

令和2年度 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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

定常型放散源の探索

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	大嶋 直浩	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	研究員
研究協力者	高木規峰野	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	研究補助員
研究協力者	高橋 夏子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	研究補助員

室内空気環境汚染化学物質の「定常型放散源」を探索する目的で、室内環境における容積負荷率が高く、一般居住住宅に常置される放散源として壁紙等製品について素材の異なる18製品を入手し、超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。

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初期暴露評価・初期リスク評価が終了した11化学物質について放散速度および気中濃度増分予測値を算出した。その結果、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートが高濃度かつ高頻度で、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が高頻度で検出されたことから、カーテン製品が室内空気汚染物質の定常型放散源の一つであることが明らかになった。また、上記3化学物質が高濃度で検出された検体について、低減化対策としてベイクアウトを模した2段階の放散試験（40℃→25℃）を実施したところ、それらの気中濃度増分予測値は顕著に低減された。

本研究の結果は、シックハウス症候群の主因となるVOCの曝露評価並びに低減化対策に資する重要な科学的エビデンスとなる。

A. 目的

近年、住宅の高気密化や高断熱化、建材に用いられる新素材の開発等に伴って、家庭用品や建材等から定常的・瞬時に放散する化学物質が室内空気を汚染し、シックハウス症候群等の室内環境中の化学物質を原因とする疾病が増加している。

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（シックハウス検討会）では、一般居住住宅の居室内における空気質の実態調査等によって検出された化学物質を中心に、「現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から、ヒトがその濃度の空気

を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な影響を受けないであろうと判断される値」として、13種類の揮発性有機化合物（VOC）・準揮発性有機化合物（SVOC）に室内濃度指針値を定めている。

室内空気を汚染する化学物質の主要な定常型発生源の一つと考えられる建材等に関しては、室内濃度指針値やホルムアルデヒドに関する建材および換気設備の規制、クロルピリホスの使用禁止とした建築基準法の改正（平成15年7月1日施行）により低減化対策が講じられている。一方、居住

者によって室内に持ち込まれる家庭用品に由来する室内空気汚染状況については十分な情報が得られていない。そのため、定常型・瞬時型の家庭用品から放散される化学物質の同定およびそれらの曝露量の推定は、室内環境中の化学物質を原因とする疾病を未然に防ぐために重要である。

本研究では、室内空気環境汚染化学物質の定常型放散源を探索する目的で、室内環境における容積負荷率が高く、一般的にどの家庭にも常置されるカーテン製品を対象とし、ISO 12219-3 および ASTM D7706 に準拠する超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。

検討対象化合物は、研究班（リスク評価グループ）内で協議し、シックハウス検討会において初期暴露評価・初期リスク評価が終了した 11 化学物質（① 2-エチル-1-ヘキサノール、② 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、③ 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、④ 酢酸エチル、⑤ 酢酸ブチル、⑥ プロピレングリコールモノメチルエーテル、⑦ 3-メトキシ-3-メチルブタノール、⑧ ジエチレングリコールメチルエーテル、⑨ ジエチレングリコールエチルエーテル、⑩ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、⑪ メチルイソブチルケトン）を選定し、それらの放散速度および気中濃度増分予測値を算出した。また、リスク評価の観点から、製品から放散される化学物質の低減化対策について検討を加えた。

B. 方法

1. 試料（表 1・図 1）

素材の異なる壁紙等 18 製品（A～R）をインターネット市場より入手した。壁紙等の選定は、種類別に織物系 3 製品（A～C）、オレフィン系 2 製品（D, E）、紙系 1 製品（F）、木質系 1 製品（G）、鉱物系 2 製品（H, I）、ビニル系 9 製品（J～R）に分類し、計 18 検体について、放散試験を行った。

