

室内空気を汚染する化学物質とその発生源

齋藤 育江^a

東京都では、シックハウス問題への取組みの一環として、1995年より建築物内の空気調査を行ってきた。本報では、これまでの調査結果を中心に、室内を汚染する化学物質のうち、室内濃度の指針値が示されていない未規制の物質について、発生源及び健康影響等を概説する。取り上げた物質は、シックハウス症候群との関連が疑われる物質、あるいは健康影響が懸念される物質として、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、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、ナフタレン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブタノール、メチルシクロヘキサン、2-ブタノンオキシム、2-ブタノン及びジクロロメタンの12種である。過去の調査では、これらはいずれも建材や家庭用品等から発生し、室内空気を汚染していた。また、発生源に関する情報として、近年流通している塗料や接着剤から揮発する化学物質について紹介する。溶剤形の塗料や接着剤は多くの化学物質を含むが、シックハウス対策建材である自然塗料、水性の塗料及び接着剤からも化学物質が発生しており、それらを使用することにより、室内空気の汚染が起こる。シックハウスを未然に防止するには、指針値設定物質だけでなく、多くの未規制物質が何らかの健康影響を及ぼすことを認識し、室内空気中の化学物質の濃度低減を図ることが重要である。

キーワード：室内空気汚染、シックハウス症候群、未規制物質、揮発性有機化合物、アルデヒド類、発生源、塗料、接着剤

はじめに

シックハウス症候群は、室内空気中の化学物質によって引き起こされる健康障害であり、1990年代に大きな社会問題となった。こうした事態を受け、厚生労働省は1997年にホルムアルデヒドの室内濃度指針値を設け、2000年には「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」（以下シックハウス検討会と略す）を立ち上げて、2002年までに13種の化学物質について、順次、指針値を設定したり¹⁾。13物質の室内濃度指針値を表1に示す。一方、東京都では他の自治体に先駆けて、1995年よりシックハウス問題への取組みを行っており、これまでに数多くの建築物について調査を実施してきた。2000年～2001年に都内の住宅109軒を調査した結果²⁾では、ホルムアルデヒドあるいはトルエンが指針値を超えて検出される住宅が10%程度存在したが、その後は、建材等のシックハウス対策が進み、指針値設定物質の室内濃度は次第に低下した³⁾。こうした状況から「シックハウス問題は終わった」かのような認識が広がったが、シックハウス問題は依然として継続しており、指針値設定物質の代替として使用されている未規制物質が、近年のシックハウスの主な原因となっている⁴⁾。シックハウス検討会は、2004年以降休会となっていたが、指針値設定から10年が経過した2012年に再開し、代替物質によるシックハウス問題や既存の指針値の改定への取組みを行っている。

本報では、これまでの調査及び事例報告より、室内空気中から検出された物質のうち、指針値の設定されていない未規制物質を中心に、それらが検出された室内の状況、化学物質の発生源及びヒトへの影響等について概説する。また、近年、流通している塗料や接着剤について、それらから揮発する化学物質についての情報を紹介する。

表1. 室内空気中化学物質の室内濃度指針値

物質名	室内濃度指針値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定日 (改定日)
ホルムアルデヒド	100	1997.6.13
アセトアルデヒド	48	2002.1.22
トルエン	260	2000.6.26
キシレン	200	2000.6.26 (2019.1.17)
エチルベンゼン	3,800	2000.12.15
スチレン	220	2000.12.15
パラジクロロベンゼン	240	2000.6.26
テトラデカン	330	2001.7.5
クロルピリホス	1 [小児0.1]	2000.12.15
フェノブカルブ	33	2002.1.22
ダイアジノン	0.29	2001.7.5
フタル酸ジ-n-ブチル	17	2000.12.15 (2019.1.17)
フタル酸ジ-2-エチル ヘキシル	100	2001.7.5 (2019.1.17)

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

室内空気から検出された未規制物質とその発生源

1. 指針値の設定が検討された化学物質

2012年以降、シックハウス検討会において室内濃度指針値の設定が検討された物質は、2-エチル-1-ヘキサノール（以下2E1Hと略す）、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（以下TMPD-MIBと略す）及び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（以下TMPD-DIBと略す）である。これら3物質は、第21回シックハウス検討会⁵⁾において指針値案が提示されたが、2019年8月現在、指針値設定には至っておらず継続審議となっている。それぞれの指針値案は、2E1Hが130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TMPD-MIBが240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TMPD-DIBが100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。また、ベンゼン及びナフタレンについては、世界保健機構（World Health Organization, 以下WHOと略す）がガイドライン値を示していることから、第18回シックハウス検討会⁶⁾において、指針値物質としての採用が検討されたが、こちらも採用には至っていない。以下、順にこれらの物質について述べる。

1) 2E1H

新築ビルで2E1Hが検出された事例があった⁷⁾。当該ビルは使用開始後、最初に迎えた8月（竣工8か月後）に2E1H濃度が高く（286 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、「薬くさい」など臭気に対する苦情があったため、継続調査を行った。その結果、翌年の2月には、2E1H濃度は48.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に低下したが、9月には再び280 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に上昇した⁷⁾。竣工直後（1月）からの室内空気中2E1Hの経時変化を図1に示す。発生源調査の結果、2E1Hは、可塑剤のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（以下DEHPと略す）の加水分解によって生成することが知られており⁸⁾、タイルカーペットにDEHPが含まれていると考えられた。冬期には2E1H濃度は低下したが、夏期には高温多湿の気象条件によって、DEHPの加水分解が促進され、再度、9月に2E1H濃度が上昇したと推察された。DEHPの加水分解の反応式を図2に示す。加水分解以外の2E1Hの発生については、一部のアクリル樹脂系水性接着剤からの発生が報告されている^{8,9)}。アクリル樹脂系水性接着剤の2E1Hは、樹脂原料由来成分として接着剤に含まれており、接着剤塗布直後から放散され、その後速やかに減衰する⁸⁾。したがって、2E1Hによる長期的な室内汚染は、

