

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
シックハウス症候群の診断基準の検証に関する研究 分担研究報告書

拡散サンプラーを用いた室内環境の実態調査

研究分担者 榎田 尚樹 国立保健医療科学院

研究協力者 内山 茂久 国立保健医療科学院

研究要旨

目的：厚生労働省においては、平成 9 年にホルムアルデヒドの室内濃度指針値を設定したのをはじめ、平成 14 年 1 月まで「シックハウス(室内 空気汚染)問題に関する検討会」を開催し、13 の物質について指針値を設定している。平成 24 年より検討会を再開し新たな知見に基づいて、指針値の改訂及び新しい対象物質の検討が進められてきている。

我々は各種の拡散サンプラーを開発し、過去に全国の一般住宅の実態調査を実施した。そこで、本研究では、上記実態調査における濃度分布について改めて評価した。

方法：空気環境中化学物質濃度の夏季および冬季における実態を 4 種の拡散サンプラーを用いて調査した結果について濃度分布を評価した。

結果：室内化学物質濃度として高値を示したのは、これまでに報告されているように、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、トルエン、リモネンなどであった。さらにこれまでほとんど評価されてこなかった、酢酸、蟻酸などの酸性ガスの濃度が高いことが確認された。濃度分布から、生活様式に左右されると考えられる、パラジクロロベンゼン、 α -ピネンなどにおいて一部の家屋で極端に高値を示す例が確認された。

まとめ：指針値の設置等により室内空気質は改善傾向にあるが新たな化学物質の課題や、従来あまり検討されてこなかった化学物質において、使用化学物質の変化、生活様式の変化等により、一定の比率で高濃度曝露があり、今後の継続したモニタリング評価が必要である。

A. 研究目的

厚生労働省においては、平成 9 年にホルムアルデヒドの室内濃度指針値を設定したのをはじめ、平成 14 年 1 月までのべ 9 回の「シックハウス(室内 空気汚染)問題に関する検討会」を開催し、13 の物質について指針値を設定している（表 1）。

その後、

- 1 平成 14 年 1 月に指針値が検討されて以降、約 15 年経過したこと、
 - 2 指針値を定めた化学物質以外の代替物質による問題等が新たに指摘されていること、
 - 3 シックハウス問題を検討する際に、新たな概念として、VOC の他、SVOC の概念がでてきたこと、
 - 4 細菌由来の VOC 類等が検出され、これらも要因となっているなど新たな視点での指摘もあること、
 - 5 WHO の空気質基準の改廃の動向と整合を図る必要があること、
- 以上から、各種の最新の知見に基づき、室内濃度

指針値の設定等、今後の対策の検討を行うために平成 24 年秋から検討会が再開され、指針値の改訂及び新しい対象物質の検討が進められてきている。見直し案として表 2 の対象物質に関して検討が進められてきているところである。

我々は住宅様式の変遷もある中で、室内空気質の実態がどのような状況であるのかについて、平成 23～25 年度厚生労働科学研究費「シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と改善対策に関する研究」により、拡散サンプラーを用いて全国 602 戸の一般住宅について実態調査を行った。本研究では、これらの成果を再検討し、室内環境中の化学物質濃度の実態について厚生労働省による室内濃度指針値等と比較検討した。

B. 研究方法

B. 1. 調査期間および調査対象施設

平成 23～25 年度厚生労働科学研究費「シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環

境の実態調査と改善対策に関する研究」により、拡散サンプラーを用いて同一家屋の夏季および冬季に全国 602 戸の一般住宅について実態調査を行った。

測定箇所に 4 種類の拡散サンプラー (DSD-BPE/DNPH^{1,2)}, DSD-TEA, DSD-NH₃³⁾, VOC-SD) を設置して 24 時間の測定を行い、計 55 物質の空気環境中化学物質濃度の測定を行った。分析は文献¹⁻⁴⁾に従って行った。

上記の結果について、代表的な物質について夏季および冬季の濃度分布を正規確率紙にプロット

表 1 現行の室内濃度指針値

揮発性有機化合物	室内濃度指針値	根拠となった毒性指標	設定日
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ヒト吸入暴露における鼻咽頭粘膜への刺激	1997.6.13
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ヒト吸入暴露における神経行動機能及び生殖発生への影響	2000.6.26
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	妊娠ラット吸入暴露における出生児の中枢神経系発達への影響	2000.6.26
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ビーグル犬経口暴露における肝臓及び腎臓等への影響	2000.6.26
エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	マウス及びラット吸入暴露における肝臓及び腎臓への影響	2000.12.15
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ラット吸入暴露における脳や肝臓への影響	2000.12.15
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	母ラット経口暴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	2000.12.15
小児の場合	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	母ラット経口暴露における新生児の生殖器の構造異常等の影響	2000.12.15
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	C8-C16混合物のラット経口暴露における肝臓への影響	2001.7.5
ダイアジノン	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ラット吸入暴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	2001.7.5
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ラットの経口暴露におけるコリンエステラーゼ活性などへの影響	2002.1.22
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	ラットの経気道暴露における鼻腔嗅覚上皮への影響	2002.1.22

