

厚生労働科学研究費補助金  
化学物質リスク研究事業

家庭用品中化学物質のリスク評価  
に関する総合研究

平成 16 年度 総括研究報告書

主任研究者 安藤 正典

平成 17 (2005) 年 3 月

平成 16 年度 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業

家庭用品中化学物質のリスク評価に関する総合研究

(順不同、敬称略)

主任研究者 安藤 正典 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 教授

分担研究者 嵐谷 奎一 産業医科大学 産業保健学部 教授

石光 進 国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部 第四室長

大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授

神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第一室長

長野 嘉介 日本バイオアッセイ研究センター 病理検査部 部長

野崎 淳夫 東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 教授

協力研究者 内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師  
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 協力研究員

松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 技術補助員

香川 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 技術補助員

森田 健 国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部 主任研究官

大西 誠 日本バイオアッセイ研究センター 分析室 室長

武 信 日本バイオアッセイ研究センター 分析室 室長補佐

樺田 尚樹 産業医科大学 産業保健部 助教授

浅井 佳祐 千葉大学大学院 自然科学研究科

北尾奈穂子 千葉大学大学院 自然科学研究科

委託研究機関 グリーンブルー株式会社 担当者 皆川 直人  
長宗 寧  
牧原 大

# 目 次

## 1. 総括報告書

家庭用品中化学物質のリスク評価に関する総合研究	1
武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 安藤 正典	

## 2. 分担研究報告書

### I. 各種家庭用品からの化学物質の放散評価に関する研究

i) 日用品からの化学物質検出頻度から見た吸入暴露の寄与率評価	2 5
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

### ii) 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究

①室内環境配慮型建材	4 3
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

②家庭用空気清浄機による室内空气中化学物質の除去性の評価	6 7
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

③一般住宅における化学物質濃度低減対策における実態調査	8 7
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

④吸着建材	9 7
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

⑤光触媒	1 0 9
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

⑥実環境における濃度低減技術	1 1 9
東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫	

⑦ホルムアルデヒドの直接的低減化手法の開発	1 2 7
千葉大学 工学部 大坪 泰文	
千葉大学 工学部 内山 茂久	

### II. 室内空气中化学物質の濃度に対する家庭用品の寄与率評価に関する研究

i) 家庭用品に使用される化学物質のデータベースの構築に関する研究	1 3 5
国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部 石光 進	

<b>Ⅲ. 室内空气中化学物質の中長期低濃度及び短期高濃度の吸入毒性評価に関する研究</b>	
i) 家庭用品に使用される化学物質のデータベース構築に関する研究	157
日本バイオアッセイ研究センター 病理検査部 長野 嘉介	
ii) 低濃度アセトアルデヒド経気道暴露による生態影響評価	167
産業医科大学 産業保健部 嵐谷 奎一	
<b>Ⅳ. 家庭用品由来化学物質の暴露のシナリオの作成と推計モデルの開発に関する研究</b>	
i) 浴室における家庭用品中化学物質の暴露に関する研究	175
国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 神野 透人	
ii) 大学施設における揮発性有機化合物に関する研究	179
武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 安藤 正典	
<b>Ⅴ. 家庭用品中化学物質の総合的リスク評価に関する研究</b>	
i) 室内化学物質濃度が呼気へ及ぼす影響調査	191
武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 安藤 正典	
<b>3. 研究成果の刊行に関する一覧表</b>	<b>203</b>

## 家庭用品中化学物質のリスク評価に関する総合研究（H16-化学-004）

主任研究者 安藤正典 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 教授

### 研究要旨

#### 1. 各種家庭用品からの化学物質の放散の評価に関する研究

##### i) 日用品からの化学物質検出頻度から見た吸入暴露の寄与率の評価

日用品・家庭用品（一般家具、住宅設備家具、衣料、開放型暖房器具、スプレー、接着剤）の有害化学物質発生量を整理し、個々の製品における有害化学物質の検出頻度及び検出強度を把握した。1,2,3-トリメチルベンゼン、デカン、ウンデカン、エチルベンゼン、酢酸ブチルの検出が顕著であり、これらは塗料や接着剤の溶剤として用いられることが多いことが明らかになった。

##### ii) 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究

###### ①室内環境配慮型建材

建材と封止系塗料を塗布した現場施工部材からの化学物質放散速度を検討した。塗布7日後の放散速度は、自然塗料：187-260[ $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]、自然系ワックス：32-491[ $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]、無垢材（ナラ）：66[ $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]であった。放散化学物質中には、エタノール、アセトンが多く含まれている実態が明らかになった。封止系塗料を塗布した現場施工材においては、表面より裏面の放散量が大きいケースもあった。

###### ②家庭用空気清浄機による室内空气中化学物質の除去性の評価

室内での化学物質の1)定常発生法による性能評価試験法の開発、2)空気清浄機の化学物質除去性能と相当換気量、3)高精度の室内化学物質濃度予測法を検討した。家庭用空気清浄機では、ホルムアルデヒドは16.4~25.7 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )、VOCは29.6~51.6 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )の相当換気量が示され、本予測手法は高精度の室内化学物質濃度予測法であることが判明した。

###### ③一般住宅における化学物質濃度低減対策における実態調査

化学物質濃度低減対象品の実環境の実測調査からその性能を検証した。光触媒製品は室内VOC濃度が約33%減少した。珪藻土壁では、トルエン濃度が約94%減少したが、エタノール濃度は約23%増加した。吸着系内装材では、ホルムアルデヒドではホルムアルデヒド濃度は減少する吸着効果が見られた。空気清浄機は、VOCに対して約45%の低減効果が確認された。放散面遮断技術では、抑制効果は確認されなかった。

###### ④吸着建材

化学物質吸着系建材の吸着性能を検討した結果、ホルムアルデヒドの相当換気量は、塗り壁状漆喰内装材:0.30-0.94( $\text{m}^3/\text{h}$ )、粉末状漆喰:0.25-1.10( $\text{m}^3/\text{h}$ )、炭素系吸着建材:0.26-0.98( $\text{m}^3/\text{h}$ )であった。同様にトルエンの相当換気量は、炭素系吸着建材:0.38-0.50( $\text{m}^3/\text{h}$ )であった。

###### ⑤光触媒

光触媒による室内化学物質分解性能について検討したところ、光源の紫外線量が足りないためか、明確な化学物質濃度の低減効果は見られなかった。また、光触媒粒子の接着面や光触媒塗料自体から光触媒のアルデヒド類分解に伴う中間生成物(VOC)発生が示唆された。

###### ⑥実環境における濃度低減技術

化学物質濃度低減対象品のチェンバー実験によりその性能を明らかにした。当該光触媒製品はホルムアルデヒドに対して効果が見られなかったが、VOCは、ある一定の分解除去性能が確認され、相当換気量で0.78[ $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]となった。吸着系内装材では、ホルムアルデヒドに対して吸着効果が示され、約78%の濃度低減率を示した。一方で、トルエンに対しては吸着効果は確認されなかった。放散面遮断技術は、ビニールシート及び水性アクリルエマルジョンと水性ウレタン塗料の重ね塗りにおいて発生抑制効果が確認された。

### ⑦ホルムアルデヒドの直接的低減化手法の開発

家具内部から発生する化学物質の放散速度を抑制するために、その効果が期待される物質を塗布し、塗布前後の濃度を測定することにより低減効果を評価した。尿素がホルムアルデヒドと反応して、メチロール尿素等を生成し固定されたことが推測されるが、尿素は人体に対する毒性が極めて低く、また、非常に安価な物質なので今後有効な利用が期待される。

