

研究要旨

室内空気汚染化学物質の標準試験法の国際規格化に関して調査研究を行う。日本の分析・測定方法を ISO 規格に提案することが求められる。日本のフタル酸エステル類の分析方法は 2024 年 7 月に ISO-16000-33 として制定された。また、2024 年 9 月に開催された ISO-TC146/SC6 に参加した。Indoor Air 2024 国際会議（米国）において、欧州でアクロレインの基準値を定める動向があり調査を行った。近年、可塑剤代替物質の SVOC（準揮発性有機化合物）の使用が増加している。加えて、有機フッ素（PFAs）が家庭用品、食品包装、工業製品、消防用消火剤、医療製品などに広範囲に使用されている。SVOC の気中濃度、PFAs の気中濃度・ダスト中濃度を測定した。その結果、PFAs は気中よりハウスダスト中に高濃度に存在していた。SVOC の気中濃度に関しては、2E1H、TEXANOL、TXIB が高い場所が存在した。加えて、オフィス空間での室内空気環境評価法に関して試行を行った。

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対象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指針値改正に対応した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、この日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法がISO/TC146（大気）/SC6（室内空気）、ISO 16000-33：2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に採択されること、及び新規提案を行うことを目的とした。また、関連する国際会議に参加して、欧米での室内空気質に関する情報収集を行う。一方で、室内におけるプラスチック製品の増加により可塑剤、難燃剤、UV吸収剤、添加剤などによる汚染が懸念されている。既往研究では、室内における空気・ハウスダスト中のSVOC濃度を測定したが、代替物質の生産量が増加し、種類も多様多様となっている。今回、代替物質に関して気中濃度を測定した。また、有機フッ素（PFAs）は家庭用品、食品包装、工業製品、消防用消火剤、医療製品などに広い範囲に使用されていることも踏まえ、室内におけるPFAsの気中濃度、ダスト中濃度を測定した。加えて、オフィス空間での室内空気環境評価に関して試行を行った。

B. 研究方法

1) 我が国の分析方法の国際規格化
2024年9月に開催されたISO-TC146/SC6に参加

2) アクロレインに関して
Indoor Air 2024 国際会議（米国）に参加

3) 室内におけるPFAs及びSVOC物質の濃度測定
室内における空気・ハウスダスト中PFAsの汚染濃度を測定した。また、代替物質として使用量が多いSVOC物質は気中濃度のみ測定を行った。表1に測定対象箇所の概要を示す。室内空気採集は、測定対象空間の床面高さ1.2mとし、Tenax TA管を使用し、捕集速度200ml/min、捕集時間150分、総捕集量30Lとした。検出

限界以下で分析が出来ないことを考え、S-H-1住宅では、60L（2本）、90L（2本）、120L（1本）の空気を採取し、分析を行った。

SVOC物質の分析対象は、2E1H、TEXANOL、TXIB、DBP、DEHP、DNOP、DEHT、DINP、DIDPとした。これらの物質は従来の可塑剤の代替物質である。表2にSVOC物質の分析条件を示す。気中濃度のみを測定した。

PFAs物質は、気中濃度とハウスダスト中濃度を測定した。PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、HFPO-DAの5物質を分析した。ハウスダストは家庭用一般真空掃除機を用いて採集した。ハウスダストは63μm以下の粒子にふるい分けをし、GC/MSで定量定性を行った。表3に気中PFAsの分析条件を示す。表4、5にハウスダスト中PFAsの分析条件（LC/MS）とハウスダスト中PFAsの溶媒抽出方法を示す。