し検討した。

表 2 室内濃度指針値の改正と新設案

化学物質	室内濃度指針値 (現行)	新指針値
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
エチルベンゼン	3,800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
DBP (フタル酸ジ-n-ブチル)	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
DEHP (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
2-エチル-1-ヘキサノール		130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
テキサノール		240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TXIB (2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート)		100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

B. 2. 調査方法

表 3. 全国 602 家屋の夏季及び冬季における屋内外のガス状化学物質濃度. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compound	Winter (n=602)						Summer (n=602)					
	Indoor air			Outdoor air			Indoor air			Outdoor air		
	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.
formaldehyde	13	11	58	1.7	1.5	8.5	34	27	220	4.3	3.8	20
acetaldehyde	21	15	230	2.3	2.2	14	19	13	210	3.4	3.1	11
propanal	4.1	2.5	62	0.5	0.4	6.1	7.4	5.3	37	1.2	1.3	3.8
valeraldehyde	0.8	0.6	11	0.4	0.4	4.1	1.9	1.3	35	0.3	0.0	3.3
<i>i</i> -valeraldehyde	0.5	0.0	9.3	0.3	0.0	3.8	0.1	0.0	4.6	0.0	0.0	1.5
hexanal	3.2	2.4	23	0.5	0.1	4.6	7.0	4.2	110	0.4	0.0	7.8
heptanal	0.8	0.8	9.3	0.6	0.8	5.4	0.7	0.0	7.6	0.1	0.0	2.9
octanal	1.0	1.0	7.5	0.7	0.9	9.2	1.6	1.3	13	0.3	0.0	8.0
nonanal	4.3	3.1	33	1.5	1.4	14	12	11	37	5.5	5.5	14
decanal	1.4	1.3	32	1.1	1.3	6.9	3.7	3.5	15	1.0	0.0	8.8
crotonal	0.8	0.5	8.5	0.3	0.3	1.2	0.9	0.8	4.8	0.2	0.0	1.4
crotonaldehyde	0.5	0.4	18	0.3	0.4	2.2	0.2	0.0	18	0.1	0.0	1.6
2-nonenal	0.6	0.1	5.2	0.5	0.0	7.8	0.3	0.0	3.4	0.1	0.0	3.0
benzaldehyde	0.8	0.7	25	0.4	0.1	6.9	1.3	0.9	16	0.1	0.0	2.6
<i>o</i> -tolualdehyde	0.8	0.0	61	0.4	0.0	4.8	0.2	0.0	13	0.1	0.0	2.6
<i>m+p</i> -tolualdehyde	1.0	0.8	120	0.6	0.6	6.9	1.9	1.6	15	1.0	1.0	8.0
2,5-DMBA	0.9	0.9	11	0.9	0.9	7.0	2.6	2.2	19	2.6	2.2	17
acetone	27	14	2500	4.7	4.3	34	22	14	490	4.9	4.2	30
2-butanone	1.3	0.9	23	0.7	0.6	9.0	1.7	1.2	99	0.6	0.6	4.1
hexane	2.8	1.6	160	1.7	0.9	97	3.5	1.6	240	1.5	1.0	72
heptane	3.9	1.1	250	0.1	0.0	9.5	2.0	0.0	68	0.1	0.0	9.3
2,4-dimethylpentane	0.1	0.0	2.9	0.1	0.0	38	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	2.1
octane	2.8	0.6	110	0.1	0.0	8.1	2.0	0.0	110	0.1	0.0	13
