

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

気道障害性を指標とする室内環境化学物質のリスク評価手法の開発に関する研究

定量的 VOC 放散データベースの構築

研究分担者 酒井 信夫 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長
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 主任研究官
研究協力者 香川（田中）聡子 横浜薬科大学 薬学部 教授

研究要旨：

室内濃度指針値の見直し、もしくは追加対象となる揮発性有機化合物のリスク評価に資する情報を収集するための「定量的 VOC 放散データベース」を構築する目的で、家庭用品の放散試験を実施し、放散化学物質の同定およびそれら VOC の気中濃度、放散速度等の分析データを集積した。

室内環境中において容積負荷率の高い壁紙・床用敷物製品 40 検体、カーテンやブラインド等のウィンドウトリートメント製品 20 検体（表裏のべ 40 検体）、合計 80 検体を対象とし、加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析計を用いて放散化学物質を定量分析した。その結果、壁紙・床用敷物等からは室内濃度指針値が既設されている Toluene, *n*-Tetradecane に加え、*n*-Decane をはじめとする様々な脂肪族炭化水素類、エステル類、アルコール類等の有機溶剤が検出された。また、室内濃度指針値の新規策定が検討されている 2-Ethyl-1-hexanol については、放散試験に供した全製品から検出され、試験検体の単位面積 [unit; m²] 当たりの放散速度を算出した結果、クッションフロアやフロアタイルが高い値を示すことが明らかになった。他方、ウィンドウトリートメント製品については、室内濃度指針値の新規策定が検討されている 2-Ethyl-1-hexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate が約半数以上のサンプルから検出された。その他の放散化学物質としては、石油製品や溶剤等に広く使用されている Hexamethylcyclotrisiloxane, *n*-Tetradecane, *n*-Dodecane, 酸化防止剤の Dibutylhydroxytoluene 等が検出された。

本研究で集積した分析データを元に定量的 VOC 放散データベースの構築することによって、科学的エビデンスに基づく家庭用品等の選択・居住環境改善等、能動的なシックハウス対策が可能になることから、室内環境衛生に係る厚生労働行政の推進、安心、安全な国民生活の維持に貢献出来るものと考えられる。

A. 研究目的

室内濃度指針値の見直し、もしくは追加対象となる揮発性有機化合物 (VOC; Volatile Organic Compounds) のリスク評価に資する情報を収集するための「定量的 VOC 放散デ

ータベース」を構築する目的で、家庭用品等の放散試験を実施し、放散化学物質の同定およびそれら VOC の気中濃度、放散速度等の分析データを集積した。

平成 28 年度は、室内環境中において容積

負荷率の高い壁紙・床用敷物等の内装材 40 製品を対象とし、シックハウス症候群との因果関係が指摘されている 2-Ethyl-1-hexanol について検討を行った。平成 29 年度は、室内環境中において容積負荷率の高いカーテンやブラインド等のウィンドウトリートメント製品 20 検体（表裏のべ 40 検体）を対象とし、室内濃度指針値の新規策定が検討されている 2-Ethyl-1-hexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (Texanol™, TMPD-MIB と略す), 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB™, TMPD-DIB と略す)について、それらの単位面積 [unit; m²] 当たりの放散速度および気中濃度 [μg/m³] を算出した。その他の放散化学物質については、GC/MS 内ライブラリーのシミラリティ検索による同定を試みた。

B. 研究方法

試験検体

放散試験に供した家庭用品、ウィンドウトリートメント製品を表 1 に示す。壁紙および床用敷物等の内装材はメーカーや素材の異なる製品をインターネット市場より入手した。壁紙は 13 製品、床用敷物はクッションフロア 13 製品、フロアタイル 9 製品、カーペット 5 製品の合計 40 検体を選定した。素材の異なるカーテン類 20 製品（サンプル A ~ T）をインターネット市場より入手した。カーテン類の選定は、素材別に天然繊維（5 製品；サンプル A~E）、天然繊維と化学繊維の混合品（3 製品；サンプル F~H）、化学繊維（9 製品；サンプル I~Q）、ブラインド（3 製品；サンプル R~T）の 4 種に分類し、実際に使用する際に室内側を「表」、窓側を「裏」と定義し、表裏それぞれの計 40 検体について放散試験を実施した。

放散試験

放散試験には ISO 規格 12219-3 (Interior air of road vehicles; 車室内の VOC 濃度評価に関する

実験法) および ASTM 規格 D7706 (Rapid screening of VOC emissions from products; 製品からの VOC 放散迅速スクリーニング法) に準拠する超小形チャンバー (Micro-Chamber/Thermal Extractor μ-CTE250, Markes International 社) を使用した。検体は円切りカッター (NT カッター ec-1500P, エヌティー社) で直径約 65 mm の円形に裁断した。これら裁断した検体をステンレスチャンバー内にセットし、室温を想定した 28°C 恒温条件下で、高純度ヘリウムを約 50 mL/min の流速で通気して放散試験を実施した (図 1)。放散された空気試料のサンプリングには、300°C でコンディショニングした Tenax TA ステンレス捕集管 (Markes International 社 / CAMSCO 社) を用いた。サンプリング時間は原則として 30 min (積算捕集体積 1.5 L) とし、高濃度の VOC により定量に支障をきたした場合には 5 min (積算捕集体積 0.25 L) とした。VOC は加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (TD-GC/MS) を用いて分析を行った。標準物質には SUPELCO 社製 H48 Component Indoor Air Standard および 2-Ethyl-1-hexanol (98% 和光特級, 和光純薬工業), 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate (東京化成工業), 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (> 97.0%, 東京化成工業) を、内部標準には和光純薬工業社製 Toluene-*d*₈ 使用した。標準溶液の調製には Methanol 5000 (残留農薬・PCB 試験用, 和光純薬工業) を用いた。

