

5-1-3 チェンバー概要

表-9 チェンバーの概要

床面積(m ²)	気積(m ³)	換気回数(1/h)	室温(℃)
0.35	0.15	0.2~0.3	20 時間変動±0.2

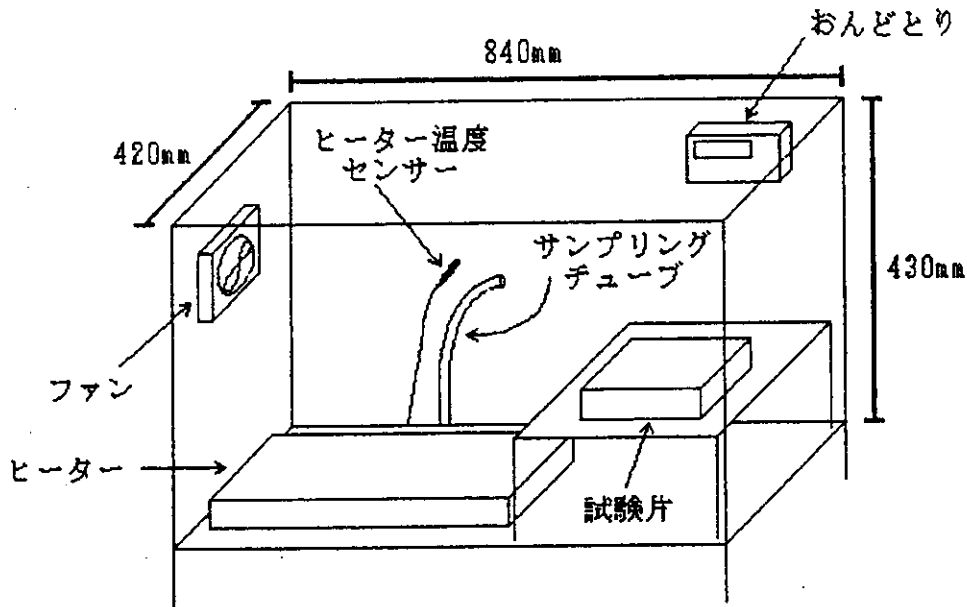


図-34 チェンバー概要

5-1-4 分析方法

サンプリングの終わった活性炭チューブを GC-FID に導入し分析を行う。

5-1-5 試験片の作製

試験片は木部と土壌の2種類作成する。木部については、施工現場と同様の木材を用い、防蟻処理を行う。それらを長さ30cmに切り、切り口をラップ等で覆う。土壌については、防蟻処理された土壌から20cm×20cmの土を採取する。

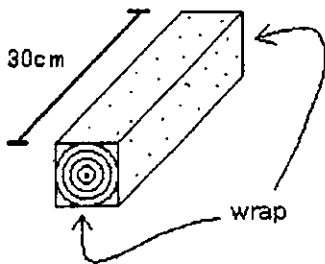


図-35 木部試験片

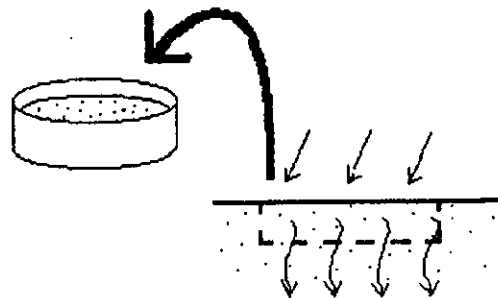


図-36 土壌試験片

5-2 使用チェンバーの換気特性

チェンバーやサンプリング系の吸着率及びチェンバー換気回数を求めるために予備実験を行う。チェンバーにSF₆を放出し、SF₆が100ppm程度(C₁)から10ppm程度(C₂)まで減衰する時間(T)を測定し、SF₆をトレーサーガスに用いた濃度減衰法により(1)式から換気回数を求める。

$$n = \{ \text{Ln}(C_1 - C_0) - \text{Ln}(C_2 - C_0) \} / t \quad - (1)$$

ここで n : 換気回数 (1/h) C₁, C₂ : SF₆濃度 (ppm)

 C₀ : SF₆外気濃度 (ppm) t : 時間 (h)

その結果、SF₆濃度は10分ごとの計測により徐々に減衰していき、換気回数は、0.28~0.35(1/h)と求められた。このときのSF₆濃度、換気回数、温湿度を下記に表とグラフで示した。

さらに、フローリングから発生されるVOC濃度測定結果を、チェンバー実験の一例として示す。

この実験は、チェンバー内にフローリングを設置し、温度20℃及び35℃のときのVOC濃度を光音響法により測定するもので、実験の結果、チェンバー内の温度20℃、湿度35%のとき、VOC濃度0.18(ppm)で定常となり、温度35℃、湿度11%のとき、VOC濃度0.45(ppm)で定常となった。

チェンバー内の換気回数の測定をSF₆を用いた濃度減衰法により行った。

表-10 チェンバー換気回数
(File-チェンバー換気回数)

