

201329016A

厚生労働科学研究費補助金

化学物質リスク研究事業

家庭用品から放散される揮発性有機化合物/準揮発性有機化合物の
健康リスク評価モデルの確立に関する研究

平成 25 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 香川（田中） 聡子

平成 26（2014）年 3 月

目 次

I. 総括研究報告書

- 家庭用品から放散される揮発性有機化合物/準揮発性有機化合物の
健康リスク評価モデルの確立に関する研究 1
香川(田中) 聡子

II. 分担研究報告書

1. 室内空気汚染物質定常型放散源の定量的スクリーニング 9
一室内空气中総揮発性有機化合物の日内変動並びに構成成分に関する研究一
神野 透人、香川(田中) 聡子、田原 麻衣子、岡元 陽子、川原 陽子、真弓 加織
2. 室内空気汚染物質瞬時型放散源の定量的スクリーニング 28
河上 強志、伊佐間 和郎、三友 優花
3. 家庭用品等からの放散化学物質の呼吸域曝露評価手法の開発 53
田原 麻衣子、神野 透人、香川(田中) 聡子、真弓 加織、川原 陽子
4. 高残香性衣料用柔軟仕上げ剤中の揮発成分による気道刺激に関する研究 66
香川(田中) 聡子、神野 透人、田原 麻衣子、岡元 陽子、川原 陽子、真弓 加織
5. 非定常型曝露シミュレーション手法の開発 76
東野 晴行

I. 総括研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

総括研究報告書

家庭用品から放散される揮発性有機化合物/準揮発性有機化合物の
健康リスク評価モデルの確立に関する研究

研究代表者 香川(田中) 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官

研究要旨: 本研究ではJIS法による大形チャンバーや20 L小形チャンバー,あるいは超小形チャンバーによる放散試験により得られる化学物質放散速度に関する情報や実態調査で得られる室内空気中の化学物質濃度に関する情報に基づいたシミュレーション手法を確立するとともに, ”時間” に関する情報を包含する曝露シナリオを構築する. これらの要素技術の集積によって室内環境での化学物質曝露に関する精緻な健康リスク評価モデルを確立することを本研究の最終的な目的とする. 初年度の成果として, 一般家庭10軒を対象として室内空気実態調査を実施し, 室内総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) 濃度が日内で15倍変動すること, 個別に定量したBenzene濃度の日内変動パターンから, 喫煙ならびに線香焼香によって室内濃度が一日平均濃度の4倍に上昇することを明らかにした. 室内空気汚染を引き起こす放散源に関する研究では, これまでに厚生労働省の委託調査として取り組んできた放散試験により得られた家庭用品からの放散化学物質に関する情報や, 室内空気汚染全国調査で得られた室内空気中の化学物質濃度に関する情報を基に, 放散源スクリーニングの対象とするVOC/SVOCを選定するとともに, 瞬時放散型家庭用品として家庭用スプレー22製品を対象とし, それらの刺激性およびその要因物質の検討を行った. これら家庭用品の使用による最高曝露濃度を推定する手法として, ジェルネイルの使用を想定して製品使用時におけるアクリル酸エステル類の呼吸域曝露評価手法を確立した. 推計ソフトウェアの開発に関しては, 衣料用防虫剤の曝露濃度の推定を目的として, 衣料用収納容器, 収納空間, 及び居室の各空間をリンクしたマルチボックス (マルチゾーン) モデルを開発し, 時間分解曝露シナリオを考慮した収納空間内の空気中化学物質濃度の推定手法を開発した. さらに当初の計画に加えて, 室内環境化学物質の健康影響評価の一環として, 体調不良等の相談件数が増加している高残香性衣料用柔軟剤の揮発成分についてTRPイオンチャンネル活性化を指標として気道刺激性を評価した.

研究分担者: 東野 晴行 (独立行政法人産業技術総合研究所 安全科学研究部門環境暴露モデリンググループ), 神野 透人 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部), 河上 強志 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部), 田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)

研究協力者: 篠崎 裕哉 (独立行政法人産業技術総合研究所 安全科学研究部門環境暴露モデリンググループ), 伊佐間 和郎 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部), 岡元 陽子 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部), 川原 陽子 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部), 真弓 加織 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部), 三友 優花 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)

A. 研究目的

室内環境は人間が1日の2/3以上を過ごす空間であり, 1日に20 m³の空気を吸入する人間にとって室内空気は極めて重要な経気道曝露媒体であると言える。また, ハウスダストの摂食が比較的沸点の高い揮発性有機化合物の曝露に大きく寄与することが明らかにされ, 経口曝露媒体としてハウスダストが注目されつつある。このように室内環境媒体は化学物質曝露の観点から無視できない重要な媒体であり, 多くの化学物質にとって室内環境での曝露量を適切に評価することがリスク評価の成否を決すると言っても過言ではない。

室内環境中の化学物質は主に床材・壁材などの建材や様々な家庭用品に由来する。さらに, これらの放散源は構成的な放散源と一過性の放散源に分類できる。前者には建材や家具が含まれ, 長期的には放散速度の減衰を伴うものの, 短期的には放散速度をほぼ一定と見なせるものである。一方, 後者はスプレー型の家庭用品に代表される放散源であり, 製品の使用に伴って急激に化学物質の室内濃度が増加し, 主に換気によって室外に除去される。室内環境中の化学物質濃度はこのような多様な放散様式を示す様々な製品に由来する化学物質の総和として観察され, 試料採取時間が限定される実態調査のみで室内環境中での曝露量を評価することには自ずと限界があることから, 補完法としての適切なシミュレーション手法の構築が必要不可欠である。このような目的のソフトとして我が国では NITE で開発された「消費者製品の推定ヒト曝露量推算ソフト」や AIST の iAIR が知られている。しかし, これらの先駆的なソフトは複数の製品に由来する化学物質への曝露, 特に各々の製品の使用時間帯を考慮した曝露評価に必ずしも十分に対応できているわけではない。