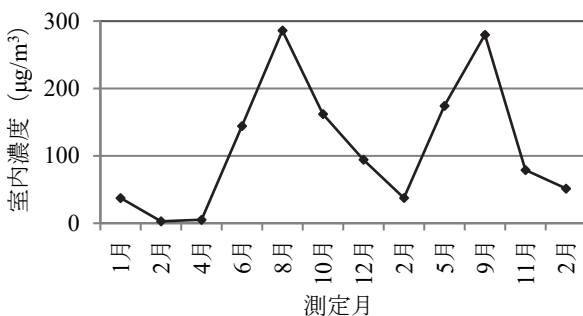


図1. 新築ビル室内の2E1H経時変化

DEHPの加水分解による2E1H生成の寄与が大きいと考えられる。

健康影響については、2E1Hとシックハウス症候群やシックスクール症候群との関連について報告があり⁹⁻¹¹⁾、眼への刺激性を有する¹²⁾ほか、高濃度ではクシャミや咳を起こす¹³⁾。

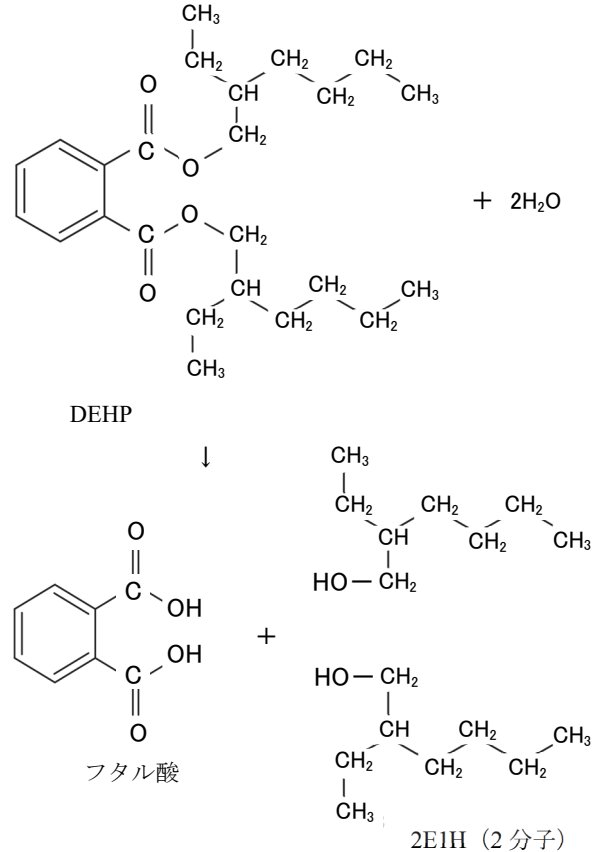


図2. DEHPの加水分解反応式

2) TMPD-MIB (別名：テキサノール)

改装後のビルでTMPD-MIBが検出された事例があった¹⁴⁾。このビルでは、改装によりフロアの一部を壁で区切って小部屋を設置した後、異臭や頭痛の訴えがあり、調査したところ、TMPD-MIBが主に検出された（322 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。小部屋の壁付近で空気を採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計（gas chromatograph-mass spectrometer, 以下GC-MSと略す）により分析して得られたクロマトグラムを図3に示す。壁は塗装されていたため、使用した塗料を調べたところ、TMPD-MIBが含まれていることが判明した。塗料はアクリル樹脂系の水性塗料で、TMPD-MIBはタレを防止する造膜助剤として配合されていた。この事例以外にも、北海道の小学校で、TMPD-MIBによるシックスクールが報告されている（最大濃度290 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）¹⁵⁾。発生源は、新校舎の壁面塗装に使用された水性塗料であった。

TMPD-MIBの健康影響については、眼、鼻、呼吸器への刺激作用が報告されている¹⁶⁾。化学構造を図4に示す。TMPD-MIBは、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールに1分子のイソ酪酸がエステル結合した構造であり、結合の位

置により2つの異性体が存在する。異性体の構成比は、3位に結合した3-イソブチレートが40%、1位に結合した1-イソブチレートが60%である。

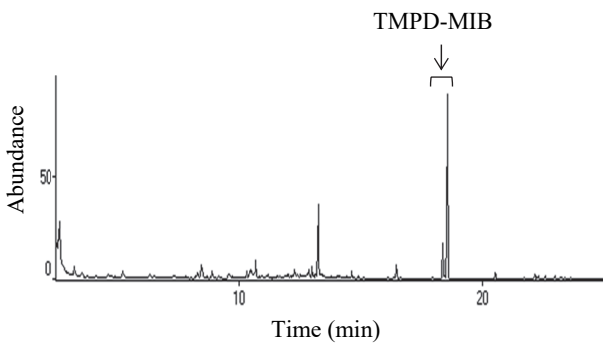


図3. 改装後ビル内空気のGC-MSクロマトグラム

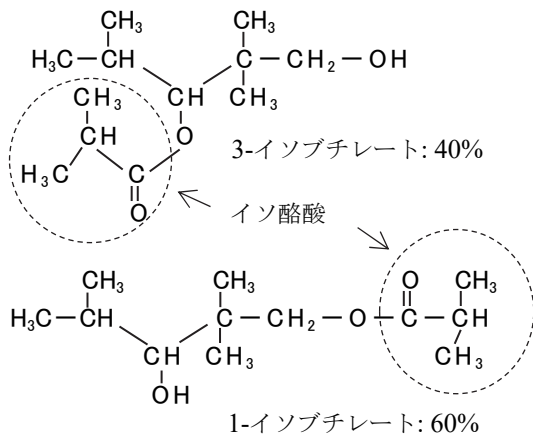


図4. TMPD-MIBの構造式

3) TMPD-DIB (別名: TXIB)

リフォーム後の一戸建て住宅から、TMPD-DIBが検出された ($531 \mu\text{g}/\text{m}^3$) との報告がある⁹⁾。この住宅では、居住者から眼、喉の刺激や悪心などのシックハウス症候群の訴えがあった。TMPD-DIBの発生源は、リフォームにより施工した床の塩化ビニル製クッションフロアであった。当該住宅において、その他に濃度が高かった物質は、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール ($1,724 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 及びフェノール ($731 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。TMPD-DIBの用途は、塩化ビニルの可塑剤であり、代表的な可塑剤であるフタル酸エステル類の代替として使用されるようになった物質である。

