均値の範囲を Table 4に、室内空気の SIM クロマトグラム の例を Fig. 5に示す。プロモホルム、1,2-ジクロロエタン及び1,2-ジクロロプロパンは濃度が低く、0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下になることが多かった。対象 5 戸で各成分の日平均値を夏季と冬季で比較した場合、 α -ピネンを除いて冬季の方が室内と屋外ともに日平均値が高い傾向が見られた。 α -ピネンはテレピン油の主成分であるが、自然界にも松等の樹木から放出されてくる¹⁶⁾。このため、樹木の活動が盛んな夏季の方が冬季と比べて濃度が高かったと考えられる。

3. 5 室内と屋外濃度の平均値の比較

各住宅における室内と屋外の VOC 濃度の平均値の比を Table 5に示す。Table 5中の 1 より高い値は室内濃度が屋外より高く、1 より低い時はその逆を示している。

Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of the compounds (n=5)

Compound	Recovery(%)	RSD(%)
Chloroform	99.7	7.1
Tetrachloromethane	94.3	3.6
1,2-Dichloroethane	99.2	2.4
1,1,1-Trichloroethane	85.8	9.7
Trichloroethylene	97.2	2.1
Tetrachloroethylene	94.7	5.3
1,2-Dichloropropane	94.3	4.8
Bromoform	96.7	3.8
<i>p</i> -Dichlorobenzene	96.2	5.1
Benzene	95.9	4.2
Toluene	91.6	2.3
<i>m/p</i> -Xylene	93.0	5.3
<i>o</i> -Xylene	91.8	6.1
Styrene	91.1	3.2
α -Pinene	96.4	6.3

Test conditions: Temperature 30 °C , relative humidity 90%.

Table 4 Range of average hourly concentrations measured at 5 houses in summer 1996 and in winter 1997 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compound	Indoor		Outdoor	
	Summer	Winter	Summer	Winter
Chloroform	0.007～0.58	0.16～0.41	0.005～0.059	0.035～0.084
Tetrachloromethane	0.021～2.6	0.15～0.60	0.049～0.19	0.075～0.70
1,2-Dichloroethane	<0.002～0.042	0.022～0.095	<0.002～0.021	0.015～0.048
1,1,1-Trichloroethane	0.014～12	0.18～0.94	0.028～0.72	0.11～0.74
Trichloroethylene	<0.002～0.058	0.044～0.11	<0.002～0.050	0.018～0.10
Tetrachloroethylene	<0.002～27	0.083～0.50	0.003～0.056	0.030～0.32
1,2-Dichloropropane	<0.002～0.002	0.008～0.028	<0.002～0.002	0.003～0.012
Bromoform	<0.002～0.002	0.002～0.010	<0.002～0.003	<0.002～0.002
<i>p</i> -Dichlorobenzene	0.33～23	0.76～41	<0.30～2.9	0.32～3.6
Benzene	0.049～0.45	0.74～2.0	0.15～0.86	0.55～1.3
Toluene	0.25～2.6	1.7～5.2	0.26～1.3	0.58～2.6
<i>m/p</i> -Xylene	0.059～1.2	1.0～7.7	0.086～0.43	0.38～2.3
<i>o</i> -Xylene	0.023～0.45	0.45～6.4	0.031～0.14	0.14～1.1
Styrene	0.031～0.79	0.40～2.3	0.059～0.19	0.046～0.58
α -Pinene	0.15～16	0.070～7.4	0.013～2.8	0.005～0.25

Fig. 5 SIM chromatograms of an indoor air sample
 1: chloroform; 2: 1,1,1-trichloroethane; 3: tetrachloromethane; 4: benzene; 5: 1,2-dichloroethane; 6: trichloroethylene; 7: 1,2-dichloropropane; 8: toluene; 9: tetrachloroethylene; 10: ethylbenzene; 11: *m/p*-xylene; 12: *o*-xylene; 13: styrene; 14: bromoform; 15: α -pinene; 16: *p*-dichlorobenzene

