

図-1 実験装置（ホルムアルデヒド、VOC の測定）

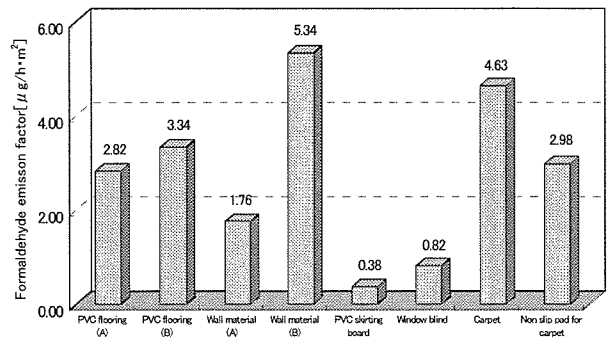


図-3 内装材のホルムアルデヒド放散速度

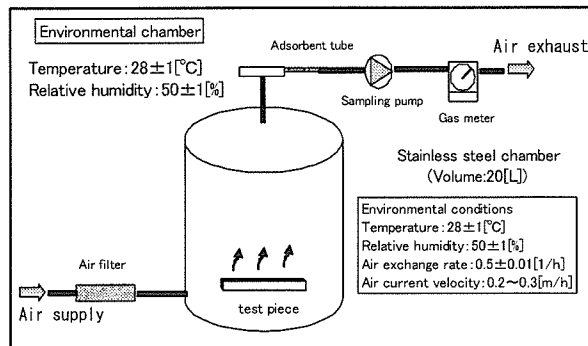


図-2 実験装置（SVOC の測定）

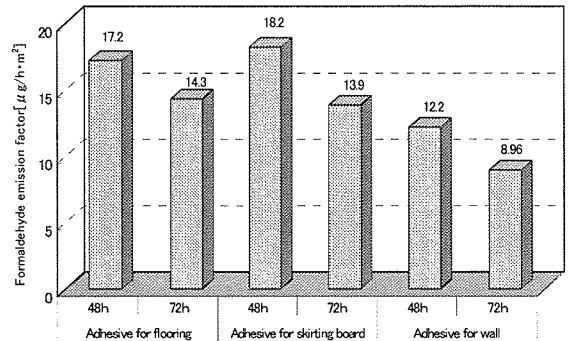


図-4 接着剤のホルムアルデヒド放散速度

1. 4. 化学物質放散速度の算出式

チェンバー内濃度測定値 C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] を次式 (1) に代入し、試験体の化学物質放散速度 EF [$\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$] を算出した。

$$EF = \frac{Q(C - C_0)}{A} \quad (1)$$

ここで、 Q : チェンバー換気量 [$\mu\text{g}/\text{h}$]、 C_0 : チェンバー供給空気中の対象化学物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 A : 試料表面積 [m^2] とする。

C. 結果及び考察

1. ホルムアルデヒド

図-3、4 に試験体のホルムアルデヒド放散速度を示す。

長尺塩ビシート (A) (B)、ビニルクロス (A) (B)、ビニル系巾木、塩ビ系ブラインド、アクリル系カーペット、カーペット滑り止め材の放散速度は $0.38 \sim 5.34$ [$\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$] で、接着剤は $8.96 \sim 18.2$ [$\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$] の範囲にあった。

2. VOC

内装材と接着剤の VOC 放散速度を図-5 と図-6 に示す。長尺塩ビシート (A) において、 165 [$\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$] と比較的大きな放散速度が示された。発生が確認された主成分はエチルベンゼン、キシレンである。

接着剤の放散性を調べたところ、床用接着剤で 19324 [$\mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$] の放散速度が示された。顕著な発生が確認された主成分は、デカンと 1, 2, 4-トリメチルベンゼンである。巾木用接着剤からはエチルベンゼンの発生が確認されたが、澱粉系の壁用接着剤からはほとんど放散が見られなかった。

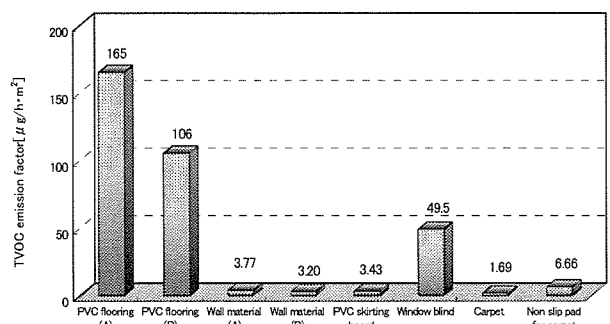


図-5 内装材の VOC 放散速度

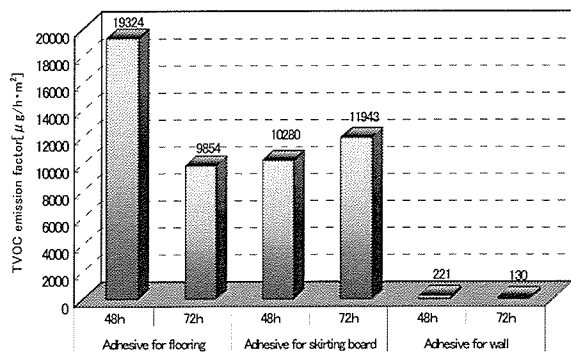


図-6 接着剤のVOC放散速度

3. フタル酸エステル類化合物

内装材をチェンバー内に設置し、フタル酸エステル類化合物濃度を測定した。長尺塩ビシート(A)からはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、カーペット滑り止め材からはフタル酸ジエチルの発生が確認された。(図-7 参照)

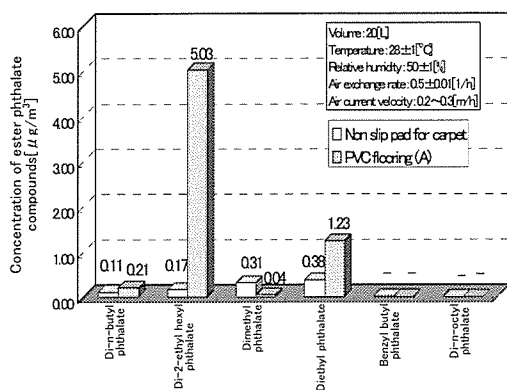


図-7 フタル酸エステル類化合物濃度

4. 実測調査による事務室内化学物質濃度の実態

図-8 に実測調査による事務室(A)、(B)の化学物質濃度を示す。事務室(A)、(B)の濃度はそれぞれ、ホルムアルデヒドは13.3[μg/m³]、27.1[μg/m³]、TVOCは194[μg/m³]、253[μg/m³]であった。

5. 室内化学物質濃度の予測

本実験で得られた化学物質発生量を野崎らの室内濃度予測式1)に代入して、事務室(A)、(B)の室内濃度予測を行った。

表-3 に各内装材の使用面積、放散速度、放散量を示す。予測条件は、事務室(A)において

室換気回数 n : 1.14[1/h]、室気積 R : 56.3[m³]、吸着速度 a : 0[m/h]、事務室(B)においては室換気回数 n : 0.72[1/h]、室気積 R : 82.3[m³]、吸着速度 a : 0[m/h]とし、内装材下地に使用した接着剤の放散速度は0[m/h・m²]とした。

