

特集Ⅱ

「環境汚染と健康障害」

(臨床環境 6 : 79~84, 1997)

室内環境から発生する化学物質について松村年郎¹⁾ 浜田実香¹⁾ 大塚健次²⁾

1) 国立医薬品食品衛生研究所

2) 鋼管計測(株)

Chemical substances generated from an indoor environmentToshiro Matsumura¹⁾ Mika Hamada¹⁾ Kenji Otsuka²⁾

1) National Institute of Health Sciences

2) Koukan Keisoku Corporation

要約

近年、Sick Building Syndromeや化学物質過敏症等の発症にVOCやHCHOが大きく関与していることが指摘されている。本報告では建材や壁装材等からどのような種類のVOCが発生するのか、また、どの程度の放散量を示すのか、内外の文献を参考に紹介する。更には、VOCやHCHOによる室内汚染の現状や基準、防止対策等についても紹介する。

Abstract

Recently, volatile organic compounds(VOC) and formaldehyde(HCHO) have been shown to produce a powerful effect on the sick building syndrome and chemical sensitivity.

This paper reviews the different types and the degree VOC being discharged from construction material and wallboards by internal and external paper.

Moreover, the present conditions of indoor pollutants, standards and prevention measures of VOC and HCHO were examined.

《Key words》 volatile organic compounds, formaldehyde, Emission rate, standard

別刷請求宛先：松村 年郎

〒158 世田谷区上用賀 1-18-1 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部

Reprint Requests to Toshiro Matsumura, Department of Environment Chemistry, National Institute of Health Sciences Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo 158 Japan

I. はじめに

近年、化学産業が発展する中で化学物質を原料とした建築材料や家庭用品が住居環境の中に進出し、我々の生活水準の向上に大いに貢献した。反面、人に対する幾つかのマイナスの面も浮上してきた。例えば、家庭用品による接触皮膚炎、また、最近、マスコミ等で話題になっているシックビル症候群 (Sick Building Syndrome, SBS) 或は水道水汚染の問題等、化学物質が原因と思われる症状の訴えがなされている。すなわち、我々は日常の生活を通して様々な化学物質に総合的に暴露 (経皮、吸入、経口) されている。

本稿においては、上記、総暴露量に対して最も寄与率の高い吸入暴露 (空気暴露)、その中でも一日の大半を過ごす居住環境に焦点を合わせ、室内環境から発生する化学物質について、その発生源、ガイドライン、挙動、汚染防止対策等について紹介する。

II. 放散する化学物質の種類

本稿においてはSBSや化学物質過敏症 (Chemical Sensitivity, CS) 等の発症に大きく関与していることが指摘されているVOCとHCHOに焦点を合わせ紹介する。

1. 揮発性有機化合物 (VOC)

1) VOCの定義

揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds, VOC) の定義として、WHO¹⁾ では有機化合物の沸点を基に定義している。それによると、沸点が0-50-100℃の範囲のものを高揮発性有機化合物 (Very volatile organic compounds, VVOC)、沸点が50-100-240-260℃の範囲のものを揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds, VOC)、沸点が240-260-380-400℃の範囲のものを半揮発性有機化合物 (Semivolatile organic compounds, SVOC)、また、沸点が380℃以上のものを粒子状有機物質 (Particulate organic matters, POM) とそれぞれ定義している。また、全揮発性有機化合物 (Total volatile organic compounds, TVOC) はガスクロマトグラフによって分離定量された個々のVOCの総計を示すとしている。一方、TVOCに関

しては種々の意見が出されているのでその一部を紹介する。

上述したように①GCで分離した個々のVOCの総計を指す場合②GCで分離したVOCと未同定のVOC (トルエン換算) の合計③FID, PID, PAS等の検出器を備えた計測器で得られた値 (トルエン換算値) ④GC等で得られた17種類のVOCの応答ファクターの平均値⑤サンプリングにTenax TA、分析カラムは非極性カラム、n-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでのVOCを測定、可能な限り同定定量する、非同定ピークはトルエン換算とし、両者を合計し、TVOCとする (ECA-WGの提案)。

