

居住環境における空气中化学物質濃度と発生源について

大貫 文^a, 角田 徳子^a, 菱木 麻佑^a, 大久保 智子^a, 斎藤 育江^a, 小西 浩之^a, 守安 貴子^b
阿部 圭美^{c,d}, 熊野 眞理^e, 牧 倫郎^e, 佐藤 弘和^e

居住環境の実態を調査するため、2016年10月～11月に、都内の住宅10軒において室内空气中化学物質濃度を測定した。測定対象物質は、アルデヒド類、揮発性有機化合物類及び有機酸類、合計77物質とした。調査の結果、厚生労働省が設定する空气中化学物質濃度の指針値を超える物質が検出された住宅はなく、現在、指針値設定が検討中のベンゼンのみ指針値相当濃度 (1.7 µg/m³) を超えた。指針値が設定されていない物質については、酢酸が高濃度で検出される割合が高く、18室中14室で室内濃度が最も高く、他4室も2番目に高かった。その他、ギ酸、トリデカン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-プロパノール、デカメチルシクロペンタシロキサシロキサン及びリモネンが比較的高濃度で検出される住宅があった。これらの発生源を推測した結果、酢酸及びギ酸は酢酸ビニル樹脂系接着剤、その他は、家庭用品から発生した可能性が考えられた。総揮発性有機化合物 (TVOC) 濃度については、暫定目標値 (400 µg/m³) を超えたのは、18室中2室であったが、検出された全物質の合計値を算出すると、18室中13室が400 µg/m³を超過した。TVOCは空気汚染の指標として設定され、また、住宅においては特に酢酸が高濃度で検出されることを考慮すると、TVOCについては、アルデヒド類や有機酸類を含めた化学物質を指標とすることにより、空気汚染の実態をより正確に把握できると考えられた。

キーワード：室内空気、発生源、揮発性有機化合物、酢酸

緒 言

厚生労働省により室内空气中ホルムアルデヒド濃度の指針値が設定されて20年が経過した¹⁾。この間、合計13化学物質の指針値及び総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, 以下TVOCと略す) の暫定目標値が設定されると共に、2017年現在、新たな指針値物質追加の検討が進められている²⁾。これに加え、建築物環境衛生管理基準の改正³⁾、国土交通省による建築基準法等の一部改正^{4,5)}等、様々なシックハウス対策が取られてきた。

東京都においても、健康を支える快適な住まい方を提言することを目的に、平成7年度に「健康・快適居住環境の指針」を策定し、平成28年度には改定を行った⁶⁾。改定にあたり、居住環境の実態を指針に反映させるために、現場訪問による住宅室内空气中の化学物質濃度調査を行ったので、その調査結果について報告する。

実 験 方 法

1. 調査対象住宅

2016年10月～11月に、都内の住宅10軒 (R1～R10) において室内空気及び外気中化学物質濃度を測定した。対象住宅の概要をTable 1に示す。各住宅の構造は、木造戸建住

宅 (5軒)、鉄骨造戸建住宅 (2軒)、木造集合住宅 (1軒)、鉄骨または鉄骨鉄筋コンクリート造集合住宅 (2軒) で、それぞれ、室内2か所 (リビング及び寝室) または1か所及び屋外1か所で測定を行った (合計は室内18か所、屋外10か所)。建築年については1983年～2015年 (R1：不明) で、R8は改修を行った2013年を建築年とした。

Table 1. The Outline in Investigated Residences

No.	Structure	Year of Construction	
R1	Detached	Wooden	Unknown
R2	Detached	Steel	1993
R3	Apartment	Steel (SRC [*])	1983
R4	Detached	Wooden	1999
R5	Detached	Wooden	2015
R6	Detached	Wooden	2010
R7	Detached	Wooden	2012
R8	Detached	Steel	2013 ^{**}
R9	Apartment	Wooden	2000
R10	Apartment	Steel (SRC)	2002

*Steel Reinforced Concrete, **Repaired year

2. 測定対象化学物質

厚生労働省により室内空气中濃度の指針値が設定されている8物質を含む¹⁾、アルデヒド類、VOC類及び有機酸類、合計77物質を測定した。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1
^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部
^c 当時：東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生課
163-8001 東京都新宿区西新宿2-8-1
^d 現所属：東京都多摩府中保健所生活環境安全課
183-0022 東京都府中市宮西町1-26-1
^e 東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生課

3. 試薬及び捕集管

アルデヒド類の標準物質は、アルデヒド/ケトン-DNPH MIX 15成分、メタクロレイン-DNPH（以上、SUPELCO製）、ヘプタナール-DNPH及びオクタナール-DNPHをアセトニトリル（高速液体クロマトグラフ用、和光純薬製）で0.5 µg/mLに希釈し使用した。なお、ヘプタナール-DNPH及びオクタナール-DNPHについては、Andrewらの方法⁷⁾に準じ、ヘプタナール及びオクタナール（以上、和光純薬製）と2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（ナカライテスク製）を反応させて作製した誘導体を用いた。

VOC類の標準物質は、50成分混合標準液（SUPELCO製）、2-エチル-1-ヘキサノール（以下2E1Hと略す）、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、フェノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カンファー、オクタメチルシクロテトラシロキサン、（以上、和光純薬製）、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチラート（以下TXIBと略す）、デカメチルシクロペンタシロキサン（以下D5と略す）、3-カレン（以上、東京化成工業製）、ナフタレン（GLサイエンス製）及びテキサノール（Alfa Aesar製）をメタノール（残留農薬・PCB試験用、和光純薬製）で50~500 µg/mLに希釈し使用した。内部標準物質には、トルエン-d₈（ACROS ORGANICS製）を用いた。