分析方法

TD-GC/MS による VOC の分析には TD-20 及び GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所製) を使用した。主要な測定条件を以下に記した。

2-Ethyl-1-hexanol, TMPD-MIB, TMPD-DIB に関しては SCAN および SIM モードを高速にスイッチする FASST (Fast Automated Scan / SIM Type) モードで測定し、Toluene-*d*₈ を用いた内部標準法によって定量した。検量線の範囲は 0.5-100 ng とし、範囲を超過した場合は外挿値とし

で算出した。GC/MS 分析で得られた標準物質のクロマトグラムを図 2 に示す。また、Scan 測定により検出したピークについて GC/MS (GCMSsolution) 内ライブラリーのシミラリティ検索 [NIST11.lib および FFNSC 1.2.lib] を用いて化合物を同定した。

[加熱脱離]

Desorption: 280°C, 8 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20°C

Trap Desorption: 280°C, 5 min

Line and Valve Temperature: 250°C

[GC]

Column: Rtx-1 (0.32 mm i.d. x 60 m, 1 μm)

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1 : 20

Oven Temperature:

40°C-(5°C/min)-280°C (4 min)

[MS]

Interface Temperature: 250°C

Ion Source Temperature: 200°C

Scan Range: 35-450 *m/z*

Scan Rate: 10 Hz

放散速度の算出・計算方法

TD-GCMS の定量結果より、サンプル 1 m²あたりの放散速度 [μg/unit/h] を算出した。

また、製品を実際に使用した際に室内空気ほどの程度汚染されるかを評価するために気中濃度 [μg/m³] を算出した。

室内環境モデル条件として、約 6 畳一間分の容積 20 m³、換気回数 0.5 回/h、温度は 28°C でモデル室内の床面積 8 m² に床材、壁面積 28 m² に壁紙、窓面積 4 m² にカーテンおよびブラインドが張られている状態を想定した。

計算式

次式により検体から単位面積 [m²/unit] 当たりの各測定対象物質の放散速度を算出した。

放散速度 [m²/unit] = (検出濃度 [ng] / 1,000) x (10,000 / 面積 [24.617 cm²]) x (60 / 放散時間 [min])

次式により室内気中濃度 [μg/m³] を算出した。

気中濃度 [μg/m³] = (放散速度 [m²/unit] x 窓面積 [4 m²]) / (換気回数 [0.5 回/h] x 容積 [20 m³])

C. 研究結果および考察

壁紙および床用敷物等の内装材 40 製品を対象とした放散試験を実施し、TD-GC/MS を用いて放散化学物質を分析した。

各検体から放散された総揮発性有機化合物 (TVOC) の構成成分について、シミラリティ検索による定性分析を行った。ピークエリアの大きい順に検索を行い、上位 5 位のピークまでを同定した (フラグメントイオンの生成パターンから Unknown とされたピークについては除外した)。その結果、表 2 に示すように、多種多様な VOC 合計 48 化合物が同定された。壁紙検体については 2,4,6-Trimethyloctane, *n*-Octane 等の飽和炭化水素に加え、Toluene が主成分として検出された。床用敷物検体については、クッションフロアから柔軟剤として使用される Formamide が、フロアタイルから 2-Ethyl-1-hexanol が、また、カーペットから 2,2,4,6,6-Pentamethylheptane, 2,2,4,4-Tetramethyloctane 等が主成分として検出された。表 3 に示すように、これら VOC を検出頻度順に並べると、最も検出頻度の高かった VOC は室内濃度指針値が設定されている Toluene (22/40 = 55.0%)、次いで 2-Ethyl-1-hexanol (15/40 = 37.5%)、*n*-Decane (13/40 = 32.5%)、*n*-Undecane (12/40 = 30.0%)、*n*-Dodecane (12/40 = 30.0%) となった。

シックハウス症候群との因果関係が指摘されている 2-Ethyl-1-hexanol については、検出上位 5 位のピークに限定しなければ、40 製品すべてにおいて検出された。この結果より、GC/MS 分析

で得られた試験検体の定量データをもとに、試験料空気中の 2-Ethyl-1-hexanol 濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] を計算し、気中濃度から試験検体の単位面積 (unit; m^2) 当たりの放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$] を算出した。結果を表 4 に示す。

2-Ethyl-1-hexanol は、クッションフロアやフロアタイルからの放散量が高く、気中濃度が高い値を示したクッションフロア (No. 23 および 24)、フロアタイル (No. 33) については主な素材が示されていないが、製品の形状からポリ塩化ビニルバック材に含まれる可塑剤に由来するものと推察された。また、2-Ethyl-1-hexanol の放散速度の最大値はフロアタイル (No. 33) の $930 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であり、室内容積 20 m^3 、床面積 8 m^2 、室内換気回数を 0.5 回と想定したモデル室内における気中濃度増分予測値は最高で $1,200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に達すると推定された。

厚生労働省が示す室内濃度指針値では、TVOC の暫定目標値が $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定されている。上述の気中濃度増分予測値の推定では、当該家庭用品の使用において 2-Ethyl-1-hexanol 単独で TVOC 暫定目標値を超過する可能性が示唆された。また、ドイツ連邦環境庁の「建材の健康影響評価委員会-AgBB」では、2-Ethyl-1-hexanol の室内空気最小濃度 (NIK; *Niedrigste Interessierende Konzentration*, LCI values; *Lowest Concentration of Interest* と同義) は $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と規定されている。当該家庭用品の使用においては、この NIK の 4 倍の室内空気汚染を引き起こす可能性が示された。

ウィンドウトリートメント製品を対象とした放散試験を実施し、TD-GC/MS を用いて放散化学物質を分析した。

GC/MS 分析で得られた試験検体の定量データをもとに、試験検体の単位面積 [unit; m^2] 当たりの 2-Ethyl-1-hexanol, TMPD-MIB および TMPD-DIB の放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$] を算出し、気中濃度を算出した (表 5)。