2) VOCの放散量

VOCによる室内汚染、それに基づく健康影響の解明には、建材や家庭用品等からどのような化学物質がどの程度発生しているのか、すなわち、放散量の実態を把握する必要がある。放散量の算出方法としてはEPA (Environmental Protection Agency)、ASTM (American Society for Testing Materials) 及びノールウェー等においては動的環境試験チャンバー法を採用している (EPA法: EPA-600/8-89-074-, 1900, ASTM法: Guid D 5116, 1991, ノールウェー法: Nordtest NT Build 358/2)。

表1 スカンジナビアHVAC協会による放散基準²⁾

放散グループ	20℃,50%によるTVOCの最高放散係数
MEC-A,低放散材料	40 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$
MEC-B,中放散材料	100 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$
MEC-C,高放散材料	数百 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ (平均450 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)

*MEC:Materials Emission Classes

一方、建材等から放散するVOCについて、放散基準を定めているところもある。例えば、スカンジナビアHVA (Heating Ventilation and Air Conditioning) 協会²⁾ においては、表1に示した様にVOC (TVOC) の放散量によって材料を3クラス (A, B, C) に分離している。例えばMEC (Materials Emission Classes) -Cクラスに入るものとして、鉍物綿、グラスウール、発泡ポリスチレン、アクリルラテックス、PVCタイル等が上げられる。一方、米国ワシントン州ではテナント等

で使用される建材、仕上げ材及び家具等を対象に放散基準を設定している。

次に、具体的な放散量を試験した結果について報告する。Tirkkonenら²⁾は1 m³のステンレスチャンパーを用いて建材等から発生するVOCの放散量試験を行っている。表2にはTVOCの試験結果の一例を示した。それによると、フローリング材やペイント等からの放散量が高い傾向を示した。また、VOCの種類としてはトルエン、ヘキサン、キシレン、デカン、ウンデカン、ノナン、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレイト等の発生量が多い。

表2 建材や家具材から発生する総炭化水素 (TVOC) の放散量²⁾

材 料	入手経路	放散量, TVOC (µg/m ³ ·h)
建材		
石膏ボード	店頭新品	3
鉱物綿	店頭新品	106
ガラス綿	店頭新品	131
セルローズ綿	店頭新品	777
発砲ポリスチレン	店頭新品	177
壁紙	店頭新品	23
繊維壁カバー	店頭新品	4
フローリング材		
ドイツ製クッション, ビニル, 2. 3 mm	工場新品	4898
フィンランド製クッション, ビニル, 2. 3 mm	工場新品	1407
フィンランド製クッション, ビニル, 1. 6 mm	工場新品	889
フィンランド製光沢なし (PVC)	工場新品	162
フィンランド製PVCタイル	工場新品	261
フィンランド製塩素を含まないタイル	工場新品	36

一方、花井ら³⁾は一般のオフィス内で使用されている消費製品そのものに含まれている化学物質の実態調査を行っている (表3)。従って、これらの製品を使用する事により室内汚染の可能性が生じる。また、人の呼気からもVOCが発生している。Wang⁴⁾は大学生を対象に調査を実施しているが、それによると、16種類のVOCを検出しており、アセトン、酪酸、エタノール、メタノールが全体の2/3を占めていた。他のVOCはアセトアルデヒド、アリルアルコール、酢酸、アミルアルコール、ジエチルケトン、エチルアセテート、フェノール、トルエン等が測定され、1人当りのVOCの発生量は14.8mg/m³であったと報告している。

表3 建材中揮発性有機成分の測定結果³⁾

() 含有量 単位: mg/g (No.1~13), mg/m³ (No.14~26)

