

第7章 居住空間における化学物質の 挙動とモニタリング法の検討

第7章 居住空間における化学物質の挙動とモニタリング方法の検討

The behavior of Volatile Organic Compounds in Indoor Air
and Investigation of Monitoring Methods

We evaluated volatile organic compounds (VOCs) in indoor and outdoor air. In this investigation we used three different kinds of sampling method: namely, TO-11/TO-17 as an active sampling method for VOCs and carbonyl compounds in residential air, DSD-DNPH as a diffusive sampling method for carbonyl compounds in a closed space and FLEC (field and laboratory emission cell) as a chamber method for the determination of emission rates from building materials.

In characterization of indoor air quality, the following were clarified. (1) The concentration of almost all VOCs in indoor air was higher than outdoor air. The indoor/outdoor ratio (I/O) was 1.3~30.6. (2) 1,4-dichlorobenzene showed the highest I/O value and highest concentration ($1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in indoor air. (3) The concentration distribution curves of chlorinated hydrocarbons in indoor air was similar to that of outdoor air. The concentration of tetrachloromethane in indoor and outdoor air showed the normal distribution curve. (4) It was recognized that CFC11, CFC113, and CFC114 were emitted from the inside of a house because the distributions of those compounds in indoor air shifted towards higher concentrations than outdoor air. The concentration distribution curve of CFC12 in indoor air resembled the distribution in outdoor air. (5) Styrene was a more remarkable compound because the concentration was very high (max $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and it is known to increase the risk of asthma and cancer.

Diffusive samplers are useful to monitor indoor levels of gas components and exposures to VOCs in individuals. We developed the DSD-DNPH which is comprised of silica gel coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) as the adsorbent, a porous sintered polyethylene tube (PSP-tube), which acts as the diffusive membrane, and a small polypropylene syringe (PP-reservoir) which is attached to PSP-tube and used for the elution of the analytes from the adsorbent. Because the diffusive membrane is round tubing, it allows exposure from all sides, making it unique from other diffusive samplers. The advantages of the DSD-DNPH are: the collection and analysis of carbonyls without transfer of the adsorbent, which minimizes the risk of contamination; the device can be used as an active or diffusive device; and the high-purity adsorbent provides collection of ppb levels of a wide range of carbonyls in a convenient easy-to-use configuration.

Key words : volatile organic compounds (VOCs), indoor and outdoor air quality, concentration distribution, diffusive sampler, DSD-DNPH, FLEC

7-1 はじめに

近年、生活水準の向上と相まって、建材や家具、室内装飾品への化学物質利用が進んでいる。また、省エネルギー対策による、高気密・高断熱化住宅の増加、さらに冷暖房機具使用による換気回数の減少に伴い化学物質が残留し易くなってきた。最近話題になっている「化学物質過敏症」、「シックハウス症候群」、「シックビル症候群」は主としてこれらの化学物質が原因とされている。また、これら化学物質の中にはアレルギー症状や発がんを引き起こす物質も存在する。屋外における大気環境では、環境庁が1997年2月に benzene, trichloroethene, tetrachloroethene に環境基準を設けた¹⁾ほか、多数の有害大気汚染物質(HAPs)を指定するなど、環境大気中における揮発性有機化合物(VOCs)や carbonyl 化合物の濃度測定が重要視されている。しかし、屋内環境では建材、施工材、燃焼器具、生活用品など多くの化学物質発生源を有するにもかかわらず、測定報告は充分とは言えず、汚染の実態は明らかにされていない。

本研究では、様々な建築様式の住宅において VOCs や carbonyl 化合物を測定することにより、汚染の実態を検討した。また、各種の建材から放散する化学物質を測定することにより、汚染物質の放散メカニズムを考察した。

室内濃度、個人暴露量を測定するためには、電源を必要とせず、小型・軽量で騒音のない拡散サンプラーが有効である。そこで、carbonyl 化合物、VOCs の捕集が簡単に行える拡散サンプラーを開発した。このサンプラーを用いて、高濃度の formaldehyde が測定された病院の臨床病理実験室で formaldehyde の室内濃度分布を詳細に測定し、発生・拡散メカニズムを解明した。さらに、その結果に基づき空調改修工事を行い、同様の測定を行うことにより改修工事の効果を評価した。

7-2 実験方法

7-2-1 VOCs の屋内・屋外濃度測定

a) VOCs : Carbotrap C, Carbotrap B, Carboxen 1000 を三層に充填した捕集管に除湿管を取り付けた後、24 時間測定

の場合は 2 ml/min に、1 時間測定の場合は 48 ml/min の流速で捕集を行った²⁾。採取を終えた捕集管を thermal desorption cold trap injector (TCT) 濃縮装置の desorption oven に取り付け、加熱し脱離した成分をクライオフォーカスで再濃縮した後 GC/MS に導入した。尚、データは scan mode で取り込んだ後、定性を行い、mass chromatogram に変換してから定量した。

b) aldehydes and ketones : Sep-Pak DNPH にポンプを接続し、100 ml/min の流速で 24 時間または 1 時間ポンプを作動した。捕集を終えた Sep-Pak DNPH に acetonitrile の入った注射筒を取り付け、ゆっくり押し流し 10 ml に定容した後、20 µl を HPLC に導入した。

7-2-2 建材からの放散量の測定方法

Field and Laboratory Emission Cell (FLEC Cell)^{31),32)}を測定対象の建材表面に取り付ける。相対湿度約 50% に加湿した純空気を 50 ml/min の流速で 5 分間 Cell に流し安定させた後、VOCs の捕集管(TCT-tube)と DNPH cartridge (Sep-Pak DNPH, Waters, Milford)を取り付け、それぞれの出口側にポンプ (GSP-250FT, ガステック)を接続する。直ちにポンプを作動し 20 ml/min の流速で 30 分間捕集を行った。捕集後の試料は 7.2.1 の a)と b)に従い VOCs, aldehydes, ketones を分析した。

7.2.3 拡散サンプラー-DSD-DNPH による測定

a)室内環境濃度測定: カルボニル化合物測定用の拡散サンプラー-DSD-DNPH をアルミ製保存袋より取り出し、床から 1.5 m に拡散フィルター一部が位置するように、天井から 1.5 m に吊り下げた。また、同様に天井から 5, 60, 115, 170, 225 cm の高さに拡散フィルター一部が位置するよう

に、天井から 1.5 m に吊り下げた。

暴露開始時に DSD-DNPH のシェルターを取り外し一定時間暴露した後、シェルターを取り付けアルミ製保存袋に保管した。

b) 個人暴露濃度測定: 捕集開始時に、DSD-DNPH をアルミ製保存袋より取り出し、シェルターを外した後、32 個の穴が開いた携帯ホルダーを取り付けた。被験者の胸ポケットに取り付け一定時間暴露した後、捕集終了と同時にシェルターを取り付け、アルミ製保存袋に保管した。

7-3 研究結果

7-3-1 屋内・屋外環境における揮発性有機化合物の挙動

a) 屋内空間および屋外空間の VOCs 濃度

屋内(n=38)および屋外(n=72)で測定された主要な物質の濃度および室内濃度平均値と屋外濃度平均値の比(I/O)を Table 7-1. に示した。さらに、USEPA method TO-14⁴⁾ reference gas に 1,3-butadiene, acrylonitrile を加えた 41 成分について、その合計値を TVOCs として Table 7-1. に表示した。屋外の濃度はベランダ等の住宅近傍 N(n=36)と住宅から離れた地点 F (大気汚染測定局舎, n=36)に分けて表示し、両者の比 N/F を求めた。

平均濃度において室内濃度は 1,4-dichlorobenzene が最高値を示したのに対し、屋外濃度は toluene が最も高かった。I/O 値はほとんど全ての物質が 1 より大きい値を示し、TVOCs で計算すると 4.9 になる。特に大きい物質は 1,4-dichlorobenzene であり、ほかの物質に対して際立っている。全体的に家屋近傍の屋外濃度は家屋から離れた地点より高いことから、室内から環境大気への放散が示唆

Table 7-1. Concentrations of VOCs in indoor and outdoor air. N/F is the concentration ratio to near/far from a house. I/O is the indoor/outdoor concentration ratio.

	indoor air (µg/m ³)			outdoor air (µg/m ³)						N/F	I/O
	average	max	min	Veranda (N)			Remote Site (F)				
				average	max	min	average	max	min		
CFC12	7.1	35.	2.6	3.8	25.	2.5	3.4	7.1	1.8	1.1	1.9
CFC114	1.6	41.	0.1	1.0	29.	0.1	0.1	0.6	0.1	6.8	1.6
CFC11	24.	140.	1.1	3.1	19.	1.4	3.2	13.	0.7	1.0	7.5
CFC113	1.5	3.7	0.6	1.2	3.6	0.4	1.1	3.6	0.3	1.1	1.3
chloromethane	2.1	7.6	0.2	0.9	3.7	0.1	0.7	3.7	0.1	1.4	2.3
dichloromethan	5.4	39.	0.2	2.1	11.	0.2	2.0	5.4	0.4	1.0	2.6
chloroform	2.3	9.5	0.1	0.7	2.3	0.1	0.6	1.9	0.1	1.1	3.4
tetrachlorometh	1.0	5.3	0.6	0.7	1.0	0.6	0.7	1.7	0.4	1.0	1.4
1,1,1-trichloroet	3.3	17.	0.3	0.5	1.7	0.2	0.5	0.7	0.3	1.0	6.6
trichloroethene	1.7	7.3	0.1	1.2	8.0	0.0	1.4	4.8	0.2	0.9	1.4
tetrachloroethe	1.7	16.	0.1	0.5	2.1	0.1	0.5	3.8	0.1	0.9	3.5
benzene	16.	55.	1.0	8.2	25.	1.3	7.4	18.3	2.6	1.1	1.9
toluene	130.	700.	14.	37.	220.	5.5	20.	69.	5.6	1.8	3.6
ethylbenzene	28.	120.	2.4	4.1	9.5	1.4	4.0	6.7	1.4	1.0	6.9
m,p-xylene	17.	100.	1.5	3.2	6.2	1.0	3.2	6.2	0.6	1.0	5.2
o-xylene	11.	78.	0.9	2.2	5.1	0.6	3.0	8.3	0.8	0.8	4.9
styrene	18.	180.	0.8	4.7	94.	0.2	0.7	1.5	0.0	6.5	3.8
1,3,5-trimethylb	3.9	21.	0.6	2.1	5.3	0.3	2.1	5.3	0.4	1.0	1.8
1,2,4-trimethylb	9.6	61.	1.4	5.7	16.	0.7	5.6	14.	0.9	1.0	1.7
1,4-dichloroben	140.	1200.	1.2	4.7	48.	0.1	3.9	36.	0.0	1.2	31.
TVOCs(TO-14)	440.	1600.	88.0	91.	550.	17.	70.	250.	17.	1.3	4.9

される。

b) 屋内空間に残留する代表的な VOC 成分
aromatic hydrocarbons

屋内および屋外で測定された benzene, toluene, o-xylene, ethyl-benzene, styrene, 1,4-dichlorobenzene の濃度分布を Fig. 7-1 に示した。屋内濃度の測定個数は 38, 屋外濃度の測定個数は家屋近傍, 遠隔全てを含め 72 である。

benzene は他の 5 物質と異なり屋内・屋外濃度分布が近似しているが, 40~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲にもピークが認められた。屋内濃度の平均値は 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で, 屋外平均濃度よりやや高いが, 発生源を持つ住宅が数件存在したためである。それを除いた住宅では, 外気からの寄与が大きいことが確認された。benzene の屋外濃度は平均値で 7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=72), 濃度範囲 1.3~25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。環境庁および地方公共団体が実施した一般環境における調査結果では平均値 7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=109), 濃度範囲 0.64~34.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり⁴⁾, 我々の行った屋外測定とほぼ一致している。全体として, 環境の benzene 濃度を減少させれば, 屋内濃度も減少すると思われる。

屋内における toluene 濃度は際立って高い。また, N/F 値が 1.8 と比較的大きいことから, 屋内或いは住宅外壁から外気への放散が推測される。また, これらの物質の外気濃度が狭い濃度範囲で存在したのに対し, 屋内における濃度分布は正規分布を示さず, 幅広い濃度範囲を示した。住宅によって濃度差が大きいことが推測される。

屋内の styrene 濃度は平均 17.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり比較的濃度が高く, 幅広い濃度分布を示した。I/O 値も 3.8 と大きく住宅からの放散の寄与が大きいことが推測される。屋外濃度は住宅近傍(平均 4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と住宅遠隔(平均 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の差が大きく, N/F 値も 6.5 を示し際立っている。住宅における styrene は建築における断熱・防露・防音工種や畳工事で使われる断熱材に含有する⁵⁾と思われるが, 住宅外壁から外気への放散も示唆される。

1,4-dichlorobenzene は一般家庭では衣料品の防虫剤や消臭剤として広く使用されている。したがって, 屋内汚染は居住者によって持ち込まれる割合が高いと思われるが, 我々の調査では, 建築直後(未入居)の住宅でも 1,4-dichloro-benzene が測定されたことがある⁶⁾ので, 建材・施工剤に含有する可能性もある。

屋外濃度は家屋近傍で 4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 遠隔で 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。屋内濃度平均値は 140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが, 最高濃度は 1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達した。また, 濃度は極めて広い分布を

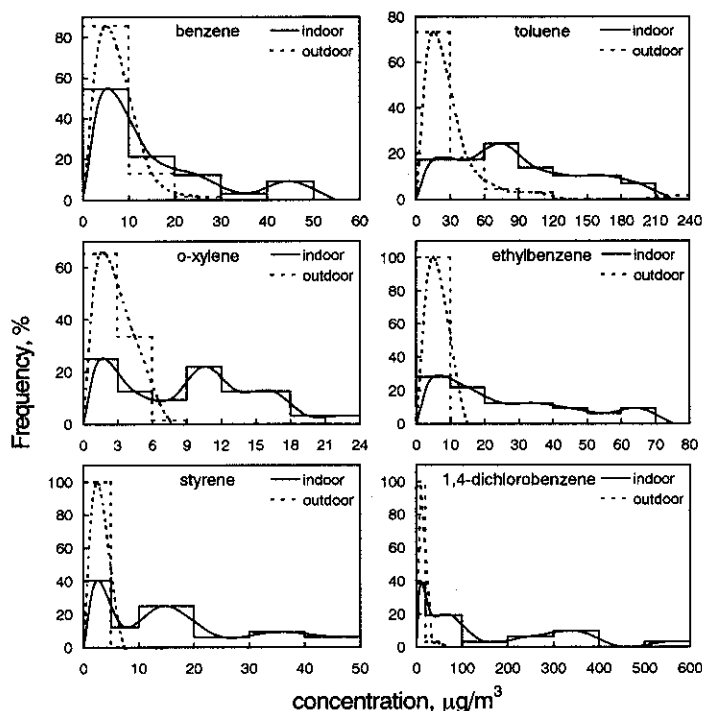


Fig. 7-1. The concentration distributions of aromatic hydrocarbons.