Time(min)	SF ₆ 濃度(ppm)	換気回数(1/h)	温度℃	湿度%
0	102		19.1	32
10	97.9		19.7	31
20	93.7		18.9	33
30	89.4		19.2	32
40	85.1		19.6	31
50	81		19.9	31
60	77.1	0.28	20.1	30
70	73.7	0.28	20	30
80	70.5	0.28	19	32
90	67.2	0.29	19.7	31
100	63.7	0.29	20	30
110	60.6	0.29	20.2	30
120	57.6	0.29	19.9	31
130	54.8	0.30	19.6	31
140	52.2	0.30	19.4	31
150	49.8	0.30	19.1	31
160	46.9	0.31	20	30
170	44.6	0.31	19.8	30
180	42.4	0.31	19.5	30
190	40.3	0.31	19.1	31
200	38.1	0.31	20	30
210	36.2	0.32	19.4	30
220	34.2	0.32	20.1	29
230	32.5	0.32	19.5	30
240	30.7	0.32	20.1	29
250	29.1	0.33	19.7	29
260	27.6	0.32	19.7	29
270	26.1	0.33	19.8	29
280	24.8	0.32	19.2	30
290	23.3	0.33	19.8	29
300	22	0.33	20.1	28
310	21	0.33	19.5	29
320	19.7	0.34	20	28
330	18.7	0.33	19.4	29
340	17.7	0.34	19.6	29
350	16.7	0.33	20.1	28
360	15.8	0.33	19.3	29
370	14.9	0.34	19.6	28
380	14	0.34	20	28
390	13.3	0.34	19.4	28
400	12.5	0.35	19.6	28
410	11.8	0.35	20	28
420	11.1	0.35	20.2	27
430	10.5	0.35	20.1	27
	換気回数(1/h)	0.32		

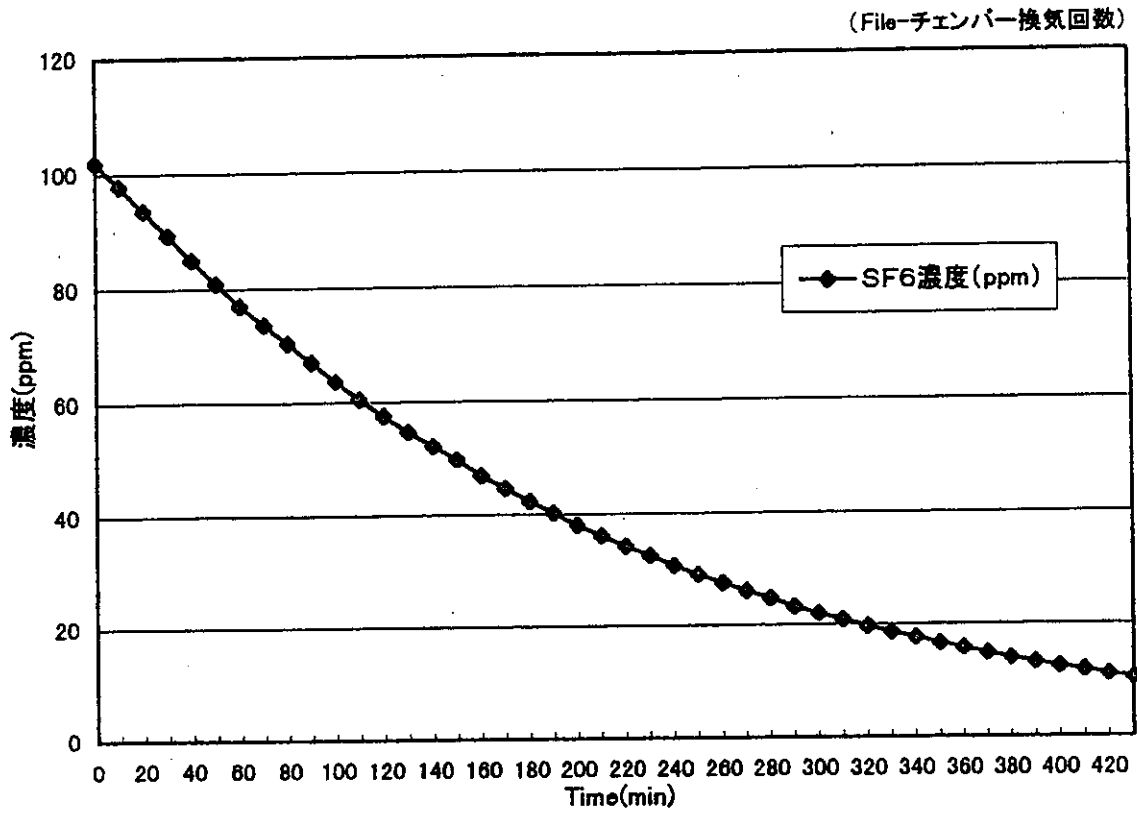


図-37 SF6濃度 (ppm)