4) オフィスにおける空気環境評価に関する試行
オフィス実験室に室内空気環境測定評価を行うシステムに関する試行を行った。これまでの研究を論文としてとりまとめた。

C. 研究結果

1) 我が国の分析方法の国際規格化
2024年7月にISO-16000-33として制定された。

2) アクロレインに関して
ドイツのAlexandra Schieweck, Erik Uhde, Tunga Salthammerにより論文（DOI: 10.1039/d1em00221j）が公表され、以下の指摘が行われている。アクロレインは、空気中の汚染物質として環境およびヒトの健康に対して腐食性、有毒性、および危険な影響が知られている。室内空気中のアクロレインの測定は、従来のDNPH法は特定の試験プロトコルでは推奨されているものの、エラーが発生しやすい。そのため、正確なアクロレインの測定のために異なるアプローチが必要とされた。研究では、発生源および空気中濃度に関する既発表データの概要を紹介している。さらに、環境試験チャンバーおよび屋内空気中のアクロレインを定量的に測定する新しい方法を提案した。グラファイト化カーボンブラック（GCB）Carbograph™ 5TDでサンプリングした後、熱脱着およびガスクロマトグラフィー/質量分析（TD-GC/MS）を使用して実施誘導体化技術（DNPHおよびDNSH）およびPTR-QMSを使用したオンライン検

出と比較検出限界は $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。サンプリング量を6 Lに増やすことで、検出限界を $0.08\mu\text{g}/\text{m}^3$ に下げることができる。サンプリング中のブレークスルーやアクロレインを含むサンプリングチューブの保存中の分析物の損失はなかった。提示された方法は、堅牢で扱いやすく、ルーチン分析および調査にも非常に適している。今後、この分析方法を用いて指針値などをドイツでは定める可能性がある。

3) 室内におけるPFAs及びSVOC物質の濃度

空気・ハウスダスト中PFAs濃度を測定した。しかし、空気採取量の30LでPFAsの気中濃度は全て検出限界以下(4ng未満)であった。また、採集流量60L、90L、120Lでも検出限界以下であった。今後、気中濃度測定に関しては、採集流量、分析方法などを検討する必要がある。

ハウスダスト中PFAsの測定対象は大学3件、住宅7件であったが、ハウスダスト中PFAsの溶媒抽出を検討する段階で、大量のコンタミが生じたため、十分な結果が得られなかった。このため、溶媒抽出の条件を変え、大学1件(S-R1-d)、住宅2件(S-H-1-d、S-H-2-d)の再測定を行った。ここで、-dはハウスダストを示す。

表6にハウスダスト中PFAs濃度を示す。PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNAは全ての測定対象から検出された。PFHxAは $100\sim 220(\text{ng}/\text{g})$ の範囲で測定された。特に大学施設のS-R-1が高かった。PFHpAは $5.7\sim 22(\text{ng}/\text{g})$ の範囲で測定された。PFOAの測定濃度は $10\sim 110(\text{ng}/\text{g})$ の範囲で、大学施設のS-R1が高かった。また、PFNAは $21\sim 890(\text{ng}/\text{g})$ の範囲であった。S-R-1の大学施設が最も高かった。HFPO-DAは全ての対象で検出限界以下であった。

SVOC物質の気中濃度の測定結果について、図1～5に測定結果を示す。全ての測定対象建物から2E1Hが検出された。測定結果から見ると、今回測定した大学は $13.7\sim 43.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、住宅は $4.3\sim 19.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。2E1Hは住宅より大学の方が高く測定された。その理由として、水性ペイントの使用、PVC床材などのためと推測している。

大学における気中TEXANOL濃度は $0.9\sim 2.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、住宅は $1.6\sim 4.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。大学と住宅の平均濃度はそれぞれ $2.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、住宅の方が高かった。TXIBに関しては、大学が $1.2\sim 10.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、住宅が $0.7\sim 20.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で測定された。特に大学のS-R-1は $10.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、住宅のTR邸は $20.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ で最も高かった。今後、仕上げ材などからの放散測定を行い、放散源を明らかにする必要がある。

室内空気質ガイドラインに定められたDBP、DEHPも検出されたが、DBPは $0.3\sim 0.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DEHPは $0.2\sim 1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であり、いずれも指針値以下であった。

