

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）
令和4年度 分担研究報告書

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化

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 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より、指針値の見直しや、新たな規制汚染物質の検討が継続的に行われている。本研究では、わが国で提案した精度の高いフタル酸エステル類の測定・分析方法の国際規格化の活動を行っている。日本が提案した方法に関しての審議は ISO-16000-33・WG20 において 2022 年 9 月 6 日（火）、18 時 00 分から 20 時（日本時間）に行われた。審議結果として、日本が提案した測定分析方法が ISO 16000-33 の Annex B として追加されていることを確認した。また、2022 年度末までに DIS の最終文書を提出することが決定された。また、近年、居住者自らが塗装を行う Do It Yourself（以下、DIY）が増加する中で、植物油を主原料とし、健康への危険性が低いとされる天然系塗料が注目されている。本研究では、天然系塗料の構成成分の違いに着目し、木材への天然系塗料の塗布が室内空気質に与える影響を明らかにすることを目的として、チャンバー試験および臭気評価実験を行った。また、スプレー式接着剤およびカラスプレーを使用する建築製図室における室内空気質に関して、適切な換気手法・換気設備の提案を目的に測定および化学物質分析を行った。

A. 研究目的

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が継続的に開催され、指針値の見直しや新たな規制汚染物質が検討されている。また、フタル酸エステル類について改正指針値に対応して精度の高い標準試験法が開発された。これは、日本薬学会編 衛生試験法・注解2015：追補2019にて公表され、国内の規準となっている。この精度の高い国内規格を国際規格化とするためにISO会議に新規案を提案した。本分担研究では、この国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO/TC146(大気 の 質)/SC6(室内空気)、ISO 16000-33：2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案を行っているため、その進捗情報を報告する。

また、日本産業規格（以下、JIS）には天然系塗

料の定義や分類が存在せず、天然系塗料としての含有物質の制限が行われていない。これらのことにより、植物由来成分のみで構成された塗料だけではなく、溶剤に石油由来成分を用いた塗料等も天然系塗料として混在し販売されている。本研究の目的は、市販天然系塗料の構成成分に関する実態調査を行い、一般消費者による塗装状況を考慮した場合に天然系塗料が室内空気質に与える影響を明らかにすることである。DIYにおける塗装条件として、木材への塗装および利用者が滞在中に施工を行う状況を想定した小形チャンバー実験を行い、化学物質分析と被験者による臭気評価実験を実施する。

B. 研究方法

B-1 ISO-16000-33（新規規格案）

研究グループによってシックハウス検討会の改

正指針値に対応可能な精度の高いフタル酸エステル類の標準試験法が開発された。この試験法は日本薬学会編 衛生試験法・注解2015: 追補2019にて公表された。この規格を国際標準化するために、フタル酸エステル類の測定・分析方法をISO/TC146(大気の状態)/SC6(室内空気)、ISO 16000-33 : 2017 Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案した。そのため、2022年度のISO/TC146/SC6の国際会議に参加し(2022年9月6日、日本時間18~20時)、国際規格化に関する審議及びその結果を確認した。

B-2

1) 市場調査概要

天然系塗料の構成成分の違いによる化学物質の放散特性に着目し、構成成分に基づいて分類する。本研究では、石油由来の有機合成成分を含んだ天然系塗料を「自然系塗料」、天然成分のみで構成された天然系塗料を「自然塗料」と定義する。この定義をもとに市場調査を行い、構成成分の異なる自然系塗料および自然塗料を2種類ずつチャンバー試験用に選定した。

2) チャンバー実験概要

表1に塗料条件を示す。室内における木材への天然系塗料の塗装が化学物質の放散特性に与える影響を把握することを目的に、チャンバー実験を行った。供試材条件は、4種類の天然系塗料に無塗装条件を加えた5種類の塗装条件と、木材とアルミ板の2種類の基材条件を組み合わせた計10条件である。

