



2021/6/11

【既報】講演要旨：日環協・環境セミナー全国大会、石坂閣啓(熊本;2019年 第27回)

パッシブサンプラーを用いた室内空気中の新規指針値候補物質の 測定方法の検討

○石坂閣啓¹⁾、川嶋文人¹⁾、牧野崇伯²⁾

1) 愛媛大学大学院 農学研究科 (〒790-8566 愛媛県松山市樽味 3-5-7)

2) 三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 (〒799-2430 愛媛県松山市北条辻 864-1)

1. はじめに

室内空気中の化学物質はシックハウス症候群の原因の一つとして知られている。現在行われている空気測定では、厚生労働省の定めた13種類の室内濃度指針値物質のうち、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)が主な対象物質となっている。近年においてはこれらの指針値 VOCs の室内濃度が低下した一方で、指針値 VOCs の代替物質による室内空気汚染が確認されておりシックハウス問題の完全な解決には至っていないのが現状である。2017年には室内濃度に関する指針値案が示され 2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(以下、テキサノール)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート(以下、TXIB)の3物質(以下、新規指針値候補 VOCs)の指針値への追加が検討されている¹⁾。今後、新規指針値候補 VOCs の追加が決まった際には現行の検査と共にこれら新規指針値候補 VOCs も検査するのが望ましい。国土交通省の住宅の品質確保の促進等に関する法律や文部科学省の学校環境衛生基準やその他自治体で実施している空気測定ではアクティブ法とパッシブ法の2つの方法を選択できるが、取り扱いが容易で測定費用の安価なパッシブ法が主な測定方法として利用されている。しかしながら、新規指針値候補 VOCs の内、テキサノールとTXIBの沸点は254℃と280℃と高いのが特徴であり、このような高沸点の物質に対応した市販のパッシブサンプラーは今のところない。

本研究では新たにパッシブサンプラーを開発し、パッシブ法による新規指針値候補 VOCs の測定方法を確立した。また、新規指針値候補物質以外にも室内を汚染している多数の化学物質に注目し、総揮発性有機化合物(TVOC)測定へパッシブ法を適用したので報告する。

2. 実験方法

2.1 パッシブサンプラーの特徴

本研究で使用したパッシブサンプラーを Fig. 1 に示した。このサンプラーは愛媛大学と三浦工業の共同研究によって開発したものであり、袋状の不織布にガラス棒と吸着剤を梱包したものと通気性のあるテフロンチューブの拡散帯から構成されている。このガラス棒は吸着剤を減容化するためのもので抽出溶媒量を削減し高感度化するためのものである。本サンプラーには同様の従来のサンプラーと比較すると次のような 2 つの特徴がある。まず、高いサンプリングレート(SR)を有していることである。曝露試験によって求めたトルエンの SR は約 130 ml/min と高く、アクティブサンプリングと同等の吸引速度を持ち高感度である。2 つ目はパッシブサンプラーの吸着剤は吸着力が強く、様々な物性を持つ VOCs に対して高い脱着効率が有していることである²⁾。Fig. 2 には 3 種の吸着剤(a), (b), (c) の 38 種の VOCs に対する吸脱着効率が沸点の低い順に並べられている。(a)はパッシブサンプラーに使用した活性炭はすべての VOCs に対して吸脱着効率が良好であった。(b)はミクロ孔表面積 1000 m²/g 程度の一般的な活性炭で、低沸点 VOCs の吸脱着効率は良好であったが、極性を有するノナナールやデカナールなどの VOCs やスチレンのような反応性の高い VOCs の脱着率が低く、吸脱着効率は不十分であった。(c)はグラファイトで、トリクロロメタン、ヘキサンなどの沸点 100℃以下の VOCs の吸着力が弱く、吸脱着効率が不十分であった。