4) オフィスにおける空気環境評価に関する試行
測定センサーを設置、データ取得が可能なことを確認した。

D. 考察

1) 我が国の分析方法の国際基準化
フタル酸エステル類以外の分析方法の規格化の可能性に関して研究班で検討中である。

2) アクロレインに関して

国内での発生源や課題に関して整理を行う必要がある。

3) 室内におけるPFAs及びSVOC物質の濃度

PFAs について

今回の測定結果では、室内気中濃度は検出限界以下(4ng 以下)であった。しかし、ハウスダスト中からは4種類のPFAsが検出された。PFAsの沸点はVOC物質の範囲であるが、SVOCのようにハウスダスト中濃度が高かった。今後、PFAsの放散挙動の特徴などを調べる必要がある。また、PFAsは飲料水に対する暫定目標値が定められており、PFOA、PFOSが各々50ng/Lである。現在、室内の空気・ハウスダスト中PFAs濃度に関する規制はない。ハウスダスト中PFAsの濃度測定をさらに進め、指などを舐める習慣を持つ幼児も含め、経口摂取による影響の評価に資するようなデータを収集していく必要がある。

SVOC 物質について

厚生労働省のシックハウス検討会で挙げられた2E1H、TEXANOL、TXIBを測定した。今回の測定調査では、既存のDBP、DEHPの気中濃度は指針値よりかなり低い値であった。しかし、2E1H、TEXANOL、TXIBは測定した場所によって大きな差が見られた。これらの物質は仕上げ材として使用している水性ペイント、壁紙、PVC床材から放散されていることが推測される。また、TEXANOL、TXIBはDBP、DEHPなどの代替物質として使用が増えている可能性もある。今後、ハウスダスト中濃度と現場測定装置などを用いて、室内における仕上げ材からの放散量を測定する必要がある。

E. 結論

1) 我が国の分析方法の国際基準化
国際規格に収録された。新規提案を行う。

2) アクロレインに関して
国内での発生源や課題に関して整理を行う必要がある。

3) 室内におけるPFAs及びSVOC物質の濃度

PFAsの測定結果から見ると、気中ではなくハウスダスト中に存在していることが分かった。今後、ハウスダストの経口摂取によるPFAsのリスク評価に資するデータを継続して取得する必要がある。また、測定場所によって2E1H、TEXANOL、TXIBの気中濃度が高かった。室内での放散源を把握する必要がある。

4) オフィスにおける空気環境評価に関する試行
今後測定の安定化とシステム構築を行う必要がある。

F. 研究発表

1. 論文発表

- ・金炫兌, 田辺新一、マイクロチャンバーを用いた準揮発性有機化合物の現場測定方法開発、日本建築学会環境系論文集 Vol.89, No.820 pp.351-357、2024.6.
- ・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、Vol.88, No.811、pp.916-925、2023.9
- ・Nami Akamatsu, Soma Sugano, Kanta Amada, Naho Tomita, Hidetaka Iwaizumi, Yuki Takeda, Pawel Wargocki, Bjarne W. Olesen, Shin-ichi Tanabe, Effects of a gas-phase air cleaner in removing human bioeffluents and improving perceived air