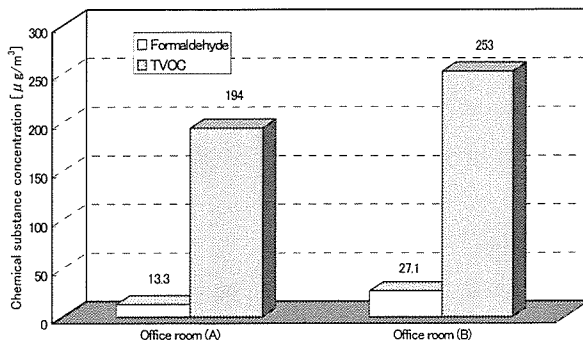


図-8 事務所(A)、(B)の化学物質濃度

表-3 内装材の使用面積と発生量

事務所	Building materials	Area [m²]	Emission rates [μg/h]		Total formaldehyde emission rates [μg/h]	Total VOC emission rates [μg/h]
			Formaldehyde	VOC		
Office room (A)	PVC flooring (A)	4.56	12.9	752	1089	5102
	PVC flooring (B)	25.8	86.2	2735		
	Wall material (B)	182	972	582		
	PVC skirting board	2.46	0.93	8.44		
	Window blind	20.7	17.0	1024		
Office room (B)	PVC flooring (A)	1.19	3.36	196	386	1999
	Wall material (A)	80.7	142	304		
	Window blind	25.4	20.8	1257		
	Carpet	28.9	134	48.8		
	Non slip pad for carpet	28.9	86.1	192		

図-9 に事務室におけるホルムアルデヒドとVOCの濃度予測結果を示す。予測値はホルムアルデヒド、TVOCともに実測値よりも低い値となった。ホルムアルデヒドでは予測値は実測値の約48~62%、TVOCでは約17~31%の値となり、今回対象とした内装材が事務室内空気質に及ぼす影響が示された。

事務室内には、建材以外にも机や事務機器等の発生源が存在するため、実測値が予測値を上回る結果が示されている。したがって、今後はこれら事務機器等の発生量を明らかにし、物品を含めた室内濃度予測を行う必要がある。

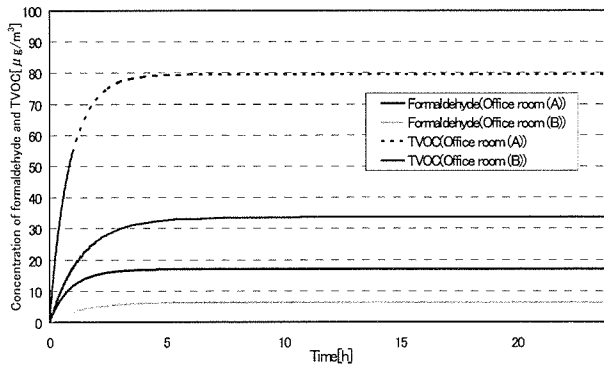


図-9 事務室における化学物質濃度予測

D. 結論

- 1) 実在事務室の主要発生源の仕様、使用量、化学物質発生量を明らかにした。
- 2) 事務室内の化学物質濃度の実測調査を行い、濃度レベルを求めた。
- 3) 発生源発生量を濃度予測式に代入し予測値を求めた。実測値との関係から、使用建材、内装材、施工材が事務室内空気質に与える影響を明らかにした。濃度予測式を用いて、事務室空間の濃度予測を行った結果、濃度予測値は実測値の約 17～

62[%]の値となった。予測値よりも実測値が高い理由は、事務室内で使用される建材、内装材以外の発生源によるものである。すなわち、机や事務機器等の発生源の大きな影響が示唆された。

- 4) 澱粉系接着剤の VOC 放散速度は極めて小さい。
- 5) 長尺塩ビシート (A) から、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの発生が確認された。

E. 今後の課題

- 1) 使用した内装材、施工材の発生量データを用いて、事務所内化学物質濃度の予測を行い、実測値との比較検討を行う。
- 2) 事務所内への持ち込み物品の化学物質発生量を実験室実験により明らかにする。

F. 健康危機情報

特になし。

G. 知的財産権の出願・登録状況

特になし。

II. 家庭用品の未調査化学物質の検索と家庭用品中化学物質の

データベースの構築に関する研究

1. 未調査化学物質の室内での存在に関する研究

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 神野 透人
武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 安藤 正典

1. 1. 家庭用品から放散させる揮発性有機化合物の

相対的評価測定方法に関する研究

1. 2. 室内における微小ナノ物質の挙動及び健康影響評価に関する研究

2. 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

国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部 石光 進

Ⅱ．家庭用品の未調査化学物質の検索と家庭用品中化学物質の

データベースの構築に関する研究

分担研究者	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
	神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部	室長
	石光 進	国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部	室長
協力研究者	香川 聡子	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部	主任研究官
	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
	大河原 晋	武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室	助手
	皆川 直人	グリーンブルー株式会社	
	長宗 寧	グリーンブルー株式会社	
	佐々木淳一	グリーンブルー株式会社	

本課題では、平成 15 年度までの過去 8 年間にわたる全国調査により、室内空気中での存在が明らかとなった化学物質について発生源たる各種家庭用品それぞれの寄与率を評価するための基盤的研究を実施することとした。さらに、過去に調査がなされていない WHO 等の国際機関等により、室内汚染が指摘されている化学物質については存在実態を明らかにした上で評価を行うこととした。

データベース構築に向けて、提出されたデータをもとに暴露評価及びリスク評価手法を開発した。

本課題では、

Ⅱ－１．未調査化学物質の室内での存在に関する研究

Ⅱ－２．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

について検討した。

Ⅱ－1. 1. 家庭用品から放散される揮発性有機化合物の 相対的評価測定方法に関する研究

分担研究者 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
研究協力者 香川 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 研究補助員
大河原 晋 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 助手

研究要旨 室内空気中及び家庭用品から放散される揮発性有機化合物 (VOCs)の統一的分析法を開発する目的で、我が国の室内空気中で高頻度に検出される70種類のVOCsを選定し、Thermal Desorption - GC/MS及びDynamic Headspace - GC/MSによる分析法を確立した。さらに、Dynamic Headspace Samplerを使用して家庭用品放散試験のHigh Throughput化についても基礎的な検討を行い、実試料を用いて適用可能性の検証を行った。

A. 研究目的

各種家庭用品からの揮発性有機化合物 (VOC)の放散量を定量的に評価し、室内空気中で検出されるVOCsに対する家庭用品の寄与を明らかにすることが本研究事業の主要な目的の一つである。そのためには、室内空気中のVOCs及び家庭用品から放散されるVOCsを統一された方法で測定するための分析法が不可欠である。しかし、小形チャンバーを使用する放散試験法自体はJIS A 1901で詳細に規定されているものの、VOCs、特にTotal VOC (TVOC)については測定対象とする化合物群の定義を含め測定法として確立しているとは言い難いのが現状である。また、室内空気のTVOC測定においても実態調査を反映した「必須VOCリスト」の提示をはじめとして、TVOC測定法の確立までには検討すべき課題が多数残されている。

そこで、本研究では厚生労働省の委託により平成15年度及び平成16年度に国立医薬品食品衛生研究所において実施した「室内空気中の揮発性有機化合物に関する全国調査」の結果を踏まえ、室内空気中で高頻度に検出され

るVOCsを選定した。ついで、選定した一群のVOCsについてGC/MSによる分析法を確立し、Dynamic Headspace (DHS) サンプラーによる家庭用品放散試験への適用可能性についても検討を行った。