表2にチャンバー条件を示す。実験条件はJIS A 1901 に則り、チャンバー内の設定環境条件は、空気温度を $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度を $50 \pm 5\%$ 、換気回数を 0.5 ± 0.05 回/hとした。ドラフトチャンバーでの養生期間は塗料に因らず1時間とした。試料負荷率は、JIS規格の最小値を参照し、 $0.4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ とした。塗布面積は、試料負荷率を満たすためアルミテープにより $89 \text{ mm} \times 89 \text{ mm}$ に調節した。塗布量は各塗料の仕様書に従った。塗布方法は、塗布量の損失が最小である道具として、コテによる塗布を選択した。

チャンバー内の空気温度、相対湿度は、1分間隔で経時測定した。化学物質分析用の空気捕集は、アルミ板では養生開始から24時間後に、木材では養生開始から6, 12, 24時間後に捕集管を接続し行った。Tenax-TA管 ($167 \text{ mL}/\text{min}$) への捕集を約60分間、DNPH管 ($167 \text{ mL}/\text{min}$) への捕集を約13分間行った後、それぞれガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)、高速液体クロマトグラフ分析(HPLC)を依頼した。

3) 臭気評価実験概要

チャンバー内空気の知覚空気質評価を目的に、臭気評価被験者によるおい袋法を用いた臭気評価を実施した。臭気評価被験者は、20代の早稲田大学の学生10名とした。おい袋は、化学物質分析用空気捕集終了時刻とほぼ同じタイミングでチャンバー内空気を、10 Lのにおい袋に捕集した。倫理委員会の承認を得て行った。また、建築製図室における室内空気質測定を行っている。

C. 研究結果

C-1 ISO-16000-33 (新規格案)

ISO/TC146/SC6 WG 20 がオンライン会議で開催された。ISO-16000-33 に対するオンライン会議は2022年9月6日、18:00から20:00に行われた。参加者は5カ国から10名が参加した。日本の代表団は田辺新一(早稲田大学)、酒井信夫(国立医薬品食品衛生研究所)、伊藤一秀(九州大学)、金炫兌(山口大学)以上4名が参加した。WG 20 では、ISO16000-33の改正案について議論が行われた。

わが国が提案した「ODS 固相ディスクまたはSDB 共重合体カートリッジによるサンプリング方法と溶媒抽出・分析方法」がISO-16000-33のAnnex Bに追加された。この規格について2022年末までDISの最終版を提出することになった。

C-2

1) 化学物質分析結果

表3に化学物質分析結果を示す。室内濃度指針値対象物質のうち、Toluene、Xylene、Acetaldehydeは嗅覚閾値を超過し、Formaldehydeは嗅覚閾値未満だが定量下限値を超過した。

Acetaldehydeは木材の全経過時刻において塗料II、塗料IVで室内濃度指針値を超過した。塗料IIでは、24時間時においてアルミ板と比較し木材の放散量が少なかった。塗料IVの24時間時におけるAcetaldehydeの放散量は、木材では室内濃度指針値を超過した一方、アルミ板では定量下限値を下回った。実際に木材へ塗装した場合、JISによるアルミ板を使用した試験では放散されない二次生成物が放散されることが明らかになった。

アルミ板の無塗装、塗料IVを除く全条件でTVOCが指針値を超過した。Toluene、Xylene、Formaldehydeは全条件において室内濃度指針値未満であった。

2) 臭気評価結果

図1に非容認率の推移を示す。木材の無塗装条件において、13, 25時間時に20%を超過した。自然系塗料I、IIの全経過時刻で非容認率が20%を超過した。自然系塗料の25時間時における基材条件の比較では、木材と比較してアルミ板の非容認率が高かった。一方、自然塗料では、塗料IIIの7, 13時間時、および塗料IVの13, 25時間時で非容認率が20%を下回った。

D. 考察

D-1 ISO-16000-33 (新規格案)

WG20での国際会議後、ISO/TC 146/SC 6/WG 20 N 59「Recommendations」が作成された。内容は以下に示す。

- Recommendation 38

ISO/TC 146/SC 6/WG 20 adopts the agenda (Doc. N 55) and the minutes of the last meeting (Doc. N 53).