No.	試料	品 種	成 分 及 び 含 有 量	
1	木 材	杉	α-ピネン(0.003), β-ピネン(0.00009), リモネン(0.00037)	
2		樟	α-ピネン(0.73), β-ピネン(0.011), リモネン(0.0072)	
3		ラワン	α-ピネン(0.011), β-ピネン(0.00012)	
4	畳	ラワン	α-ピネン(0.0012), ホルムアルデヒド(0.002)	
5		表	ジメチルジサルファイド, カプロアルデヒド	
6		わら床	松状ナフタリン	
7		防虫シート	フェニトロチオン(1.6)	
8		防虫シート	ファンチオン(2.4)	
9		襪 紙	ビニール	メチルイソブチルケトン(0.6)
10		床 材	ビニール	リン酸トリブチル(0.6)
11		断熱材	ウレタンフォーム	フロン11(20), ジクロロメタン(1.6)
12	接着剤	木工用	酢酸メチル(0.14)酢酸ビニル(0.28)	
13		金属コンクリート用	アセトン, メチルエチルケトン(87), 酢酸エチル(420)	
14	塗 料	ペイント油性	n-ヘキサン(1.6), トルエン(2.6), n-オクタジ(2.9), n-ノナン(25), n-デカン(53), n-ウンデカン(67), n-ドデカン(3.1), n-トリデカン(0.5), エチルベンゼン(15), m,p-キシレン(28), o-キシレン(14), m,p-エチルトルエン(37), 1,2,4-トリメチルベンゼン(50), m,p-ジエチルベンゼン(10)	
15		うすめ液 油性ペイント用	トルエン(1.0), m,p-キシレン(7.1), o-キシレン(9.5), m,p-エチルトルエン(79), 1,2,4-トリメチルベンゼン(105), n-ノナン(28), n-デカン(134), n-ウンデカン(99), n-ドデカン(0.18)	
16		ペイント水性	エチレングリコール(32), ベンジアルココース(22)	
17		ペイント水性	1-メキシ-2-プロパノール(18), ベンジアルココース(6.8)	
18		ラッカー油性	酢酸エチル(49), n-ブタノール(4.4), メチルイソブチルケトン(41), トルエン(180), 酢酸ブチル(80), エチルベンゼン(40), m,p-キシレン(70), o-キシレン(30), n-デカン(1.7), 2-n-ブチルエタノール(20)	
19		ラッカー油性	iso-プロピルアルコール(29), 酢酸エチル(94), トルエン(570), エチルベンゼン(4.9), m,p-キシレン(10), o-キシレン(5.0), 2-n-ブチルエタノール(110), メチルイソブチルケトン(55)	
20		ラッカー油性木部用	iso-プロピルアルコール(59), 酢酸エチル(68), 酢酸ブチル(80), トルエン(300), エチルベンゼン(14), m,p-キシレン(50), o-キシレン(10), 2-n-ブチルエタノール(47)	
21		うすめ液 油性ラッカー用	酢酸エチル(69), iso-プロピルアルコール(180), トルエン(640), 酢酸ブチル(4.1), エチルベンゼン(1.2), m,p-キシレン(12), o-キシレン(1.2), 2-n-ブチルエタノール(83)	
22		油性ニス	n-ヘキサン(0.14), 酢酸エチル(0.21), n-ヘプタン(0.15), n-オクタジ(1.6), n-ノナン(14), n-デカン(56), n-ウンデカン(37), n-ドデカン(1.1), ベンゼン(1.2), トルエン(2.4), m,p-キシレン(25), エチルベンゼン(35), o-キシレン(12), p-エチルトルエン(43), o-エチルトルエン(20), 1,3,5-トリメチルベンゼン(23), 1,2,4-トリメチルベンゼン(41), 1,2,3-トリメチルベンゼン(27), p-ジエチルベンゼン(17)	
23		水性ニス	1-メキシ-2-プロパノール(37), ベンジアルココース(150)	
24		うすめ液(水性ニス用)	エタノール(780), iso-プロピルアルコール(150)	
25		ワックス	n-オクタジ(1.2), n-ノナン(10), n-デカン(33), n-ウンデカン(13), n-ドデカン(1.1), n-トリデカン(0.1), m,p-エチルトルエン(4.8), 1,2,4-トリメチルベンゼン(15)	
26		防霉剤	1,1,1-トリクロロエタン(64), トリクロロエチレン(9.0), テトラクロロエチレン(2.9), トルエン(1.9), エチルベンゼン(0.6), m,p-キシレン(2.2), o-キシレン(0.9), 1,2,4-トリメチルベンゼン(3.5), n-ノナン(2.4), n-デカン(7.1), n-ウンデカン(11), ナフタリン(19), キアリル(4.5), イソブチル(19), メチルナフタリン(77), ジメチルナフタリン(52), ビフェニル(25), アセチアデン(23), ジベンゾフラン(27), フルオレン(19)	

