

「シックハウス症候群の診断基準の検証に関する研究」

シックハウス問題の原因となる可能性の高い化学物質を把握

研究分担者 田辺 新一 早稲田大学創造理工学部建築学科 教授

研究要旨

平成 14 年 1 月に室内汚染物質についての指針値が検討されて以来、約 10 年を過ぎ、指針値に定められた化学物質以外の代替物質による問題が新たに指摘されている。特に、準揮発性有機化合物 (SVOC) に対する室内汚染が懸念されている。そのため、既往研究のレビューを通じて室内の SVOC 汚染物質に対する指針値の方向性及び今後注目すべき室内の SVOC 汚染物質を検討することとした。また、室内におけるリン酸エステル類の気中濃度を測定するため、測定方法を検討した。DBP、DEHP は気中に存在することより、ハウスダストに多量含まれていることが報告されている。また、室内での SVOC 汚染は VOC 物質とは異なり、リスク評価をする際には経口、呼吸、経皮吸収など多経路曝露を考慮しなければならない。特に、幼児は 1 日当たり摂取するハウスダスト量が成人より 10 倍以上であると報告されており、床面に接触する機会が多いため、経皮吸収のリスクも高いと考えられる。可塑性剤の DBP、DEHP の代替物質として使用されている DINP、DIDP、DINCH、DOTP、BBP と TBEP などの使用量が増加し、室内での汚染が懸念される。

室内におけるリン系エステル類の測定方法を検討するため、3 種類のサンプラを用いて測定を行った。サンプラとして、PUF サンプラと XAD-2、Tenax TA を使用した。

PUF と XAD-2 の内部標準液回収率は各々 78%、108% であり、サンプラからの前処理方法としては精度高く測定されると考えられた。気中濃度の測定結果は、ISO 基準の空気捕集量より約 4 倍捕集しているが、PUF サンプラから TBP、TPP の 2 種類の化学物質のみ測定された。他のサンプラからは全ての対象物質が GC/MS 上で検出限界以下であった。今回の測定結果から見ると、他のサンプラより PUF サンプラの検出率が高いと考えられた。今後の測定では空気捕集量を増加や分析原液を濃縮させて分析する必要がある。

A. 研究背景と目的

シックハウス問題を解決するため、室内空気汚染物質として 13 物質に対する室内気中濃度指針値を定められた¹⁾。2003 年 7 月には改正建築基準法により機械換気システムの設置が義務付けられ、室内の換気が確保出来るようになった²⁾。しかし、室内汚染物質に

ついての指針値が検討されて以来、指針値に定められた化学物質以外の代替物質による室内の汚染問題などが新たに指摘されている。

特に、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、殺虫剤などに対する室内汚染物質が懸念されている。そのため、2012 年 9 月からシックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会が再開さ

れ、今まで第 18 回の検討会が行われている³⁾。

沸点の高い準揮発性有機化合物 (SVOC) は高揮発性有機化合物 (VVOC)、揮発性有機化合物 (VOC) に比べ、空気中に気体として存在することが少なく、浮遊粉塵やハウスダスト等に付着して、室内に蓄積していることが報告されている⁴⁾。また、SVOC は放散源が多種多様であること、化学物質の複合作用を調べつくすことが不可能であること、体内に蓄積されて健康被害を導く可能性が考えられることから、新たな室内汚染物質として注目されている。

平成 25 年の研究では、シックハウス問題の原因となる可能性の高い化学物質を把握すると共に今後室内における指針値の方向性と有効な対策を検討する目的の一環として、室内でよく使用される SVOC 物質の健康影響や既往研究調査による室内の SVOC 汚染物質に対する指針値の方向性及び今後注目すべき室内の SVOC 汚染物質を検討した。

平成 26 年の研究では、気中有機リン酸エステル類の濃度測定のため、空気の捕集方法、溶媒抽出と分析方法について検討することとした。

B. 平成 25 年研究

a) 可塑剤・難燃剤

フタル酸エステル類やリン酸エステル類の多くが SVOC に属し、可塑剤と難燃剤として、様々な建材や家庭用品等に含まれている。フタル酸エステル類が環境汚染物質の一つとして大きくとりあげられている。フタル酸エステル類自体は環境中での生分解性があり、濃縮性や生物に対する毒性はそれほど高くないといわれている⁵⁾が、その使用量が多いため、環境（空気、水、土壌）や生物から常に検出されることが問題視されている。また、プラスチックという難分解性の製品中に組み込ま

れているため、廃棄方法によっては永続的な汚染をもたらす可能性があることも問題の一つである。

さらに、フタル酸エステル類のうち、フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) 等に環境ホルモンとして生物の生殖や発育に対して影響を与える内分泌かく乱作用の疑いがもたれている。厚生労働省では、2000 年に DBP の室内濃度指針値を $220\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2001 年には DEHP の室内濃度指針値を $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ と定めた¹⁾。