### iii) ガス状物質の分析における問題点

#### ①カルボニル化合物

ホルムアルデヒド以外の非対称アルデヒド類やケトン類の DNPH 誘導体は幾何異性体(*E*, *Z*)を有するので、これら DNPH 誘導体の酸や光による異性化反応の分析条件を検討した。DNPH 誘導体の実試料には必然的に酸が含まれ、異性化が起こる。標準試料にも酸を添加し、試料溶液と異性対比を同一にすることが最良の HPLC 分析方法であることが明らかとなった。

#### ②揮発性有機化合物

各種炭素系吸着剤の化学物質ごとの破過曲線を測定することにより吸着特性や熱脱離による挙動について検討した。カーボシーブ SIII の  $\alpha$ -ピネンに対する破過容量は非常に小さく、カーボシーブ SII とカーボシーブ G よりは大きかった。トルエンの場合では、吸着剤の種類による破過容量の差異が小さかった。熱脱離特性では、表面積の大きい吸着剤ほど脱離には高い温度と多くのパージガスを要することが明らかになった。したがって、空気中の化学物質を分析する際には、測定対象成分の吸脱着特性を予め測定しておく必要がある。

### II. 室内空气中化学物質の濃度に対する各種家庭用品の寄与率の評価に関する研究

#### i) 家庭用品に使用される化学物質のデータベース構築に関する研究

国際がん研究機構(IARC)でホルムアルデヒドの発がん性の評価が Group 1 に分類された。IARC から入手した文献情報から、各 Section の文献(Section 1 は 52 報、Section 2 は 66 報、Section 3 は 22 報及び Section 4 は 141 報)を収集した。また、特に重要と思われる文献については、各 Section について要旨の日本語の翻訳を行った(Section 1 は 16 報、Section 2 は 15 報、Section 3 は 13 報、Section 4 は 14 報)。

### III. 室内空气中化学物質の中長期低濃度及び短期高濃度の吸入毒性評価に関する研究

#### i) 家庭空气中化学物質の中長期低濃度及び短期高濃度の吸入毒性評価に関する研究

トルエンについて、吸入曝露と経口投与による体内曝露量の推移を比較した。その結果、血液中トルエン濃度の推移は、投与経路及び投与用量により異なる。吸入曝露の生物学的半減期(105~166分)は経口投与(30~60分)より短かった。体内曝露量(血液中濃度の最高値および Area Under the Curve)は、経口投与では投与用量の増加に相応して上昇し、吸入曝露では高濃度になると曝露濃度の増加を超える上昇を示す現象がみられた。経口投与の実験データから換算式を用いた吸入曝露の推定は、561 mL/kg 体重・分と呼吸量が換算され、体内曝露量に基づいて推測された曝露濃度に近似した値が得られた。

#### ii) 低濃度アセトアルデヒド経気道曝露による生態影響評価

アセトアルデヒドの曝露実験系の確立を目指した。その結果、ガス拡散管法を用いた経気道曝露装置を確立できた。また、生体内曝露指標としてのアセトアルデヒド-ヘモグロビン付加体の測定法も確立できた。

### IV. 家庭用品由来化学物質の曝露のシナリオの作成と推計モデルの開発に関する研究

#### i) 浴室における家庭用品中化学物質の曝露に関する研究

家庭用品に起因する室内環境中での化学物質曝露を明らかにする目的で、浴室空気中の化学物質を加熱脱着-GC/MS 法により測定した。その結果、水道水に由来する化学物質に加えて、家庭用品に由来すると考えられる D-Limonene などのテルペン類や揮発性シリコーン Octamethylcyclotetrasiloxane、抗酸化剤 Butylated Hydroxytoluene (BHT)が検出された。

#### ii) 大学施設における揮発性有機化合物に関する研究

公共施設(大学施設)と一般住宅の室内における揮発性有機化合物(VOCs: Volatile Organic Compounds)濃度比較を行った。TVOC に占めるアルコール類の割合(9%)が芳香族炭化水素類(34%)、脂肪族炭化水素類(41%)に次いで高かったが、建築で 사용되는溶剤がアルコール系にシフ

トしていることを示唆し、大学施設と一般住宅を比較するとテルペン類(39%)と我が国固有成分(22%)の中のエタノールに高い傾向が見られた。我々は日常生活の80%を室内で過ごすため、発生量を注意深く監視する必要がある。

#### V. 家庭用品中化学物質の総合的リスク評価に関する研究

##### i) 室内化学物質濃度が呼気へ及ぼす影響調査

日常的に接着剤や塗料による健康影響及び吸気と呼気の測定から真の吸収量を評価するため、「木工作業所」の協力を得て、室内外空気中 VOCs 測定と同時に作業所内外での被験者の呼気中 VOCs 濃度測定を行った。脂肪族炭化水素類(90mg/m<sup>3</sup>)、エステル類(3,800µg/m<sup>3</sup>)、テルペン類(3,400µg/m<sup>3</sup>)、芳香族炭化水素類(3,200µg/m<sup>3</sup>)及びフタル酸エステル類(2,500µg/m<sup>3</sup>)の5分類が高濃度で検出され、これら5分類で全体の99%を占めた。被験者の暴露前後の呼気中 VOCs 濃度は、各々130µg/m<sup>3</sup>、1,200µg/m<sup>3</sup>であり、室内に一定時間滞在後に吸引した暴露後の呼気中 VOCs 濃度は暴露前の10倍の濃度を示した。暴露前の呼気中からアルコール類(40µg/m<sup>3</sup>)とケトン類(24µg/m<sup>3</sup>)が検出されたが、特にアルコール類は室内外空気ともに不検出であったが、アルコール類を検討したところ、最も高濃度を示した物質は2-エチル-1-ヘキサノールであった。暴露前はアルコール類の76%(33.8µg/m<sup>3</sup>)を占め、暴露後は69%(31.1µg/m<sup>3</sup>)を占めた。

#### 分担研究者氏名

嵐谷 奎一	産業医科大学 産業保健学部 教授
石光 進	国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部 第四室長
大坪 泰文	千葉大学 工学部 教授
神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第一室長
長野 嘉介	日本バイオアッセイ研究センタ ー 病理検査部 部長
野崎 淳夫	東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 教授

### 1. 総括目的

室内環境での健康の問題は、シックハウス症候群や化学物質過敏症といった社会的に一般化した用語で代表されるようにマスコミ等で連日のように取り上げられている。主任研究者は、この問題を科学的立場から、問題の整理とその解決策を探るため、平成10~12年度にかけていわゆる「化学物質過敏症」の臨床的研究、ホルムアルデヒドの免疫的研究等を実施し、我が国における状況を把握した。さらに、13~15年度にかけて150種にのぼる化学物質についての全国の実態調査、室内空気中化学物質等量の総合評価手法の開発を行ってきた。これら研究によって、我が国における特に建築資機材由来の室内空気中化学

物質の存在状況がはじめて明らかになるとともに、厚生労働省における13化学物質の指針値策定に貢献した。その結果を受けて、国土交通省や農林水産省においては、建築資機材についてホルムアルデヒドなどの発生量の抑制の施策や建築基準法の改正による強制換気の設置等による室内空気質の改善が義務付けられるなど、建築資機材と建築物に対する規制が実施されてきた。しかしながら、室内空気中化学物質のもう一つの発生源である家庭用品の状況把握やそのリスクはなんら評価されておらず、国民の室内空気中化学物質の制御と健康影響防止の観点からは片手落ちの状況は否めない。そこで、家庭用品全般を俯瞰した上での化学物質の放散の実態を把握し、そこから得られる情報を整理して、安全性評価に係る研究を早急に行うことは、国民の健康維持の観点から緊急の課題である。