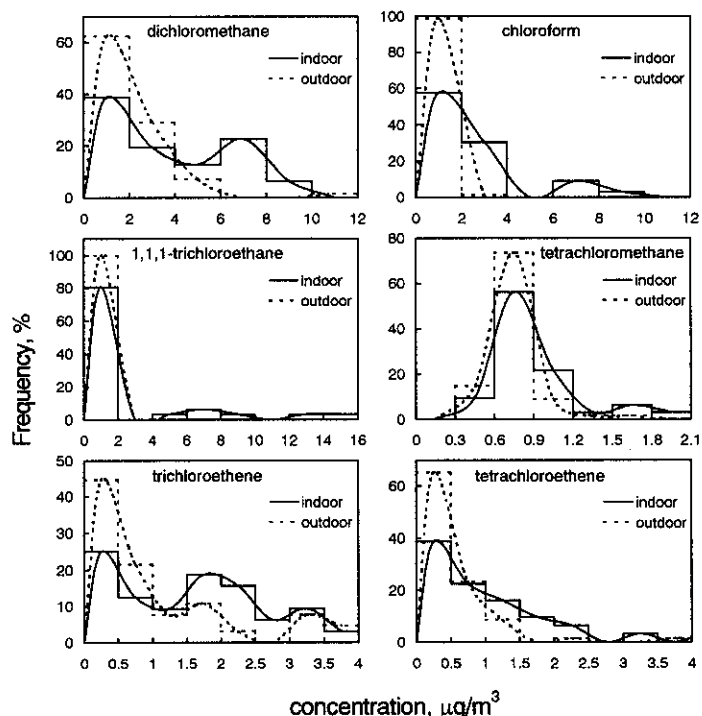


Fig. 7-2. The concentration distributions of chlorinated hydrocarbons.

示し, 屋外濃度の分布と明らかに異なっている。これは, 屋内の 1,4-dichlorobenzene が建材や家具ではなく居住者によって持ち込まれる割合が高いためだと推測される。

chlorinated hydrocarbons

屋内および屋外で測定された dichloromethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, tetrachloromethane, trichloroethene, tetrachloroethylene の濃度分布を Fig. 7-2 に示した。

これらの物質は、芳香族炭化水素に比べ屋内濃度の分布と屋外濃度の分布が近似していることから、屋内からの放散は少ないことが示唆される。特に、tetrachloromethane は I/O 値が小さく、さらに濃度分布の幅が狭くほぼ正規対称分布を示したことから、地域の特別な発生源の影響を受けず、環境大気でバックグラウンドとして存在していることが推測される。また、1996年に国内における生産と消費が禁止されたにもかかわらず tetrachloromethane の濃度が減少せず一定濃度で残留しているのは、大気中での寿命が約 40 年と長く分解され難いためだと思われる。米国 Los Angeles での TEAM Studies は、ほぼ全ての有機ハロゲン化合物において個人曝露濃度が室内および屋外濃度より高いことを報告⁷⁾している。これらの物質はドライクリーニング、剥離剤、修正液など人体に極めて近いところで使用されていることが推測される。

dichloromethane の室内における濃度は平均で 5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、屋外平均濃度を 2.6 倍上回った。濃度分布は、屋外濃度が 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近にピークを持つ 1 山形の分布を示したのに対し、屋内濃度は屋外濃度に近似した山と 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近にピークを持つ山の二山型の分布を示した。dichloromethane の放散がほとんど無い住宅と発生源を持つ住宅の二つの集団に分かれることが確認された。

chloroform の室内および屋外（ベランダ）濃度の平均値はそれぞれ 2.3, 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。屋内濃度は屋外に比べ幅広い分布を示し 6~7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近にもピークを持つ二山型を示した。通常水道水には chloroform が含まれている。炊事、シャワー等から室内空気に chloroform が発生するという報告⁸⁾⁹⁾もあり、全ての住宅が発生源（水道）を有するためだと推測される。

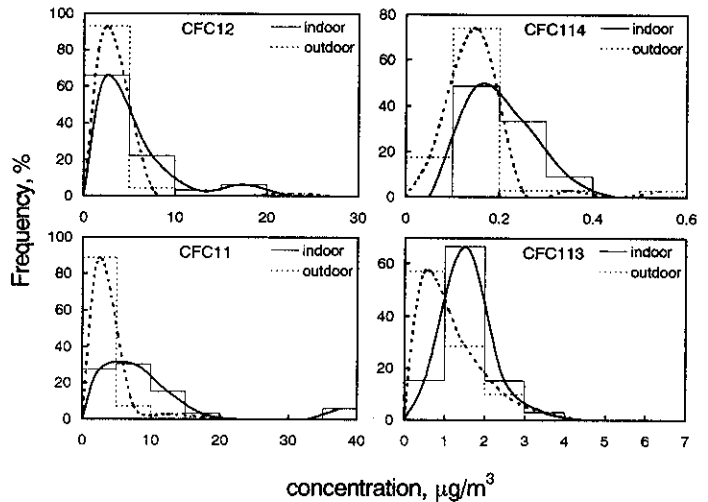


Fig. 7-3. The concentration distributions of chlorofluorocarbons.

1,1,1-trichloroethane と tetrachloroethylene は I/O 値が高いが、濃度分布は屋外濃度と近似している。これらの物質の濃度が特異に高い住宅が数件存在したため、屋内濃度の平均値が高くなったものと思われる。

chlorofluorocarbons

室内および屋外で測定された CFC12, CFC114, CFC113, CFC111 の濃度分布を Fig. 7-3 に示した。これらの物質は代表的なフロンであるが、CFC111 の屋内濃度は他の chlorofluorocarbons と異なり、幅広い分布を示した。また、CFC111 の I/O 値は 7.5 であり、1,4-dichlorobenzene について屋内発生の寄与が大きい物質である。CFC12 以外の物質は濃度分布がほぼ正規対称分布を示し、屋外濃度の分布と近似した。しかし、やや高濃度側に偏っていることから屋内の発生も多少考えられる。屋外濃度はいずれの物質も狭い濃度範囲で正規分布に近い分布を示した。このことから、この地域の特別な発生源の影響を受けず、

Table 7-2.. Correlations among VOCs in indoor and outdoor air. The data of indoor air is showed in bold face.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1 CFC12		0.15	0.10	0.35	0.22	0.11	0.13	0.06	0.13	0.42	0.16	-0.18	-0.05	0.00	0.03	-0.16	-0.10	0.06	-0.09
2 CFC114	0.57		-0.01	0.30	0.18	0.34	-0.05	0.21	0.26	0.14	0.21	0.12	0.29	0.18	0.34	-0.04	0.25	0.32	-0.02
3 CFC111	-0.21	-0.09		0.25	0.30	0.14	-0.16	0.02	0.02	0.17	0.05	-0.11	-0.06	-0.04	-0.13	-0.14	-0.07	0.06	
4 CFC113	0.46	0.04	0.24		0.51	0.53	0.00	0.40	0.51	0.25	0.43	-0.09	0.13	0.04	0.09	-0.11	-0.12	0.07	0.02
5 dichloromethane	0.27	-0.07	0.09	0.12		0.54	-0.13	0.67	0.41	0.23	0.17	0.02	0.26	0.23	0.22	-0.12	-0.03	0.07	-0.18
6 chloroform	0.20	-0.01	0.28	0.59	0.02		0.34	0.82	0.74	0.43	0.42	0.16	0.50	0.34	0.52	-0.01	0.21	0.29	0.03
7 tetrachloromethane	0.74	0.10	-0.07	0.73	-0.14	0.43		0.26	0.48	0.48	0.18	-0.05	0.30	0.20	0.24	-0.04	0.17	0.14	0.16
8 trichloroethene	0.20	0.25	0.12	0.37	0.31	0.12	0.10		0.80	0.32	0.23	0.15	0.54	0.35	0.53	-0.13	0.24	0.29	-0.13
9 tetrachloroethene	0.10	0.03	-0.16	0.01	0.00	0.03	0.06	0.41		0.34	0.23	0.00	0.53	0.33	0.40	-0.12	0.11	0.14	0.01
10 1,1,1-trichloroethane	-0.07	-0.09	0.23	0.22	-0.05	0.70	0.14	-0.14	-0.14		0.41	0.05	0.25	0.17	0.34	-0.02	0.21	0.31	-0.08
11 benzene	0.26	0.17	0.11	0.50	0.04	0.63	0.41	0.18	-0.04	0.25		-0.11	0.04	0.13	0.26	0.39	0.24	0.39	-0.20
12 toluene	-0.05	-0.01	-0.04	-0.05	-0.15	0.13	-0.01	-0.01	-0.06	0.27	-0.13		0.25	0.06	0.28	0.00	0.28	0.31	0.05
13 ethylbenzene	-0.20	-0.01	0.37	-0.13	0.06	0.10	-0.17	0.12	0.15	0.31	-0.18	0.51		0.84	0.85	0.41	0.46	0.36	0.26
14 o-xylene	-0.16	-0.05	0.10	-0.06	0.02	0.00	-0.16	0.22	0.18	0.01	-0.15	0.50	0.82		0.83	-0.09	0.71	0.51	-0.04
15 m,p-xylene	-0.10	0.09	0.12	-0.10	0.09	0.02	-0.13	0.22	0.34	0.10	-0.17	0.49	0.87	0.91		-0.11	0.79	0.71	-0.12
16 styrene	-0.13	-0.04	0.15	-0.11	-0.09	-0.07	0.01	-0.19	-0.19	0.14	0.35	0.02	0.15	-0.04	0.01		-0.05	-0.05	0.05
17 1,3,5-trimethylbenzene	-0.21	-0.13	-0.17	-0.12	-0.08	-0.10	-0.15	0.18	0.46	-0.05	-0.17	0.10	0.08	0.21	0.12	-0.09		0.85	-0.31
18 1,2,4-trimethylbenzene	-0.15	-0.10	-0.10	-0.09	-0.11	-0.10	-0.09	0.17	0.49	-0.08	-0.16	0.09	0.02	0.06	0.03	-0.07	0.93		-0.30
19 1,4-dichlorobenzene	-0.16	-0.10	0.27	0.19	-0.04	0.65	0.02	-0.06	-0.14	0.59	0.34	0.07	0.17	0.06	0.09	0.04	-0.13	-0.14	

環境大気でバックグラウンドとして存在していることが推測される。しかし、富永ら¹⁰⁾の測定によると1990年の全地球平均濃度はCFC11が260 pptv ($1.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$), CFC12が480 pptv ($2.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$), CFC113は70 pptv ($0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$)である。我々の屋外測定では、CFC11, CFC12, CFC113の平均濃度がそれぞれ、3.2, 3.4, $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるので当時の全地球平均濃度を大幅に上回っている。

c) VOC相互の関係

発生源が同一であれば発生するVOCs間に高い相関が期待される。そこで主なVOCs間の相関関係を求めた(Table 7-2)。室内濃度の相関係数を太字で、相関係数の高い数値(0.7以上)を灰色の背景で表した。

有機塩素化合物では、tetrachloromethaneとCFC113, 1,1,1-trichloroethaneとchloroformが屋内において相関が高く屋外では低い。また、chloroformとtrichloro-ethene, chloroformとtetrachloroetheneが屋外において相関が高く、屋内では低い全く逆の傾向を示した。これらの物質は屋内と屋外で発生源が異なることが推測される。

芳香族炭化水素においては、xyleneとethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzeneと1,2,4-trimethylbenzeneが屋内、屋外とも高い相関を示した。これらの物質はいずれもガソリンに含まれることから、屋外における発生源は自動車排ガスが考えられる。屋内における発生源も、建築工程で使用された石油を原料とする溶剤、接着剤が発生源と思われる。中嶋ら¹¹⁾は都市大気中の有機塩素化合物に関して、trichloroethyleneとtetrachloroethylene ($r=0.637$)や1,1,1-trichloroethaneとtetrachloro-methane ($r=0.559$)そしてchloroformとtrichloro-ethylene ($r=0.68$)の間に高い相関があると報告している。我々の測定結果では屋外(屋内)濃度の相関係数はそれぞれ、0.80(0.41), 0.48(0.14), 0.82(0.12)であり、屋外濃度に関しては同様の結果が得られた。屋内濃度ではこれらの物質間で相関関係が認められなかったが、これは屋外大気環境と屋内環境で、発生・分解機構が異なるためだと思われる。大気環境ではOHラジカルとの反応性の差異が、有機塩素系化合物の大気中濃度や挙動に関与し、相関関係に現れる¹¹⁾ことが考えられる。