また、2002 年 8 月には油脂・脂肪性食品を含有する食品の器具及び容器包装に対して DEHP の使用禁止、乳幼児が口に含むためのおもちゃに対して DEHP あるいは DINP の使用禁止、合成樹脂製おもちゃに対する DEHP の使用が禁止となった。

表 1 に可塑剤を使った主な製品⁵⁾、図 1 に可塑剤の生産量に占めるフタル酸エステルの割合を示す。可塑剤とはプラスチックの材料に柔軟性を与え、加工をしやすくするために添加する添加物であり、ビニルクロスや合成樹脂系のフローリング等の内装仕上げ材、家具、電化製品等、あらゆるものを使用されている。また、可塑剤にはフタル酸エステル類以外にも、アジピン酸エステル系、リン酸エステル系、トリメリット酸エステル系、クエン酸エステル系、エポキシ系、ポリエステル系等があるが、可塑剤の大部分はフタル酸エステル類が占めている。これらフタル酸エステル類は、より高沸点で揮発性の乏しいフタル酸類を使用するように移行している。

b) 各物質の特徴

1) 2E1H (2-Ethyl-1-Hexanol)^{6~8)}

2-エチルヘキサノール (2E1H) は別名オクチルアルコールとも呼ばれており、特徴的な臭気のある無色の液体で、水溶性の低い物質である。DEHP が加

水分解すると2-エチルヘキサノールが発生する。曝露濃度は不明であるが、頭痛、眠気、疲労等の症状の報告例がある。

2) D6

(Dodecamethylcyclohexasiloxane)⁹⁾

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) は、揮発性メチルシロキサン (Volatile Methylsiloxane : VMS) の一種である。シロキサンとは、 D_2SiO を構成の基本単位とするシリコンと酸素を主成分とする有機又は無機化合物の総称のことである。無色、無臭の安定物質で、常温では液体で、撥水性、潤滑性、電気絶縁性が高いのが特徴である。主な用途はシャンプー・デオドラント・化粧品等に含まれる添加物、工業製品や建材（代表的例としては潤滑油・シール材）等に用いられる。人体への影響は内分泌かく乱作用があるのではないかとの懸念が示されたことがある。

3) BHT (Butylated hydroxitoluene)¹⁰⁾

ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) は無色～薄黄色の結晶または粉末として存在し、燃焼あるいは酸化性物質と接触すると分解する性質を持つ。主な用途としては安価な酸化防止剤として、接着剤、ゴム、繊維加工剤、包装材料等に使われているフェノール系酸化防止剤として使用される。その他、食品の腐敗、変敗、化学変化を防ぐ酸化防止剤として、魚介冷凍品、チューインガム、魚介乾燥品、バター・マーガリン、食用油脂、各化粧品としても使用されている。

4) DEP (Diethyl phthalate)¹¹⁾

フタル酸ジエチル (DEP) は無色で油状の液体である。可燃性であり、加熱や燃焼により分解し、有毒なフェウムやガスを生じる性質をもつ。また、ある種のプラスチックを侵すとされている。環境に有害な場合があり、魚類への影響に特に注意が必要である。製

造量は100~1000t（平成13年度）であった。主な用途は酢酸セルロース、メタクリル酸、酢酸ビニル、ポリスチレン樹脂等の可塑剤、溶剤、香料の保留剤等に使われている。また、健康への影響は体内へは吸入、経皮、経口により摂取され、吸入によるめまい、感覚鈍麻、経口摂取より腹痛、吐き気等を引き起こすとされている。

5) C16 (Hexadecene)¹¹⁾

脂肪族炭化水素である。1つの炭素が結合できる最大の水素をもっているため、飽和している。また、パラフィンとも呼ばれ、一般に化学的に安定で反応性に乏しい。ヘキサデカン (C6) は炭化水素の一種で分子中に炭素を16個含むものである。主な用途は軽油等。その他、油性ペイント、油性ペイントうすめ液、油性ニス、ワックス、防腐剤等に使用されている。経口摂取にて肝臓に障害を生じる。

6) TBP (Tributyl phosphate)^{12~14)}

リン酸トリブチル (TBP) は無色無臭の粘稠液体である。温水と反応し、腐食性のリン酸、ブタノールを生じる性質を持つ。ある種のプラスチック、ゴム、被膜剤を侵す。可燃性であり、加熱や燃焼による分解からリン酸化物等の有毒なフェウムを生じる。体内には蒸気の吸入により吸収される。20℃で気化したとき、空気は汚染されても有害濃度には達しない、または達しても極めて遅い。主な用途としてプラスチックの可塑剤、その他、ラッカー、接着剤、レザー、印刷インキ、安全ガラス、セロハン、染料、殺虫剤の製造、織物用潤滑剤、雑貨等に使われている。産業用としては、航空機の圧媒液と稀土類の抽出および精製のための溶剤として使用されている。健康への影響は気体として体内に吸入される。短期曝露により眼、皮膚、気道を著しく刺激する。曝露はほとんど皮膚経路を通じて起こる。