3) 有害性

化学物質の人に対する影響は暴露濃度と暴露時間によって異なるが、従来より急性毒性、亜急性毒性、慢性毒性等に分けられる。しかし、SBSやCS等で問題となる濃度は極めて低濃度であり、かつ、複合暴露であることから人に対する影響も解明しにくい状況である。しかし、VOCの作用機構は中枢神経や免疫系を含めた大脳辺縁系に関連した症状であるとされている。表4にMolhave⁵⁾

表4 有機溶剤のような揮発性有機化合物の暴露から生じる不快感に関する仮説的用量-反応関係⁵⁾

TVOC濃度 (mg/m ³)	刺激と不快感	暴露範囲
<0.20	刺激も不快感も生じない	快 適 範 囲
0.20~3.0	他の暴露が互いに影響する場合、刺激や不快感が生じる可能性がある	多要素暴露
3.0~25	他の暴露が互いに影響する場合、頭痛や暴露影響が生じる可能性がある	不快感範囲
>25	頭痛が生じるよりも神経毒性影響の可能性はある	毒 性 発 現

がまとめたTVOCの人に対する影響を示した。それによると $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 程度の濃度では影響は現れない。 $3\text{mg}/\text{m}^3$ 以上になると常に影響が現れ、 $25\text{mg}/\text{m}^3$ 以上になると毒性影響が生じる。

4) 基準

近年、低濃度VOCの人に対する健康影響が注目されるようになってきたため、AIHC (American Industrial Hygiene Conference, IAQ, International Sympo., May, 21-26, St. Louis, 1989) では一般室内環境を対象としたガイドライン (指針値) を提案している。それによると指針値はVOCの族性別 (例えば、アルカン族とか芳香族) とTVOCの2本立てで設定されている。すなわち、アルカン族は $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、芳香族は $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、テルペン族 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ハロカーボン族は $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、エステル族は $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、その他は $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ となっている。

5) 室内汚染の状況

Krauseら⁶⁾は西ドイツ内の500軒の一般住宅を対象に42種類のVOCの調査(1985)を行っている。測定結果を族性別に分類すると、芳香族炭化水素の割合が最も高く全体の42%、ついで、アルカン族の17%、塩素系の12%、テルペン類の11%、i-アルカンの6%、カルボニルの7.4%であった。一方、日本の場合、堀⁷⁾らが報告(新築入居直後)しているが芳香族が最も高く(TVOCに占める割合)47%、ついで、ケトン類の10%、エステル類の7.4%、テルペン類の6.6%脂肪族炭化水素の4%程度となっている。また、松村⁸⁾らは有機塩素系のVOCの一つであり、防虫剤として我国で広く使用されているパラジクロベンゼンについて室内濃度の実測試験を行っているが、それによると $0.03-0.992\text{ppm}$ の範囲であったと報告している。