健康影響については、鼻、眼、喉への刺激性を有し¹⁷⁾、喘息の増悪との関連について報告¹⁸⁾がある。その他の健康影響としては、塩化ビニル製手袋に配合されたTMPD-DIBによるアレルギー性接触皮膚炎が報告されている¹⁹⁾。化学構造を図5に示す。前項のTMPD-MIBと構造が類似しており、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールに2分子のイソ酪酸がエステル結合している。

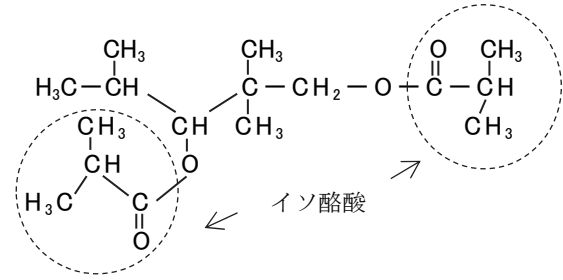


図5. TMPD-DIBの構造式

4) ベンゼン

オフィスビル26棟の調査で、ベンゼンが検出された事例があった²⁰⁾。調査場所は、喫煙室、喫煙室前の廊下及び喫煙室と同じフロアの事務室で、それぞれのベンゼン濃度の範囲は、喫煙室が $6.2 \sim 58.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、喫煙室前の廊下が 3.0 未満 $\sim 11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、事務室が 3.0 未満 $\sim 11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった²⁰⁾。ベンゼンはタバコだけでなく、有機物が燃焼する際に生成するため、室内で線香や蚊取り線香を焚いた際にも発生する²¹⁾。線香、お香及び蚊取り線香 計9種類について、それぞれを室内で1時間焚いた場合のベンゼン濃度を推計した結果、 $11 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と求められた²¹⁾。なお、推計に当たっては、部屋の体積を 20 m^3 (約6畳)、換気回数を 0.5 回と仮定した。

ベンゼンは、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer, 以下IARCと略す) の発がん性分類でグループ1 (ヒトに対する発がん性がある物質) に分類されており、白血病のリスクを増加させることが知られている²²⁾。大気汚染に係る環境基準は1年間平均 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ²³⁾、WHO欧州地域事務局長のガイドライン値 (大気、室内空気) は $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10^{-5} ユニットリスク) である²²⁾。喫煙室前の廊下及び喫煙室と同じフロアの事務室において、ベンゼン濃度が大気環境基準 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超過した割合は、廊下が 77% 、事務室が 69% と高率であった²⁰⁾。ベンゼンの化学構造を図6に示す。



図6. ベンゼンの構造式

5) ナフタレン

シックハウスの訴えがあった住宅で、ナフタレンが検出された事例があった²⁴⁾。当該住宅は、築後1年8か月の一戸建て住宅で、異臭があるという和室を調査したところ、ナフタレンが主に検出された ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。ナフタレンは防虫剤として市販されているが、室内での防虫剤使用は無いとのことであった。発生源を調査したところ、ナフタレンは畳から発生していることが判明した。その後、居住者

が畳を処分する際に、畳を分解して確認したところ、畳床と畳表の間にナフタレンが多量に入っていたことが確認された。ナフタレンは昇華性を有するため、固体から気体に変化し、ナフタレンのガスが定常的に発生する。国立医薬品食品衛生研究所が2012年度に全国111軒の住宅を調査した結果では、ナフタレンの最大濃度は $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり²⁵⁾、WHOのガイドライン値 ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)²⁶⁾を超える住宅が約5%あった²⁵⁾。

ナフタレンはIARCの発がん性分類でグループ2B（ヒトに対する発がん性の疑いがある物質）に分類されており、動物実験では、呼吸器の腺腫の発生について報告がある²⁶⁾。また、ヒトでは赤血球が障害を受け、疲労感、食欲不振、不眠、チアノーゼなどが現れる²⁷⁾。ナフタレンの化学構造を図7に示す。

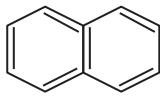


図7. ナフタレンの構造式

2. シックハウス症候群との関連が疑われる未規制物質

以下は、シックハウスについての訴えがあった建築物で、主に検出された物質である。

1) 酢酸エチル及び酢酸ブチル

改修工事後、シックスクールの訴えがあった学校から酢酸エチル ($1,900 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 及び酢酸ブチル ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が検出されたとの報告がある²⁸⁾。いずれも床から発生しており、床に塗布した床用塗料が原因と判明した。これら2物質以外に校舎内で高濃度に検出された主な物質は、ブタノール ($1,800 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、2-ブタノン ($970 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった²⁸⁾。国立医薬品食品衛生研究所が2012年に行った新築住宅等の調査²⁹⁾では、それぞれの最大値は、酢酸エチルが $203 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸ブチルが $664 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、他の物質に比べて高濃度であった。これらの調査結果を受けて、酢酸エチル及び酢酸ブチルについては、室内濃度指針値の見直しに向けた採用検討物質として、2E1H、TMPD-MIB、TMPD-DIB等とともに初期リスク評価が行われている²⁹⁾。健康影響としては、両物質とも眼、鼻、喉への刺激症状が主であり、高濃度では、咳、めまい、頭痛、吐き気、咽頭痛、意識喪失、脱力感を生じることがある^{30,31)}。酢酸エチル及び酢酸ブチルの化学構造を図8に示す。