B. 研究方法

(1) TVOC定量対象化合物の選定

平成15年度 (安藤正典前環境衛生化学部長)及び平成16年度 (徳永裕司環境衛生化学部長)に国立医薬品食品衛生研究所において実施した全国調査のデータを解析し、何れかの年度において室内(居間)空気中で50%以上の頻度で検出された70種類のVOCsを選定した。

(2) Thermal Desorption (TD)-GC/MS及びDHS- GC/MSによるVOCsの測定

TD-GC/MS及びDHS-GC/MSによるVOCsの測定はそれぞれ表1、表2に示した条件で行った。

表1 TD-GC/MSの分析条件

Thermal Desorption (Shimadzu TDTS-2010)	
Desorption:	280°C, 60 ml/ He/min, 10 min
Cold Trap Temp:	-15°C
Trap Desorption:	280°C, 10 min
Split Ratio:	25
GC/MS (Shimadzu GC/MS-QP2010)	
Column:	Rtx-1 (0.32 mm×60 m, 1 μm)
Carrier Gas:	He, 2.35 ml/min (39.1 cm/sec)
Column Temp.:	40°C - 5°C/min - 250°C
Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C
Scan Range:	m/z 35 - 350

表2 DHS-GC/MSの分析条件

Headspace (Tekmar HT3)	
Valve Oven Temp:	180°C
Transfer Line Temp.:	180°C
Sample Temp.:	40°C
Sweep Flow:	50 ml/ He/min, 10 min
Desorb:	220°C, 2 min
Split Ratio:	10
GC/MS (Shimadzu GC/MS-QP2010)	
Column:	Rtx-1 (0.32 mm×60 m, 1 μm)
Carrier Gas:	He, 2.35 ml/min (39.1 cm/sec)
Column Temp.:	40°C(2 min) - 5°C/min - 250°C
Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C
Scan Range:	m/z 35 - 350

C. 研究結果

(1) TVOC定量対象化合物の選定

平成15年度及び平成16年度の全国調査において、少なくとも何れかの年度で50%以上の頻度で検出された化合物として70種類のVOCsを選定した(表3)。その内訳は、芳香族炭化水素類 18物質、鎖状脂肪族炭化水素類 21物質、環状脂肪族炭化水素類 4物質、テルペン類 6物質、アルコール・フェノー

ル類 3物質、グリコール・グリコールエーテル類 1物質、ケトン類 3種、有機塩素化合物 8物質、エステル類 5物質、エーテル類 1物質であった。それぞれのVOCsを100 μg/ml (*m*-、*p*-Xyleneについては各50 μg/ml)の濃度で含む混合標準溶液を作成し、TD-GC/MS法で測定したTotal Ion Chromatogramを図1に示した。

本研究で選定した70種のVOCsには室内空气中で検出されるC6~C16までの直鎖脂肪族炭化水素が含まれており、下式のようなVan den Dool and Kratzの定義による保持指標 I_{TPGC} を容易に導入することができる。

$$I_{TPGC} = 100n + 100 \times (T_{Rx} - T_{Rn}) / (T_{Rn+1} - T_{Rn})$$

(単一の昇温プログラムによるGC分析においては保持温度 T_R は保持時間 t_R で置き換えられる)

70種VOCsについて上式で算出した I_{TPGC} をまとめて表4に示した。

(2) DHS-GC/MS法による家庭用品の放散ガス分析

70種のVOCs (100 ng)をTD-GC/MS法で測定したTotal Ion Chromatogramを図2に示した。揮発性の低い2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB)及び*n*-Hexadecaneのピークが顕著に減少しているものの、分離のパターンはTD-GC/MS法で測定したTotal Ion Chromatogram (図1)と概ね一致した。TD装置とGC/MSあるいはDHS装置とGC/MSを接続する流路の構成が異なるため保持時間に最大で2ないし3 min程度の差異がみられるが、上述した保持指標 I_{TPGC} を導入することで両者を直接比較することが可能である。

DHS-GC/MS法による放散ガス分析を実施した家庭用品13試料の品目及び材質等を表5にまとめた。これらの他に、塩化ビニル

製テーブルクロス、ウレタン製低反発枕、コルクマット、家具・建材補修用粘着シート2点、台所壁面用粘着ポリエステルフィルム及びフェルトシートの計7点について試験を実施したが、ある種のVOCsが比較的高い濃度で存在しMS測定ができなかったために割愛した。

図3にDHS-GC/MS法で測定した家庭用品放散ガスのTotal Ion Chromatogramを示した。検出された全てのピークをToluene換算値として定量し合算した値を便宜的にTVOCとすると、検体No.1～No.13の単位重量当たりのTVOC量は28.3 ng/mg、0.3 ng/mg、5.8 ng/mg、30.1 ng/mg、1.7 ng/mg、0.5 ng/mg、0.1 ng/mg、0.4 ng/mg、0.3 ng/mg、0.2 ng/mg、0.2 ng/mg、3.4 ng/mg、3.7 ng/mgであった。同一メーカーの製品である食器棚シート(No.1)及び押入用防虫シート(No.4)で高い濃度の放散ガスが検出され、主な成分は保持時間 20-25 min の脂肪族炭化水素(C10-C12)であった。インテリア用粘着フェルト(No.13)からは Toluene 及び Ethyl Acetateの他に2-Propenoic Acid, 2-Ethylhexyl Esterと見られる化合物が検出された。テーブルクロス(No.12)では Methyl Isobutyl Ketone及びTolueneが主要な成分であった。

D. 考察

平成15年度及び平成16年度の全国調査では室内空気中のおよそ120-130種類のVOCsについて分析を実施した。それらの化合物の中で、何れかの年度において50%以上の頻度で検出

された70化合物をTVOC定量対象化合物として選定した。調査を実施した居室の大部分(147/150)において、検出された全VOC量の80%以上を今回選定した70種類のVOCsで説明することができ、「必須VOCリスト」として極めて有用であると考えられる。尚、平成15年度の全国調査においてDNPH誘導体化-HPLC法で定量を行った化合物の中で5種類のアルデヒド類 (Butanal、Pentanal、Hexanal、Nonanal、Benzaldehyde)が50%以上の頻度で検出されている。これらのアルデヒド類はTD-GC/MS法においても検出され得るため、TVOCを測定する際には留意する必要がある。

小形チャンバー法による放散試験 (JIS A 1901)はチャンバー内の空気を連続的に置換し、その際に揮発してくる化学物質を測定するものであり、その原理はDynamic Headspace法そのものである。本研究ではDHS-GC/MS法により家庭用品から放散するVOCsの定性的、あるいは半定量的なHigh Throughput分析を実施できることを実証した。本法で得られる放散量は、小形チャンバー法等の放散試験で得られる放散速度とは本質的に異なるものであるが、両者の関係を帰納的に明らかにすることにより家庭用品から揮散する化学物質のデータベースを構築する上で必要不可欠なHigh Throughput分析を確立できるものと考えられる。