2. 学会発表

- ・富田奈歩, 赤松奈美, 池内宏維, 新納稔樹, 田崎未空, 深和佑太, 金炫兌, 田辺新一、天然系塗料の木材表面への塗布が 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 (令和五年度日本建築学会大会[京都])
- ・赤松奈美, 富田奈歩, 池内宏維, 新納稔樹, 田崎未空, 深和佑太, 金炫兌, 田辺新一、天然系塗料の木材表面への塗布が VOC 放散量および知覚空気質に与える影響 (第 2 報) 被験者実験による臭気評価結果 (令和五年度日本建築学会大会[京都])
- ・富田奈歩, 赤松奈美, 池内宏維, 田崎未空, 深和佑太, 金炫兌, 田辺新一、含有物質の異なる天然系塗料の木材への塗布が室内空気質に与える影響 (令和五年度日本建築学会大会[福井])
- ・赤松奈美, 富田奈歩, 池内宏維, 深和佑太, 金炫兌, 田辺新一、木材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 3 報) 塗装木材へのアルコール塗布によるチャンバー実験結果 (令和五年度日本建築学会大会[福井])
- ・Nami Akamatsu, Marina Inasaka, Kosuke Ikeuchi, Soma Sugano, Hyuntae Kim, Shin-ichi Tanabe, Effect of Applying Alcohol to Wooden Surfaces on VOC Emissions and Perceived Air Quality, 18th Healthy Buildings Europe Conference, 11th – 14th June 2023, Aachen, Germany
- ・岩泉秀隆, 富田奈歩, 赤松奈美, 竹田雄紀, 天田侃汰, 菅野颯馬, 金炫兌, 森本正一, 田辺新一、活性炭を利用した空気清浄機が生体発散物質除去および知覚空気質に与える影響 (第一報)実験概要と化学物質分析の結果 (令和六年度日本建築学会大会[東京])
- ・富田奈歩, 岩泉秀隆, 赤松奈美, 竹田雄紀, 天田侃汰, 菅野颯馬, 金炫兌, 森本正一, 田辺新一、活性炭を利用した空気清浄機が生体発散物質除去および知覚空気質に与える影響 (第二報)被験者実験による臭気評価 (令和六年度日本建築学会大会[東京])
- ・岩泉秀隆, 赤松奈美, 富田奈歩, 竹田雄紀, 菅野颯馬, 金炫兌, 森本正一, 小林徳和, 田辺新一、活性炭を利用した空気清浄機が生体発散物質の除去および知覚空気質に与える影響(第一報)被験者を用いた生体発散物質の測定とにおい袋法による臭気評価 (令和六年度空気調和衛生工学会大会[佐

賀])

- ・赤松奈美, 岩泉秀隆, 富田奈歩, 竹田雄紀, 菅野颯馬, 金炫兌, 森本正一, 小林徳和, 田辺新一、活性炭を利用した空気清浄機が生体発散物質の除去および知覚空気質に与える影響(第二報)直接嗅ぎ法を用いた異なる温熱環境条件下での実験 (令和六年度空気調和衛生工学会大会[佐賀])
- ・Effects of Applying “Natural Paints” to Wooden Surfaces on Indoor Air Quality, Naho Tomita, Kosuke Ikeuchi, Nami Akamatsu, Yuta Fukawa, Hyuntae Kim, Shin-ichi Tanabe, Indoor Air 2024, Hawaii Convention Center, 7th – 11th July 2024, Hawaii, America

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

表一覧

表 1 測定概要

測定対象		場所	仕上げ材			換気	築年数 (年)	面積 (㎡)
			床	壁	天井			
大学	S-R-1	ラウンジ	タイルカーペット	紙クロス	石膏ボード	換気扇	—	100.0
	S-R-2	研究室	PVC シート					27.3
	S-C	講義室						142.5
住宅	S-H-1	リビング	クッションフロア	PVC クロス	PVC クロス	機械 換気	17	17.7
	S-H-2				木板		32	10.8
	AZ		フローリング	紙クロス	木板		34	12.4
	TR				石膏ボード		31	14.6
	HK				28		21.9	
	ST				21		123.8	
	MS				木板		33	27.7

表 2 気中 SVOC 物質の分析条件

加熱脱着	装置	TD-100 (Markes International 社製)	
	一次脱着	300°C (12min)	
	二次脱着	-10°C→300°C (4min)	
GC/MS	装置	ガスクロマトグラフ	Agilent 6890N)
		質量分析計	5973 inert
	カラム	Inert Cap 1MS 30m×0.2mm×0.25μm ^{df})	
	オープン温度	50°C(2min)→10°C/min→320°C(5min)	
	スプリット比	低濃度：splitless、高濃度：50：1	
	キャリアガス	He (1.2mL/min)	
	測定モード	SCAN	
	SCAN パラメータ	m/z 29(Low)~550(High)	
	検出器温度	230°C	

表 3 気中 PFAs 物質の分析条件

熱脱着	装置	TD-100 (Markes International 社製)	
	一次脱着	300°C (12min)	
	二次脱着	-10°C→300°C (4min)	
GC/MS	装置	ガスクロマトグラフ	7890A (Agilent Technologies 社製)
		質量分析計	5975C (Agilent Technologies 社製)
	カラム	VF-200ms (30m×0.25mm, f.t.1.0μm)	
	オープン温度	35°C (2min) — (15°C/min) — 280°C (5min)	
	スプリット比	6:01	
	キャリアガス	He (1.2mL/min)	
	測定モード	SCAN/SIM 法	