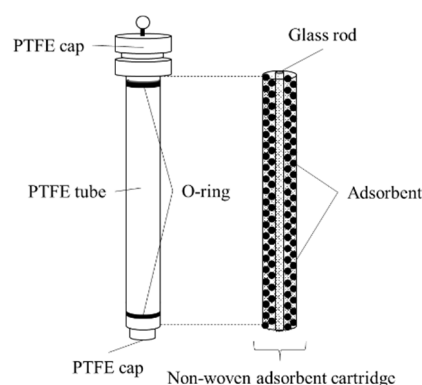


Fig. 1 パッシブサンプラーの構造

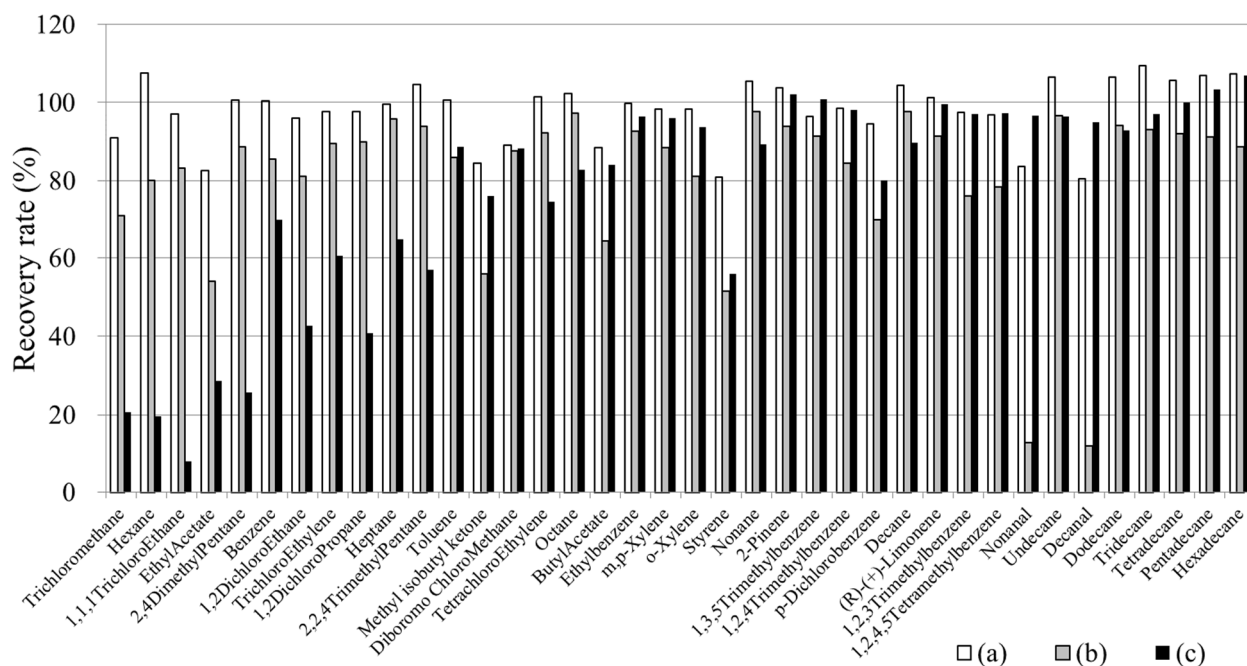


Fig. 2 3種の吸脱着試験結果 (N=3)

(a) パッシブサンプラー用吸着剤, (b) 一般的な活性炭, (c) グラファイトカーボン

2.2 パッシブサンプラーの抽出方法

パッシブサンプラーに捕集された VOCs の分析方法は次の通りである。サンプラー内の吸着剤が充填された不織布ごと試験管に移し、二硫化炭素にアセトン 20vol% 含有させた溶媒（以下、20%アセトン/二硫化炭素）2 mL と内標準物質のトルエン- d_8 10 μg と共に超音波洗浄機（UT-205HS:SHARP 製）を用いて 20 分間超音波抽出した。次に、抽出液中に分散する微小な活性炭粉を除去するために、ピペットチップの先端にガラスウールを詰めたもので抽出液をろ過し、バイアルに移し、GC/MS にて測定を行った。なお吸着剤を充填した不織布ごと抽出したが不織布自体に夾雑物質が無いことを事前に確認した。