この平均値の比によって、次の3つのグループすなわち、5戸の住宅共に室内濃度が屋外より高いグループ (a)、5戸の住宅のうち半数以上で (3戸及び4戸) 室内の濃度が屋外より高いグループ (b)、その他のグループ (c) に分類した。夏季と冬季共に a と b のグループに分類されたのはプロモホルム、クロロホルム、*p*-ジクロロベンゼン、 α -ピネン、スチレン、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンであった。これらの化合物について、各々の住宅で室内と屋外の1時間値濃度を比較したところ、3戸以上の住宅で95%の信頼限界で有意な差が見られた。これらのことから、これらの化合物の発生源が室内にも存在することが示唆された。試料を採取した居間が風呂場や台所に隣接していた住宅 B, D, E でプロモホルムとクロロホルムの濃度が比較的高い傾向にあった。水道水や温水シャワーの使用により有機塩素化合物の室内空気中への揮散が報告¹⁻³⁾されているため、これらの化合物は主に水道水由来と思われた。また、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、四塩化炭素、トルエン、1,1,1-トリクロロエタン、*m/p*-キシレン及び*o*-キシレンは、夏季に屋外濃度が室内より高くなっているが、冬季はその逆となっていた。この原因として暖房器具の使用や、冬季のライフスタイルなどが考えられるが、今後の検討が必要である。

3. 6 経時変化

5戸の住宅の室内濃度で比較的時間変動が大きかった化合物は、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタンであり、*p*-ジクロロベンゼン及び α -ピネンは濃度が高いも

Table 5 Comparisons between VOCs concentrations of indoor and outdoor air samples at each house in summer 1996 and winter 1997, and categorization of indoor and outdoor ratios

Compound	Ratio (Indoor/Outdoor)										Categorization †	
	Household A		B		C		D		E			
	Sum.	Win.	Sum.	Win.	Sum.	Win.	Sum.	Win.	Sum.	Win.	Sum.	Win.
Chloroform	1.2	3.6	3.1	8.3	1.6	2.5	1.6	5.5	9.8	8.5	a	a
Tetrachloromethane	0.35	3.4	0.53	2.0	0.48	1.0	0.40	0.86	14	1.3	c	b
1,2-Dichloroethane	2.0	3.6	-*	1.5	0.50	1.1	-*	2.8	<1	1.7	c	a
1,1,1-Trichloroethane	0.50	3.8	0.55	1.6	0.60	1.0	0.34	1.3	17	1.3	c	a
Trichloroethylene	-*	2.5	1<	1.6	8.3	0.99	1<	1.5	1.2	3.0	b	b
Tetrachloroethylene	1<	3.1	960	1.4	12	1.7	0.72	1.3	1.0	1.6	b	a
1,2-Dichloropropane	-*	5.7	-*	2.6	0.50	2.0	-*	2.3	-*	2.0	c	a
Bromoform	-*	1<	1<	1<	-*	2.0	1<	1.5	1<	5.0	a	a
p-Dichlorobenzene	15	9.8	4.8	2.4	3.3	2.5	2.2	18	7.9	9.4	a	a
Benzene	0.49	2.5	0.22	1.3	0.54	1.1	0.27	1.8	0.52	0.81	c	b
Toluene	0.27	4.0	4.9	2.4	1.4	0.92	0.76	2.0	0.68	1.3	c	b
m/p-Xylene	0.73	6.6	5.2	8.9	0.69	1.5	3.3	3.8	0.35	2.2	c	a
o-Xylene	0.92	7.9	4.6	20	0.74	2.5	3.5	6.8	0.31	2.1	c	a
Styrene	1.7	8.7	4.2	9.2	0.24	1.9	2.1	3.8	1.5	11	b	a
α-Pinene	4.6	12	8.0	120	6.3	11	70	22	12	98	a	a

* Both concentrations of indoor and outdoor are less than their detection limit.