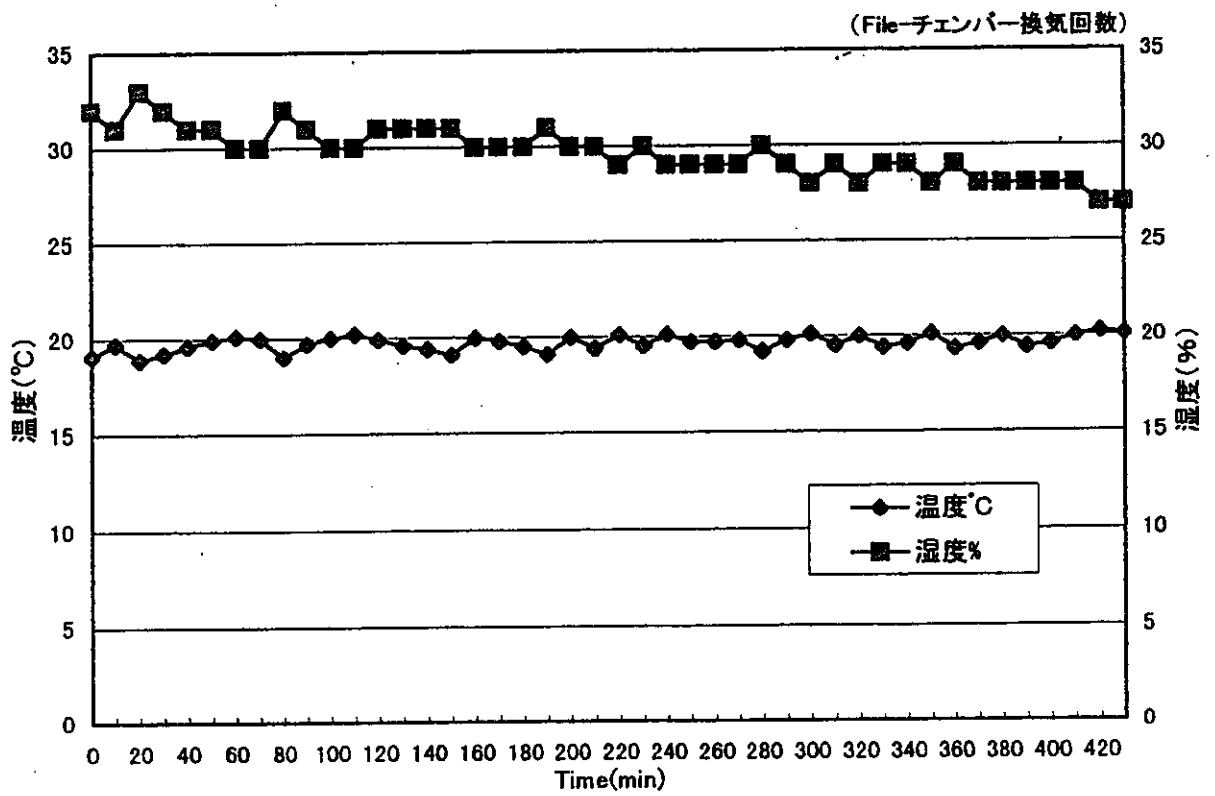


図-38 温湿度(°C、%)

チェンバー実験の一例としてフローリングから発生されるVOC濃度測定結果を示す。

表-11 光音響法によるVOC濃度 (フローリング)
(File-フローリングのVOC濃度)

Time	VOC(ppm)	温度(℃)	湿度(%)	備考
10:30	0.11	20.1	33	20℃実験開始
11:00	0.14	19.6	34	
11:30	0.15	19.1	35	
12:00	0.16	19.5	35	
12:30	0.16	19.1	36	
13:00	0.16	19.6	35	
13:30	0.17	19.5	35	
14:00	0.17	19.4	35	
14:30	0.18	19.2	36	
15:00	0.18	19.5	35	
15:30	0.18	19.7	35	
16:00	0.18	19.2	35	
16:30	0.18	19.5	35	
17:00	0.18	19.6	34	
17:30	0.18	19.7	35	
18:00	0.18	19.6	34	
18:30	0.18	19.6	34	
19:00	0.17	19.2	34	
19:30	0.18	19.2	34	
20:00	0.18	19.9	32	
20:30	0.18	19.6	33	
21:00	0.18	19.8	32	
21:30	0.18	19.5	32	
22:00	0.18	19.2	33	
22:30	0.18	19.7	32	
23:00	0.18	19.2	32	
23:30	0.18	19.7	32	
0:00	0.18	19.8	30	
0:30	0.18	19.3	32	換気1h
1:00	0.14	19.7	28	
1:30	0.14	19.8	28	35℃実験開始
2:00	0.31	35.3	11	
2:30	0.35	35.4	11	
3:00	0.39	35.4	12	
3:30	0.41	35.7	11	
4:00	0.42	35.2	12	
4:30	0.42	34.5	12	
5:00	0.44	35.4	12	
5:30	0.45	35.4	11	
6:00	0.45	35.5	11	
6:30	0.46	35.2	11	
7:00	0.46	35.5	11	
7:30	0.46	35.2	11	
8:00	0.46	35.5	11	
8:30	0.46	35.6	11	