nonane	11	1.2	460	0.9	0.4	42	6.6	0.0	540	0.4	0.0	110
decane	13	2.9	420	2.5	1.4	85	7.8	1.5	320	2.2	0.0	170
undecane	19	5.0	580	5.3	2.2	160	18	8.2	310	2.3	0.0	230
benzene	2.3	1.7	19	1.6	1.3	6.3	1.3	1.0	14	1.0	0.8	10
toluene	9.6	6.8	370	5.5	3.2	150	12	6.4	330	7.0	3.9	94
ethylbenzene	5.3	2.2	710	1.6	1.2	23	4.4	2.3	240	1.5	1.4	13
<i>o</i> -xylene	3.4	1.5	120	1.0	0.8	11	2.6	1.4	77	0.5	0.0	20
<i>m,p</i> -xylene	8.2	3.7	430	2.5	2.3	21	5.8	2.9	180	1.8	1.5	45
1,2,3-trimethylbenzene	1.7	0.5	46	0.4	0.2	8.1	0.9	0.0	31	0.1	0.0	19
1,2,4-trimethylbenzene	6.4	2.0	190	1.6	1.1	29	4.0	1.5	150	0.6	0.0	72
1,3,5-trimethylbenzene	1.9	0.7	49	0.5	0.4	11	1.2	0.0	45	0.2	0.0	20
trichloromethane	0.7	0.4	16	0.2	0.0	6.7	0.7	0.0	16	0.1	0.0	1.5
carbon tetrachloride	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	1.1	0.1	0.0	1.7	0.1	0.0	1.1
dibromochloromethane	0.1	0.0	12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.7	0.0	0.0	1.2
1,2-dichloroethane	0.0	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	11	0.0	0.0	0.6
1,1,1-trichloroethane	0.1	0.0	26	0.0	0.0	2.0	0.2	0.0	40	0.0	0.0	0.5
1,2-dichloropropane	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	0.0	0.0
trichloroethylene	0.1	0.0	2.5	0.0	0.0	3.3	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.9
tetrachloroethylene	0.4	0.0	45	0.0	0.0	3.3	0.2	0.0	18	0.0	0.0	3.9
<i>p</i> -dichlorobenzene	31	1.4	2100	0.5	0.0	38	120	4.3	13000	3.7	1.1	200
ethyl acetate	5.4	1.2	780	0.5	0.0	29	8.5	0.0	650	0.2	0.0	23
butyl acetate	3.8	1.4	220	0.3	0.0	9.7	6.2	0.0	410	0.2	0.0	16
α -pinene	5.6	1.3	180	0.2	0.0	46	30	3.7	1900	1.2	0.8	17
<i>d</i> -limonene	24	13	440	0.6	0.0	31	17	7.3	260	0.5	0.0	54
ozone	1.7	1.1	27	34	32	160	10	7.2	62	34	33	88
formic acid	54	21	440	13	9.9	92	28	24	240	15	14	51
acetic acid	93	84	330	38	33	150	130	97	840	39	37	100
hydrogen chloride	2.7	0.9	150	2.9	1.0	54	1.9	1.3	150	1.6	1.3	18
nitrogen dioxide	220	56	2000	28	20	380	13	9.7	99	11	9.2	83
sulfur dioxide	2.2	0.7	480	2.4	1.4	42	0.6	0.5	7.2	1.2	0.7	13
ammonia	16	12	350	5.0	3.8	18	37	28	1000	9.9	8.8	36
temperature ($^{\circ}\text{C}$)	17	18	27	4.7	4.9	21	28	28	35	26	27	31
humidity (%)	48	48	81	59	60	93	63	63	86	74	74	94

