

二次生成粒子を意識した揮発性有機化合物の実態調査

Actual Condition Survey of Volatile Organic Compounds concerning with Indoor Secondary Organic Aerosol

J06061-4 竹内 佑季

Abstract

Many kinds of Volatile Organic Compounds exist in indoor air. In these, there are some things that change into Indoor Secondary Organic Aerosol (ISOA) by photochemical reaction or reaction with ozone. However, the research of ISOA has not been performed enough up to now. It is a field where the evaluation is immediately needed if it is thought from the viewpoint of people's lives and health.

In this research, we measured the indoor air and outdoor air of classroom, office room and house from the viewpoint of ISOA. In this study, we focused Terpenes(α -Pinene and Limonene) because they might be made to the source of ISOA.

Keywords 揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds) 室内二次生成粒子 (Indoor Secondary Organic Aerosol)
 テルペン類 (Terpenes) α -ピネン (α -Pinene) リモネン (Limonene)

1. 背景・目的

2002年までにシックハウスや化学物質過敏症への関与が深いと考えられる13種類の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds:以下VOC)の室内濃度指針値が策定されたが、指針から外れている未規制VOCが代替物質として使用されることで、新築住宅のTVOC(Total Volatile Organic Compounds:以下TVOC)濃度は必ずしも減少していないのが現状である。これらのVOCの中にはオゾンとの化学反応や光化学反応などにより二次的に粒子に変化するものがある。大気化学の分野では二次生成粒子の研究が行われているが、ビルや住宅を対象とした室内の二次生成粒子(Indoor Secondary Organic Aerosol:以下ISOA)の研究は十分になされていない。そのため、ISOAについてはその発生と挙動が十分に把握されておらず、発生量が微量で毒性評価自体を行うことが困難であるため研究対象とされることが少ないが、生活と健康影響の観点から考えれば早急に調査が必要とされる。

本研究では、VOCから生成される二次生成粒子の観点から、学校・事務室・住宅の室内および屋外の実測を行うことで、室内に存在するVOCの実態を把握することと二次生成粒子の発生源となるVOCの実態を把握することを目的とする。

2. 実測概要

本研究は、2009年に首都圏にある学校9件、事務室6件、住宅8件の、合わせて23件で室内と屋外の実測を行った。測定時間は、室内・屋外共に30分とした。また、室内では、原則測定前5時間以上窓明け換気は行わない環境を作り、測定中も窓明け換気は行わないこととした。表1に測定概要を示す。本測定では、Tenax捕集管とDNPHカートリッジ、ポンプ2つを用い捕集を行った。また、分析にはGC/MSとHPLCを使用した。表2に測定機器概要を示す。