表3 日本の室内空气中で高頻度に検出される70種類の揮発性有機化合物

VOCs		Indoor Air Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Aromatic Hydrocarbons	1	Benzene	2.7
	2	Toluene	14
	3	Ethylbenzene	3.3
	4	<i>o</i> -Xylene	2.4
	5	<i>m,p</i> -Xylene	6.1
	6	<i>n</i> -Propylbenzene	0.79
	7	<i>iso</i> -Propylbenzene	0.22
	8	2-Ethyltoluene	0.87
	9	1,2,3-Trimethylbenzene	0.90
	10	1,2,4-Trimethylbenzene	3.7
	11	1,3,5-Trimethylbenzene	0.99
	12	<i>n</i> -Butylbenzene	0.22
	13	1-Methyl-3-propylbenzene *	0.44
	14	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0.29
	15	Styrene	0.71
	16	α -Methylstyrene *	0.39
	17	Naphthalene	0.48
Aliphatic Hydrocarbons	18	<i>n</i> -Hexane	1.9
	19	2-Methylpentane	2.2
	20	3-Methylpentane	1.5
	21	<i>n</i> -Heptane	2.8
	22	2-Methylhexane	1.3
	23	3-Methylhexane	1.5
	24	2,4-Dimethylpentane	0.16
	25	<i>n</i> -Octane	3.7
	26	2,2,4-Trimethylpentane	0.16
	27	<i>n</i> -Nonane	6.8
	28	2-Methyloctane	1.4
	29	3-Methyloctane	1.4
	30	<i>n</i> -Decane	6.3
	31	2-Methylnonane	1.1
	32	3,5-Dimethyloctane	0.37
	33	<i>n</i> -Undecane	5.5
	34	<i>n</i> -Dodecane	4.3
	35	<i>n</i> -Tridecane	3.0
	36	<i>n</i> -Tetradecane	2.5
	37	<i>n</i> -Pentadecane	1.2
	38	<i>n</i> -Hexadecane	1.1
Cycloalkanes	39	Methylcyclopentane	1.1
	40	Cyclohexane	1.5
	41	Methylcyclohexane	2.2
	42	<i>cis/trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexane	2.2
Terpenes	43	Limonene	13
	44	α -Pinene	2.5
	45	β -Pinene *	2.0
	46	3-Carene *	3.9
	47	(+/-)-Camphene *	1.9
	48	Camphor *	0.70
Alcohols/Phenols	49	2-Propanol	3.8
	50	1-Butanol	0.48
	51	Phenol	2.6
Glycols/Glycoethers	52	1-Methoxy-2-propanol	0.48
Ketones	53	Acetone	16
	54	Methylethylketone	0.71
	55	Methylisobutylketone	0.66
Halocarbons	56	Dichloromethane	1.2
	57	Chloroform	0.33
	58	Carbon tetrachloride	0.61
	59	1,1,1-Trichloroethane *	0.16
	60	Trichloroethene	0.11
	61	Tetrachloroethene	0.11
	62	1,4-Dichlorobenzene	2.0
	63	1,3,5-Trichlorobenzene	0.99
Esters	64	Methyl acetate	0.46
	65	Ethylacetate	3.2
	66	Butylacetate	1.3
	67	Isobutylacetate	0.20
	68	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB) *	0.87
Ethers	69	2-Pentylfuran *	0.25

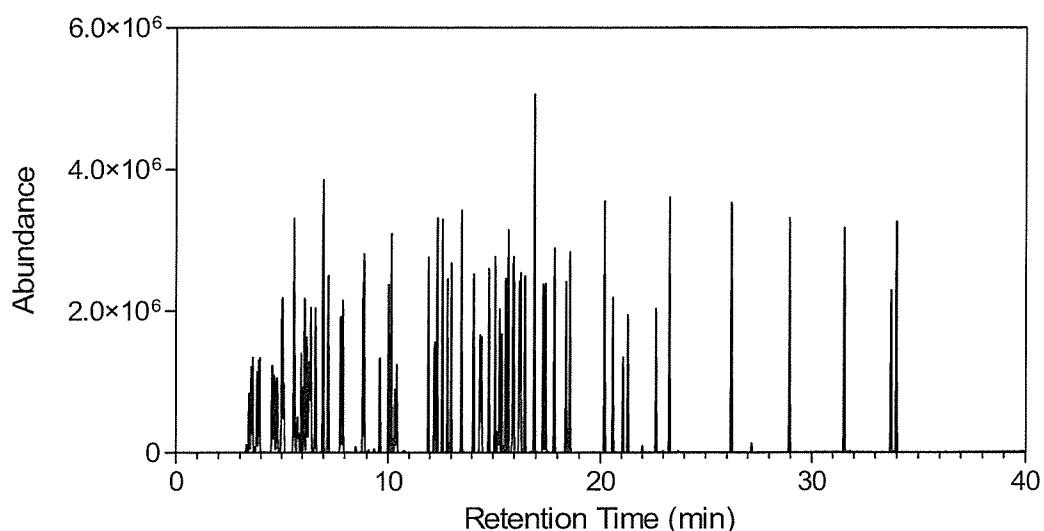


図1 TD-GC/MS法で測定した70種揮発性有機化合物のTotal Ion Chromatogram

表4 70種揮発性有機化合物の保持指標

VOCs	I_{TPGC}	VOCs	I_{TPGC}	VOCs	I_{TPGC}	VOCs	I_{TPGC}
Acetone	< 600	2-Methylhexane	663	3-Methyloctane	872	<i>n</i> -Decane	1000
2-Propanol	< 600	3-Methylhexane	673	Styrene	880	1,4-Dichlorobenzene	1000
Methyl acetate	< 600	Trichloroethylene	689	<i>o</i> -Xylene	885	3-Carene	1013
Dichloromethane	< 600	2,2,4-Trimethylpentane	689	<i>n</i> -Nonane	900	1,2,3-Trimethylbenzene	1016
2-Methylpentane	< 600	<i>n</i> -Heptane	700	Isopropylbenzene	917	Limonene	1029
Methylethylketone	< 600	Methylisobutylketone	720	3,5-Dimethyloctane	928	1-Methyl-3-propylbenzene	1045
3-Methylpentane	< 600	Methylcyclohexane	723	α -Pinene	938	<i>n</i> -Butylbenzene	1051
Ethyl acetate	< 600	Isobutyl acetate	755	<i>n</i> -Propylbenzene	947	<i>n</i> -Undecane	1100
<i>n</i> -Hexane	600	Toluene	756	(+/-)-Camphene 1	951	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1113
Chloroform	603	1,4-dimethylcyclohexane	781	(+/-)-Camphene 2	953	1,3,5-trichlorobenzene	1128
2,4-Dimethylpentane	625	Butyl acetate	795	Phenol	956	Camphor	1136
Methylcyclopentane	626	<i>n</i> -Octane	800	1,3,5-Trimethylbenzene	962	Naphthalene	1179
1,1,1-Trichloroethane	634	Tetrachloroethylene	805	2-Methylnonane	965	<i>n</i> -Dodecane	1200
1-Butanol	642	1,4-dimethylcyclohexane	807	α -Methylstyrene	972	<i>n</i> -Tridecane	1300
Benzene	649	Ethylbenzene	853	2-Ethyltoluene	973	<i>n</i> -Tetradecane	1400
1-Methoxy-2-propanol	654	<i>m</i> -Xylene	862	β -Pinene	980	<i>n</i> -Pentadecane	1500
Carbon tetrachloride	655	<i>p</i> -Xylene	862	2-Pentylfuran	982	TXIB	1591
Cyclohexane	659	2-Methyloctane	865	1,2,4-Trimethylbenzene	988	<i>n</i> -Hexadecane	1600

