

室内空気中の総揮発性有機化合物 (TVOC)に対する 芳香剤・消臭剤の影響に関する研究

神野透人[#], 香川(田中)聰子, 小濱とも子, 宮川真琴*, 吉川淳*, 小松一裕*, 徳永裕司

Impact of Air Fresheners and Deodorizers on the Indoor Total Volatile Organic Compounds

Hideto Jinno[#], Toshiko Tanaka-Kagawa, Tomoko Obama, Makoto Miyagawa*,
Jun Yoshikawa*, Kazuhiro Komatsu* and Hiroshi Tokunaga

Abstract

Indoor air quality is a growing health concern because of the increased incidence of the building-related illness, such as sick-building syndrome and multiple chemical sensitivity/idiopathic environmental intolerance. In order to effectively reduce the unnecessary chemical exposure in the indoor environment, it would be important to quantitatively compare the emissions from many types of sources. Besides the chemical emissions from the building materials, daily use of household products may contribute at significant levels to the indoor volatile organic compounds (VOCs). In this study, we investigated the emission rate of VOCs and carbonyl compounds for 30 air fresheners and deodorizers by the standard small chamber test method (JIS A 1901). The total VOC (TVOC) emission rates of these household products ranged from the undetectable level (< 20 $\mu\text{g}/\text{unit/h}$) to 6,900 $\mu\text{g}/\text{unit/h}$. The mean TVOC emission rate of the air fresheners for indoor use (16 products) was 1,400 $\mu\text{g}/\text{unit/h}$ and that of the deodorizers for indoor use (6 products) was 58 $\mu\text{g}/\text{unit/h}$, indicating that the fragrances in the products account for the major part of the TVOC emissions. Based on the emission rates, the impacts on the indoor TVOC were estimated by the simple model with a volume of 17.4 m^3 and a ventilation frequency of 0.5 times/h. The mean of the TVOC increment for the indoor air fresheners was 170 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, accounting for 40% of the current provisional target value, 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. These results suggest that daily use of household products can significantly influence the indoor air quality.

Keywords: indoor air quality, volatile organic compounds, household products, small chamber test method

1. はじめに

住宅の高気密・高断熱化に伴って、建材や家庭用品から放散する化学物質に起因すると考えられる、いわゆるシックハウス症候群/化学物質過敏症などの健康被害が顕在化し、社会的にも重大な問題となっている。

現在、formaldehyde, acetaldehyde, toluene, xylene, ethylbenzene, styrene, tetradecane, 1,4-dichlorobenzene, di-n-butylphthalate, di-(2-ethylhexyl) phthalate, chlorpyrifos, diazinone, fenobucarbの13物質について室内濃度指針値が策定されており、室内空気中の総揮発性有機化合物(TVOC)については、国内家屋の実態調査結果から合理的に達成可能な限り低い濃度として400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が設けられている¹⁾。室内環境中の主要な化学物質発生源の一つである建材に関しては、建築基準法の

改正等による低減化対策が講じられているものの、我々が平成16年度に実施した全国調査の結果では依然としてTVOC暫定目標値を超える家庭が30%程度存在していた²⁾。したがって、既存の家屋も含めて室内空気中化学物質の効率的な低減化をはかる上で、もう一つの主要な発生源であると考えられる家庭用品についても、製品の使用あるいは設置に伴う室内空間へのTVOC負荷を定量的に評価しておくことが必要であると考えられる。

そこで、本研究では建材等の試験に標準的な方法として用いられている小形チャンバー法 (JIS A 1901法) を据置型の消臭・芳香剤及び消臭剤30品目に適用し、室内空気中のTVOCに対する影響を検討した。

[#] To whom correspondence should be addressed: Hideto Jinno; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; Tel: 03-3700-9298, Fax: 03-3707-6950; e-mail: jinno@nihs.go.jp