本研究では、家庭用品中化学物質の安全対策に資する観点から、これまでの研究により我が国の室内空気中に存在することが明らかとなった化学物質のほか、新たな空気質汚染の可能性のある化学物質を検索し、その実態を把握するため、チャンバー法による各種家庭用品からの放散量、発生特性等の把握による暴露予測や、毒性情報が少ない化学物質についての吸入毒性試験を実施することによ

て用量-反応評価及び暴露評価の情報を整理して安全性を総合的に解析して、リスク評価し、今後の厚生労働省における家庭用品中化学物質のリスク管理方法を提案することを目的とした。

研究計画は、以下に示す5課題を中心として研究を推進した。

- I. 各種家庭用品からの化学物質の放散の評価に関する研究
- II. 室内空气中化学物質の濃度に対する各種家庭用品の寄与率の評価に関する研究
- III. 室内空气中化学物質の中長期低濃度及び短期高濃度の吸入毒性評価に関する研究
- IV. 家庭用品由来化学物質への暴露のシナリオの作成と推計モデルの開発に関する研究
- V. 家庭用品中化学物質の総合的リスク評価に関する研究

各課題の研究結果の概要は以下のとおりである。

## 2. 分担研究

### 1. 各種家庭用品からの化学物質の放散の評価に関する研究

i) 日用品からの化学物質検出頻度から見た吸入暴露の寄与率の評価

#### A. 研究目的

これまでに求めた日用品からの有害化学物質発生量の測定結果を整理し、①総括的に日用品からの有害化学物質検出頻度及び検出強度を把握、②検出頻度の大きい有害化学物質について、用途や健康影響を把握基礎資料を得ることにした。

#### B. 研究方法

各日用品に合わせて温度、湿度、気流のみならず、換気量が制御でき、かつ清浄空気を導入出来る実験チェンバーを使用した。その中に資料を設置した。試料空気の捕集は、炭素系捕集管を用いて行い、炭素系捕集管に捕集された試料空気は、加熱導入装置を用いてGC/MSに導入し、定性・定量分析を行った。

### C. 研究結果及び考察

#### (1) 日用品からの有害化学物質検出頻度

検出頻度が大きく上位を占めた1,2,3-トリメチルベンゼン、トルエン、酢酸ブチルは、いずれも塗料や接着剤の溶剤に用いられていることが多い物質であり、一般の生活環境中でもこれらの検出頻度は高いものと考えられる。このことから、人体に健康で安全な塗料や接着剤の開発が急務と考えられた。

開放型燃焼器具からは脂肪族炭化水素のデカン類の検出が顕著であった。このことから、デカン類の検出頻度は、開放型燃焼器具が利用される冬季に最大上昇すると考えられた。

衣料からの検出頻度は、デカン類やエタノールが大きかった。衣料品由来の化学物質は、人体からの熱放散により発生量が増大し、呼吸域からの吸入が想像できた。

#### (2) 発生量・放散速度を基にした有害物質検出強度

総括的な検出頻度と同様に検出強度でも1位を示したのが1,2,3-トリメチルベンゼンであった。指針値が定められていない溶剤に多量に使用されると考えられた。

住設家具とスプレー式塗料の検出強度の1位がそれぞれスチレン、キシレンであった。これらの発生源と思われる塗料や接着剤の溶剤の改良や開発が急務と考えられた。

今回の測定対象の日用品のほとんどにおいて、脂肪族炭化水素のデカン類の検出頻度が大きかった。デカンやウンデカンは特に中毒の心配は無いが、高濃度、多量摂取で人体への影響がある可能性を認めた。また、指針値が設定されていないため、早急な対策が必要であると考えられた。

### D. 結論

これまでに求められた日用品からの有害化学物質発生量の実験結果を整理し、総括的に日用品からの有害化学物質(VOC)の検出頻度・強度を把握した。

今回の結果より、日用品からの総括的な検出強度で上位を占めた物質は、厚生労働省が



室内濃度指針値を定めた物質ではなかった。指針値が定められた物質の中で検出されたのは、エチルベンゼン、キシレン、p-ジクロロベンゼン、トルエンの4物質であった。今後、指針値が定められていない物質の検出強度が増す傾向が考えられるので、当該物質についての資料収集の必要性が高まっていくものと考えられる。

## ii) 室内空气中化学物質の低減対策の実態に関する研究

### ①室内環境配慮型建材

#### A. 研究目的

低減対策品として自然塗料や封止系塗料又は天然型ワックスを選定し、実際に塗布した無垢材フローリング及び現場施工材からの化学物質放散量を明らかにし、VOC低発生量の建材開発に資する基礎的研究を行った。

#### B. 研究方法

空気環境実験室内に、ステンレス製の小型環境制御チェンバー(気積:0.065m<sup>3</sup>)を設置した。尚、実験条件としてチェンバー内の温度28±1[°C]、湿度50±5[%]、換気回数0.5±0.05[回/h]、気流0.2~0.3[m/s]に設定した。実験は、以下の

- (i)チェンバーを洗浄後、換気を行った。
  - (ii)チェンバー内にある一定の環境条件を構築した。(温度28±1[°C]、湿度50±5[%]、換気回数0.5±0.05[回/h]、気流0.2~0.3[m/s])
  - (iii)無垢フローリングに塗料を塗布・3日間乾燥後、チェンバー内に設置した。
  - (iv)チェンバー設置1日後、3日後、7日後の試料空気を捕集し、分析試料とした。
- 以上の手順で行った。

#### C. 研究結果

##### (1) 自然塗料及び天然型ワックス

自然塗料及び天然型ワックスを塗布したフローリングからのVOC放散速度は、日数の経過に伴い、減少傾向を示した。自然塗料を塗布したNP(A、B)の放散速度は191~1179[μg/m<sup>2</sup>・h]、天然型ワックスを塗布した

NP(C~E)では32~1200[μg/m<sup>2</sup>・h]の範囲であった。

##### (2) 封止系塗料

封止系塗料を塗布した無垢フローリングにおいて表面からのVOC発生を定量的に明らかにした。エタノールは全ての検体において顕著な発生が見られ、VOC放散速度の98[%]を占める結果となった。

##### (3) 現場施工材(腰壁材及び床材)

腰壁材のVOC放散速度は、TP(ii)の3日後を除いて、表面より裏面からの放散速度が大きい値を示した。VOC成分についてはエタノールの顕著な発生が確認された。

床材の表面及び裏面からのVOC放散速度は、同程度の値を示した。腰壁材と同様にエタノールの発生が顕著であった。アセトアルデヒドの放散速度は腰壁材と比較すると小さい値を示した。

#### D. 考察

##### (1) 自然塗料及び天然型ワックス

今回使用した塗布剤の主要成分は天然のものであるにも関わらず、全ての検体から溶剤系化学物質が検出された。特に、アセトンの顕著な発生が確認され、塗布剤自体に多量に含まれていたと考えられる。他に、エタノール、2-プロパノール、ピネン、リモネン等が検出された。

##### (2) 封止系塗料

今回使用した封止系塗料からのVOC放散速度が大きかった理由として、塗膜に残存していた化学物質の発生や、化学物質が塗膜を透過してしまったことが考えられる。

##### (3) 現場施工材(腰壁材及び床材)

腰壁材のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの放散速度を比較すると、アセトアルデヒドが大きい値を示した。この原因としては、使用した塗料自体にアセトアルデヒドが含有されていたこと、また、基材であるさわら材自体から発生したためと考えられた。

また、全ての腰壁及び床材において、表面部分だけではなく、裏面からも化学物質が発生していることが明らかとなった。

## E. 結論

### (1) 自然塗料及び天然型ワックス

- ①自然塗料又は天然型ワックスを塗布した無垢フローリングからの VOC 発生を定量的に明らかにした。
- ②日数の経過に伴い、VOC 放散速度は減少した。
- ③全ての検体から、溶剤系化学物質の発生が確認された。
- ④アセトン、エタノールの顕著な発生が確認された。