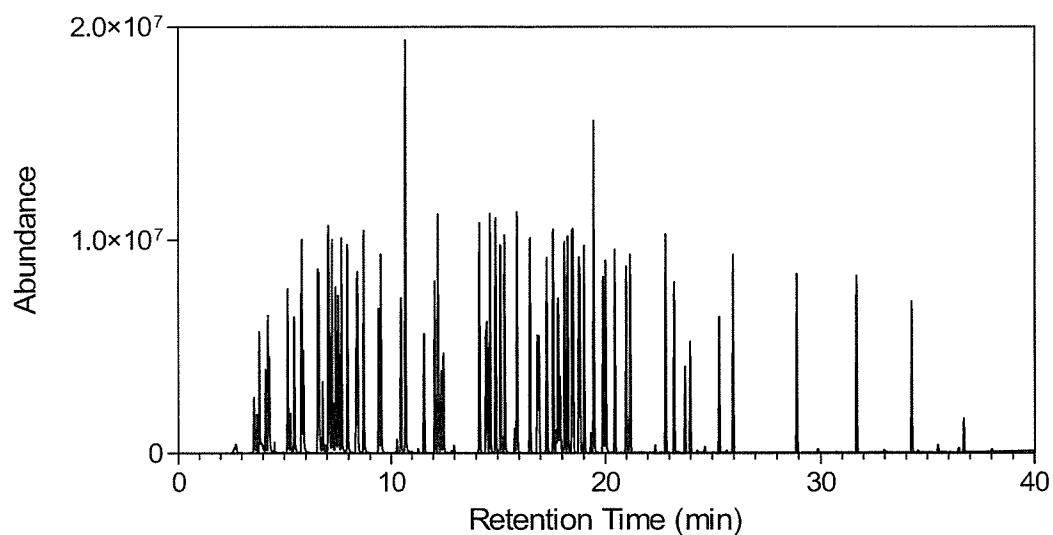


図2 DHS-GC/MS法で測定した70種揮発性有機化合物のTotal Ion Chromatogram

表5 Dynamic HS-GC/MS法による放散試験の検体

No.	品名	材質	成分	製造	サンプリング量
1	食器棚シート	ポリエチレン	有機系消臭剤 有機系抗菌 防カビ剤	日本	3 cm × 6 cm 48.6 mg
2	食器棚クロス	表面：綿100% 裏面：メタクリルブタジエンゴム	抗菌防臭加工ー天然有機系 (キトサン)	—	3 cm × 6 cm 309 mg
3	タンスシート	ポリエチレン	天然消臭剤 有機系抗菌剤 ベンゾイミダゾール系防カ ビ剤	日本	3 cm × 6 cm 39.0 mg
4	押入用防虫シート	ポリエチレン	有機系外注忌避剤 有機系抗菌・防カビ剤 有機系消臭剤	日本	3 cm × 6 cm 34.2 mg
5	台所用壁紙（レンガ調）	吸着加工ポリエステルフィルム		日本	3 cm × 6 cm 160 mg
6	化学雑巾	紙	銲物系油剤 非イオン系界面活性剤	不明	3 cm × 6 cm 563 mg
7	クッションシート	塩化ビニル樹脂		不明	3 cm × 6 cm 1490 mg
8	バスマット	アクリル100%	抗菌防臭加工ー天然有機系 (キトサン)	日本	1.5 cm × 1.5 cm 192 mg
9	バスマット	綿50%、アクリル50%		日本	1.5 cm × 1.5 cm 164 mg
10	マット	アクリル100%		中国	1.5 cm × 1.5 cm 463 mg
11	カーペット	毛・アクリル		不明	1.5 cm × 1.5 cm 290 mg
12	テーブルクロス	表面：塩化ビニル樹脂100% 裏面：ポリエステル100%		インドネシア	1 cm × 1 cm 111 mg
13	インテリア用粘着フェルト	ウール60+粘着剤		日本	1 cm × 1 cm 67.9 mg