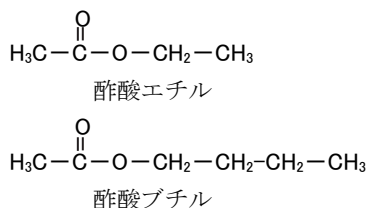


図8. 酢酸エチル及び酢酸ブチルの構造式

2) ブタノール

頭痛やめまい等の訴えがあったリフォーム後の集合住宅でブタノールが検出された事例があった³²⁾。当該住宅では、ホルムアルデヒド濃度が室内濃度の指針値を超過していた ($190 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 450 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が、ホルムアルデヒド濃度が高い部屋ではシックハウス症状が出ないとの相談があり、ほかの原因物質を探索した。その結果、ブタノール ($119 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が原因と推察され、床から発生していることが判明した³²⁾。また、異臭や頭痛の訴えがあった新築ビルにおいて、空気中の化学物質濃度と異臭との関連を調査した³³⁾。その結果、ブタノール、キシレン及びエチルベンゼンと異臭との相関がみられたが、キシレン及びエチルベンゼンについては、臭覚閾値（においを感じ始める濃度）よりも室内濃度の方が低かったことから、ブタノールが異臭の原因物質と推定された。これらの物質の発生源は床が主であった。ブタノールはエチレン酢酸ビニル共重合樹脂系³²⁾及びアクリル樹脂系の水性接着剤より発生するとの報告⁸⁾があることから、いずれの事例も、床の施工に使用された接着剤が原因と推察された。また、ブタノールは、接着剤以外に塗料の溶剤として使用されることがある³⁴⁾。

健康影響としては、眼、気道への刺激性を有し、咳、めまい、頭痛を引き起こす³⁵⁾。ブタノールの化学構造を図9に示す。

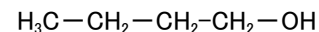


図9. ブタノールの構造式

3) メチルシクロヘキサン

新築住宅でメチルシクロヘキサンが高濃度で検出された事例があった⁴⁾。当該住宅は木造一戸建て住宅で、においが強すぎて住めないとの訴えがあった。居間の室内空気から多種の揮発性有機化合物 (volatile organic compounds, 以下VOCsと略す) が検出され、その中でメチルシクロヘキサンが最も高濃度であった ($2,500 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁴⁾。室内空気をGC-MSにより分析したクロマトグラムを図10に示す。発生源を調査したところ、床施工に使用した接着剤にメチルシクロヘキサンが含まれていた。その他に濃度が高かった

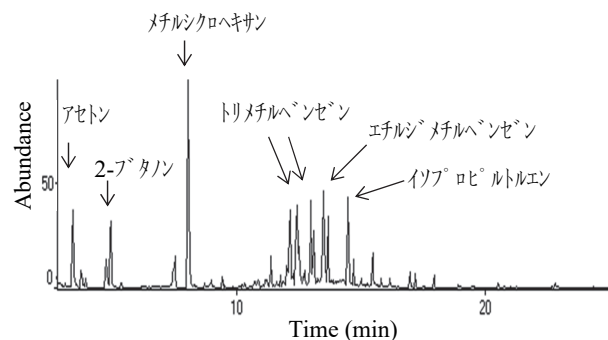


図10. 新築住宅内空気のGC-MSクロマトグラム

物質は、トリメチルベンゼン (1,300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、アセトン (616 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 及び2-ブタノン (344 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。このうち、アセトン及び2-ブタノンは、床の接着剤に含まれていた。図11に示すように、メチルシクロヘキサンは、化学構造がトルエンに類似しており、物理的性状も似ていることから、トルエンの代替として使用される。

健康影響については、眼、皮膚への刺激作用を有し、中枢神経系に影響を与える³⁶⁾。

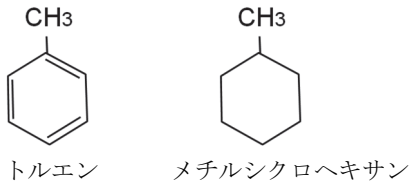


図 11. トルエン及びメチルシクロヘキサンの構造式

4) 2-ブタノンオキシム (別名：メチルエチルケトオキシム)

新築ビルの室内空気から2-ブタノンオキシムが高濃度 (3,570 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で検出された事例があった³⁷⁾。室内空気をGC-MSにより分析したクロマトグラムを図12に示す。調査の結果、発生源は流し台の設置工事に使用したシリコンシーラントであることが判明した³⁸⁾。流し台の工事は空気測定の前日に行われており、入室した複数の測定者が強い異臭を感じた。シリコンシーラントは、無溶剤タイプのシーリング材として、近年、多用されている製品である。2-ブタノンオキシムは、架橋剤としてシリコンシーラントに配合されており、製品容器には、使用時に2-ブタノンオキシムが発生することが表示されている。

健康影響については、メトヘモグロビン血症などの赤血球に対する影響、眼への重度の刺激性、皮膚への軽度の刺激性を有する³⁹⁾。なお、空気中に放出された2-ブタノンオキシムは、空気中の水分と反応し、2-ブタノンとヒドロキシルアミンに分解する。分解の反応式を図13に示す。2-ブタノンオキシムには*cis*-, *trans*-の立体異性体がある。

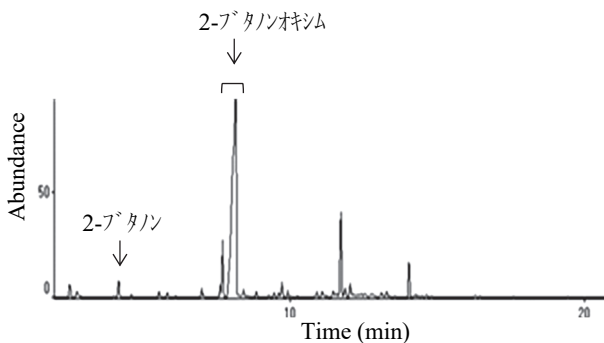


図 12. 新築ビル内空気の GC-MS クロマトグラム

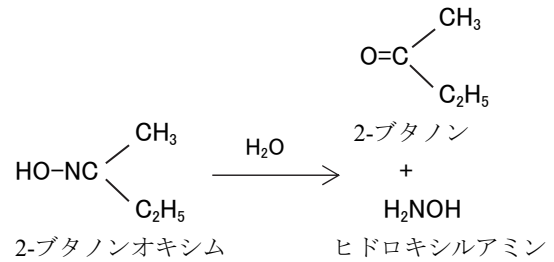


図 13. 2-ブタノンオキシムの分解反応式

5) 2-ブタノン (別名：メチルエチルケトン)