* (財)日本食品分析センター

Table 1 Properties of the Air Freshener and Deodorizer Samples

Sample No.	品名	用途	形状	成分
1	消臭・芳香剤	室内用	液体	窒素系消臭剤、香料、界面活性剤(非イオン、陰イオン)、色素
2	消臭・芳香剤	室内用	液体	窒素系消臭剤、香料、界面活性剤(非イオン、陰イオン)、色素
3	消臭・芳香剤	室内用	液体	両性界面活性剤系消臭剤、香料、界面活性剤(非イオン、陰イオン)、色素
4	消臭・芳香剤	室内用	液体	両性界面活性剤系消臭剤、香料、界面活性剤(非イオン、陰イオン)、色素
5	消臭剤	室内用	ビーズ	両性界面活性剤系消臭剤、アミノ酸系消臭剤、植物抽出物、吸水性樹脂 界面活性剤(非イオン、両性)
6	消臭・芳香剤	室内用	ビーズ	両性界面活性剤系消臭剤、アミノ酸系消臭剤、植物抽出物、吸水性樹脂 香料、界面活性剤(非イオン、両性)、色素
7	消臭・芳香剤	室内用	ビーズ	両性界面活性剤系消臭剤、アミノ酸系消臭剤、植物抽出物、吸水性樹脂 香料、界面活性剤(非イオン、両性)、色素
8	消臭・芳香剤	部屋用	液体	植物精油、香料、界面活性剤(非イオン、陰イオン)
9	消臭・芳香剤	部屋用	液体	植物精油、香料、界面活性剤(非イオン、陰イオン)
10	消臭剤	室内用	ゼリー	植物抽出物消臭剤、吸水性樹脂、吸油性樹脂
11	消臭・芳香剤	室内用	ゼリー	植物抽出物消臭剤、香料、吸水性樹脂、吸油性樹脂
12	消臭・芳香剤	室内用	ゼリー	植物抽出物消臭剤、香料、吸水性樹脂、吸油性樹脂
13	芳香・消臭剤	室内用	ゼリー	香料、天然系消臭剤、界面活性剤、ゲル化剤
14	消臭・芳香剤	室内用	ゼリー	香料、天然系消臭剤、界面活性剤、ゲル化剤
15	消臭剤	リビング、玄関、台所まわり 寝室、トイレ、ペット用	ゲル	植物抽出消臭剤、吸水性樹脂
16	消臭剤	リビング、玄関、台所まわり 寝室、トイレ、ペット用	ゲル	植物抽出消臭剤、香料、吸水性樹脂
17	消臭剤	リビング、玄関、台所まわり 寝室、トイレ、ペット用	ゲル	植物抽出消臭剤、香料、吸水性樹脂
18	消臭剤	室内用	ゼリー	イオン交換体、ジェル化剤
19	消臭・芳香剤	室内用	ゼリー	イオン交換体、ジェル化剤、香料
20	消臭・芳香剤	室内用	ゼリー	イオン交換体、ジェル化剤、香料
21	芳香・消臭剤	リビング・トイレ・玄関用	液体	香料(天然精油配合)、非イオン系界面活性剤、植物抽出物、色素
22	芳香・消臭剤	リビング・トイレ・玄関用	液体	香料(天然精油配合)、非イオン系界面活性剤、植物抽出物、色素
23	自動車用消臭剤	自動車用	ゲル	植物抽出物、香料、界面活性剤
24	自動車用消臭剤	自動車用	ゲル	植物抽出物、香料、界面活性剤
25	消臭剤	自動車用	ゲル	銀含有ゼオライト
26	消臭剤	自動車用	ゲル	極炭エキス
27	自動車用消臭芳香剤	自動車用	液体	香料、消臭剤、アルコール
28	自動車用消臭芳香剤	自動車用	液体	香料、消臭剤、アルコール
29	消臭・芳香剤	自動車用	ゲル	香料、水、界面活性剤、エタノール、ゲル化剤、植物抽出物、色素
30	自動車用消臭芳香剤	自動車用	液体	香料、エチルアルコール、精製水、界面活性剤、ヒト・フェロモン

品名が「消臭・芳香剤」あるいは「芳香・消臭剤」と表示されている製品については、いずれも本文中で「消臭・芳香剤」として記述した。

2. 実験方法

2.1 試料

Table 1に示した室内用22品目及び自動車用8品目の据置型消臭・芳香剤及び消臭剤を東京都内の量販店で購入した。放散試験直前に開封し、製品に記載されている方法に従って使用時の状態としたものを試験に供した。

2.2 20-L小形チャンバーによる放散試験

放散試験はJIS A 1901:2003「建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法-小形チャンバー法」に準じて実施し、試験開始から3日後に放散ガスのサンプリングを行った。カルボニル化合物とVOCsのサンプリングにはそれぞれPresep-C DNPHカートリッジ(和光純薬工業)及びTO-17/2吸着管(Markes)を使用し、167 mL/minの

流速でカルボニル化合物については20 L, VOCsについては0.3 Lの放散ガスをサンプリングした。また、試験前後の試料重量を測定し、放散に伴う内容量の減量を算出した。