表1 測定概要

測定場所	測定日	測定時刻	天候	平均温度	平均湿度	築年数
学校A	2009/8/17	室内 15:00-15:30	晴れ	—	—	3年
		屋外 16:00-16:30		31.4℃	46.9%RH	
学校B	2009/8/18	室内 10:20-10:50	曇り	25.8℃	63.1%RH	3年
		屋外 11:20-11:50		35.3℃	39.0%RH	
学校C	2009/8/20	室内 16:00-16:30	晴れ	24.9℃	58.3%RH	3年
		屋外 16:45-17:15		28.2℃	54.6%RH	
学校D	2009/8/24	室内 13:05-13:35	曇り	24.3℃	60.7%RH	3年
		屋外 13:50-14:20		29.4℃	55.3%RH	
学校E	2009/8/24	室内 14:55-15:25	曇り/雨	26.2℃	54.0%RH	3年
		屋外 15:35-16:05		26.1℃	73.4%RH	
学校F	2009/8/25	室内 13:00-13:30	晴れ	23.8℃	60.3%RH	3年
		屋外 14:05-14:35		28.6℃	41.1%RH	
学校G	2009/11/12	室内 11:00-11:30	曇り	24.3℃	44.0%RH	—
		屋外 12:20-12:50		15.1℃	57.5%RH	
学校H	2009/11/12	室内 11:40-12:10	曇り	25.2℃	42.3%RH	—
		屋外 12:20-12:50		15.1℃	57.5%RH	
学校I	2009/11/26	室内 13:15-13:45	晴れ	26.2℃	35.6%RH	20年
		屋外 14:00-14:30		18.0℃	53.2%RH	
事務室A	2009/8/19	室内 11:05-11:35	曇り	26.5℃	48.9%RH	3年
		屋外 11:45-12:15		31.1℃	48.0%RH	
事務室B	2009/11/4	室内 13:30-14:00	晴れ	24.8℃	33.7%RH	—
		屋外 14:15-14:45		18.1℃	51.1%RH	
事務室C	2009/11/4	室内 15:35-16:05	晴れ	21.2℃	47.5%RH	—
		屋外 14:15-14:45		18.1℃	51.1%RH	
事務室D	2009/12/1	室内 11:30-12:00	晴れ	21.6℃	48.2%RH	8年
		屋外 13:43-14:13		14.1℃	48.9%RH	
事務室E	2009/12/1	室内 12:05-12:35	晴れ	20.9℃	47.5%RH	8年
		屋外 13:43-14:13		14.1℃	48.9%RH	
事務室F	2009/12/1	室内 14:23-14:53	晴れ	21.2℃	46.8%RH	8年
		屋外 15:02-15:32		15.8℃	47.0%RH	
住宅A	2009/9/16	室内 10:10-10:40	晴れ	24.2℃	53.5%RH	—
		屋外 10:52-11:22		36.7℃	26.5%RH	
住宅B	2009/9/16	室内 12:35-13:05	晴れ	25.9℃	48.0%RH	—
		屋外 13:25-13:55		42.4℃	22.7%RH	
住宅C	2009/9/20	室内 08:55-09:25	晴れ	26.8℃	54.5%RH	13年
		屋外 10:10-10:40		34.6℃	20.6%RH	
住宅D	2009/9/20	室内 11:35-12:05	晴れ	24.9℃	59.4%RH	13年
		屋外 12:15-12:45		25.8℃	34.3%RH	
住宅E	2009/9/21	室内 08:15-08:45	曇り	20.5℃	61.3%RH	39年
		屋外 08:55-09:25		20.8℃	70.9%RH	
住宅F	2009/10/4	室内 15:00-15:30	晴れ	25.1℃	62.6%RH	7年
		屋外 15:45-16:15		25.8℃	61.3%RH	
住宅G	2009/10/5	室内 09:35-10:05	曇り	25.2℃	68.6%RH	15年
		屋外 10:15-10:45		20.4℃	73.5%RH	
住宅H	2009/10/9	室内 10:45-11:15	晴れ	26.2℃	64.7%RH	26年
		屋外 11:45-12:15		27.2℃	34.7%RH	

表2 測定機器概要

測定項目	測定機器	測定時間
VOC	トルエン類	Tenax捕集管、GC/MS 室内、屋外1回ずつ ポンプ:流量0.167L/minで30分の計5L
	アルデヒド類	DNPH、HPLC 室内、屋外1回ずつ ポンプ:流量1.0L/minで30分の計30L
温湿度	温湿度計	1分間隔で連続測定

3. 指針物質の測定結果と I/O 比(室内濃度/屋外濃度)

空気中に存在する化学物質は全て多かれ少なかれ人間に何らかの影響を及ぼす可能性がある。そのため、公衆衛生の観点から化学物質の不必要な暴露を低減させるため、個別物質について対策の基準となる客観的な評価を行っている。表3に厚生労働省による室内環境指針値とTVOCの暫定目標値を示す。指針値は現地点で入手可能な毒性に関わる化学的知見から、人間がその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても健康への被害が有害な影響は受けないであろうと判断される値を算出したものであり、その設定の趣旨はこの値までは良いとするのではなく指針値以下がより望ましいとされている。

3. 1 TVOC 濃度

化学物質の暴露による健康被害の指標としてその原因を室内空气中の揮発性有機化合物の総量(TVOC 濃度)で表すことができる。厚生労働省は暫定目標値を 400[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]としている。図1に各測定場所での TVOC 濃度を示す。また、図2と図3に各種建物での TVOC 平均濃度と I/O 比平均を示す。