そこで, 本研究では省際的な研究班を組織し, JIS 法による大形チャンバーや20 L小形チャンバー, あるいは超小形チャンバーによる放散試験により得られる化学物質放散速度に関する情報や実態調査で得られる室内空気中の化学物質濃度に関する情報に基づいたシミュレーション手

法を確立するとともに、“時間”に関する情報を包含する曝露シナリオを構築する。これらの要素技術の集積によって室内環境での化学物質曝露に関する精緻な健康リスク評価モデルを確立することが本研究の最終的な目的である。

B. 研究方法

B-1. 室内空気汚染物質定常型放散源の定量的スクリーニング —室内空気中総揮発性有機化合物の構成成分に関する研究—

自動連続サンプリング装置 STS25 (Perkin-Elmer) 及び GSP-400FT ポンプ (Gastec) を用いて、東京近郊の一般住宅 10 軒について居室の室内空気を 60 mL/min の流速で 24 時間にわたって 1 時間毎に採取した。捕集空気中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC) を加熱脱離-ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いて定量して、VOC のピーク面積の総和を Toluene に換算し、総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) 濃度を求めた。また、Ion Chromatogram からピークを抽出して、各ピークの m/z , Retention Time 及び Peak Area をもとにクラスター分析を行い、室内空気中の TVOC 構成成分の特徴を解析した。これら VOC に関する濃度変化と、室内の CO₂ 濃度から推定した換気回数、並びに空気採取中の在室者による生活行動の記録から、室内 VOC 濃度の変動パターンの要因について考察した。

B-2. 室内空気汚染物質瞬時型放散源の定量的スクリーニング

瞬時放散型家庭用品として市販の家庭用スプレー製品 (室内空間や衣類の芳香・脱臭剤, 衣類お手入れ剤, リネンウォーターおよびアイロン仕上げ剤) 20 製品を対象として、細胞毒性の指標として V79 細胞を用いるコロニー形成試験を実施した。評価した 20 製品中細胞毒性の強かった 2 製品について毒性発現要因物質を探索する目的で、防腐剤, 非イオン界面活性剤および陽イオン界面活性剤について、高速液体クロマトグラフィー-フォトダイオードアレイ検出法, ELISA 法, JIS K0102:2013 オレンジ II 吸光光度法, 高分解能質量分析法を用いて定量した。また、環状ポリジメチルシロキサン (D₄-D₆) に関する前処理法並びに分析法を確立し、22 製品を対象として製品使用時の放散量を推定した。

B-3. 呼吸域曝露評価手法の開発 —家庭用品等からの放散化学物質の呼吸域曝露評価手法の開発—

ジェルネイルからの放散化学物質を MonoTrap (GL Sciences) で捕集し、そのアセトン抽出液を GC/MS 法で同定した。吸入曝露モデル試験に使用するチャンバーは、グローブポートを側面に配置したグローブボックスを改造して作製した。試験時には純空気を一定流速で通し、実際の気流を多機能型風速・風量計で測定した。ジェルネイルの使用時に放散されるアクリル酸エステル類について、チャ

ンバー排出口の空気を捕集し、加熱脱離 (TD)-GC/MS を用いて定量した。

ジェルネイル製品使用の有無、頻度、使用する場所、時間帯について首都圏 4 都県の一般家庭から無作為に抽出した 100 世帯からアンケートを回収し、結果を解析した。

B-4. 高残香性衣料用柔軟剤中の揮発成分による気道刺激に関する研究

残香を謳った衣類用柔軟仕上げ剤 20 製品を対象として、それぞれの製品 2 g から MonoTrap (GL Sciences) を用いて揮発成分を捕集した。その Methanol 抽出液について、ヒト TRPA1 あるいはヒト TRPV1 を安定的に発現する Flp-In 293 細胞を用いて、細胞内 Ca^{2+} 濃度の増加を指標として TRPA1 及び TRPV1 チャンネルの活性化を評価した。

B-5. 非定常型曝露シミュレーション手法の開発

市販の容器形状（密閉度）の異なる多種類の衣料用収納容器 30 製品（プラスチック製ケース、木製チェスト、及び木製タンス）について封入した CO_2 ガス濃度の減衰パターンから容器形状別の換気回数を設定した。また、既存の放散速度データを収集し、データベースを作成した。シミュレーション手法の確立として、防虫剤の使用を想定し、(独)産業技術総合研究所と(独)製品評価技術基盤機構が行ったアンケート調査結果 (AIST&NITE 2010) を参考として曝露シナリオの選択

やモデルケース計算に必要な暴露係数を設定して、濃度推定方法を構築した。

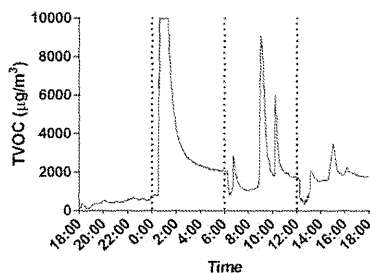
C. 研究結果

C-1. 室内空気汚染物質定常型放散源の定量的スクリーニング —室内空气中総揮発性有機化合物の構成成分に関する研究—

8 住宅の居間室内 TVOC 濃度の 24 時間平均値は $81-2129 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、TVOC1 時間値の最大値と最小値の間には 1.3 倍～15 倍の差異が認められた。TVOC 構成成分についてクラスター解析を実施した結果、主に換気回数の影響を受けていると考えられるクラスターが全イオンピーク面積の 50%を占め、構成成分として衣料用防虫剤 1,4-Dichlorobenzene などが同定された。また、恒常的な放散源で構成されるクラスターの他に一過性の濃度上昇を示す複数のクラスターが存在し、Decamethyl cyclopentasiloxane (D5) 及び Dodecamethyl cyclohexasiloxane (D6) で構成されるクラスターが全イオンピーク面積の 30%、Tetradecane 及び Pentadecane で構成されるクラスターが 9%、Limonene 及び Menthol など香料由来と考えられる Terpene 類を構成要素とするクラスターが 7%を占めていることが明らかになった。これらの結果は、室内空气中の TVOC に対して建材や家具、衣料用防虫剤などの恒常的な発生源とパーソナルケア製品など一過性の発生源がほぼ同等に寄与することを示している。本研究で確立したオミクス手法による TVOC 構成成分の網羅