2.3 VOCs及びカルボニル化合物の定量

VOCsの定量には加熱脱着装置TurboMatrix ATD (Perkin Elmer) 及びEQUITY-1 カラム (0.25 mm × 60 m, 膜厚0.25 μm; Sigma-Aldrich) を接続したClarus 500 GC/MS (PerkinElmer) を使用した。30 mL/minの流速でheliumガスを通しながらTO-17/2吸着管を300°Cで10 分間加熱した。脱着したVOCsをTenax TA冷却トラップ (5°C) で捕集した後にトラップを300°Cに急速加熱し、VOCsをGC/MSに導入した。カラム温度を40°Cから250°Cまで5°C/minで昇温し、質量数 (m/z) 35–350の範囲を4 Hzのスキャン速度で測定した。室内空气中で高頻度に検出されるVOCs 70物質のうち、*n*-hexaneから*n*-hexadecaneの間の保持時間に溶出される62物質を個別に定量するとともに、トータルイオンクロマトグラムのピーク面積積分値からTVOC量を算出してtoluene換算値として示した³⁾。

Presep-C DNPHカードトリッジにacetonitrileを通してDNPH誘導体を溶出し、5 mLに定容した。この溶出液中のカルボニル化合物DNPH誘導体をRP-Amideカラム (250 mm × 4.6 mm, Sigma-Aldrich) を接続した高速液体クロマトグラフ (Shimadzu LC-2010AHT) で定量した。移動相はacetonitrile:水 (40:60) (A液) 及びacetonitrile:水 (75:25) (B液) を用い、100%A液で5 min保持した後にB液の割合を20 minで60%まで直線的に増加させてカルボニル化合物17物質 (formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propionaldehyde, crotonaldehyde, 2-butanone, *n*-butylaldehyde, benzaldehyde, cyclohexanone, *iso*-valeraldehyde, valeraldehyde, *o*-, *m*-, *p*-tolualdehyde, hexaldehyde及び2,5-dimethylbenzaldehyde) のDNPH誘導体を分離し、紫外検出器 (360 nm) で検出した。

2.4 解析

放散ガス中の各VOC及びカルボニル化合物濃度から次式により単位個数当たりの放散速度EF_u (μg/unit/h) を算出した。

$$EF_u = (C_t - C_{tb,t}) \times n \times V$$

C_t : 経過時間tにおける小形チャンバー内の濃度 (μg/m³)

$C_{tb,t}$: 経過時間tにおけるトラベルプランク濃度 (μg/m³)

n : 換気回数 (回/h)

V : 小形チャンバーの容積 (m³)

家庭用品による気中濃度増分値の予測にはデンマーク規格による室内空間モデルを採用し、次式により予測増分値ΔC (μg/m³) を算出した。ただし、自動車用の製品の場合には室内容積を3 m³として推算を行った。

$$\Delta C = (EF_u \times U_R) / (n_R \times V_R)$$

U_R : 家庭用品の使用個数 (1 unit)

n_R : 換気回数 (0.5回/h)

V_R : 室内容積 (17.4 m³)

3. 結果と考察

本研究で対象とした据置型消臭・芳香剤及び消臭剤はそれらの製品の形状から主に蒸散支配型の放散を示すと考えられる。接着剤や塗料の場合のように、蒸散支配型の放散では放散速度が試料表面の風速の影響を大きく受けることが知られており、小形チャンバー法による試験では実際の室内空間での放散速度を再現できないおそれがある。そこで、小形チャンバーによる放散試験が据置型消臭・芳香剤及び消臭剤の製品使用時の放散量を反映していることを確認するために、3日間に渡る試験期間中の試料減量から推定される使用期間と容器に表示されている使用期間との比較を行った。その結果、Table 2に示したように、使用期間表示のある27試料中の21試料 (78%) で両者の差異が1.5倍以内に収まっており、小形チャンバー法による放散試験により実際の使用状況での放散量を概ね再現できるものと推察される結果が得られた。

Table 3は放散試験開始から3日後に検出されたTVOC及び主なVOCs、カルボニル化合物をまとめたものである。尚、VOCs及びカルボニル化合物については放散速度の順に記載した。室内用消臭剤6製品のTVOC放散速度の平均は58 μg/unit/hであるのに対し、室内用消臭・芳香剤16製品の平均は1,400 μg/unit/hと20倍以上高い値であった。自動車用製品でも同様の傾向がみられ、消臭剤4製品の平均が74 μg/unit/h、消臭・芳香剤4製品の平均が200 μg/unit/hであった。極めて高いTVOC放散速度が観察された試料No.21及びNo.22では室内濃度指針値の定められているformaldehydeの放散が認められ (5–6 μg/unit/h)、試料No.5, No.6, No.20及びNo.29からはacetaldehyde の放散が認められた (5–49 μg/unit/h)。それ以外の個別定量の対象物質として、カルボニル化合物ではacetone, benzaldehyde及びhexaldehyde、VOCsではd-limonene, (±)-camphor, β-pinene, α-pinene, butyl acetate, 1-butanol及び3,5-dimethyloctaneが検出された。