2.3 パッシブサンプラーのサンプリングレートの評価試験方法

パッシブサンプラーの SR はフィックの第一法則により $C=(M_d-M_b)/(t \times SR)$ と表すことができる。ここで C は分析対象物質の濃度 ($\mu\text{g/L}$)、 M_d は曝露試験にて吸着剤に捕集された分析対象物質の吸着量 (μg)、 M_b は未使用の吸着剤に含まれる分析対象物質の量 (μg)、 t は曝露時間 (min)、 SR はサンプリングレート (L/min) を表す。なお、 M_b は無視できる量であるため計算式から除外した。 SR は小型曝露チャンバーを用いた曝露試験によって求めるのが有効である³⁾。試験より得られたパッシブサンプラーの VOC 捕集量 $M_d(\mu\text{g})$ を縦軸に、溶媒抽出アクティブ法により求めたガス濃度 $C(\mu\text{g/L})$ と曝露時間 $t(\text{min})$ の積を横軸にプロットした直線の傾きより SR (L/min) を求めた。

3. 新規指針値候補 VOCs のサンプリングレートの算出とプレハブでの実測試験

新規指針値候補 VOCs の指針値予定濃度の約 10～200% の曝露濃度下において曝露試験を行い新規指針値候補 VOCs の SR を求めた。曝露試験によって得られた 2-エチル-1-ヘキサノール、テキサノール、TXIB の SR はそれぞれ 0.101, 0.083, 0.068 L/min であり、それぞれ $N=4$ で行った試験の変動係数は高いものでも 10% 程度と高い再現性が得られた。

次に実際の室内環境におけるパッシブ法の適用可能性について評価を行うためにプレハブを模擬室内空間として VOCs の分析を実施した。使用したプレハブの大きさは横幅 4.35 m、奥行き 2.05 m、高さ 2.25 m、容積約 20 m^3 の広さで、部屋には新規指針値候補 VOCs の入ったシャーレを置きサーキュレータによってプレハブ内の空気を攪拌することで室内空気質が均一になるようにした。試験は 2018 年 11 月～2019 年 1 月に実施され、夜間の気温は 10℃以下、日中の気温は高い時でも 20℃以下であった。

プレハブ内でのパッシブ法とアクティブ法の並行サンプリングの結果を Fig. 3 に示した。横軸には溶媒抽出アクティブ法の、縦軸には本パッシブ法の VOCs の定量結果を示しており、それぞれのグラフの近似直線の傾きおよび決定係数 R^2 が 1 に近い程、両者の相関が高いことを表している。2-エチル-1-ヘキサノール、テキサノール、TXIB の近似直線の傾きはそれぞれ 1.02, 0.95, 0.92 と高い相関が得られた。またプレハブ内の濃度は指針値(案)の 25～200% 程度の濃度となっており、いずれの濃度範囲においても新規指針値候補 VOCs の検出は可能であった。