考察

屋内環境の化学物質は、屋外環境から流入した空気に、建材、施工剤、家庭用品などから放散した物質が合わさったものである。ECA (European Collaborative Action)は、総揮発性有機化合物(TVOC)濃度と健康への影響を4段階に分類し、 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下を問題なしとしている¹²⁾。Table 7-1に挙げた物質はいずれも有害大気汚染物質であり、TVOC(TO-14)はその合計を示すものである。屋内の平均濃度は $440 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、 $1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した住宅もあることから注意が必要である。

benzeneはIARC(国際がん研究機関)において「曝露が急性骨髄性白血病を引き起こすことに関して疫学的証拠は十分である」¹³⁾と判断されるなど、ヒトに対する発がんが報告^{14),15),16),17)}されている重要な物質である。用途としては化学工業製品の原料、溶剤など広い範囲で使用されてきた。しかし、benzeneが発がん原性物質として報告されたことにより、労働安全衛生法の特定化学物質等障害防止規則の特定第2類物質等に指定された。その結果、使用等が規制され有機溶剤としての使用はほとんどなくなっている。したがって、ほとんどの住宅でbenzeneの放散は認められなかったが、高濃度を示した住宅が数件存在した。発生源は不明であるので、今後検討する必要がある。benzeneの屋外環境大気における環境基準値は $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、ほとんどの住宅でこの値を上回っている。これは、屋外のbenzene濃度が高いためであり、いくら換気を行っても濃度を低減化することは困難である。現在、一般環境のbenzeneの主たる発生源は内燃機関によるガソリンの燃焼によるといわれている¹⁸⁾。わが国で最近ガソリン中のbenzeneの許容限界基準を5%から1%に強化した結果、今後、屋内・屋外のbenzene濃度は減少していくことが期待される。

toluene, xylene, ethylbenzeneは化学工業製品の原料、溶剤などに幅広く使用されている。benzeneと同様にガソリン中にも含まれ、自動車の排気ガスにも存在する。また、住宅建設の際、木工事(構造、壁、造作)、断熱・防露・防音工事、タイル工事、塗装工事、内装工事(床)などほとんどの工程で使用されている⁹⁾。したがって、幅広い濃度範囲で屋内に残留していた。

styreneは反復してあるいは長期にわたり吸入すると、喘息を起こすことがあり^{19),20)}、ヒトで発がん性を示す可能性がある^{21),22)}人体にとって有害な物質である。屋内の発生源としては、断熱材、スチレン畳から放散する恐れ⁶⁾があるが、確認していない。styreneのdimer, trimerが環境ホルモンとして注目されていること、I/O値が大きいこと、屋内濃度が高いことなどから、今後注意すべき物質である。

1,4-dichlorobenzeneはヒトの疫学的研究では発がん性を示す報告はないが、動物実験では、1,4-dichloro-benzeneを2年間吸入曝露した実験でマウスの300ppm曝露群で肝臓がんの発生率の有意な増加が報告²³⁾されている。用途としては染料中間物、殺虫剤、有機合成、防臭剤、農薬などに年間28845t(1994年)使用されている²⁴⁾。居住環境における用途は、防虫剤、防臭剤等居住者が持ち込む場合が多い。したがって、住宅によっては $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示す住宅もあれば屋外濃度と変わらない住宅もあった。1,4-dichlorobenzeneを含有する防虫剤、防臭剤の使用を止めれば、濃度は減少するはずである。

dichloromethane の用途は、洗浄および脱脂溶剤、塗料剥離材、エアゾール噴霧剤、ポリウレタン発泡助剤、工業用プロセス溶剤、医薬中間体など多岐にわたっている²⁵⁾。発がん性に関して、疫学データからは、ヒトに発がん性を示すという報告は無いが、動物吸入曝露実験では、マウスに肝および肺にがんが発生する^{26),27)}という報告があり、環境庁が優先取り組み物質に指定している。1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloro-ethylene, tetrachloromethane は機械部品の洗浄剤、溶剤、冷媒、など広い用途がある。発がん性に関する疫学的証拠は十分とはいえない²⁸⁾が、trichloroethylene と tetrachloroethylene は環境庁が優先取り組み物質に指定し、環境基準が告示されている。これらの有機塩素化合物は芳香族炭化水素と異なり、濃度分布が屋内と屋外で近似していることから、屋内からの放散は少ないと思われる。しかし、住宅によって極めて高い濃度を示す住宅もあり、低減化させるためにも発生源の特定が必要である。

CFC12, CFC114, CFC11, CFC113 などの Freon 類は直接人体に影響を及ぼさないが、オゾン層の破壊により地球環境に重大な影響を与える物質である。また、調理や暖房に火を使う場合、高温により有害な HCl や HF あるいは phosgene に分解する恐れもある。CFC12, CFC11, CFC114 は冷媒、エアロゾル、発泡剤に、CFC113 は洗浄剤として広く使用されてきた。いずれの物質も特定フロンとしてモントリオール議定書²⁹⁾にあげられ、現在生産が規制されている物質である。これらのフロンの中で CFC11 は屋内濃度が最も高く I/O 値も大きいことから、屋外大気への拡散による地球環境への影響も懸念される。

7-3-2 formaldehyde の居住空間および個人暴露濃度

千葉県内の住宅に居住する人を対象に、松村ら³⁰⁾が提案しているポンプ捕集用の XPoSure Aldehyde Sampler (Waters 社製 以下 Sep-Pak DNPH) をそのまま passive sampler に応用する方法で暴露測定を行った。25 家庭において、formaldehyde の居住環境 (居間、寝室、子供部屋、台所)、隣接する屋外そして個人暴露 (主人、主婦、

Table 7-3. Concentration(ppb) of formaldehyde in indoor and outdoor air and personal exposure.

		average	max	min	n	SD
indoor	living room	39	152	4	38	31
	bedroom	38	100	10	35	24
	nursery	52	138	14	23	30
	kitchen	45	167	13	29	32
personal	home worker*	46	124	7	33	28
	worker	29	79	13	30	14
	schoolchildren	28	34	21	06	5
outdoor		9	24	3	41	4

*home worker is a general term for a housewife and the aged

児童、その他) 濃度を測定し、各測定点における平均濃度を Table 7-3 に示した。

屋内濃度と個人暴露濃度は、屋外の濃度より約 4 倍高い値を示した。室内居住環境における formaldehyde 濃度は、閉め切る機会の多い子供部屋が高い値 (平均濃度: 52 ppb) を示し、調理や換気扇の使用で化学物質の発生や移流が多い台所の濃度 (45 ppb) が次いでいる。個人暴露濃度は、当該居住環境に長時間居る主婦及び老人が高い暴露量(46 ppb)を示し、屋外に居る機会が多い児童は、低い暴露濃度(28 ppb)を示した。また、勤労者も児童と同じくらい低い暴露濃度(29 ppb)を示した。勤労者のほとんど(87 %)は当研究所の職員であり、測定期間中の研究所内の formaldehyde 濃度が 10~16 ppb とかなり低レベルであったことが原因と推測される。

室内、屋外そして個人暴露濃度をそれぞれヒストグラムで表わした結果を Fig. 7-4 に示した。室内濃度は約 40

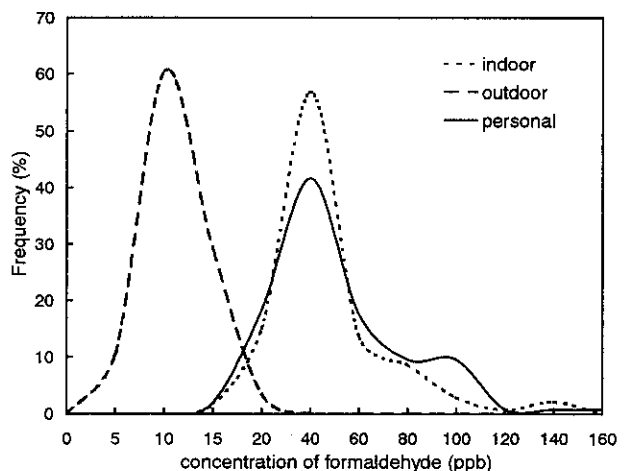


Fig. 7-4. Histograms of formaldehyde concentration in indoor and outdoor air and personal exposure

ppb と約 80 ppb にピークを持つ二山型の分布を示した。40 ppb のピークは中古住宅の分布、80 ppb のピークは新築住宅の分布を示している。個人暴露濃度の分布が、室内濃度の分布に近似していることから、ほとんどの人が自宅からの暴露を強く受けていることが推測される。屋外濃度の分布は、約 10 ppb にピークを持つ一山型の分布を示した。千葉市内における formaldehyde の一般環境濃度は 2~5 ppb であるので、比較的高濃度の結果である。屋外濃度の測定場所がベランダ等の建物に隣接しているので、建物や居住環境から放散の影響を受けたことが考えられるが、屋外濃度の測定値は濃度が低く検出限界付近にあるため、測定誤差として高濃度側に偏ったことも考えられる。

千葉県内の住宅の居住環境濃度および個人暴露濃度は想像以上に高く、今後、さらなる調査が必要と思われる。

る。今回の調査は春季(3月)に行われたが、部屋を開放する機会が多い夏季は、居住環境濃度が低下することが予想される。また、外気への放散による一般環境大気の汚染も懸念される。

今回の調査は formaldehyde に限って行われたが、室内汚染の実態、汚染物質の生成・発生機構、一般環境大気への影響を考察するためには、他の carbonyl 化合物や VOCs も同時に測定する必要がある。これらの物質を簡便に、精度よく測定できる sampler の開発・検討が急がれる。

7-3-3 新築集合住宅における VOCs 濃度

入居前の VOCs 濃度

竣工直後の集合住宅屋内の VOCs を3種類の条件で測定した。(1)全ての部屋のドア、窓、換気穴を開け放し換気を行った後、全てを閉め直ちに1時間 HAPs の捕集を行った(before)。(2)引き続き、翌日の4時まで24時間捕集を行った(24h)。(3)さらに、1時間捕集を行った(after)。Table 7-4 にそれぞれの VOCs 濃度測定結果および after と before の差 ΔC を示した。新築集合住宅ということもあり、全体的に濃度は高めであるが、特に toluene, formaldehyde, acetone, CFC11 の濃度が高かった。我々が、一般の住宅約40件(居間における24時間測定値)で測定した toluene, formaldehyde, CFC11 の物質の平均値はそれぞれ 130, 48, 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である^{33),34)}から、formaldehyde と CFC11 は際だっている。 ΔC は見かけの放散速度を表し

ているが、formaldehyde, CFC11, acetone が大きい値を示した。このことから、屋内の建材・施工剤中の残留およびそこから放散が推測され、これらの物質は居間、和室で放散量が多いことから、発生源がこれらの部屋にあることが考えられる。toluene の濃度は24時間後の濃度が低く ΔC がマイナスになった。減少の割合が洋室2で大きいこと、洋室2が玄関に近く、玄関の外の踊り場で溶剤臭がしていた事などから次のことが推測される。(1)部屋を換気する時に、玄関のドアを空けたことにより踊り場からの空気が部屋に移流したため、閉鎖直後の toluene の濃度が一時的に高くなるが、玄関のドアを閉めると、踊り場からの溶剤の侵入は無くなり、今度は外気に面したベランダ方向からの自然換気により減少をはじめた。(2) toluene の放散曲線は短時間でピークを示し、以降減少する曲線を描く。

入居後の HAPs 濃度

1997年10月28日, 12月16日, 1998年2月16日, 5月26日に居間で測定した VOCs 濃度(24時間値)を Table 7-5 に示した。観測期間が7ヶ月と短いため明確な傾向は認められないが、入居前に比較的濃度が高かった物質は2月まで濃度が減少したが、5月に再び増加した。Wanner ら³⁵⁾は新築の住宅について、入居前後の formaldehyde を測定し、入居4ヶ月後の夏に濃度が高い傾向を示すとしているが、同様の結果である。入居日直後から継続して 1,4-dichlorobenzene, 1,1,1-trichloroethane, chloroform, が高濃度を示したが、これは居住者が持ち込んだ化学物質が原因と考えられる。

Table 7-4. Concentrations of VOCs, aldehydes, and keton at various room ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). "after" minus "before" equals ΔC

	Living room (flooring)				Japanese-style room (tatami)				Western-style room 2 (carpet)			
	before	24h	after	ΔC	before	24h	after	ΔC	before	24h	after	ΔC
CFC12	3.4	3.2	4.3	0.9	3.3	2.6	3.9	0.6	3.8	4.1	4.0	0.2
CFC114	0.12	0.17	0.21	0.2	0.12	0.15	0.21	0.1	0.16	0.23	0.15	0.0
CFC11	6.5	97.	160.	150.	5.5	140.	170.	160.	15.	87.	110.	95.
CFC113	3.1	1.2	1.4	-1.7	3.0	1.7	1.4	-1.6	2.2	1.6	1.6	-0.6
dichloromethane	5.0	8.1	6.5	1.5	5.0	5.6	8.6	3.6	4.8	7.1	6.2	1.4
chloroform	0.99	0.80	0.78	-0.2	0.93	0.93	0.95	0.0	0.97	1.1	0.60	-0.4
tetrachloromethane	0.51	0.60	0.52	0.0	0.48	0.69	0.56	0.1	0.45	0.51	0.58	0.1
1,1,1-trichloroethane	0.79	0.62	0.67	-0.1	0.85	0.77	0.61	-0.2	0.73	0.79	0.71	0.0
trichloroethene	2.0	1.9	2.4	0.4	1.7	1.7	2.1	0.4	2.0	2.9	1.7	-0.3
tetrachloroethene	0.80	0.44	0.56	-0.2	0.77	0.47	0.56	-0.2	0.73	0.68	0.47	-0.3
benzene	12.	4.5	5.7	-6.3	13.	5.5	5.2	-7.8	10.	6.4	4.3	-5.7
toluene	490.	110.	160.	-330.	420.	120.	160.	-260.	520.	110.	110.	-410.
ethylbenzene	33.	70.	86.	53.	22.	43.	76.	54.	32.	60.	52.	20.
m,p-xylene	16.	28.	37.	21.	11.	18.	32.	21.	15.	23.	21.	6.0
o-xylene	11.	16.	25.	14.	7.1	12.	21.	14.	9.3	16.	15.	5.7
styrene	7.4	44.	72.	65.	5.8	32.	61.	55.	7.4	24.	23.	16.
1,3,5-trimethylbenzene	15.	3.0	4.6	-10.	13.	2.6	4.1	-8.9	12.	2.8	2.5	-9.5
1,2,4-trimethylbenzene	36.	9.5	12.	-24.0	30.	9.4	12.	-18.	28.	10.	9.7	-18.
1,4-dichlorobenzene	3.8	5.3	7.3	3.5	2.9	5.8	8.2	5.3	3.3	5.8	8.7	5.4
formaldehyde	100.	330.	390.	290.	93.	210.	290.	200.	92.	240.	250.	160.
acetaldehyde	18.	40.	57.	39.	17.	42.	54.	37.	17.	23.	36.	19.
acetone	51.	110.	175.	120.	48.	130.	170.	120.	50.	86.	100.	50.
benzaldehyde	18.	15.	26.	8.0	9.8	14.	21.	11.2	9.9	16.	19.	9.1
valeraldehyde		7.2	7.6	7.6		12.	7.9	7.9		7.8	4.3	4.3
hexaldehyde	9.8	34.	38.	28.		52.	39.	39.		32.	26.	26.