C. 研究結果と考察

C. 1. 全国調査結果

平成 23～25 年度厚生労働科学研究費「シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と改善対策に関する研究」により、我々が、拡散サンプラーを用いた空気質のモニタリングを全国で実施し、全国 602 戸の住宅における屋内外の各種化学物質濃度を算術平均値、中央値、最大値を算出評価した結果を再掲した（表 3）。なお、測定は夏季と冬季に同一住宅で行い、測定時間はすべて 24 時間である。

オゾンを除くほとんどの化学物質で室内の濃度が、屋外の濃度より高く、室内に発生源があることが確認された。室内化学物質濃度として高値を示したのは、これまでに報告されているように、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、トルエン、リモネンなどであった。さらにこれまでほとんど評価されてこなかった、酢酸、蟻酸などの酸性ガスの濃度が高いことが確認された。濃度分布から、生活様式に左右されると考えられる、パラジクロロベンゼン、 α -ピネンなどにおいて一部の家屋で極端に高値を示す例が確認された。代表的な化学物質について、夏季及び冬季の室内空気質濃度の累積度数分布のプロットを図 1 に示す。

多くの物質で 1～5% 程度において高い濃度を示す分布が観察され、発生源として建材や什器の存在だけでなく、生活様式による相違も示唆された。

新指針値案では、エチルベンゼンに関しては、現行の指針値は、2000 年 12 月の評価で、マウス及びラットの 13 週間の吸入暴露試験における肝臓及び腎臓への影響を根拠に $3,800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88 ppm) が選定されているが、米国 ATSDR (2010) の評価では、ラットの慢性 (2 年間) 吸入試験の LOEL (前立腺炎の増加、腎障害の増加など) : 75 ppm ($326 \text{mg}/\text{m}^3$ に相当) を根拠に、ヒト等価濃度に換算した 17.45 ppm に UF:300 を適用して 0.06 ppm (約 $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が提案され、これらを参考に検討がされてきている。

またキシレンの現行の指針値は、2000 年 6 月の評価で、妊娠ラット吸入暴露における出生仔の中樞神経系発達への影響を根拠に $870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm) が設定されているが、米国 ATSDR (2007) の評

価では、ヒトの慢性影響 (不安、健忘、集中力の低下等) の LOEL: 14 ppm を根拠に、UF: 300 (個体差: 10 と LOEL の使用: 10 に加えて、慢性の神経毒性影響に関する知見の不足 UF: 3 を追加) を適用し、0.05 ppm (約 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当) が提案されている。

これらの改正案に基づくと、上記調査における新指針値超過割合は、エチルベンゼンにおいて冬季 0.8%、夏季 0.7% であった。キシレンにおいては冬季 0.5%、夏季 0.3% であった。

そのほか指針値を超過した割合としては、ホルムアルデヒドが夏季に 0.7%、アセトアルデヒドが夏季 4.1%、冬季 6.7%、パラジクロロベンゼンが夏季 6.8%、冬季 2.3%、室内の燃焼器具に由来すると思われる二酸化窒素が冬季 36.1% などであった。

室内環境におけるガス状有害物質は、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒド等のカルボニル化合物、ベンゼンやトルエン等の揮発性有機化合物 (VOC)、二酸化窒素や二酸化硫黄等の酸性ガス、アンモニアやトリメチルアミン等の塩基性ガスに大別することができる。これまで、室内空気中のカルボニル化合物や VOC 濃度に関しては多くの報告があるが、酸性ガス、塩基性ガス、オゾンに関してはほとんど無い。しかし、これらの物質の中には、刺激性物質、悪臭物質、喘息を引き起こす物質など直接人体に影響を及ぼす物質ばかりでなく、人体には直接害を及ぼさないが、化学反応により有害物質に変化する物質も室内環境には存在する。例えば、リモネンとオゾンが反応してホルムアルデヒドを生成するという報告もある。また、二酸化窒素が VOC と反応してニトロ化合物を生成することも懸念される。したがって、シックハウス等の室内空気質調査では、幅広く化学物質を測定することが望ましい。

最大濃度を示した化学物質としては、パラジクロロベンゼンがあった。パラジクロロベンゼンの発生源は、防虫防臭剤であるが、未だに、わずかではあるがパラジクロロベンゼンを使用した防虫防臭剤の使用住宅の存在がうかがわれ、使用している住宅と全く使用していない住宅が存在したため、非常に幅広い濃度分布を示した。