2. 標準品

- ① 2-Ethyl-1-hexanol [104-76-7]（98%, 和光特級, 富士フィルム和光純薬社）
- ② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate (contains ca. 40% 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 3-monoisobutyrate) [25265-77-4]（東京化成工業社）
- ③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate [6846-50-0] (> 97.0%, 東京化成工業社)
- ④ Ethyl Acetate [141-78-6]（99.8%, シグマアルドリッチジャパン社）
- ⑤ Butyl Acetate [123-86-4]（99.8%, シグマアルドリッチジャパン社）
- ⑥ Propylene Glycol Monomethyl Ether [107-98-2]（東京化成工業社）
- ⑦ 3-Methoxy-3-methylbutanol [56539-66-3] (>98.0%, 東京化成工業社)
- ⑧ Diethylene Glycol Methyl Ether [111-77-3] (>99.0%, 東京化成工業社)
- ⑨ Diethylene Glycol Ethyl Ether [111-90-0] (>99.0%, 東京化成工業社)
- ⑩ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate [108-65-6] (>98%, 東京化成工業社)
- ⑪ Methyl Isobutyl Ketone [108-10-1]（東京化成工業社）

3. 機器・器具

捕集管：Inert Stainless Tube Tenax TA 60/80（Camsco 社製）

吸着管コンディショナー：TC-20（Markes International 社製）

超小形チャンバー装置：Micro Chamber Thermal Extractor, μ -CTE 250（Markes International 社製）

加熱脱離試料導入装置-ガスクロマトグラフ/質量分析計（TD-GC/MS）

加熱脱離試料導入装置：TD-30R（島津製作所製）

ガスクロマトグラフ／質量分析計：GCMS-QP2020（島津製作所製）

Scan Range: 35-450 m/z

Scan Rate: 10 Hz

4. 放散試験

放散試験は超小形チャンバーを使用した。直径 64 mm の円形に裁断した検体を超小形チャンバーの容器上部に設置し、チャンバーの温度は 28℃ 設定し、不活性ガス（N₂ ガス）を 50 mL/min で通気して放散試験を実施した。捕集時間は原則 30 分とし、高濃度の VOC により定量に支障がある場合は 5 分とした。

サンプリングには 100℃・1 時間および 300℃・2 時間でコンディショニング（清浄化）した Tenax TA 捕集管を用いた。

5. 分析条件

揮発性有機化合物の測定には TD-GCMS を使用した。定量法は内部標準法を用い、内部標準物質としてトルエン-*d*₈ を添加した。各標準品の検量線の濃度範囲は 1-20 ng とし、範囲を超えた場合は外挿値として算出した。

【TD】

Desorption: 280℃, 8 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20℃

Trap Desorption: 280℃, 5 min

Line and Valve Temperature: 250℃

【GC】

Colum: Rtx-1 (0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm)

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:20

Oven Temperature: 40℃-(5℃/min)-250℃ (3 min)

【MS】

Interface Temperature: 250℃

Ion Source Temperature: 200℃

測定対象物質のターゲットイオン・確認イオンを表 2 に、標準品のクロマトグラムを図 2 に示す。

計算方法

TD-GC/MS 分析で得られた結果から、次式により試料空気中の各測定対象物質の気中濃度を計算した。

$$C = \frac{(As - At) \times 1000}{V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

C: 試料空気中の各測定対象物質の濃度 [μg/m³]

As: GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 [ng]

At: ブランク試料中の測定対象物質の重量 [ng]

V: 試料空気捕集量 [L]

t: 試料採取時の平均の気温 [℃]

P: 試料採取時の平均大気圧 [kPa]

6. 放散速度および気中濃度増分予測値の算出

TD-GCMS の定量結果より、検体 1 m² 当たりの放散速度 (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がどの程度汚染されるかを評価するために気中濃度増分予測値 (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℃ でモデル室内の壁面積 28 m² に壁紙等が貼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。

$$EFa = \frac{(C - Cb) \times Q}{A} = (C - Cb) \times \frac{n}{L}$$

EFa: 単位面積あたりの放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$]
C: マイクロチャンバー内の各測定対象物質の
 気中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Cb: バックグラウンド濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Q: マイクロチャンバーの換気量 [m^3/h]
A: 試験検体の表面積 [m^2]
n: 換気回数 [回/h]
L: 試料負荷率 [m^2/m^3]