Table 7-5. Concentrations of HAPs in indoor air.

	Oct. 21-22	Oct. 28-29	Dec. 16-17	Feb. 16-17	May 26-27
CFC12	3.2	3.6	5.1	3.5	2.9
CFC114	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1
CFC11	97.	58.	36.	40.0	48.
CFC113	1.2	2.0	1.6	1.6	1.2
dichloromethane	8.1	6.7	6.3	7.4	2.2
chloroform	0.8	7.6	2.0	1.8	5.5
tetrachloromethane	0.6	0.9	1.5	0.6	0.6
1,1,1-trichloroethane	0.6	17.	8.2	5.0	16.
trichloroethene	1.9	1.4	2.5	2.2	1.5
tetrachloroethene	0.4	0.6	1.6	1.5	0.4
benzene	4.5	2.9	4.4	2.3	3.0
toluene	110.	180.	130.	66.	85.
ethylbenzene	70.	44.	58.	32.	34.
m,p-xylene	28.	22.	49.	17.	20.
o-xylene*	16.	13.	19.	23.	17.
styrene	44.	26.	39.	13.	15.
1,3,5-trimethylbenzene	2.9	2.1	1.1	9.6	3.9
1,2,4-trimethylbenzene	9.5	5.4	2.5	16.7	9.1
1,4-dichlorobenzene	5.3	370.	630.	270.	160.
formaldehyde	330.	120.	81.	94.	150.
acetaldehyde	40.	33.	37.	89.	65.
acetone	110.	73.	70.	71.	110.
benzaldehyde	14.7	4.2		7.0	10.
valeraldehyde	7.2	3.7		3.0	7.2
hexaldehyde	34.	14.		6.4	31.

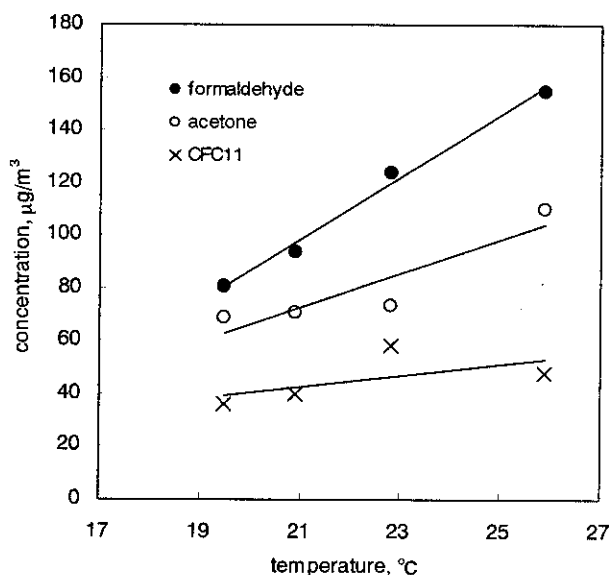


Fig. 7-5. The effects of temperature on the concentration of formaldehyde, acetone and CFC-11 in indoor air.

1,4-dichlorobenzene は防虫剤や消臭剤として広く使用されている物質である。1,1,1-trichloroethane はドライクリーニングの洗浄剤として使用されたものが衣服に残留し、室内に持ち込まれたことが考えられるが、この物質は1995年にモンリオール議定書³⁶⁾にあげられ、現在生産が禁止されている物質である。現在も使用されているかは不明である。吉田ら³⁷⁾も1,1,1-trichloroethane が特異に高い住宅を観測し、発生源は屋内にあるとしているが、場所は特定されていない。chloroform はOton³⁸⁾が指摘しているように、水道水に含まれ

る chloroform が炊事、入浴等により発生したことが推測される。ΔCの大きかった formaldehyde, CFC11, acetone について温度 (24 時間平均) との関係を図 7-5 に示した。これらの物質と温度との相関関係は比較的良く、特に formaldehyde は直線の傾きが大きく温度に対する依存が大きいことが確認された。

まとめ

新築集合住宅で、active sampling によって部屋の空間濃度を、DSD-carbonyl によって放散箇所付近の濃度を、そして FLEC によって材料からの放散を測定した。新築時には toluene, formaldehyde, acetone, CFC11 の濃度が高く、建材・施工剤からの放散が確認された。居住者によって持ち込まれた物質は 1,4-dichlorobenzene, 1,1,1-trichloroethane であった。この住宅の場合、家具からの放散は確認されず防虫・防臭剤やクリーニングの寄与が大きいと思われた。集合住宅備品の収納棚から高濃度の styrene, benzaldehyde が放散していることが確認されたが、収納棚からの放散を抑える方法を今後の研究課題としたい。最近、住宅の建材や施工剤に HAPs の使用を抑え、“環境を考えた” 製品が出回るようになったが、このような配慮のされていない収納棚を取り付ければ室内空気は悪化するであろう。

この住宅における室内濃度の比較的高い有害物質は formaldehyde, styrene であった。formaldehyde は、ヒトに対して刺激を与えるばかりでなく、喘息などのアレルギー症状³⁹⁾や発がん⁴⁰⁾を引き起こす疑いのある有害物質であり、変異原性を有する。styrene も喘息²⁰⁾や発がん²²⁾の可能性のある人体にとって有害な物質である。その他、CFC11 のように自身は人体に無害であるが、調理や暖房に火を使う場合、高温により有害な HCl や HF あるいは phosgene に分解する物質が高濃度で室内に残留することにも注意が必要である。また、屋外大気への拡散による地球環境への影響も懸念される。

7-3-4 拡散サンプラー-DSD-VOCs

サンプラーの作製

炭素系のポーラス型吸着剤として Supelco 社製 Carboxen 1000 (45/60 mesh), Carbosieve G (45/60 mesh), Carbosieve SIII (60/80 mesh)そして柴田科学機器社製ヤシ殻活性炭 (20/40 mesh)、非ポーラス型吸着剤として Carbotrap B (20/40 mesh)を各 100 mg ずつステンレス管(4 mm id×160 mm)に充填し、He ガスを 50 ml/min の流速で流しながら 350 °Cで 24 時間エージングする。このステンレス管の上端に拡散フィルター (PTFE-tube, 5 mm id×50 mm) を、下端にめくら栓 (シリコンゴム製) を取り付け DSD-VOC とした (Fig. 7-6)。VOCs の捕集速度は拡散フィルターの厚さ (拡散長)、面積 (拡散面積) に依存するのでフィルターと吸着剤が接触する面積が同一の

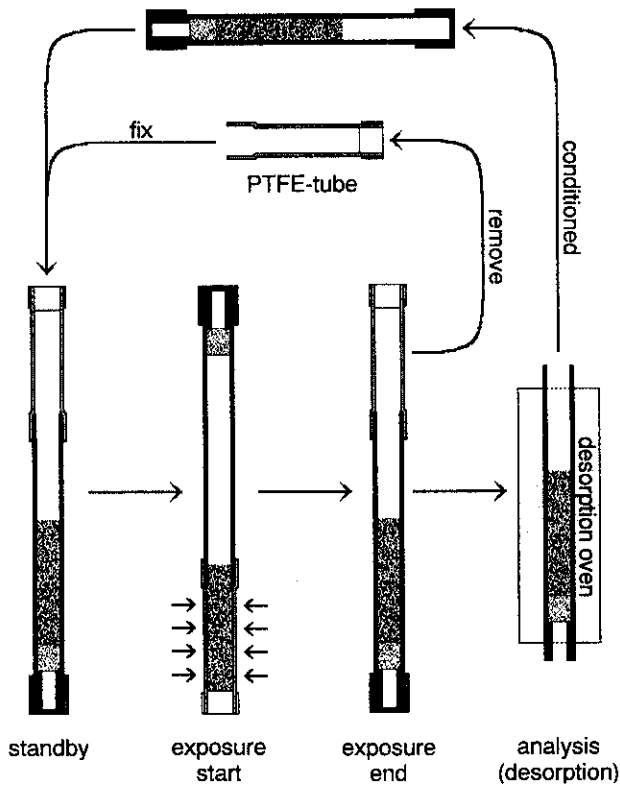


Fig. 7-6. Schematic diagram of the DSD-voc in conditioning, sampling, and analysis.

サンプラーを作成しなければならない。拡散フィルターの厚さ(1 mm)と内径(5 mm)は全て一定なので、ステンレス管を拡散フィルターに接続する際に挿入する長さを一定にすることが重要である。しかし、挿入する長さを調整することで拡散面積を変化させることができ、捕集速度を変化させることもできる。

測定方法

サンプラーの測定方法の概要を Fig. 7-6 に図示した。暴露開始時に、拡散フィルター側を下にして拡散フィルター側に移す。一定時間空気中に暴露した後、拡散フィルター側を上にして、吸着剤を再びステンレスチューブ側に戻す。拡散フィルターを外した後、ステンレスチューブを TCT 濃縮装置に取り付けて加熱し、脱離した成分を GC/MS に導入する。分析終了後、ステンレスチューブを再びエージングすることでサンプラーは再生し、繰り返し測定ができる。TCT および GC/MS の分析条件を Table 7-6 に示す。

水分除去

ポーラス型吸着剤を充填した DSD-VOC を実験室内に 24 時間暴露し、通常の方法で測定すると、加熱脱離・クライオフォーカス時にパージガスが流れなくなり濃縮が不可能になった。Carboxen 1000 や Carbosieve SIII カーボンモレキュラーシーブ系のポーラス型吸着剤は、低分子

Table 7-6. Analytical conditions of TCT and GC/MS

TCT	CHROMPACK
Trap tube	CP-SIL 5CB 0.53mm id × 10cm, 5um film
Pre cool	-180°C, 3min
Purge	310°C, 15min
Trap	-180°C
Inject	260°C, 5min
GC	HP 5890A
Column	CP-SIL 5CB 50m × 0.32mm id, 5um film
Column temp.	5min 15°C/min 6min
Injection temp.	50°C→50°C→→260°C→260°C
MS	JEOL AX505A
Ionization method	EI
Ion source temp.	280°C
Ionizing voltage	70eV
Emission current	300µA

化合物の吸着力にすぐれ、非常に大きな破過容量 (Carbosieve SIII の場合 dichloromethane で 265×10^5 ml/g)⁴¹⁾ を持つため、CFC12 (b.p.=-29.8°C)等の低沸点物質も捕捉することができるが、同時に水分も捕捉してしまう。この水分がクライオフォーカス時に冷却したトラップ管内で氷結して目詰まりするために、パージガスが流れなくなったと考えられる。そこで、加熱炉とトラップ管の間に冷却コンデンサーを設置し、0°Cに保つことで水分を凝集させ、トラップ管内での氷結を防いだ。この装置の模式図を Fig. 7-7 に示す。高沸点物質もコンデンサーで凝集してしまうことが考えられるが、ポーラス型吸着剤は

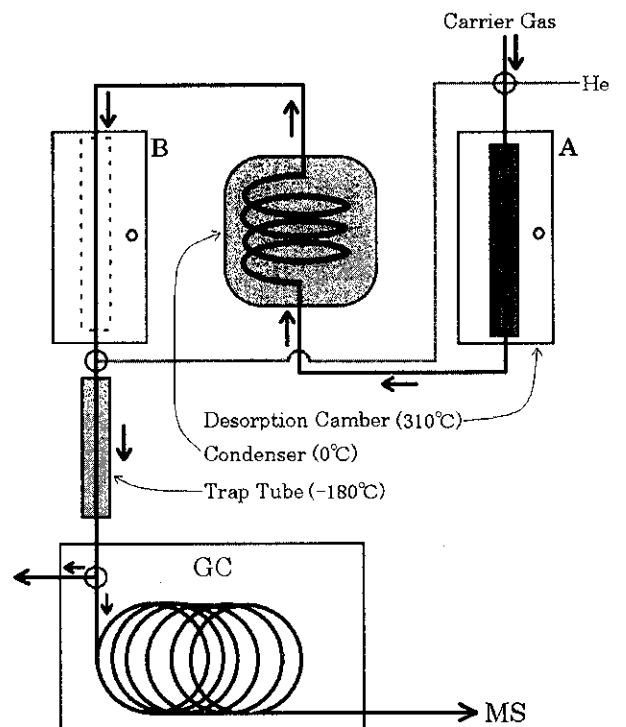


Fig. 7-7. Flow pathways of the thermal desorption system with the condenser. (desorption mode)

低沸点物質の測定を目的としているのでこの影響はない。また、TCTの脱離モード以外のモードでは、コンデンサー内部をHeガスが50 ml/minの流速で通気洗浄する構造になっているので、次の分析に影響を及ぼすことはない。グラファイトカーボンブラック系で非ポーラス型吸着剤のCarbotrap Bは低沸点の物質に対する吸着力は弱い、疎水性が強いので水分を捕捉することはない。従って、コンデンサーを通さずにトラップ管に直接導入してもトラップ管が氷結することはない。Carbotrap Bは比較的沸点の高い物質の測定を目的としているので、これらの物質がコンデンサー内で損失することを防ぐためにも加熱炉Bを用いることが必要である。

吸着剤の検討

Carboxen 1000, Carbosieve G, Carbosieve SIII, ヤシ殻活性炭そして Carbotrap B を充填したサンプラーを実験室内の空気に24時間暴露し、本法に従って加熱脱離分析を行った。同時にサンプルチューブとサンプリングポンプを使用した active sampling⁴²⁾でも測定を行い、先の吸着剤を充填した passive sampler との比較を行った。また、吸着剤からの脱離が完全であるかを確認するために、一回加熱脱離を行った後、再度加熱し残留物を測定した。