9:00	0.46	35.0	11	
9:30	0.46	35.5	11	
10:00	0.48	35.5	11	
10:30	0.49	35.7	11	
11:00	0.50	35.7	12	
11:30	0.51	35.7	12	
12:00	0.52	35.7	13	
12:30	0.53	35.7	13	
13:00	0.52	35.4	13	
13:30	0.51	35.2	13	
14:00	0.51	35.4	13	
14:30	0.51	35.4	13	
15:00	0.51	35.4	13	
15:30	0.50	35.5	13	
16:00	0.50	35.5	13	
16:30	0.48	35.5	12	
17:00	0.48	35.5	12	
17:30	0.48	35.5	12	
18:00	0.47	35.7	11	
18:30	0.46	35.2	12	
19:00	0.47	35.3	11	
19:30	0.46	35.4	11	
20:00	0.45	35.4	11	
20:30	0.46	35.3	11	
21:00	0.46	35.3	11	
21:30	0.46	35.4	11	
22:00	0.46	35.5	11	
22:30	0.46	35.5	11	
23:00	0.46	35.2	11	
23:30	0.46	35.3	11	
0:00	0.46	35.5	11	
0:30	0.47	35.5	11	
1:00	0.47	35.5	10	
1:30	0.46	34.9	11	
2:00	0.44	35.0	11	
2:30	0.44	35.3	11	
3:00	0.44	35.1	11	
3:30	0.44	34.9	11	
4:00	0.45	35.1	10	
4:30	0.44	35.3	10	
5:00	0.43	35.4	10	
5:30	0.43	35.3	10	
6:00	0.43	35.2	10	
6:30	0.44	35.3	10	
7:00	0.44	35.1	10	実験終了

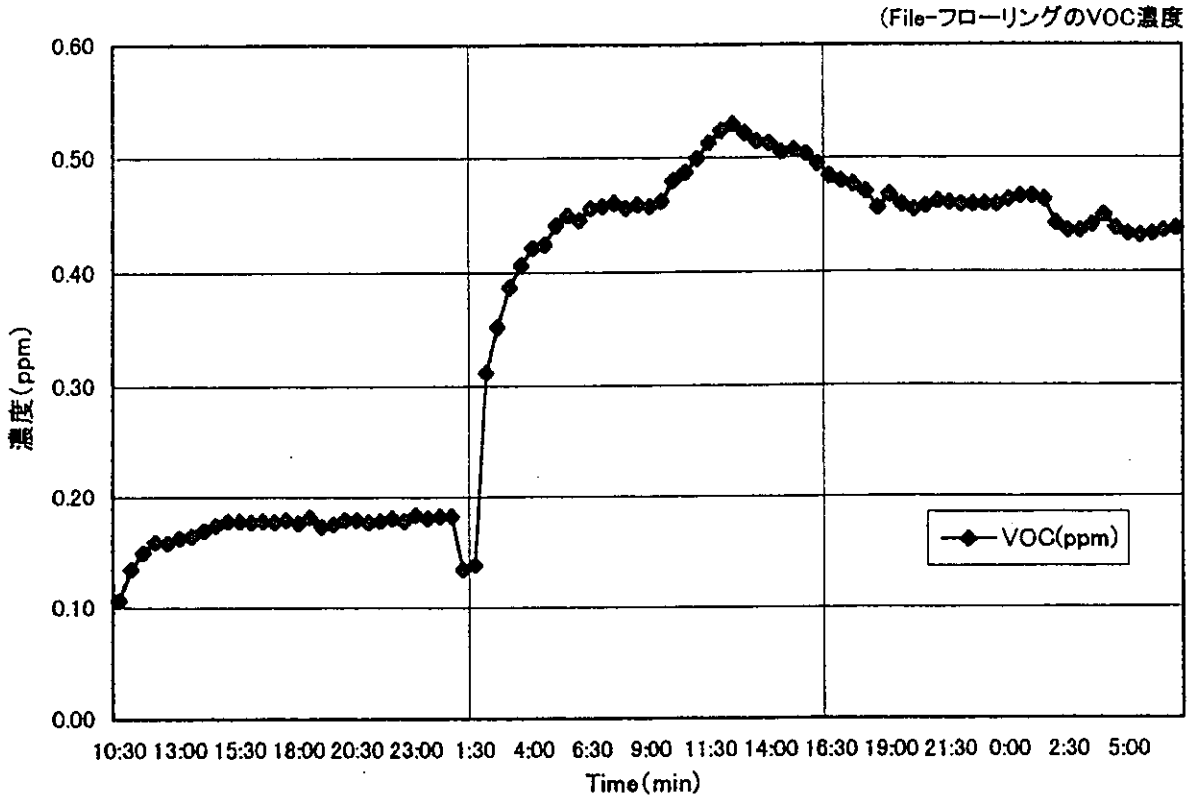


図-39 VOC濃度(ppm)