放散速度を基にして室内空間における気中濃度増分予測値を算出した結果をTable 4に示した。尚、VOCs及びカルボニル化合物については予測値が1 μg/m³以上の

化合物について濃度順に記載した。据置型消臭・芳香剤及び消臭剤の使用に伴うTVOCの気中濃度増分予測値が暫定目標値400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の10%を超えるものが30試料中20試料 (67%) 存在した。また、単独でTVOCの暫定目標値を超える予測値が得られたものが2試料 (No.21及びNo22) 存在した。特に、室内用消臭・芳香剤による

TVOC気中濃度増分予測値は16製品の平均で170 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (暫定目標値の40%に相当) であり、据置型消臭・芳香剤の使用が室内空気質に大きな影響を及ぼす可能性を示唆する結果が得られた。

Table 2 Duration of Use Estimated from the Emission Chamber Tests

Sample No.	内容量	製品に記載された使用期間	放散試験期間中 (3日間) の減少量	減少量から予想される使用期間
1	200 mL	約1～1.5ヶ月	10.0 mL	2.0ヶ月
2	200 mL	約1～1.5ヶ月	9.5 mL	2.1ヶ月
3	400 mL	約1.5～3ヶ月	4.8 mL	8.4ヶ月
4	400 mL	約1.5～3ヶ月	4.5 mL	8.8ヶ月
5	100 g	約1～2ヶ月	6.9 g	1.4ヶ月
6	100 g	約1～2ヶ月	7.0 g	1.4ヶ月
7	100 g	約1～2ヶ月	7.0 g	1.4ヶ月
8	400 mL	2～3ヶ月	9.5 mL	4.2ヶ月
9	400 mL	2～3ヶ月	10.5 mL	3.8ヶ月
10	150 g	約1～2ヶ月	6.3 g	2.4ヶ月
11	150 g	約1～2ヶ月	7.8 g	1.9ヶ月
12	150 g	約1～2ヶ月	7.0 g	2.1ヶ月
13	270 g	約2ヶ月	10.3 g	2.6ヶ月
14	270 g	約2ヶ月	11.2 g	2.4ヶ月
15	180 g	2～3ヶ月	5.2 g	3.5ヶ月
16	180 g	2～3ヶ月	5.9 g	3.0ヶ月
17	180 g	2～3ヶ月	5.5 g	3.3ヶ月
18	130 g	約1.5～2ヶ月	5.6 g	2.3ヶ月
19	130 g	約1.5～2ヶ月	7.3 g	1.8ヶ月
20	130 g	約1.5～2ヶ月	7.2 g	1.8ヶ月
21	130 mL	約1ヶ月	9.0 mL	1.4ヶ月
22	130 mL	約1ヶ月	11.1 mL	1.2ヶ月
23	150 g	約2ヶ月	4.2 g	3.6ヶ月
24	150 g	約2ヶ月	4.1 g	3.6ヶ月
25	100 mL	約1ヶ月	4.4 mL	2.3ヶ月
26	100 mL	表示なし	2.5 mL	4.1ヶ月
27	80 mL	表示なし	4.6 mL	1.8ヶ月
28	80 mL	表示なし	4.3 mL	1.9ヶ月
29	150 mL	約1.5～2.5ヶ月	2.9 mL	5.1ヶ月
30	66 mL	約1ヶ月	4.8 mL	1.4ヶ月

Table 3 Emission of TVOC and VOCs/Carbonyl Compounds from Air Fresheners and Deodorizers