- Recommendation 39

ISO/TC 146/SC 6/WG 20 appoints Elisabeth Hösen as member of the recommendations' drafting committee.

- Recommendation 40

ISO/TC 146/SC 6/WG 20 finalizes the draft of ISO 16000-33 and agrees to submit the document for DIS Ballot by end of 2022.

- Recommendation 41

ISO/TC 146/SC 6/WG 20 will meet again in September 2023 and considers to have an

intermediate meeting, if necessary.

D-2

1) 化学物質の放散特性

木材に塗料II、塗料IVを塗布した場合、全測定時刻においてAcetaldehydeが室内濃度指針値を超過した。塗料IIにおいては塗料中の亜麻仁油に35～58%含有されるリノレン酸の硬化乾燥過程の酸化反応によりAcetaldehydeが生成されたことで、気中濃度が増大し指針値を超過した可能性が考えられる。また、塗料IVにおいては塗料に含まれるEthanolが木材に接触した際に木材中のAlcohol Dehydrogenase (以下、ADH) により酸化が促進され、Acetaldehydeの気中濃度が指針値を超過した可能性が考えられる。

2) 臭気評価

自然系塗料の25時間時において、木材と比較してアルミ板の非容認率が高かった要因として、アルミ板条件ではリラックス効果をもたらすセスキテルペン類の放散量が木材の約1/53倍であったことが考えられる。また、自然塗料である塗料III、IVにおいて非容認率が低かった要因として、塗料IIIではアルデヒド等の臭気寄与物質やTVOC放散量が少なかったことが考えられる。塗料IVでは、本条件においてAcetaldehydeの濃度が指針値を超過していた一方で、同様に比較的多く放散していたテルペン類のマスクング効果により、Acetaldehydeの刺激臭が緩和され、非容認率が低くなった可能性が考えられる。

木材へ構成成分の異なる天然系塗料を塗布したところ、自然系塗料と比較して自然塗料において、臭気評価による申告結果は非容認率が低い側となり知覚空気質評価は悪かった。主な要因として、自然系塗料ではAcetaldehydeなどの刺激臭を比較的多く放散していたことや、自然塗料では塗料IVではリラックス効果をもたらすテルペン類の放散量が多かったことが考えられる。

E. 結論

E-1 ISO-16000-33 (新規格案)

我が国が提案した精度の高いフタル酸エステル

類の測定・分析方法を国際規格化するためにISOのオンライン国際会議に参加した。フタル酸エステル類の測定・分析方法をISO 16000-33:2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案し、現在、提案した測定分析方法がAnnex Bに追加された。今後の予定として、DISの投票のため、2022年末までにISO/DIS版を提出することが決定された。

E-2

本研究では、天然系塗料の実態調査および構成成分の違いに基づく分類を行い、木材への天然系塗料の塗布が揮発性有機化合物の放散量および知覚空気質に与える影響を明らかにすることを目的として、室内における一般消費者によるDIY塗装を想定し実験を行った。天然系塗料4種類を木材とアルミニウム板に塗布したチャンバー試験と臭気評価実験を行った。

化学物質分析の結果、木材に塗料II、塗料IVを塗布した場合、全経過時刻においてAcetaldehydeが室内濃度指針値を超過した。乾燥過程における植物油中の亜麻仁油の酸化反応および塗料中のEthanolと木材中のADHの反応による放散促進が要因として考えられる。

また、臭気評価実験の結果、自然塗料と比較して自然系塗料の方が知覚空気質は悪い傾向があった。要因として、自然系塗料においては多く放散されていたNonanalやAcetaldehyde、2E1Hの刺激臭が知覚空気質悪化に寄与したと考えられる。

木材へ天然系塗料の塗装を行った際の化学物質の放散特性として、塗料中のアルコール類の有無や乾燥過程の酸化反応による二次生成物が放散されていることが示された。以上より、実際に木材に塗装した際の空気質評価を行うには、基材との反応性や塗料の構成成分の違いに基づく二次生成物を評価する必要があると考えられる。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 稲坂まりな, 赤松奈美, 菅野颯馬, 池内宏維,