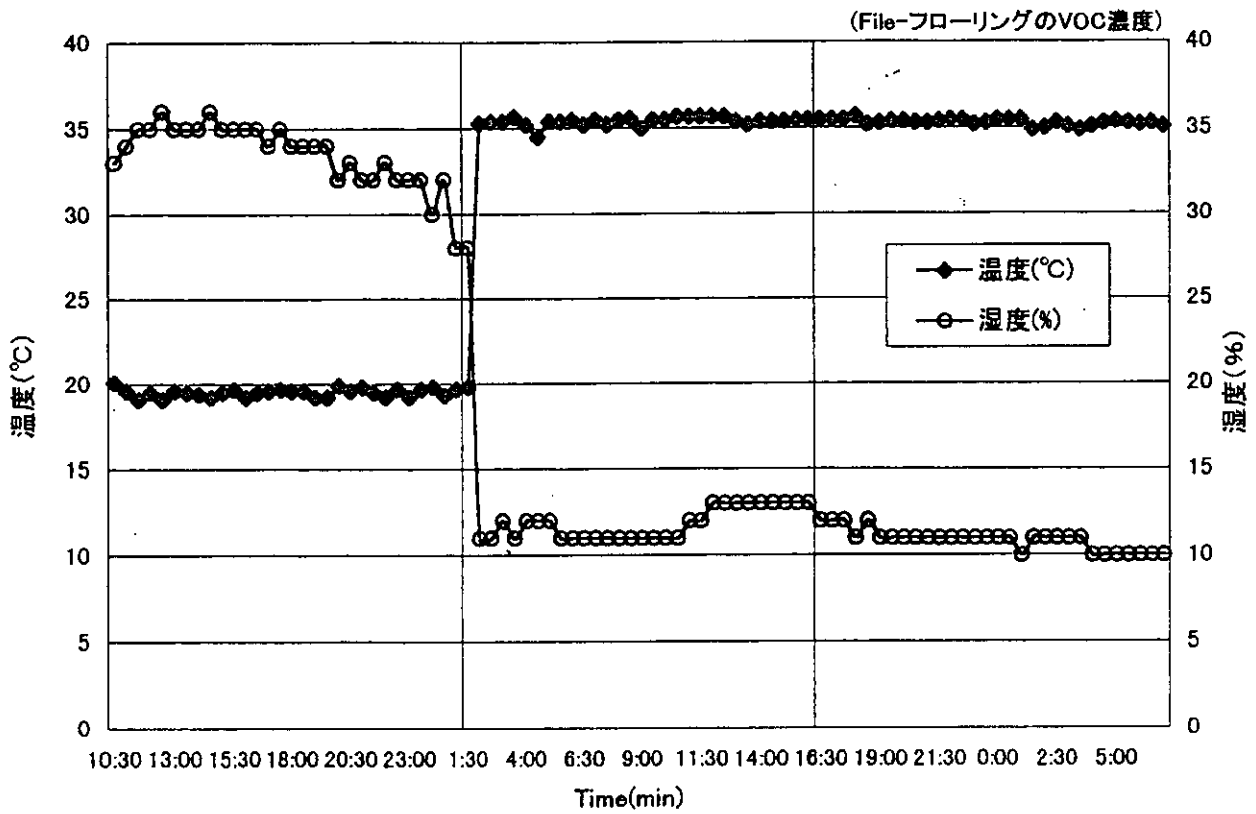


図-40 温湿度(°C. %)

5-3 建材・土壌の発生量（平成11年度以降の予定）

5-4 発生量の算定

ある時間の室内濃度は次式により表される。

$$C = C_0 + (C_1 - C_0) e^{-nt} + \frac{M}{Q} (1 - e^{-nt}) \quad - (2)$$

ここで、 C ：室内濃度（ppm） M ：発生量（ml/h） Q ：換気量（ m^3/h ） t ：時間（h）
 C_1 ：室内初期濃度（ppm） C_0 ：外気濃度（ppm） n ：換気回数（1/h）

また $t = \infty$ で、定常濃度 C_s を得るから (2) 式に $t = \infty$ を代入し次式を得る。

$$C_s = C_0 + \frac{M}{Q} \quad - (3)$$

式 (3) から、建材から発生する汚染物量が求まる。

$$\text{すなわち、} \quad \frac{M}{Q} = C_s - C_0$$

$$M = Q (C_s - C_0) \quad - (4)$$

つまり、チェンバー内の定常濃度から外気濃度を差し引き、チェンバー内換気量を乗ずる事により M (1/h) が求まる。

6. 考察

文献検索及びメーカー・施工業者からの聞き取り調査により、①シロアリの被害の概要、②防除処理の実態について整理できた。また、③室内濃度構成要因について明らかにできた。

しかし、汚染物質の発生量や濃度レベルの実態調査など次年度以降の予定であるものが多いため、今回の研究で得られた知見を次年度以降の研究に役立てていき、今後の研究結果に期待するものとする。

7. 引用文献

- 1) 松村年朗：平成8年度 快適な暮らしのスタイル開発促進事業、pp.109~113、1997年3月
- 2) 野崎淳夫、堀 雅宏、入江建久、小竿真一郎、池田耕一、原田浩一郎、吉澤 晋：建材由来の VOC、ホルムアルデヒド汚染に関する研究(1)日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.839~840、1998年9月
- 3) 日本家屋害虫学会（編）：家屋害虫事典、pp16~68 121~140 330~349、1995年2月
- 4) 神山幸弘・山野勝次：害虫とカビから住まいを守る、pp12~49 86~103、1991年12月
- 5) M・メーテルリンク：白蟻の生活、pp83~90、1981年7月
- 6) 紀谷文樹・関根 考・入江建久・宿谷昌則：建築環境設備学、pp104~111、1988年3月
- 7) 日本生活センター：シロアリ防除剤の安全性、pp8~9、1997年3月
- 8) 神東塗料株式会社 化成品事業部：シントーのシロアリ防除剤、pp2~14、1993年6月
- 9) 日本しろあり対策協会：シロアリ、pp1~14、1992年
- 10) シントーファイン株式会社：シントーレントレク、1995年5月
- 11) 永光化成株式会社：ウッドラック インフォメーションレター、pp4~5 26~27、1995年1月
- 12) ダウ・ケミカル日本株式会社：シロアリ防除革命