有機酸類の標準物質には、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム及びプロピオン酸（以上、和光純薬製）を1~10 µg/mLに希釈して用いた。

アルデヒド類用捕集管にはSep-Pak XPoSure（Waters製）を、VOC用捕集管にはTenaxTA及びCarboxen1016を充填した加熱脱着用ガラス製捕集管（SUPELCO製）を、有機酸類の捕集には、超純水（10 mL）を吸収剤としたフィルター付きミュゼットインピンジャーを用いた。

4. 装置

アルデヒド類分析用の高速液体クロマトグラフ（以下HPLCと略す）は、Nexera X2シリーズ（島津製作所製）を、VOC類分析用のガスクロマトグラフー質量分析計（以下GC-MSと略す）は、GCMS-QP2010 Ultra（島津製作所製）を用いた。加熱脱着装置は、TurboMatrix650（Perkin-Elmer製）を用いた。有機酸類分析用のイオンクロマトグラフは、ICS-1000（Dionex製）を用いた。

5. 試料採取及び分析方法

室内空気の採取は、アルデヒド類用捕集管及び有機酸類用インピンジャーでは流速1.0 L/minで30分間、VOC類用捕集管では流速0.1 L/minで30分間通気して測定対象物質を採取した。

アルデヒド類及びVOC類は、厚生労働省の標準的測定法⁹⁾に準じて分析を行った。すなわち、アルデヒド類は、アセトニトリル5 mLで捕集管からDNPH誘導体を抽出した後、HPLCに導入して分析した⁷⁾。定量下限値は5.0 µg/m³

とした。VOC類は、捕集管に内部標準物質を添加し、加熱脱着装置によりGC-MSに導入して分析した⁸⁾。定量下限値は、ベンゼンは0.8 µg/m³、他は2.5 µg/m³とした。有機酸類は、採取後の超純水をイオンクロマトグラフで分析した⁹⁾。定量下限値は、ギ酸は5.0 µg/m³、酢酸は10.0 µg/m³、プロピオン酸は20.0 µg/m³とした。

結果及び考察

1. 空气中化学物質濃度

測定対象とした77物質のうち、室内空気（18か所）からはのべ54物質が、外気（10か所）からはのべ24物質が検出された。

室内から検出された54物質について、室内空気及び外気中濃度の統計値及び空气中濃度の指針値をTable 2に示す。プロピレングリコールモノメチルエーテル（以下PGMEと略す）についてはトルエン換算値を示した。中央値については、定量下限値未満の濃度は定量下限値の1/2の値を代入し算出した。指針値設定が検討されている5物質については、2E1H、テキサノール及びTXIBは、現在検討されている値を指針値（案）として²⁾、ベンゼン及びナフタレンについてはWHOによるガイドライン値を指針値相当濃度として示した¹⁰⁾。エチルベンゼン及びキシレンについては、既に指針値が示されているが、現在、指針値の改正が検討されており、その値についても括弧内に示した²⁾。また、ベンゼンの外気については、環境省より大気環境基準（3.0 µg/m³）が設定されている¹¹⁾（表には未記載）。

1) 指針値設定物質

指針値が設定されている8物質のうち、指針値または改正値を超過した物質はなかった。しかし、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについては、指針値に近い濃度が検出された住宅があった。建材から放散される化学物質の濃度は、温度に依存する場合が多いと考えられ、特にホルムアルデヒドは、気温が10°C上昇すると濃度は約2.4倍に増加すると推定されている¹⁾。本調査は10月~11月の秋季に実施しており、室温範囲は16.5°C~23.1°Cであったが、夏季や冬季の暖房時にはさらに高温になることが予想される。したがって、ホルムアルデヒドについては、季節によっては指針値を超える可能性が危惧された。

検出率については、80%以上と高かった物質は、室内空気ではホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びトルエン、外気ではトルエンで、スチレンについては室内空気及び外気からの検出率が0%であった。

2) 指針値設定検討物質

指針値設定が検討されている5物質のうち、ベンゼンのみ、室内3か所で指針値相当濃度（1.7 µg/m³）を超過した。外気においては、1か所で1.9 µg/m³を検出し、指針値相当濃度を超えたが、大気環境基準¹¹⁾は超えなかった。ベンゼンの発生源については、排気ガス、石油ストーブ、調理、喫煙、溶剤、防虫剤等様々である。今回示したガイドライン値は、ベンゼンのユニトリスクを1 µg/m³あたり6×10⁻⁶

Table 2. Concentrations and Detection Rates of Chemicals in Indoor Air and Outdoor Air

Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Indoor Air (n=18)				Outdoor Air (n=10)				Guideline Value ¹⁾
	Max.	Min.	Median	Detection Rate (%)	Max.	Min.	Median	Detection Rate (%)	
Formaldehyde	82.8	5.2	21.0	100	6.8	<5.0	<5.0	30	100
Acetaldehyde	42.5	<5.0	16.0	89	5.5	<5.0	<5.0	10	48
Toluene	25.4	5.1	12.2	100	46.7	3.8	9.2	100	260
Ethylbenzene	6.1	<2.5	3.0	78	8.8	<2.5	1.9	50	3,800 (58 ²⁾)
Xylene	9.6	<2.5	<2.5	33	4.3	<2.5	<2.5	30	870 (200 ²⁾)
Styrene	<2.5	<2.5	<2.5	0	<2.5	<2.5	<2.5	0	220
<i>p</i> -DCB	36.7	<2.5	<2.5	44	<2.5	<2.5	<2.5	0	240
Tetradecane	25.2	<2.5	<2.5	22	<2.5	<2.5	<2.5	0	330
2-Ethyl-1-hexanol	5.7	<2.5	<2.5	22	<2.5	<2.5	<2.5	0	130 ²⁾
Texanol	4.8	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	240 ²⁾
TXIB	5.8	<2.5	<2.5	6	6.0	<2.5	<2.5	10	100 ²⁾
Benzene	1.8	<0.8	1.5	89	1.9	<0.8	1.3	90	1.7 ¹⁰⁾
Naphthalene	5.5	<2.5	<2.5	6	<2.5	<2.5	<2.5	0	10 ¹⁰⁾
Acetone	89.1	10.6	33.6	100	13.9	<5.0	9.1	80	
2-Butanone	8.7	<2.5	4.0	94	17.8	<2.5	3.0	60	
Ethyl acetate	22.6	5.5	9.2	100	38.0	3.2	5.4	100	
Butyl acetate	4.2	<2.5	<2.5	28	6.1	<2.5	<2.5	10	
2-Propanol	408	<2.5	5.7	67	8.9	<2.5	<2.5	40	
1-Propanol	2.9	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	
1-Butanol	21.0	<2.5	<2.5	39	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Hexane	14.2	<2.5	4.6	89	7.3	<2.5	3.5	80	
Heptane	9.3	<2.5	<2.5	22	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Octane	10.2	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Nonane	24.8	<2.5	<2.5	22	3.2	<2.5	<2.5	10	
Decane	18.0	<2.5	<2.5	44	3.3	<2.5	<2.5	20	
Undecane	8.9	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Dodecane	16.1	<2.5	<2.5	17	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Tridecane	85.5	<2.5	<2.5	39	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Pentadecane	2.6	<2.5	<2.5	6	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Cyclohexane	7.7	<2.5	2.8	56	4.2	<2.5	<2.5	10	
Methylcyclohexane	3.8	<2.5	<2.5	22	3.7	<2.5	<2.5	20	
DCM	16.5	<2.5	2.5	56	11.2	<2.5	1.9	50	
Chloroform	2.9	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Trichloroethylene	8.0	<2.5	<2.5	33	13.7	<2.5	<2.5	40	
Tetrachloroethylene	20.5	<2.5	<2.5	28	13.0	<2.5	<2.5	10	
Ethyltoluene	13.5	<2.5	<2.5	28	<2.5	<2.5	<2.5	0	
1,2,4-Trimethylbenzene	8.6	<2.5	<2.5	39	2.8	<2.5	<2.5	10	
1,2,3-Trimethylbenzen	2.7	<2.5	<2.5	17	<2.5	<2.5	<2.5	0	
α -Pinene	52.7	<2.5	11.8	83	<2.5	<2.5	<2.5	0	
β -Pinene	22.3	<2.5	3.6	61	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Limonene	214	<2.5	11.7	89	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Campher	14.9	<2.5	<2.5	6	<2.5	<2.5	<2.5	0	
3-Cerene	18.5	<2.5	<2.5	6	<2.5	<2.5	<2.5	0	
DEGBE	7.7	<2.5	<2.5	6	<2.5	<2.5	<2.5	0	
DEGEE	7.1	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	
PGME [*]	136	<2.5	<2.5	11	<2.5	<2.5	<2.5	0	
D4	5.4	<2.5	<2.5	17	<2.5	<2.5	<2.5	0	
D5	67.5	<2.5	3.4	61	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Propionaldehyde	12.3	<5.0	<5.0	11	<5.0	<5.0	<5.0	0	
Hexanal	11.5	<5.0	8.9	61	<5.0	<5.0	<5.0	0	
Octanal	8.6	<5.0	<5.0	11	<5.0	<5.0	<5.0	0	
Nonanal	14.8	<2.5	3.7	50	2.6	<2.5	<2.5	20	
Decanal	4.6	<2.5	<2.5	17	<2.5	<2.5	<2.5	0	
Formic acid	124	10.2	26.0	100	13.0	<5.0	<5.0	30	
Acetic acid	456	63.2	173	100	31.8	<10.0	7.6	50	
Temperature (°C)	23.1	16.5	20.9	-	18.8	12.0	16.4	-	
Humidity (%)	68.0	31.0	56.5	-	83.6	30.4	54.0	-	

p-DCB: *p*-Dichlorobenzene, TXIB: 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, DCM: Dichloromethane

DEGBE: Diethylene Glycol Monobutyl Ether, DEGEE: Diethylene Glycol Monoethyl Ether

PGME: Propylene Glycol Monomethyl Ether, D4: Octamethylcyclotetrasiloxane, D5: Decamethylcyclopentasiloxane

*Concentration of PGME is a toluene equivalent of the peak area detected at PGME in the chromatogram.