### (2) 封止系塗料

- ①封止系塗料を塗布した無垢フローリングにおいて表面からの VOC 発生を定量的に明らかにした。
- ②NP(b)において、VOC の抑制効果が確認された。
- ③エタノールの発生が顕著で、放散速度は  $3291\sim 7594[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  の範囲を示した。
- ④エタノールを除く VOC の発生は小さい値を示した。

### (3) 現場施工材(腰壁材及び床材)

- ①実際の住宅で使用され、低減対策が施された腰壁材及び床材からの VOC、アルデヒド類の発生を定量的に明らかにした。
- ②腰壁の VOC 放散速度は、TP(ii)の3日後を除いて、表面より裏面からの放散速度が大きい値を示した。ホルムアルデヒドは、表面で  $3.55\sim 11.4[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、裏面で  $7.56\sim 17.1[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  で、アセトアルデヒドについては、表面で  $15.0\sim 165[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、裏面で  $21.4\sim 198[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  であった。
- ③床材の VOC 放散速度は、表面で  $171\sim 263[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、裏面で  $165\sim 262[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  であった。ホルムアルデヒドは、表面で  $4.81\sim 14.5[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、裏面で  $8.09\sim 26.5[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  で、アセトアルデヒドについては、表面で  $5.87\sim 6.65[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、裏面で  $6.42\sim 7.66[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  であった。
- ④全ての腰壁及び床材において、表面部分だけではなく、裏面からも化学物質が発生していることが明らかとなった。

## ②家庭用空気清浄機による室内空气中化学物質の除去性の評価

### A. 研究目的

- 室内での化学物質発生状況に注目し、
- ①定常発生装置を用いた性能試験法の開発。
  - ②同試験法を用いて、相当換気量から、空気清浄機の除去性能を求める。
  - ③除去性能から室内化学物質濃度予測法の開発。
- 以上の3項を目的とした。

### B. 研究方法

評価システムは、空気環境実験室内に設置したステンレス製チェンバー( $4.98\text{m}^3$ )と定常ガス発生装置で構成され、大型チェンバーは、一定の環境条件(Temp.: $28\pm 0.5[^\circ\text{C}]$ 、R.H.: $50\pm 5[\%]$ 、R: $4.98[\text{m}^3]$ 、n: $0.50\pm 0.05[1/\text{h}]$ 、v: $0.2\sim 0.3[\text{m}/\text{s}]$ )で制御した。

### C. 研究結果

#### (1) Formaldehyde

家庭用空気清浄機の運転に伴い Formaldehyde の顕著な濃度減少が示された。求められた機器の Formaldehyde 相当換気量は  $17\mu\text{g}/\text{h}\sim 25\mu\text{g}/\text{h}$  であった。

#### (2) VOC

家庭用空気清浄機の運転に伴い Ethylbenzene、m-Xylene、Styrene の顕著な濃度減少が示された。求められた機器の VOC 相当換気量は  $30\mu\text{g}/\text{h}\sim 50\mu\text{g}/\text{h}$  であった。

### D. 考察

#### (1) Formaldehyde

定常法除去性能試験における Formaldehyde 濃度の符合率は 機器、機器風量、除去対象濃度別のいずれの場合でも  $87.8\sim 99.8[\%]$ 、平均で  $96.0[\%]$  であり非常に高い精度で符合した。

#### (2) VOC

定常法除去性能試験における Ethylbenzene、m-Xylene、Styrene 濃度の符合率は、風量別の場合でも  $81.3\sim 99.0[\%]$ 、平均で  $92\sim$

94[%]であり非常に高い精度で符合した。

## E. 結論

定常法除去試験における家庭用空気清浄機の Formaldehyde、VOC 除去特性、相当換気量算出式について明らかにした。

提案した相当換気量算出式を用いて、定常法除去性能試験による家庭用空気清浄機の Formaldehyde、VOC 除去性能を定量的に明らかにした。

## ③一般住宅における化学物質濃度低減対策における実態調査

### A. 研究目的

様々な汚染対策品・技術を実環境に適用し、性能を明らかにすることを目的とした。

### B. 研究方法

測定対象住宅は東北地方の RC 造 3 階建ての一般住宅で、各居室に、光触媒製品、珪藻土壁、吸着系内装材、空気清浄機、放散面遮断技術を導入した。

光触媒製品として光触媒カーテンを採用し、その化学物質分解性能を検証した。

珪藻土壁としてホルムアルデヒド分解剤入りの珪藻土を使用した。

吸着系内装材としてホルマリンキャッチャー剤含有の吸着カーペットを使用した。

放散面遮断技術では、封止系塗料の抑制効果の検証を行った。

### C. 研究結果及び考察

#### (1) 光触媒製品

光触媒カーテン適用前と適用後と比較すると、エタノール濃度が適用前は 401[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、適用後は 270[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]となり、約 33%の低減が示された。その他の VOC については、適用前後でほとんど変化が見られなかった。

#### (2) 珪藻土壁

ホルムアルデヒド分解剤入りの珪藻土を塗布した。

珪藻土塗布前と塗布後と比較すると、全体的に濃度低減が確認された。特にトルエンは

70[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]から 4[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]へ、リモネンは 38[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]から 5[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]と濃度が低減した。

#### (3) 吸着系内装材

吸着カーペットを設置し、化学物質濃度測定を行った。

吸着カーペット設置前後の化学物質濃度を比較すると、ホルムアルデヒド濃度は 4.5[ppb]から 0.0[ppb]へと減少した。

一方で、アセトアルデヒド濃度は 5.6[ppb]から 6.9[ppb]となり、変化は無かった。

VOC 濃度は、吸着カーペット設置後でエタノール、 $\alpha$ -ピネンが上昇する結果となった。

#### (4) 空気清浄機

空気清浄機を設置・運転し、化学物質濃度測定を行った。

空気清浄機運転日はエタノール、 $\alpha$ -ピネン、TVOC 濃度がそれぞれ 78[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、2[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、101[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]であったのが、空気清浄機非運転日にはそれぞれ 147[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、21[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、182[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]と上昇していた。

#### (5) 放散面遮断技術

##### ①ビニールテープ

封止系塗料が塗布された柱・梁をビニールテープで被覆した影響を検討した。

アルデヒド類については、ビニールテープ被覆前と比べてその差は僅かであり、被覆前後における変化は無かった。

VOC については、エタノールとトルエンが高濃度で検出された。ビニールテープ被覆の放散抑制効果によるかは疑わしいかった。

##### ②杉製カバー

ビニールテープで被覆した柱・梁の上からビニールシート、杉製カバーで被覆したものを検討した。

アルデヒド類については、杉製カバー被覆前と比べてアセトアルデヒド濃度が上昇した。

VOC については、エタノールが高濃度で検出された。エタノール濃度は杉カバー被覆前の 5 倍以上となった。

結論としては、杉カバー被覆による化学物質抑制性は確認できなかった。

#### D. 結論

光触媒カーテン、吸着カーペット、空気清浄機導入により、一部の化学物質の低減効果が確認された。

珪藻土塗布によるトルエン濃度低減効果が確認された。

遮断技術導入による化学物質発生抑制効果は確認されなかった。

#### ④吸着建材

##### A. 研究目的

本研究では、化学物質吸着建材の性能について定量的に明らかにすることを目的とした。また、炭素系吸着建材としての既製品も同条件下で試験を行った。

##### B. 研究方法

###### (1) 漆喰材

試験片は、粉末状漆喰である無機質粉体(水酸化カルシウム、炭酸カルシウム)または有機質骨材(麻すさ)、有機質添加剤(唐木一難)とアルミ製の金属板に接着剤を用いて塗布した塗り壁状漆喰の2つであった。