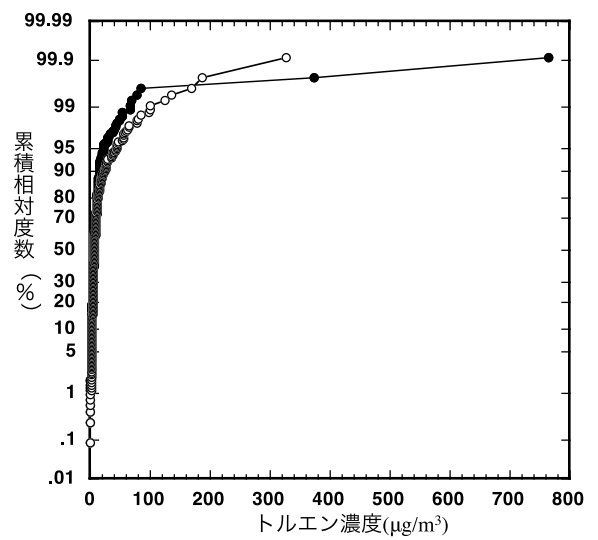
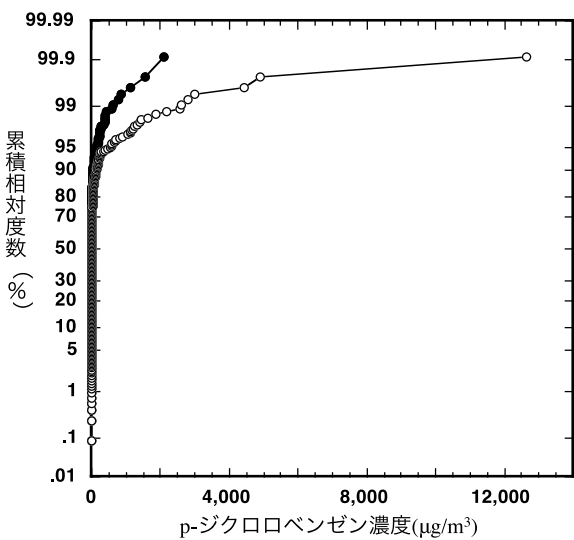
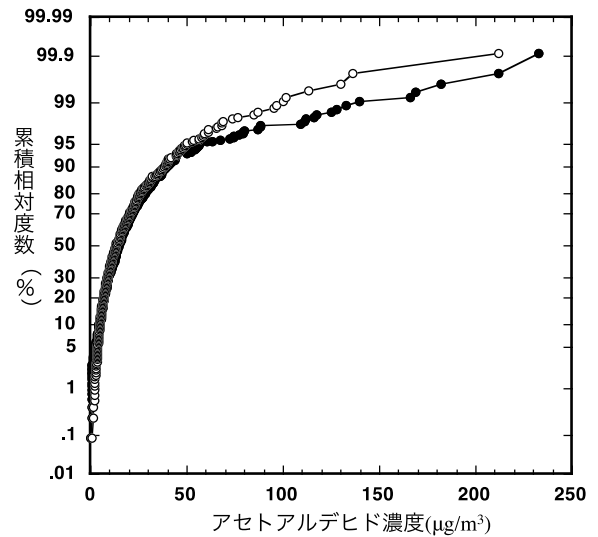
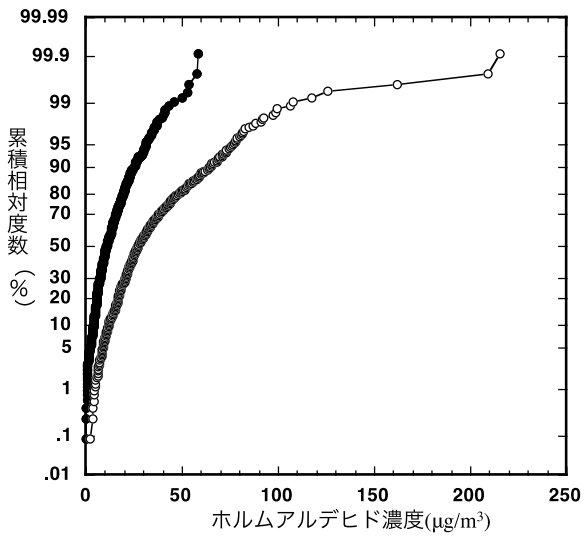
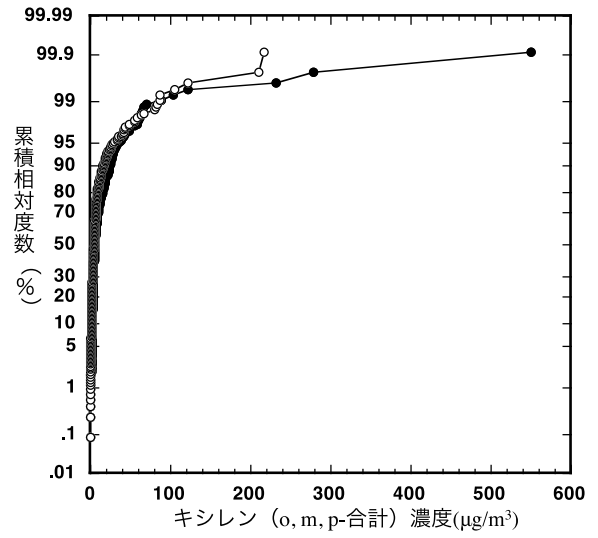
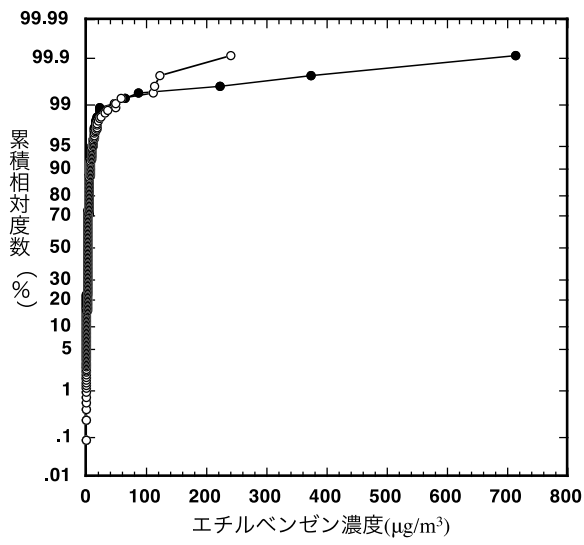