Sample No.	TVOC	Emission Rate (mg/unit/h)						
		VOCs/Carbonyl Compounds						
1	960	d-Limonene	120	β -Pinene	9	α -Pinene	9	—
2	1,100	d-Limonene	11	—	—	—	—	—
3	370	—	—	—	—	—	—	—
4	690	d-Limonene	160	β -Pinene	14	(\pm) -Camphor	5	—
5	ND	Acetaldehyde	49	—	—	—	—	—
6	130	1-Butanol	27	d-Limonene	19	Acetaldehyde	8	—
7	300	d-Limonene	15	—	—	—	—	—
8	1,100	Camphor	62	d-Limonene	15	α -Pinene	8	β -Pinene
9	550	d-Limonene	44	β -Pinene	9	—	—	—
10	150	d-Limonene	6	α -Pinene	6	—	—	—
11	630	d-Limonene	220	—	—	—	—	—
12	1,600	d-Limonene	490	3,5-Dimethyloctane	4	—	—	—
13	1,500	d-Limonene	290	Butyl acetate	35	Acetone	7	β -Pinene
14	460	Acetone	7	—	—	—	—	—
15	ND	—	—	—	—	—	—	—
16	34	—	—	—	—	—	—	—
17	130	(\pm) -Camphor	14	—	—	—	—	—
18	35	—	—	—	—	—	—	—
19	510	d-Limonene	100	—	—	—	—	—
20	1,200	d-Limonene	120	Benzaldehyde	29	Acetone	9	Acetaldehyde
21	5,100	Formaldehyde	6	—	—	—	—	—
22	6,900	Formaldehyde	5	—	—	—	—	—
23	230	d-Limonene	100	—	—	—	—	—
24	65	Hexaldehyde	5	—	—	—	—	—
25	ND	—	—	—	—	—	—	—
26	ND	—	—	—	—	—	—	—
27	180	—	—	—	—	—	—	—
28	180	d-Limonene	11	—	—	—	—	—
29	410	Benzaldehyde	9	Acetaldehyde	5	—	—	—
30	35	—	—	—	—	—	—	—

ND: < 20 mg/unit/h

Table 4 Estimated Increments in the TVOC and VOCs/Carbonyl Compound Concentrations

Sample No.	Volume of the Model (m ³)	Estimated Increments in the Indoor Concentrations (mg/m ³)		
		TVOC	VOCs/Carbonyl Compounds	
1	17.4	110	d-Limonene	14
2	17.4	130	d-Limonene	1
3	17.4	43	—	—
4	17.4	79	d-Limonene	18
5	17.4	—	—	Acetaldehyde 6
6	17.4	15	1-Butanol	3
7	17.4	35	d-Limonene	2
8	17.4	130	(±)-Camphor	7
9	17.4	63	d-Limonene	5
10	17.4	17	d-Limonene	1
11	17.4	72	d-Limonene	25
12	17.4	180	d-Limonene	56
13	17.4	170	d-Limonene	33
14	17.4	53	Acetone	1
15	17.4	—	—	—
16	17.4	4	—	—
17	17.4	15	(±)-Camphor	2
18	17.4	4	—	—
19	17.4	59	d-Limonene	12
20	17.4	140	Benzaldehyde	3
21	17.4	590	—	Formaldehyde 1
22	17.4	790	—	Formaldehyde 1
23	3.0	150	d-Limonene	67
24	3.0	43	Hexaldehyde	3
25	3.0	—	—	—
26	3.0	—	—	—
27	3.0	120	—	—
28	3.0	120	d-Limonene	7
29	3.0	270	Benzaldehyde	6
30	3.0	23	—	Acetaldehyde 3

4.まとめ

30品目の据置型消臭・芳香剤及び消臭剤からの化学物質放散を小形チャンバー法により調査し、これらの家庭用品が室内空気中のTVOCに対して大きな影響を及ぼす可能性があることを明らかにした。TVOCは揮発性有機化合物量を総体として表した空気質の指標であり、必ずしも生体影響と直接結びつくものではないことに留意しなければならないが、TVOCを指標として室内空気質の評価あるいは改善等を行う際には芳香剤・消臭剤の影響を十分に考慮する必要があるものと考えられる。

謝 辞

本研究を実施するに当たりご助言を賜りました厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室・野村由美子氏並びに田中里依氏に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会ホームページ（<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/kentoukai.html>）
- 2) Tanaka-Kagawa, T, Uchiyama, S., Matsushima, E., Sasaki, A., Kobayashi, H., Kobayashi, H., Yagi, M., Tsuno, M., Arao, M., Ikemoto, K., Yamasaki, M., Nakashima, A., Shimizu, Y., Otsubo, Y., Ando, M., Jinno, H. and Tokunaga, H.: Kokuritsu Iyakuhin Shokuhin Eisei Kenkyusho Hokoku, 123, 27-31 (2005)
- 3) 香川（田中）聰子, 神野透人, 小濱とも子, 宮川真琴, 吉川 淳, 小松一裕, 徳永裕司: 国立医薬品食品衛生研究所報告, 125, 83-89 (2007)