7) TCEP

(Tris(2-Ethylhexyl)Phosphate)¹¹⁾

リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP) は無色の液体である。アルコール、エーテル、ベンゼン等の有機溶媒に可溶、脂肪族炭化水素に不溶である。加水分解の半減期は、100日 (pH7, 25℃) である。主な用途はウレタン樹脂用難燃剤 (95%以上)、潤滑油添加剤 (5%以下) に主に使用されている。健康への影響として人における急性影響は報告されていないが、実験動物において痙攣等の中枢神経への影響が見られている。また、人の疫学調査で慢性影響はみられていないが、実験動物の反復投与毒性試験において肝臓、腎臓、精巣、さらには中枢神経への影響が観察されている。

8) DBA (Dibutyl adipate)¹⁵⁾

アジピン酸ジブチルは無色に近い粘稠液体であり、微かな臭気を有する。揮発性を有する液体であり、1987～1992年の日本の生産量は100トン/年未満である。本物質は中性・酸性・アルカリ性溶液中で安定するため、容易に生分解されないと考えられる。主な用途は床用ワックスに含有される。健康への影響は本物質の魚類とミジンコに対して中程度の毒性を持ち、藻類に対して軽微な毒性を持つと考えられる。

9) DBP (Dibutyl phthalate)¹⁶⁾

フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) は特徴的な臭気のある無色～黄色の粘稠液体である。流動、攪拌等により、静電気が発生することがある。燃焼すると分解し、有毒で刺激性のフェーム (無水フタル酸 [ICSC番号 0315]) を生じる。強酸化剤と反応する。製造量は11982t (平成10年度)。主な用途はプラスチックの可塑剤、接着剤、レザー、印刷インキ、安全ガラス、セロハン、染料、殺虫剤の製造、織物用潤滑剤、雑貨に使われる。健康への影響としてエアロゾルの吸入、経口摂取により体内に吸

取される。20℃で気化したとき、空気は汚染されても有害濃度には達しないか、きわめて遅く有害濃度に達する。眼を刺激し、腹痛、吐き気、下痢、嘔吐の原因となる。長期曝露により、肝臓に影響を与え、肝機能障害を生じることがある。動物試験では人の生殖に毒性影響を及ぼす可能性があることが示されている。発癌性については人の内分泌系、生殖器系への影響に関して、本物質曝露との関連が明確にされている報告はない。EPAによる評価でグループD (ヒト発癌性に関して分類できない物質) とされている。

10) C20 (icosane)¹⁷⁾

C20 (n-イコサン) は炭化水素の一種で分子中に炭素を20個含むものである。1つの炭素が結合できる最大の水素をもっているため、飽和している。また、パラフィンとも呼ばれ、一般に化学的に安定で反応性に乏しい。主な用途としては軽油等。その他、油性ペイント、油性ペイントうすめ液、油性ニス、ワックス、防腐剤等に使用されている。健康への影響は経口摂取にて肝臓に障害を生じる。

11) TPP Triphenyl phosphate)^{11, 18)}

リン酸トリフェニルは特徴的な臭気のある無色の結晶性粉末である。主な用途としてはPVC、アクリル樹脂、ポリスチレン、繊維系樹脂の難燃性可塑剤として使用されている。健康への影響は吸入により体内へ吸収される。20℃ではほとんど気化しないが、粉末の場合、噴霧もしくは拡散すると浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。長期曝露にて末梢神経系に影響を与え、機能障害を生じることがある。水生生物に対して毒性が非常に強い。水生環境中で長期にわたる影響を及ぼすことがある。

12) DOA (Dioctyl adipate)¹⁹⁾

アジピン酸ジオクチル (DOA) は無色～黄色の液体であり、微かな臭気を

有する。強酸化剤であり、強酸と反応し、火災の危険をもたらすとされている。2-エチルヘキサノールと 1,6-ヘキサジカルボン酸とにアルカリ加水分解されるという性質を持つ。主な用途は塩化ビニルに対する可塑剤（耐寒、耐光、耐熱性）として用いられる。健康への影響は蒸気として体内に吸入される。眼を刺激し、経口摂取より下痢を引き起こす。短期曝露により中枢神経系に影響を与えることがある。長期曝露により肝臓に影響を与えることがある。また、水環境に対して慢性有害性の可能性があることから、曝露アセスメントとその後の適切なリスクアセスメントが勧告される。

