

住宅及びビルにおける揮発性有機化合物濃度の日内変動

大 貫 文*, 齋 藤 育 江*, 瀬 戸 博*,
竹 内 正 博*, 土 屋 悦 輝*

Fluctuation in a Day of Volatile Organic Compound Concentrations Sampled at a House and Buildings

AYA ONUKI*, IKUE SAITO*, HIROSHI SETO*,
MASAHIRO TAKEUCHI* and YOSHITERU TSUCHIYA*

Keywords: アクティブサンプリング active sampling, 揮発性有機化合物 volatile organic compounds, 日内変動 fluctuation in a day, 室内空気 indoor air

緒 言

生活や行動に関連した室内空气中揮発性有機化合物(以下VOCと略す)濃度の変動を知るため,一定時間毎のVOC濃度を測定し,空調システムや生活パターン等と日内変動との関係を調査した.現在,総VOC(TVOC)濃度の日内変動はTVOC計で簡便に測定することができるが,TVOCでは濃度変動がどのVOCに由来するのかわかることができず,また健康影響との関連も薄い¹⁾.今回の調査では,住宅及びビルにおいて,40種類余りのVOC濃度の日内変動測定を行った.また調査の実施に先立ち,アクティブサンプリングにおける充填剤の検討も行ったので,それらの結果について報告する.

調査対象及び測定方法

1. 調査対象

住宅1軒と,築10ヶ月(ビルA)及び築3年のビル(ビルB)2件の室内空気を調査対象とした.住宅及びビルの概要を表1に示す.ビルBについては,事務用機等が入る前と入った後に調査した.いずれのビルでも,通常勤務日に採取した.

2. 測定方法

試薬 室内大気分析用試薬(以下VOC標準液と略す):52成分50 µg/mlメタノール溶液(SUPELCO),内部標準液(以下トルエン_dと略す):トルエン_d 50 µg/mlメタノール溶液(SUPELCO)

装置 自動サンプリング装置:STS 25(Perkin-Elmer),加熱脱着装置:ATD 400(Perkin-Elmer),ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下GC/MSと略す):GC-17A/QP5050A(島津製作所).

操作及び分析方法 室内調査に先立ち,捕集用充填剤を検討した.当初は充填剤にTenax TA(ジーエルサイエンス)のみを用いていたが,採取容量の大きいアクティブサンプリングであるため,分子量の比較的小さな物質は破過してしまう.そこで,バックアップ用の充填剤として,保持容量の大きい3種の活性炭系充填剤について,脱着率の比較を行った.室内空気は1998年8月~2000年2月に,住宅及びビルで,自動サンプリング装置を用いて50~100 ml/minで1時間毎に24時間まで採取した.試料捕集にはステンレス加熱脱着チューブ²⁾(Perkin-Elmer)を用い,加熱脱着装置によりGC/MSに

表1. 調査対象住宅及びビルの概要

対象	構造,空調方式	採取場所	採取月
住宅	鉄筋コンクリート造,集合住宅	5階建の1階部分,和室(6畳)	1月
ビルA	鉄骨鉄筋コンクリート造,オールフレッシュ外気導入	6階建の3階部分,機器室(56.4m ²)	8月
ビルB	鉄筋コンクリート造,一部再循環空気利用外気導入	12階部分,事務室	7月,2月

* 東京都立衛生研究所環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

表2. 加熱脱着装置の分析条件1

充填剤: Tenax TA	
オープン温度	: 230
脱着時間	: 5min
脱着流量	: 50ml / min
2次トラップ	: Tenax TA
2次トラップ温度	: 10
2次脱着温度	: 230
2次脱着時間	: 3min
2次スプリット比	: 1 : 6 又は 1 : 20
トランスファライン	: 200
バルブ温度	: 120

加熱脱着装置の分析条件2

充填剤: Tenax TA+Carbopack B	
オープン温度	: 280
脱着時間	: 10min
脱着流量	: 50ml / min
2次トラップ	: Tenax TA
2次トラップ温度	: 4
2次脱着温度	: 280
2次脱着時間	: 3min
2次スプリット比	: 1 : 6
トランスファライン	: 200
バルブ温度	: 120

