

3. 拡散サンプラーによる室内空气中化学物質調査

研究協力者 内山 茂久 国立保健医療科学院
分担研究者 稲葉 洋平 国立保健医療科学院

これまで、厚生労働省の室内空気の濃度指針値は、シックハウス対策を中心に住宅を対象として設定されてきた。一方で、特定建築物に関しては、大規模な実態調査を行っていない状況である。そこで本研究は、これまでに内山らが開発した拡散サンプラーを使用して、国内の特定建築物の揮発性有機化合物（VOC）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒドに代表されるカルボニル類の網羅的な分析を目的とした。各化学物質の捕集はポンプを使用しない、拡散サンプラーで労働時間8時間だけ捕集を行った。捕集後、サンプラーは速やかに国立保健医療科学院に郵送し、VOCはGC/MSでカルボニル類はHPLCで分析を行った。今年度の対象は、56サンプルについて捕集を行なった。全ての建築物から検出された成分はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどが検出された。最も高い濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、トルエンの397、p-ジクロロベンゼンの103、TXIBの121となった。全ての建築物から検出された成分はホルムアルデヒド、オゾンとアセトンなどが検出された。最も高い濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、ホルムアルデヒドの156、アセトアルデヒドの199、アセトンの143となった。今回、1施設だけ建築物環境衛生管理基準を超過した。ホルムアルデヒドが $156\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この施設は、ホルムアルデヒド以外にもアセトアルデヒド、アセトンが高値であり、ベンズアルデヒドなども検出されていた。拡散サンプラーによる捕集時間が8時間であっても、十分に各種化学物質の分析が可能であることが確認された次年度も継続的に特定建築物の分析を実施し、我が国における化学物質の実態を明らかにしていく計画である。

A. 研究目的

化学物質汚染は、住宅だけでなく職場、学校、公共施設などあらゆる場所で生じる。厚生労働省は、室内濃度指針値に代表されるシックハウス対策を進めてきた。

室内空気質に関する法律・基準としては、シックハウスに関連した厚生労働省室内濃度指針値（厚生労働省）や建築物物における衛生的環境の確保に関する法律（建築物衛生法）が存在する。特に、厚生労働省の「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」は、化学物質13成分について濃度指針値を定めてきた。これらの議論は、住宅の室内空気質について行われてきた。しかし、特定建築物においても室内空気質の実態調査を行い、今後、労働環境を一定の水準で保ち、健康影響が生じない環境を定める必要があると考えている。そこで本研究

は、これまでに内山らが開発した拡散サンプラーを使用して、国内の特定建築物の揮発性有機化合物（VOC）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒドに代表されるカルボニル類の網羅的な分析を目的とした。

B. 研究方法

B.1 サンプルの捕集

本研究では、特定建築物の室内空气中化学物質濃度の実態を把握し、利用者（執務者）の健康リスク評価と基準のあり方の検討を行うため、全国の特定建築物150件程度（研究期間2年間）を対象に調査を行う。本研究者が作成したアンケート（建築・設備及び室内環境に関する質問票）および現場で容易に設置できる拡散サンプラーセットを専門の調査会社に調査委託した。調査会社に登録された全国のモニターの中から

経営者、会社役員、自営業として登録されている会員を抽出し、抽出された候補者にメールで依頼をし、サンプラーの設置とアンケートなど調査内容について説明を行った。また、特定建築物かを聞いた上で、地域分布を考慮して調査協力が得られる対象を選定した。

拡散サンプラー及び温度取りの設置、アンケートがあることへの説明文を送った上、同意が得られた協力者にサンプラー式と調査参加の手引きを案内した。なお、本研究は、この研究「特定建築物における室内空气中化学物質濃度の拡散サンプラーによる全国調査」は国立保健医療科学院の倫理審査を受け、承認された (NIPH-IBRA#12310)。

