

厚生労働行政推進調査事業費補助金 (化学物質リスク研究事業)
分担研究報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中揮発性有機化合物試験法の妥当性評価

研究分担者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨: 室内空气中の総揮発性有機化合物には暫定目標値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が定められており、室内空気質を総体的に評価するための指標として利用されている。本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、間欠サンプリング法による室内空気の採取について検討を行った。

室内濃度指針値にかかる測定方法の規定では、居住住宅においては、日常生活を営みながら 24 時間にわたって室内空気を採取する必要がある。しかし、TVOC を測定する場合、Safe Sampling Volume による制約のため、極めて低い流速 ($2 \text{ mL}/\text{min}$) で空気を吸引する必要があり、結果としてサンプリングに使用できるポンプが限定されることになる。本研究では、まず機器メーカーと共同で時間プログラムを設定できるポンプを開発した。ついで、その新型ポンプを用いて間欠サンプリング法を考案し、従来法 (国立医薬品食品衛生研究所標準法) との比較を行った。10 軒の居室を調査した結果では、間欠サンプリング法の方が若干 (20 ないし 25%程度) 高い TVOC 値が得られたものの、両者は良好な相関を示し、間欠サンプリング法が低流速サンプリング法の代替となり得ることを実証することができた。さらに、また、2 年間にわたる本分担研究の成果を基に TVOC 試験法の原案を作成した。同原案については、直近のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において試験法として提案する予定である。

研究協力者: 香川 聡子 (横浜薬科大学)、大河原 晋 (横浜薬科大学)、磯部 隆史 (横浜薬科大学)、埴岡 伸光 (横浜薬科大学)、酒井 信夫 (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)、遠山 友紀 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、榎本 孝紀 (柴田科学株式会社)、秋月 真梨子 (名城大学薬学部)、青木 明 (名城大学薬学部)、岡本 誉士典 (名城大学薬学部)、植田 康次 (名城大学薬学部)

A. 目的

現在、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 (以下 シックハウス検討会) において、室内濃度指針値の

見直し作業が進められている。現行の室内濃度指針値が策定されてから既に 10 年以上が経過し、その間、指針値策定物質の代替として使用される化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されてきたものの、その実態が十分に把握されているとは言い難い状況である。このような背景から、研究分担者らは、地方衛生研究所の協力を得て 2011 年度より全国規模の調査を実施し、代替溶剤等による室内空気汚染の実態を明らかとしてきた。この実態調査を進める際に、室内空气中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOC) や準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound, SVOC) の「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況が、室内濃度指針値の策定を進め

ていく上で障害となるおそれが顕在化した。特に、暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が設けられている総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) については、室内空気の採取方法が特定されておらず、また、研究室間での変動等についても十分に検証がなされていないことから、採取方法や測定機器の差異等に起因する誤差が許容できる範囲を逸脱しているおそれもある。そこで、本研究では、妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、低流速サンプリング法 (国立医薬品食品衛生研究所 (NIHS) 標準法) に代わる試料採取方法として間欠サンプリング法の適用可能性について検討を行うとともに、TVOC 試験法の原案を作成した。

B. 実験方法

B-1. 間欠サンプリング用ポンプの開発

市販の空気サンプリング用ポンプ柴田科学製 MiniPump MP-Σ10 に、一定の間隔でポンプを一定時間作動できる間欠サンプリング機能を追加した (図 1)。

B-2. 室内空気のサンプリング

2016 年 9 月 ~ 10 月に、愛知県内の 10 軒で調査を実施した。

NIHS 標準法: GL サイエンス製空気サンプリング用ポンプ SP208-20Dual に不活性処理ステンレス製の SafeLok Tenax TA 吸着管 (Markes 社) を接続し、 $2 \text{ mL}/\text{min}$ の流速で 24 時間、室内空気を吸引した。

間欠サンプリング法: MiniPump MP-Σ10 に不活性処理ステンレス製 SafeLok Tenax TA 吸着管を接続し、 $10 \text{ mL}/\text{min}$ の流速で 6 分間吸引したのちに 24 分間ポンプを停止し、このサイクルを 48 回繰り返して約 2.9 L の室内空気を採取した。実際のサンプリング量として、マスフローセンサーによる積分値を用いた。