IV. 健康影響と室内化学物質への 行政対応に関する基礎的研究

1. 公衆衛生学的立場から見た化学物質過敏症について

国立公衆衛生院労働衛生学

内山 巖雄

村山留美子

2. 室内空气中化学物質の測定方法に関する研究

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部

松村 年郎

1. 公衆衛生学的立場から見た化学物質過敏症について

内山 巖雄 国立公衆衛生院労働衛生学部 部長
村山留美子 国立公衆衛生院労働衛生学部

保健所の一部、全国の消費生活センターに対するアンケート調査から、化学物質過敏症（CS）の訴えがどの程度あるかを相談を受ける側から調査し、行政としてのシステム作りを提案した。本年度は、患者の側からの調査と実際に行政として組織だっ取り組んでいる愛知県と横浜市を例にとって、活動内容を検討した。

1) 化学製品PL相談センターへの相談例の検討

平成10年9月から平成11年3月までに化学物質によると思われる原因によって体調不良を電話により相談してきた22名に対して、化学製品PLセンターに相談するまでの経緯を聴取した。当センターに至る経緯で最も多かったのは消費生活センターからの紹介であり、保健所に相談した例は5例あったが、拒否2例、当センター紹介3例であり、まだ保健所で十分な対応がとれていないことを伺わせた。本調査については現在も継続中である。

2) 北里大学を受診した患者に対するアンケート調査

北里大学眼科を受診して、化学物質過敏症と診断された患者について、アンケート調査を行った。アンケート調査は主に発症から診断までの経過を調査し、どの様にすれば訴えをもつ人が早く診断されたり、根本的な解決策を見いだせるのかを検討する予定で、現在分析中である。

3) 愛知県の行政的取り組みについて

愛知県では、平成6年から健康・快適居住環境専門家会議を設置し、平成3年度から平成7年度まで5保健所でパイロット的に開始した後、平成8年度から県下すべての保健所・支所において住環境健康相談を実施している。その主な内容は（1）ダニ相調査、（2）二酸化窒素・ホルムアルデヒド調査および空気環境調査、（3）衛生害虫及び不快害虫調査であるが、平成9年度の相談実施状況はそれぞれ48, 107（延べ）、203件であった。（2）はほとんどがホルムアルデヒド調査であり、改善の程度の測定を行うために、1家庭で2～3回の調査を行うことがある。住環境指導費、住環境健康診断費の年間予算は約400万円である。システムとしては、訴えのある住民はまず保健所に相談し、必要に応じて衛生研究所がホルムアルデヒドなどの簡易測定を行い、生活指導を行っているが、病院等の紹介は行っていない。

また、県としての取り組みのため、組織の異なる名古屋市住民はこの様なサービスを受けられない等の矛盾も存在している。

2. 室内空气中化学物質の測定方法に関する研究

松村年郎 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部一室 室長

研究要旨

厚生省は平成9年に居住環境内におけるホルムアルデヒド (HCHO) のガイドライン値を勧告した。その内容は感覚刺激を予防する観点から30分平均値で $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ である。しかし、測定方法は提示されていない。そこで、居住環境内のHCHO濃度を評価するための標準測定法の確立を目的として、DNPH-カートリッジ捕集-高速液体クロマトグラフ法について検討した。更に、居住環境内のサンプリング方法についてもISO原案を参考に日本に適した方法を検討した。また、最近、注目をされている揮発性有機化合物 (VOCs) の測定法についても基礎的研究を行った。

A. 研究目的

室内環境内のHCHOやVOCs濃度を評価するための標準測定法やサンプリング方法等について、現在、我が国では定まっていない。そこで、本研究はEPA-method、ISO原案等を参考に室内環境内のHCHOやVOCsの標準測定法とサンプリング方法の確立を目的として基礎的検討を行う。

B. 研究方法

(1) HCHOの捕集剤として2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) カートリッジ、測定に高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた方法について検討する。

検討項目としては捕集効率、再現性試験、定量下限界、妨害ガスの影響試験等を実施する。

(2) マルチ型捕集剤、加熱脱着、GC/MS法及び活性炭捕集-溶媒抽出-GC/MS法について検討する。具体的にはマルチベット型の捕集管の作成、マスフローコントローラーを用いた超微量サンプリング方法の確立。一方、活性炭捕集法の場合は添加回収率、除湿管によるVOCsの吸着、回収率に及ぼす湿度の影響試験等を行う。

C. 研究結果

1. HCHO

1. HCHO分析法の検討

(1) 捕集効率試験

図1に示すHCHO発生装置を用いて、市販されているDNPHカートリッジ (Waters製Xposure) を用いて捕集効率の試験を行った。すなわち、捕集管2本を直列に連結し、一定濃度のガスを任意の時間サンプリングし、2本目の捕集管に漏れがあるのか否かについての検討をした。その結果を表1に示した。

(2) 再現性試験

同一濃度のHCHOガスについて、1L/minの流速で30分間サンプリングし、これを10回行い、分析を行った時の変動係数は3%以下であった。

(3) 定量下限界

DNPH-カートリッジはブランクを無くすことは皆無に近い。そこで、ブランクのある捕集管を用いる場合の定量下限界の算出方法は、一般的にはブランク測定を10回繰り返し行い、その標準偏差の10倍に相当するHCHO量と採気量から定量下限界を求める。本法の場合、30L試料空気を採取した場合の定量下限界は3ppbである。