20 サンプル (各表裏) の 40 検体について放

散試験に供した結果、2-Ethyl-1-hexanol が 29 検体、TMPD-MIB が 36 検体、TMPD-DIB が 19 検体と約半数以上のサンプルから検出された。気中濃度の最大値は木製ブラインドの 2-Ethyl-1-hexanol が $14.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TMPD-MIB が $10.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TMPD-DIB が $9.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった (サンプル T の表)。

各製品の表裏の放散量を比較したところ、ほとんどの製品で差異は認められなかったが、化学繊維カーテン (サンプル L) では TMPD-MIB に関して表裏で 2 倍近くの濃度差が認められた。この製品は遮熱・防音効果を高めるため裏面にアクリル樹脂コーティングを施してあった。アクリル樹脂コーティング剤には Toluene, Xylene, Butanol, Butyl Acetate, Mineral Spirits (石油系炭化水素混合物) 等の多種の溶剤が使われているため、その影響が考えられた。

厚生労働省では 13 種類の VOC の室内濃度指針値に加えて、総揮発性有機化合物 (TVOC) の暫定目標値を $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定している。放散試験で最も高濃度で検出された木製ブラインド (サンプル T) については、2-Ethyl-1-hexanol, TMPD-MIB, TMPD-DIB の 3 化合物の気中濃度を表裏合算すると暫定目標値の 1/10 を超過することから、ウィンドウトリートメント製品が室内空気汚染の一因になっていることが明らかになった。また、気中濃度を表裏合算して一製品当たりとし、素材の分類毎に平均値を比較した結果、3 化合物全てにおいてブラインド製品が高い値を示した (表 6)。これらの結果から、ウィンドウトリートメント製品の中でも特にブラインド製品が室内空気の汚染源となる可能性があることと示唆された。

各検体から放散された総揮発性有機化合物 (TVOC) の構成成分について、シミラリティ検索による同定を行った。ピークエリアの大きい順に検索を行い、上位 5 位のピークまでを同定した (フラグメントイオンの生成パターンから Unknown とされたピークについては除外した)。その結果、表 7 に示すように、石油製品や溶剤

等に使われている Hexamethylcyclotrisiloxane, *n*-Tetradecane, *n*-Dodecane, 酸化防止剤の Dibutylhydroxytoluene 等が検出された。

D. まとめ

室内濃度指針値の見直し、もしくは追加対象となる揮発性有機化合物のリスク評価に資する情報を収集するための「定量的 VOC 放散データベース」を構築する目的で、家庭用品等の放散試験を実施し、放散化学物質の同定およびその放散速度等の分析データを集積した。

室内環境中において容積負荷率の高い壁紙および床用敷物等の内装材 40 製品を入手して放散試験を実施し VOC の同定を試みたところ、2-Ethyl-1-hexanol がすべての製品より検出された。更に 2-Ethyl-1-hexanol の放散速度を算出した結果、クッションフロアやフロアタイルからの放散量が高いことが明らかになった。カーテンやブラインド等のウィンドウトリートメント製品を入手して放散試験を実施し VOC の同定を試みたところ、2-Ethyl-1-hexanol, TMPD-MIB, TMPD-DIB が高頻度で検出された。更にそれらの気中濃度を算出した結果、ブラインド製品の放散量が高いことが明らかになった。

2 年間における家庭用品等の放散試験によって集積された分析データをもとに、Web ブラウザで検索できる「定量的 VOC 放散データベース」の構築を試みる。具体的には、室内空気環境汚染化学物質調査等において分析対象とされる VOC 約 50 化合物について個別定量値及び TVOC 定量値、放散速度等をデータベースにアップロードする。試験に供した検体は、家庭用品、放散試験システム、ハザード情報等の項目毎にカテゴリ化することで、簡易なキーワード検索を可能にする。取得データについては、登録されたモデル容積等のマクロ条件を呼び出すことで、放散速度から気中濃度を自動的に算出するようにプログラムし、外部データベースにリンクす

ることで放散化学物質の包括的なリスク評価に資する情報を入手できるように設計する。

本データベースを構築・提供することにより、科学的エビデンスに基づく家庭用品等の選択・居住環境改善等、能動的なシックハウス対策が可能になり、室内環境衛生に係る厚生労働行政の推進、安心、安全な国民生活の維持に貢献出来るものと考えられる。

(参考文献)

- 建材の健康影響評価委員会 (the Committee for Health-related Evaluation of Building Products; Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten) (https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokumente/agbb_evaluation_scheme_2015.pdf)
- 室内濃度指針値一覧 国立医薬品食品衛生研究所 (<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situationai/hyou.html>)
- 建築基準法に基づくシックハウス対策について 国土交通省 (http://www.mlit.go.jp/jutakuken-tiku/build/jutakuken-tiku_house_tk_000043.html)
- 建築に用いられる化学物質辞典 CHEMICAL DICTIONARY FOR ARCHITECTURE 著者：東賢一、池田耕一、久留飛克明、中川雅至、長谷川あすみ、森有紀子、山田裕巳 発行人：山下武秀 発行所：株式会社 風土社
- The PubChem Project (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)
- ウィンドウトリートメント 編集：社会法人 日本インテリアファブリックス協会 調査・人材育成委員会 発行：社会法人 日本インテリアファブリックス協会
- IS 使い方シリーズ シックハウス対策に

役立つ小型チャンバー法解説 (JIS A 1901) 監修 村上周三, 編集委員長: 田辺新一, 発行者: 板倉省吾 発行所 日本規格協会 製本: 株式会社宝文社 2003年4月21日発行

- 東京都福祉保健局 シックハウス FAQ (http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kankyo/kankyo_eisei/jukankyo/indoor/sickhouse_faq/index.html)
- 化学物質過敏症支援センター 北里研究所病院臨床環境医学センターの坂部貢先生による化学物質過敏症の原因 (<http://www.cssc.jp/cs.html>)

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

1. 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析における qNMR を用いたトレーサビリティの確保, 薬学雑誌, in press, 2018.
2. 酒井信夫. 室内空気汚染物質の指針値と測定法, ぶんせき, 2018, 28-29.