悪心などの訴えがあった新築ビルの室内空気から主に2-ブタノン (560 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) が検出された事例があった⁴⁾。室内空気をGC-MSにより分析したクロマトグラムを図14に示す。このビルでは、二重床の支持脚を固定するためにシリコンシーラントを使用しており、シリコンシーラントから発生した2-ブタノンオキシムが、空気中で2-ブタノンに変化したことが原因と推察された。2-ブタノンは2-ブタノンオキシムの分解で発生する以外に、そのものが塗料や接着剤の溶剤として使用されていることから^{4,34,40)}、新築住宅における検出率は96%と高い⁴¹⁾。

健康影響としては、高濃度になると皮膚や眼の刺激のほか、中枢神経及び腎臓への障害を引き起こすおそれがある⁴²⁾。

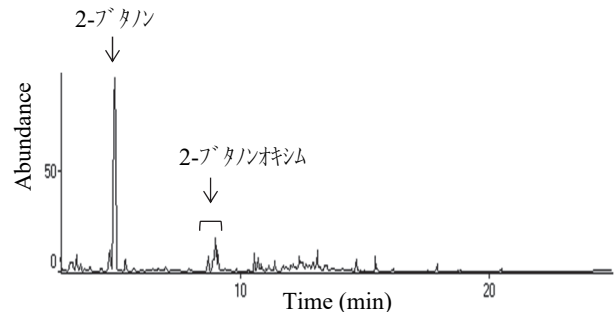


図 14. 新築ビル内空気の GC-MS クロマトグラム

6) ジクロロメタン (別名：塩化メチレン)

未入居の新築一戸建て住宅4軒から、ジクロロメタンが高濃度に検出された (1,100~3,300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) との報告がある⁴³⁾。発生源は住宅の土台や通し柱に使用されていた積層材であり、これらに防腐剤を注入する際にジクロロメタンを溶剤として使用したことが判明している。当該住宅は未入居であったため、シックハウス症候群に関する訴えは無かった。

ジクロロメタンは胆管癌との関連が指摘されており⁴⁴⁾、2014年7月にIARCの発がん性分類が、グループ2Bからグループ2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある物質) に引き上げられた。継続調査の結果、3か月後のジクロロメタン濃度は当初の1/10~1/20に減少したが、4軒中1軒で

は3か月後でも大気環境基準（1年間平均150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の1.8倍だったと報告されている⁴³。化学構造を図15に示す。

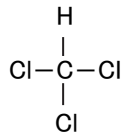


図15. ジクロロメタンの構造式

塗料及び接着剤から発生する化学物質

塗料中の主な揮発性物質を表2に、接着剤中の主な揮発性物質を表3に示す。

1. 塗料

1) 溶剤形塗料

溶剤形塗料の種類について、顔料を含むものを塗料、顔料を含まないものをニス、塗料の薄め液をシンナーとした。なお、顔料とは、着色に用いる粉末で、水や油に不溶なもの総称である。塗料3製品を調査した結果^{45,46}、主に含まれていたVOCsのうち、最も多かったのはトリメチルベンゼン、プロピルベンゼン、エチルトルエンなど、ベンゼン環に置換したアルキル基の炭素数が合計3個の芳香族炭化水素（以下C3アレーンと略す）であった。次にジメチルオクタン、メチルノナン、デカンなど炭素数が合計10個の脂肪族炭化水素（以下C10アルカンと略す）、次いでジメチルノナン、メチルデカン、ウンデカンなど炭素数が合計11個の脂肪族炭化水素（以下C11アルカンと略す）が多かった。そのほかに、ジエチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、プロピルトルエンなど、置換したアルキル基の炭素数が合計4個の芳香族炭化水素（以下C4アレーンと略す）、メチルオクタン、ノナンなど炭素数が合計9個の脂肪族炭化水素（以下C9アルカンと略す）も少量含まれていた。室内濃度の指針値が示されているトルエン、キシレン、エチルベンゼン及びテトラデカンの含有率合計は3製品ともに1%以下であった。また、シックスクール事例で原因となった塗料²⁸には、2-プロパノール（別名：イソプロピルアルコール）、ブタノール、ベンジルアルコール、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン（別名：メチルイソブチルケトン）、酢酸エチル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルが含まれていたとの報告がある。ニス3製品については、前述の塗料3製品と共通した成分が主に含まれていたが、その他に、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、2-プロパノール、ブタノール、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、エチルベンゼンが含まれていた。指針値設定物質のトルエン、キシレン、エチルベンゼンは、速乾性を標榜した製品に主に含まれていた。シンナー6製品を調査したところ⁴⁰、3製品については成分が共通していた。主なVOCsについて、3製品の成分構成割合の平均値を図16に示す⁴。芳香族炭化水素ではC3アレーン、C4アレーン、脂肪族炭化水素では炭素数が9個～12個の化合物が主であった。他のシンナー3製品については、主に1-メ

トキシ-2-プロピルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、2-メチル-1-プロパノール（別名：イソブタノール）、2-ブトキシエタノールが含まれていた⁴⁶。

2) 自然塗料

自然塗料とは法律で定められた定義は無いが、社団法人日本塗料工業会によると「植物性油脂や天然樹脂など、天然の素材を主原料としてつくられている塗料」と紹介されている⁴⁷。しかし一方で、「VOCsやホルムアルデヒドを発生する」との情報も添えられている⁴⁷。東京都生活文化局の調査⁴⁸によると、自然塗料7製品について塗布後のホルムアルデヒドを調査したところ、すべての製品から発生が認められている。また、7製品中2製品については、ホルムアルデヒド放散量の最も少ない「F☆☆☆☆」の表示があったが、塗布直後の測定結果では、いずれも「F☆☆」相当であったと報告されている⁴⁸。ホルムアルデヒドは、塗料の原料としては使用されていないが、自然塗料に含まれる植物油が、乾燥する際に酸化重合を起こすことにより発生する⁴⁹。いずれの製品も、塗布3日後にはホルムアルデヒドの発生量は大幅に低下していたが、天然由来の塗料であっても、使用時には換気をするなど注意が必要である。また、自然塗料を使用した住宅において、居住者が喉への刺激を訴えたシックハウスの報告がある⁵⁰。原因は植物油の酸化分解によって生成したヘキサナール及びノナール等のアルデヒド類であった。したがって、植物油を含む塗料を使用する場合は、植物油の酸化により多種のアルデヒド類が発生し、シックハウス症候群を引き起こす可能性があると考えられる。自然塗料のVOCsを分析した結果では⁴⁶、C10～C12アルカンが検出された。