実験室内の空気に暴露したため数多くの種類の化学物質が測定されたが、クロマトグラムのパターンは大きく三つに分けられる。即ち、ポーラス型吸着剤である Carboxen 1000, Carbosieve SIII, Carbosieve G は CFC12 等の低沸点物質から VOCs 全般を吸着したが、toluene, xylene 等の比較的沸点の高い物質のピークが低く、2回目の脱離で高沸点の物質の残留が確認された。同じポーラス型吸着剤であるヤシ殻活性炭では検出されたピークが少なく、benzene, toluene, xylene 以外の物質はピークの高さが低い。また、2回目の脱離でも多くの物質の残留が確認された。Carboxen 1000 と Carbosieve SIII のクロマトグラムは類似しているが、CFC12 に対する破過量はそれぞれ 7.96×10^4 ml/g, 1.86×10^4 ml/g を示し⁴³⁾ Carboxen 1000 の方が大きく、低沸点物質の捕集に適している。非ポーラス型吸着剤である Carbotrap B は低沸点物質のピークは低いが、高沸点物質のピークは大きく、2回目の脱離において残留が認められず、一回の加熱でほぼ完全に脱離した。また、Carboxen 1000 と Carbotrap B のクロマトグラムを重ね合わせてみると active sampler のクロマトグラムとよく一致している。

これらのことから、吸着剤として Carboxene 1000 と Carbotrap B を用いれば、active sampler と同等の測定結果が得られることが明らかになった。

Carboxen 1000 と Carbotrap B

低沸点物質の吸着・脱離に適している Carboxen 1000 と高沸点の物質に適している Carbotrap B を充填したサ

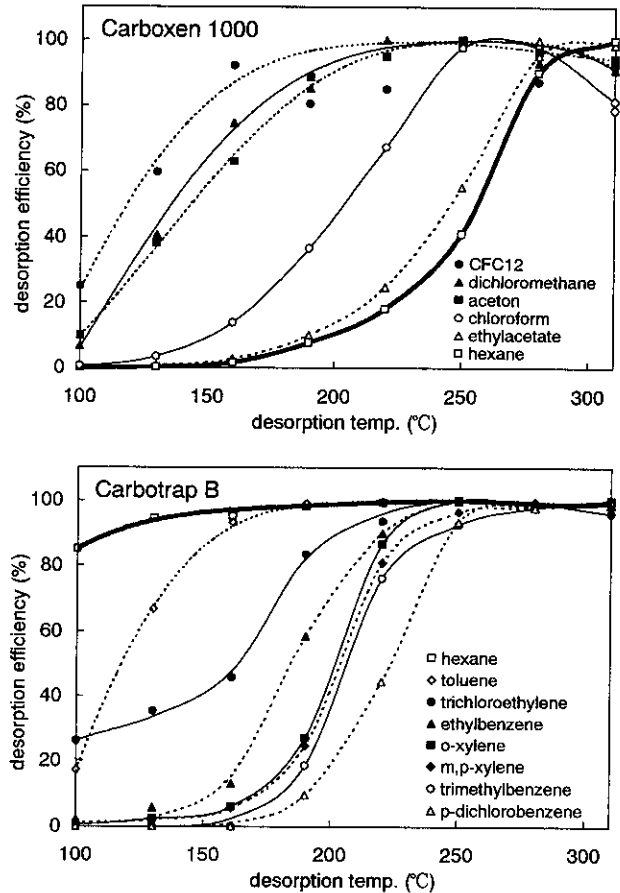


Fig. 7-8. Dependence of desorption efficiency on the desorption temperature.

ンプラーを実験室内で暴露を行った後、様々な加熱温度で脱離を行い脱離率の変化を測定した(Fig. 7-8)。

Carboxen 1000 では、CFC12 や dichloromethane など比較的沸点の低い物質が 200 °C 前後から、chloroform は 250 °C 前後から、hexane は 280 °C 前後から 80 % 以上脱離した。しかし、benzene, toluene は 300 °C を超えても上昇傾向にあり完全に脱離できない。Carbotrap B では、これらの物質は 150 °C 前後で 90 % 以上脱離し、Carboxen 1000 では検出されなかった ethylbenzene, xylene, trimethylbenzene, p-dichlorobenzene 等の高沸点物質も 250 °C 程で 90 % 以上脱離できた。

この結果から Carboxen 1000 と Carbotrap B を用いれば実験室内で検出された CFC12(b.p.=29.8 °C) から 1,4-dichlorobenzene (b.p.=174 °C) までの物質が測定できることが明らかになった。

Sampling Rate の算出

W: mole, 暴露時間を t: min とすると次の関係が成り立つ。

$$C = \alpha (W t^{-1}) \quad \alpha: \text{比例定数 (ppb min mole}^{-1}\text{)}$$

比例定数 α をあらかじめ求めておけば、捕集量と捕集時間を測定することにより、大気濃度を計算することができる。そこで、以下の実験を行った。

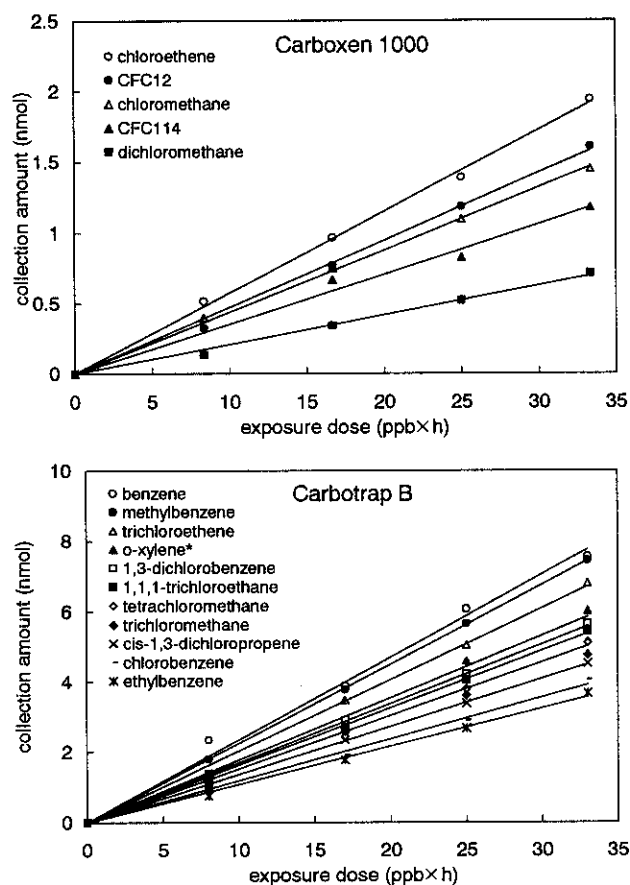


Fig. 7-9. The relation between the exposure-dose and VOC collection amount on Carboxen 1000 and Carbotrap B.

標準ガス (US EPA method TO-14³)用 39 種混合) を Mass Flow Controller を用いて任意の濃度に希釈し 20 ml/min の流速で暴露実験用のチャンパーに導入する。このチャンパーにサンプラーを時間を変えて暴露し、捕捉された成分の量を測定した。Fig. 7-9 に代表的な物質の暴露量 (暴露濃度 × 暴露時間) と捕集量の関係を示した。他のほとんどの物質についても直線が得られ、Carboxen 1000 に捕集・脱離された物質は、保持時間の順に CFC12 から chloroethane まで、Carbotrap B に捕集・脱離された物質は CFC113 から 1,2-dichlorobenzene までの物質について直線が得られた。しかし、method TO-14 の 39 物質の中で 1,2-dichlorobenzene (bp=180.5°C) より沸点が高い 1,2,4-trichlorobenzene (bp=213°C) と hexachloro-1,3-butadiene (bp=215°C) の 2 物質については直線関係が得られなかった。これらの物質は沸点が高すぎるため、今回行った脱離条件では完全に脱離されなかったと推測される。これらの物質を測定するには、加熱温度を更に高くするか、Carbotrap C などのより高沸点物質に適した吸着剤を検討する必要がある。

Fig. 7-9 の直線の傾きが $1/\alpha$ (mole/ppb × h) であり、以

下 Sampling Rate と呼ぶこととする。暴露濃度は次式から求めることができる。

$$\text{Conc. (ppb)} = \frac{\text{mole of compound}}{\text{Sampling Rate} \times \text{exposure time (hrs)}}$$

以上の結果から Carboxen 1000 と Carbotrap B を目的に応じて使い分ければ大気中の VOCs を高感度で定性・定量することが可能であることが明らかになった。

室内汚染の測定

このサンプラーを用いて新築家屋 (未入居) の一階、二階そして屋外 (玄関前) で VOCs の測定を行った。定量に用いた TO-14 標準ガス (39 成分) の内 Table 7-7. に示す 28 成分が定量出来た。

Table 7-7.. Mean VOC concentrations (ppb) in indoor and outdoor air of a newly built house

Compound	1st floor	2nd floor	outdoor
CFC12	1.1	2.6	0.51
CFC114	0.01	0.01	0.01
chloroethene	0.01	0.01	0.00
CFC11	2.0	1.2	0.38
dichloromethane	4.7	7.4	1.8
CFC113	0.10	0.06	0.09
1,1-dichloroethane	0.00	0.00	0.00
1,1-dichloroethene	0.14	0.03	0.06
trichloromethane	0.05	0.08	0.08
1,2-dichloroethane	0.00	0.04	0.00
1,1,1-trichloroethane	0.18	0.06	0.11
benzene	1.4	1.1	0.89
tetrachloromethane	0.92	0.26	0.50
1,2-dichloropropane	0.11	0.66	0.01
trichloroethene	0.74	0.18	0.34
trans-1,3-dichloropropene	0.00	0.01	0.00
toluene	>20*	>20*	2.1
1,2-dibromoethane	0.02	0.03	0.02
tetrachloroethene	0.19	0.07	0.09
chlorobenzene	0.02	0.04	0.06
ethylbenzene	14.	14.	5.2
m,p-xylene	3.1	3.1	3.4
styrene	7.2	5.0	1.1
o-xylene	9.3	9.2	7.8
1,3,5-trimethylbenzene	3.9	4.4	3.6
1,2,4-trimethylbenzene	8.6	9.9	6.8
1,4-dichlorobenzene	13.	7.9	1.9
1,2-dichlorobenzene	0.02	0.03	0.02

*: out of range

この他 butane, pentane, cyclohexane, naphthalene 等の炭化水素類, Limonene, α -pinene 等のテルペン類, ethylacetate, butylacetate, acetone, butanol 等の含酸素化合物類が検出された。

この家屋は“環境を考えた素材”を多く使用しているため、新築家屋の割には VOCs 濃度が低く、また新築家屋特有の臭気も少なかった。屋外に比べて特に濃度が高かった物質は dichloromethane, toluene, styrene, ethylbenzene, 1,4-dichlorobenzene であり、特に toluene の濃度は高く検量線の範囲を超えてしまった。家具や生活用

品が搬入されていないことから、これらの物質が主に建材から発生しやすいことが確認された。

まとめ

分子拡散型サンプラーで VOCs を定性・定量する方法として従来の溶媒抽出法ではなく、全量注入が可能な加熱脱離法を試み、それに適したサンプラーを試作した。その結果、吸着剤としては Carboxen 1000, Carbotrap B が適し、常温で捕集し 310°C に加熱することにより低沸点の CFC12 から高沸点の 1,2-dichlorobenzene までの物質が測定できた。また、多孔質テフロンチューブを拡散フィルターとして用いることで拡散面積を変化させ、捕集速度をコントロールすることが可能になった。

本研究で試作した加熱脱離用の分子拡散型サンプラーの特徴は (a)高感度なので微量成分が定性・定量できる、(b)抽出溶媒との干渉がない、(c)CS₂ や toluene などの有害な物質を使用しない、(d)サンプラーを繰り返し使用することができる、(e)サンプラーをそのままポンプ捕集に応用できることである。欠点としては (a)オートサンプラーが利用できないので分析に手間がかかる、(b)一回の分析しかできないので、分析に失敗したときやり直しができないことが挙げられる。これらの特徴を生かせば、室内汚染の実態や個人暴露量を検討する手段として非常に有効な方法である。

最近、新しい化学物質を用いた建築材料や生活用品が居住環境の中に進出し、生活が非常に便利になった。反面、種々の問題が浮上し、室内空気汚染は世界的な関心になりつつある。汚染物質としては、今回対象とした VOCs の他にもアルデヒド類、多環芳香族など多種にわたっている。今後、これらの物質の健康影響を検討する上にも、個人暴露を含めた測定が必要である。

7-3-5 拡散サンプラー-DSD-DNPH

我々は、拡散浸透媒体(拡散フィルター)として porous polytetrafluoroethylene tube (PPTFE-tube)^{24,49} 反応吸収剤として 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)を用いる新しい形態の diffusive sampler を開発してきた⁴⁵。このサンプラーは従来のものに比べ sampling rate が速い、操作が簡単、指向性が無いなどの多くの利点を持つが、PPTFE-tube に柔軟性があり、変形しやすいことから、拡散面積を一定に保つことが困難であった。

本研究では拡散浸透媒体部分に porous sintered polyethylene (PSP) tube を、反応吸収剤として DNPH を用いた拡散サンプラー-DSD-DNPH を試作し、数々の検討を行った。また、carbonyl 化合物分析時における HPLC カラム、分析条件についても検討を行った。

DSD-DNPH の構造

DSD-DNPH は拡散浸透媒体である PSP-tube、分析時に

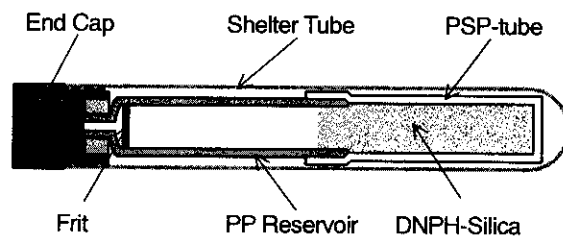


Fig. 7-10. Schematic drawing of the DSD-DNPH

抽出容器になる PP-Reservoir、反応吸収剤である DNPH 含浸シリカゲルから構成される(Fig. 7-10)。大きさは直径 1.2 cm、全長 9 cm であり、PSP-tube の吸収剤が接触する有効面積は 3.93 cm²、厚さは 1 mm である。DNPH 含浸シリカゲルを PSP-tube ←→ Reservoir 間で移動させることにより、暴露 ↔ 抽出操作を行う。