B.2 装置と試薬

装置

高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

カルボニル化合物の分析にはフォトダイオードアレイ検出器を備えた島津製作所社製高速液体クロマトグラフ (HPLC) Shimadzu LC-20 Prominence を使用した。HPLC の分離カラムにはシグマアルドリッチ社製逆相アミド系カラム Ascentis RP-Amide C16 (15 cm × 4.6 mm id, 3 μm) を用い、移動相 A に 10 mM の酢酸アンモニウムを含む 50%アセトニトリル水溶液、移動相 B に 80%アセトニトリル水溶液の二液グラジェントで分離を行った。グラジェントプログラムは Table 3-1 の通りであり、カラム温度は 30° C、注入量は 10 μL である。

Table 3-1. Gradient program of HPLC

Time, min	Mobile A, %	phase	Mobile phase B, %
0	100		0
5	100		0
50	0		100
60	0		100
60.1	100		0
70	100		0

この分析条件で、21 種のカルボニル化合物 (1, DNPH; 2, ホルムアルデヒド; 3, アセトアルデヒド; 4, アセトン; 5, アクロレイン; 6, プロパナール; 7, クロトンアルデヒド; 8, 2-ブタノン;

9, ブタナール; 10, ベンズアルデヒド; 11, *i*-ペンタナール; 12, *n*-ペンタナール; 13, *o*-トルアルデヒド; 14, *p*-トルアルデヒド; 15, ヘキサナール; 16, 2,5-ジメチルベンズアルデヒド; 17, ヘプタナール; 18, オクタナール; 19, 2-ノネナール; 20, ノナナール; 21, デカナール) が分析可能である。本研究における分析条件での標準試料のクロマトグラムを Fig. 3-1 に示す。

ガスクロマトグラフィー / 質量分析計 (GC/MS)

揮発性有機化合物 (VOCs) の分析には島津製作所社製ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) QP-2010 Ultra を使用した。分離カラムには、ジーエルサイエンス社製 InertCap AQUATIC-2, 60m, 0.25 mm i.d., d = 1.4 μm を使用した。イオン化電圧は 75 eV、イオン源温度は 200° C、トランスファー温度は 200° C、注入量は 1 μL、スプリット比は 1:10 である。カラムの昇温プログラムを Table 3-2 に示す。

Table 3-2. Temperature program of GC/MS

time, min	Column temperature, °C
0	40
6	40
42	250
60	250

定量用のイオン (m/z) は、ヘキサン, 57; 2,4ジメチルペンタン, 57; 2-ブタノン, 43; エチルアセテート, 43; トリクロロメタン, 83; 2,2,4-トリメチルペンタン, 57; 1,1,1-トリクロロエタン, 97; ヘプタン, 43; カーボンテトラクロライド, 117; 1-ブタノール, 56; ベンゼン, 78; 1,2-ジクロロエタン, 62; トリクロロエチレン, 130; 1,2-ジクロロプロパン, 63; メチルイソブチルケトン, 100; オクタン, 43; トルエン D8, 98; トルエン, 91; ブチルアセテート, 43; テトラクロロエチレン, 166; ノナン, 57; ジブロモクロロエチレン, 129; エチルベンゼン, 91; *m,p*-キシレン, 91; *o*-キシレン, 91; スチレン, 104; α -ピネン, 93; デカン, 57; 1,3,5-トリメチルベンゼン, 105; 1,2,4-トリメチルベンゼン, 105; 2-エチル-1-ヘキサノール, 83; *d*-リモネン, 93; ウンデカ

ン, 57; 1,2,3-トリメチルベンゼン, 105; *p*-ジクロロベンゼン, 146; ノナナール, 98; ドデカン, 57; 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン, 119; デカナール, 112; トリデカン, 57; テトラデカン, 57; ペンタデカン, 57; ヘキサデカン, 57; テキサノール 89 である.