生涯発がんリスクレベルを 10^{-5} として算出された値である¹⁰⁾。厚生労働省による指針値は検出中だが、 $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定された場合には、低減対策が必要になる住宅が見られることがわかった。

他の4物質については、いずれも指針値（案）または指針値相当濃度を超過する物質はなかった。

3) 指針値未設定物質

指針値が設定されていない物質については、室内空気から42物質、外気から17物質が検出された。検出率が80%以上と高かった物質は、室内ではアセトン、2-ブタノン、酢酸エチル、ヘキサン、 α -ピネン、リモネン、ギ酸及び酢酸、外気ではアセトン、酢酸エチル及びヘキサンであった。

4) 室内空气中化学物質

室内空気から検出された54物質について、最大値が最も高かったのは、酢酸 ($456 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、次いで、2-プロパノール ($408 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、リモネン ($214 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、PGME ($136 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、ギ酸 ($124 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。

酢酸については中央値も最も高く ($173 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、これは次に高いアセトン ($33.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の5倍以上であった。この酢酸については、内山らが実施した居住住宅602戸を対象とした全国実態調査¹²⁾においても同様な結果が得られており、本調査のみでなく、全国的な傾向であると考えられた。

5) 外気中化学物質

外気から検出された24物質について、最大値が最も高かったのはトルエン ($46.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、次いで、酢酸エチル ($38.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、酢酸 ($31.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、2-ブタノン ($17.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、アセトン ($13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。このうち、トルエン、酢酸エチル及び2-ブタノンについては、室内濃度の最大値よりも高く、この他にもエチルベンゼン、トリクロロエチレン等、計8物質の外気濃度最大値が室内濃度最大値よりも高かった。

この8物質のうち7物質は同一住宅の外気から検出されており、当該住宅においては外気採取場所に人工芝が敷かれていた。7物質の中には、主に溶剤として使用されるトルエン等が含まれること、当該住宅が築10か月の新築であったことの2点から、施工されて間もない人工芝または人工芝用接着剤からこれら物質が放散され、その結果、外気濃度が高くなった可能性が考えられた。

2. 発生源の推定

住宅10軒 (R1~R10) のリビング (L) 及び寝室 (B) の室内空気から検出された物質の濃度上位5物質をTable 3に示す。R3及びR9においてはリビングのみ測定した。

各室において、最も高濃度で検出される割合が高かったのは酢酸で、18室中14室 (10軒中8軒) で1番目、残り4室 (2軒) においても2番目に高濃度であったことから、いずれの住宅においても酢酸が主要な物質であることがわかった。

酢酸の他、各室内から比較的高濃度で検出されたのは、

R1-L及びR1-Bではギ酸 ($78.7\sim 124 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、R3-Lではトリデカン ($85.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、R7-L及びR7-BではPGME ($62.4\sim 136 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、R8-L及びR8-Bでは2-プロパノール ($91.5\sim 408 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、R9-LではD5 ($67.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、R10-L及びR10-Bではリモネン ($180\sim 214 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。そこで、酢酸を含むこれら7物質について、発生源の推定を行った。

1) 酢酸

酢酸は、眼や気道に対する腐食性が強い物質で¹³⁾、環境中においても金属類への腐食が報告されている¹⁴⁾。室内濃度の指針値は設定されていないが、作業環境における許容濃度 (10 ppm) が設定されており、また、臭気閾値は6 ppbと低いため、低濃度でも独特の刺激臭を感じさせる物質である¹⁵⁾。

本調査における酢酸濃度と建築年の関係をFig. 1に示す。建築年が不明であったR1の建築年は、建築年が最も古いR3と同じ1983年とした。酢酸濃度と建築年との間には有意な相関が見られ ($p<0.01$)、特に、近年に建築された住宅ほど高濃度であることが分かった。

住宅における酢酸の発生源については、まず、酢酸ビニル樹脂系接着剤 (以下酢ビ系接着剤と略す) が考えられる。

この酢ビ系接着剤は、15年以上前から水性系接着剤の出荷量のうち5割以上を占める主要製品であり、合板や二次合板、木工 (木製建具や木製家具)、建築現場など幅広い分野で使用されている¹⁶⁾。特に木工においては全接着剤の4割を酢ビ系接着剤が占めており (平成27年)、室内に酢ビ系接着剤を使用した建材や家具等が存在する可能性は高い。

酢ビ系接着剤から酢酸が発生する機序については、接着剤の主成分である酢酸ビニル樹脂やエチレン酢酸ビニル樹脂が、ヒドロキシル基にアセチル基がエステル結合した構造を持っているため、これらが加水分解されることで酢酸が放散されると考えられる^{17,18)}。

この加水分解は、相対湿度45%以上の高湿度で促進されるため¹⁷⁾、酢酸の放散は、湿度の高い夏季に多く、湿度の低い冬季に少ないという季節変動を繰り返す、徐々に減少しながら長期に渡って継続する可能性がある。

この他、酢酸の発生源としては、食品や線香類の煙等¹⁹⁾が考えられたが、Fig. 1において、酢酸濃度と建築年との相関が見られたことから、本調査における発生源については、一時的な要因ではなく、前述の酢ビ系接着剤であると考えられた。

2) ギ酸

ギ酸は、酢酸同様、眼や気道に対する腐食性が強く²⁰⁾、金属類への腐食について報告されている¹⁴⁾。室内濃度の指針値は設定されていないが、作業環境における許容濃度 (5 ppm) が設定されており、空气中ギ酸の健康リスクは、ベンゼン等と同様に高いと推定する報告もある²¹⁾。

ギ酸の発生源については、木材や合板が考えられる^{22,23)}。我々が行った調査では²³⁾、室内空气中ギ酸濃度と酢酸濃度との間に有意な正の相関が見られる和室があり、ギ

Table 3. Concentration Ranking of Chemicals in Indoor Air

Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R1-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R1-B	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R2-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R2-B
Formic acid	124	Formic acid	78.7	Acetic acid	118	Acetic acid	165
Acetic acid	79.0	Acetic acid	63.2	Formaldehyde	36.3	Formic acid	65.1
<i>p</i> -DCB	24.0	<i>p</i> -DCB	36.7	Acetone	28.0	Formaldehyde	39.5
2-Propanol	11.4	Acetone	15.0	Formic acid	26.0	Acetone	35.0
Acetone	10.6	Formaldehyde	5.5	Acetaldehyde	21.4	Acetaldehyde	25.3

Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R3-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R4-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R4-B
Acetic acid	94.2	Acetic acid	165	Acetic acid	236
Tridecane	85.5	Acetone	26.7	Formaldehyde	31.6
Acetone	71.4	Formaldehyde	26.2	Acetone	26.5
Tetradecane	25.2	DCM	14.2	Formic acid	26.0
D5	23.6	Formic acid	13.0	DCM	16.5

Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R5-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R5-B	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R6-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R6-B
Acetic acid	249	Acetic acid	180	Acetic acid	379	Acetic acid	219
α -Pinene	52.7	α -Pinene	41.1	Acetone	48.4	Acetone	53.8
Formic acid	52.0	Acetone	37.4	Formic acid	26.1	Limonene	23.6
Acetone	38.6	Toluene	24.7	Limonene	22.1	Formic acid	15.7
Toluene	25.4	Ethyl acetate	22.6	Toluene	21.5	Formaldehyde	15.5

Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R7-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R7-B	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R8-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R8-B
Acetic acid	389	Acetic acid	373	Acetic acid	306	Acetic acid	456
PGME	136	PGME	62.4	2-Propanol	91.5	2-Propanol	408
Formic acid	25.9	α -Pinene	30.6	Formaldehyde	43.5	Formaldehyde	82.8
α -Pinene	21.1	Formic acid	20.7	Limonene	39.6	Acetone	79.1
Acetaldehyde	15.7	Acetaldehyde	16.4	Formic acid	36.2	Limonene	71.7

Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R9-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R10-L	Chemicals ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R10-B
Acetic acid	166	Limonene	214	Limonene	180
D5	67.5	Acetic acid	113	Acetic acid	133
Acetone	32.2	Acetone	89.1	Acetone	69.2
Formaldehyde	21.7	2-Propanol	60.0	2-Propanol	58.1
Limonene	17.8	Acetaldehyde	40.8	Acetaldehyde	37.1

"R□-L or B" indicate "Residential number - sampling point (Living or Bedroom)".

p-DCB: *p*-Dichlorobenzene, PGME: Propylene Glycol 1-Monomethyl Ether, DCM: Dichloromethane, D5: Decamethylcyclotrisiloxane

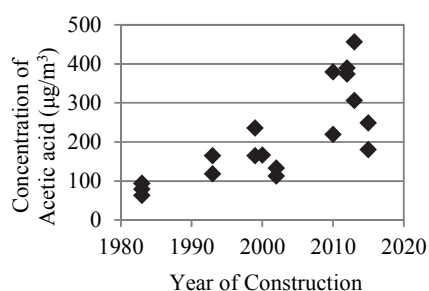


Fig. 1. Relation Between the Year of Construction and Concentrations of Acetic acid

酸と酢酸は同じ発生源を有する可能性がある。和室には、畳の下に構造合板が設置されており、この合板から酢酸だけでなくギ酸も発生したと推測された。また、前述の酢酸と同様、線香類の煙にギ酸は含まれており、なかには酢酸と同程度またはそれ以上のギ酸を発生する製品が複数見られた¹⁹⁾。

この他、ギ酸は燃焼系暖房器具から放散されることが報告されている²⁴⁾。坂元らが実施した住宅50軒の実態調査結果によると、石油またはガスストーブ等の燃焼系暖房器具

を使用していた住宅のギ酸濃度平均値は、非燃焼系暖房器具を使用していた住宅の6倍以上高く、冬季においては、ギ酸の発生源の一つになると考えられた。

3) トリデカン (アルカン類)

トリデカンの室内濃度指針値については設定されていないが、同じアルカン類であるテトラデカンの指針値は設定されている。加えて、テトラデカンの指針値の根拠になった文献は、C8-C16混合物のラット経口暴露における肝臓への影響であること²⁵⁾、ドイツにおいてはC9-C14のアルカン及びイソアルカン (Dearomatized hydrocarbon solvents) についてのガイドライン値 (健康影響の観点から設定された指針値II: $2 \text{ mg}/\text{m}^3$)²⁶⁾が設定されていることから、本報では、トリデカンのみでなくアルカン類の発生源について考察した。

アルカン類は灯油、家庭用ワックス、防水スプレー、液体蚊取り等に含まれており、開放型石油暖房器具や、これら家庭用品を使用した際に発生する可能性が高い^{27,28)}。家庭用品については、成分表示に油脂、ろう、石油系炭化水素等と表記されている製品にアルカン類が含まれると考えられ、同時に、このような製品には、アルカン類を溶解す

るための有機溶剤等も含まれる可能性が高い。特に防水スプレーについては、近年、製剤を吸入したことによる事故が増加しており²⁹⁾、このような製品を使用する際には、使用者が曝露されないよう十分に注意する必要がある。

また、防水スプレーについては、使用時に加えて噴霧、乾燥後の靴や衣類等からアルカン類が発生する可能性が考えられ、乾燥後の靴や衣類等の保管場所についても換気等を考慮する必要があると考えられた。

4) PGME

PGMEの室内濃度指針値について、ドイツにおいてはガイドライン値が設定されており（指針値II：10 mg/m³）²⁶⁾、日本においても、現在、室内濃度の指針値設定が検討されている⁹⁾。

PGMEは、グラビアインキなどの印刷インキに使用されており、主に印刷関連業において使用されているが³⁰⁾、住宅における発生源としては、PGMEを含むインクやペン等が考えられる。松川らの実験によると³¹⁾、PGMEが主要な揮発成分である市販の油性ペンを室内で使用した場合、使用者の呼吸域空气中PGME濃度は2.9～22.5 mg/m³と非常に高くなることが報告されており、室内の換気等には十分注意する必要がある。