B-3. 加熱脱離-GC/MS による TVOC の測定 加熱脱離-GC/MS による揮発性有機化合

物の測定には TD-20 及び GCMS- QP2010 Ultra (島津製作所) を使用した。主要な測定条件を以下に記した。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。

[加熱脱離]

Desorption: 300°C , 10 min, $50 \text{ mL He}/\text{min}$
Cold Trap: -20°C

Trap Desorption: 280°C , 5min

Line and Valve Temp: 250°C

[GC]

Column: Rtx-1 ($0.32 \text{ mm i.d.} \times 60 \text{ m}$, $1 \mu\text{m}$)

Carrier Gas: He, $40 \text{ cm}/\text{sec}$

Split Ratio: 1:20

Oven Temp: 40°C - ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) - 280°C (4 min)

[MS]

Interface Temp.: 250°C

Ion Source Temp.: 200°C

Scan Range: m/z 35-450

Scan Rate: 10Hz

C. 結果と考察

C-1. 間欠サンプリング法の開発

愛知県内の 10 軒の居室において NIHS 標準法 (NIHS Standard Method) および間欠サンプリング (Intermittent Sampling) 法で採取した室内空気試料の TVOC 測定結果を散布図として図 2 に示した。それぞれの方法で採取した室内空気試料の TVOC 値は平均で $285.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $356.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、間欠サンプリング法の方が 25% 程度高い値となった。

次に、NIHS 標準法と間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC 値について相関関係を検討した。その結果、図 3 に示したように両者の間には有意な相関が認められ ($p < 0.001$)、相関係数は $r = 0.9698$ であった。また、回帰直線の傾きは 1.175、 y 切

片は 21.41 であり、間欠サンプリング法で採取した方が NIHS 標準法で採取したものよりも 20%程度高い値を示すことが明らかとなった。この傾向は、上述した平均値により比較したものと概ね一致していた。

(独) 製品評価技術基盤機構が作成した「GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」において分類されているように、家庭用品からの化学物質の放散には、主に瞬間蒸発/単調減少および定常放散の 2 つの様式が知られている。前者は、スプレー製品のように、製品の使用時に化学物質が瞬時に放出されたのちに、換気によって室内濃度が減衰するもの、後者は、家具等からの揮発性有機化合物の放散にみられるように、一定の速度で化学物質が放散し、空気中の濃度が定常状態に達するものである。定常放散型の家庭用品が主要な放散源で、かつ濃度が定常状態に到達するような室内環境では、NIHS 標準法および間欠サンプリング法のいずれの方法で室内空気採取した場合も、同等の TVOC 値が得られることが期待される。一方、瞬時蒸散型の製品が主たる放散源となる場合には、NIHS 標準法では時間加重平均値が期待されるのに対し、間欠サンプリング法では実際にポンプが作動した時刻と居住者が製品を使用した時刻に依存して、観察される TVOC 値が変動する可能性がある。その一例を以下に説明する。図 4 の Simulated Data 1 に示したように、0.5 回/時で換気された部屋で製品使用直後にポンプが作動した場合、緑色に塗りつぶした採取時間帯の平均濃度 (初期濃度を 1 とする) は 0.77 となるのに対し、1 時間にわたって低速で連続サンプリングした場合の平均濃度は 0.79 であり、間欠サンプリング法による測定値の方が 3 ないし 4%程度低い TVOC 値を与える可能性がある。これに対して、図 3 の Simulated Data 2 に示したように、ポンプの作動停止直後に製品を使用し、60 分間で 1 回みのサンプリングとなった場合には、30 分から 36 分の緑色に塗りつぶした採取時間帯の平均濃度は 0.81 であり、NIHS

標準法で 60 分まで連続してサンプリングした場合の平均濃度 0.73 と比較して 10%程度高い値となることが予想される。今回の調査では、サンプリング方法の違いによって 20 ないし 25%の差異を生じるという結果が得られたことから、製品からの化学物質の放散様式以外の要因が影響を及ぼす可能性も否定できない

TVOC 試験法に間欠サンプリング法を採り入れることによって、可搬性の高い多種多様なポンプの使用が可能となるなど多くの利点があることから、NIHS 標準法と間欠サンプリング法を併記する形で試験法を作成することが望ましいといえる。