2. 学会発表

1. 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明 “シックハウス(室内空気汚染)問題に係る規制状況調査 —低分子環状シロキサンの”第2回 次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム, 2016年9月
2. 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 高橋美保, 竹熊美貴子, 菌部真理奈, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上

村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 南真紀, 中嶋智子, 吉田俊明, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 濱野晃, 城間朝彰 “平成27年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査” 第53回全国衛生化学技術協議会年会, 2016年11月

3. 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明 “国際機関, 諸外国における低分子環状シロキサンの規制状況調査” 第53回全国衛生化学技術協議会年会, 2016年11月
4. 酒井信夫 “シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会の最新動向” 第53回全国衛生化学技術協議会年会, 2016年11月
5. 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明 “壁紙等の内装材から放散される揮発性有機化合物に関する研究” 第53回全国衛生化学技術協議会年会, 2016年11月
6. 田原麻衣子, 酒井信夫, 香川(田中)聡子, 神野透人, 五十嵐良明 “ウレタン製品から放散されるイソシアネート類の分析” 平成28年室内環境学会学術大会, 2016年12月
7. 斎藤育江, 大貫文, 角田徳子, 香川(田中)聡子, 千葉真弘, 上村仁, 神野透人, 酒井信夫, 鈴木俊也, 保坂三継 “石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類の粒径分布” 平成28年室内環境学会学術大会, 2016年12月
8. 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, 星純也 “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年3月
9. 秋月真梨子, 田原麻衣子, 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年3月

10. 田原麻衣子, 神野透人, 香川 (田中) 聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明 “qNMR によるアルデヒド類のトレーサビリティの確保” 日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
11. 秋月真梨子, 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, 仙台, 2017 年 3 月
12. 田原麻衣子, 神野透人, 香川 (田中) 聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明 “アルデヒド類の市販試薬における異性体の値付け” 環境科学会 2017 年会, 北九州, 2017 年 9 月
13. 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 小林博美, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 田崎盛也 “平成 28 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査” 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会, 奈良, 2017 年 11 月
14. 酒井信夫 “室内空気の規制に関する最新情報” 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会, 奈良, 2017 年 11 月
15. 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明 “カーテン類から放散される揮発性有機化合物に関する研究” 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会, 奈良, 2017 年 11 月
16. 田原麻衣子, 酒井信夫, 千葉真弘, 大泉詩織, 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 五十嵐良明, 奥田晴宏 “室内濃度指針値新規策定化合物の標準試験法の開発—加熱脱離捕集剤の検討—” 平成 29 年室内環境学会学術大会, 佐賀, 2017 年 12 月
17. 大貫文, 菱木麻佑, 千葉真弘, 大泉詩織, 香川 (田中) 聡子, 上村仁, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 小西浩之, 守安貴子 “溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討” 平成 29 年室内環境学会学術大会, 佐賀, 2017 年 12 月
18. 千葉真弘, 大泉詩織, 大貫文, 斎藤育江, 神野透人, 香川 (田中) 聡子, 上村仁, 田原麻衣子, 酒井信夫 “室内空気中における未規制揮発性有機化合物分析法の検討” 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会, 札幌, 2018 年 1 月
19. 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 五十嵐良明 “フタル酸エステル類の室内濃度指針値の改定案と測定方法の開発” 日本薬学会第 138 年会, 金沢, 2018 年 3 月

G. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

表1 放散試験に供した家庭用品

No.		主な素材
1	壁紙	塩化ビニル系樹脂
2		塩化ビニル系樹脂
3		塩化ビニル系樹脂
4		塩化ビニル系樹脂
5		塩化ビニル系樹脂
6		塩化ビニル系樹脂/表面:ウレタンコート
7		ビニールレザー/表面:ポリ塩化ビニル
8		ビニールレザー/表面:ポリウレタン
9		TF金属, TF窒素化合物
10		TF金属, TF窒素化合物
11		不明
12		不明
13		不明
14	クッションフロア	塩化ビニル/裏面:ガラス繊維
15		塩化ビニル/裏面:ガラス繊維
16		塩化ビニル/裏面:ガラス繊維
17		EVA樹脂
18		EVA樹脂
19		EVA樹脂/表面:ポリウレタン
20		コルク/裏面:EVA樹脂
21		天然コルク材/裏面:EVA樹脂
22		ポリエステル/裏面:EVA樹脂
23		不明
24		不明
25	不明(抗菌性機能付)	
26	不明(抗菌性, 防かび性, 防汚加工機能付)	
27	フロアタイル	ポリエステル原着100%
28		ポリエステル(スミロン)100%
29		原着ポリプロピレン100%
30		原着ポリプロピレン100%
31		厚着ナイロン(アントロン, ルーミナ)100%
32		ナイロン100%
33		不明
34		不明
35		不明
36	カーペット	表面:アクリル65%, アクリル系35%
37		難燃アクリル40%, 抗菌アクリル30%, ポリエステル30%
38		アクリル100%
39		ポリエステル100%/中材:ウレタンフォーム
40		ポリエステル100%