的に解析法は、室内空気中の主要な化学物質についてその発生源を探索する上で極めて有用な方法であると考えられる。

(A)



(B)

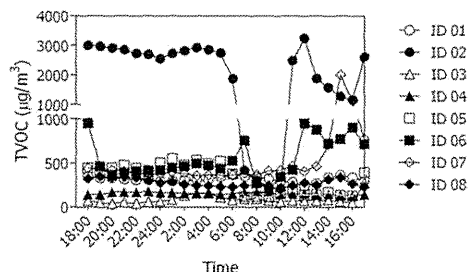


図 1

一般住宅居室内 TVOC 濃度の日内変動

(A)：半導体式 TVOC モニターによる瞬時値

(B)：自動サンプリング装置/TD-GCMS 法による 1 時間平均値

また、個別に定量した Benzene 濃度に関して、24 時間平均濃度では大気環境基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過して検出された住居は調査した 10 軒中 1 軒のみであったが、それ以外の 2 軒において、喫煙及び線香焼香が原因と考えられる $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える一過性の濃度上昇が認められた。調査した 10 軒について室内 Benzene 濃度の 1 時間値の最高濃度は平均濃度の 1.6 倍～4.3 倍、また最低濃度の 2.5 倍～13.5 倍であり、刺激性あるいは感作性を指標に室

内環境化学物質濃度の安全域を推定するためには居住者の生活行動に起因する最高濃度を考慮した評価が必要不可欠であろう。

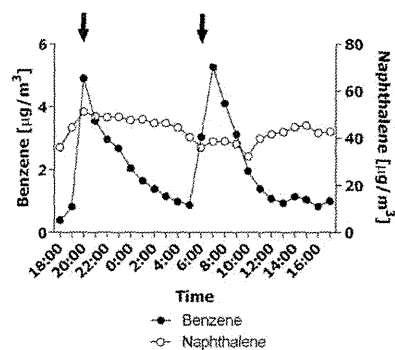


図 2

一般住宅居室内 Benzene 濃度の日内変動

→：居住者による線香焼香のタイミング

C-2. 室内空気汚染物質瞬時型放散源の定量的スクリーニング

細胞毒性試験結果では、 IC_{50} が $8.4 \times 10^{-3}\%$ の試料から濃度 1%濃度では細胞毒性を示さない試料まで、その刺激性強度には幅が認められた。細胞毒性の強かった 2 製品を対象に、その要因物質を検討したところ、陽イオン界面活性剤であるジデシルジメチルアンモニウムおよび非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキシド鎖が 4~13 程度) が候補物質として見いだされた。また、非イオン界面活性剤と防腐剤ベンゾイソチアゾリノンの細胞毒性は共存することで増強することが判明した。環状ポリジメチルシロキサン類として Octamethyl cyclotetrasiloxane (D4), Decamethyl cyclopentasiloxane (D5),

Dodecamethyl cyclohexa- siloxane (D6)が、アイロン用剤および室内清浄用の 3 製品から検出され、その濃度は痕跡量～4.0 $\mu\text{g/g}$ であった。また、室内清浄用の製品を一度使用する(製品推奨: 6 回スプレー)と、D5 および D6 が 4.7 μg および 12.8 μg 室内に放出されると見積もられた。家庭用スプレー製品中の環状ポリジメチルシロキサンは、既報の化粧品やパーソナルケア製品に比べると低い傾向を示したが、試料中には調査対象とした以外の環状ポリジメチルシロキサン類または鎖状シロキサン類と推察されるピークが認められ、今後はそれらを含めた調査の必要性が示された。

C-3.呼吸域曝露評価手法の開発 一家庭用品等からの放散化学物質の呼吸域曝露評価手法の開発一

呼吸器近傍で使用される家庭用品等からの放散化学物質の放散量および曝露濃度の推定に用いる局所曝露チャンバーを設計し、ジェルネイルの使用による曝露評価モデルを構築した。ジェルネイル使用時の呼吸器近傍ではアクリル酸エステル類が非常に高濃度となっており、1 回の作業で mg オーダーの吸入曝露量に達する可能性があることが明らかとなった。また、製品の配合成分に記載のないアクリル酸エステルモノマーが検出されたことから、残留モノマーの曝露についても引き続き検討を行う必要があると考えられた。本評価モデルはネイリングだけでなく、呼吸器近傍で使用されるスプレー式

家庭用品やペンキ等にも対応可能であり、局所気中濃度の推定手法として有用であると考えられる。本研究により、健康リスク評価を行う上で、生活および行動様式に基づいた一過性かつ局所的に放散される化学物質の曝露を考慮することが重要であると考えられた。

C-4. 高残香性衣料用柔軟仕上げ剤中の揮発成分による気道刺激に関する研究
高残香性衣料用柔軟仕上げ剤 2 g から抽出した揮発成分について細胞内 Ca^{2+} 濃度の変化を指標としてイオンチャネルの活性化を検討した結果、TRPA1 については 20 製品中 18 製品が濃度依存的に溶媒対照群の 2 倍以上の活性化を引き起こすことが明らかになった。最も高い活性がみられた ID 6 の Methanol 抽出液を GC/MS で分析した結果、Limonene や Linalool の他に、Dihydromyrcenol, Benzyl acetate, *n*-Hexyl acetate, Rose oxide, Methyl ionone の存在が推定された。これらの中で、Linalool と Rose Oxide には TRPA1 活性化能が認められたものの、 EC_{50} 値はいずれも 300 μM 以上であり、他に活性の高い香料が存在する可能性あるいは多数の香料による複合的な影響を考慮する必要があると考えられる。