3) 水性塗料

水性塗料には、樹脂を溶解するために水に親和性のある有機溶剤を使用した水溶性塗料と、樹脂を水中に分散させ、有機溶剤をほとんど含まないエマルジョン形塗料がある³⁴。水溶性塗料2製品を調査したところ、主に含まれていたVOCsは、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール及びブタノールであった^{45,46}。顔料を含まない水溶性ニス2製品に含まれていた主なVOCsは、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール及び2-プロパノールであった⁴⁶。また、エマルジョン形塗

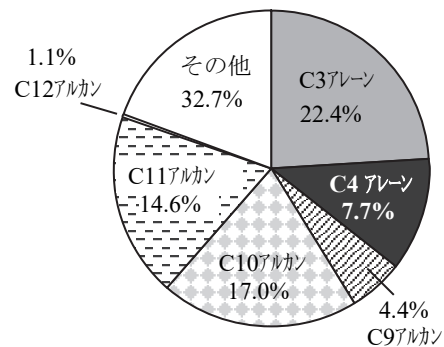


図16. シンナー（溶剤形塗料薄め液）の成分構成割合

表 2. 塗料中の主な揮発性物質

塗料の種類	揮発性物質
溶剤形塗料	塗料
	C3アレーン：トリメチルベンゼン，プロピルベンゼン，エチルトルエン C4アレーン：ジエチルベンゼン，エチルジメチルベンゼン，プロピルトルエン C9アルカン：メチルオクタン，ノナン C10アルカン：ジメチルオクタン，メチルノナン，デカン C11アルカン：ジメチルノナン，メチルデカン，ウンデカン 2-プロパノール，ブタノール，ベンジルアルコール，2-ブタノン，4-メチル-2-ペンタノン，酢酸エチル，酢酸ブチル，プロピレングリコールモノメチルエーテル
	ニス
	C3アレーン，C4アレーン，C9アルカン，C10アルカン，C11アルカン， 1-メトキシ-2-プロピルアセテート，2-プロパノール，ブタノール，酢酸ブチル， トルエン，キシレン，エチルベンゼン
	シンナー
	C3アレーン，C4アレーン，C9アルカン，C10アルカン，C11アルカン， C12アルカン：メチルウンデカン，ドデカン 1-メトキシ-2-プロピルアセテート，酢酸エチル，酢酸ブチル，トルエン，キシレン， エチルベンゼン，2-メチル-1-プロパノール，2-ブトキシエタノール
自然塗料	ホルムアルデヒド，ヘキサナール，ノナナール，C10アルカン，C11アルカン， C12アルカン
水性塗料	水溶性塗料・ニス
	2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール，ブタノール，2-プロパノール
	エマルジョン形塗料
	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 (TMPD-MIB)， 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 (TMPD-DIB)

表 3. 接着剤中の主な揮発性物質

接着剤の種類	揮発性物質
溶剤形接着剤	酢酸メチル，酢酸エチル，酢酸イソプロピル，酢酸ブチル，シクロヘキサン，メチルシクロヘキサン， ジメチルペンタン，ヘキサン，ヘプタン，アセトン，2-ブタノン，テトラヒドロフラン，ベンゼン， トルエン
水性接着剤	ブタノール，酢酸エチル，グルタル酸ジメチル，3-メチル-3-メトキシブタノール，2-(2-ブトキシエト キシ)エタノール，フェノキシエタノール，デカン，ウンデカン，ドデカン，ホルムアルデヒド，アセ トアルデヒド，ベンズアルデヒド，アセトン，酢酸，ギ酸，2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H)

料2製品に含まれていた主なVOCsは、TMPD-MIB及びTMPD-DIBであった^{14,46)}。TMPD-DIBを含む製品の容器には「低VOC (0.1%未満)」の表示があったが、TMPD-DIBの含有量は5%であった。TMPD-DIBは、可塑剤として製品に添加されており、溶剤として使用されていた物質ではないためにVOCsからは除外され、「0.1%未満」と表示されていたと考えられる。

2. 接着剤

1) 溶剤形接着剤

溶剤形接着剤について調査した結果では、トルエン以外に、エステル系、脂肪族炭化水素系及びケトン系の溶剤を含む製品が多いとの報告がある^{4,45,51)}。エステル系溶剤の主なものは、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチル、脂肪族炭化水素系は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルペンタン、ヘキサン及びヘプタン、ケトン系は、アセトン、2-ブタノン及びテトラヒドロフランが主であった。その他には、ベンゼンが検出

された製品もあり、健康への影響が指摘されている⁵¹⁾。また、トルエンが主溶剤であった製品については、トルエン含有率が70%前後と報告されており⁵¹⁾。このうち、トルエン含有量76%の製品については「有機溶剤70%」という表示のみで、トルエン含有について認識できない状態であった。

2) 水性接着剤

水性接着剤6製品（酢酸ビニル樹脂系、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂系、アクリル樹脂系、アクリル酸共重合樹脂系、水性ビニルウレタン樹脂系）について調査した結果⁵²⁾では、接着剤塗布後に主に放散された物質は、ブタノール、酢酸エチル、グルタル酸ジメチル、3-メチル-3-メトキシブタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、フェノキシエタノール、ウンデカン、デカン、ドデカン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン及び酢酸であった。その他、一部のアクリル樹脂系接着剤から2E1Hの発生が報告されている^{8,9)}。また、酢酸ビニル樹脂系接着剤及びエチレン酢酸ビニル共重合樹脂系