DSD-DNPH の捕集原理

微量成分が x 方向に拡散する場合のフラックスは Fick の第一則により次式で表わされる⁴⁴。

$$N = -D (dc/dl) \quad (1)$$

ここで、N は気体のフラックス(mol/cm²/sec)、D は気体の拡散係数(cm²/sec)、dc/dl は DSD-DNPH のガス浸透媒体 PSP-tube 内部の濃度勾配である。DNPH 含浸 silica の反応吸収力が十分に強ければ、気液境膜における気体濃度は 0 になる。従って、濃度勾配(dc/dl)は(C/L)で置き換えることができる。ここで、C (ppb)は DSD-DNPH 外側の濃度(大気中濃度)、L (cm)は気体の濃度勾配が成立する PSP-tube の厚さである。(1)式は(2)式で置き換えることができる。

$$N = -D (C/L) \quad (2)$$

sampling rate, W/t (mol/sec)は N に拡散面積 A(cm²)を乗じることで求めることができる。

$$W/t = NA = DA (C/L) \quad (3)$$

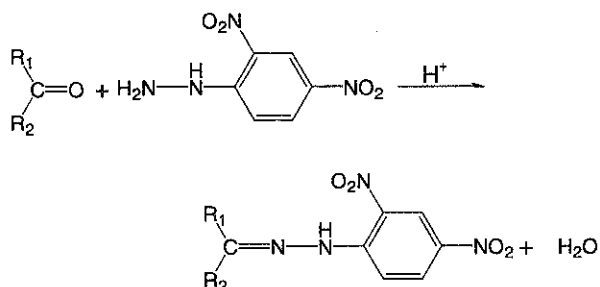
ここで、W は吸収した carbonyl 化合物の量(mol)、t は捕集期間(sec)である。従って、carbonyl 化合物の大気濃度(ppb)は次式で計算することができる。

$$C = (L/(-DA)) W/t = a W/t \quad (4)$$

ここで、C は carbonyl 化合物の空气中濃度(ppb)、a は比例定数(ppb sec/mol)であり、a の逆数 1/a が uptake rate である。uptake rate, αをあらかじめ求めておけば、W を測定

することにより carbonyl 化合物の大気中濃度 C を計算することが出来る。

DSD-DNPH では、大気中の carbonyl 化合物が分子拡散により拡散フィルターを浸透媒体として通過し、吸収剤の 2,4-DNPH と反応することにより、安定した 2,4-dinitrophenylhydrazone 誘導体を生成する。



この誘導体の濃度を HPLC で測定し、(4)式により大気濃度を算出する。

拡散フィルター

DSD-DNPH の大きな特徴は、拡散フィルターとして PSP-tube を用いたことである。Fig. 7-11 に PSP-tube、そして Fig. 7-12 に PTFE-tube の電子顕微鏡写真を示す。PTFE-tube は延伸して作られている為、通気部の形状が

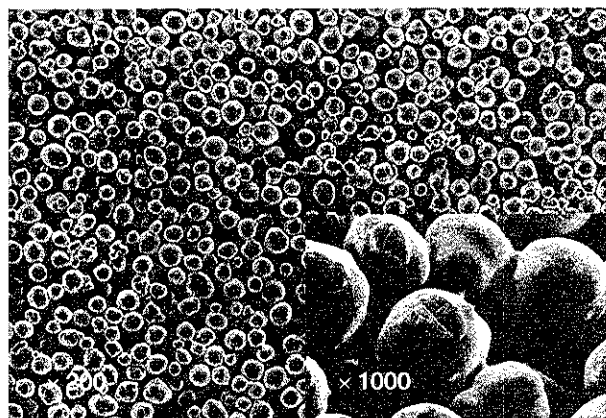


Fig. 7-11. A scanning electron microscope photograph of a porous sintered polyethylene tube.

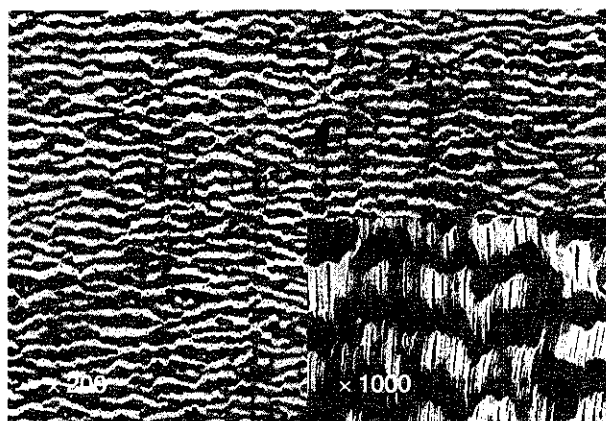


Fig. 7-12. A scanning electron microscope photograph of a porous extended polytetrafluoroethylene tube.

線状であり、柔軟性・弾力性に富んでいる。この通気部と交差して太い帯状の部分があるが、これは延伸されなかった部分である。この PTFE-tube の隙間の幅は約 0.2 μm であり、空孔率は 48% である⁴⁵⁾。一方 PSP-tube は球状の polyethylene を焼結して作られている為、硬く変形しにくい。空間は約 10 μm、空孔率は 80% である。PSP-tube は PTFE-tube に比べ空孔率が大きく PSP-tube は PTFE-tube に比べ空孔率が大きく、uptake rate を大きく出来ることが予想される。

測定方法

捕集: 捕集開始時に、DSD-DNPH を保存袋より取り出し、シエルターを外した後、拡散フィルター部を下にして固定する。一定時間暴露した後、捕集終了と同時にシエルターを取り付け、アルミ製保存袋に保管する。

分析: DSD-DNPH をアルミ製保存袋から取り出し、4~5 回振った後、拡散フィルター側を上にしてシエルターを取り外す。DSD-DNPH のキャップ側を実験台等でタッピングした後、拡散フィルターを取り外し、acetonitrile を満たした 10 ml の注射筒を取り付ける。2~5 ml/min の流速で溶出し、5 ml に定容する。溶出液の 20 μl を分取し、Table 7-8 の条件で HPLC に導入した。

Table 7-8. Operating conditions in HPLC analysis

Instrument	Jasco TRI ROTAR-VI
Column	Discovery RP-AmideC16, 4.6mm × 250 mm, 5μm
Oven Temp.	40°C
Mobile Phase	a: Water/Acetonitrile 60/40 v/v b: Water/Acetonitrile 40/60 v/v
Gradient	100% A for 8min then a liner gradient from 100% A to 100% B in 22min
Flow Rate	1.5 ml/min
Injection Volume	20 μl
Detection	Absorbance at 360nm

HPLC 分析: 2,4-dinitrophenylhydrazone 誘導体の HPLC 分析結果を Fig. 7-13 に示す。A は Table 7-8 の分析条件、B は分析カラム: Discovery C18 (C18, Supelco Inc, Bellefonte, PA), 4.6 mm × 250 mm, 移動相: a water/acetonitrile/tetrahydrofuran, b water/acetonitrile, グラジエント: 100% a for 1 min, then a liner gradient from 100% a to 100% b in 10 min の分析条件⁴⁵⁾で得られた標準物質(TO-11 / IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix, Supelco Inc, Bellefonte, PA)のクロマトグラムであり、C, D はそれぞれ Discovery RP-AmideC16 (AmideC16, Supelco Inc, Bellefonte, PA), C18 のカラムを使用し、移動相: acetonitrile/water, 55/45, カラム温度: room temp., Isocratic の条件で得られたクロマトグラムである。

AmideC16 は C18 よりピークがシャープであり、全体

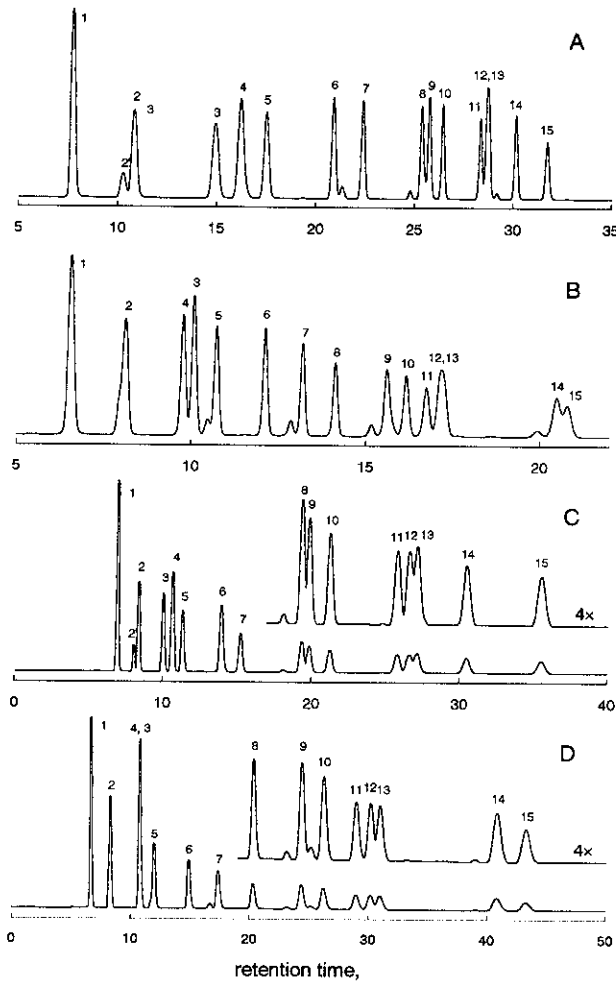


Fig. 7-13. Gradient separation of aldehyde and ketone derivatives on the EPA Method TO-11 / IP-6A list by RP-Amide C16 (A) and by C18 (B). Isocratic Separation by RP-Amide C16 (C) and C18 (D).

1. formaldehyde-DNPH, 2. acetaldehyde-DNPH, 3. acetone-DNPH,
4. acrolein-DNPH, 5. propionaldehyde-DNPH, 6. crotonaldehyde-DNPH,
7. n-butyraldehyde-DNPH, 8. benzaldehyde-DNPH, 9. i-valeraldehyde-DNPH,
10. valeraldehyde-DNPH, 11. p-tolualdehyde-DNPH, 12. m-tolualdehyde-DNPH,
13. o-tolualdehyde-DNPH, 14. hexaldehyde-DNPH, 2,5-dimethylbenzaldehyde-DNPH

的に分離能も優れている。特に、C18 では acetone 誘導体と acrolein 誘導体の分離が不十分であるため、acetone を acrolein と間違える恐れがあるが、AmideC16 では完全に分離した。また、acetone 誘導体と acrolein 誘導体の溶出順序が逆転していることも注目される。

AmideC16において acetaldehyde 誘導体ピークの直前に小さなピークが現れている。このピークは acetaldehyde 誘導体単体の標準溶液を分析したときにも現れた(data not shown)。LC/MS (Finnigan AQA, ThermoQuest Co, San Jose, CA, USA)でこのピークを測定したところ、acetaldehyde 2,4-dinitrophenyl hydrazone と同様の mass spectrum であったことから、2,4-dinitrophenylhydrazone 誘導体の異性体が推測される。この異性体としては、置換

基の位置による位置異性体、窒素原子と炭素原子の二重結合に生じる幾何異性体が考えられるが、反応前の 2,4-DNPH に位置異性体が存在しないことなどから Fig. 7-14 の幾何異性体が考えられる。

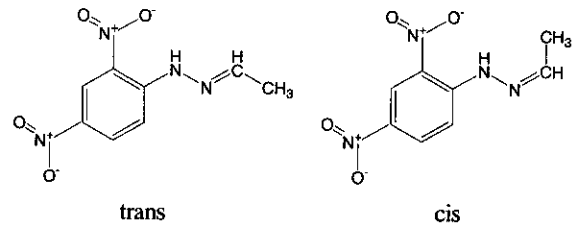


Fig. 7-14. Geometrical isomerism of acetaldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone.

即ち、DSD-DNPH の 2,4-DNPH が大気中の carbonyl 化合物と反応し、一定の割合で trans (E), cis (Z) を生成する。従って R₁ と R₂ が同一の carbonyl 化合物誘導体(formaldehyde, acetone)は幾何異性体が存在せず、ピークも一つだけ現れる(Fig. 7-13)。

Discovery RP-AmideC16 は高純度 silica をベースにした alkylamide 型逆相カラムである。この amide 基により、C18 とは異なる選択性を示すことが考えられる。C18 の保持は主として alkyl 基による疎水性分配で保持するが、alkylamide 結合相は、alkyl 基との疎水性分配および amide 基と 2,4-dinitrophenylhydrazone 誘導体の極性基との相互作用の 2 種類の保持機構が働く。そのため分離に優れ、シャープなクロマトグラムが得られたことが考えられる。移動相に不快な悪臭を放し、人体に有害な tetrahydrofuran を用いず、isocratic でも十分な分離能が得られることも大きな利点である。

active sampling との比較

DSD-DNPH の正確性を確認するためには、大気捕集量が正確に求められる方法(active sampling)を同時に行い、比較する必要がある。環境大気中の carbonyl 化合物を active sampling する方法として、EPA method TO-11 が広く使用されている。そこで、active sampling (EPA method TO-11)と diffusive sampling (DSD -DNPH)を用いて、屋内・屋外で同時測定を行った。なお、active sampling は、より正確な捕集量を求める為に、Mass Flow Controller (model SEC-400 MARK 3; STEC Inc.)を用い 100 ml/min の流速を維持し、湿式ガスメーター(WS D-1A; Shinagawa Co.)で積算量を正確に求めた。測定時間は全て 24 時間である。

Fig. 7-15 に formaldehyde と acetaldehyde における active sampling と DSD-DNPH の比較を示す。実験期間中の 8 月、9 月は高温多湿時であるために ozone scrubber (KI)⁴⁶⁾ を取り付けると、scrubber が湿潤し KI が DNPH cartridge

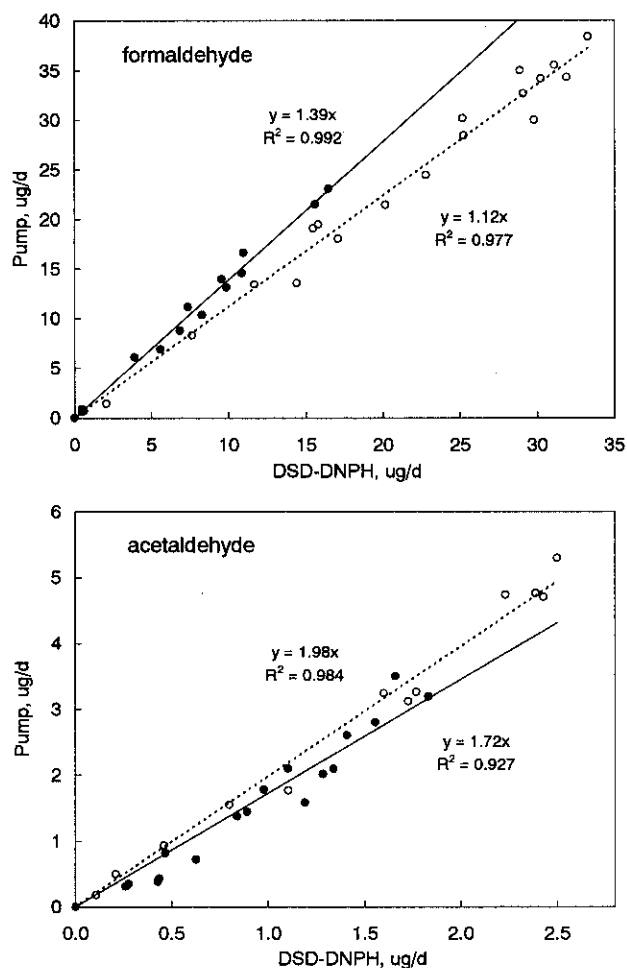


Fig. 7-15. Relationship between DSD-DNPH method and active sampling method. A data point of open circle indicates measurement without ozone scrubber and under the circumstance of high temperature and high humidity.