C-5. 非定常型曝露シミュレーション手法の開発

本年度は家庭内での衣類用防虫剤の使用を想定して曝露シミュレーション手法を開発した。衣類用収納容器 30 製品について

て、曝露濃度の推定に必須な換気回数を測定して、収納容器種類別及び開放部閉扉及び開扉時の換気回数代表値を設定した。

また、2000年以降の放散速度に関する文献を収集し、939報について換気回数条件・チャンバーサイズなどの測定方法、製品名・製品サイズなどの製品情報と、化学物質名、測定時間、放散速度等合計約21,616件の情報からなるデータベースを構築した。

(独)産業技術総合研究所と(独)製品評価技術基盤機構が行った1,715人に対するアンケート(AIST&NITE 2010)結果から、防虫剤の各部屋別使用者率、収納容器の所有率、衣類用収納容器内で使用する防虫剤個数、クローゼットの使用時間等の暴露係数を算出した。これらの情報を基に仮想的な時間分解暴露シナリオを設定した結果、部屋内の防虫剤濃度はクローゼット使用時に約20%上昇すると推定された。

D. 結論

初年度の成果として、一般家庭室内のTVOC濃度が日内で15倍変動すること、個別に定量したBenzene濃度の日内変動パターンから、喫煙ならびに線香焼香によって室内濃度が一日平均濃度の4倍に上昇することを明らかにした。瞬時放散源として家庭用スプレー22製品を対象とし、それらの刺激性およびその要因物質の検討を行い、室内空気中から実際に高濃度で検出される環状ポリジメチルシロ

キサン類の放散量を推定した。また、これら家庭用品の使用による最高曝露濃度を推定する手法として、ジェルネイルの使用を想定して製品使用時におけるアクリル酸エステル類の呼吸域曝露評価手法を確立した。推計ソフトウェアの開発に関しては、衣料用防虫剤の曝露濃度の推定を目的として、衣料用収納容器、収納空間、及び居室の各空間をリンクしたマルチボックス(マルチゾーン)モデルを開発し、時間分解曝露シナリオを考慮した収納空間内の空気中化学物質濃度の推定手法を開発した。さらに当初の計画に加えて、体調不良等の相談件数が増加している高残香性衣料用柔軟仕上げ剤の揮発成分についてTRPイオンチャンネル活性化を指標として気道刺激性を評価し、多くの製品においてその揮発成分がTRPA1を活性化することを明らかにした。

以上本研究によって得られた結果は、室内濃度指針値の策定に際し極めて重要な情報を提供するものであると考えられる。

E. 健康危険情報 なし

F. 研究発表

F-1 論文発表 なし

F-2 学会発表

1. 神野 透人, 岡元 陽子, 伊東 大我, 前田 成美, 真弓 加織, 田原 麻衣子, 五十嵐 良明, 香川(田中) 聡子: 室内空气中総揮発性有機化合物の日内変動: 半導体式VOC検出器による評価. フォーラム2013 衛生薬学・環境トキ

- シコロジー (2013.9)
2. 香川(田中) 聡子, 中森 俊輔, 大河原 晋, 岡元 陽子, 真弓 加織, 田原 麻衣子, 小林 義典, 五十嵐 良明, 神野 透人: 室内環境化学物質による侵害刺激. フォーラム 2013 衛生薬学・環境トキシコロジー (2013.9)
 3. 篠崎 裕哉, 梶原 秀夫, 東野 晴行: シックハウス症候群の評価のための室内暴露評価ツールの開発(2). 第 54 回大気環境学会年会 (2013.9)
 4. 神野 透人, 岡元 陽子, 真弓 加織, 田原 麻衣子, 香川(田中) 聡子, 五十嵐 良明: カーペットから放散される揮発性・準揮発性有機化合物に関する研究 ―室内環境への負荷量の予測―. 第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11)
 5. 神野 透人, 大河原 晋, 岡元 陽子, 田原 麻衣子, 川原 陽子, 真弓 加織, 五十嵐 良明, 香川(田中) 聡子: 柔軟剤中の香料による気道刺激に関する研究. 平成 25 年室内環境学会学術大会 (2013.12)
 6. 香川(田中) 聡子, 大河原 晋, 田原 麻衣子, 岡元 陽子, 川原 陽子, 真弓 加織, 五十嵐 良明, 神野 透人: 家庭用品中の抗菌剤による気道刺激に関する研究. 平成 25 年室内環境学会学術大会 (2013.12)
 7. 岡元 陽子, 伊東 大我, 前田 成美, 真弓 加織, 川原 陽子, 田原 麻衣子, 香川(田中) 聡子, 五十嵐 良明, 神野 透人: 室内空气中総揮発性有機化合物濃度の評価方法に関する研究: 瞬時値と 24 時間平均値の比較. 平成 25 年室内環境学会学術大会 (2013.12)
 8. 田原 麻衣子, 岡元 陽子, 香川(田中) 聡子, 真弓 加織, 川原 陽子, 神野 透人, 五十嵐 良明: カーペットから放散される揮発性有機化合物の簡易試験法に関する研究. 平成 25 年室内環境学会学術大会 (2013.12)
 9. 篠崎 裕哉, 東野 晴行: CO₂ 減衰法による押入の換気回数測定. 平成 25 年室内環境学会学術大会 (2013.12)
 10. 香川(田中) 聡子, 大河原 晋, 岡元 陽子, 真弓 加織, 田原 麻衣子, 川原 陽子, 五十嵐 良明, 神野 透人: 衣料用柔軟仕上げ剤中の香料成分によるヒト侵害受容体 TRPA1 の活性化. 日本薬学会第 134 年会 (2014.3)
- G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)
- G-1 特許取得 なし
- G-2 実用新案登録 なし
- H. その他
- 本研究で実施した研究成果の一部を第 18 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (2014.3.17, 試料 2 ベンゼンの暴露について) において発表した。