高橋秀介, 田崎未空, 金炫兌, 田辺新一, 異なる木材表面へのアルコール塗布がVOC放散量および知覚空気質に与える影響、日本建築学会環境系論文集、Vol.87、No.802、2022.12

2) 池内宏維, 富田奈歩, 赤松奈美, 新納稔樹, 田崎未空, 深和佑太, 金炫兌, 田辺新一, 木材への天然系塗料の塗布が揮発性有機化合物放散量および知覚空気質に与える影響、日本建築学会環境系論文集 投稿中

2. 学会発表

1) 赤松奈美, 池内宏維, 稲坂まりな, 小野田亮介, 松尾和弥, 田崎美空, 菅野颯馬, 金炫兌, 田辺新一, 木材表面へのアルコール清拭がVOC放散量および知覚空気質に与える影響 第1報: 実験概要と化学物質分析の測定結果, 日本建築学会学術講演梗概集, Vol.2022, pp.1595-1596, 2022.9

2) 池内宏維, 赤松奈美, 稲坂まりな, 小野田亮介, 松尾和弥, 田崎美空, 菅野颯馬, 金炫兌, 田辺新一, 木材表面へのアルコール清拭がVOC放散量および知覚空気質に与える影響 第2報: 実験概要と化学物質分析の測定結果, 日本建築学会学術講演梗概集, Vol.2022, pp.1597-1598, 2022.9

3) 赤松奈美, 池内宏維, 稲坂まりな, 菅野颯馬, 金炫兌, 田辺新一, 木材表面へのアルコールの塗布・噴霧がVOC放散量および知覚空気質に与える影響 (第1報) アルコールの1回塗布によるチャンバー実験結果, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 (神戸), pp.9-12, 2022.9

4) 池内宏維, 赤松奈美, 稲坂まりな, 菅野颯馬, 金炫兌, 田辺新一, 木材表面へのアルコールの塗布・噴霧がVOC放散量および知覚空気質に与える影響 (第2報) アルコールの繰り返し噴霧によるチャンバー実験結果, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集 (神戸), pp.13-16, 2022.9

5) Kosuke Ikeuchi, Nami Akamatsu, Marina Inasaka, Soma Sugano, Hyuntae Kim, Shin-ichi Tanabe, Effects of Applying Alcohol to Wood on Acetaldehyde Emissions, Indoor Air 2022, Kuopio, Finland, 2022.6

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

表 1 塗料条件

分類	構成成分		仕様書上の 乾燥時間	実験上 の乾燥 段階	塗布面積 当り の塗布量	
	表示成分 (各メーカーHP)	SDS				
自然系	I	ひまわり油、 大豆油、アザミ油 カルナバワックス 白色ミネラルオイル	脂肪族炭化水素/30-60%	約12 h	12 h	0.5 mL
	II	亜麻仁油	2-エチルヘキサン酸コバルト/0-1% メタノール/0-1% メチルエチルケトオキシム/1-5%	24 h 以上	24 h	0.4 mL
自然	III	米ぬか 100%自然	コメヌカ油/50- メドウフォーム油/100%	2~4 h (指触乾燥)	6 h	0.3 mL
	IV	水、亜麻仁油、ヒマシ油 オレンジ油など 天然成分 100%	エタノール/1-10%	3 h (指触乾燥)	6 h	0.8 mL

表 2 チャンバー条件

項目	内容	
試験板	スギ材、アルミニウム板(対照条件)	
試験板条件	スギ材	160 mm×160 mm×10 mm
	アルミニウム板	150 mm×150 mm×6 mm
塗布条件	製造者の指定する方法に則る	
養生条件	温湿度	なりゆき
	期間	約1時間
測定条件	温湿度	(28±1) °C、(50±5) %RH
	換気回数	0.5±0.05 回/h
測定回数	スギ材	塗料塗布後 6, 12, 24時間時の3回
	アルミニウム板	塗料塗布後 24時間時の1回
試料負荷率	0.4 m ² /m ³ (塗布面積 89 mm×89 mm)	
捕集方法	DNPHカートリッジ、Tenax TA吸着管	
測定装置	高速液体クロマトグラフ 加熱脱着装置-GC-質量分析計	