導入した。加熱脱着装置の条件を表2に、GC/MSの分析条件及び測定対象物質を表3に示す。

結 果

1. 捕集用充填剤

アクティブサンプリングのための捕集用充填剤として、Tenax TAの後段に用いる活性炭系充填剤を検討した。用いた活性炭系充填剤は、Carbopack B, Carbopack X, Carboxen 1000の3種(SUPELCO)である。これら3種の活性炭系充填剤100mgにVOC標準液1 μ lと、トルエン d_8 1 μ lを添加し、GC/MSで分析した時のクロマトグラムを図1に示す。縦軸はAbundanceで全て100万に合わせた。図からも明らかなように、充填剤により各物質の脱着量は異なり、この差は保持時間の長い物質ほど顕著であった。クロマトグラムより得られたHeight ratio(各物質のピーク高/トルエン d_8 のピーク高)から求めた脱着率を表4に示す。脱着率はTenax TA 200mgにVOC標準液及びトルエン d_8 を同様に添加し、得られたHeight ratioを100とした時の割合(%)とした。各充填剤の脱着率は、Carbopack Bは70~100%、Carbopack Xでは70%以上及び20~40%の物質が多く、Carboxen 1000では200%以上の物質がいくつかあった。

表3. GC/MSの分析条件

カラム	: DB-1(60m \times 0.25mm I.d.1 μ m)	
	: DB-1(30m \times 0.25mm I.d.1 μ m)	
カラム温度	: 40 (5min)-10 /min-300	
キャリアーガス	: He (カラムヘッド圧 100kPa)	
インターフェース温度	: 250	
マルチプライヤー	: 1500V	
検出モード	: SCAN	
測定対象物質	定量用イオン	確認用イオン
メチルエチルケトン	72	57
酢酸エチル	61	70
クロロホルム	83	85
1,2-ジクロロエタン	62	64
2,4-ジメチルペンタン	57	85
1,1,1-トリクロロエタン	97	99
ブタノール	56	55
ベンゼン	78	77
四塩化炭素	117	119
1,2-ジクロロプロパン	63	62
トリクロロエチレン	130	132
2,2,4-トリメチルペンタン	57	56
ヘプタン	56	71
メチルイソブチルケトン	58	85
トルエン	91	92
クロロジプロモメタン	127	129
酢酸ブチル	56	73
オクタン	57	85
テトラクロロエチレン	166	164
エチルベンゼン	91	106
<i>p</i> -キシレン	91	106
<i>m</i> -キシレン	91	106
<i>o</i> -キシレン	91	106
スチレン	104	103
ノナン	57	85
-ピネン	93	136
1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120
1,2,4-トリメチルベンゼン	105	120
デカン	142	71
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	146	148
1,2,3-トリメチルベンゼン	105	120
リモネン	68	136
ノナナル	70	98
ウンデカン	57	71
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	119	134
デカナル	70	55
ドデカン	57	85
トリデカン	57	71
テトラデカン	57	71
ペンタデカン	57	71
トルエン d_8	98	