表 4 ハウスダスト中 PFAs 物質の分析条件 (LC/MS 条件)

液体クロマトグラフ	機種	VANQUISH (Thermo Fisher Scientific 社製)
	カラム	ZORBAX Eclipse Plus C18(2.1mm×100mm、1.8μm)
	移動相 A	2mM 酢酸アンモニウム
	移動相 B	アセトニトリル
質量分析計	機種	Q Exactive FOCUS (Thermo Fisher Scientific 社製)
	イオン化法	HESI Negative (FullMS)
	質量数 (m/z)	70～1050

表 5 ハウスダスト中 PFAs 物質の溶媒抽出方法

溶媒抽出方法 (初期分析条件)

- ① 試料0.1gを遠沈管に量り取り、サロゲートを添加する。
- ② メタノール5mLを加え、ギ酸を添加する。
- ③ 試料の入った遠沈管を振とう機にセットし、30分間振とう抽出を行う。振とう後、30分間の超音波抽出を行い、次いで3000rpmの回転数で10分間の遠心分離を行う。
- ④ 上澄みを別の遠沈管に回収する。②～④の作業を繰り返し3回行い、回収したメタノール溶液を粗抽出液とする。
- ⑤ 粗抽出液の全量をフィルター(NYシリンジフィルター 25mm,0.22μm)に通し、PPボトルに採取後、全量200mLになるように超純水を加える。
- ⑥ あらかじめコンディショニングを行ったWAX-FFに通水して測定対象物質を吸着させる。PPボトルを超純水で洗い込み、洗液を通水する。
- ⑦ 0.1%NH₃ in MeOHで抽出後、窒素吹付により0.5mLに濃縮する。
- ⑧ 濃縮した抽出液をLC-MSで測定する。

溶媒抽出方法 (今後変更予定)

- ① 試料0.1gを遠沈管に量り取り、サロゲートを添加する。
- ② メタノール5mLを加える。
- ③ 試料の入った遠沈管を振とう機にセットし、30分間振とう抽出を行う。振とう後、30分間の超音波抽出を行い、次いで3000rpmの回転数で10分間の遠心分離を行う。
- ④ 上澄みを別の遠沈管に回収する。②～④の作業を繰り返し3回行い、回収したメタノール溶液を粗抽出液とする。
- ⑤ 粗抽出液の全量をフィルター(NYシリンジフィルター 25mm,0.22μm)に通し、窒素吹付により0.5mLに濃縮する。
- ⑥ 濃縮した抽出液をLC-MSで測定する。

表 6 ハウスダスト中 PFAs 物質の濃度 [ng/g]

対象物質	S-R-1-d	S-H-1-d	S-H-2-d
PFHxA	220	130	100
PFHpA	22	6.1	5.7
PFOA	110	42	10
PFNA	890	780	21
HFPO-DA	<12	<5.2	<2.5