学校では学校 A~F の室内 6 か所で暫定目標値を超過していることが分かる。事務室では、事務室 A~C の室内 3 か所で暫定目標値を超過した。住宅では、住宅 C~H の室内 6 か所で暫定目標値を超過した。これらの結果から室内空気環境の管理は十分とは言えず、施設内の人々に何らかの健康影響を及ぼす可能性があると考えられる。また、住宅の室内では TVOC 濃度が学校や事務室と比べ際立って濃度が高く、住宅毎の TVOC 濃度に大きな差が見られた。理由として、住宅では生活習慣や使用している家庭用品、内装材料など人によって住宅の使用方法が異なることや学校や事務室と比べ換気がしっかりなされていないことなどが考えられる。屋外では、住宅よりも学校や事務室の方が高濃度を示した。学校や事務所ビルは住宅と比べ比較的交通量の多い道路が近辺にあるためこのような結果になったと考えられる。これらの室内濃度と屋外濃度の結果から、I/O 比は住宅の値が際立って高くなった。

3. 2 厚生労働省室内環境指針物質

厚生労働省ではシックハウス症候群など室内空气中の化学物質汚染による健康被害が懸念され 13 種類の物質に対して指針値が示されている。本実測では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン、テトラデカンの 8 種類の物質が検出された。図4に各物質の各種建物での平均濃度を示す。また、図5に各種建物での I/O 比の平均を示す。

室内の平均濃度は、8 物質共に指針値を大きく下回った。建物毎で比較すると室内ではトルエン以外の 7 物質で住宅が最も高濃度を示していることが分かる。これらの結果から住宅では学校や事務室と比べ、家庭用品など室内に多くの VOC 発生源があると考えられる。また、学校や事務室、

表3 厚生労働省室内環境指針値

物質名	指針値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	用途
ホルムアルデヒド	100	接着剤、防腐剤
アセトアルデヒド	48	接着剤、防腐剤
トルエン	260	接着剤、塗料の溶剤
キシレン	870	接着剤、塗料の溶剤等
パラジクロロベンゼン	240	防虫剤、芳香剤
エチルベンゼン	3800	塗料の溶剤
スチレン	220	断熱材
テトラデカン	330	塗料の溶剤、灯油
フタル酸ジ-n-ブチル	220	可塑剤
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120	可塑剤
クロロピリホス	1 0.1(小児)	殺虫剤、防蟻剤
ダイアジノン	0.29	殺虫剤、防蟻剤
フェノカルブ	33	防蟻剤
TVOC(暫定目標値)	400	—

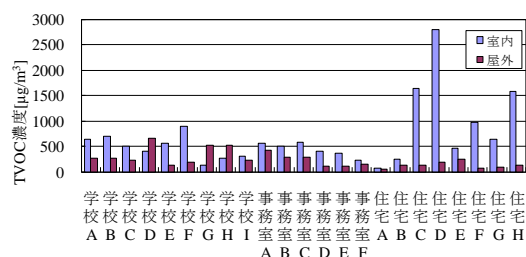


図1 TVOC 測定結果

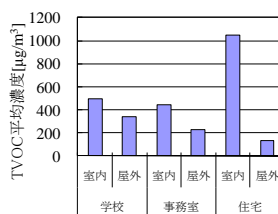


図2 TVOC 平均濃度

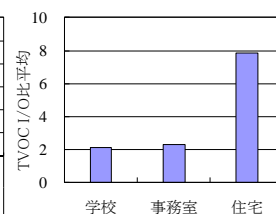
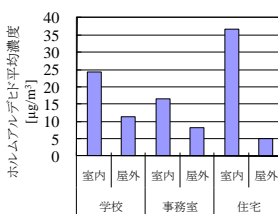
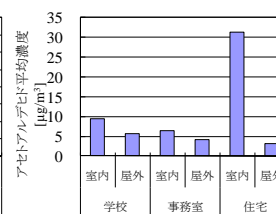


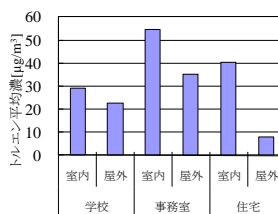
図3 TVOC I/O 比平均



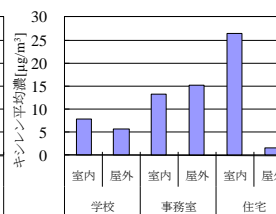
a) ホルムアルデヒド



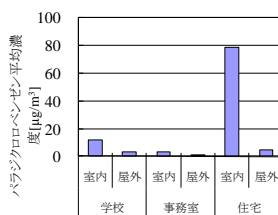
b) アセトアルデヒド



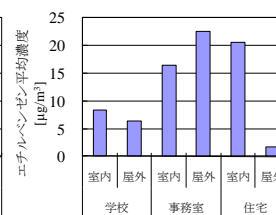
c) トルエン



d) キシレン



e) パラジクロロベンゼン



f) エチルベンゼン

図4 指針物質平均濃度

屋外と比べ住宅の室内でパラジクロロベンゼン濃度が際立って高いパラジクロロベンゼンは、家庭用品として広く使用されているため住宅での濃度が高くなったと考えられる。屋外ではトルエン、エチルベンゼン、キシレンがほかの物質と比べ比較的高濃度に検出されている。この3物質は主にガソリン中から放出されるため、交通量の多い道路が近辺にある学校や事務室の屋外で高濃度を示した。