(4) 二酸化窒素の影響

DNPH-カートリッジ法は高濃度のNO₂が存在する場合、妨害を受けるとの指摘がある。例えば、自動車排気ガス中のHCHOを測定する場合等がある。そこで、室内環境内で存在する程度のNO₂濃度で妨害があるか否かについて検討した。すなわち、0.1ppmのHCHOガスを1L/minで30分採気した試料を複数本準備する。これら試料にNO₂濃度0.2ppmのガスを1L/minで30分通気した時に、NO₂ガスを通気しない試料と通気した試料のHCHO濃度を測定した。その結果、両者の測定値は±5%以内で一致した。このことは、室内環境内で存在する程度のNO₂濃度では妨害を受けないことを示すものである。

(5) オゾンの影響

オゾンはDNPH-HCHO誘導体に対して妨害作用を有する。従って、大気中のHCHOをDNPH-カートリッジを用いて測定する場合はオゾンスクラバーを装着してサンプリングする方法が採用されている。

一方、室内空気中のHCHOを測定する場合、一般的にはオゾンは存在しにくい。しかし、室内にコピー機や電気集塵機が設置してあるとオゾンが発生するのでこれら機器の近傍でHCHOを測定する場合、オゾンスクラバーを装着してサンプリングする必要がある。

(6) 分析操作

サンプリングの終わった試料捕集管に10mLの注射筒を取り付け、これに5mLのアセトニトリルを入れ、ゆっくりとメスフラスコ(5mL)に押し流す。ついで、アセトニトリルを標線まで加えて混合後、試料溶液とする。この試料溶液20 μ LをHPLCに導入して分析を行う。図2に分析操作の概要、表2にHPLCの分析条件、図3に標準的なクロマトグラムの一例を示した。

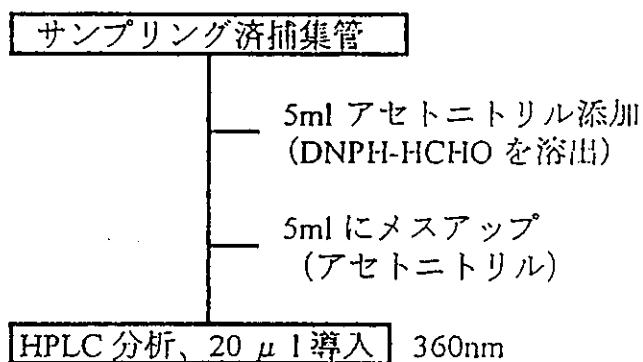


図2 HCHO 分析操作

表2 HPLC分析条件

HPLC	島津製 LC-10AT, UV検出器
カラム	Phenomenex製、LUNA 5 μ C18 4.68mmx15cm
ガードカラム	Phenomenex製、 Security C18
流速	1.3ml/min
導入量	20 μ l
波長	360nm
溶離液	アセトニトリル：水=6：4

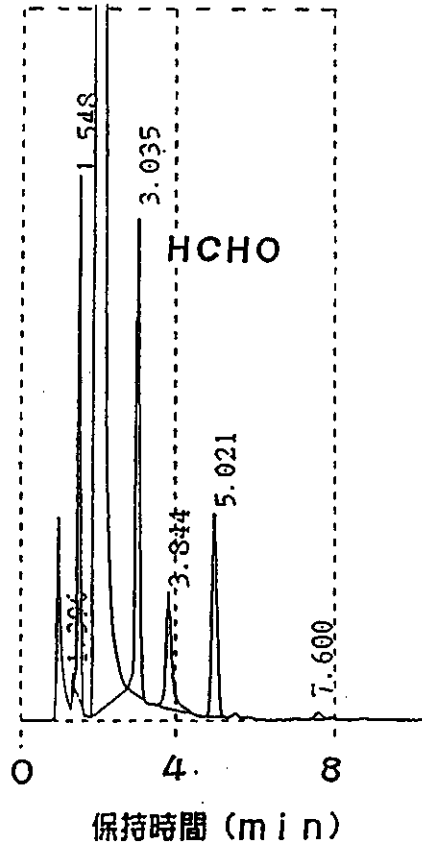


図3 典型的なクロマトグラムの一例

1.2 HCHOサンプリング方法の検討

(1) 日平均濃度を求める場合

生活状態の日平均濃度を求める場合は、部屋の中央、床上1.2m地点にサンプリングポイントを定め、毎分100mLで24時間サンプリング後、所定の分析操作に従い、HCHO濃度を算出する。必要に応じてオゾンスクラバーを装着する。

(2) 最高濃度を求める場合

ISO原案（自然換気の家の場合）では測定家屋の窓、とびら等を全て開け強制換気（窓、とびら等を30分間開けて外気を導入する）を行う。その後、8時間、窓、とびら等を閉めて放置する。直ちに部屋の空気を30分間サンプリングし分析を行う。この際の8時間放置の意味としては、建材等から発生するHCHOと自然換気によって排出されるHCHOが平衡状態に達することを示している。すなわち、その家屋の最も条件の悪い時の測定値を示していることになる。