###### (2) 炭素系吸着建材

炭素系吸着建材は、漆喰材同様に炭素セラミックについてチャンバーを用いて吸着性能評価を行った。

##### C. 研究結果

###### (1) 漆喰材

塗り壁状漆喰の24時間後から72時間後では、供給空気濃度が548~600 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であり、排出空気濃度が62.8~146 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であった。また、粉末状漆喰では、供給空気濃度が511~554 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であり、排出空気濃度が50.5~156 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であった。

###### (2) 炭素系吸着建材

ホルムアルデヒドの24時間後におけるch1の供給空気濃度は、495 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 排出空気濃度は228 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であり、72時間後の供給空気濃度は、658 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 排出空気濃度は121 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であった。また、トルエン

の24時間後におけるch1の供給空気濃度は639 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 排出空気濃度は228 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であり、72時間後の供給空気濃度684 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 排出空気濃度は202 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であった。

#### D. 考察

##### (1) 漆喰材

漆喰材によるホルムアルデヒドの低減効果は良好なものであった。

塗り壁状漆喰の低減率(%)は73.0~90.0(%)であり、粉末状漆喰の低減率(%)は69.0~91.0(%)で、両検体に関する低減率に大きな差は示されなかった。

##### (2) 炭素系吸着建材

炭素系吸着建材によるホルムアルデヒド吸着性能は良好なものであった。低減率で示すと、24時間後から72時間後では54.0~81.6%であった。

トルエン低減率は時間の経過と共に大きな低減率を示し、24時間後~72時間後における低減率は64.0~70.0%であった。

#### E. 結論

##### (1) 漆喰材

塗り壁状漆喰の相当換気量( $Q_{eq}$ )は0.301~0.942 ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )であり、粉末状漆喰の相当換気量( $Q_{eq}$ )は0.250~1.10 ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )であった。

##### (2) 炭素系吸着建材

ホルムアルデヒドの相当換気量  $Q_{eq}$  ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )は0.26 ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )、72時間後の相当換気量  $Q_{eq}$  ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )は0.98 ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )であった。

トルエンの相当換気量  $Q_{eq}$  ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )は、0.38 ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )、72時間後の相当換気量  $Q_{eq}$  ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )は0.50 ( $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ )であった。

#### ⑤光触媒

##### A. 研究目的

様々な対策技術・製品が開発される触媒技術において、主流とされる光触媒に着目し、その室内化学物質分解性能を実験室実験によって明らかにすることを目的とした。

## B. 研究方法

大型環境制御チェンバー(5[m<sup>3</sup>])に試験片をチェンバー内に設置し、厚生労働省が定めた化学物質指針値の約2~3倍の濃度になる様、VOC混合ガス(3[L])、ホルムアルデヒドガス(10[L])を混合し、チェンバー内へ放出させた。ついで、試験片に蛍光灯の光を照射し、VOCについては0分、30分、60分、90分後の試料空気を採取し、ホルムアルデヒドについては0分、90分後のチェンバー内試料空気のサンプリングを行ない、測定した。

## C. 研究結果

### (1) TVOC濃度の経時変化

TVOC濃度の経時変化では、検体Bは30~90分にかけて約160~200(μg/m<sup>3</sup>)の濃度減衰が確認できた。検体A、検体C、検体Dについては、時間の経過に伴い濃度上昇が確認された。

### (2) アルデヒド類濃度の経時変化

検体Aのアルデヒド類の濃度変化は、0~90分間ではほとんど変化は見られなかった。検体B、検体Dに関してアセトアルデヒド濃度の微小な上昇が示された。

## D. 考察

全ての検体において明確な化学物質濃度の低減効果は見られず、本研究で測定対象とした光触媒による化学物質分解性能は確認できなかった。

検体自体からのVOC、アルデヒド類の発生が少ないのに対し、検体B以外では、VOC濃度の上昇が確認された。またアルデヒド類に関しては、若干の濃度減衰が見られるものの、大きな減衰は示されなかった。

## E. 結論

既往の研究では、ある限られた環境条件の実験及び実測調査や光触媒による空気清浄評価にとどまっております、実際の室内環境を想定した化学物質分解性能は明らかにされなかった。

## ⑥実環境における濃度低減技術

### A. 研究目的

本研究では前章において実環境に適用した光触媒製品、吸着系内装材、放散面遮断技術について、チェンバー実験によりその性能を明らかにすることを目的とした。

### B. 研究方法

温湿度、換気回数、空気清浄度が制御できる空気環境実験室に、気積が4.977[m<sup>3</sup>]のステンレスチェンバーを設置し、チェンバー内は、一様拡散状態を構築するため小型ファンで攪拌した。チェンバー内には前報告と同様の供試材料を置き、温度:28±1[°C]、相対湿度:50±5[%]、換気回数:0.1±0.01[1/h]の環境条件で検討した。

### C. 研究結果及び考察

#### (1) 光触媒製品

ホルムアルデヒド濃度は、光の照射・非照射に関わらず、換気と吸着により一定の減衰性を示したが、ホルムアルデヒドに対する光触媒の分解除去効果は確認されなかった。

VOC濃度は、遮光カーテンで0.16[m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・h]となりある程度の除去効果が示された。

#### (2) 吸着系内装材

ホルムアルデヒド濃度は1日目、3日目共に減衰し、約78%の除去率を示し、吸着性能があることが確認された。一方で、トルエン濃度は吸着性能は全く無いことが明らかになった。

#### (3) 放射面遮断技術

S3(ビニールシート)とS4(水性アクリルエマルジョン+水性ウレタン塗料)においては、被覆・コーティング後に濃度が減衰する結果となった。

### D. 結論

#### (1) 光触媒製品

当該光触媒カーテンはホルムアルデヒドに対しては効果が見られなかったが、VOCに対

して、ある程度の効果が確認された。

#### (2) 吸着系内装材

吸着カーペットはホルムアルデヒドに対して約78%の低減率を示した。一方、トルエンでは全く濃度減衰が確認されなかった。

#### (3) 放射面遮断技術

遮断技術では、ビニールシート及び水性アクリルエマルジョンと水性ウレタン塗料の重ね塗りにおいてある程度の遮断効果が確認された。ただ、データの信頼性を得るために、更なる追試験が必要とされた。

### ⑦ホルムアルデヒドの直接的低減化手法の開発

#### A. 研究目的

合板は、住宅や家具の材料として最も多く使用されているため、室内濃度に与える影響が大きく重要な建材である。本研究では合板に焦点を当て、ここから発生するホルムアルデヒドの放散速度の測定を行い、発生メカニズムを検討した。また、ホルムアルデヒドと反応する可能性があり、放散抑制効果が期待される天然の化学物質を合板や家具に塗布することにより、放散を抑制する方法も検討した。

#### B. 研究方法

尿素、カテキン、バニリンをそれぞれエタノールに溶かし、放散抑制剤とした。この放散抑制剤をスプレー瓶に入れ、合板や家具に概ね20 ml/m<sup>2</sup>の分量で塗布し、乾燥させた。供試材料を小型チャンバー-FLEC (Field and Laboratory Emission Cell)に入れ、拡散サンプラー-DSD-DNPH-Lで、合板表面からの放散速度、家具内部濃度等の放散速度を測定することにより塗布前後と比較して効果を評価した。

#### C. 研究結果及び考察

無処理のF☆☆合板は4.4 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (30 °C)のホルムアルデヒド放散速度が観測されが、この合板に各種の低減化剤を塗布すると放散速度は減少した。特に尿素の効果が高く、