6) 防止対策

室内にはVOCの発生源が多く、かつ、発生したVOCも多種類に及ぶことからその対策も困難を有する。そこで、本項では現在まで報告されている対策について以下に紹介する。

(1) 室内のVOC濃度が高濃度にならない様な製品 (例えば、水性ペイント) の生産、普及及び活

動 (室内でのペイントの吹き付け作業の禁止) を行う。

(2) Loading factor (材料の使用面積と室内容積との比) を考慮する。

(3) 建物の完成後は一定期間放置し、VOCを放散させてから入居することが望ましい。

(4) Bake-out、すなわち、室内の温度を上げて換気をすることにより、VOCの放散を早めて室内汚染を防止する。

(5) 換気に注意する。

2. ホルムアルデヒド (HCHO)

HCHOはラットを用いた吸入実験で鼻粘膜扁平上皮癌の発生が確認されており、また、WHOや米国EPAではHCHOは人に対する発癌可能性物質に分類されている。

1) HCHOの物理化学的性質

化学式はHCHO、分子量は30.03、無色で刺激臭を有するガスで沸点は -19.5°C 、液体の密度は $0.815\text{g}/\text{cm}^3$ (-20°C)、蒸気比重は1.067、水、アルコール、エーテル等に溶ける。37%水溶液は通常ホルマリンとして市販されている。このホルマリンの需要量は年間130万トン程度であるが、その主な用途はユリアメラミン接着剤、ポリアセタール樹脂、フェノール樹脂等で、特に、尿素系の接着剤が室内汚染の原因となる。

2) HCHO放散量

HCHOによる室内汚染、それに基づく健康影響の解明には建材や家庭用品等からどの程度HCHOが発生しているのか、すなわち、放散量の実態把握が必要となってくる。放散量の算出方法としては動的環境試験チャンバー法 (ASTM: Guide D 5116, 1991) やデシケーター法 (JIS A 5908, 1986, JAS 日本農林規格、昭和61年9月20日、農林水産省告示第1639) が採用されている。次に、建材や家庭用品等から放散するHCHOの放散量の試験結果について紹介する。Pickerllら⁹⁾はJIS改良デシケーター法を用いて建材や消費製品からの放散量を試験している。それによると、合板やパーティクルボードからの放散量が高く、特に、合板は $32-36\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ 、パーティクルボードは $20-28\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ と高かった。一方、松村ら¹⁰⁾も建材を含め

た各種製品からのHCHO放散量試験を行っている。それによると、ベニア合板の場合が最も高く43mg/m²/day、普通合板の19.9mg/m²/day、特殊加工化粧合板の7.7mg/m²/dayでPickerllらが報告した放散量と近い値を示していた。この様な合板からのHCHOの放散過程は次のように推測されている。まず、接着剤の加水分解が起こり、ついで、縮合反応の進行によりフリーのHCHOが木材表面へ移動、蓄積し、最終的には木材表面からの脱着という過程が考えられる。

3) 有害性

人に対する影響に限定すると、HCHOの臭気い値はおよそ0.05-0.06ppm程度とされている。0.1ppm以上になると粘膜刺激が生じ、10ppm以上になると呼吸困難が出現し、50ppm以上になると肺炎や肺水腫を起こして死亡することがある。また、HCHOは人に対する発癌可能性物質に分類されている。

4) 基準

HCHOの室内環境基準は欧米諸国は0.1ppm前後が多い。具体的には Wisconsin州は0.2ppm、オランダ、カナダ (アクションレベル)、スウェ

ーデン、オーストラリア、ASHRE等は0.1ppmである。一方、WHO、日本、オーストリアは0.08ppmである。また、カリフォルニア、カナダ (目標値) は0.05ppmである。