5) 2-プロパノール

2-プロパノールは、眼や気道に対する刺激性を持ち、中枢神経系に影響を与える可能性も指摘されている³²⁾。室内濃度の指針値は設定されていないが、作業環境における最大許容濃度（400 ppm）が設定されている。

本調査において最も高濃度であったのはR8-Bで（Table 3）、当該室内の特徴としては、複数の防除剤や缶入り塗料、工具類等が置いてあったことが挙げられる。2-プロパノールは、防除剤における液体担体、塗料における溶剤として用いられる可能性があり^{31,33-35)}、特に水性で速乾性の製品には含まれる可能性が高い³⁵⁾。通常、使用時に室内濃度が増加するが³¹⁾、保管時に製品から徐々に漏れ出し、室内濃度が高くなる可能性も考えられた。

この他、2-プロパノールの発生源としては、防水スプレーや静電気防止スプレー、シール剥がし材等の家庭用品が

考えられ、特に、シール剥がしや落書き消しのような製品には、2-プロパノールが溶剤として使用される製品が複数見られた。

6) D5（環状シロキサン）

D5の室内濃度指針値について、日本においては未設定であるが、ドイツにおいて、環状シロキサン（D3-D6）の総和におけるガイドライン値が設定されている（指針値II：4 mg/m³）²⁶⁾。

この環状シロキサン類は、塗布性や使用感を向上させる目的で、化粧品やヘアケア製品、制汗剤等、様々な家庭用品に含まれているため、含有する製品を使用することにより、室内濃度が増加すると考えられる³⁶⁻³⁹⁾。我々が行った調査では、D5を含むコンディショナーを使用した洗髪後の室内空气中D5濃度が、洗髪前の2.7～156倍高くなることがわかった³⁹⁾。このことから、特にヘアケア製品は室内におけるD5の主要な発生源になると考えられた。

7) リモネン

リモネンの室内濃度指針値について、日本においては未設定であるが、ドイツにおいては単環式モノテルペン（主にリモネン）のガイドライン値が設定されている（指針値II：10 mg/m³）²⁶⁾。

リモネンについては、吸入した場合、抗ストレス作用が見られる等の効果がある一方⁴⁰⁾、気道刺激を生じさせる可能性や⁴¹⁾、空気中のオゾンやヒドロキシラジカルと反応し、微小粒子を生成させるなどの二次汚染を生じさせる可能性が報告されている^{42,43)}。

リモネンの発生源としては、主にレモン等の柑橘類に含まれているため、ミカンなどを食べた際、室内濃度が一時的に増加することが報告されている^{44,45)}。また、香料として用いられる製品が多く、消臭剤、柔軟剤、レモンやグレープフルーツ等のアロマオイル（精油）等、様々な製品が発生源となる可能性が考えられた⁴⁶⁻⁴⁹⁾。

3. TVOCについて

住宅10軒の各室における、指針値設定物質、その他のVOC類、超揮発性有機化合物（以下VVOCと略す）類及び

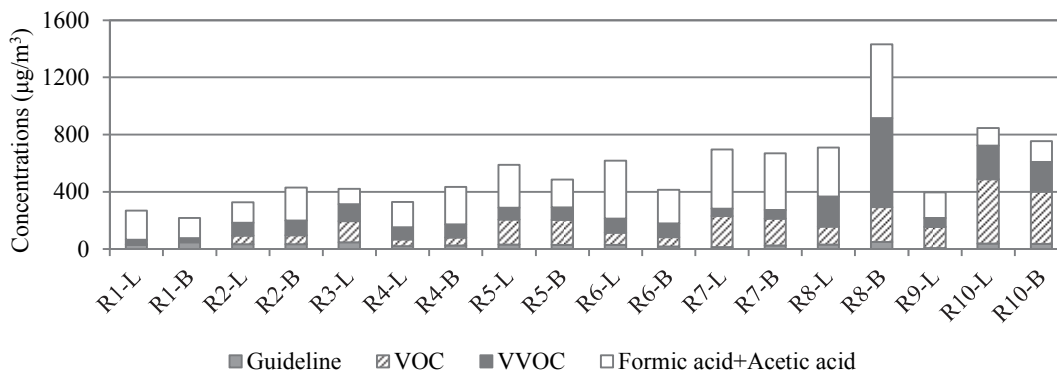


Fig. 2. Concentrations of Chemicals in Indoor Air at 10 Residences

"R□-L or B" indicate "Residential number - sampling point (Living or Bedroom)".

Guideline : The guideline value is an established substance¹⁾, and Formaldehyde and Acetaldehyde aren't included.