次式により室内気中濃度増分予測値を算出した。

$$\Delta C = \frac{EFa \times A_R}{n_R \times V_R}$$

ΔC : 気中濃度増分予測値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
EFa: 単位面積あたりの放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$]
A_R: 試験検体の表面積 [m^2]
n_R: 室内空間モデル内の換気回数 [回/h]
V_R: 室内空間モデル内の体積 [m^3]

C. 結果および考察

18 検体について放散試験に供した結果（放散速度・気中濃度増分予測値）を表 3-4 に示す。

2-エチル-1-ヘキサノール (①) は、陽性率 100%、気中濃度増分予測値の最大濃度は $14,942 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料 Q) と、高濃度かつ高頻度で検出された。

2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート (②) は、陽性率 100%、気中濃度増分予測値の最大濃度は $5,150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料 G) と、高濃度かつ高頻度で検出された。

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 (③) は、陽性率 83%、気中濃度増分予測値の最大濃度は $6,963 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料 K) と、高濃度かつ高頻度で検出された。

その他、④～⑪の化合物に関しては稀に高濃度

で検出される試料が認められたものの、検出頻度は総じて低かった。

TVOC（総揮発性有機化合物＝ヘキサンからヘキサデカンまでの全ての VOC のピーク積分値をトルエン換算して求めた値）については、気中濃度増分予測値の最大濃度は $92,538 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料 L)、シックハウス検討会が示す暫定目標値 ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を大きく超過した。

測定対象以外の化学物質については、研究分担者と情報を共有し、定量的リスク評価の対象化合物としていく予定である。

D. まとめ

室内環境中の定常型発生源を探索する目的で、壁紙等について素材の異なる 18 製品を入手し、超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。

シックハウス検討会において初期暴露評価・初期リスク評価が終了した 11 化学物質について放散速度および気中濃度増分予測値を算出したところ、2-エチル-1-ヘキサノール (①)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート (②) が高濃度かつ高頻度で、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 (③) が高頻度で検出された。室内濃度指針値策定の候補となっているこれらの化学物質が壁紙等製品から高頻度で検出されたことから、壁紙等製品が定常型放散源の一つであることが明らかになった。

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

1) 酒井信夫, 高木規峰野, 高橋夏子, 田原麻衣子,

五十嵐良明, 大泉詩織, 小金澤望, 柴田めぐみ, 沼野聡, 千葉美子, 竹熊美貴子, 橋本博之, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 細貝恵深, 健名智子, 小林浩, 伊藤彰, 青木梨絵, 大野浩之, 三田村徳子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 岩崎綾: 令和元年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 57 回全国衛生化学技術協議会年会 (2020.11)

2) 田原麻衣子, 酒井信夫, 大貫文, 斎藤育江, 千

葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 大野浩之, 若山貴成, 横山結子, 遠藤治, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: 空気試験法 揮発性有機化合物 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量. 日本薬学会第 141 年会 (2021.3)