表3 チャンバー内化学物質分析結果

赤字：嗅覚閾値を超過した値 緑色：室内濃度指針値を超過した値 青色：その他の指針値を超過した値 灰色：定量下限値未満の値																									
化学物質	木材															アルミ板					嗅覚 閾値	室内 濃度 指針値	LCI	AgBB GV I	急性曝露指針値 (AEGLはLEVEL1)
	6時間時					12時間時					24時間時					24時間時									
	無塗装	塗料I	塗料II	塗料III	塗料IV	無塗装	塗料I	塗料II	塗料III	塗料IV	無塗装	塗料I	塗料II	塗料III	塗料IV	無塗装	塗料I	塗料II	塗料III	塗料IV					
Toluene	12.5	12.4	10.0	2.8	3.2	8.0	8.4	7.3	2.8	2.8	3.6	3.9	4.1	2.6	2.4	3.2	2.8	3.1	<2.0	<2.0	1.46	260	2900	300	2.57×10 ⁵ (AEGL_30min)
Xylene	<2.0	10.9	3.6	<2.0	<2.0	<2.0	4.4	2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	1.68	200	500	100	5.74×10 ⁵ (AEGL_30min)	
α-Pinene	11.0	<2.0	6.9	5.2	300	7.8	2.9	5.5	5.3	116	4.7	2.9	3.8	5.2	57.9	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	3.8	0.10	-	2500	200	-
β-Pinene	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	158	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	62.1	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	25.5	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	0.19	-	1400	-	-
Limonene	5.4	25.6	6.4	4.3	7530	4.0	13.5	6.9	2.8	2970	2.4	5.0	4.3	2.4	1250	<2.0	<2.0	4.7	<2.0	78.8	0.22	-	5000	1000	-
Nonanal	3.3	90.8	40.5	4.9	5.4	4.8	35.7	46.3	5.7	4.2	2.4	<2.0	48.0	5.5	5.2	<2.0	5.9	45.8	2.9	2.7	2.0	41(案)	900	-	-
Dodecane	<2.0	26900	11.3	12.2	22.5	<2.0	16500	4.4	10.9	15.7	<2.0	6960	2.4	7.6	9.0	<2.0	4070	<2.0	168	5.7	0.78	-	-	-	1.01×10 ⁶ (SDS_8h)
Hexane	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	2.3	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	2.5	<2.0	<2.0	<2.0	5.38	-	4300	-	-
2-Ethyl -1-Hexanol	20.9	39.1	15.6	14.4	16.1	20.1	25.1	13.9	16.5	15.3	11.9	12.8	11.0	16.1	15.0	10.1	7.1	8.7	9.1	7.4	0.07	130(案)	300	100	1.21×10 ⁶ (厚労省_6h)
Total content of monoterpens	20.8	<2.0	10.5	19.3	9230	24.5	<2.0	17.0	14.2	3780	10.5	9.3	11.9	2.7	1500	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	118	-	-	-	-	-
Total content of sesquiterpens	13700	2030	2740	2180	2700	10400	2070	2080	2470	3170	9390	3570	1930	3170	5780	178	204	190	265	198	-	-	-	-	-
TVOC	16300	493000	9220	2650	14500	12400	275000	7740	2930	8800	10800	58300	4510	4250	7990	272	31100	3740	1530	399	-	400	-	-	-
Formaldehyde	6.3	5.7	61.3	4.8	4.4	4.8	4.7	77.9	4.0	3.2	4.0	4.9	35.1	3.7	2.8	0	2.8	19.9	2.3	<2.0	6.24×10 ²	100	100	100	6.24×10 ³ (産衛誌_33min)
Acetaldehyde	14.8	12.8	239	9.3	196	12.7	12.7	282	9.0	112	10.7	11.7	130	8.4	63.5	<2.0	4.0	154	<2.0	<2.0	2.75	48	300	100	9.17×10 ⁴ (環境省_4h)
Methyl ethyl ketone	<2.0	<2.0	966	<2.0	<2.0	2.3	<2.0	485	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	149	2.2	<2.0	<2.0	<2.0	83.6	<2.0	<2.0	1.32	-	20000	-	6.00×10 ⁵ (AEGL_30min)
Acetone	9.3	8.3	44.8	10.1	7.4	7.2	<2.0	79.3	7.6	6.9	6.8	7.2	45.6	7.8	7.5	2.1	2.8	10.5	4.1	3.2	1.02×10 ⁵	-	1E+05	53000	5.10×10 ⁵ (SDS_8h)