† a: ratios of 5 houses are above 1; b: ratios of 3 or 4 houses are above 1; c: other cases

の、比較的変動が小さかった。*p*-ジクロロベンゼンは防虫剤や防臭剤¹⁶⁾、 α -ピネンは清浄剤や脱臭剤の成分⁷⁾としても使われている化合物であるが、 α -ピネンは建材からも放出されると言われており¹⁷⁾、これが原因と考えられる。住宅B、C、D、Eで*p*-ジクロロベンゼンと α -ピネンの1時間値の間に危険率5%で正の相関($r=0.46\sim0.84$)が見られた。また、住宅A、C、Dでベンゼン、トルエン、*m/p*-キシレン及び*o*-キシレンの間に危険率5%で正の相関($r=0.52\sim0.83$)が見られた。Daiseyら¹⁸⁾及びReverenteら¹⁹⁾は、自動車排ガスが室内空気中のベンゼン、トルエン、*m/p*-キシレン、*o*-キシレン濃度に大きく影響すると報告している。そこで、これらの化合物濃度の経時変化を室内と屋外で検討したが、5軒の住宅とも両者に有意な相関関係は見いだせなかった。今後、これらの化合物のトレーサーガス実験等により、室内空気汚染源の詳細な検討が必要である。

夏季の住宅Cにおける有機塩素化合物4種と冬季の住宅Bにおける芳香族炭化水素4種の室内空気中濃度の経時変化をそれぞれFig. 6、Fig. 7に示す。Fig. 6から、夏季に試料を採取している部屋の窓を開けることにより、室内濃度が低下する化合物が見られたが、この傾向は他の住宅にはあてはまらなかった。また、Fig. 7から、冬季には屋内排気型の石油ストーブの使用により*m/p*-キシレンと*o*-キシレンの濃度が顕著に上昇する傾向が見

られた。

3. 7 各住宅内VOCs濃度の比較

5戸の住宅における室内のVOCs濃度の日平均値の総和(TVOC)をFig. 8に示す。各住宅のTVOCを比較すると、夏季はB>E>A>D>C、冬季はA>E>B>D>Cとなり、住宅AまたはBが工業地域の近くにあるEより高い値となった。夏季において住宅Bではドライクリーニングの溶剤として使われているテトラクロロエチレン¹⁶⁾の割合がTVOCの55%あり、冬季において住宅Aでは*p*-ジクロロベンゼンの割合が80%を超えていた。このことは、室内においてはドライクリーニング衣類、脱臭剤、防虫剤や石油ストーブの使用等、個人のライフスタイルによる影響が地域からの影響より大きいことを示している。また、室内と屋外のTVOCと比較すると、夏季、冬季共に室内のほうが高く、夏季で1.6~12倍、冬季で1.8~7.9倍であった。今後、これらの化合物の室内空気汚染実態及びその要因に関する研究を更に詳細に検討する必要があると考えられる。

3. 8 リスクアセスメント

経気道暴露によるユニットリスクは、Integrated Risk Information Systems(IRIS)²⁰⁾とWallace²¹⁾では異なる値が示されているが、本報告ではIRISが示したユニット

Fig. 6 Hourly concentration change of 4 VOCs in indoor air at house C in summer 1996 for one day

Fig. 7 Hourly concentration change of 4 VOCs in indoor air at house B in winter 1997 for one day

Fig. 8 Sums of the concentration of 15 VOCs at each house in summer 1996 and in winter 1997

リスクを用い、IRISが示していない化合物についてはWallaceのユニットリスクを用いることとした。このユニットリスクと5戸の住宅の室内と屋外の化合物別の幾何平均値から経気道暴露による過剰発がんリスクを求め、Table 6に示す。この地域で生活する住人のリスクは屋外で24時間過ごした時のリスク（屋外リスク）と室内で24時間過ごした時のリスク（室内リスク）の間に存在すると考えられる。リスクで最も高い化合物は室内の*p*-ジクロロベンゼン及び屋外のベンゼンであった。両化合物共に発がん性が指摘されており¹²⁾、特にベンゼンは大気汚染防止法の一部改正により指定物質に告示¹³⁾されている。また、*p*-ジクロロベンゼンは1994年には年間28,845tが生産されており¹⁶⁾、今後、*p*-ジクロロベンゼン濃度についても注意が必要であると思われる。オランダでは大気中の有害物質によるリスクの総和（総リスク）を 1×10^{-4} 以下に設定することを目標としている²²⁾が、今回調査した化合物による総リスクは室内で 2.6×10^{-5} 、屋外では 1.1×10^{-5} であった。これらのリスクは火災による死亡リスク(7.2×10^{-6})²³⁾と自動車事故による死亡リスク(1.2×10^{-4})²³⁾との間の値であった。また、蒲生等が提唱した損失寿命²⁴⁾によると、リスク 1.0×10^{-5} は66分の損失に相当する。そこで、これらの化合物による損失寿命を計算したところおよそ室内で170分、屋外で70分となった。