本分析条件で, 44 成分 (ヘキサン, 2,4 ジメチルペンタン, 2-ブタノン, エチルアセテート, トリクロロメタン, 2,2,4-トリメチルペンタン, 1,1,1-トリクロロエタン, ヘプタン, カーボンテトラクロライド, 1-ブタノール, ベンゼン, 1,2-ジクロロエタン, トリクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, メチルイソブチルケトン, オクタン, トルエン *D8*, トルエン, ブチルアセテート, テトラクロロエチレン, ノナン, ジブロモクロロエチレン, エチルベンゼン, *m,p*-キシレン, *o*-キシレン, スチレン, α -ピネン, デカン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 2-エチル-1-ヘキサノール, ウンデカン, 1,2,3-トリメチルベンゼン, *p*-ジクロロベンゼン, ノナナール, ドデカン, 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン, デカナール, トリデカン, テトラデカン, ペンタデカン, ヘキサデカン, テキサノール) を分析することが可能である. 本研究における分析条件での標準試料のクロマトグラムを Fig. 3-2 に示す.

試薬

実験に用いた試薬は下記の通りである.

- ・純水 : Millipore 製 Milli-Q システム
- ・カーボンモレキュラーシーブス Carboxen 572 : (20/45 mesh) シグマアルドリッチ製
- ・メタノール : (超脱水, 99.8%) 和光純薬工業製
- ・アセトニトリル : (HPLC グレード >99.9%) シグマアルドリッチ製
- ・二硫化炭素 : (作業環境測定用, 99.0%) 和光純薬工業製
- ・1,2-Di(2-pyridyl)ethylene : (>98.0%) 東京化成工業株式会社
- ・トルエン -d8 : Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