測定場所ごとでは、学校と事務室では指針値を超過するものは無かったが、住宅では、住宅Aで101.0[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]のアセトアルデヒドが検出され指針値の48[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]を超過した。また、住宅Cで251.4[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]のパラジクロロベンゼンが検出され指針値の240[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]を超過した。I/O比では8物質全てで1.0を超過した。学校と事務室では、8物質全てで1.0を超過することは無かったが、住宅では8物質全てで6.0を超過した。これより、住宅での室内空気環境は良いとは言えない。住宅のI/O比が高い値を示した理由として、学校や事務室と比べ換気設備が整っていないことや室内環境指針物質が家庭用品に頻繁に含まれていることなどが考えられる。これらの結果からほとんどの物質は室内環境指針値を超過しないものの、パラジクロロベンゼンのように比較的に濃度の高いものがあり、また指針値を超過してしまうものも2件で見られることやI/O比の平均値が8物質全てで学校・事務室・住宅ともに1.0を超過していることから、室内空気環境の管理は十分とは言えない。

4. 分類別 VOC と二次生成に関わる VOC

4. 1 分類別 VOC

室内で検出された VOC を類別に分け発生源を把握する事を試みた。図6と図7に学校・事務室・住宅での分類別 VOC と分類別 VOC の相対を示す。芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類、ケトン類が高い割合で検出されていることが分かる。これらの結果より、室内では建築資材及び家具類、塗料、スプレー、接着剤、洗浄剤、炊事などの燃焼が主要な発生要因であると考えられる。また、代表的な二次生成粒子の原因物質として植物から放出されるテルペン類がある。図8と図9に各種建物での TVOC 中のテルペン類の割合と平均濃度を示す。住宅の平均濃度が際立って高くなっていることが分かる。また、TVOC 中のテルペン類の割合平均は、学校が2.7%、事務室が1.3%、住宅が6.2%を示した。住宅では、家具や建材に木材を使う比率が高いため、室内のテルペン類の濃度やTVOC 中での比率が高くなったと考えられる。