謝 辞

本研究を進める上で、リスクについて御指導をして頂きました国立公衆衛生院の内山巖雄博士、並びに論文をまとめる上で多大なご助言を頂きました北九州市環境科学研究所の門上希和夫博士に感謝致します。

要 約

発がん関連物質を含む15種のVOCs（ハロゲン化炭化水素9種、芳香族炭化水素5種、その他1種）の濃度の経時変化を北九州市内の5戸の住宅で調査した。試料空気はグラファイトカーボン吸着剤（Carbopack B）とカーボンモレキュラーシーブ吸着剤（Carbosieve SII）を充てんした捕集管をオートサンプラーに装着して、室内と屋外の空気を同時に採取した。採取した試料を加熱脱着し、GC/MS-SIMで各濃度を測定した。その結果、室内空気と比較的時間変動が大きかった化合物はクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタンであったが、*p*-ジクロロベンゼンと α -ピネンは小さな変動を示した。室内空気でも最も高いリスクを与えたのは*p*-ジクロロベンゼン（ 1.7×10^{-5} ）であった。また、10物質の経気道暴露による損失寿命を計算すると室内空気では170分となった。

Table 6 Carcinogenic risk of inhalation investigated 10 VOCs through inhalation

Compound	Indoor		Outdoor		Unit Risk ($\mu\text{g}^{-1}\text{m}^3$)
	Mean*.	Risk	Mean*.	Risk	
	($\mu\text{g m}^{-3}$)		($\mu\text{g m}^{-3}$)		
Chloroform	0.10	2.3×10^{-6}	0.028	6.4×10^{-7}	$2.3 \times 10^{-5} \dagger$
Tetrachloromethane	0.14	2.1×10^{-6}	0.12	1.8×10^{-6}	$1.5 \times 10^{-5} \dagger$
1,2-Dichloroethane	0.025	6.5×10^{-7}	0.024	6.2×10^{-7}	$2.6 \times 10^{-5} \dagger$
1,1,1-Trichloroethane	0.20	6.0×10^{-10}	0.16	4.8×10^{-10}	$3.0 \times 10^{-9} \ddagger$
Trichloroethylene	0.060	7.8×10^{-8}	0.015	2.0×10^{-8}	$1.3 \times 10^{-6} \ddagger$
Tetrachloroethylene	0.15	9.0×10^{-8}	0.034	2.0×10^{-8}	$6.0 \times 10^{-7} \ddagger$
Bromoform	0.003	3.3×10^{-9}	0.002	2.2×10^{-9}	$1.1 \times 10^{-6} \dagger$
<i>p</i> -Dichlorobenzene	4.2	1.7×10^{-5}	0.72	2.9×10^{-6}	$4.0 \times 10^{-6} \ddagger$
Benzene	0.43	3.6×10^{-6}	0.59	4.9×10^{-6}	$8.3 \times 10^{-6} \dagger$
Styrene	0.36	1.1×10^{-7}	0.13	3.9×10^{-8}	$3.0 \times 10^{-7} \ddagger$
Total		2.6×10^{-5}		1.1×10^{-5}	

* Geometric mean of concentrations measured at 5 houses.