13) DEHP (Diethyl phthalate)²⁰⁾

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は、無色～淡色で、特徴的な臭気があり、常温では粘稠性の液体である。可燃性だが水溶性は低く、ある種のプラスチックを侵すとされている。強アルカリ、強酸で加水分解し、2E1H を発生させる。別称として、一般的にはフタル酸ジオクチル (DOP) とも呼ばれている。主な用途は DOP は可塑化効率に優れ、揮発分が少なく、耐寒性、相溶性、耐候性、加水分解安定性、電気特性、耐老化性、耐移行性に優れており、フィルム、レザー、シート、電線、コンパウンド等幅広く使用されている。健康への影響は工場等における事故的な高濃度の短期曝露で、目、皮膚、気道に刺激を与えることがある。消化管に影響を与えることがある。反復または長期間の接触により皮膚炎を起こすことがある。また、当該物質は動物の種による感受性の差が問題となっている。げっ歯類においては、共通して肝臓及び精巣への影響が認められるが、カニクイザル等の霊長類では影響は認められていない。DEHP のげっ歯類の肝臓への影響として、ラット及びマウスの 2 年間の反復投与における

肝腫瘍の発生が挙げられる。

ガイドラインは、現在の厚生労働省指針値は、 $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6ppb) で、安全性の観点から影響が認められる可能性がある濃度のうち最も低くなる、雄ラットの経口反復投与において精巣に病理組織学的影響を及ぼさない無毒性量を採用し、安全率を加味して設定している。また、器具及び容器包装並びにおもちゃの規格基準にて食品の器具及び容器包装、乳幼児の口に接触させるおもちゃへの使用が禁止されている。

発癌性については IARC は 3 (ヒトに対する発癌性については分類できない物質)、ACGIH は A3 (動物発癌性物質)、NTP は R (合理的にヒト発癌性があることが予想される物質)、EPA では B2 (動物での十分な証拠があり、かつ疫学的研究から、ヒトでの発癌性の不十分な証拠があるか、または証拠がない物質) と分類されている。ヒトの内分泌系、生殖器系への影響に関して、本物質曝露との関連が明確にされている報告はないが、従来知見より生殖・発生毒性による影響がみられることから、有害性評価や曝露評価を踏まえてリスク評価を実施し、適切なリスク管理のあり方について検討すべきとされている。

14) DINP (Diisononyl Phthalate)²¹⁾

ブテンの二量体をオキシ化したイソノニルアルコール (炭素数 9) のフタル酸エステル。このアルコールは従来のノニルアルコールと異なり、分岐度の少ない点の特徴。DINP は汎用可塑剤 DEHP に比較し、可塑化効率、加工性は若干劣るが、耐熱性に優れており DOP と DIDP の混合比 3 対 1 にほぼ匹敵する。また、プラスチック配合では DEHP より粘度安定性に優れている。主な用途は DEHP に比べ耐熱性、耐寒性、耐揮発性に優れており、またプラスチック配合では粘度安定性に優れている。一般用途の他、フィルム、シー

ト、高級レザー、電線用に適している。健康への影響は妊娠中の女性の曝露によって、産まれてくる子供の生殖器官の発達に対する影響や、成人の生殖システムへの影響、口にくわえるおもちゃ等から DINP に曝露した子供への健康影響が懸念されている。

c) 既往研究

・気中 SVOC 濃度

室内の SVOC 汚染については住宅を対象として多くの調査が行われている。室内空気中の SVOC 濃度について、H.Fromme ら²²⁾はアパート 59 軒における測定結果として気中 DBP 濃度の 50 P (パーセンタイル) 値が $1.086 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、95 P 値が $2.453 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、気中 DEHP 濃度の 50 P 値が $0.156 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、95 P 値が $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったと報告している。また、東京の住宅 21 軒²³⁾の冬季における測定では中央値が $0.158 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値が $0.592 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったと報告している。斎藤ら²⁴⁾による住宅 44 軒の測定結果では、気中 DEHP 濃度の中央値が夏季で $0.495 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季で $0.202 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、気中 DINP 濃度の冬季の中央値が $0.0272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったと報告している。これらの既往研究に示される気中 DBP、DEHP 濃度の値は、日本の室内空気中 DBP、DEHP 濃度の指針値として定められている $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回っている。

・ハウスダスト中 SVOC 濃度

表 2 に住宅のハウスダスト中 SVOC 濃度 [$\mu\text{g}/\text{g}$] に関する既往研究²⁵⁾を示す。ハウスダスト中 DEHP 濃度は気中より多量濃縮されていることが分かる。日本の既往研究によるとハウスダスト中 DEHP 濃度が $1600[\mu\text{g}/\text{g}](95\text{P})$ であった。SVOC については経口摂取も無視することができないことから、ダストへの吸着量の測定も重要となり、気中濃度を測定する方法のみでは過小評価