II. 分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)
分担研究報告書

家庭用品から放散される揮発性有機化合物/準揮発性有機化合物の
健康リスク評価モデルの確立に関する研究

室内空気汚染物質定常型放散源の定量的スクリーニング

— 室内空气中総揮発性有機化合物の日内変動並びに構成成分に関する研究 —

研究分担者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第一室長
研究協力者 香川(田中) 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官
研究協力者 田原 麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 岡元 陽子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 川原 陽子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 真弓 加織 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

研究要旨: 室内空气中的化学物質はシックハウス症候群や喘息などの疾病の病因あるいは増悪因子となることが知られており, 急性的な健康影響の観点から室内空気質には強い関心が寄せられている。また, 人が1日の大部分を過ごす「室内」の空気は化学物質の曝露媒体としても極めて重要であり, 慢性的な化学物質曝露の観点からも室内空気質に注目が集まっている。室内空気質の改善によってこのような疾病を予防し健康を増進するためには, 主要な化学物質の同定と発生源の特定による効率的な低減化策が不可欠である。そこで本研究では室内空气中の総揮発性有機化合物 (TVOC) の解析にオミクス手法を採り入れ, 室内空气中 VOCs の挙動並びに発生源の探索を行う目的で, 一般住宅の TVOC 測定結果について Ward 法による階層クラスター分析を行った。同時に, 在室者1人あたりの CO₂ 発生量を 0.02 m³/h, 外気の CO₂ 濃度を 400 ppm と仮定して, CO₂ 実測濃度と在室者数から推定した換気回数の経時変化と TVOC 構成成分の変動との関連性について検討を行った。半導体式 TVOC センサーを用いて一般住宅 24 軒の居間で瞬時 TVOC 濃度をモニターした結果, 21 住宅 (88%) で 1000 µg/m³ を超える一過性の TVOC 濃度の上昇が認められた。また, 自動連続サンプリング装置を用いて採取した室内空気の TD-GCMS 分析による調査では, 8 住宅の居間室内 TVOC 濃度の 24 時間平均値は 81 - 2129 µg/m³ であり, TVOC 1 時間値の最大値と最小値の間には 1.3 倍~15 倍の差異が認められた。TVOC 構成成分についてクラスター解析を実施した結果, 主に換気回数の影響を受けていると考えられるクラスターが全イオンピーク面積の 50% を占め, 構成成分として衣料用防虫剤 1,4-Dichlorobenzene などが同定された。また, 恒常

的な放散源で構成されるクラスターの他に一過性の濃度上昇を示す複数のクラスターが存在し、Decamethylcyclopentasiloxane (D5) 及び Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) で構成されるクラスターが全イオンピーク面積の 30%, Tetradecane 及び Pentadecane で構成されるクラスターが 9%, Limonene 及び Menthol など香料由来と考えられる Terpene 類を構成要素とするクラスターが 7% を占める事例が明らかになった。これらの結果は、室内空気中の TVOC に対して建材や家具、衣料用防虫剤などの恒常的な発生源とパーソナルケア製品など一過性の発生源がほぼ同等に寄与することを示している。本研究で確立したオミクス手法による TVOC 構成成分の網羅的に解析法は、室内空気中の主要な化学物質についてその発生源を探索する上で極めて有用な方法であると考えられる。また、個別に定量した Benzene 濃度に関して、24 時間の平均濃度では大気環境基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過して検出された住宅は調査した 10 軒中 1 軒のみであったが、それ以外の 2 軒において、喫煙及び線香焼香が原因と考えられる $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える一過性の濃度上昇が認められた。調査した 10 軒について室内ベンゼン濃度の 1 時間値の最高濃度は平均濃度の 1.6 倍～4.3 倍、また最低濃度の 2.5 倍～13.5 倍であった。厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において室内濃度指針値の見直し、新規対象物質の追加に関する作業が進められているが、気道刺激などの急性影響が指針値設定の根拠となる化合物については平均濃度とともに瞬時最高濃度を考慮した評価が必要であると考えられる。

A. 研究目的

室内空気中の化学物質はシックハウス症候群や喘息などの疾病の病因あるいは増悪因子となることが知られており、急性的な健康影響の観点から室内空気質には強い関心が寄せられている。また、ヒトが一日の大部分を過ごす「室内」の空気は化学物質の曝露媒体としても極めて重要であり、慢性的な化学物質曝露の観点からも室内空気質に注目が集まっている。室内空気質の改善によってこのような疾病を予防し健康を増進するためには、主要な化学物質の同定と発生源の特定による効果的な低減化策が不可欠である。そこで本研究では室内空気中の総揮発性有

機化合物 (TVOC) の解析にオミクス手法を取り入れ、室内空気中 VOCs の挙動ならびに発生源の探索を行った。

B. 実験方法

B-1. 室内 TVOC 濃度の瞬時値モニター

東京近郊の一般住宅 24 軒について酸化物半導体式ガス検出器 (TVOC Monitor, フィガロ技研) を用いて 1 分ごとにシグナル強度 (TVOC) を記録した。