・VOCS 混合標準原液 : (室内環境測定用) 関東化学製

・ジメチルスルホキシド : (分光分析用, 99.9%) 和光純薬工業製

・リン酸 : (試薬特級, 85.0%) 和光純薬工業製

・シリカゲル : (D-60/80-120A) AGC エスアイテック製

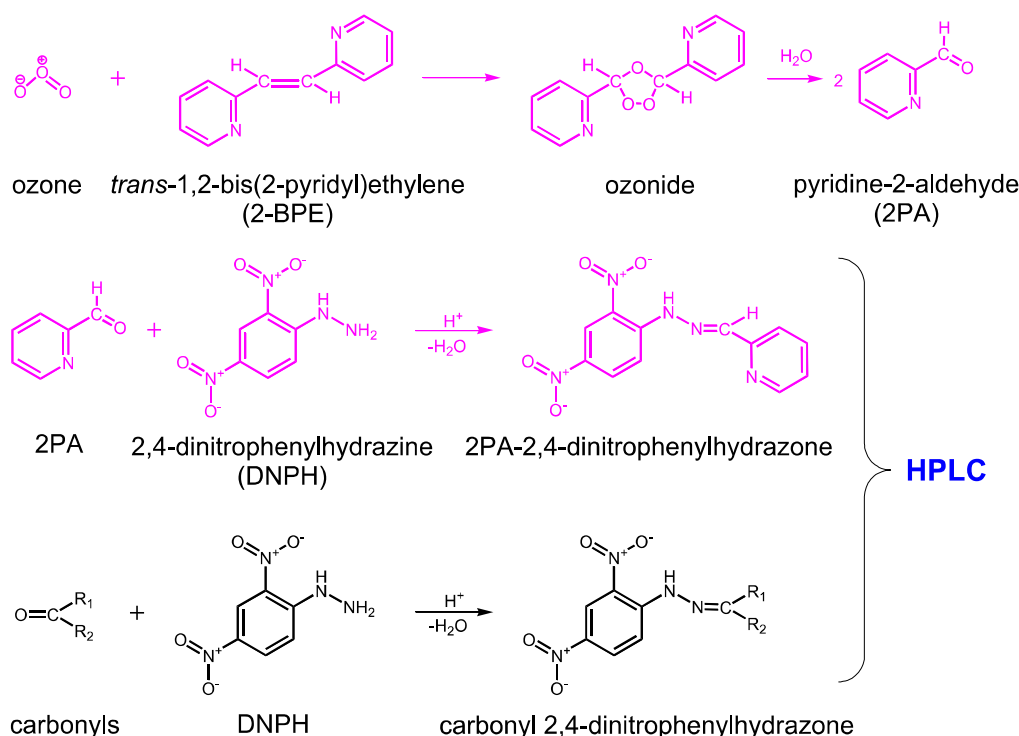
B.3 拡散サンプラー

B.3.1 オゾン, カルボニル化合物測定用拡散サンプラー, PSD-BPE/DNPH (1)

原理: 反応捕集剤として trans-1,2-ビス (2-ピリジル) エチレン (BPE) と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いる. 空気中のカルボニル化合物に DNPH は求核付加反応し安定な 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体を生成する (2, 3). また, 共存するオゾンは BPE と反応し, ピリジン-2-アルデヒド (PA) を生成する. この PA を他のカルボニル化合物とともに DNPH で誘導体化し, HPLC で分析を行う.

作製方法: シリカゲル 100 g をアセトニトリルでよく洗浄した後, アセトニトリル 50 mL, リン酸 0.1 mL, DNPH 塩酸塩 1 g, BPE 7 g の混合溶液を添加する. ロリータリーエバポレーターを用いて減圧乾固させ BPE/DNPH-silica を作製する. この BPE/DNPH-silica 250 mg を PP-Reservoir に充填し, 拡散フィルター PSP-tube を取り付け, PP-Reservoir に入れ PSD-BPE/DNPH とした.

捕集方法: カラーコードの付いたたこ糸の先端を, 測定地点に固定する. PSD-BPE/DNPH の入ったアルミラミネート袋の上端をカットし, サンプラーを取り出す. カラーコードにサンプラーを取り付ける. この時サンプラーを覆っている保存容器は付けたままにしておく. 測定開始時にサンプラーを覆っているガラス製のシェルターを取り外す. この時点の時刻を分単位まで記録する. 測定終了時に保存容器を取り付け, 時間を分単位まで記録する. 測定の終わったサンプラーは, アルミラミネート袋に入れ, 冷暗所 (冷蔵庫) に保管する.



Scheme 3-1. Scheme for the simultaneous determination of ozone and carbonyls.

分析方法：PSD-BPE/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下にしてガラス製のシェルターを取り外す。拡散フィルター内の充填剤を試験管に移し、溶出溶液（ジメチルスルホキシド 25 mL, アセトニトリル 75 mL, リン酸 100 μ L）を 5 ml に加える。20 分間放置した後、溶出液の 10 μ l を分取し Table 3-1 の条件で HPLC に導入する。

B.3.2 揮発性有機化合物 (VOC) 測定用拡散サンプラー、PSD-CX (4)

原理：吸着剤として炭素系吸着剤カーボンモレキュラーシーブスにを使用する。空气中に存在する VOC は、自然拡散により PSP-tube を通過し、カーボンモレキュラーシーブスに物理的に吸着する。二硫化炭素を用いて、捕集した VOC を脱離し、GC/MS で分析を行う。

作製方法：吸着剤として、250 mg のカーボンモレキュラーシーブス Carboxen 572 を空の PSD サンプラーに充填しアルミニウム製保存袋に入れ、デシケーターに保管する。

捕集方法：カラーコードの付いたたこ糸の先端を、測定地点に固定する。PSD-CX の入ったアルミラミネート袋の上端をカットし、サンプラーを取り出す。カラーコードにサンプラーを取り付ける。この時サンプラーを覆っている保存容器は付けたままにしておく。測定開始時にサンプラーを覆っているシェルターを取り外す。この時点の時刻を分単位まで記録する。測定終了時に保存容器を取り付け、時間を分単位まで記録する。測定の終わったサンプラーは、アルミラミネート袋に入れ、デシケーターに保管する。