となる危険性がある。そのため、実空間におけるダストへの SVOC 吸着量の測定が国内外で数多く行われている。

d) 指針値の方向性と新たな室内汚染物質の検討

表 3 に厚生労働省 (厚生省) で策定された指針値を示す。これらの指針値は、現状において入手可能な科学的知見に基づき、人がその化学物質の示された濃度以下の曝露を一生涯受けたとしても、健康への有害な影響を受けないであろうとの判断により設定された値である。これらは、今後集積される新たな知見や、それらに基づく国際的な評価作業の進捗に伴い、将来必要があれば変更され得るものである。

既往研究の結果から DBP、DEHP のような SVOC 物質は気中に存在することより、ハウスダストに多量含まれていることが報告されている。表 3 に示したようにフタル酸ジ-n-ブチル (DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) の指針値は各々 220 、 $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ に定められているが、実空間ではこの指針値より非常に低い濃度であると報告されている。

当時シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会から定められたこの 2 つの物質の指針値は動物試験データから得られた耐容一日摂取量 (TDI) を用いて、不確実性係数 (UF) などを考慮し、日本人の平均体重と一日当たりの呼吸量から指針値を定めた。すなわち、この指針値は呼吸による曝露しか考慮されていない。

室内での SVOC 汚染状態は VVOC、VOC 物質とは異なり、リスク評価をする際には多経路曝露について検討する必要がある。DBP、DEHP のような SVOC 物質の曝露経路は経口、呼吸、経皮吸収などが報告されている。特に、幼児は 1 日摂取するハウスダスト量が成人より 10 倍以上であると報告され

ており、床面に接触する機会が多いため、経皮吸収のリスクも高いと考えられる。

今後 DBP、DEHP など、他の SVOC 物質あるいは吸着性質を持つ化学物質は多経路曝露を検討したうえで、指針値を見直す必要があると考えられる。

C. 平成 26 年研究

2014 年 5 月には、有機リン酸エステル類が ISO 規格²⁶⁾ (ISO-16000-31: Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorus compounds –Phosphoric acid ester) となった。しかし、ISO 規格は室内の空気捕集時間は短い、捕集量が少ないため、GC/MS 上検出限界以下となる可能性が高く、また、溶媒抽出方法として Soxhlet 法を使用するため、時間が掛かり、2 段階の濃縮作業が必要である。そのため、ISO 規格を準じる簡便な測定方法を検討する必要があると考えられ、空気中有機リン酸エステル類の濃度測定のため、空気の捕集方法、溶媒抽出と分析方法について検討することとした。

a) 測定対象

測定対象は一般住宅(1 軒)と大学の研究室(1 カ所)における空気中リン酸系エステル類濃度測定を行った。

b) 測定方法

ISO 規格では、一般的に空気捕集は 1 時間であり、空気捕集量は 2.7~2.8m³/h (45L/min~46.7L/min) であると規格されているが、空気捕集量が少ないため、GC/MS の分析上検出限界以下となる可能性が高いと考えられる。そのため、PU foam と Amberlite XAD-2 サンプラは 10.8m³、Tenax TA 管は 60L の空気を捕集することとした。室内空気捕集は 3 種類のサンプラを同時に行った。Tenax TA の 2 時間である。表 4 に各サンプラによる空気捕集量と機器

を示す。

c) 分析方法と対象物質

分析対象物質の回収率を確認するため、PUF と XAD-2 サンプルには内部標準を添加してから溶媒抽出を行った。内部標準としてはフェナントレンを使用した。フェナントレンを選んだ理由として、分析対象リン酸エステル化合物の中間程度の沸点であり、リン酸エステル化合物とは異なるイオンを持つためである。また、ISO に掲載されている内部標準物質が高価であるためである。

1) PUF (ORBO-1000)

- ① PUF カートリッジに内部標準 (フェナントレン) 10 μg/mL を 100 μL 添加。
- ② PUF カートリッジを遠沈管に入れ、アセトン 50mL を加える。
- ③ 30 分間超音波抽出を行う。
- ④ 抽出液をビーカーに移し、N₂ ブローにて濃縮させる。
- ⑤ さらに PUF カートリッジにアセトン 30mL を加え、20 分間超音波抽出を行う。
- ⑥ 抽出液を④のビーカーに加え、N₂ ブローにて濃縮させる。
- ⑦ 抽出液が少なくなったら、10mL 遠沈管に移し、1mL に濃縮する。
- ⑧ 濃縮した液を GC/MS にて分析する。

2) Amberlite XAD-2

- ① XAD-2 のカートリッジに内部標準 (フェナントレン) 10 μg/mL を 100 μL 添加。
- ② XAD-2 カートリッジをアセトン 5mL で溶媒抽出する (固相抽出装置使用)
- ③ 抽出液を N₂ ブローにて 1mL に濃縮
- ④ 濃縮した液を GC/MS にて分析する。