接着剤について、接着剤が硬化後、高湿度条件下で、加水分解により発生する物質を調査した結果では^{53,54)}、3-メチル-3-メトキシブタノール、アセトン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸及びギ酸が検出された。酢酸及びギ酸については、VOCsやアルデヒド類とは測定方法が異なるため、調査事例の報告が少ないが、厚生労働科学研究で、2012年～2014年に全国602軒の住宅を調査した結果では、他の物質に比べて酢酸及びギ酸の室内濃度が高かった⁵⁵⁾。これらの調査結果をもとに、室内空気中の化学物質によるリスク評価を行ったところ、ギ酸のリスクはホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドよりも高いと指摘されている⁵⁵⁾。酢酸及びギ酸は木材や合板からも発生しており⁵³⁾、酢酸ビニル樹脂系接着剤は、木材の接着に使用されることから、木質建材や木製家具は、酢酸及びギ酸の主な発生源の一つと考えられる。

おわりに

2012年に再開されたシックハウス検討会では、既存の指針値の見直しが行われ、2019年1月に、キシレン、フタル酸ジ-*n*-ブチル及びDEHPの指針値が改定された⁵⁶⁾。2019年8月現在、新たな指針値物質の設定には至っていないが、指針値の示された物質だけがシックハウス症候群を引き起こすのではなく、どんな化学物質でも、高濃度になればヒトに何らかの健康影響を及ぼす可能性が大きい。塗料や接着剤などは、建築物を建てるためには必須の建材であり、それらの使用によって、価格の抑制や工期短縮などのメリットがある。一方で、新築やリフォーム直後の建築物では、室内の化学物質濃度が高くなるというデメリットが生ずる。近年、新築住宅で高濃度に検出される化学物質の多くが未規制物質であることから⁴⁾、居住者に何らかの健康障害が起こった場合、原因物質の究明が難しくなっているのも事実である⁵⁷⁾。こうした状況を踏まえ、シックハウスを未然に防止するためには、新築やリフォーム後の建物には化学物質が多く存在することを認識し、換気を行って化学物質を分散させる期間を設けるなど、室内の化学物質濃度を十分に低下させることが重要である。

まとめ

近年報告されているシックハウスの事例では、室内濃度指針値が設定されていない未規制物質が原因であることが多い⁴⁾。そこで、これまでの調査結果を中心に、室内空気を汚染する未規制物質の発生源と健康影響について物質ごとに概説した。取り上げた物質は、厚生労働省のシックハウス検討会において、指針値の設定が検討された2E1H、TMPD-MIB、TMPD-DIB、ナフタレン及びベンゼンの5物質。これに加えて、シックハウス症候群との関連が疑われたり、健康影響が懸念される物質として、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブタノール、メチルシクロヘキサン、2-ブタノンオキシム、2-ブタノン及びジクロロメタンの7物質、合計12物質である。いずれの物質も床や壁に使用された建材、

あるいはタバコや線香、防虫剤から発生し、室内空気を汚染していた。また、発生源に関する情報として、塗料や接着剤について、それらから揮発する化学物質について調査した結果をまとめて紹介した。溶剤を使用した塗料や接着剤だけでなく、天然素材を使用した自然塗料、水性の塗料や接着剤からも化学物質は発生しており、それらの使用によって、種々の化学物質が室内に放散される。シックハウスの発生を未然に防止するためには、指針値が設定されている13物質だけでなく、すべての化学物質がシックハウスの原因となりうることを念頭に入れ、室内空気中の化学物質濃度を十分に低下させることが重要である。

文 献

- 1) 厚生労働省：医薬発第007002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について（通知）、平成14年2月7日。
- 2) 瀬戸 博，斎藤育江：東京衛研年報，**53**，179-190，2002。
- 3) 国土交通省：平成17年度室内空気中の化学物質濃度の実態調査の結果等について、平成18年11月。
- 4) 斎藤育江，大貫 文，戸高恵美子，他：臨床環境医学，**21**，57-65，2012。
- 5) 厚生労働省：第21回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会，2017年4月19日，<https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000164092.html>（2019年8月15日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 6) 厚生労働省：第18回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会，2014年3月17日，<https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/0000040600.html>（2019年8月15日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 7) 大貫 文，角田徳子，菱木麻佑，他：クリーンテクノロジー，**2017.10**，58-61，2017。
- 8) 千野聡子，加藤信介，徐 長厚，他：日本建築学会環境系論文集，**73**，215-220，2008。
- 9) 小林 智，武内伸治，小島弘幸，他：2009年度室内環境学会総会講演集（大阪），214-215，2009年12月。
- 10) 上島通浩，柴田英治，酒井 潔，他：日本公衛誌，**12**，1021-1031，2005。
- 11) 森 美穂子，原 邦夫，宮北 隆志：日本衛生学雑誌，**66**，122-128，2011。
- 12) Brüning, T., Brtsch, R., Bolt, H. M. *et al.*: *Arch. Toxicol.*, **88**，1855-1879，2014。
- 13) Lehmann, R., Schöbel, N., Hatt, H. *et al.*: *Arch. Toxicol.*, **90**，1399-1413，2016。
- 14) 斎藤育江，大貫 文，戸高恵美子，他：日本リスク研究学会誌，**21**，91-100，2011。
- 15) 小林 智，武内伸治，小島弘幸，他：室内環境，**13**，39-54，2010。