5) 室内汚染の状況

表5に松村ら¹¹⁾が各種建築物内で測定した結果を示した。

6) 防止対策

- (1) 尿素-HCHO系をベースとした接着剤が室内HCHO汚染の原因となるので、この種の接着剤の改良が不可欠となってくる。最近、HCHOを放出しない接着剤の開発が行われ、普及しつつある。
- (2) 室内の温度、湿度は建材等に含まれるHCHOの放散を高めるので、室内の温度、湿度の適正管理が必要である。
- (3) Loading factor (材料の使用面積と室内容積との比) を考慮する。
- (4) 室内の換気に注意する。

文献

- 1) World Health Organization: Indoor Air Quality, Organic Pollutants, Report on WHO meeting, Euro Report and Studies III, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 1989
- 2) T Tirkkonen, et al: Volatile Organic Compound (VOC) Emission from Some Building and Furnishing Material. Proceeding of Indoor Air 93, 2:477, 1993
- 3) 花井義道、他: 建材による室内空気汚染. 横浜国大環境研究紀要22: 1996
- 4) T C Wang: A Study of Bioeffluents in a College Classroom. ASHRAE Trans 81:32-44, 1975
- 5) L Molhave, et al: Volatile Organic Compounds, Indoor Air Quality and Health. Proceeding of Indoor Air 93, 5:15, 1990
- 6) C Krause: Occurrence of Volatile Organic Compounds in the Air of Homes in the 500 Federal Republic of Germany. Proceeding of Indoor Air 87, 2:102, 1987
- 7) 堀 雅弘、他: オフィス環境快適制御のための空気質モニタリング法に関する研究. 空気調和・衛生工学学術講演会講演論文集: 1277, 1990

表5 各種建築物内のホルムアルデヒド濃度の測定結果

対象建築物	測定場所	測定年度	測定値 (ppm)	
デパート	家具売場	91年	0.002~0.079	1時間平均値
	玩具売場		0.040	〃
	乳児休息室		0.029	〃
	大工用品売場		0.044	〃
	カーペット売場		0.089	〃
スーパーマーケット	雑貨売場	81年	0.051	1時間平均値
	飲食店		0.004~0.043	〃
	洋服売場		〃	〃
	雑貨売場		〃	〃
集合住宅	居間(9軒)	88年	0.011~0.052	24時間平均値
集合住宅	居間	89年	0.123	1時間平均値
	和室		0.161	〃
一般住宅	居間(5軒)	88-89年	0.012~0.198	24時間平均値
高気密住宅	洋間(1軒)	93年	0.078~0.146	1時間平均値
学校	小学校(2校)	89年	0.016~0.018	8時間平均値
	中学校(2校)		0.012~0.013	〃
	高校(2校)		0.013~0.016	〃
オフィス	事務室(1棟)	79年	<0.003~0.041	1時間平均値
	事務室(1棟)	93年	<0.003~0.019	8時間平均値
一般住宅	居間(竣工直後)	95年	0.126	24時間平均値
	居間(竣工直後)	95年	0.148	〃
	居間(築5カ月)	95年	0.039	〃
	居間(竣工直後)	95年	0.200	〃
	子供部屋		0.132	〃
	寝室(竣工直後)	95年	0.040	〃
	子供部屋(築20日)	96年	0.280	〃
	子供部屋(築3カ月)	96年	0.031	〃

- 8) 松村年郎、他：パラジクロロベンゼンのモニタリング法の検討と本法を用いたパラジクロロベンゼンの室内及び個人暴露濃度の測定結果について. 空気清浄30：69, 1992
- 9) JA Pickrell, et al: Formaldehyde Release Rate Coefficient from Selected Consumer Products. Environ Sci Technol 17:753, 1983
- 10) 松村年郎、他：室内空気汚染に関する研究（第3報）室内空気中のホルムアルデヒド濃度について. 日本公衆衛生雑誌30：303, 1983
- 11) 松村年郎、他：冬季一般家庭における室内汚染について、暖房器具による影響を中心に. 大気汚染学会誌28：140, 1993