3) Tenax TA

Tenax TA 捕集管は内部標準を添加せず、加熱脱着によって分析を行った。

4) 分析対象物質

分析対象物質は TEP、TBP、TBEP、TEHP、TPP、TCP、TCEP、TCPP を対象とする。表 5 に PUF と XAD-2 の GC/MS の条件を、表 6、表 7 に Tenax TA の加熱脱着条件と GC/MS 条件を示す。

d) 測定結果

・内部標準回収率

表 8 に PUF と XAD-2 サンプルからの内部標準回収率を示す。回収率の算出は GC/MS の tuning STD の平均ピーク面積 ($m/z178$ のピーク面積: 255861) を使用する。今回の試験では内部標準としてフェナントレンを使用した。

室内空気を採集していない PUF (ブランク) と SPE (ブランク: XAD-2) の場合、各々 78%、108% の回収率を示し、良好な回収率が得られたため、この前処理方法で測定を行うことも可能であると考えられた。

・空気中リン系エステル類濃度

表 9～11 に PUF、XAD-2、Tenax TA からのリン系エステル類の気中濃度をします。8 種類のリン系エステルのうち、PUF サンプラから 2 種類の化学物質が測定されている。TPP の場合、住宅のみではなく、大学の研究室の測定結果と同じ結果が測定された。TPP の気中濃度は $0.019 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であった。一方、TBP の場合は大学の研究室のみ測定され、気中濃度が $0.083 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であった。XAD-2、Tenax TA 捕集管は検出限界以下となり、室内気中リン系エステル類の測定が出来なかった。

D. まとめ

平成 25 年の研究から、可塑剤の DBP、DEHP は気中よりハウスダスト中に多量存在していることが報告されている。ハウスダストの曝露は成人より幼児の方が高いため、指針値の見直しや多経路曝露について検討する必要があると考えられる

また、代替物質として使用されている DINP、DIDP、DINCH、DOTP、BBP と TBEP などの使用量が増加し、室内での汚染が懸念されるため、室内汚染物質として測定する必要がある。

平成 26 年研究から、内部標準液の回収率を確認した結果から、PUF と XAD-2 サンプラは精度高く測定されることが考えられた。また、気中濃度の測定結果からは、ISO 基準の空気捕集量より約 4 倍捕集しているが、2 種類以外の化学物質は GC/MS 上で検出限界以下となった。そのため、今後は空気捕集量を増加や原液をより濃縮させて分析する必要があると考えられる。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省 (Ministry of Health, Labour and Welfare)、2003 <http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1.html>, 参照 2012. 5. 12
- 2) 国土交通省 (Ministry of Land, Infrastructure and Transport), (2003). <http://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/sikuhouse.html>, 参照 2012. 5. 12
- 3) 厚生労働省, “シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会, 第 12 回のまとめについて” 報道発表資料, <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002vgk7.html>, 2014. 12. 20
- 4) VDI-Verein Deutscher Ingenieure. Richtlinie 4300, Blatt 8 Messen von Innenraumluftverunreinigungen Probenahme von Hausstaub. Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2004
- 5) 可塑剤工業会, “可塑剤とは? - 可塑剤に出会わない日はありません”
- 6) 協和発酵ケミカルの化学製品, 2012, http://www.kyowachemical.co.jp/products/0A_jcat/, 2014. 1. 10
- 7) 環境省, 化学物質環境調査 <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http1996/html/envinv.html>, 2014. 1. 10
- 8) 環境省, 化学物質の環境リスク評価第 2 巻, pp1-6, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap01/02-3/17.pdf>, 2014. 1. 10
- 9) 日本下水道施設業協会, “消化ガス精製装置 (シロキサン除去装置)” http://www.siset.or.jp/setsubi/f120/120_9_0.htm, 2014. 1. 10
- 10) 環境省, 環境白書, 化学物質の環境調査結果について, <http://www.env.go.jp/policy/hakusyohonbun.php3?kid=154&serial=3007&bflg=1>, 2014. 1. 10
- 11) 国際化学物質安全性カード (ICSC) - 日本語版 -, <http://www.nihs.go.jp/ICSC/>, 2014. 1. 10
- 12) 原子力百科事典, TBP <http://www.rist.or.jp/atomica/>, 2014. 1. 10
- 13) 社団法人日本化学物質安全・情報センター, リン酸トリブチル, 2012, <http://www.jetoc.or.jp/safe/doc/J126-73-8.pdf>, 2014. 1. 10
- 14) 環境省, 化学物質の環境リスク評価第 2 巻, pp, 129-131 <http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap02/02-2/02/50.pdf>, 2014. 1. 10
- 15) 社団法人 日本化学物質安全・情報センター (JETOC), “Screening Information Data Set for High Volume Chemicals”, http://www.jetoc.or.jp/HP_SIDS/htmlfiles/105-99-7.htm, 2014. 1. 10
- 16) 環境省, 環境リスク評価室, 化学物質の環境リスク評価第 1 巻, pp375-386, 平成 14 年 3 月, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/30.pdf>, 2014. 1. 10
- 17) 1ChemFinder, <http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp>, 2014. 1. 10
- 18) 環境省, 化学物質の環境リスク評価第 3 巻, リン酸トリフェニル http://www.env.go.jp/chemi/report/h16-01/pdf/chap02/02_2_57.pdf, 2014. 1. 10
- 19) 環境省, 環境リスク評価室, 化学物質の環境リスク評価第 2 巻, pp16-29, 平成 15 年 3 月, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap01/02-2/02.pdf>, 2014. 1. 10
- 20) 中西準子, 詳細リスク評価書シリーズ 1 フタル酸エステル-DEHP-一、丸