分析方法：PSD-CX 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下にしてシェルターを取り外す。拡散フィルター内の CX-572 粒子をオートサンプラーのバイアルに移す。ガスタイトシリンジを用いて二硫化炭素 1 mL を加える。内部標準溶液（トルエン-d8）を 20 μ L 添加してからよく振盪し、Carboxen 572 粒子を含んだまま GC/MS で分析を行う。

C. 研究結果および考察

C.1 揮発性有機化合物 (VOC) の分析結果

特定建築物 56 の室内空気捕集試料について分析を行った結果を Table 3-3 に示す。

全ての建築物から検出された成分はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどが検出された。最も高い濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は、トルエンの 397, *p*-ジクロロベンゼンの 103, TXIB の 121 となった。

C.2 カルボニル類の分析結果

特定建築物 56 の室内空気捕集試料について分析を行った結果を Table 3-3 に示す。

全ての建築物から検出された成分はホルムアルデヒド、オゾンとアセトンなどが検出された。最も高い濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は、ホルムアルデヒドの 156, アセトアルデヒドの 199, アセトンの 143 となった。今回, 1 施設だけ建築物環境衛生管理基準を超過した。ホルムアルデヒドが $156 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この施設は, ホルムアルデヒド以外にもアセトアルデヒド, アセトンが高値であり, ベンズアルデヒドなども検出されていた。

D. まどめ

拡散サンプラーによる空気サンプリングは分析感度確保のため 24 時間以上が多いが, 今年度は執務者が働く勤務時間帯における 8 時間のサンプリングで定性定量を可能にした。8 時間の空気サンプリングで分析が可能になったことで, 執務者が在室する勤務時間帯の化学成分

曝露評価が可能になり, 室内空気質評価の幅が広がった。

E. 参考文献

(1) Uchiyama, S.; Inaba, Y.; Kunugita, N., A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. Anal. Chim. Acta 2011, 691, (1-2), 119-124.

(2) Uchiyama, S.; Naito, S.; Matsumoto, M.; Inaba, Y.; Kunugita, N., Improved Measurement of Ozone and Carbonyls Using a Dual-Bed Sampling Cartridge Containing trans-1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene and 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica. Anal. Chem. 2009, 81, (15), 6552-6557.

(3) Uchiyama, S.; Otsubo, Y., Simultaneous determination of ozone and carbonyls using trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an ozone scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge. Anal. Chem. 2008, 80, (9), 3285-90.

(4) Uchiyama, S.; Asai, M.; Hasegawa, S., A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. Atmos. Environ. 1999, 33, (12), 1913-1920.