に移行する。そこで、8月、9月は ozone scrubber を取り外して測定を行った。

active sampling で ozone scrubber を付けた時と、付けない時とで有意差が認められたが、それぞれの条件で DSD-DNPH と active sampling は非常によい相関関係にある。Fig. 7-15 の傾きの逆数が sampling rate であり、formaldehyde の場合それぞれ 71.9 ml/min, 87.7 ml/min になる。この差の要因としては、ozone の影響と気温が考えられる。active sampling において、大気中の ozone は DNPH-cartridge の DNPH 及び 2,4-dinitrophenylhydrazone 誘導体を分解する^{47,48)}為、屋外大気のように ozone 濃度が高い試料を捕集する時は ozone scrubber を DNPH-cartridge の前段に取り付ける必要がある。通常屋内空間の ozone 濃度は非常に低く、影響は少ないと思われるが、僅かに分解していることも推測される。しかし、Fig. 7-15 の結果から DSD-DNPH は active sampling ほど

ozone の影響を受け難いことが推測される。

DSD-DNPH の温度依存性についての検討は行っていないが、ガスの速度論⁴⁹⁾から拡散サンプラーの捕集量 W (mol)は絶対温度 T (°C)の関数で表わすことができる⁵⁰⁾。

$$W = f(T^{1/2}) \quad 5)$$

したがって、20°Cを基準にすると 10°Cと 30°Cでは捕集量で 30 °Cの方が 3.4 %高くなるはずである。

uptake rate の算出

diffusive sampler の sampling rate は拡散面積、拡散長および拡散係数から計算することが出来る。PSP-tube 内の DNPH-silica が接触する部分を拡散面積 A_o、PSP-tube の厚さを拡散長 L_o とすると、(3)式および formaldehyde の拡散係数(0.165 cm²/sec)から sampling rate は 388ml/min になる。また、formaldehyde の sampling rate は Fig. 7-15 の直線の傾きから実験的に求めることもできる。すなわち Fig. 7-15 で DSD-DNPH は active sampling (100 ml/min)と比較しているの、直線の傾きの逆数が DSD-DNPH の sampling rate に相当し 71.9 ml/min になる。計算値と実験値は大きく異なるが、これは A_o と L_o が実際の拡散面積、拡散長を表していないからである。拡散面積は PSP-tube の DNPH-silica が接触する部分の空間部分であり、拡散長は PSP-tube の入り組んだ内部を通過する距離である。したがって、これらの正確な値を求めることは非常に困難であり、実験値から sampling rate を求めるのが最良の方法である。

Graham の法則により気体の拡散速度は分子量の平方根に反比例するので、実験で求めた formaldehyde の sampling rate を基に他の aldehydes, ketones の sampling rate

Table 7-9. Sampling rate and uptake rate of aldehydes and ketones listed by TO-14/IP-6A

compound	M ^{1/2}	sampling rate ml/min	uptake rate μg/(ppb h)
formaldehyde	5.48	71.9	0.00530
acetaldehyde	6.64	59.4	0.00642
acetone	7.62	51.7	0.00737
acrolein	7.49	52.6	0.00724
propionaldehyde	7.62	51.7	0.00737
crotonaldehyde	8.37	47.1	0.00810
n-butyraldehyde	8.49	46.4	0.00822
benzaldehyde	10.30	38.2	0.00997
i-valeraldehyde	9.28	42.5	0.00898
valeraldehyde	9.28	42.5	0.00898
p-tolualdehyde	10.96	35.9	0.0106
m-tolualdehyde	10.96	35.9	0.0106
o-tolualdehyde	10.96	35.9	0.0106
hexaldehyde	10.01	39.4	0.00968
2,5-dimethyltolualdehyde	11.58	34.0	0.0112

を計算することができる。TO-11/IP-6A に挙げられている aldehydes, ketones の sampling rate およびこの数値と(4)式から uptake rate の計算値を Table 7-9 に示した。

したがって、DSD-DNPH で捕集した aldehydes, ketones の大気濃度は次式により計算することができる。

$$C=w/(\alpha T) \quad 6)$$

ここで、C: 大気濃度(ppb), w: 捕集量(μg), α: uptake rate (μg/(ppb h)), T: 暴露時間(h)である。

捕集能力と捕集期間

DSD-DNPH の DNPH 含有量は 0.8 mg (4.04 μmole) である。DNPH と carbonyl 化合物は等 mole で反応するので、DNPH が全て formaldehyde と反応したと仮定すると、0.121mg の formaldehyde を捕集することが可能である。更に DSD-DNPH の sampling rate (formaldehyde) は 71.9

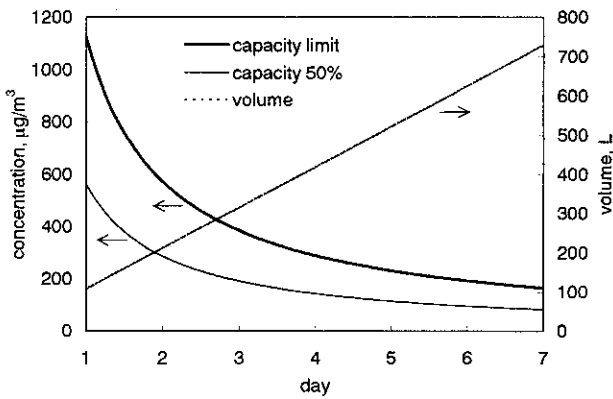


Fig. 7-16. The reactive capacity and the sampling volume of DSD-DNPH to formaldehyde.

ml/min なので、捕集期間と formaldehyde 捕集可能濃度の関係は Fig. 7-16 で示すことができる。即ち、24 時間捕集では最大 1170 μg/m³, 7 日間捕集では 167 μg/m³ までの formaldehyde を捕集可能である。

屋内、屋外で DSD-DNPH を 7 個それぞれ同時に暴露し、24 時間毎にサンプラーを回収した。比較のため、暴露期間中は active sampling を 24 時間間隔で毎日連続して行った。なお、active sampling は ozone scrubber を取り付け、100 ml/min の流速で行った。Fig. 7-17 に DSD-DNPH に捕集された formaldehyde の積算量変化を active sampling による経日変化とともに表した。図中で active sampling との比較を明確にする為、DSD-DNPH の sampling rate を 100 ml/min で換算した積算捕集量を DSD-X で、active sampling の積算捕集量(計算値)を Pump-T で示した。

屋内測定では、DSD-DNPH と active sampling による累積濃度がほぼ一致した。しかし、屋外測定では、DSD-DNPH

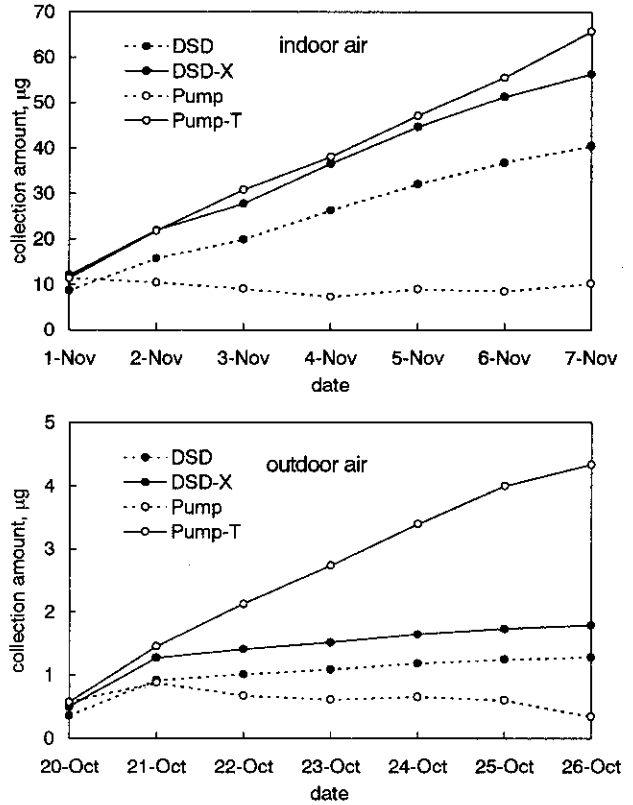


Fig. 7-17. Long-term monitoring of formaldehyde by a DSD-DNPH method. Exposure duration of DSD-DNPH was ranged from 24 hours to 7 days. Sampling duration of active sampling was all 24 hours.

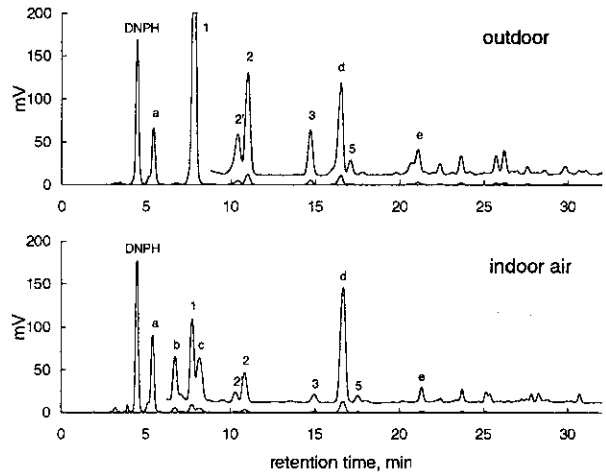


Fig. 7-18. Comparative carbonyl profiles of indoor air (upper chromatogram) and outdoor air (lower chromatogram). Exposure duration is 7 days.

1. formaldehyde-DNPH, 2. acetaldehyde-DNPH, 3. acetone-DNPH, 5. propionaldehyde-DNPH. a-e: unknown compounds

による積算捕集量が、3日目から active sampling より減少し始め、7日後の捕集量は active sampling の 41% の値になった。屋内測定では DSD-DNPH の 6 日、7 日後の

formaldehyde 捕集量 (DSD-X) はそれぞれ 51, 56 μg であり, active sampling による計算値の 92%, 86% である。また, 7 日後における DSD-DNPH に捕集された 15 成分 (TO-11) の合計量は 1.5 μmole であった。DSD-DNPH の DNPH のコーティング量は 4.04 μmole であるから, 37% の DNPH を消費していることになるが, 実際には 15 成分以外の未知物質 (Fig. 7-18) や NO_2 も捕集されているので, この数値より大きいと思われる。

屋外・屋内における 7 日間連続捕集のクロマトグラムを Fig. 7-18 に示した。2 つのクロマトグラムを比較すると, 屋外測定の方が多くの不明ピークを観測されている。特に b と c は屋外測定固有のピークである。また, 屋内の方が aldehydes, ketones 濃度が高いにもかかわらず, DNPH のピークは同程度の強度を示した。屋外大気は ozone 濃度が屋内に比べ非常に高いので, 影響を強く受けるはずである。したがって, b と c のピークは DNPH や 2,4-dinitro-phenylhydrazine 誘導体と ozone が反応して生成した物質が推測される。

DSD-DNPH の精度と定量限界

屋内 (集合住宅, 築 10 年) の空気に DSD-DNPH を 10 個同時に暴露し, 捕集された成分を分析し, 測定された代表的な成分について標準偏差, 変動係数を求めた (Table 7-10)。暴露時間は 24 時間である。

Table 7-10. Precision of DSD-DNPH for major aldehydes and ketones collected in indoor air. The sampling duration was 24 h. (n=10)

component	mean, $\mu\text{g/d}$	S.D., $\mu\text{g/d}$	C.V., %
formaldehyde	5.86	0.183	3.1
acetaldehyde	1.31	0.0308	2.3
acetone	1.66	0.0387	2.3
propionaldehyde	0.168	0.0056	3.3
n-butyraldehyde	0.101	0.0037	3.6
benzaldehyde	0.181	0.0060	3.2
hexaldehyde	0.105	0.0055	5.2

Table 7-11. LOD and LOQ of DSD-DNPH for major aldehydes and ketone. (μg , n=10)

component	mean	S.D.	LOD	LOQ
formaldehyde	0.062	0.0091	0.027	0.090
acetaldehyde	0.055	0.014	0.043	0.14
acetone	0.21	0.060	0.18	0.60

いずれの物質においてもバラツキが小さかった。特に, 比較的濃度の高い formaldehyde, acetaldehyde, acetone については, C.V. 値が 2.3~3.1% と非常に小さく, 良好な再現性が認められた。

DSD-DNPH の空試験を 10 個同時に行い, 測定値 (μg) が

ら求めた標準偏差の 3 倍を LOD (Limit of Detection), 10 倍を LOQ (Limit of Quantitation) で表し Table 7-11 に示した。formaldehyde と acetaldehyde の uptake rate から 24 時間暴露における LOD を求めると, それぞれ 0.26, 0.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.21, 0.33 ppb) になり, sub-ppb レベルの測定が可能であることが明らかになった。