善株式会社、2005

- 21) Kanda Chuodori Bldg. 2F, 2-3-3,
Kaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo
101-0044, Japan
<http://www.j-plus.co.jp/dinp.html>
1, 2014.1.10
- 22) H. Fromme et al., Occurrence of
phthalates and musk fragrances in
indoor air and dust from
apartments and kindergartens in
Berlin (Germany), *Indoor Air*, 14,
188-195, 2004
- 23) 金澤文子, 斎藤育江, 荒木敦子,
竹田誠, 矢口久美子, 岸玲子, 札幌
市一般住宅におけるフタル酸エステ
ルリン酸トリエステルによる室内
汚染 - 実態解明とシックハウス症
候群との関連 *日衛誌* 2008; 63: 357
- 24) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博, 上原眞
一, 加納いつ, 室内空气中化学物質
の実態調査 (可塑剤, 殺虫剤及びビ
スフェノール A 等), *東京健安研セ
年報 Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P
H.*, 54, 253-261, 2003
- 25) Bornehag CG, Lundgren B, Weschler
ChJ, Sigsgaard T, Hägerhed-Engman
L, Sundell J. Phthalates in indoor
dust and their association with
building characteristics. *Environ
Health Perspect.* 2005a, 113,
1399-1404.
- 26) ISO-16000-31、Indoor air -- Part
31: Measurement of flame
retardants and plasticizers based
on organophosphorus compounds
- Phosphoric acid ester、2014、5

表一覧

表1 可塑剤を使った主な製品⁵⁾

生活用品	ガーデンホース、ビニル電線、サッシのシーリング、 自動車のダッシュボード・内装レザー、冷蔵庫のガスケット、 洗濯機、掃除機のフレキシブルホース、食品包装フィルム 等
インテリア	ソファやイスのレザー、テーブルクロス、テーブルカバー、 アコーディオンカーテン、床材、壁紙、天井材 等
ファッション	ベルト、バッグ、カバン、レインコート、ショッピングバッグ 等
履物	ケミカルシューズ、サンダル、スリッパ、ぞうり 等
レジャー	浮き輪、ビーチボール、人形・おもちゃ 等
その他	飲食店の料理サンプル 等

表 2 住宅のハウスダスト中 SVOC 濃度[$\mu\text{g/g}$]に関する既往研究²⁵⁾

Study	Country	No.	Substance	50th ^a	95th ^a
Pohner et al.1997	Germany	272	DEHP	450	2000
Oie et al.1997	Norway	38	DEHP	640	-
Butte et al.2001	Germany	286	DEHP	740	2600
Becker et al.2002	Germany	199	DEHP	420	1190
Clausen et al.2003	Denmark	23	DEHP	860	2590
Rudel et al.2003	USA	120	DEHP	340	850 ^b
Kersten et al.2003	Germany	65	DEHP	600	1600
		62	DINP	72	540
Fromme et al.2004	Germany	30	DBP	55.6 ^c	-
			DEHP	755	1540
Becker et al.2004	Germany	252	DEHP	510	1840
Bornehag et al.2004	Sweden	346	DEHP	770	4070
			DINP	639 ^c	1930
Kolarik et al.2008	Bulgaria	184	DEHP	990	7980
Kanazawa et al.2008	Japan	41	DBP	19.8	-
Takagi et al.2008	Japan	8	DEHP	334 ^d	737 ^e
Jinno et al.2010	Japan	24	DBP	14	100
			DEHP	860	-
Kim et al.2010	Japan	7	DEHP	490 ^d	1600 ^e
	Korea	6	DEHP	1200 ^d	4000 ^e

^a50 th and 95 th percentiles. ^b90 th percentile.

^cMean concentration. ^dMinimum value. ^eMaximum value.