C-2. TVOC 試験法の原案作成

平成 27 年度分担研究報告書に記したように、居住住宅においては日常生活を営みながら 24 時間にわたって室内空気採取する必要があることに起因して、低流速サンプリング時の拡散による汚染や使用できるポンプが限定されることなど、克服すべき課題が生じていた。著者らは、昨年度、汎用的な拡散による汚染防止方法を考案し、今年度は低流速サンプリング法の代替案となる間欠サンプリング法を開発した。これらの成果を採り入れて、TVOC 試験法の原案を作成した。尚、同原案については、第 21 回シックハウス(室内空気汚染) 問題に関する検討会において、本研究の成果として発表する予定である。

D. まとめ

室内空気中の総揮発性有機化合物には暫定目標値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が定められており、室内空気質を総合的に評価するための指標として利用されている。本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、間欠サンプリング法による室内空気の採取について検討を行った。

室内濃度指針値にかかる測定方法の規定では、居住住宅においては、日常生活を営みながら 24 時間にわたって室内空気採取する必要がある。しかし、TVOC を測定する場

合、Safe Sampling Volume による制約のため、極めて低い流速 (2 mL/min) で空気を吸引する必要があり、結果としてサンプリングに使用できるポンプが限定されることになる。本研究では、まず機器メーカーと共同で時間プログラムを設定できるポンプを開発した。ついで、その新型ポンプを用いて間欠サンプリング法を考案し、従来法 (国立医薬品食品衛生研究所標準法) との比較を行った。10 軒の居室を調査した結果では、間欠サンプリング法の方が若干 (20 ないし 25%程度) 高い TVOC 値が得られたものの、両者は良好な相関を示し、間欠サンプリング法が低流速サンプリング法の代替となり得ることを実証することができた。

また、2 年間にわたる本分担研究の成果を基に TVOC 試験法の原案を作成した。同原案については、直近のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において試験法として提案する予定である。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

- 1) 神野透人：日本の室内空気質の現状 . YAKUGAKU ZASSHI 136: 791-793, 2016

学会発表

- 1) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 3–8 July, 2016.
- 2) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes,

glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology Conference, Rome, Italy, 1-4 September 2016.

- 3) 秋月真梨, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡 伸光, 五十嵐良明, 香川 (田中) 聡子, 酒井 信夫, 神野透人：間欠サンプリング法による室内空气中総揮発性有機化合物測定法の開発 . 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 4) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純：衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規) . 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)