TF:トリプルフレッシュ(消臭機能), EVA:エチレン・酢酸ビニル共重合

表 1 放散試験に供したウィンドウトリートメント製品

サンプル	分類	主な素材
A		リネン (亜麻) 100%
B		綿 85%, 麻 15%
C	天然繊維	リネン (亜麻) 50%, ラミー (苧麻) 50%
D		綿 100%
E		綿 100%
F		ポリエステル 70%, 綿 30%
G	天然+化学	ポリエステル 65%, 綿 35%
H		ポリエステル 60%, 麻 40%
I		エチレン酢酸ビニル共重合体・ポリエチレン
J		4層アクリル樹脂コーティング
K		ポリエステル 100%
L		ポリエステル 100% (裏面=アクリル樹脂コーティング)
M	化学繊維	ポリエステル 100%
N		ポリエステル 100%
O		ポリエステル 100%
P		ポリエステル 100%
Q		タテ:アクリル系100%, ヨコ:アクリル系100%
R		布地:不織布 (ポリエステル)
S	ブラインド	アルミ
T		木製

表2 壁紙および床用敷物等の内装材40製品のVOC構成成分

No.	1	2	3	4	5
1	2,4,6-Trimethyloctane	<i>n</i> -Undecane	Toluene	2-Ethyl-1-hexanol	<i>n</i> -Dodecane
2	2,4,6-Trimethyloctane	Toluene	<i>n</i> -Undecane	<i>n</i> -Dodecane	<i>n</i> -Tetradecane
3	2,4,6-Trimethyloctane	Toluene	<i>n</i> -Undecane	<i>n</i> -Nonane	<i>n</i> -Tetradecane
4	2,4,6-Trimethyloctane	Toluene	<i>n</i> -Tetradecane	<i>n</i> -Dodecane	<i>n</i> -Undecane
5	2,4,6-Trimethyloctane	<i>n</i> -Dodecane	<i>n</i> -Tetradecane	<i>n</i> -Undecane	6-Methyltridecane
6	<i>n</i> -Octane	1-Octene	<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Decane	1,3-Dimethyl cyclohexene
7	<i>n</i> -Decane	Toluene	<i>n</i> -Nonane	<i>n</i> -Undecane	Cyclohexanone
8	N-Ethylformamide	<i>n</i> -Octane	Toluene	1-Octene	Cyclohexanone
9	2,4,6-Trimethyloctane	Toluene	2-Ethyl-1-hexanol	<i>n</i> -Butyl acetate	<i>n</i> -Dodecane
10	2,4,6-Trimethyloctane	Toluene	<i>n</i> -Dodecane	2-Ethyl-1-hexanol	<i>n</i> -Tetradecane
11	Isocotane	<i>n</i> -Dodecane	2-Ethyl-1-hexanol	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	Ethylhexanoic acid
12	<i>n</i> -Dodecane	2-Ethyl-1-hexanol	Toluene	<i>n</i> -Decane	<i>m</i> -Ethylmethylbenzene
13	<i>n</i> -Dodecane	<i>n</i> -Decane	3,8-Dimethyldecane	2-Ethyl-1-hexanol	Toluene
14	Toluene	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Nonane	2-Methylnonane	4-Methylnonane
15	Toluene	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Nonane	2-Methylnonane	4-Methylnonane
16	<i>n</i> -Decane	Toluene	<i>n</i> -Nonane	<i>n</i> -Undecane	2-Methylnonane
17	Formamide	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	2,2,4,4-Tetramethyloctane	2,5,6-Trimethyldecane	2,5-Dimethyldecane
18	<i>n</i> -Octane	Formamide	1-Octene	<i>n</i> -Heptane	3-Methylnonane
19	Formamide	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	Cyclohexanone	<i>n</i> -Octane	2,2,4,4-Tetramethyloctane
20	<i>n</i> -Octane	1-Octene	Toluene	Formamide	<i>n</i> -Heptane
21	<i>n</i> -Octane	1-Butanol	1-Octene	<i>n</i> -Heptane	1,3-Dimethyl cyclohexene
22	<i>n</i> -Octane	Formamide	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	1-Octene	<i>n</i> -Heptane
23	<i>n</i> -Decane	3-Methyldecane	<i>n</i> -Undecane	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	<i>p</i> -Cymene
24	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Undecane	3-Methyldecane	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	<i>n</i> -Tetradecane
25	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Undecane	3-Methyldecane	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	Toluene
26	<i>n</i> -Decane	Toluene	<i>n</i> -Undecane	<i>n</i> -Nonane	3-Methyldecane
27	2-Ethyl-1-hexanol	9-Octadecene	2,5,6-Trimethyloctane	1-Undecene	Toluene
28	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	2,2,4,4-Tetramethyloctane	Toluene	Cyclohexanone	2-Ethyl-1-hexanol
29	2-Ethyl-1-hexanol	Cyclohexanone	3-Methyl-1-octene	2,5-Dimethyldecane	Isobutanol
30	<i>n</i> -Hexanal	2-Ethyl-1-hexanol	3-Methylnonane	2,5-Dimethyldecane	Toluene
31	2,5,6-Trimethyloctane	2-Ethyl-1-hexanol	<i>n</i> -Hexanal	β -Pine	3,8-Dimethyldecane
32	2-Ethyl-1-hexanol	Cyclohexanone	Toluene	<i>n</i> -Decane	2,5-Dimethyldecane
33	2-Ethyl-1-hexanol	Phenol	<i>n</i> -Butyl acetate	Butyl diglycol	Toluene
34	<i>n</i> -Butyl acetate	Diethylene glycol monomethyl ether	Butyl diglycol	7-Methyl-1-undecene	2-Ethyl-1-hexanol
35	Toluene	2-Ethyl-1-hexanol	Cyclohexanone	Isobutyl methyl ketone	<i>n</i> -Butyl acetate
36	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	2,2,4,4-Tetramethyloctane	2,5,9-Trimethyldecane	2,5-Dimethyldecane	<i>n</i> -Dodecane
37	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	2,2,4,4-Tetramethyloctane	Hexamethylcyclotrisiloxane	2,5-Dimethyldecane	2,5,9-Trimethyldecane
38	3,8-Dimethyldecane	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Dodecane	<i>n</i> -Undecane	3,7-Dimethyldecane
39	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	Hexamethylcyclotrisiloxane	2,2,4,4-Tetramethyloctane	Octamethyltetrasiloxane	3,7-Dimethyldecane
40	<i>n</i> -Octane	2,5,6-Trimethyloctane	1-Octene	3,7-Dimethyldecane	<i>n</i> -Dodecane