TVOC Monitor

B-2. 室内空気サンプリング

自動連続サンプリング装置 STS25 (Perkin-Elmer) 及び GSP-400FT ポンプ (Gastec) を用いて、東京近郊の一般住宅 10 軒について居室の室内空気を 60 mL/min の流速で 24 時間にわたって 1 時間毎に SafeLok Tenax TA 吸着管 (Markes) に採取した。同時に、室内の温湿度及び CO₂ 濃度をデータロガー-TR-76Ui (T & D) を用いて記録した。また、空気採取中の在室者による喫煙や窓の開閉等の生活行動に関して記録を依頼した。

B-3. 加熱脱離- GC/MS による分析

Tenax TA に吸着した VOCs を加熱脱離-ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いて定量した。SCAN モードで測定し、保持時間並びに主要イオンにより化合物を同定し、絶対検量線法で定量した。TVOC は *n*-Hexane から *n*-Hexadecane までの範囲で検出された VOC のピーク面積の総和を Toluene に換算して求めた。分析条件を以下に示す。

加熱脱離 (TDTS-2010, 島津製作所)

- Valve Temp.: 250°C
- Line Temp.: 250°C
- Interface Temp.: 250°C
- Desorption

- He: 50 ml/min
- Temp.: 280°C
- Sampling Time: 10 min
- Cold Trap
 - Cold Trap Temp.: -16°C
 - Desorption Temp.: 280°C
 - Desorption Time.: 10 min

GCMS (GCMS-QP2010, 島津製作所)

- GC
 - Column: Rtx-1 (0.32 mm x 60 m, 1 µm)
 - He: 40 cm/sec (線速度一定)
 - Split Ratio: 20
 - Oven Temp.: 40°C - 5°C/min - 250°C
- MS
 - Interface Temp: 250°C
 - Ion Source Temp.: 200°C
 - Scan: *m/z* 35 - 450 (5 Hz)

B-4. 質量分析結果の多変量解析

Profiling Solution ver. 1.1 (Shimadzu) を用いて Ion Chromatogram からピークを抽出した。各ピークの *m/z*, Retention Time 及び Peak Area をもとにクラスター分析 (IBM SPSS Statistics 20) を行い、室内空気中の TVOC を構成する VOC 成分の特徴を解析した。解析条件を以下に示す。

Peak Profiling

Profiling Solution ver. 1.1 (島津製作所)

- Integration Parameter
 - Slope: 20/min
 - Width: 3 sec
 - Minimum Area: 2000
 - Smoothing: Savitzky-Golay (5 points)
- Alignment Method
 - Ion Alignment Algorithm
 - Ion *m/z* tolerance: LabSolutions Compatible
 - Ion RT Tolerance: 0.1 min

Cluster Analysis

SPSS Statistics 20 (IBM)

- Hierarchical Clustering
- Ward's Method
- Squared Euclidean Distance
- Normalization Method: Z-Score

B-5. 換気回数の推定

在室者の CO₂ 発生量を 0.02 m³/h (事務作業程度の活動状態に相当) と仮定して、居間の容積を 30 m³ と概算して次式により換気回数を推定した。

換気回数 = A/B

A: 0.02 [m³/h] × 在室者数

B: (室内 CO₂ 濃度 - 外気 CO₂ 濃度) [m³/m³]
× 部屋容積 [m³]

ただし、外気 CO₂ 濃度 : 0.0004 [m³/m³]

また、在室者がいない場合は、CO₂ 濃度の減衰から次式により換気回数を推定した。

換気回数 = 2.303 × 1/0.5 [h] × log₁₀ C

$$C = \frac{0.5\text{h 前の室内 CO}_2\text{ 濃度} - \text{外気 CO}_2\text{ 濃度}}{\text{室内 CO}_2\text{ 濃度} - \text{外気 CO}_2\text{ 濃度}}$$

C. 結果と考察

C-1. TVOC の日内変動

<半導体式ガス検出器による瞬時濃度>

半導体式ガス検出器によって 24 軒の居間室内空気中 TVOC を測定した結果、24 時間の平均値は 929 μg/m³、中央値は 576 μg/m³であった。図 1 に示したように、21 軒 (88%) の住宅で 1000 μg/m³ を超える一過性の TVOC 濃度の上昇が認められ、室内空気中 TVOC 濃度が居住者の生活行動、換言すれば消費者製品などの使用状況に依存して大きく変動することが明らかになった。

<空気採取/TD-GCMS 分析による 1 時間平均濃度>

自動連続サンプリング装置 STS25 及び GSP-400FT ポンプを用いて室内空気を 24 時間にわたって 1 時間毎に採取して TD-GCMS 分析によって調査した。空気採取した 10 軒のうち 2 軒については空気サンプリング中に居住者の生活行動以外の要因による TVOC 濃度の変動があったと判断したため、TVOC の解析からは除いた。8 住宅の居間室内 TVOC 濃度の 24 時間平均値は 81-2129 μg/m³ であり、暫定目標値を超えるものは 3 住宅であった。TVOC 1 時間値の最大値と最小値の間には 1.3 倍～15 倍の差異が認められた (図 2)。

C-2. TVOC の構成成分

VOC 測定結果について Ward 法による階層クラスタ分析を行った。また、CO₂ 濃度、在室者数並びに在室者 1 人あたりの CO₂ 発生量を 0.02 m³/h、外気の CO₂ 濃度を 400 ppm として概算した換気回数の経時変化と TVOC 構成成分の変動の関連性について検討を行った。代表的な 3 軒の結果を図 3～図 5 (換気回数)、図 6～図 8 (TVOC 構成成分) に示す。

Case-1 (ID 02) では主に換気回数の影響を受けていると考えられるクラスター (#1) が全イオンピーク面積の 50% を占め、構成成分として衣料用防虫剤 1,4-Dichlorobenzene などが同定された。また、恒常的な放散源で構成されるクラスターの他に一過性の濃度上昇を示す複数のクラスターが存在し、Limonene 及び Menthol など香料由来と考えられる Terpene 類を構成要素とするクラスター (#3) が全イオンピーク面積の 7%、