† Integrated Risk Information Systems

‡ L.A. Wallace

文 献

- 1) Thomas, E. M.: Human exposure to volatile organic compounds in household tap water: the indoor inhalation pathway. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1194-1201 (1987)
- 2) Jitendra, J. S. and Hanwant, B. S.: Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, No. 12, 1381-1388 (1988)
- 3) Tancrede, M. and Yanagisawa, Y.: Volatilization of volatile organic compounds from showers: quantitative assessment and modeling. *Indoor Air'90*, **2**, 777-782 (1990)
- 4) David, L. H., Michael, W. O. and Paul, R. N.: Multisorbent thermal desorption/gas chromatography/mass selective detection method for the determination of target volatile organic compounds in indoor air. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1737-1746 (1992)
- 5) I-Fu Hung, Hsin-Fa Fang and Tung-San Lee: Aliphatic and aromatic hydrocarbons in indoor air. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **48**, 579-584 (1992)
- 6) 玉川勝美, 田口圭吾, 東海敬一, 千葉恵, 加藤丈夫, 関敏彦: パッシブガスト्यूブ法による低沸点有機塩素化合物の経気道個人暴露量の評価, 環境化学, **3**, 709-716 (1993)
- 7) Fellin, P. and Otson, R.: Assessment of the influence of climatic factors on concentration levels of volatile organic compounds (VOCs) in Canadian Homes. *Atmospheric Environment*, **28**, pp. 3581-3586 (1994)
- 8) Otson, R. and Fellin, P.: Control of indoor volatile organic compounds (VOC) levels during pollution episodes. *Indoor Air'96*, **1**, 371-376 (1996)
- 9) Levsen, K., Schimming, E., Angere, J., Wichmann, H. E. and Heinrich, J.: Exposure to benzene and aromatic hydrocarbons: indoor and outdoor sources. *Indoor Air'96*, **1**, 1061-1066 (1996)
- 10) Park, J. S., Fujii, S., Yuasa, K., Kagi, N., Toyozumi, A. and Tamura, H.: Characteristics of volatile organic compounds in residence. *Indoor Air'96*, **3**, 579-584 (1996)
- 11) 雨谷敬史, 鳥蘭参丹, 松下秀鶴: パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法, 大気環境学会誌, **31**, 191-202 (1996)
- 12) International Agency for Research on Cancer: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to humans, list of IARC evaluations Vol. 59-61 (1993)
- 13) 環境庁告示第4号: ベンゼン, トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる大気汚染に係る環境基準について (1997)
- 14) 鈴木茂, 緒方行治: 固相吸着/加熱脱離/GC/MSによる大気中揮発性ハロゲン化炭化水素の一斉分析. 環境化学, **4**, 428-429 (1994)
- 15) 福永徳人, 世古民雄: 吸着剤の種類と選択, P136, 「有害大気汚染物質測定の実際」, 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編, 日本環境衛生センター, 神奈川 (1997)
- 16) 化学工業日報社: 12996の化学商品, 東京 (1996)
- 17) 松村年郎: 化学物質による室内汚染-VOCとホルムアルデヒドについて. 大気環境学会誌, **31**, A154-A164 (1996)
- 18) Daisey, J. M., Hodgson, A. T., Fisk, W. J., Mendell, M. J. and Brinke, J. T.: Volatile organic compounds in twelve California office buildings: classes, concentrations and sources. *Atmospheric Environment*, **28**, 3557-3562 (1994)
- 19) Reverente, B., Somera, L., Ferrer, L., Perry, R., and Baek, S.: Indoor air pollution by VOCs from motor vehicle emissions in selected offices and shops in Metro Manila. *Indoor Air'96*, **1**, 1109-1114 (1996)
- 20) U. S. Environmental Protection Agency: Integrated risk information systems (1997)
- 21) Wallace, L. A.: Comparison of risks from outdoor and indoor exposure to toxic chemicals. *Environmental Health Perspectives*, **95**, 7-13 (1991)
- 22) 日本化学物質安全・情報センター: オランダの環境政策におけるリスクマネジメント, 東京 (1990)
- 23) 内山巖雄: 有害大気汚染物質のリスク管理. 資源環境対策, **30**, 1196-1200 (1994)
- 24) 蒲生昌志, 岡敏弘, 中西準子: 発がん性物質への暴露がもたらす発がんリスクの損失余命による表現-生命表を用いた換算-, 環境科学会誌, **9**, 1-8 (1996)