表3 壁紙および床用敷物等より放散されるVOCの検出頻度

	検出された検体数	検出頻度(%)
Toluene	22	55.0
2-Ethyl-1-hexanol	15	37.5
<i>n</i> -Decane	13	32.5
<i>n</i> -Undecane	12	30.0
<i>n</i> -Dodecane	12	30.0
<i>n</i> -Octane	8	20.0
2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	8	20.0
1-Octene	7	17.5
Cyclohexanone	7	17.5
2,4,6-Trimethyloctane	7	17.5
<i>n</i> -Nonane	6	15.0
2,2,4,4,-Tetramethyloctane	6	15.0
2,5-Dimethyldecane	6	15.0
<i>n</i> -Tetradecane	6	15.0
Formamide	5	12.5
<i>n</i> -Heptane	5	12.5
<i>n</i> -Butyl acetate	4	10.0
3-Methyldecane	4	10.0
2-Methylnonane	3	7.5
2,5,6-Trimethyloctane	3	7.5
3,8-Dimethyldecane	3	7.5
3,7-Dimethyldecane	3	7.5
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	3	7.5
<i>n</i> -Hexanal	2	5.0
1,3-Dimethyl cyclohexene	2	5.0
Hexamethylcyclotrisiloxane	2	5.0
4-Methylnonane	2	5.0
3-Methylnonane	2	5.0
2,5,9-Trimethyldecane	2	5.0
Butyl diglycol	2	5.0
Isobutanol	1	2.5
1-Butanol	1	2.5
Isooctane	1	2.5
Isobutyl methyl ketone	1	2.5
<i>N</i> -Ethylformamide	1	2.5
3-Methyl-1-octene	1	2.5
Diethylene glycol monomethyl ether	1	2.5
Phenol	1	2.5
β -Pinene	1	2.5
<i>m</i> -Ethylmethylbenzene	1	2.5
Octamethyltetrasiloxane	1	2.5
<i>p</i> -Cymene	1	2.5
1-Undecene	1	2.5
Ethylhexanoic acid	1	2.5
2,5,6-Trimethyldecane	1	2.5
7-Methyl-1-undecene	1	2.5
6-Methyltridecane	1	2.5
9-Octadecene	1	2.5

表4 壁紙および床用敷物等より放散される2-Ethyl-1-hexanolの気中濃度及び放散速度

No.		気中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	単位面積あたりの放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$]
1	壁紙	550	450
2		500	410
3		320	260
4		270	220
5		230	190
6		2.4	12
7		390	320
8		3.6	29
9		360	300
10		290	240
11		81	400
12		45	220
13		42	210
14	クッションフロア	87	700
15		65	530
16		100	490
17		7.5	36
18		2.6	6.4
19		4.9	24
20		5.8	28
21		4.8	23
22		22	53
23		1100	900
24		1100	850
25	880	710	
26	780	630	
27	フロアタイル	97	470
28		9.5	77
29		71	350
30		37	90
31		97	240
32		31	150
33		1100	930
34		710	580
35		380	380
36	カーペット	42	34
37		34	27
38		23	19
39		2.8	23
40		5.7	14

表5 ウィンドウトリートメント製品より放散される化学物質の放散速度および気中濃度

分類	サンプル	2-Ethyl-1-hexanol		TMPD-MIB		TMPD-DIB		
		放散速度 [mg/unit/h]	気中濃度 [mg/m ³]	放散速度 [mg/unit/h]	気中濃度 [mg/m ³]	放散速度 [mg/unit/h]	気中濃度 [mg/m ³]	
天然繊維	A	表	1.54	0.62	ND	-	ND	-
		裏	2.76	1.10	1.48	0.59	ND	-
	B	表	1.59	0.63	1.75	0.70	ND	-
		裏	1.57	0.63	1.28	0.51	1.63	0.65
	C	表	2.55	1.02	2.79	1.12	1.14	0.46
		裏	2.79	1.12	2.62	1.05	1.11	0.45
	D	表	1.70	0.68	4.28	1.71	0.93	0.37
		裏	1.82	0.73	5.54	2.22	0.98	0.39
	E	表	2.06	0.83	2.55	1.02	2.43	0.97
		裏	2.58	1.03	3.58	1.43	2.56	1.02
天然+化学	F	表	2.55	1.02	ND	-	ND	-
		裏	2.50	1.00	ND	-	ND	-
	G	表	2.19	0.88	3.77	1.51	ND	-
		裏	1.61	0.64	5.07	2.03	ND	-
H	表	0.95	0.38	4.09	1.64	1.11	0.44	
	裏	ND	-	3.50	1.40	1.08	0.43	
化学繊維	I	表	28.57	11.43	4.07	1.63	ND	-
		裏	12.61	5.04	2.63	1.05	ND	-
	J	表	7.13	2.85	0.85	0.34	ND	-
		裏	6.33	2.53	1.23	0.49	ND	-
	K	表	ND	-	ND	-	ND	-
		裏	ND	-	0.83	0.33	ND	-
	L	表	5.24	2.10	6.76	2.71	ND	-
		裏	7.37	2.95	13.18	5.27	ND	-
	M	表	1.15	0.46	2.33	0.93	0.97	0.39
		裏	0.89	0.36	1.54	0.61	0.93	0.37
N	表	ND	-	4.15	1.66	ND	-	
	裏	ND	-	5.10	2.04	ND	-	
O	表	ND	-	1.61	0.64	ND	-	
	裏	ND	-	1.71	0.69	ND	-	
P	表	13.13	5.25	1.05	0.42	2.25	0.90	
	裏	3.98	1.59	2.24	0.90	2.04	0.82	
Q	表	ND	-	5.12	2.05	ND	-	
	裏	ND	-	5.47	2.19	ND	-	
R	表	8.86	3.54	6.59	2.64	1.05	0.42	
	裏	9.52	3.81	6.91	2.76	1.07	0.43	
ブラインド	S	表	ND	-	3.15	1.26	1.89	0.75
		裏	ND	-	3.12	1.25	1.84	0.74
T	表	36.86	14.74	25.07	10.03	22.80	9.12	
	裏	25.54	10.22	20.33	8.13	22.76	9.10	