Decamethylcyclopentasiloxane (D5) 及び Dodecamethylcyclo-hexasiloxane (D6) で構成されるクラスター (#4) が 31%, Tetradecane 及び Pentadecane で構成されるクラスター (#5) が 9%を占めていることが明らかになった。

Case-2 (ID 06) では, 1,4-Dichlorobenzene を構成要素とするクラスター (#4) が 48%を占め, 部屋の換気では説明できない一過性の濃度上昇が認められた。この増加の原因として隣室あるいはタンス等から開扉に伴って部屋の空気が汚染された可能性が考えられる。

Case-3 (ID 07) では, Terpene 類や Siloxane 類を構成要素とするクラスター (#6) が 37%を占め, 居住者の行為に依存することが予想される一過性の濃度上昇が認められた。

これらの結果は, 室内空気中の TVOC に対して建材や家具, 衣料用防虫剤などの恒常的な発生源とパーソナルケア製品など一過性の発生源がほぼ同等に寄与することを示している。本研究で確立したオミクス手法による TVOC 構成成分の網羅的に解析法は, 室内空気中の主要な化学物質についてその発生源を探索する上で極めて有用な方法であると考えられる。

C-3. 室内 Benzene 濃度の日内変動

個別に定量した Benzene に関しては, 調査した全ての住宅居室から検出され, 24 時間の平均濃度では大気環境基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過して検出された住宅は調査した 10 軒中 1 軒のみであったが, それ以外の 2 軒において, $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える一過性の上昇が認められた。室内濃度の日内変動が顕著であった 4 軒の結果を図 9~図 11 に示す。

室内 Benzene 濃度の日内変動が顕著で, 1 時

間値の最高値が最も高かった ID 09 の場合, 室内 Benzene 濃度の 1 時間値の最高は $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で, 24 時間平均値 ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 4.3 倍, 最小値 ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 11 倍であった (図 9)。調査協力者への聞き取り調査の結果, 喫煙行動のあった時間帯に室内 Benzene 濃度の一過性の上昇が認められることが判明した。ID 09 の場合, おそらく防虫剤に由来する Naphthalene も同時に検出されており, 防虫剤という常在的な放散源, すなわち定常型放散源に由来する化学物質の日内変動のパターンから, Naphthalene 濃度が比較的低い場合は換気回数が高く, Naphthalene 濃度が高い場合は換気回数が低いという室内の換気状況を推察することが出来る。ID 09 の場合, Naphthalene 濃度が高い状況で喫煙した際には室内 Benzene 濃度の一過性の上昇が認められるが, Naphthalene 濃度が低い, すなわち換気されている室内で喫煙しても Benzene 濃度の上昇は認められない。これらの結果は, 室内環境化学物質の濃度は居住者の様々な行動によって影響を受けることを示している。

ID 09 に次いで 1 時間値の最高値が高く, かつ室内 Benzene 濃度の日内変動が顕著であった ID 04 の場合, 室内 Benzene 濃度の 1 時間値の最高は $5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で, 24 時間平均値 ($2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 2.6 倍, 最小値 ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 14 倍であった (図 10)。また, 日内変動のパターンは, 夜 8 時及び朝 6 時前後にピークに達する二峰性の上昇パターンを示した。この住宅の居住者は朝晩に線香焼香の習慣があり, 空気採取を実施した当日も夜 8 時, 及び朝 6 時に「線香を焚いた」と記録されていることから, 居住者の線香焼香という生活行動に伴って室内 Benzene 濃度の一過性の上昇

が観察されたと考えられる。同時に測定した Naphthalene 濃度には著しい日内変動は観察されなかった。前述の通り、定常型放散源である防虫剤に由来すると考えられる Naphthalene 濃度の変動が少ないことから、窓開け等の積極的な換気がないことが予想される。この場合には「線香焼香」により室内 Benzene 濃度は急激に上昇するが、その後緩慢に濃度が減少したものと考えられる。

室内 Benzene 濃度の 1 時間値の平均値が最も高かった ID 05 の場合では、室内 Benzene 濃度の 1 時間値の最高は $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、24 時間平均値は $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で大気環境基準値を超過していた。日内変動に関しては 1 時間値の最高値は平均値の 2.6 倍、最小値 ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 6 倍であった (図 11)。空気採取当日の喫煙行動に関する情報は入手出来なかったが、在室者に喫煙習慣があるとの回答であったことから、室内 Benzene 濃度が高かった原因の 1 つとして、居住者による喫煙行動が考えられる。

室内 Benzene 濃度の 1 時間値の平均値が ID 05、ID 04 に次いで高かった ID 07 の場合では、周期的にピークをむかえる室内 Benzene 濃度の日内変動が認められた (図 11)。居住者への聞き取り調査の結果では、室内において喫煙や燃焼器具の使用等、Benzene の発生源が疑われる生活行動に関する回答が得られなかったことから、居住者の生活行動以外の外気由来の汚染源によって室内環境化学物質濃度の日内変動が生じる可能性も考えられる。

D. 結論

TVOC センサーを用いて一般住宅 24 軒の居間で瞬時 TVOC 濃度をモニターした結果、

21 住宅 (88%) で $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える一過性の TVOC 濃度の上昇が認められた。

自動連続サンプリング装置を用いる空気採取/GCMS 分析による調査では、8 住宅の居間室内 TVOC 濃度 1 時間値の最大値と最小値の間に 1.3 倍～15 倍の差異が認められた。