- 16) Ernstgård, L., Löf, A., Wieslander, G., et al.: *J. Occup. Environ. Med.*, **49**, 880-889, 2007.
- 17) Villberg, K., Mussalo-Rauhamaa, H., Haahtela, T., et al.: *Indoor and Built Environment*, **17**, 455-459, 2008.
- 18) Kim, J. L., Elfman, L., Mi, Y., et al.: *Indoor air*, **17**, 153-163, 2007.
- 19) 足立厚子, 指宿千恵子, 福田佳奈子, 他: *J. Environ. Dermatol. Cutan. Allergol.*, **8**, 271-280, 2014.
- 20) 大貫 文, 齋藤育江, 多田宇宏, 他: 室内環境, **14**, 43-50, 2011.
- 21) 大貫 文, 菱木麻佑, 齋藤育江, 他: 室内環境, **18**, 15-25, 2015.
- 22) World Health Organization Regional Office for Europe: Air Quality Guidelines for Europe Second Edition, 62-66, 2000, http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 23) 環境省: 環境庁告示4号, ベンゼン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.
- 24) 齋藤育江, 瀬戸 博, 竹内正博: 東京衛研年報, **49**, 225-231, 1998.
- 25) 神野秀人: 薬学雑誌, **136**, 791-793, 2016.
- 26) WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, 157-186, 2010, <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/260127/9789289002134-eng.pdf> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 27) 厚生労働省: 化学物質のリスク評価検討会報告書 別冊03ナフタレン, 2013, <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000003394z.html> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 28) 小林 智, 武内伸治, 神 和夫, 他: 平成23年度室内環境学会学術大会講演要旨集 (静岡), 144-145, 2011年12月.
- 29) 厚生労働省: 第20回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会, 2016年10月26日, <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000141170.html> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 30) 環境省: 化学物質の環境リスク評価 第1巻, 酢酸ブチル, 平成14年3月, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/11.pdf> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 31) 環境省: 化学物質の環境リスク評価 第10巻, 酢酸エチル, 平成24年3月, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h24-01/pdf/chpt1/1-2-2-02.pdf> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 32) 瀬戸 博, 齋藤育江, 大貫 文, 他: 東京衛研年報, **51**, 219-222, 2000.
- 33) 齋藤育江, 瀬戸 博, 上村 尚: 東京健安セ年報, **57**, 301-305, 2006.
- 34) (独) 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, 2019, <https://www.nite.go.jp/data/000097448.pdf> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 35) 環境省: 化学物質の環境リスク評価 第4巻 1-ブタノール, 平成17年10月, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h17-21/pdf/chpt1/1-2-2-14.pdf> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 36) 国立医薬品食品衛生研究所: 国際化学物質安全性カード, シクロヘキサン, <http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0923c.html> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 37) 角田徳子, 大貫 文, 大久保智子, 他: 東京健安研七 年報, **67**, 253-259, 2016.
- 38) 角田徳子, 大貫 文, 大久保智子, 他: 室内環境, **19**, 131-137, 2016.
- 39) 日本化学物質安全・情報センター: 初期評価プロファイル (SIAP) 2-ブタノンオキシム (MEKO), <https://www.jetoc.or.jp/safe/doc/J96-29-7.pdf> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 40) (独) 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 家庭用接着剤, 2012, <https://www.nite.go.jp/chem/shiryo/product/bond/bond.html> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 41) 大貫 文, 齋藤育江, 多田宇宏, 他: 東京健安セ年報, **60**, 245-251, 2009.
- 42) 環境庁環境化学物質研究会: 環境化学物質要覧, 528-529, 1992, 丸善株式会社, 東京.
- 43) 小林 智, 小島弘幸, 竹内伸治, 他: 道衛研所報, **54**, 25-30, 2004.
- 44) 厚生労働省: 「印刷事業場で発生した胆管がんの業務上外に関する検討会」の報告書, 平成25年3月14日, <https://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002x6at.html> (2019年8月15日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 45) 大貫 文, 齋藤育江, 瀬戸 博, 他: 東京健安研七 年報, **55**, 241-246, 2004.
- 46) 齋藤育江, 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回理化学研究部会総会・研究会資料 (千葉), 77-79, 2007.

- 47) 一般社団法人日本塗料工業会：自然塗料について，2008.7.15更新，
<https://www.toryo.or.jp/jp/anzen/formaldehyde/f-info/natural.html>（2019年8月15日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 48) 東京都生活文化局消費生活部生活安全課：いわゆる自然塗料，平成19年3月，
<https://www.shouhiseikatu.metro.tokyo.jp/anzen/test/documents/shizentoryo.pdf>（2019年8月15日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 49) Fjällström, P., Andersson, B., Andersson, K.: *Proceedings Indoor Air 2002 (USA)*, 180-182, June-July, 2002.
- 50) 大竹正枝，中岡宏子，戸高恵美子，他：平成26年度室内環境学会学術大会講演要旨集（東京），92-93, 2014年12月．
- 51) 仲野富美，長谷川一夫，辻 清美，他：神奈川衛研報告，35, 18-22, 2005.
- 52) 斎藤育江，大貫 文，瀬戸 博，他：室内環境学会誌，8, 15-26, 2005.
- 53) 五十嵐 剛，角田徳子，大貫 文，他：東京健安研七
年報，69, 221-230, 2018.
- 54) 斎藤育江，大貫 文，上原眞一，他：室内環境，13, 55-64, 2010.
- 55) 樺田尚樹（研究代表者）：厚生労働科学研究（健康安全・危機管理対策総合研究事業），シックハウス症候群の発生予防・症状軽減のための室内環境の実態調査と改善対策に関する研究，平成25(2013)年度成果報告書，2014，
<https://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=201330006B>（2019年8月15日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 56) 厚生労働省：薬生第0117第1号，室内空气中化学物質の室内濃度指針値について（通知），平成31年1月17日．
- 57) 斎藤育江，大貫 文，戸高恵美子，他：臨床環境医学，21, 57-65, 2012.

Indoor Air Pollutants and Their Sources

Ikue SAITO^a

The Tokyo Metropolitan Government initiated an indoor air chemical survey in 1995 as a measure against sick building syndrome. This study focuses on past survey results and describes the emission sources and health effects of volatile chemicals for which guideline values of indoor air have not been indicated. Twelve substances, which are suspected of being associated with sick building syndrome or may have adverse health effects, were selected including: 2-ethyl-1-hexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, naphthalene, benzene, ethyl acetate, butyl acetate, butanol, methylcyclohexane, 2-butanone oxime, 2-butanone, and dichloromethane. In the past surveys, these chemicals were found to have been emitted from building materials or household goods and were found to have contaminated the indoor air. Volatile chemicals emitted from recently marketed paints and adhesives were also described as emission sources. It is known that solvent-based paints and adhesives contain many types of volatile organic compounds (VOCs), however, natural paints, water-based paints, and adhesives, namely low- and zero-VOCs materials, were also found to have contained volatile chemicals and have caused indoor air pollution. Decreasing chemical concentrations in indoor air is one of the most useful measures to prevent sick building syndrome, considering that many regulated and unregulated chemicals may have significant adverse health effects.

Keywords: indoor air pollution, sick building syndrome, unregulated compounds, volatile organic compounds, aldehydes, emission source, paint, adhesive

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