NDは<LOQ (0.81µg mg/unit/h)

表 6 ウィンドウトリートメント製品の素材の分類毎の気中濃度の比較

分類	n	気中濃度の平均値 [mg/m ³]		
		2-Ethyl-1-hexanol	TMPD-MIB	TMPD-DIB
天然繊維	5	1.68	2.07	0.86
天然+化学	3	1.31	2.19	0.29
化学繊維	9	3.84	2.66	0.28
ブラインド	3	10.77	8.69	6.85

表 7 TVOC 構成成分の上位 5 化合物 (シミラリテイ検索による定性分析)

分類	サンプル	1	2	3	4	5
天然繊維	A	Hexamethylcyclotrisiloxane	Tetradecane	Dodecane	Octanal	Octamethylcyclotetrasiloxane
	裏	Tetradecane	Octanal	Dodecane	Benzaldehyde	Phenol
	B	Dodecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	Tetradecane		
	裏	Dodecane	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane		
	C	Tetradecane	Dodecane	9-Methylheptadecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	7-Methylenetridecane
	裏	Tetradecane	Dodecane	9-Methylheptadecane	2-Butyl-1-decene	
	D	Benzaldehyde	Benzene	1,3-Dichlorobenzene	Heptyl dichloroacetate	
	裏	Propylene Glycol	Hexamethylcyclotrisiloxane	Dimethylsilanediol	Benzoic acid	Hexamethylcyclotrisiloxane
	E	1,3-Dioxolane	Benzaldehyde	1,3,5,7-Tetroxane	Hexamethylcyclotrisiloxane	
	裏	1,3-Dioxolane	Benzaldehyde	Benzoic acid		
	F	Tetradecane	Hexadecane	5-Methyltetradecane		
	裏	Tetradecane	1-Bromotetracosane	10-Methylicosane	Benzaldehyde	
	G	Tetradecane	Dodecane	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol	Hexamethylcyclotrisiloxane	Butylated hydroxytoluene
	裏	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	Decamethylcyclopentasiloxane	Dodecane	1-Butanol
	H	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	Hexamethylcyclotrisiloxane		
	裏	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	Hexamethylcyclotrisiloxane		
化学繊維	I	2,2-Dimethyldecane	Dodecane	2,5-Dimethylundecane	Undecane	3,6-Dimethylundecane
	裏	2,2-Dimethyldecane	Dodecane	2,5-Dimethylundecane	Undecane	2,5-Dimethylundecane
	J	Dodecane	1-Butanol	Hexamethylcyclotrisiloxane	2,6,11-Trimethyldodecane	Tetradecane
	裏	Dodecane	1-Butanol	Hexamethylcyclotrisiloxane	Tetradecane	2,6,11-Trimethylundecane
	K	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	(3-Methyl-oxiran-2-yl)-methanol	Hexadecane	
	裏	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	1,4-Dichlorobenzene	Hexadecane	
	L	4-Methyldecane	2,5-Dimethylundecane	5-Ethyl-2,2,3-trimethylheptane	3-Methyl-5-propylnonane	2,2-Dimethyldecane
	裏	5-Butylnonane	2,5-Dimethylundecane	5-Ethyl-2,2,3-trimethylheptane	3-Methyl-5-propylnonane	2,2-Dimethyldecane
	M	Hexamethylcyclotrisiloxane	Tetradecane	Octamethylcyclotetrasiloxane	Octamethylcyclotetrasiloxane	
	裏	Hexamethylcyclotrisiloxane	Tetradecane	Butylated hydroxytoluene		
	N	Hexamethylcyclotrisiloxane	Hexamethylcyclotrisiloxane			
	裏	Hexamethylcyclotrisiloxane	Hexamethylcyclotrisiloxane			
	O	Hexamethylcyclotrisiloxane	1,3-Butanediol	Dimethylsilanediol	Octamethylcyclotetrasiloxane	
	裏	Hexamethylcyclotrisiloxane	1,3-Butanediol	Dimethylsilanediol	Octamethylcyclotetrasiloxane	
	P	5-(2-Methylpropyl)nonane	6-Methyltridecane	3,6-Dimethylundecane	2,2,6-Trimethyldecane	6-Methyltridecane
	裏	5-Butylnonane	6-Methyltridecane	2,5-Dimethylundecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	5-Ethyl-2,2,3-trimethylheptane
Q	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	Butylated hydroxytoluene			
裏	Tetradecane	Hexamethylcyclotrisiloxane	Butylated hydroxytoluene			
R	Butylated hydroxytoluene	Toluene	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	Dodecane	Tetradecane	
裏	Butylated hydroxytoluene	Toluene	Tetradecane	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	Dodecane	
S	Hexamethylcyclotrisiloxane	Toluene				
裏	Hexamethylcyclotrisiloxane	Toluene				
T	Butyl acetate	Acetic acid	o-Xylene	1-Butanol	Hexanal	
裏	Butyl acetate	Acetic acid	o-Xylene	1-Butanol	Hexanal	