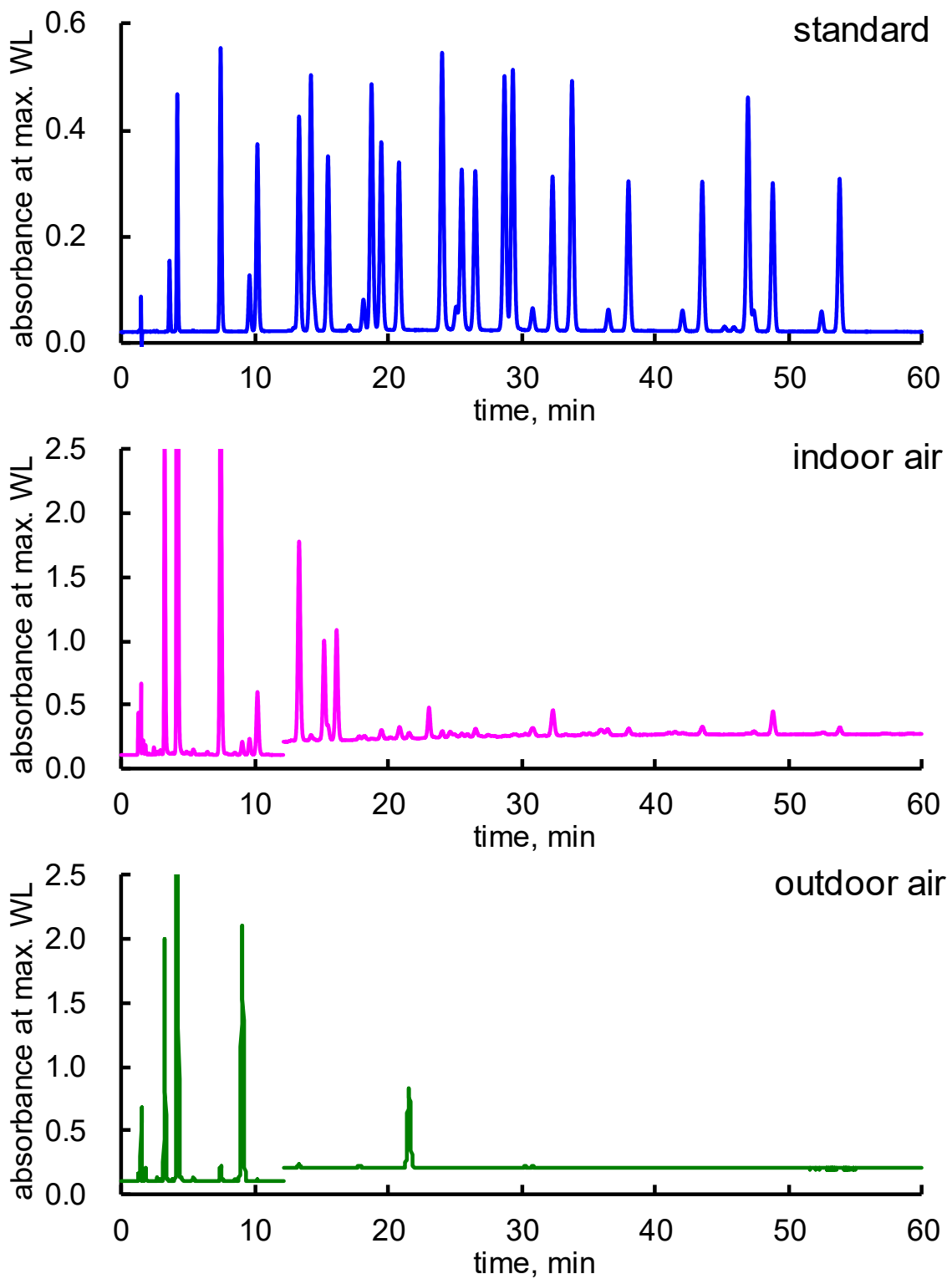


Fig. 3-1. HPLC chromatographic profiles of carbonyl compounds at standard and sample solutions.