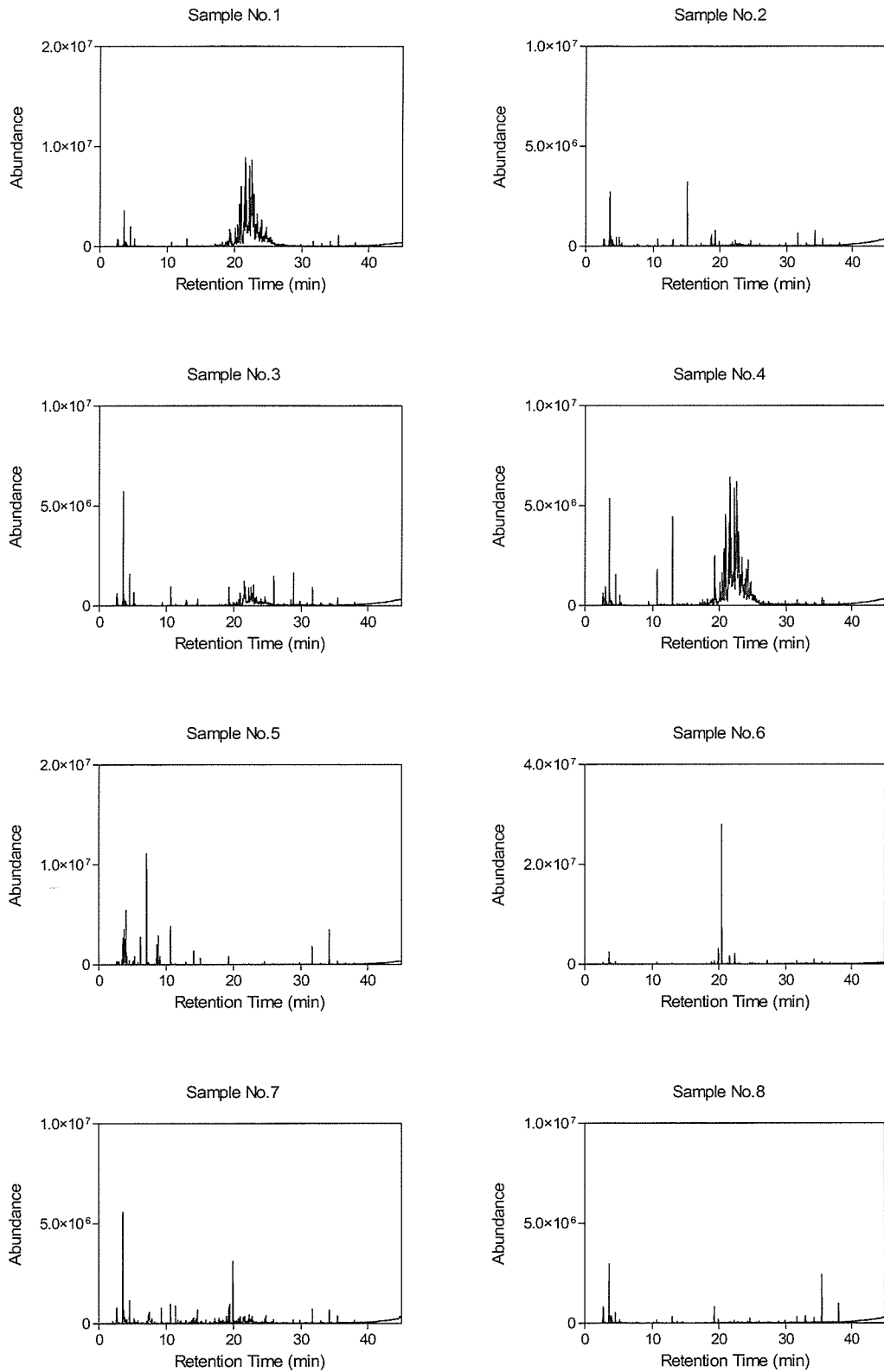


図3 DHS-GC/MS法による家庭用品からの放散ガス分析

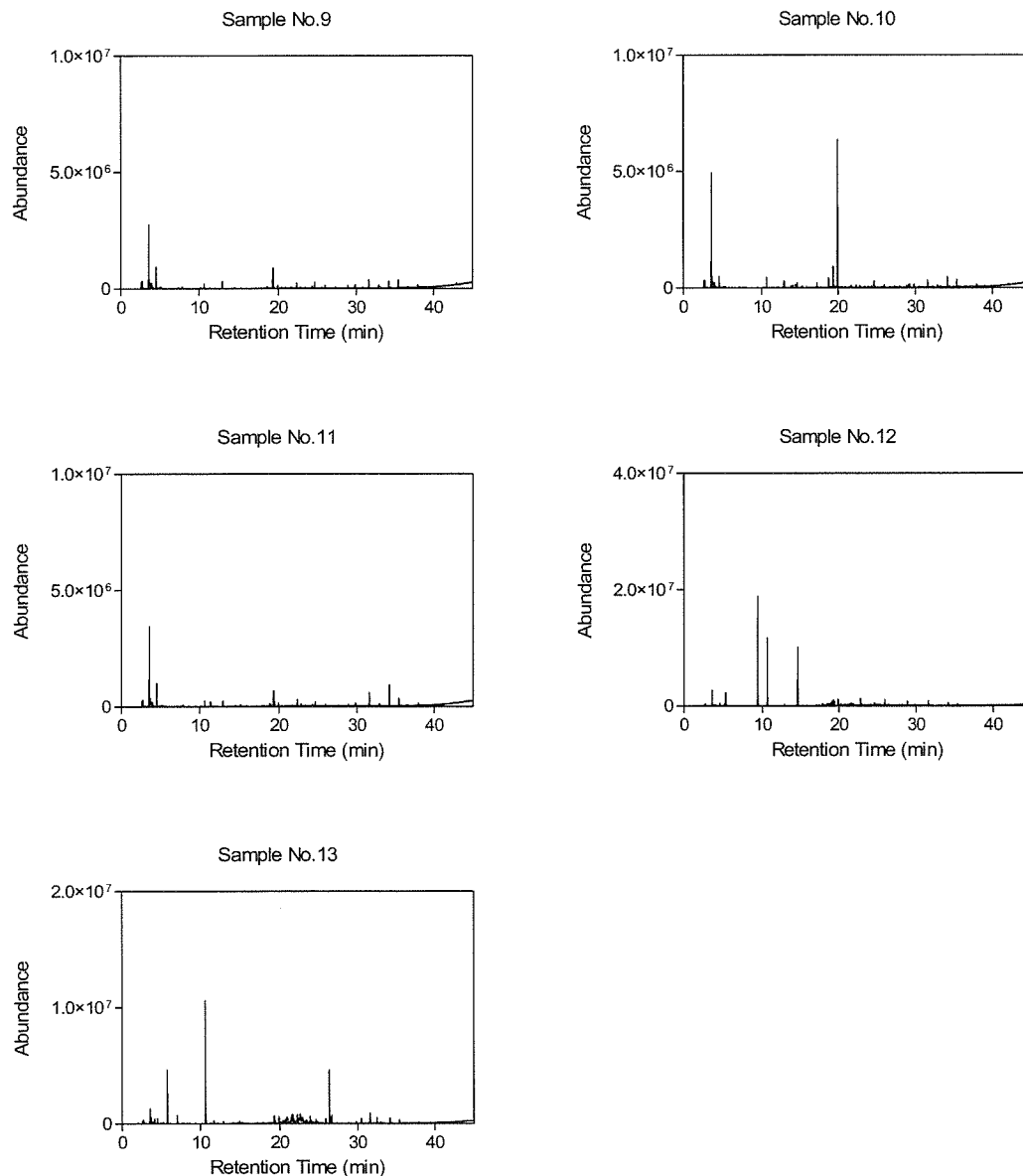


図3 DHS-GC/MS法による家庭用品からの放散ガス分析(つづき)

E. 結論

我が国の室内空气中で高頻度に検出される70種類のVOCsを選定し、Dynamic Headspace-GC/MSによる家庭用品からの放散ガス分析に適用し、その有用性を明らかにした。

F. 健康危機管理情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的財産の出願・登録状況(予定を含む)

なし

Ⅱ－１．２．室内における微小ナノ物質の挙動及び健康影響評価に関する研究

分担研究者 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
協力研究者 皆川 直人 グリーンブルー株式会社
長宗 寧 グリーンブルー株式会社
佐々木淳一 グリーンブルー株式会社

研究要旨

環境大気中でのナノ粒子は盛んに研究されているものの室内における報告例はほとんど無い。そこで、ナノ粒子と健康影響に関する検討をおこなう初期段階として、平成 17 年度に調査を行ったところ、事務所内では OA 機器使用時の除塵対策のための高圧スプレー、一般住宅では、暖房、調理及びヘアスプレー使用時日常生活において肺内沈着や血中への溶解が懸念されるナノ領域を含む微小粒子が 10 倍以上の数濃度になっていた。平成 18 年度は、より詳細なナノ粒子の情報を得るために数濃度の測定及び分級を行う CPC、DMA を組み合わせた SMPS を用い、喫煙時及び暖房器具使用時に測定を行った。概ね、 10^5 のオーダーの数濃度が観測され、より小さい粒子径の数濃度が多い傾向も見られるケースが多かった。

A. 研究目的

近年、健康影響の観点から、 $10\mu\text{m}$ 以下の浮遊粒子状物質 (SPM) よりも微小な PM_{2.5} ($2.5\mu\text{m}$ 以下)、ナノ粒子などの研究が盛んに行われている。しかし、これらの調査の多くは自動車排出ガスを主とした一般環境におけるものが多く^{1)~4)}、室内環境における研究はシックハウス問題に係わる揮発性有機化合物調査^{5)~14)} 多い。平成 17 年度調査で、室内環境中において暖房器具、調理器具、スプレーなどの家庭用品からナノ粒子を含む微小粒子は、外気導入時の走行車両内と同レベルの数濃度が観測された¹⁵⁾。

ナノ粒子は肺胞壁を通過し血中まで移行することが懸念されており、実態を把握する必要がある。平成 17 年度調査では、ナノ粒子を含む一定の粒径範囲の総数濃度を測定したに過ぎないが、今年度は粒径別にナノ粒子を測定し、より詳細な数濃度について把握する。

B. 研究方法

1. 測定概要

(1)測定期間

平成 18 年 2 月～3 月。

(2)対象物質

9.82～414nm の範囲について粒径別に粒子個数濃度 (p/cc)。

(3)測定方法

ナノ粒子の測定は、数濃度と粒径分布を把握するために Scanning Mobility Particle Sizer(SMPS ; TSI 社製、3936)を用いた。

SMPS は、分級部の Differential Mobility Analyzer(DMA) と粒子カウント部の Condensation Particle Counter (CPC)で構成される。