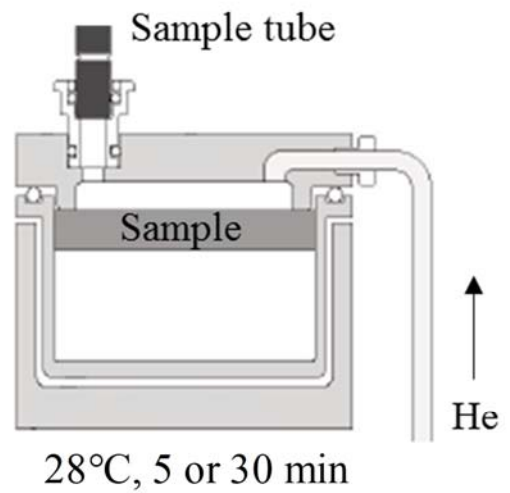
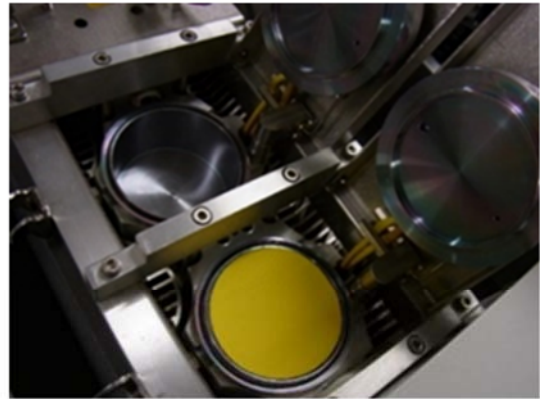
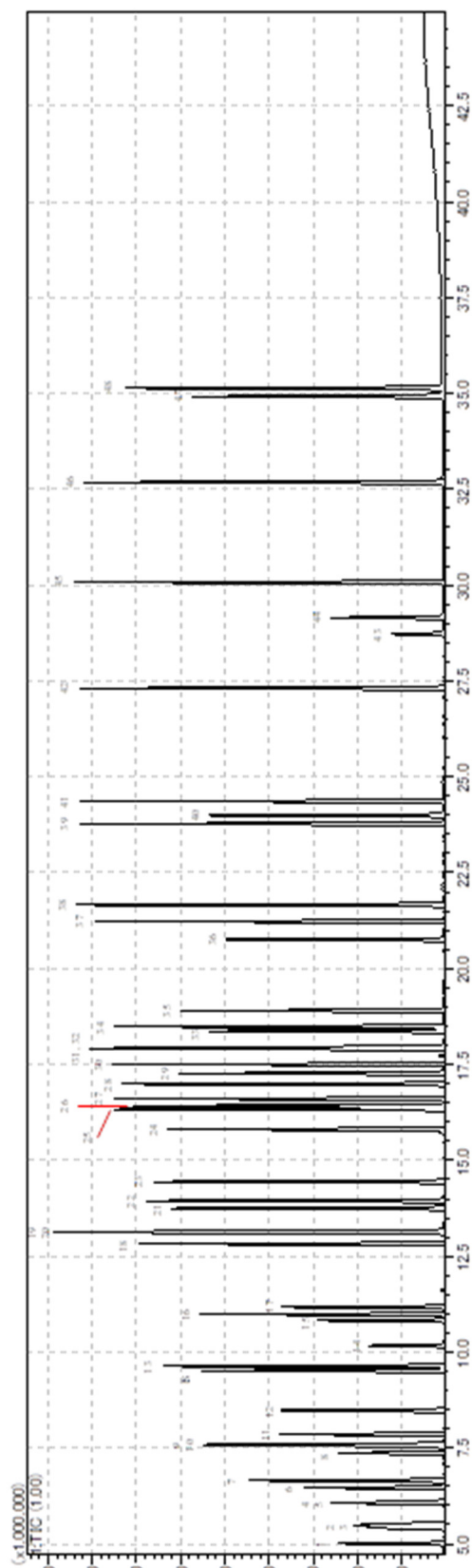


図1 超小形チャンバーμ-CTE250の装置概略図

左; 全体図, 右上; チャンバー内試料設置時
右下; チャンバーの仕様



Retention time (min)

- 1,2-Butanone, 2; Hexane, 3; Chloroform, 4; 1,2-Dichloroethane, 5; 2,4-Dimethylpentane, 6; n-Butanol, 7; Benzene, 8; 1,2-Dichloropropane, 9; Bromo-dichloromethane, 10; Trichloroethylene
 11; n-Heptane, 12; 4-Methyl-2-Pentanone, 13; Toluene, 14; Dibromochloromethane, 15; n-Butylacetate, 16; n-Octane, 17; Tetra-chloroethylene, 18; Ethylbenzene, 19; m-Xylene, 20; p-Xylene,
 21; Styrene, 22; o-Xylene, 23; n-Nonane, 24; (1S)-(-)-Alpha-Pinene, 25; 3-Ethyltoluene, 26; 4-Ethyltoluene, 27; 1,3,5-Trimethylbenzene, 28; 2-Ethyltoluene, 29; (1S)-(-)-Beta-Pinene, 30; 1,2,4-Trimethylbenzene,
 31; n-Decane, 32; 1,4-Dichlorobenzene, 33; 2-Ethyl-1-hexanol, 34; 1,2,3-Trimethylbenzene, 35; R-(-)-Limonene, 36; Norbornene, 37; n-Undecane, 38; 1,2,4,5-Tetramethylbenzene, 39; Naphthalene, 40; Decanal,
 41; n-Dodecane, 42; n-Tridecane, 43; TMPD-AIB-1, 44; TMPD-AIB-2, 45; n-Tetradecane, 46; n-Pentadecane, 47; TMPD-DIB, 48; n-Hexadecane, 49; Toluene-d₆.

図2 揮発性有機化合物標準品 (48物質) のGC/MSクロマトグラム