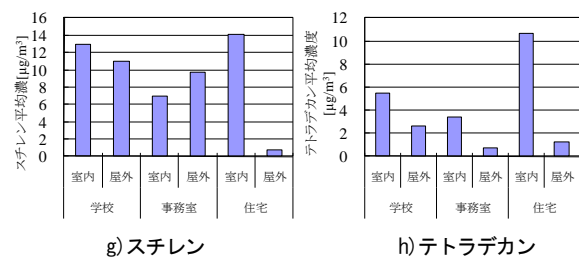


図4 指針物質平均濃度

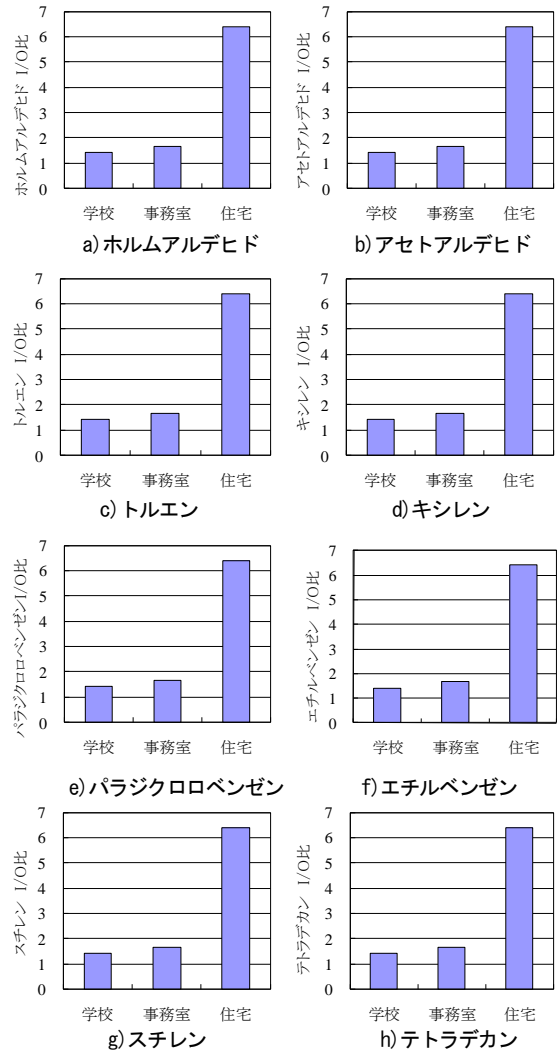


図5 指針物質 I/O 比平均

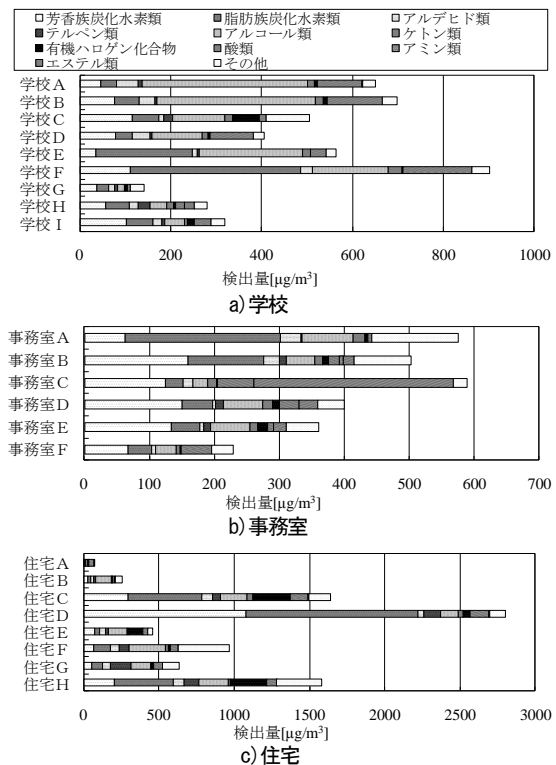


図6 分類別 VOC

4. 2 二次生成粒子の発生源となる VOC

テルペン類の中でも代表的な二次生成粒子の発生源として α -ピネンとリモネンがある。図10に各測定場所の室内での濃度を示す。また、図11と図12に α -ピネンとリモネンの各種建物室内での平均濃度を示す。

測定箇所 23 件中 17 件でどちらかの物質が検出されている。住宅では学校や事務室よりも高濃度に検出されている測定場所が多く、また 8 件中 6 件でどちらの物質も検出された。平均濃度では α -ピネン、リモネン共に住宅で学校や事務室の 7 倍程度の濃度を示した。 α -ピネンとリモネンは、植物からも放出されるが、芳香剤や殺虫剤、防虫剤、殺菌剤などにも含まれている。住宅ではこれらの日用品を学校や事務室よりも使用する機会が多いため、このような結果になったと考えられる。これらの結果から、 α -ピネンやリモネンから発生する二次生成粒子は学校や事務室と比べ住宅で多く発生すると考えられる。

5. まとめ

今回の調査で、厚生労働省室内環境指針物質は学校・事務室においては指針値を超過せず問題は少ないが、住宅では 2 件で指針値を超過するものがあり、室内空気環境の管理は十分でないことが分かった。TVOC 濃度は測定場所 23 件中 15 件で暫定目標値を超過していることが明らかになり、健康に何らかの影響を及ぼす可能性があることが分かった。また、ほとんどの厚生労働省室内環境指針物質は指針値を大きく下回っていることから、代替物質として使用される未規制 VOC によって TVOC 濃度が高濃度を示していると考えられ、未規制 VOC による室内環境汚染が問題であると言える。また、二次生成に関わる VOC として代表的なテルペン類は住宅での濃度や TVOC 中の比率が学校や事務室と比べ高くなった。テルペン類の中でも二次生成粒子の発生源として代表的な α -ピネンとリモネンは多くの測定場所で検出され、特に住宅で高濃度を示した。理由として、住宅では建材や家具などに木材を使う比率が高いことが考えられる。これらの結果からテルペン類から発生する二次生成粒子は学校や事務室と比べ住宅で多く発生すると考えられる。