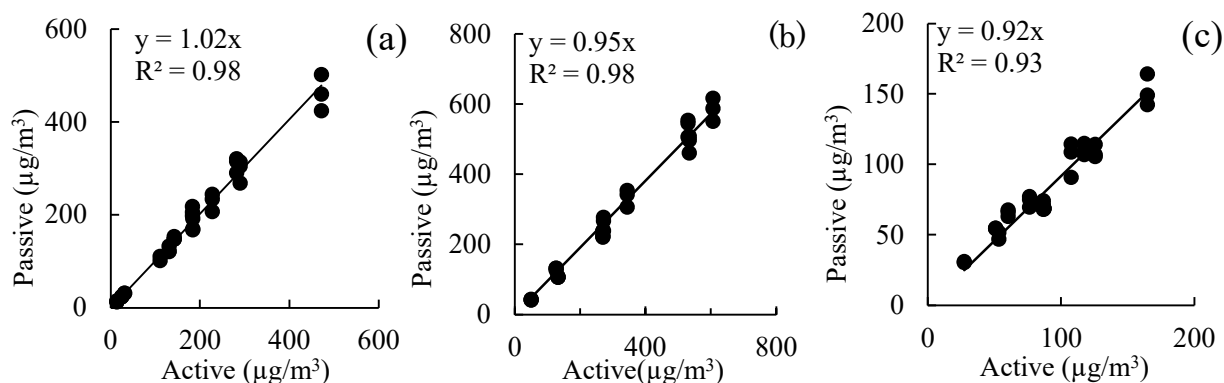


Fig. 3 プレハブ住居内におけるパッシブ法およびアクティブ法による並行測定結果 (a) 2-Ethyl-1-hexanol ($N=68$), (b) 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentenediol monoisobutyrate (Texanol) ($N=58$), (c) 2,2,4-trimethyl-1,3-pen (TXIB) ($N=44$)⁴⁾.

4. 総揮発性有機化合物(TVOC)測定への適用

室内空気中の様々な VOCs を調べる手法の一つに TVOC 測定がある。TVOC の定量値は GC/MS 測定によって得られたトータルイオンクロマトグラム(TIC)中の n-ヘキサンから n-ヘキサデカンまでのピーク面積の総和のトルエン換算値を指す。これにより空気の汚れ具合の総量を評価することができる他, TIC の定性分析によって検出された成分の同定も可能である。本研究では通常はアクティブサンプリングによって行う TVOC 測定へのパッシブサンプラー適用を試みた。サンプリングは新築住宅(築半年以内)34 軒および既存住宅(築半年以上)33 軒を対象にサンプリングを実施した。本研究では TVOC パッシブ法が誰でも簡単に行うことができるという長所を生かし, サンプリングの大半は, 家主または施工者によって実施された。サンプラーはサンプリングのマニュアルと記録紙とともに郵送で現地へ送付し, サンプリング終了後は速やかに冷蔵便で返送された。TVOC 濃度は GC/MS 測定によって得られた TIC の n - ヘキサンから n - ヘキサデカンまでのピークの総面積をトルエン換算した後, トルエンの SR を用いて室内濃度に換算し求めた。また測定によって得られたピークのうち, 面積の大きい上位 5 つのピークを NIST 質量分析スペクトルデータと照合し, 一致率が 60 %以上の化合物を同定し定性分析を行った。

サンプリングの結果得られた新築住宅の TVOC 濃度は, $63 \sim 41000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均濃度は $4500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 中央値は $2200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この結果より新築住宅の大半において(木造住宅 28 軒中, 23 軒(82%), 木造住宅以外 6 軒中 5 軒(83%)), 室内空気中の TVOC の暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した。既存住宅の TVOC 濃度は $16 \sim 470 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均濃度は $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 33 軒中暫定目標値を超過したのはわずか 4 軒であった。Fig. 4 には, TVOC 濃度が $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の木造住宅および軽量鉄骨一戸建ての TIC および定性結果を示した。木造建築において検出された上位 5 成分は主に α -ピネンやリモネンなどの木材から発生したと考えられる化合物であり, 上位 5 成分で TVOC 濃度全体の 8 割以上を構成していた。一方, 軽量鉄骨戸建からは, ウンデカンなどの溶剤成分やトルエンの代替物質と考えられるヘプチルシクロヘキサンなどが検出された。上位 5 成分は全体の 20%程度を占め残りのほとんどの成分は TIC のリテンションタイム(RT)24 ~ 35 min にみられるような脂肪族炭化水素の複合ピークであった。このように, TVOC 濃度と定性結果を示すことで,