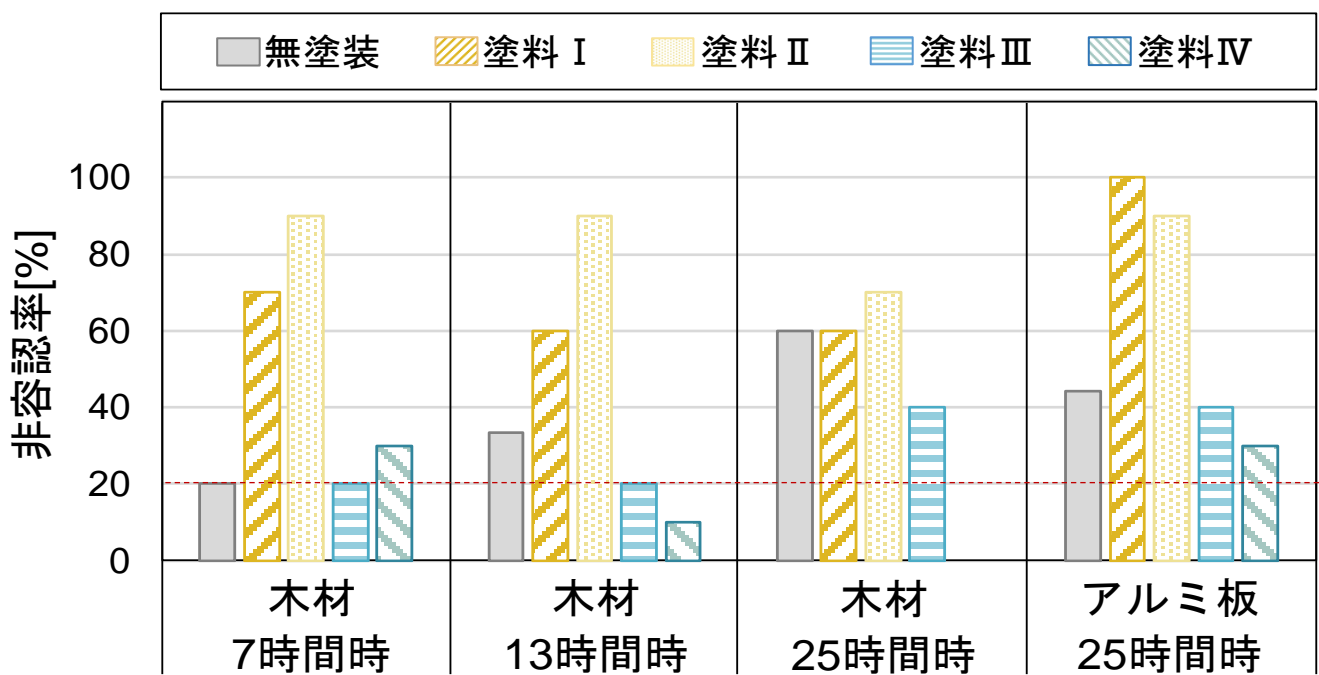


図 1 非容認率の推移