3. その他

なし

表 1 放散試験に供した壁紙

分類	サンプル No.	素材	機能	生産国	のり
織物系	A	不織布	F☆☆☆☆	ドイツ	なし
	B	不織布	F☆☆☆☆	ドイツ	なし
	C	フリース素材、 アクリル系粘着剤	記載なし	日本	シールタイプ
オレフィン系	D		準不燃	不明	なし
	E	ポリエチレン	防音・保温・断熱効果 衝撃吸収、防カビ	韓国・中国	シールタイプ
紙系	F	紙	不燃 F☆☆☆☆	イギリス	なし
木質系	G	コルク	記載なし	不明	なし
鉱物系	H	蛭石	防カビ、不燃	不明	なし
	I	珪藻土、炭酸カルシウム	撥水、防カビ	不明	なし
ビニル系	J	塩化ビニル樹脂	防カビ、表面強度アップ 撥水コート、抗菌、 F☆☆☆☆	不明	なし
	K	表：塩化ビニル 裏：不織布	表記なし	不明	なし
	L	表：塩化ビニル 裏：紙	準不燃 F☆☆☆☆	不明	なし
	M	塩化ビニル	準不燃 F☆☆☆☆	日本	なし
	N	塩化ビニル	クッション性、防音、 断熱	不明	シールタイプ
	O	塩化ビニル	F☆☆☆☆	不明	再湿タイプ
	P	塩化ビニル樹脂、ポリエステル アクリル系粘着剤	F☆☆☆☆	日本	シールタイプ (ポリエステル、 アクリル系粘着剤)
	Q	表：難燃性ポリ塩化ビニル アクリル系粘着剤	記載なし	日本	シールタイプ (アクリル系粘着剤)
	R	表：ポリ塩化ビニル 裏：紙	記載なし	不明	なし

表2 測定対象物質のターゲットイオン・確認イオン

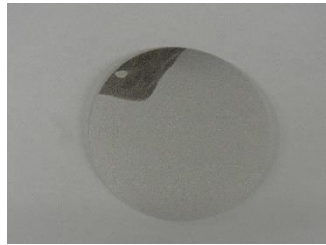
		RT	ターゲットイオン	確認イオン	
①	2-Ethyl-1-hexanol	18.06	57	41	43
②	3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	28.40	71	43	56
		28.83	71	56	43
③	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	34.58	71	43	56
④	Ethyl Acetate	5.22	70	43	61
⑤	Butyl Acetate	10.56	43	56	73
⑥	Propylene Glycol Monomethyl Ether	6.54	45	47	75
⑦	3-Methoxy-3-methylbutanol	14.00	73	41	103
⑧	Diethylene Glycol Methyl Ether	14.35	45	59	90
⑨	Diethylene Glycol Ethyl Ether	16.73	45	59	72
⑩	Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	12.18	43	45	72
⑪	Methyl Isobutyl Ketone	8.24	43	58	100
IS	Toluene-d ₈	9.26	98	70	100

表3 壁紙から放散される化学物質の放散速度(μg/m²/h)

サンプル	2-Ethyl-1-hexanol	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	Ethyl Acetate	Butyl Acetate	Propylene Glycol Monomethyl Ether	3-Methoxy-3-methylbutanol	Diethylene Glycol Methyl Ether	Diethylene Glycol Ethyl Ether	Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	Methyl Isobutyl Ketone	TVOC
A	23.4	3.0	1.8	-	-	-	-	-	4.0	-	-	817
B	14.5	1.8	118.3	-	-	-	-	-	-	-	-	252
C	4,718.7	7.3	4.6	-	6.0	5.4	-	-	-	2.5	-	4,985
D	15.4	8.9	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	955
E	620.6	2.0	2.3	205.5	1.8	2.2	-	-	-	-	-	1,931
F	102.5	33.4	5.4	2.8	11.1	8.7	-	-	-	39.2	-	8,124
G	15.3	1,839.3	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	1,225
H	22.1	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	4.2	354
I	49.5	44.8	1.8	-	-	2.1	-	2.9	1.9	-	2.1	1,582
J	147.2	45.5	-	-	3.1	-	-	-	-	-	6.1	1,950
K	79.8	61.8	2,486.9	1.6	46.8	-	3.7	-	15.1	2.0	22.5	5,103
L	677.7	13.0	5.5	1.9	2.5	10.0	5.2	-	-	7.0	3.7	33,049
M	39.8	27.8	1.6	-	3.0	-	-	-	-	-	3.2	3,879
N	438.8	14.0	1.9	-	-	-	-	-	-	1.9	-	1,680
O	177.7	5.9	4.9	3.2	16.7	5.1	-	-	-	3.4	486.3	16,199
P	652.2	10.0	4.1	6.7	10.3	4.2	4.1	-	-	2.1	3.5	24,557
Q	5,336.5	16.1	4.3	5.1	26.0	3.1	4.6	-	-	3.1	2.4	10,365
R	156.3	496.0	23.7	-	2.6	-	-	19.1	-	-	-	9,627
最小値	14.5	1.8	1.6	1.6	1.8	2.1	3.7	2.9	1.9	1.9	2.0	252
中央値	124.8	13.5	4.3	3.2	6.0	4.6	4.4	11.0	4.0	2.8	3.6	2,915
平均値	738.2	146.3	178.0	32.4	11.8	5.1	4.4	11.0	7.0	7.6	53.6	7,035
最大値	5,336.5	1,839.3	2,486.9	205.5	46.8	10.0	5.2	19.1	15.1	39.2	486.3	33,049
陽性率(%)	100	100	83	39	61	44	22	11	17	44	56	
	—: <LOQ(1.62μg/m ² /h)											
	A-C: 織物系		G: 木質系									
	D,E: オレフィン系		H, I: 鉱物系									
	F: 紙系		J-R: ビニール系									