図1 各化学物質の夏季（白丸）及び冬季（黒丸）における屋内濃度の累積度数分布

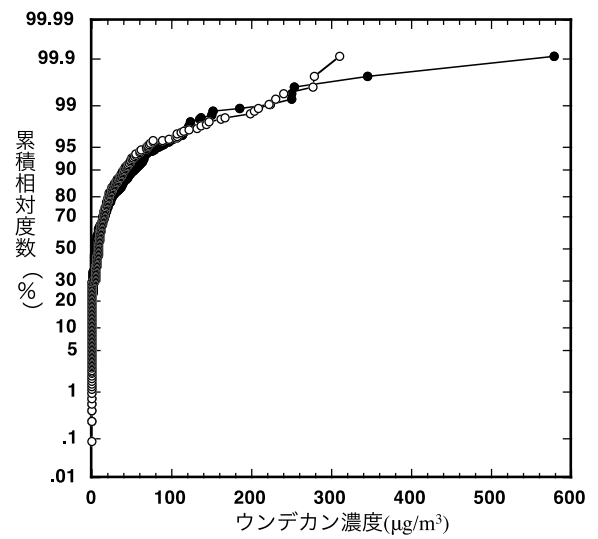
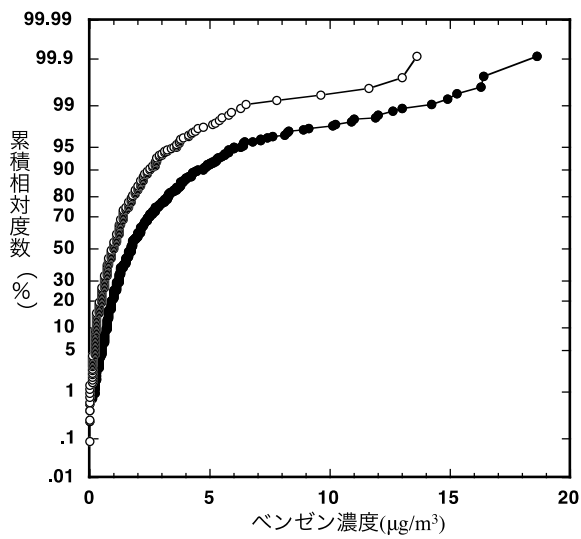
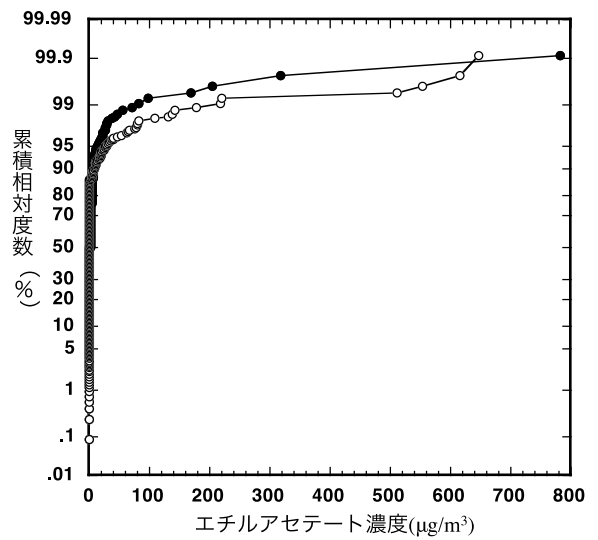
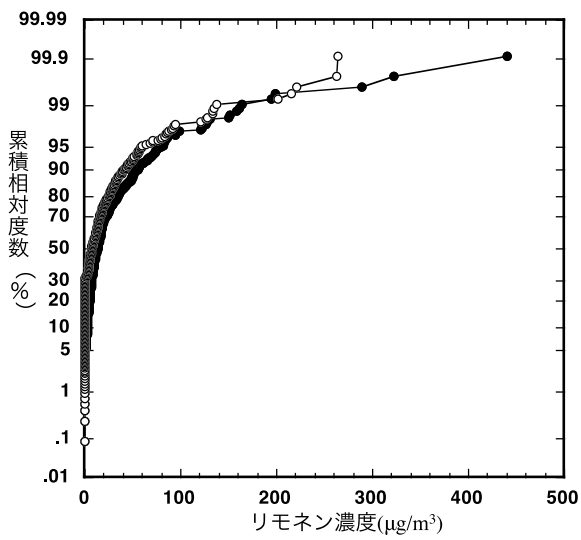
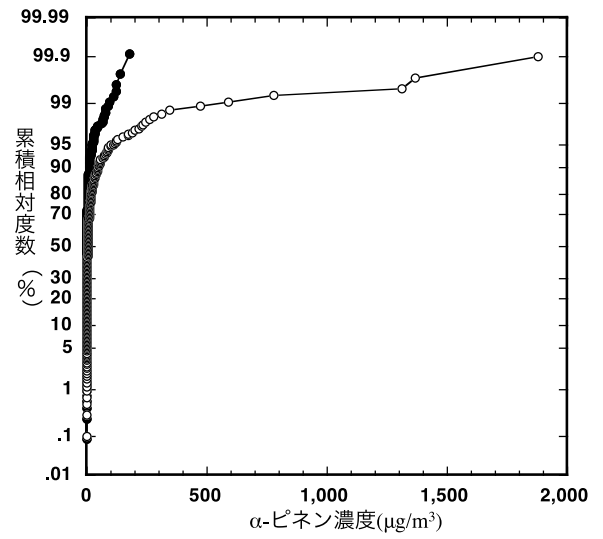
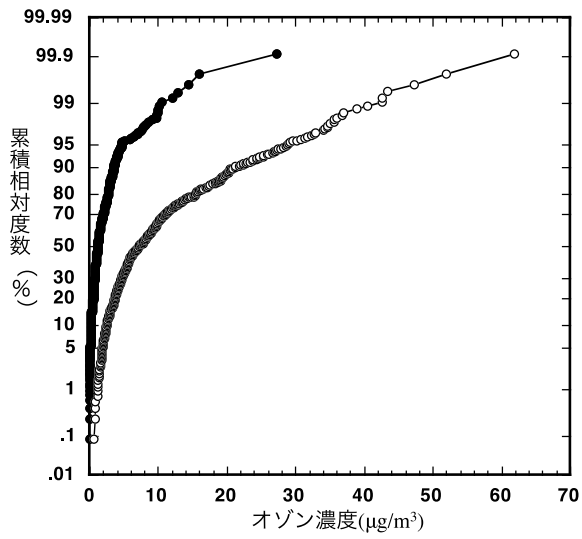