図1 間欠サンプリングポンプの外観

NIHS標準法と間欠サンプリング法による
TVOC測定結果

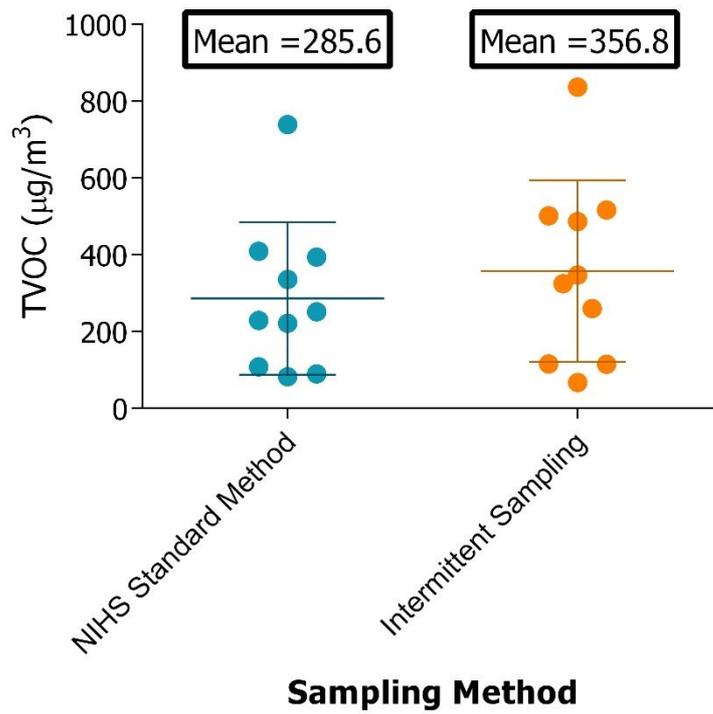


図 2 NIHS 標準法および間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC

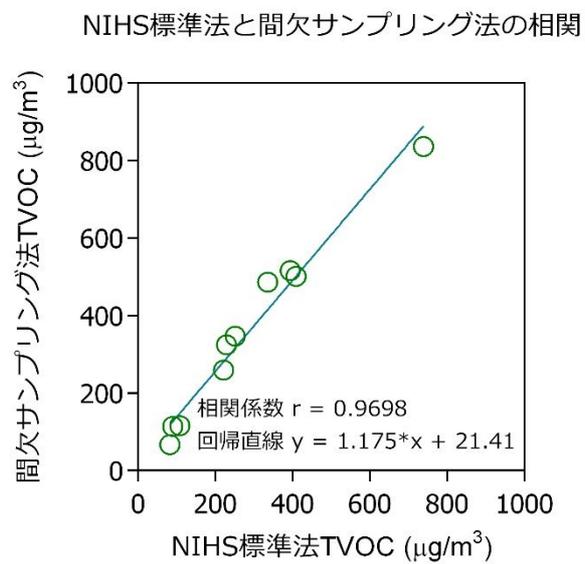


図3 NIHS標準法および間欠サンプリング法によるTVOC測定値の相関

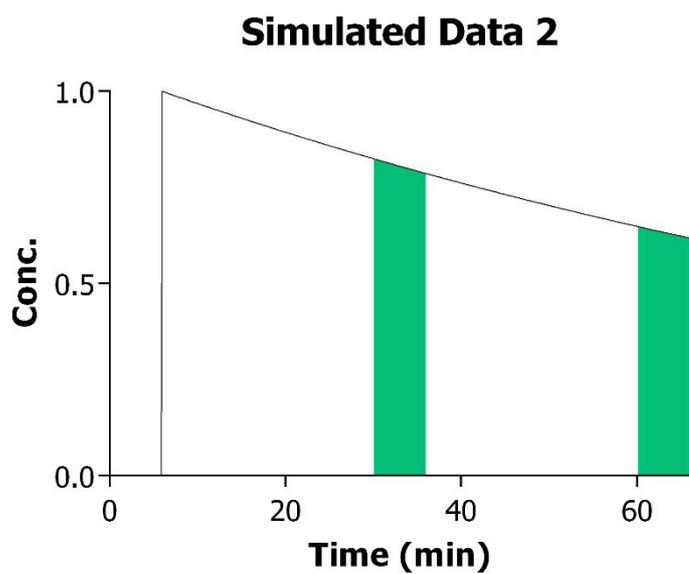
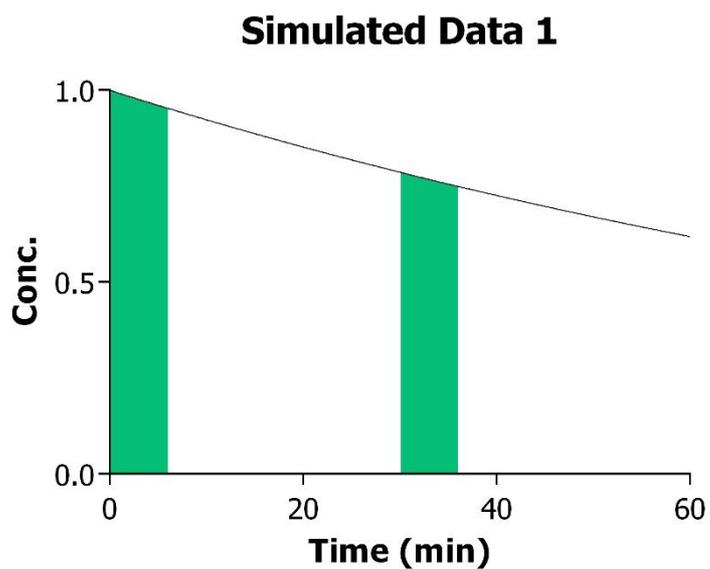


図4 瞬間蒸発/単調減少モデル (換気回数 0.5 回/h) による濃度減衰のシミュレーション
(間欠サンプリングの採取時間帯の一例を緑色の Bar で示した)