0.16 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>までに減少した。次に、高濃度のホルムアルデヒドが測定された家具内部に尿素溶液をスプレーで塗布し、低減効果を検討したところ、1ヶ月の平均濃度が1600 µg m<sup>-3</sup>を示していた空間が、翌日には140 µg m<sup>-3</sup>まで減少した。明らかな低減効果が観測されたが、この効果は9ヶ月を経た現在でも持続し、9ヵ月間の平均濃度は170 µg m<sup>-3</sup>、最小濃度99 µg m<sup>-3</sup>を示した。

#### D. 結論

現在、ホルムアルデヒド捕捉剤として、活性炭等の物理吸着を利用した方法が行われているが、一旦室内に放散したホルムアルデヒドを吸着しても本質的な対策にはならない。また、温度が上昇したときの再放散も問題である。その点、化学反応による捕捉は発生を抑制することが出来、再放散の可能性も低い。

本研究で、合板から発生するホルムアルデヒドは、尿素、カテキン、バニリン等のホルムアルデヒドと反応する天然素材を用いた低減化剤で処理することで、発生を抑制できることが明らかになった。特に尿素は低減効果が高く、合板に尿素を用いた低減化剤を塗布すると、放散速度が1/30程度に減少した。また、実際に高濃度のホルムアルデヒドを放散する食器棚に塗布したところ、濃度は1/12程度に減少した。この効果は9ヶ月後の現在でも継続している。

ホルムアルデヒドの室内濃度を低減させるためには、発生源に対策を施す方が効果的である。尿素は低減効果が大きく、人体に対する毒性が極めて低く、また、非常に安価な物質なので、今後有効な利用が期待された。

### iii) ガス状物質の分析における問題点

#### ①カルボニル化合物

##### A. 研究目的

空气中カルボニル化合物の捕集測定は捕集したDNPH-カートリッジは、溶媒溶出後、高速液体クロマトグラフィーで分離定量するが、操作過程に酸が含まれるので異性化が起こり、HPLC分析に影響を与えるため、アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

誘導体の異性化に及ぼす紫外光、酸の影響を明らかにし、HPLC 分析に最も適した条件を検討した。

## B. 研究方法

空気中のアルデヒド類の測定はアクティブサンプリング TO-11<sup>12)</sup>に準じて行った。DNPH-カートリッジに室内空気を 100 ml/min の流速で 24 時間通気した後、種々の条件下 5ml のアセトニトリルで抽出した。抽出液の 20  $\mu$ l を分取し HPLC で分析した。

## C. 研究結果と考察

合成直後のアルデヒド-DNPH 誘導体は全て *E*-体のみであった。この溶液に少量のリン酸溶液を添加すると、瞬時に異性化反応を起こし *Z*-体を生成した。この異性化反応は比較的速く平衡状態になり、一定の異性体比に収束する。アセトアルデヒド誘導体の異性体比(*Z/E*)は 0.32 と大きく、他のアルデヒドの場合は 0.14~0.16 であった。また、共役二重結合を有するアルケナールの場合は、アクロレイン誘導体が 0.018、他は 0.035~0.036 であった。共役二重結合を有しないアルケナールは 0.14~0.21 のアルカナール誘導体と同程度の値を示した。また、3-アルケナールは DNPH と反応する時、対応する 2-アルケナール誘導体に異性化するため DNPH で個別に分析することは不可能であった。一方、364 nm の紫外光を照射すると、酸添加と同様に異性化し *Z*-体を生成した。しかし、異性体比はヒドラゾンの初期濃度によって異なる。たとえば初期濃度 100  $\mu$ mol/l の時、アセトアルデヒド誘導体の異性体比(*Z/E*)は 400 分で平衡状態になり 0.55 を示した。

## D. 結論

DNPH 誘導体の実試料には必然的に酸が含まれ、異性化が起こる。標準試料にも酸を添加し、試料溶液と異性対比を同一にすることが最良の HPLC 分析方法であることが明らかとなった。

## ②揮発性有機化合物

### A. 研究目的

本研究では、吸着剤の様々な化学物質に対する常温吸着特性、熱脱離特性を測定することにより、大気試料の最善の捕集・分析方法を検討した。

### B. 研究方法

本研究で使用した吸着剤は、ポーラス・カーボンモレキュラーシーブ類 11 種、グラファイトカーボン類 6 種、ポーラス・ポリマー類 2 種の計 19 種類（全てスベルコ社製）である。各吸着剤 100 mg を ATD-tube（パーキンエルマー社製）に充填し、両端に石英ウールを詰めた後、純ヘリウムガスを 20 ml/min の流速で流しながら、310℃で 8 時間コンディショニングを行った。

### C. 研究結果及び考察

$\alpha$ -ピネンとトルエンのカーボンモレキュラーシーブ類に対する破過曲線では、カーボシーブ SⅢの  $\alpha$ -ピネンに対する破過容量が 0.19 mg/g (0.035 ml/g) と非常に小さく、他の吸着剤に比べてほとんど吸着していないことが明らかになった。カーボシーブ SⅡとカーボシーブ G の破過容量は、それぞれ 290, 270 mg/g (53, 49 ml/g) と比較的近い値を示した。これは、表面積やポアサイズが近似しているためと考えられる。トルエンの場合では、 $\alpha$ -ピネンと比べて吸着剤の種類による破過容量の差異が小さかった。中でもカーボシーブ SⅢの破過容量は 290 mg/g (78 ml/g) となり、カーボシーブ SⅡの破過容量 320 mg/g (87 ml/g) に近い値となった。また、グラファイトカーボン類の場合には、トルエンに比べて  $\alpha$ -ピネンの破過容量が全体的に大きい値を示した。一方、熱脱離特性では、表面積の大きい吸着剤ほど脱離には高い温度と多くのパーセントガスを要することが明らかになった。したがって、空気中の化学物質を分析する際には、測定対象成分の吸着特性を予め測定しておく必要であることを認めた。

#### D. 結論

本研究で開発された、GC/MS を利用した吸脱着特性測定装置は、これらの基礎情報を得るのに最適な装置であった。また、この装置により以下のことが明らかになった。

- 1)カーボシーブ SⅢは表面積が大きく強力な吸着剤であるが、 $\alpha$ -ピネンなどの2環式構造のテルペン類をほとんど吸着することができない。
- 2)カーボシーブ SⅡ，カーボシーブ SⅢ，カーボシーブ G に吸着した $\alpha$ -ピネンは、溶媒脱離による回収率が低い。
- 3)グラファイトカーボン類では表面積と超過容量が比例する。
- 4)標準ガスを吸着した直後は低い温度で熱脱離してしまうので、大気を捕集した後、24 時間程度放置してから分析すべきである。
- 5)テナックス TA の場合、吸着剤の粒子径による熱脱離の差は認められない等であった。

## II. 室内空气中化学物質の濃度に対する各種家庭用品の寄与率の評価に関する研究

### i) 家庭用品に使用される化学物質のデータベース構築に関する研究

#### A. 研究目的

平成 16 年 6 月 15 日、国際がん研究機関 (IARC) の Press release で、従来 Group 2A(動物実験の証拠からヒトに対する発がん性があると推定される物質)に分類されていたホルムアルデヒドを Group 1(ヒトに対する発がん性が既知である物質)に分類することが報告された。

IARCのホルムアルデヒドのモノグラフに関する情報を入手し、モノグラフに用いられた文献の入手のための探索及び入手した文献中で特に重要と思われる文献について日本語の翻訳を検討した。

#### B. 研究方法

IARSよりモノグラフに用いられている文

献等の情報を入手した。

モノグラフは、Section 1 - Exposure data、Section 2 - Studies of cancer in humans、Section 3 - Studies of cancer in experimental animals、Section 4 - Other relevant data に分類されていた。