図1 各化学物質の夏季（白丸）及び冬季（黒丸）における屋内濃度の累積度数分布（続き）

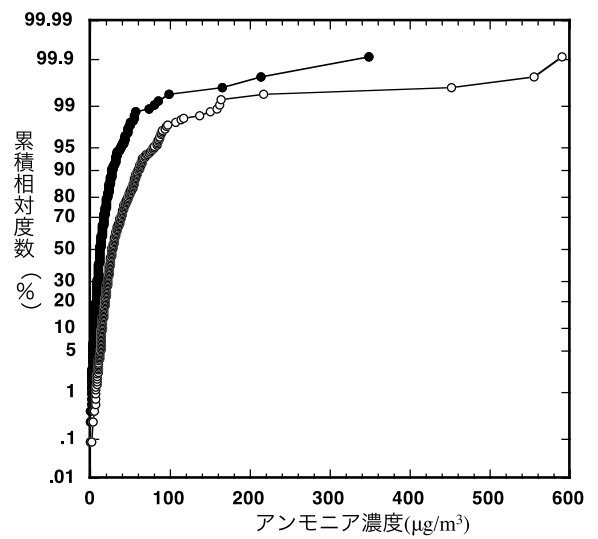
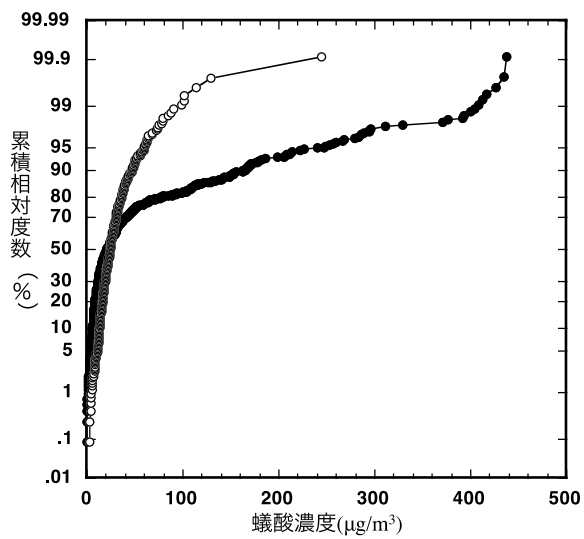
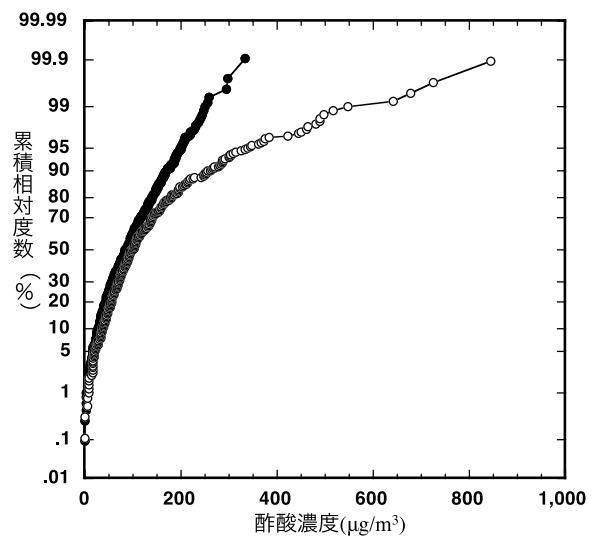
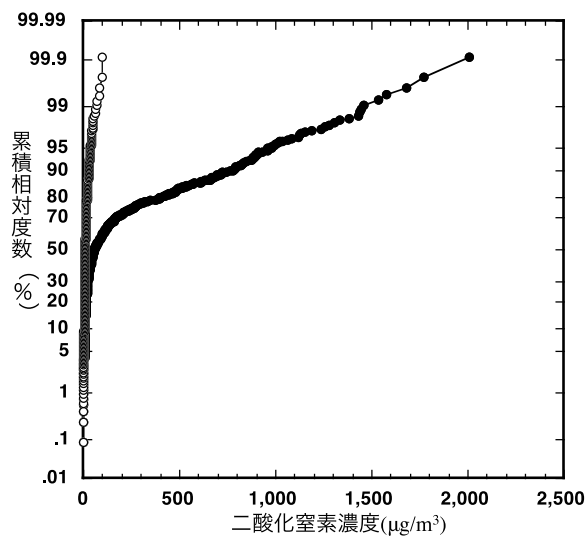


図1 各化学物質の夏季（白丸）及び冬季（黒丸）における屋内濃度の累積度数分布（続き）

D. 結論

室内空気質は、指針値の設置等により改善傾向にあるが新たな化学物質の課題や、従来あまり検討されてこなかった各種酸性ガスが比較的高濃度で存在することが確認されたこと、燃焼に伴う二酸化窒素など生活の仕方により非常に高濃度になりうる可能性があることなどが示され、一般集団においては一定比率で指針値を超える濃度の化学物質に曝露される環境が存在することが確認された。

参考文献

- 1) Uchiyama, S., et al. *Anal. Chem.* 2009; 81: 485-489.
- 2) Uchiyama, S., et al. *Anal. Chim. Acta* 2011; 691: 119-124.
- 3) Yamada, T., et al. *Atmos. Environ.* 2012; 54: 629-633.