室内空気の汚染状況を効果的に把握することが出来た。

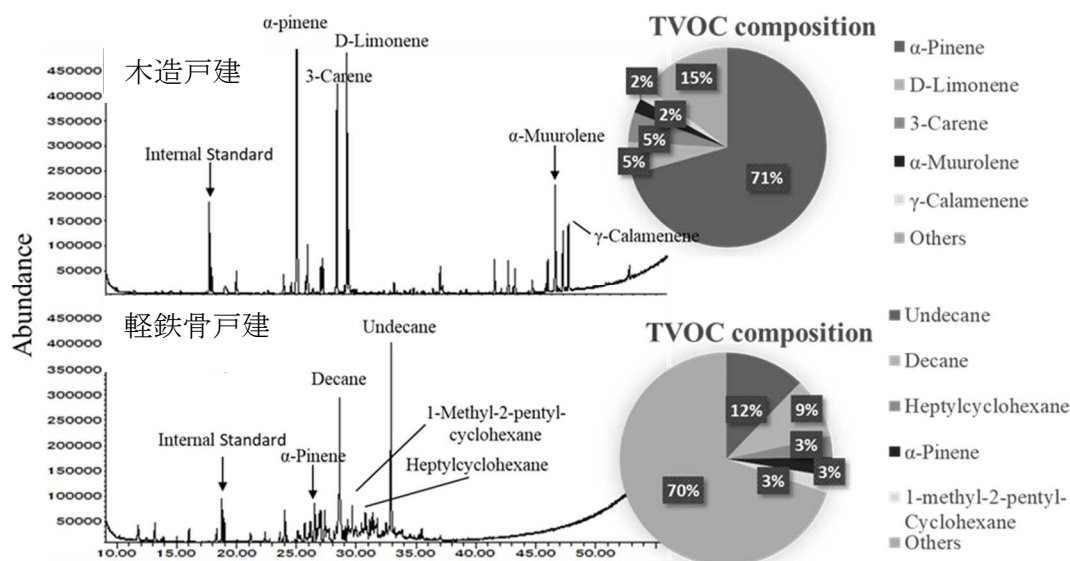


Fig. 4 トータルイオンクロマトグラムから得られた定性結果例

木造新築 (TVOC 2400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) および 軽鉄骨戸建(TVOC 1900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

5. 結論

今後指針値への追加が検討されている新規指針値候補 VOCs および TVOC 測定が可能なパッシブサンプラーを開発した。開発したパッシブサンプラーは吸着力および吸着容量が大きく、高い吸脱着効率が高いため、様々な VOCs を測定対象とすることができる。また高い SR をもち高感度であるため、新規指針値候補 VOCs の指針値濃度(案)の 1/10 程度の濃度も計測することが可能であった。また、パッシブサンプラーを用いた TVOC 測定では、トルエン換算によって TVOC 濃度を算出することが出来ることに加え、定性分析によって室内の汚染状況の把握が可能であり、室内空気環境を管理する上で有効な測定方法であることが明らかとなった。

6. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局「第 21 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」（2017 年 4 月 19 日）
- 2) 石坂閣啓, 川嶋文人：溶媒抽出法による総揮発性有機化合物 (TVOC) 測定に適した吸着材の特性と脱着方法の検討, 環境化学, 27, 111-119 (2017)。
- 3) 石坂閣啓, 川嶋文人：曝露試験による揮発性有機化合物用パッシブサンプラーのサンプリングレートに関する実験的評価, 環境化学, 26, 203-210 (2016)。
- 4) 石坂閣啓, 川嶋文人, 森彩乃, 濱田典明：パッシブサンプリングによる室内空気中の 2 - エチル - 1 - ヘキサノール, テキサノールおよび TXIB の測定方法, 室内環境, 22, 167-176 (2019)。

MiURA

グリーンテクノロジーを創成する
三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社
<http://www.miuraz.co.jp>