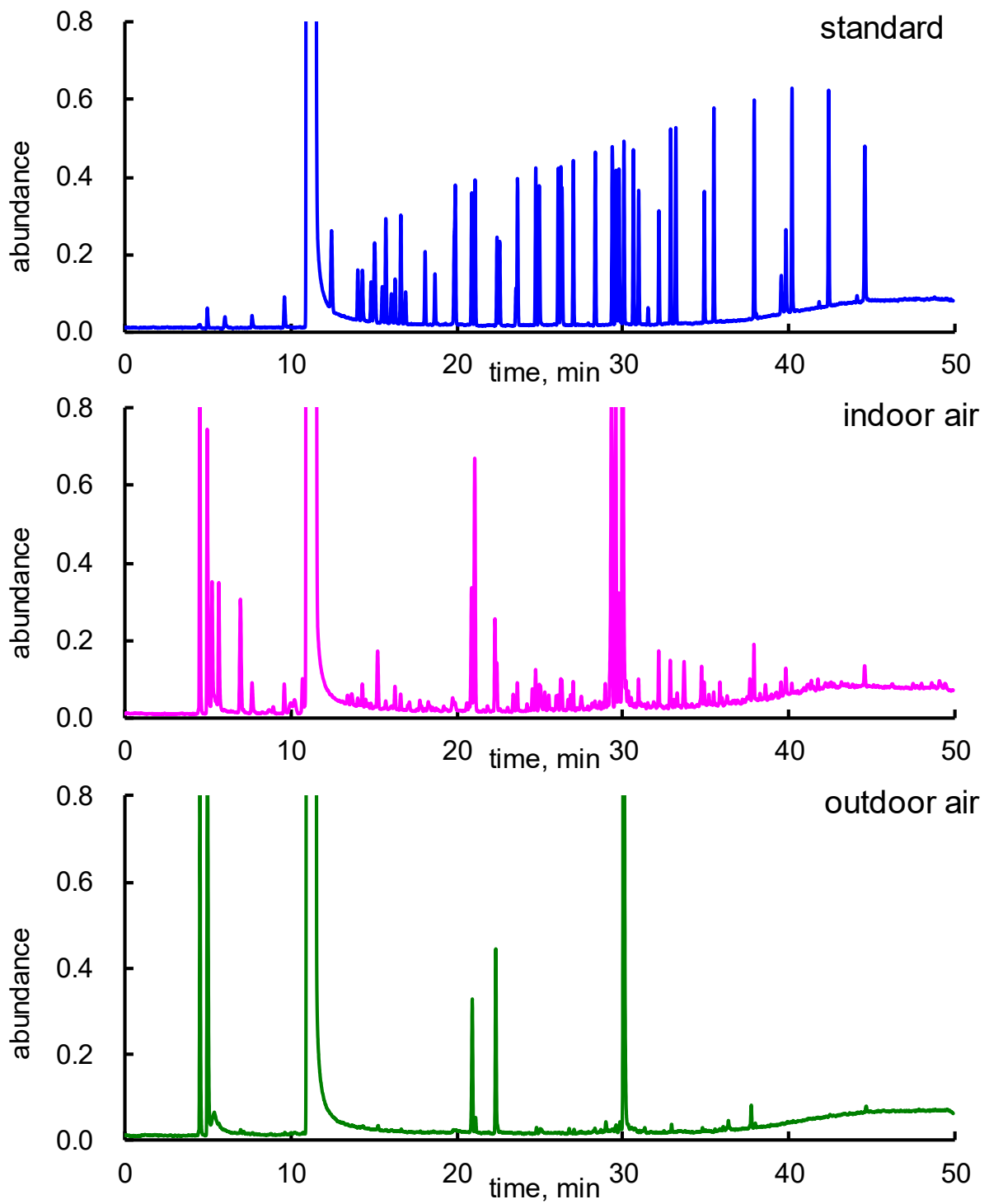


Fig. 3-2. GC/MS chromatographic profile of VOC mixture standard and sample solutions

室内空気の捕集方法

1. 化学物質捕集セット

パッケージの中には、捕集管 2 本× 2 セット、温湿度計（おんどとり）が同封されています。

温湿度計は設定済みなので、誤ってボタンを押さないようにお願いします。（今回、温湿度計は入っていません）

化学物質捕集セット



2. 捕集管の設置

まず、測定する場所にタコ糸等を吊るし、捕集管を固定します。

部屋の中央付近、地上 1.2 m が好ましいですが、無理な場合は地上 1～2 m の範囲にお願いします。

捕集管の設置



3. 測定開始時にガラス製の保護キャップを取り外します。外した時の時刻を分単位まで記録してください。

このまま、一定時間静置してください。

測定中



4. 一定時間経過したら、ガラス製保護チューブを取り付けます。取り付けた時の時刻を分単位まで記録してください。

キャップを取り付けた捕集管は、銀色の保存袋に入れ、チャックを閉じてください。

測定終了



保存袋に入れた捕集管とおんどとりは、同封のジップロックに入れ、比較的涼しい場所に保管してください。以上で捕集作業は終了です。ご協力ありがとうございました。

Table 3-3 特定建築物の室内空気中の化学物質の分析結果 (56箇所)