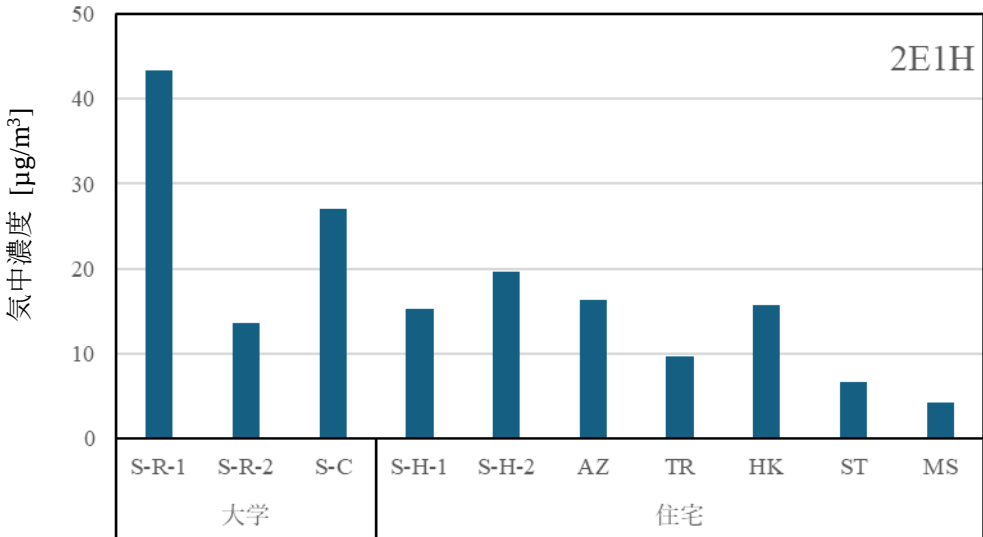


図 1 気中 2E1H 濃度

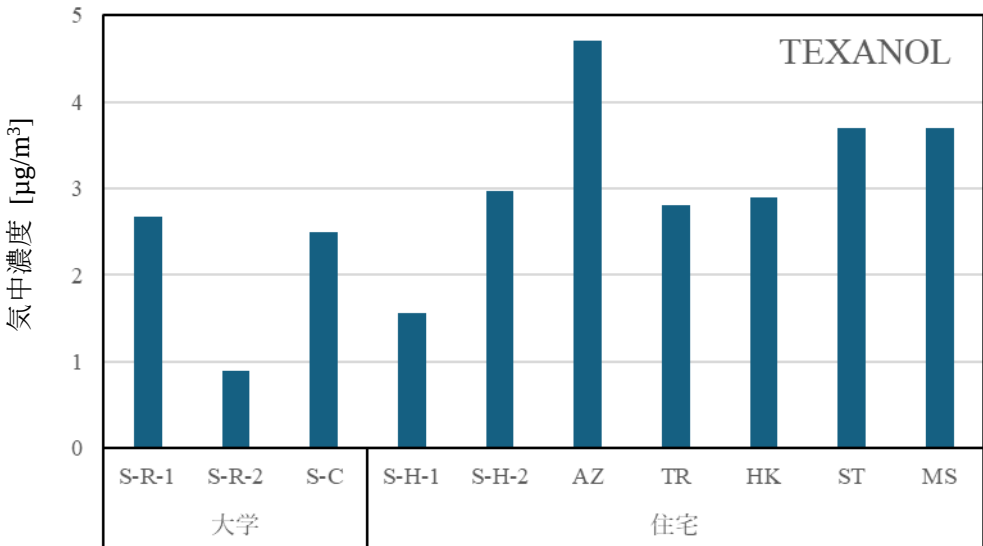


図 2 気中 TEXANOL 濃度

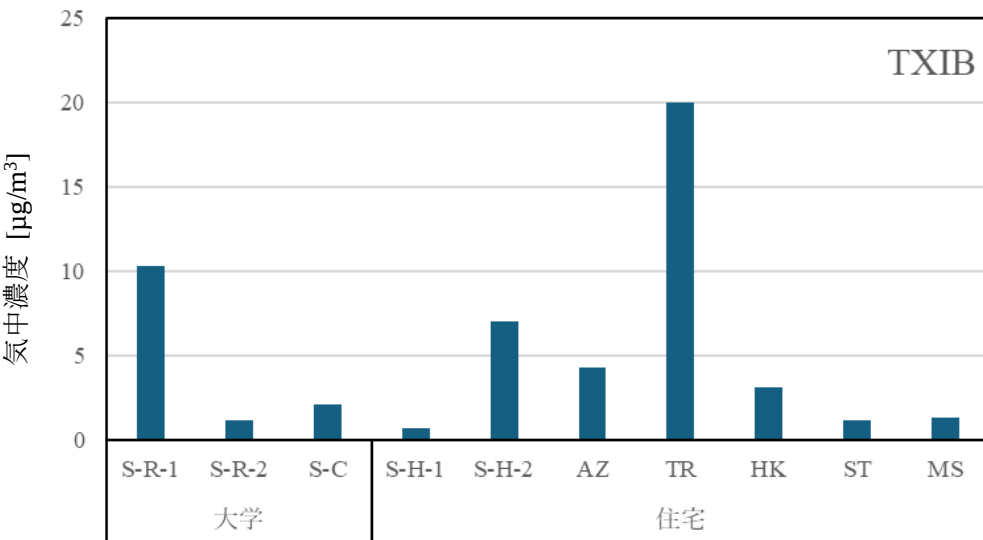