酸類（ギ酸及び酢酸）の各合計濃度をFig. 2に示す。定量下限値未満の物質については、 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ として合計濃度を算出した。なお、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについては指針値設定物質だが、ヘキサンよりも沸点が低いためVVOC類に分類した。

TVOCの範囲については「ガスクロマトグラフにおいて分析されたn-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでの範囲で検出されたVOC」と定義されており⁵⁰⁾、その範囲内に含まれるのは、指針値設定物質及びVOC類の合計濃度である。

この合計値がTVOCの暫定目標値（ $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超えたのは、R10-L及びR10-Bの2室であったが、測定対象とした全物質の合計値については、18室中13室が $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることが分かった。

TVOCについては、個別の指針値が設定されていない物質が、新たな健康被害を引き起こす可能性を考慮し、個別のVOC指針値を補完する空気汚染の指標として設定されたものである。暫定目標値については、毒性学的知見から決定されたものではないが、炭素数2~16の物質及びホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレインを含めたTVOC濃度と症状発現との間に強い相関が見られるとの報告もある⁵¹⁾。

住宅においては、特に酢酸が高濃度になるケースが多く、以上の点からも、TVOCについては、VVOCや有機酸類を含めた室内空気中化学物質を指標にする必要があると考えられた。

結 論

居住環境の実態を把握するために、1983年から2015年に建築された住宅の室内空気中アルデヒド類、VOC類及び有機酸類、合計77物質の化学物質濃度調査を行った。その結果、室内濃度の指針値を超える物質はなく、現在、指針値設定が検討中のベンゼンのみ指針値相当濃度（ $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超えた。厚生労働省によるベンゼンの指針値は検討中だが、WHOガイドライン値と同じ $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定された場合には、低減対策が必要になる住宅があることがわかった。

指針値未設定の物質については、特に酢酸が高濃度で検出される割合が高く、中央値も最も高濃度であった。これは、内山らが実施した居住住宅602戸を対象とした全国実態調査¹²⁾にも示されており、全国的な傾向であると考えられた。

その他の物質については、ギ酸、トリデカン、PGME、2-プロパノール、D5及びリモネンが、比較的高濃度で検出された住宅があった。

これらの物質の発生源を推測した結果、酢酸及びギ酸は建材や木製建具等に使用される酢ビ系接着剤、その他は、居住者が室内で使用する家庭用品から発生した可能性が考えられた。

TVOC濃度については、暫定目標値（ $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超えたのは、18室中2室であったが、TVOCだけでなく全測定対象物質の合計値については、18室中13室が $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を

超えた。TVOCは空気汚染の指標として設定されたもので、住宅においては特に酢酸が高濃度で検出されるケースが多いこと等を考慮すると、TVOCは、VVOCや有機酸類を含めた室内空気中化学物質を指標とすることにより、空気汚染の実態をより正確に把握できると考えられた。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬局長：医薬発第0207002号，室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について（通知），平成14年2月7日。
- 2) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：第21回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会，平成29年4月19日。
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000164092.html>
（2017年9月11日現在。なお本URLは変更または末梢の可能性がある）
- 3) 厚生労働省：政令第309号，建築物における衛生的環境の確保に関する法律施行令改正，平成14年10月11日。
- 4) 国土交通省：建築基準法。
- 5) 国土交通省：政令第393号，建築基準法施工令，平成14年12月26日。
- 6) 東京都福祉保健局：健康・快適居住環境の指針 平成28年度改定版，平成29年3月。
- 7) Lea, A.G.H., Ford, G.D., Fowler, S.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, **35**, 105-112, 2000.
- 8) 大貫 文，齋藤育江，多田宇宏，他：東京健安研七 年 報，**60**, 245-251, 2009.
- 9) 大貫 文，菱木麻佑，齋藤育江，他：室内環境，**18**(1), 15-25, 2015.
- 10) WHO Europe: WHO Guideline for Indoor Air Quality: selected pollutants, 2010.
- 11) 環境省：環境庁告示4号，ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について，平成9年2月4日。
- 12) 内山茂久，稲葉洋平，大澤元毅，他：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 H23-健危-一般-010 平成23年度～平成25年度総合研究報告書，26-40，2014.
- 13) NIOSH: Acetic acid, International Chemical Safety Cards.
- 14) 境 昌宏，宮尾啓輔：材料と環境，**64**，452-457，2015.
- 15) 永田好男，竹内教文：日環セ所報，**17**，77-89，1990.
- 16) 経済産業省：PRTR制度 集計結果の公表 届出外排出量の推計方法等に係わる資料 推計方法の詳細 接着剤に係る排出量。
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/6.html（2017年9月11日現在。なお本URLは変更または末梢の可能性がある）
- 17) 齋藤育江，大貫 文，瀬戸 博，他：室内環境学会誌，**8**(1)，15-26，2005.
- 18) 齋藤育江，大貫 文，上原眞一，他：室内環境学会誌，