(4)測定場所

換気率のわかっているチャンバー室にて喫煙時、暖房器具使用時を想定し測定を行った。

なお、比較のために屋外においても測定を行った。

C. 研究結果及び考察

生活行為におけるナノ粒子暴露を想定した内、喫煙時、暖房器具使用時を想定して測定を行った。概ね、 10^5 のオーダーの数濃度が観測された。より小さい粒子径の数濃度が多い傾向も見られるケースが多かった。

道路沿道では数濃度自体も多いが、観測できる粒子径の範囲の内、より小さい粒子径の数濃度が多い傾向にある。また、経過時間とともに粒子の凝縮による粒子径の変化なども観測される。

今後は、より多くの生活行為を設定し実態を把握するとともに、健康に対する影響についても検討が必要となる。そのためにナノ粒子領域の重量、成分に関する定量的な調査も今後必要になると思われる。

D. 引用文献

- 1) 箕浦、天谷、庄司、沿道における粒子状物質の粒径分布調査(2)-粒径分布の年間変動-、第 45 回大気環境学会年会講演要旨集、395、2004
- 2) 酒井、佐々木、箕浦、沿道における粒子状物質の粒径分布調査(3)-揮発成分の影響による粒径分布の変化-、第 46 回大気環境学会年会講演要旨集、498、2005
- 3) 吉田、自動車排出ナノ粒子および DEP の測定と生態影響評価、2005
- 4) PM 測定・評価部門委員会、ディーゼル微粒子の先端計測と DPF による低減技術、2006
- 5) 長宗、皆川、牧原、田中、安藤、新築住宅における室内空気中の化学物質濃度実態調査 (1)、第 42 回大気環境学会年会講演要旨集、564、2001
- 6) 長宗、皆川、牧原、安藤、室内外の揮発性有機化合物 (VOCs) の実態調査、第 43 回大気環境学会年会講演要旨集、546、2002
- 7) 牧原、長宗、皆川、安藤、総揮発性有機化合物 (TVOC) の実態調査、第 43 回大気環境学会年会講演要旨集、547、2002
- 8) 長宗、皆川、牧原、安藤、室内外の揮発性有機化合物 (VOCs) の実態調査(2)、第 44 回大気環境学会年会講演要旨集、660、2003
- 9) 長宗、皆川、牧原、安藤、総揮発性有機化合物 (TVOC) の実態調査(2)、第 44 回大気環境学会年会講演要旨集、661、2003
- 10) 長宗、皆川、牧原、安藤、室内外の揮発性有機化合物 (VOCs) の実態調査(3)、第 45 回大気環境学会年会講演要旨集、569、2004
- 11) 高、長宗、牧原、皆川、安藤、室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) の測定方法とその実態に関する研究、第 62 回日本公衆衛生学会総会抄録集、921、2003
- 12) 松島、高、安藤、全国の室内・外空气中化学物質の存在状況に関する研究、第 62 回日本公衆衛生学会総会抄録集、921、2003
- 13) 室内空気対策研究会、実態調査分科会報告書、2002
- 14) 長宗、皆川、安藤、公共施設における揮発性有機化合物の実態調査、第 46 回大気環境学会講演要旨集、608、2005
- 15) 大嶋、長宗、皆川、安藤、室内における微小粒子の実態調査、第 47 回大気環境学会講演要旨集、2006

II-2. 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

分担研究者 石光 進 国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部第四室長

協力研究者 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

研究要旨

1 : IARC でホルムアルデヒドの発がん性の評価が行われ、Group 1 に分類されモノグラフが発行準備中であることから、モノグラフに用いられた文献の情報収集、文献入手及び入手した主要文献について日本語への翻訳を平成 16 年度に行った。

2 : 日本の住宅室内空気中で平成 17 年に調査・検出された 31 物質の VOC について、10 項目の健康に対する有害性の情報を入手し、国連勧告である GHS 分類に基づいての評価を平成 17 年度に行った。

3 : 空気中への拡散量が多い物質であるトルエンとクロロホルムについて、10 項目の健康に対する有害性及び 16 項目の物理化学的危険性の情報を入手し、GHS 分類に基づいての評価を平成 18 年度に行った。

A. 研究目的

1 : 国際がん研究機構 (IARC) の Press release (平成 16 年 6 月 15 日) 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。この根拠となった知見は英米の疫学論文 4 報であるが、これらの新しい情報に基づき、10 ヶ国 26 人の専門家作業部会は、「ホルムアルデヒドが、先進国では珍しいがんである

いヒト鼻咽腔がんの原因とするに十分な科学的根拠がある」と結論づけた。そこで、平成 16 年度は IARC のホルムアルデヒドの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主要文献について日本語訳の翻訳を検討した。

2 : 厚生労働省が公衆衛生の観点から化学物質の不必要な暴露を低減させるため、個別物質について対策の基準となる客観的な評価を行い、1997 年にホルムアルデヒドの指針値として $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm) を制定した。現在 13

物質の指針値が制定されている。しかし、現実にはその数倍以上の化学物質が室内空気中に検出されているため、更に室内濃度指針値の策定の必要性があるものと思われる。そこで、平成 17 年度は日本の室内空気中で検出された揮発性有機化合物 (VOC) について GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals) 分類に基づいて VOC の 10 項目の健康に対する有害性の情報を入手し、評価を行った。なお、国連勧告である GHS は、化学品の危険有害性に関する情報を使用者に正確に伝え、ヒトの安全と健康を確保し、環境を保護することを目的としたもので、APEC 閣僚会議の共同声明では 2006 年までに加盟国での実施を求めたものであり、世界的に統一されたルールに従って化学品を危険有害性ごとに分類し、その情報を一目で判るような表示や安全データシートを提供することにある。

3 : 一般的に、家庭用品から室内環境中に放散する化学物質は、主に吸入経路により体内に侵入するが、化学物質の吸入毒性の情報は少ないのが現状である。そこで吸入暴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いるが、個々の化学物質の経口等の暴露データ及びその物性を知る必要がある。そこで、平成 18 年度は塗料等の溶剤として家庭用品に多く使用され、空気中への拡散量が多い物質であるトルエンとクロロホルムについて、GHS 分類に基づいて、10 項目の健康に対

する有害性及び 16 項目の物理化学的危険性の情報を入手し、評価を行った。

B. 研究方法

- 1 : IARC のモノグラフは、Section 1 - Exposure data, Section 2 - Studies of cancer in humans, Section 3 - Studies of cancer in experimental animal, Section 4 - Other relevant data に分類されており、モノグラフの引用文献を入手した。
- 2 : 日本の住宅室内空気中で平成 17 年に調査・報告され、中央値の高い 31 物質の VOC について、国内外のデータベース、評価書あるいは成書から有害性データを収集・評価した後、GHS 分類に基づいて 10 項目の健康に対する有害性の評価を行った。なお、GHS 分類の判定に利用した情報は情報源の信頼性から優先順位 (Priority) をつけ、Priority 1 (国際機関や主要各国等で作成され、信頼性が認知されている情報源であり、原則として一次資料に遡ることができ、必要な場合に情報の確かさを確認できる評価文書や成書) で当該物質情報の有無を調べ、必要な情報が確保できない場合は、Priority 2 (一次資料を要約収集したデータベース) にあたり、同様に調査した。
- 3 : トルエンとクロロホルムについて、国内外のデータベース、評価書あるいは成書から有害性データを収集・評価した後、GHS 分類に基づいて 10 項目の健康に対する有害性及び 16 項目の物理化学的危険性の情報を入手し評価を行った。