6. 今後の課題

本研究では、室内・屋外 30 分ずつの測定を行ったが、VOC は温度、湿度、気候などの条件によって存在量が大きく変化するため計測回数を増やし、一日を通しての経時変化の調査を行う必要がある。今回多くの物質の濃度が高かった住宅を中心に多くのデータを蓄積する必要もある。また、VOC による粒子の生成や消滅、凝縮などの影響が考えられるため今後は浮遊粉じんと比較を行う必要があると考えられる。さらに今後二次生成粒子の発生源となる VOC をより明らかにしていく必要がある。

【謝辞】

本研究は平成 21 年度科学研究費補助金「室内ナノ粒子の展開・二次生成ナノ有機エアロゾルの発生・挙動・制御(代表: 藤井修二)」により行った。ここに謝意を表す。

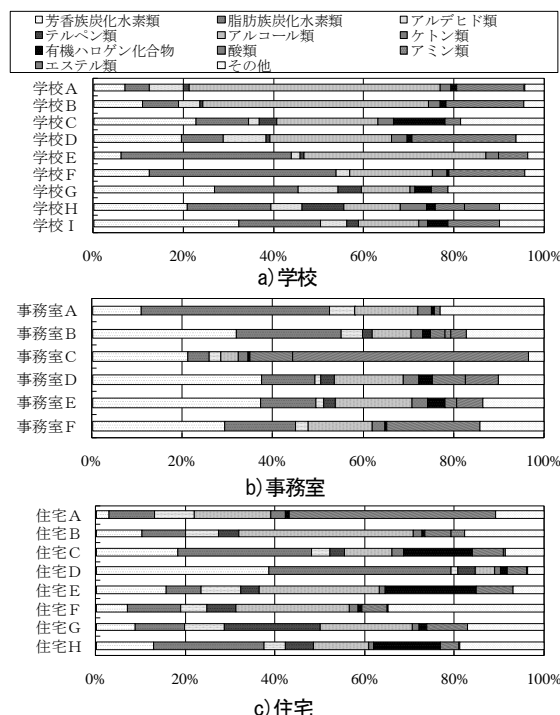


図7 分類別 VOC の相対

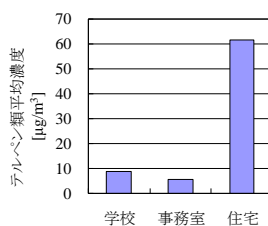


図8 テルペン類平均濃度

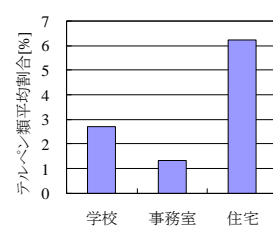


図9 テルペン類平均割合

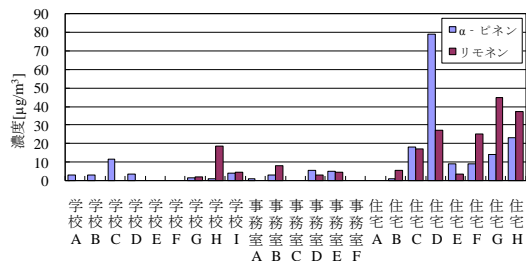


図10 α -ピネン、リモネン 測定結果

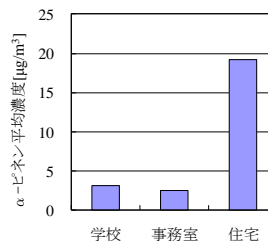


図11 α -ピネン平均濃度

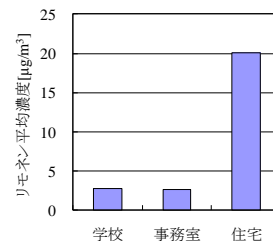


図12 リモネン平均濃度

【参考文献】

- 1) 池田耕一：室内空気汚染の原因と対策、日刊工業新聞社、1998.11
- 2) 安藤正則：室内空気汚染と化学物質、化学工業日報社、2002.10
- 3) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル、株式会社東洋館出版会、1997.12
- 4) 鍵直樹：“室内における超微粒子汚染とプリンタからの発生”、エアロゾル研究、23(4)、2008
- 5) 鈴木淳：“地下街におけるガス状汚染物質の実態調査”、芝浦工業大学学士論文、2008