- 13(1), 55-64, 2010.
- 19) 大貫 文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 他: 室内環境学会誌, **18(1)**, 15-25, 2015.
- 20) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第6巻第2編 ギ酸, 平成20年5月.
- 21) 東 賢一, 内山巖雄, 緒方裕光, 他: 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 H23-健危-一般-010 平成23年度~平成25年度総合研究報告書, 41-56, 2014.
- 22) 呂 俊民, 古田嶋智子, 佐野千絵: 保存科学, **53**, 205-213, 2014.
- 23) 角田徳子, 大貫 文, 大久保智子, 他: 東京健安研七周年報, **67**, 253-259, 2016.
- 24) 坂元宏成, 内山茂久, 木原顕子, 他: 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 H23-健危-一般-010 平成24年度総括分担研究報告書, 27-35, 2013.
- 25) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第6回~第7回のまとめについて, 平成13年7月24日.
- 26) Umweltbundesamt: Guidevalues for the concentration of specific substances in indoor air.
- 27) 野崎敦夫, 成田泰章, 二科妃里, 他: 室内環境学会誌, **18(1)**, 33-44, 2015.
- 28) 斎藤育江, 大貫 文, 多田宇宏, 他: 室内環境学会講演要旨集, 156-157, 2007.
- 29) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室: 平成27年度 家庭用品等に係る健康被害病院モニター報告, 平成28年12月26日.
<http://www.mhlw.go.jp/file/04-Houdouhappyou-11123000-Iyakushokuhinkyoku-Shinsakanrika/0000168871.pdf>
(2017年9月11日現在. なお本URLは変更または末梢の可能性がある)
- 30) 環境省: 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ報告書, 平成28年3月.
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/H27-mat.pdf> (2017年9月11日現在. なお本URLは変更または末梢の可能性がある)
- 31) 松川 覚, 福田 恵: 茨城大学教育学部紀要, **59**, 21-31, 2010.
- 32) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第5巻第2編 2-プロパノール, 平成18年12月.
- 33) 製品評価技術基盤機構: 身の回りの製品に含まれる化学物質シリーズ 家庭用防除剤.
<http://www.nite.go.jp/data/000010747.pdf> (2017年9月11日現在. なお本URLは変更または末梢の可能性がある)
- 34) 製品評価技術基盤機構: 身の回りの製品に含まれる化学物質シリーズ 家庭用塗料.
<http://www.nite.go.jp/chem/shiryo/product/paint/paint.pdf>
(2017年9月11日現在. なお本URLは変更または末梢の可能性がある)
- 35) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他: 平成18年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部 第19回理化学研究部会, 77-79, 2006.
- 36) Horii, Y., Kannan, K.: *Arch Environ Contam Toxicol*, **55**, 701-710, 2008.
- 37) Dudzina, T., Goetz, N., Bogdal, C., et. al.: *Environ. Int.*, **62**, 86-94, 2014.
- 38) Yucuis, R.A., Stanier, C.O., Hornbuckle, K.C.: *Chemosphere*, **92(8)**, 905-910, 2013.
- 39) 斎藤育江, 大貫 文, 小西浩之, 他: 東京健安研七周年報, **68**, 223-229, 2017.
- 40) 村松 仁, 森 千鶴, 永澤悦伸, 他: 山梨医大紀要, **17**, 42-47, 2000.
- 41) 神野透人, 大河原 晋, 岡元陽子, 他: 室内環境学会講演要旨集, 142-143, 2013.
- 42) Wolkoff, P., Clausen, P.A., Wilkins, C.K., et. al.: *Indoor Air*, **10**, 82-91, 2000.
- 43) Forester, C.D., Wells, J.R.: *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3561-3568, 2009.
- 44) 斎藤育江, 大貫 文, 福田雅夫, 他: 東京都立衛生研究所 プロジェクト研究III 居住環境の安全性に関する研究, 32-49, 2000.
- 45) 楊 榮華, 杉沢 博, 中谷洋行, 他: 日本食品工業学会誌, **39(1)**, 16-24, 1992.
- 46) 神野透人, 香川(田中)聡子, 小濱とも子, 他: 国立衛研報, **125**, 72-78, 2007.
- 47) 静岡県環境衛生科学研究所: 商品テスト情報 ちよつと気になる『柔軟剤の香り成分』(No.153).
<http://www6.shizuokanet.ne.jp/eikanctr/test/test133-153/151-153/153.pdf> (2017年9月11日現在. なお本URLは変更または末梢の可能性がある)
- 48) 姚 群: 愛国学園大学人間文化研究紀要, **15**, 11-28, 2013.
- 49) 姚 群: 愛国学園大学人間文化研究紀要, **13**, 31-54, 2011.
- 50) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第4回~第5回のまとめについて, 平成12年12月22日.
- 51) 中岡宏子, 鈴木規道, 山田智美, 他: 室内環境学会講演要旨集, 226-227, 2015.

Concentrations and Sources of Chemicals in Residences

Aya ONUKI^a, Tokuko TSUNODA^a, Mayu HISHIKI^a, Tomoko OKUBO^a, Ikue SAITOU^a, Hiroyuki KONISHI^a, Takako MORIYASU^a, Tamami ABE^{b,c}, Mari KUMANO^d, Michiro MAKI^d, and Hirokazu SATO^d

In 2016, the concentrations of 77 chemicals, including aldehyde, volatile organic compounds (VOCs), and organic acids, were measured in the indoor air of 10 residences to characterize the environmental conditions experienced inside these dwellings. In this study, it was found that only benzene exceeded the value estimated at a guideline ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Apart from benzene, none of the other measured compounds exceeded the values indicated in the guidelines established by the Health and Welfare Ministry. Acetic acid is one of the principal compounds detected in indoor air and highest levels were measured in 14 rooms out of a total of 18. Furthermore, formic acid, tridecane, propylene glycol monomethyl ether, 2-propanol, decamethylcyclopentasiloxane, and limonene were also detected at relatively high concentrations. It has been suggested that acetic acid and formic acid are generated from polyvinyl acetate adhesive and tridecane and other VOCs are generated by household products. The total VOCs measured in indoor air in two rooms exceeded the current provisional target value of $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ established by the Health and Welfare Ministry. Furthermore, total concentrations of the 77 chemicals exceeded $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 13 rooms. Results obtained in this investigation suggest that levels of total VOCs (including aldehydes and organic acids) can be used as a good indicator of overall indoor air quality. This assumption is valid because acetic acid is one of the primary compounds found in the indoor air environment.

Keywords: indoor air, sources of chemicals, volatile organic compounds, acetic acid

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Environmental Health and Sanitation Section, Health and Safety Division,
Tokyo Metropolitan Bureau of Social Welfare and Public Health, at the time when this work was carried out,
2-8-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8001, Japan

^c Present Address: Tama Fuchu Public Health Center,
1-26-1, Miyanishi-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183-0022, Japan

^d Environmental Health and Sanitation Section, Health and Safety Division,
Tokyo Metropolitan Bureau of Social Welfare and Public Health