C. 研究結果

1 : 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。なお、文献収集はモノグラフの Section 2 及び Section 3 に重点をおき、Section 2 は 70 報中 66 報、Section 3 は全ての文献を入手した。また、特に重要と思われる文献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 報及び Section 4 は 14 報)。

2 : 31 物質の健康に対する有害性は、①急性毒性 (経口、経皮、吸入)、②皮膚腐食性/刺激性、③眼に対する重篤な損傷性/刺激性、④呼吸器感作性または皮膚感作性、⑤生殖細胞変異原性、⑥発がん性、⑦生殖毒性、⑧特定標的臓器/全身毒性 (単回暴露)、⑨特定標的臓器/全身毒性 (反復暴露) 及び⑩吸引性呼吸器有害性の 10 項目の情報入手し、GHS 分類に基づいて健康に対する有害性を評価した。なお、有害性のデータ、特に急性毒性については動物の種差により結果が大きく異なる可能性が考えられるため、経口及び吸入はラットのデータ、また経皮はラットまたはウサギのデータを採用し、齧歯類 (マウス、モルモット) のデータは分類のために採用しなかった。

3 : トルエンとクロロホルムの 10 項目の健康に対する有害性は上記 2 の項目を評価した。また、物理化学的危険性は、①火薬類、②引火性/可燃性ガス、

③引火性エアゾール、④酸化性ガス類、⑤高圧ガス、⑥引火性液体、⑦可燃性固体、⑧自己反応性化学品、⑨自然発火性液体、⑩自然発火性固体、⑪自己発熱性化学品、⑫水反応可燃性物質、⑬酸化性液体、⑭酸化性固体、⑮有機過酸化物及び⑯金属腐食性物質の 16 項目の情報入手し、GHS 分類に基づいて評価した。

D. 考察

1 : 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。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 報の要旨の日本語への翻訳を行った。

2 : 今回、有害性を評価した 31 物質の VOC について①吸入暴露での急性毒性で区分 1 に分類される物質として、トリデカン、テトラデカン、また、区分 2 に分類される物質として、ドデカン、酢酸ブチルがあった。これらの物質は毒物相当の LC50 値を示していた。②刺激性に関しては、眼に対して

26 物質で、皮膚に対して 23 物質が刺激性を示し、評価した 31 物質の VOC は刺激性を有する化合物が多く含まれた。

③発がん性に関しては、ベンゼンでヒト発がん性が知られているの区分 1 A、エチルベンゼン、1,4-ジクロロベンゼンでヒト発がん性が疑われる物質の区分 2 に分類され、発がん性とベンゼン及びその誘導体との関連性が考えられる。④生殖毒性に関しては、*p*-, *m*-, *o*-キシレン、ベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、ヘキサン、酢酸ブチルで区分 2 のヒトに対する生殖/発生毒性が疑われるに分類された。⑤単回暴露での特定標的臓器としては、19 物質が中枢神経系への毒性を示し、13 物質が気道刺激性を有することが認められた。⑥反復暴露での特定標的臓器としては、12 物質が中枢神経系、10 物質が肝臓、9 物質が腎臓への毒性を示した。⑦吸引性呼吸器有害性に関しては、16 物質で誤嚥により化学性肺炎を引き起こすことが認められ、VOC はヒトに対して吸引性呼吸器有害性を多く引き起こすのも特徴であった。⑧ 1,4-ジメチルシクロヘキサン、3-メチルヘキサン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタンの 4 物質は、10 項目についての健康有害性情報はなかった。

3 : トルエンの健康に対する有害性に関しては、①経口、経皮、吸入による急性毒性は、区分 5、区分外、区分外であり弱い分類結果であった。②皮膚及び眼刺激性に関しては、区分 2 と区分 2 A に分類され、重度の刺激性を示し

た。③生殖毒性に関しては、ヒトに対する生殖毒性が疑われる区分 2 に分類された。④単回暴露での特定標的臓器としては、中枢神経系と肺への毒性が認められ、ヒトの健康に有害である可能性があると考えられる区分 2 に分類された。⑤反復暴露での特定標的臓器としては、中枢神経系、脳と腎臓への毒性が認められ、ヒトに重大な毒性を示す可能性があると考えられる区分 1 に分類された。⑥その他、呼吸器及び皮膚感作性、生殖細胞変異原性、発がん性、吸引性呼吸器有害性は、分類できない、区分外、区分外、分類できないであった。

クロロホルムの健康に対する有害性に関しては、①経口、経皮、吸入による急性毒性は、区分 4、区分 5、区分 4 でありやや強い分類結果であった。②皮膚及び眼刺激性に関しては、区分 1 に分類され、重篤な刺激性を示した。③生殖細胞変異原性、発がん性、生殖毒性に関しては、ヒトに対する毒性が疑われる区分 2 に分類された。④単回暴露での特定標的臓器としては、中枢神経系、肝臓と腎臓への毒性が認められ、ヒトに重大な毒性を示す可能性があると考えられる区分 1 に分類された。また、本物質は麻酔作用も区分 3 に分類された。⑤反復暴露での特定標的臓器としては、中枢神経系、肝臓と腎臓への毒性が認められ、ヒトに重大な毒性を示す可能性があると考えられる区分 1 に分類された。⑥その他、呼吸器及び皮膚感作性と吸引性呼吸器有害性は分類できないであった。

物理化学的危険性に関しては、トルエンで国連危険物輸送勧告で区分2の引火性液体、クロロホルムで不燃性の区分外に該当していた。

E. 結論

1 : IARC モノグラフプログラムにより招集された作業部会は、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。

ホルムアルデヒドのシックハウス関係の室内濃度指針値はヒト吸入暴露における鼻咽頭粘膜への刺激を毒性指標として、平成9年6月13日に $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm) が規定されているが、今回入手した論文は、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るであろう。

2 : 現在 13 物質については室内空気中の指針値として厚生労働省が設定しているが、現実にはその数倍以上の化学物質が検出される場合がある。今回評価・分類した VOC の健康に対する有害性は、国連が進めている GHS 分類に基づく健康有害性情報として提供することができるとともに、今後の室内濃度指針値の策定や家庭用品規制法における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して貢献できるものと考えられる。

3 : 今回評価・分類したトルエンやクロロホルムは、国連が進めている GHS 分類に基づく健康に対する有害性と物理化学的危険性情報として提供することができるとともに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して貢献できるものと考えられる。

E. 研究発表

1. 論文発表

1) 森田健、石光進、森川馨：リスクアセスメントにおける遺伝毒性—海外の動向と視点— *Environ. Mutagen Res.*, 27, 47-57 (2005)

2. 学会発表

- 1) 森田健、祖父尼俊雄、林真、田中憲穂、中島圓、中西良文、樋口政純、石光進、小嶋靖、佐々木史歩、森川馨：GHS における生殖細胞変異原性物質の分類、第 34 回日本環境変異原学会講演要旨集、153, 2005, 11
- 2) 石光進、森田健、森川馨：室内空気中の揮発性有機化合物の GHS 分類、日本薬学会第 126 年会講演要旨集 3、188, 2006, 3

F. 知的財産権の出願・登録状況

現時点では、特になし。