#### C. 研究結果

入手した論文の中で特に重要と思われる文献については、Abstract を日本語に翻訳した。Section 1 に関して 16 報、Section 2 は 15 報、Section 3 は 13 報及び Section 4 は 14 報について翻訳した。

#### D. 考察

IARC の作業部会では、Group 2A に分類されていたホルムアルデヒドを Group 1 に分類した。

ホルムアルデヒドにおける前回の評価では、その時点で可能だった少数の研究に基づき、ホルムアルデヒドは「おそらく」ヒトの発がん性物質であると結論されていたが、ヒトのホルムアルデヒド暴露研究から得られた新たな英米の疫学論文4報の情報は、証拠としての重みとしては十分であった。

また、ホルムアルデヒドはヒト鼻咽腔がんの外に、鼻腔と副鼻腔のがんに対する限られた証拠と、白血病に対する「強いが十分ではない証拠」も見出している。

今回、IARC のモノグラフに用いられている文献情報を入手し、出来る限りの文献を収集し、特に重要な文献については、各 Section について約 15 報の Abstract の日本語への翻訳をおこなった。

#### E. 結論

IARC モノグラフ作業部会は、ホルムアルデヒドがヒトの発がん性物質であると結論を下した。室内濃度指針値や家庭用品規制法におけるホルムアルデヒドの基準値や指針値の妥当性についての議論を進めるための資料となった。



### III. 室内空气中化学物質の中長期低濃度及び短期高濃度の吸入毒性評価に関する研究

#### i) 家庭空气中化学物質の中長期低濃度及び短期高濃度の吸入毒性評価に関する研究

##### A. 研究目的

本研究は、吸入曝露による毒性を経口投与実験のデータから推定するための基礎データを得ることを目的として、塗料の溶剤として家庭用品に大量に使用され、空気中への拡散量が多い物質であるトルエンについて、動物に吸入曝露と経口投与により短期高濃度曝露し、体内曝露量（血液中のトルエン濃度）の推移を比較した。また、経口投与実験データから吸入曝露による生体影響を推定する換算式の有効性を、体内曝露量を指標にして検証した。

##### B. 研究方法

被験物質供給装置での発生器内に入れたトルエンを一定温度下（35℃）で空気のバブリングにより蒸発させ、冷却管で23℃に下げた後、設定濃度になるように新鮮空気で希釈して、ラットを収容した吸入曝露装置内に送気した。

吸入曝露は、曝露中360分間と曝露終了後180分間の計540分間における血液中濃度の測定値と時間の積を計算しAUCとした。経口投与は、投与後540分間における血液中濃度の測定値と時間の積を計算しAUCとした。

経口投与の方法は、経口投与実験で多用されている強制経口投与とした。トルエンを各用量になるようにコーン油（体重1kg当たり10mL）に溶解し、胃ゾンデを使用して単回強制経口投与した。投与用量は25、50、100、200mg/kg・体重とした。

##### C. 研究結果

###### (1) 吸入曝露の血液中トルエン濃度

血液中濃度が曝露終了時の1/2に低下するまでの時間は、グラフ上からみると25ppm群で22分、50ppm群で69分、100ppm群で44分、200ppm群で57分であった。

###### (2) 経口投与の血液中トルエン濃度

血液中濃度が最高値の1/2に低下するまでの時間は、グラフ上からみると25mg/kg群で150分、25mg/kg群で105分、100mg/kg群で160分、200mg/kg群で166分であった。

##### (3) 吸入曝露と経口曝露の投与の評価

経口投与の実験データから吸入曝露による毒性を推定する方法は、下記の換算式を用いて経口投与量を吸入曝露量に変換する手法が一般的に採用されている。

$$\text{吸入曝露濃度 (mg/m}^3\text{)} = \frac{\text{経口投与用量 (mg/kg体重} \cdot \text{日)} \div \text{呼吸量 (m}^3\text{/kg 体重} \cdot \text{6時間)} \times \text{経口投与での吸収率} \div \text{吸入曝露での吸収率}}$$

ラットの呼吸量は561 mL / kg 体重・分 (0.202 m<sup>3</sup>/kg 体重・6時間) を用いて計算した (Long-Evans 系ラット、体重110g、Mauderly et al. 1979)。吸収率は、イヌの実験で吸入による肺への取り込み率が91-94%、経口投与では100%と報告されており (IARC 1989)、「経口投与での吸収率÷吸入曝露での吸収率」を1として計算した。

##### D. 考察

経口投与の25mg/kg群、50mg/kg群、100mg/kg群、200mg/kg群は、それぞれ、吸入曝露濃度32ppm、65ppm、129ppm、258ppmに変換された。その結果、25mg/kg群、50mg/kg群、100mg/kg群、200mg/kg群と同様のAUCが得られる曝露濃度は35ppm、45ppm、75ppm、155ppmであった。したがって、換算式から得られた値 (32ppm、65ppm、129ppm、258ppm) は、AUCから推測される曝露濃度と比較して、低濃度では一致し、高濃度ではやや高くなるが1.8倍以内の差であると判断された。

##### E. 結論

トルエンをラットに吸入曝露及び経口投与し、血液中トルエン濃度の推移について検討した結果、①血液中トルエン濃度の推移は、投与経路及び投与用量により異なる。②吸入

曝露の生物学的半減期は経口投与より短い。  
③経口投与の実験データから換算式を用いて吸入曝露による毒性を推定する方法は、呼吸量を 561 mL/kg 体重・分として換算すると、体内曝露量に基づいて推測された曝露濃度に近似した値が得られる。

## ii) 低濃度アセトアルデヒド経気道曝露による生態影響評価

### A. 研究目的

使用が増加傾向にあるアセトアルデヒドについて、低濃度経気道曝露実験系を確立し、その生態影響を評価することを目的として、曝露試験系を確立した。

### B. 研究方法

マウスを用いた曝露実験を行うに当たって、生体内曝露指標としてアセトアルデヒド-ヘモグロビン付加体を測定することを想定し、その測定系の確立を試みた。

アルデヒド類と Cyclohexan-1,3-dione との誘導体測定は HITACHI L-7485 の装置で、カラム Wakosil-(II)5C18 (250mm×0.4mm, I.D.), 移動相は水/アセトニトリル=60/40 (v/v)、検出は励起波長が 370nm、測定蛍光波長は 450 nm で行った。同時にヘモグロビン濃度をシアンメトヘモグロビン法(和光純薬、ヘモグロビン-テストワコー)を用いて測定した。

### C. 研究結果

曝露時間中のチャンバー内の濃度変化をホルムアルデメーターを用いて連続測定して評価した。曝露開始 10 数分で目標濃度に達し安定した濃度を維持し、曝露中止後は速やかに低下し、約 10 分でバックグラウンドレベルにすることが確認された。この時のチャンバー内濃度は定常状態に達したときの実測値で 8ppm であった。

マウス血液を用いて、生体内曝露指標としてアセトアルデヒド-ヘモグロビン付加体の測定法の確立を試みた。その結果、に示すような明確なピークを分離定量することが可

能となった。アセトアルデヒドは、赤血球により取り込まれ、ヒトおよびヒヒのエタノール摂取後には、*in vivo*(生体内)において、その細胞内濃度は血漿の 10 倍にもなり得ることが報告されている。経気道曝露においても生体内曝露指標として有用と考えられた。

### D. 考察

今回、10ppm 前後の低濃度アセトアルデヒドの吸入曝露実験系を確立することが出来た。また、生体内曝露指標としてアセトアルデヒド-ヘモグロビン付加体の測定法も確立できた。