図 3 気中 TXIB 濃度

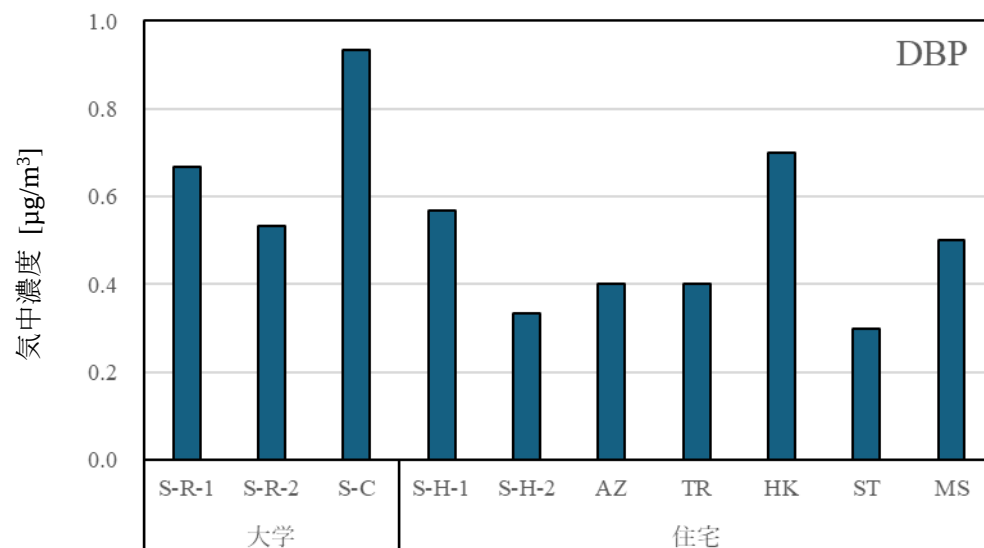


図4 気中DBP濃度

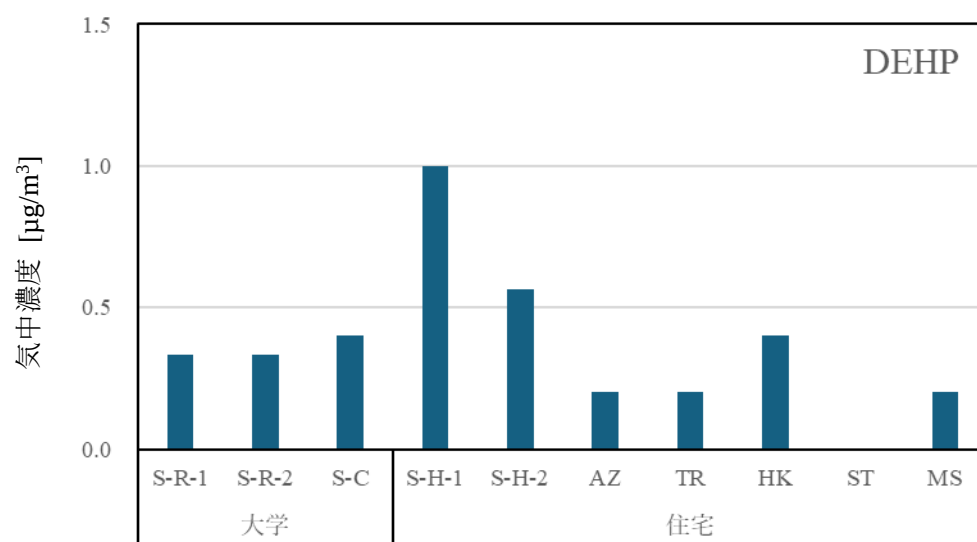


図5 気中 DEHP 濃度