よって、本研究においては、このサンプリング案が我が国の家屋に適用できるか否かを実証するため、住宅様式、換気条件、部屋の広さ等の異なる家屋で平衡到達時間の調査を行った。その結果、図4に示したように試料数は少ないが、3時間から16時間程度と平衡到達時間にバラツキが見られた。今後、試料数を増やして検討する必要がある。

2. VOCs

2.1 VOCs分析法の検討

2.1.1 固体捕集-加熱脱着-GC/MS法

(1) 捕集管の作成

ステンレス管(外径6mm, 内径4mm, 長さ15cm)に中~高沸点化合物(C₈)保持用のCarbotrap C(20/40mesh, Speluco)250mgと中沸点物質(C₅-C₈)保持用のCarbotrap B(20/40mesh, Speluco)120mg, 低沸点物質(C₂-C₅)保持用のCarboxen1000(45/60mesh, Speluco)200mgを石英ウールで分割しながら3層に充填した。HeガスをCarboxen1000側から50ml/minの流速で通気しながら350℃で24時間エージングした。両端をSwagelokで密栓し活性炭入りの密封容器(Tube Container, GL Sciences Inc)に保管する。

(2) 除湿管の作成

過塩素酸マグネシウム(24-48mesh)15gとガラスビーズ(20mesh)10gをよく混合しガラス管に充填する。活性炭を通した清浄な空気を20ml/minの流速で24時間通気した後、除湿管の上部をガラス製の栓(SPC)、他方をSwagelokで密栓する。

(3) 捕集操作

捕集管の栓を外し、Carbotrap C側に除湿管を取り付けた後、Carboxen1000側にmass flow controller(SEC-400 Mark3, STEC Inc.)を接続する。ついで、mass flow controllerを所定の流速に設定し、ポンプ(APN-085V-1, IWAKI Co.)を作動した。なお、吸引量は湿式ガスメーターで計測し、データロガー(UL-100, Unipulse Inc.)でモニターした。なお、loggingは1時間ごとの積算pulseを記録した。

試料採取後、捕集管の両端を密栓し、Tube Containerに保管する。24時間以内に分析が出来ない時は、冷暗所(<4℃)に保存し、保存期間は最長1週間とする。トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、試料採取を除いて試料採取用の捕集管と同様に持ち運び取り扱った。

(4) 分析操作

試料空気採取の終わった捕集管の栓をはずし、Carbotrap C側を下にしてTCT濃縮装置のdesorption ovenに取り付ける。表3の分析条件で捕集管に捕捉された成分をクライオホーカスにより再濃縮し、ガスクロマトグラフに導入する。Carboxen1000のように吸着力の強い吸着剤は、目的成分の他に水分も吸着し、通常のTCTで加熱脱着すると、水分がクライオホーカス部のトラップ内で氷結し、パージガスが流れなくなり、再濃縮が不可能となる。そこで、desorption oven Bとtrap tubeの間に水分除去用のコンデンサーを取り付け、水分を除去した後、クライオホーカス部に導入した。

(5) サンプリング流速の安定性

mass flow controllerを0.5, 2.0, 14ml/minに設定し、active samplingで28日間連続捕集を行った。その時の流速変動を図5に示した。0.5ml/min, 2.0ml/minの流速における1時間ごとのバラツキは変動係数で10.5%, 4.1%, 1.1%であった。

(6) VOCsの長期測定結果

微流速サンプリング、加熱脱着-GC/MS法の有用性を実証する目的で、1998年11月16日から

12月14日までの4週間にわたって、大気試料について24時間測定と1週間連続測定を行い、測定値の比較を行った。図6に長期測定結果の一例を示した。この様に微流速サンプリング、加熱脱着-GC/MS法の長期連続測定への適用が明らかとなった。

2.1.2 固体捕集-溶媒抽出-GC/MS法

本項では表3に示すVOCs 43成分について活性炭捕集、CS₂炭素抽出、GC/MSを用いた分析法の検討を行った。初年度は除湿管によるVOCsの吸着、添加回収率、回収率に及ぼす湿度の影響試験等を実施した。

(1) 除湿管(過塩素酸マグネシウム)装着によるVOCsの吸着試験

環境庁マニュアルによれば、活性炭捕集法の場合、除湿管(過塩素酸マグネシウム15g充填)を装着してサンプリングする方法が取られている。本項ではサンプリング時に活性炭の前に除湿管を装着した場合としない場合について、同時に室内空気(湿度40-50%, 温度9-20℃)をサンプリング・分析を行った。その結果、除湿管有り/除湿管無しの比は0.91-1.39の範囲を示し、除湿管装着によるVOCsの吸着はなく、むしろ若干プラスの影響がみられた。

(2) 添加回収率

活性炭捕集管にVOCs標準液(44成分)を添加し所定の分析操作を行った。その結果、30%以下の回収率を示したのは1成分(スチレン)のみで、他の成分は70%以上の回収率を示し、44成分の平均回収率は85%であった。

(3) 回収率に及ぼす湿度の影響

活性炭にVOCsの標準液を添加した試料(各成分1μg)を複数準備する。これら試料に湿度30%, 50%, 70%を含んだ空気を毎分100mlで24時間通気、分析を行い、回収率に及ぼす湿度の影響を検討した。その結果、VOCs 41成分の平均値についてみると、湿度30, 50, 70%の値には差は殆ど認められなかった(3%以内)。但し、添加回収率(無通気)に比較すると回収率自体は下がっている。