表4 壁紙から放散される化学物質の気中濃度増分予測値(μg/m³)

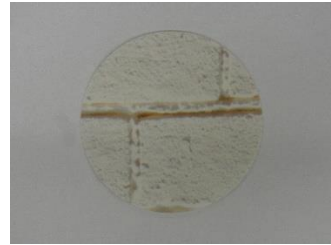
サンプル	2-Ethyl-1-hexanol	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	Ethyl Acetate	Butyl Acetate	Propylene Glycol Monomethyl Ether	3-Methoxy-3-methylbutanol	Diethylene Glycol Methyl Ether	Diethylene Glycol Ethyl Ether	Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	Methyl Isobutyl Ketone	TVOC
A	65.6	8.3	5.0	-	-	-	-	-	11.2	-	-	2,289
B	40.7	5.1	331.3	-	-	-	-	-	-	-	-	706
C	13,212.4	20.4	13.0	-	16.8	15.2	-	-	-	7.0	-	13,959
D	43.0	25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	2,674
E	1,737.8	5.7	6.5	575.5	5.1	6.3	-	-	-	-	-	5,408
F	286.9	93.4	15.0	7.9	31.1	24.4	-	-	-	109.6	-	22,748
G	43.0	5,150.1	6.9	-	-	-	-	-	-	-	-	3,429
H	61.8	5.6	-	-	-	-	-	-	-	-	11.9	990
I	138.7	125.4	5.0	-	-	5.9	-	8.1	5.2	-	5.8	4,430
J	412.1	127.5	-	-	8.7	-	-	-	-	-	17.1	5,461
K	223.4	173.0	6,963.4	4.6	131.0	-	10.3	-	42.1	5.5	63.1	14,290
L	1,897.4	36.2	15.3	5.2	6.9	27.9	14.6	-	-	19.6	10.3	92,538
M	111.5	77.7	4.6	-	8.3	-	-	-	-	-	9.0	10,861
N	1,228.6	39.1	5.2	-	-	-	-	-	-	5.3	-	4,705
O	497.6	16.4	13.6	8.9	46.8	14.2	-	-	-	9.4	1,361.6	45,358
P	1,826.2	28.1	11.5	18.8	28.9	11.6	11.6	-	-	5.9	9.7	68,759
Q	14,942.2	45.0	12.0	14.1	72.8	8.7	12.9	-	-	8.6	6.6	29,023
R	437.7	1,388.9	66.2	-	7.3	-	-	53.6	-	-	-	26,955
最小値	40.7	5.1	4.6	4.6	5.1	5.9	10.3	8.1	5.2	5.3	5.5	706
中央値	349.5	37.7	12.0	8.9	16.8	12.9	12.3	30.9	11.2	7.8	10.0	8,161
平均値	2,067.0	409.5	498.3	90.7	33.1	14.3	12.4	30.9	19.5	21.4	150.1	19,699
最大値	14,942.2	5,150.1	6,963.4	575.5	131.0	27.9	14.6	53.6	42.1	109.6	1,361.6	92,538
陽性率(%)	100	100	83	39	61	44	22	11	17	44	56	
	- : <LOQ(4.55μg/m³)											
	A-C : 織物系		G : 木質系									
	D,E : オレフィン系		H, I : 鉱物系									
	F : 紙系		J-R : ビニール系									