### E. 結論

アセトアルデヒドの曝露実験系をガス拡散管法を用いて、また、生体内曝露指標としてアセトアルデヒド-ヘモグロビン付加体の測定法を確立できた。

## IV. 家庭用品由来化学物質の曝露のシナリオの作成と推計モデルの開発に関する研究

### i) 浴室における家庭用品中化学物質の曝露に関する研究

#### A. 研究目的

本研究では浴室での化学物質曝露の実態を明らかにするため、協力者 5 名の入浴時の浴室空気採取して加熱脱着-GC/MS による測定を行い、定性的及び半定量的な検討を行った。

#### B. 研究方法

入浴中に 75 m/min の流速で浴室内の空気採取し、直列に接続した 2 本の Tenax TA 吸着管 (Supelco) に化学物質を吸着させ、TD-GC/MS による浴室化学物質を分析した。

#### C. 研究結果

何れの浴室空気からも香料由来する D-Limonene などのテルペン類が検出された。

その他に、揮発性環状シリコーン Octamethylcyclotetrasiloxane も全ての浴室から検出された。

浴室内で使用する家庭用品由来の D-Limonene、Octamethylcyclotetrasiloxane、BHT では、D-Limonene が 90-400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Octamethylcyclotetrasiloxane が 30-300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の濃度範囲で存在することが明らかになった。

#### D. 考察

浴室内 D-Limonene 濃度 (90-400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) は、筆者らが今年度実施した室内の揮発性有機化合物に関する実態調査で得られた居間の D-Limonene 濃度 (中央値 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の 7-30 倍という極めて高い濃度であった。

浴室空気中に Octamethylcyclotetrasiloxane 及び BHT が存在することを見出した。Octamethylcyclotetrasiloxane はエストロゲン作用をもつことが報告されている化合物で、BHT がマウスで肺発がんプロモーター作用を示すことが明らかにされている。今後詳細な暴露評価を実施するとともに生体影響に関する情報の収集を行う予定である。

#### E. 結論

水道水に由来する化学物質に加えて、家庭用品に由来すると考えられる D-Limonene などのテルペン類や揮発性シリコーン Octamethylcyclotetrasiloxane、抗酸化剤 Butylated Hydroxytoluene (BHT) が検出された。

### ii) 大学施設における揮発性有機化合物に関する研究

#### A. 研究目的

家庭用品の室内空気への影響をみるため、公共施設と一般住宅における室内 VOCs 濃度の測定を行い両者の濃度比較と VOCs の特異性を検討した。なお、公共施設として新築大

学を選定し比較検討した。

#### B. 研究方法

試料採取場所は、対象施設 (新築大学) の室内外としたが、室内の測定対象部屋は、倉庫、実験室、研究室などタイプや用途の異なる 5 部屋を選択した。

#### C. 研究結果

大学施設において測定した VOCs の分析結果は、竣工後の検出成分数は 67~75 成分であった。1 カ月後は 43~58 成分で、3 カ月後は 53~83 成分であり、多少の変動が見られた。なお、外気は竣工後、1 カ月後、3 カ月後で各々 52、25、34 成分であった。検出成分数は竣工後に比べ 1 ヶ月後は減少したが、3 カ月後には増加した。3 種類共に TVOC 濃度は概ね、竣工後 > 1 カ月後 > 3 カ月後の順で濃度が高かった。次に、竣工後、1 カ月後、3 カ月後の TVOC 濃度を比較すると、「VOC 総和」の竣工後は 203.8~6197.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 1752.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) であったが、1 カ月後は 127.5~702.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 409.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、3 カ月後は 114.9~527.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 282.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) と平均濃度は竣工後と 3 カ月後では 1/6 に時間経過と共に減衰する傾向が見られた。全ての部屋で厚生労働省ガイドライン対象物質である Toluene、Xylene、Ethylbenzene、Styrene の芳香族炭化水素類が検出され、いずれも上位 10 成分の入っていた。一般住宅でも同様の傾向が見られることから、これらの成分は一般的な建築資材に含まれていると考えられる。

その他、Ethanol、2-Ethyl-1-hexanol が各部屋で検出され、特に 2-Ethyl-1-hexanol は全ての部屋で高い濃度を示した。

さらに、B1F 倉庫 (竣工後) の 1,3,5-Trichlorobenzen、7F 研究室 (3 カ月後) の Hexachlorocyclopentadiene など特異的な物質も検出された。

なお、密閉度の高い B1F 倉庫 (竣工後) では、n-Decane 濃度 (1750  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が高く、他の

部屋と異なり Trimethylbenzen(1256 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )が高濃度で検出された。

#### D. 考察

日本の住宅の70%が木造建築であり、テルペン類の主な発生源は木質系建材であることから一般住宅では濃度が高く、大学施設では鉄筋建築が主体のため濃度差が現れた。

また、大学施設は一般住宅に対し芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類が多いことから大学等のオフィスビル施工者は一般住宅よりも室内化学物質による健康影響の意識が低いことも考えられた。

#### E. 結論

家庭用品に対する什器が搬入されている部屋でTVOC濃度が高い傾向が見られた。これは竣工後に持ち込んだ什器などからVOCsが放散した影響を受けた結果と考えられた。

2-Ethyl-1-hexanolが全ての部屋で検出された。この物質は、アルコール類であり人体に対し呼気からの吸収や代謝作用を考慮すると、今後、健康影響を評価するのに重要な因子とも考えられる。また、特異的に1,3,5-TrichlorobenzenやHexachlorocyclopentadieneなどが検出された。

### V. 家庭用品中化学物質の総合的リスク評価に関する研究

#### 1) 室内化学物質濃度が呼気へ及ぼす影響調査

##### A. 研究目的

総合的なリスク評価を研究するため、吸気と呼気中の化学物質を測定することによって暴露量と体内吸収量を評価する基礎的研究を行った。高濃度環境下における呼気中化学物質の量を明らかにし、真の暴露量を検討する基礎的情報を得るため、高濃度環境における呼気中濃度を評価した。

##### B. 研究方法

呼気試料の採取は、屋外は室内空気の影響の少ない作業所の風上側で行った。また、室内の呼気試料は木材の加工、塗装作業を行っている300 $\text{m}^3$ 程度の室内に約2時間入室し、その後呼気サンプラーで暴露後の呼気を採取した。なお、室内空気は被験者と同様に同一時間、同室内で吸引ポンプによりVOCsの試料採取した。屋外空気は室内からの影響を考え外壁から1m以上離し、かつ直射日光を遮蔽した場所で室内空気と同様の試料を採取した。

##### C. 研究結果及び考察

暴露前の被験者の呼気からは57成分、室内に一定時間滞在した後の暴露後の呼気からは54成分のVOCsが検出された。暴露前後の検出成分数は同等であり、いずれも対象126物質の1/2弱が検出されたことになる。

また、室内空気中のVOCsは12分類の内9分類の33成分、屋外空気中のVOCsは12分類の内8分類の42成分が検出され、屋外のVOCsが室内より多く検出された。

室内TVOC濃度(104,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )は、暴露後の呼気中のTVOC濃度(1,200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )と比較して約100倍の濃度を示した。この主要因は前述同様に室内TVOC濃度の86%を占めた脂肪族炭化水素類濃度である。なかでも被験者からほとんど検出されていないトリデカン、テトラデカン、ペンタデカン及びヘキサデカンの4物質濃度が各々19,000、23,000、28,000、19,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、これら4物質でTVOC濃度の86%を占めていた。なお、暴露後の呼気中脂肪族炭化水素類の平均濃度は420 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と室内濃度の0.5%程度であり、TVOC濃度に与える影響はほとんどないと考えられた。

##### D. 結論

暴露前の呼気中ではアルコール類