表3 厚生労働省（厚生省）で策定された指針値

揮発性有機化合物	毒性指標	室内濃度指針値*
ホルムアルデヒド	ヒト曝露における鼻咽頭粘膜への刺激	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm)
トルエン	ヒト曝露における神経行動機能及び生殖発生への影響	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)
キシレン	妊娠ラット曝露における出生児の中樞神経系発達への影響	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm)
パラジクロロベンゼン	ビーグル犬曝露における肝臓及び腎臓等への影響	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)
エチルベンゼン	マウス及びラット曝露における肝臓及び腎臓への影響	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88 ppm)
スチレン	ラット曝露における脳や肝臓への影響	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 ppm)
クロルピリホス	母ラット曝露における新生児の神経発達への影響及び新生児脳への形態学的影響	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)
フタル酸ジ-n-ブチル	母ラット曝露における新生児の生殖器の構造異常等の影響	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm)
テトラデカン	C ₈ -C ₁₆ 混合物のラット経口曝露における肝臓への影響	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ラット経口曝露における精巣への病理組織学的影響	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6 ppb)
ダイアジノン	ラット吸入曝露における血漿及び赤血球コリンエステラーゼ活性への影響	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppb)
アセトアルデヒド	ラットの経気道曝露における鼻腔嗅覚上皮への影響	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm)
フェノブカルブ	ラットの経口曝露におけるコリンエステラーゼ活性等への影響	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0038 ppm)
総揮発性有機化合物量 (TVOC)	国内の室内 VOC 実態調査の結果から、合理的に達成可能な限り低い範囲で決定	暫定目標値 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表 4 各サンプラによる空気捕集と機器

捕集管	PU foam	Amberlite XAD-2	Tenax TA
サンプラの詳細	ORBO-1000 (SIGMA-ALDRICH)	シリンジ型 XAD-2 (SIGMA-ALDRICH)	Tenax TA を 180mg 充填した内径 3mm、長さ 155mm のガラス管
空気捕集量	2.5L/min(72 時間)、総捕集量 10.8m ³		500ml/min(2 時間)、 総捕集量 60L
使用ポンプ	柴田ミニポンプ MP-Σシリーズ (500)		柴田ミニポンプ MP-Σシリーズ (300)

表 5 PUF と XAD-2 の GC/MS 条件

使用機器	GC/MS-QP2010Puls
カラム	Inert Cap 1MS 30m*0.25mm*0.25 μ mdf
温度	50°C (2min) →10°C/min→320°C (15min)
測定モード	SIM and SCAN
スプリット比	Splitless
検出器温度	230°C
SCAN パラメータ	マスレンジ (Low) 29 マスレンジ (High) 550

表 6 Tenax TA 管の加熱脱着条件

使用機器	GERSTEL TDS A
加熱温度と時間	280°C、10 分
トラップ温度	-60°C
注入温度	325°C、5 分

表 7 Tenax TA 管の GC/MS 条件

使用機器	Agilent 6890N / 5973 inert
カラム	Inert Cap 1MS 30m*0.25mm*0.25 μ mdf
温度	50°C (2min) →10°C/min→320°C (5min)
測定モード	SCAN
スプリット比	Splitless
検出器温度	230°C
SCAN パラメータ	マスレンジ (Low) 30 マスレンジ (High) 550

表 8 内部標準回収率

種類	サンプル名	内部標準(フェナントレン) m/z178 のピーク面積	回収率(%) STD の平均を使用
PUF (ORBO-1000)	PUF (ブランク)	200680	78.4
	K-PUF	566688	221.4
	S-PUF	499178	195.1
XAD-2	SPE (ブランク)	276752	108.1
	K-SPE	393900	153.9
	S-SPE	357537	139.7

表 9 PUF からのリン系エステル類の気中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

化合物名	略称	K-PUF	S-PUF
トリエチルホスフェート	TEP	<0.2	<0.2
トリブチルホスフェート	TBP	<0.2	0.083
トリス(2-クロロエチル)ホスフェート	TCEP	<0.2	<0.2
トリス(1-クロロ-2-プロピル)ホスフェート	TCPP	<0.2	<0.2
トリフェニルホスフェート	TPP	0.019	0.019
トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート	TBEP	<2.0	<2.0
トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	TEHP	<0.5	<0.5
トリクレシルホスフェート	TCP	<1.0	<1.0

表 10 XAD-2 からリン系エステル類の気中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

化合物名	略称	K-SPE	S-SPE
トリエチルホスフェート	TEP	<0.2	<0.2
トリブチルホスフェート	TBP	<0.2	<0.2
トリス(2-クロロエチル)ホスフェート	TCEP	<0.2	<0.2
トリス(1-クロロ-2-プロピル)ホスフェート	TCPP	<0.2	<0.2
トリフェニルホスフェート	TPP	<0.2	<0.2
トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート	TBEP	<2.0	<2.0
トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	TEHP	<0.5	<0.5
トリクレシルホスフェート	TCP	<1.0	<1.0