TVOC 構成成分についてクラスター解析を実施した結果から、室内空気中の TVOC に対して建材や家具、衣料用防虫剤などの恒常的な発生源とパーソナルケア製品など一過性の発生源がほぼ同等に寄与する可能性が示された。また、個別に定量した Benzene 濃度に関して、24 時間の平均濃度では大気環境基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過して検出された住宅は調査した 10 軒中 1 軒のみであったが、それ以外の 2 軒において、喫煙及び線香焼香が原因と考えられる $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える一過性の濃度上昇が認められた。調査した 10 軒について室内ベンゼン濃度の 1 時間値の最高濃度は平均濃度の 1.6 倍～4.3 倍、また最低濃度の 2.5 倍～13.5 倍であり、喫煙以外に線香焼香による一過性の Benzene 濃度の上昇が引き起こされることが明らかになった。厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において室内濃度指針値の見直し、新規対象物質の追加に関する作業が進められているが、気道刺激などの急性影響が指針値設定の根拠となる化合物については平均濃度とともに瞬時最高濃度考慮した評価が必要であると考えられる。

D. 健康危険情報

なし

E. 研究発表

論文発表

なし

学会発表

1. 神野透人, 岡元陽子, 伊東大我, 前田成美, 真弓加織, 田原麻衣子, 五十嵐良明, 香川(田中) 聡子: 室内空气中総揮発性有機化合物の日内変動: 半導体式 VOC 検出器による評価. フォーラム 2013 衛生薬学・環境トキシコロジー (2013.9)
2. 岡元陽子, 伊東大我, 前田成美, 真弓加織, 川原陽子, 田原麻衣子, 香川(田中) 聡子, 五十嵐良明, 神野透人: 室内空气中総揮発性有機化合物濃度の評価方法に関する研究: 瞬時値と 24 時間平均値の比較. 平成 25 年室内環境学会学術大会 (2013.12)

F. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

特許取得

なし

実用新案登録

なし

G. 引用文献

H. その他

本研究で実施した研究成果の一部を第 18 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (2014.3.17, 試料 2 ベンゼンの暴露について) において報告した。

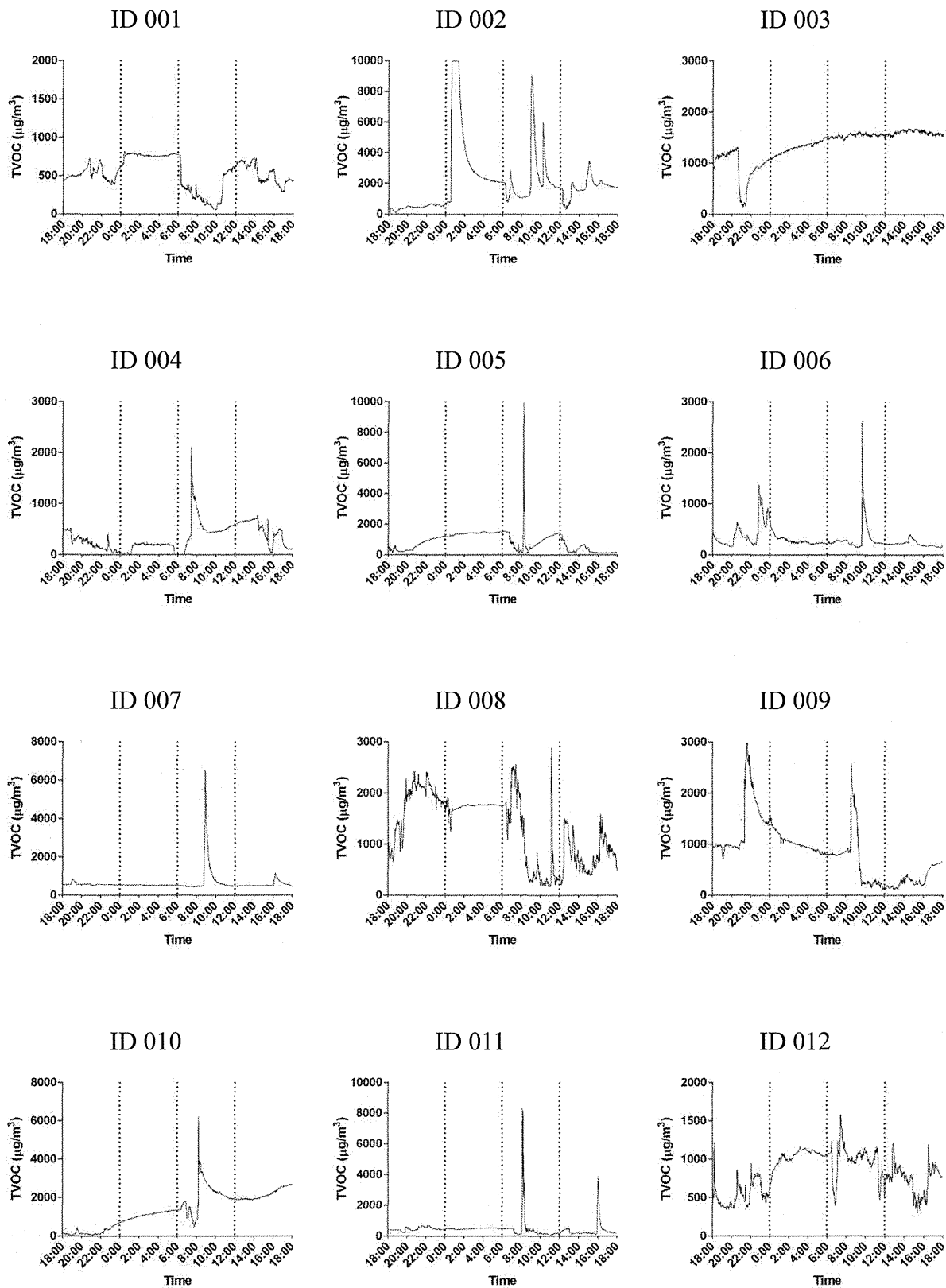


図1 TVOC Monitor で測定した室内 TVOC 濃度の瞬時変動 (1/2)