Compounds	Amounts (ug/m3)			検出率(%)
	Mean	Min.	Max.	
hexane	7.98	0.00	272.9	94.6
2,4-dimethylpentane	0.02	0.00	10.98	32.1
2-butanone	1.38	0.00	13.64	96.4
Ethyl Acetate	3.49	0.00	31.52	100.0
trichloromethane	0.41	0.00	12.73	71.4
2,2,4-trimethylpentane	0.13	0.00	2.26	32.1
1,1,1-trichloroethane	0.0	0.00		0.0
heptane	0.46	0.00	3.82	78.6
carbon tetrachloride	0.41	0.00	2.47	25.0
1-butanol	0.56	0.00	3.66	58.9
benzene	0.86	0.04	23.98	100.0
1,2-dichloroethane,	0.93	0.00	1.96	7.1
trichloroethylene	0.69	0.00	1.84	39.3
1,2-dichloropropane	3.7	0.00	3.7	1.8
methyl isobutyl ketone	0.52	0.00	3.18	10.7
octane	0.29	0.00	7.22	94.6
toluene	5.05	0.37	397.1	100.0
butyl acetate	0.54	0.03	24.9	100.0
tetrachloroethylene	1.38	0.00	1.48	5.4
dibromochloromethane	1.5	0.00	1.5	1.8
nonane	0.75	0.00	35.3	83.9
ethylbenzene	1.28	0.47	70.22	100.0
m,p-xylene	2.0	0.68	35.24	100.0
o-xylene	0.58	0.08	9.57	100.0
styrene	0.2	0.00	2.03	8.9
α-pinene	0.43	0.00	6.22	46.4
decane	2.12	0.00	741.4	94.6
1,3,5-trimethylbenzene	0.18	0.00	3.05	75.0
1,2,4-trimethylbenzene	0.74	0.00	9.91	92.9
2-ethyl-1-hexanol	2.11	0.00	15.5	89.3
d-limonene	2.37	0.00	57.4	80.4
undecane	1.52	0.28	23.4	100.0
1,2,3-trimethylbenzene	0.33	0.00	3.08	50.0
p-dichlorobenzene	0.57	0.00	103.5	75.0
dodecane	9.27	0.00	25.4	98.2
1,2,4,5-tetramethylbenzene	0.09	0.00	1.61	73.2
tridecane	6.69	0.16	41.8	100.0
tetradecane	9.11	0.00	20.9	98.2
texanol	1.84	0.00	15.2	80.4
pentadecane	1.77	0.00	20.7	83.9
hexadecane	3.11	0.00	14.5	96.4
TXIB	33.1	4.30	121.1	98.2
formaldehyde	6.72	1.44	155.7	100.0
ozone	4.11	0.11	32.9	100.0
acetaldehyde	5.69	0.00	198.8	98.2
acetone	8.0	0.93	143.5	100.0
acrolein	6.46	0.00	9.12	3.6
propanal	4.8	0.00	45.5	89.3
crotonaldehyde	1.08	0.00	6.01	33.9
2-butanone	6.98	0.00	33.7	19.6
benzaldehyde	4.87	0.00	5.44	3.6
i-valeraldehyde	3.59	0.00	4.06	3.6
valeraldehyde	0.0	0.00		0.0
o-tolualdehyde	0.0	0.00		0.0
p-tolualdehyde	6.59	0.00	8.55	3.6
hexanal	20.5	0.00	20.5	1.8
2,5-dimethylbenzaldehyde	0.0	0.00		0.0
heptanal	0.0	0.00		0.0
octanal	0.0	0.00		0.0
2-nonenal	0.0	0.00		0.0
nonanal	18.7	0.00	23.0	3.6
decanal	14.5	0.00	14.5	1.8