まとめ

DSD-DNPH の構造上の大きな特徴は, DNPH 含浸 silica を反応吸収剤とし, 容器の姿勢変化によって吸収剤と被吸収物質との接触制御を行う機構を備えていることである。このため, 拡散速度が制御でき, 屋外環境・屋内環境・作業環境等の幅広い濃度に対応できるようになった。また, 抽出用のリザーバーが付属しているため, 分析時に外気に触れることなく吸収剤をリザーバーに移すことが可能になり, 分析の精度が向上した。active sampling との比較では, 高い相関関係が得られ, sampling rate も非常に速かった。屋外測定の場合, 大気中に共存する ozone の影響が懸念されるが, 2 日間までの測定は可能であった。ozone 濃度が低い屋内測定の場合は, 7 日間の測定が可能であった。

最近, 居住空間や個人暴露の測定が重要視されているが, sampling pump を用いた active sampling では電源や騒音, 装置の大きさなどの問題があり困難である。DSD-DNPH は active sampling と同程度の感度と高い精度を持つことから, 居住空間や個人暴露の測定だけではなく, 発生源の測定に利用すれば, 非常に有意義な結果が得られるであろう。

7-3-6 病院の臨床病理実験室における formaldehyde 濃度測定

formaldehyde はヒトに対して刺激を与えるばかりでなく, 喘息などのアレルギー症状や発がんを引き起こす疑いのある有害物質である。居住空間における formaldehyde は建材や施工材に含有する接着剤から放散することが報告されているが, 作業環境では formalin を使用する病院, 学校, 博物館等で高濃度の暴露が懸念される。

本研究では, 高濃度の formaldehyde が測定された病院の臨床病理実験室で, formaldehyde の室内濃度分布を詳細に測定しることにより, 発生・拡散メカニズムを解明した。さらに, その結果に基づき空調改修工事を行い, 同様の測定を行うことにより改修工事の効果を評価した。

検討を行った病理実験室の概要を Fig. 7-19 に示す。実験室の床面積は 31 m^2 (7.4 × 4.2 m) であり, 5 × 3 mesh に切り, 地上 1.5 m の高さに DSD-DNPH の拡散フィルター一部が位置するように 15 個の DSD-DNPH を吊り下げた。また, 同様に天井から 5, 60, 115, 170, 225 cm の高さに拡散フィルター一部が位置するように DSD-DNPH を設置し

た。参考として病理実験室での測定風景を Fig. 7-20 に示した。

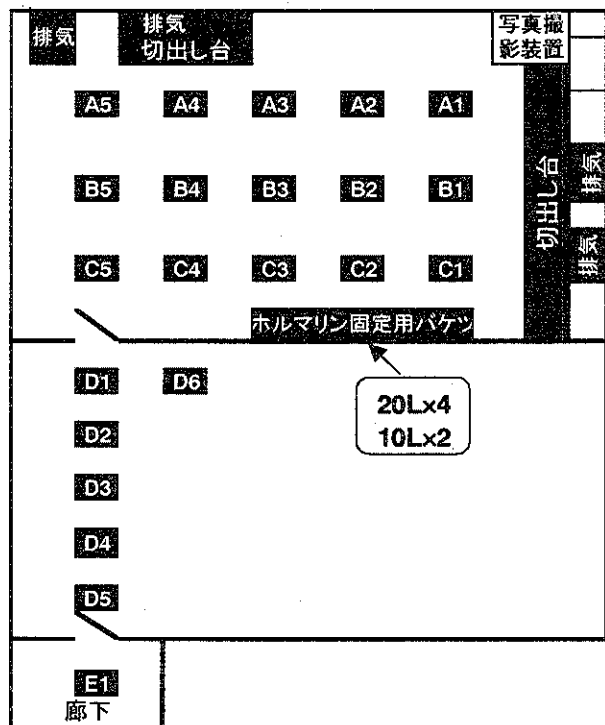


Fig. 7-19. Concentrations of formaldehyde in the clinical pathology laboratory at before and after repair works.

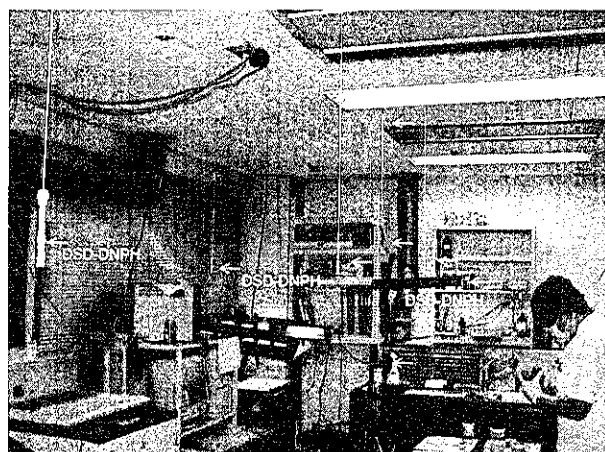
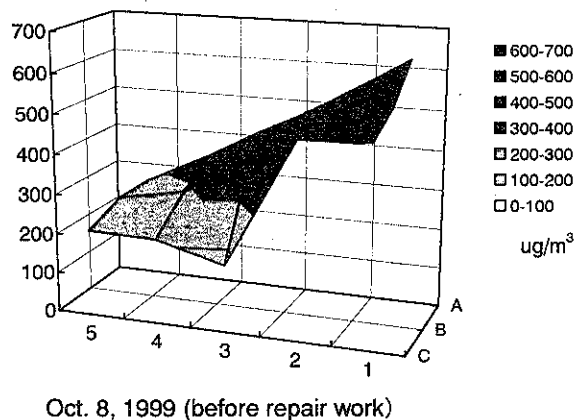


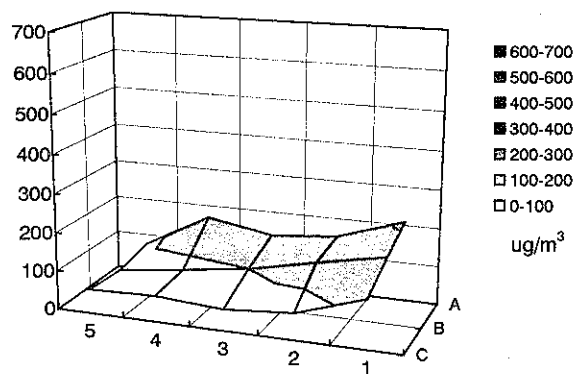
Fig. 7-20 A photograph of a scene of DSD-DNPH measurement in the clinical pathology laboratory.

空調改修工事前の濃度分布

作業日の1999年10月7日、8日および非作業日(休日)の10月10日における formaldehyde の濃度分布を測定した。7日の切出し室内は平均 $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $110 \sim 520 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲、8日は平均 $380 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $170 \sim 620 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲を示した(Fig. 7-20)。発生源である formalin 固定用バケツ、切出し台付近の濃度が高く、出入り口付近の濃度が低い。ACGIHによる許容濃度は $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、大半の箇所がこの値を上回った。隣接する実験室は切出し室に比べ、濃度が極めて低く、これは formaldehyde の



Oct. 8, 1999 (before repair work)



Dec. 2, 1999 (after repair work)

Fig. 7-21. Concentrations of formaldehyde in the clinical pathology laboratory at before and after repair works.

発生源が無く、切出し室の排気量が多いためだと推測される。非作業日(10日)の formaldehyde 濃度は、切出し室内の濃度が平均 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $54 \sim 230 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲を示した。作業は一切行っていないにもかかわらず、隣接する実験室より高く、濃度分布が作業日と類似した。formalin 固定用バケツから formaldehyde が放散している事が考えられる。

以上の結果から、formalin 固定用バケツおよび切出し台から切り出し台上部にある排気口に到る formaldehyde の移流拡散が確認された。

空調改修工事後の濃度分布

作業日の1999年12月2日、3日および非作業日(休日)の5日における formaldehyde の濃度分布を測定した。

作業日の12月2日(Fig. 7-21)は、切出し室内の formaldehyde 濃度が平均 $111 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $55 \sim 210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲、3日は平均 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $74 \sim 350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲を示した。何れの測定日においても、全ての箇所 ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) の許容濃度 $370 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回った。非作業日(12月5日)の formaldehyde 濃度は、切出し室内の濃度が平均 $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $16 \sim 44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲を示し、バックグラウンドレベルまで低減化したことが確認された。

個人暴露濃度

個人暴露濃度は作業の種類・内容によって大きく異なった。即ち、"リンパ節詰"のように formalin 溶液を間近で使用する作業は特に暴露量が高く、空調改修工事後であっても 1700, 3600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の暴露濃度が測定された。ただし、この暴露（作業）時間は 30 分程度である。他の作業では概ね 200~700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の暴露濃度であった。

作業者の暴露濃度は室内空間濃度を低減化させても改善されず、作業方法や作業台付近の換気を改善する必要があると思われる。

7-3-7 aldehydes, ketone 発生箇所の推定と特定

DSD-DNPH による新築集合住宅で formaldehyde, acetone が屋内のどの箇所から放射しているのかを調べるために、拡散サンプラー DSD-DNPH を収納庫、タンスの中、天井裏など色々なところに置き、aldehydes および ketones の濃度を測定した。結果を Table 7-12 に示す。formaldehyde の濃度は台所の収納棚(max 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の中が際立って高く、その他、食器棚(560 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、和室の天袋(410 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、洗面台(470 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)が比較的高濃度を示した。いずれも居住空間の濃度(リビング 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)より濃度が高く、室内への拡散が示唆される。また、台所の収納棚の一部は hexaldehyde (900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、benzaldehyde (250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、valeraldehyde (48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、も高濃度であった。acetone, acetaldehyde はともに和室の天袋で高い値を示したが、それ以外は居住空間濃度と同程度の濃度であった。台所の収納棚はこの集合住宅の備品で入居前の測定の際にも存在していたこと、formaldehyde は入居前から高濃度を示していたことなども考えると、発生源は台所収納棚の可能性が非常に高い

7-3-8 放散速度の測定

材料からの化学物質放散量の測定には、材料を粉碎してその成分を測定する素材測定法(パーティトラップ法)、JAS で採用されているデシケーター法、小型・大型チャンバー法等が挙げられる。素材測定法では、空気中への発生量が直接測定できないこと、デシケーター法では長時間経過後の定常性などの点で疑問があることから、チャンバー法が注目されている⁵¹⁾。FLECは材料表面上に置くと材料自身がチャンバーの底のようになり、現場に持ち出して測定することが可能である。セルは直径 15 cm の円形で、試料最大表面積 177 cm^2 、最大容積 35 ml、最大部材負荷率(セル容積に対す

る試験材料面積) 506 m^2/m^3 、換気回数 686 回/h(流速 0.4 l/min)である⁴⁾。放散速度は以下の式で求めた。

$$EF = ((C - C_0) Q) A^{-1} = ((C - C_0) N) L^{-1}$$

ここで、EF: 放散速度 ($\text{mg}/\text{m}^2 \text{ h}$)、C: 気中濃度(mg/m^3)、Q: 換気量(m^3/h)、L: 部材負荷率(m^2/m^3)、 C_0 : 外気濃度(mg/m^3)、A: 建材表面積(m^2)、 $N=Q/V$ (V: 室容積(m^3))、 $L=A/V$ である。
収納棚の測定

aldehydes の濃度が最も高かった収納棚 No.2 の各所で測定された代表的な物質の放散速度を Table 7-13 に示した。なお、測定は全て材料の中央部分で行った。この収納棚の材料は表の扉部分と内側の部分で明らかに異なっている。即ち、表の扉は空洞の無い一枚の合板に厚く硬い塗装が施してあるのに対し、内側部分の材料は棚板も含め内部が空洞の合板に薄く柔らかい塗装が施してある。

formaldehyde の放散速度は 23-43 $\mu\text{g} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、それほど速くなかった。また、測定箇所による差も認められなかった。formaldehyde は収納棚内部の塗装面ではなく、棚板を支えるために空けてあるビス穴や材料の切れ目等の箇所から放射していることが考えられる。benzaldehyde と styrene は内部の材料からの放散速度が平均値でそれぞれ 200, 470 $\mu\text{g} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり非常に速い。また、扉部分からの放散速度がそれぞれ、6.0, 24 $\mu\text{g} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり内部の材料との差が大きいことから、内側部分の材料(表面)からの放射は明らかである。こ

Table 7-12. Concentrations of aldehydes and ketone at various places ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).
FA: formaldehyde, AA: acetaldehyde, AN: acetone, PA: propionaldehyde, CA: crotonaldehyde, BuA: butyraldehyde, CA: benzaldehyde, VA: valeraldehyde, HA: hexaldehyde.

place	FA	AA	AN	PA	CA	BuA	BeA	VA	HA
living room	160	65	110	4.8	6.3	7.4	10.0	7.2	30.0
cupboard	560	62	115	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
kitchen									
wall cabinet No.1	1000	89	200	2.5	8.9	8.0	55.	5.9	14.
wall cabinet No.2	1500	25	40	5.6	6.2	9.1	250.	48.	900.
wall cabinet No.3	1200	58	140	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
wall cabinet No.4	1400	23	92	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
wall cabinet No.5	900	56	150	0.1	0.4	0.2	1.0	0.2	0.9
wall cabinet No.6	710	71	200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
wall cabinet No.7	510	98	150	0.1	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0
wall cabinet No.8	380	80	150	0.0	0.1	0.0	3.1	0.0	0.0
Japanese-style	230	76	120	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.3
storage space	410	140	600	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
wardrobe	200	59	150	0.0	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0
bedroom	150	30	85	0.4	1.0	1.0	3.3	1.2	16.
closet	290	31	120	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Western-style									
closet	190	34	160	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
bookshelf	230	34	150	0.4	2.2	1.3	14.	1.4	13.
lavatory	120	30	110	0.0	0.3	0.1	2.5	0.4	5.4
washstand	470	54	170	0.2	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0
closet No.1	220	53	120	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
closet No.2	210	62	170	0.0	0.2	0.1	0.9	0.0	0.0
on the ceiling	220	64	180	0.0	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3