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



(F)



(G)



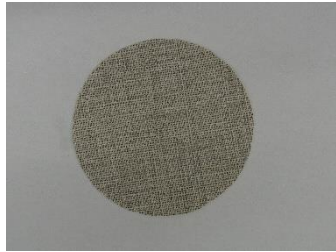
(H)



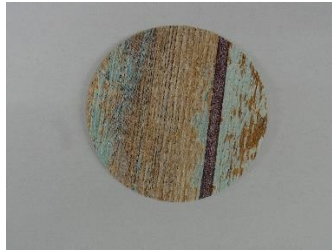
(I)

図 1-1 放散試験に供した 18 検体の写真

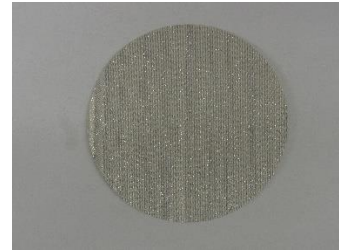
(A)~(I)



(J)



(K)



(L)



(M)



(N)



(O)



(P)



(Q)



(R)

図 1-2 放散試験に供した 18 検体の写真

(J)~(R)

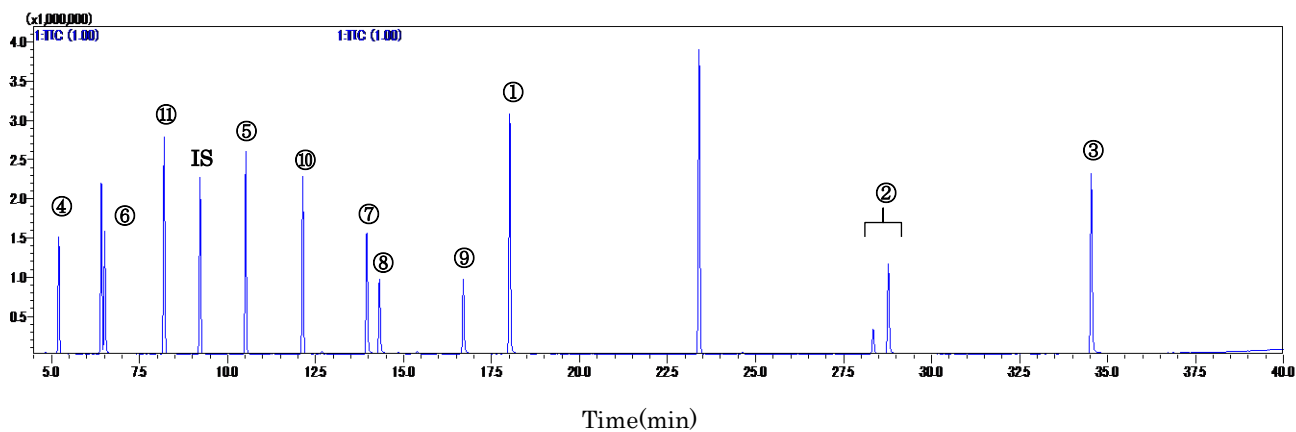


図 2 測定対象物質標準品のクロマトグラム

- ① 2-Ethyl-1-hexanol
- ② 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate
- ③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate
- ④ Ethyl Acetate
- ⑤ Butyl Acetate
- ⑥ Propylene Glycol Monomethyl Ether
- ⑦ 3-Methoxy-3-methylbutanol
- ⑧ Diethylene Glycol Methyl Ether
- ⑨ Diethylene Glycol Ethyl Ether
- ⑩ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate
- ⑪ Methyl Isobutyl Ketone
- IS Toluene- d_8