- 4) Uchiyama S., et al. *Environ. Res.* 2015; 137: 364-372.

関連論文発表

- (1) 田中礼子, 内山茂久, 稲葉洋平, 樺田尚樹. 横浜市周辺の公共建築物と一般住宅における

室内環境中化学物質濃度. *環境化学*, 2016; 26(1): 9-19.

学会発表

- (1) 妹尾結衣, 内山 茂久, 林田英樹, 戸次 加奈江, 稲葉 洋平, 樺田 尚樹. 固体捕集-2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体化法による空气中アクロレインの分析. 平成 28 年室内環境学会学術大会講演要旨集; 2016. 12. 15-16; つくば. 同公演要旨集. p. 58-59.
- (2) 林田英樹, 内山茂久, 牛山明, 妹尾結衣, 戸次加奈江, 稲葉洋平, 小倉裕直, 樺田尚樹. 拡散サンプラーを用いる動物実験室, 手術室に存在する揮発性麻酔薬 (イソフルラン, セボフルラン, デスフルラン) の分析. 平成 28 年室内環境学会学術大会講演要旨集; 2016. 12. 15-16; つくば. 同公演要旨集. p. 70-71.
- (3) 山田智美, 内山茂久, 稲葉洋平, 樺田尚樹. リン酸含浸シリカを捕集剤とした拡散サンプラーを用いる大気中アミン類の分析. 第 25 回環境化学討論会; 2016. 6. 8-10; 新潟. 同プログラム集. p. 135.