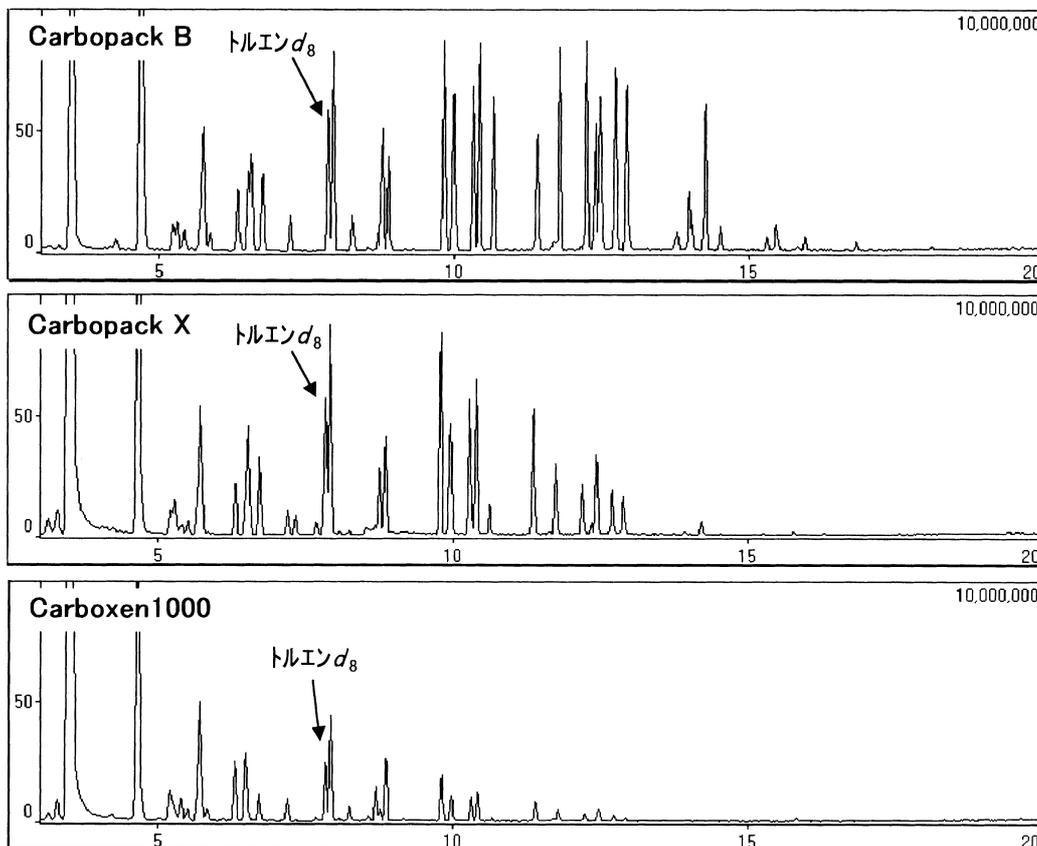


図1．活性炭系充填剤を用いたVOC標準液のGC/MSクロマトグラム

Carboxen 1000で多くみられた100%以上の脱着率は、脱着効率が優れていることを示すわけではなく、図1でのCarboxen 1000におけるトルエン d_8 のピーク高が、他の充填剤に比べ低いため、相対的に増加したと考えられた。以上の結果よりTenax TAの後段にはCarbopack Bを用いるのが適当と考え、前段にTenax TA 200 mg、後段にCarbopack B 100 mgを充填した2段階チューブ(TA/CBチューブ)を作製した。次にTA/CBチューブの破過試験を行った。VOC標準液を添加したTA/CBチューブまたはTenax TAチューブの後ろに、破過を確認するためのTA/CBチューブを連結し、約50ml/minの流量で60あるいは90分間清浄空気を通気し、各物質の破過の有無を確認した。結果を表5に示す。Tenax TAのみではいくつかの低分子物質が破過したが、TA/CBチューブでは90分間通気しても(4700ml)破過は認められなかった。したがって、自動サンプリング装置によるアクティブサンプリングには、TA/CBチューブを使用することとした。

2．日内変動

住宅及びビルAは、充填剤にTenax TAのみを用いてサンプリングした。トルエン、キシレン(*m*-キシレン、

p-キシレン、*o*-キシレンの合計)、エチルベンゼン濃度の日内変動を図2、3に示す。住宅においては、特異的な変動が観察されたりモネン濃度も示した。

住宅では、8時30分に窓を開けて換気し、10時30分に窓を閉めた。窓を開けると各濃度は直ちに低下し、窓を閉めると3時間程度で元の濃度に戻ることが観察できた。また、19時ごろには試料を採取した室内でミカンを喫食したため、柑橘類の皮に含まれるリモネンの急増が観察された。

ビルAでは空調システム(以下空調と略す)の開始が8時、停止が18時であり、空調稼動時にはVOC濃度が一定に保たれていた。オールフレッシュ外気導入であるため、いずれの物質も外気濃度と同レベルであった。しかし空調が停止すると各濃度は上昇し、トルエンでは5倍近く高くなることが観察された。

ビルBのサンプリングは、TA/CBチューブを用いて行った。ビルBでは7月と2月ともに、空調の開始が7時30分、停止が19時であった。トルエン、キシレン、エチルベンゼン濃度のほか、7月ではブタノール濃度、2月ではメチルエチルケトン、酢酸エチル、トリメチルペンタン濃度の変動も示した(図4、5)。メチルエチルケ

表4 . Tenax TAを100とした場合の活性炭系吸着剤の脱着率(%)

充填剤 充填量	Tenax TA 200mg	Carboxen 1000 100mg	Carbopack B 100mg	Carbopack X 100mg
酢酸エチル	100.0	272.8	73.2	26.4
クロロホルム	100.0	209.1	75.5	36.1
1,2-ジクロロエタン	100.0	235.1	83.4	76.2
2,4-ジメチルペンタン	100.0	143.6	98.7	123.1
1,1,1-トリクロロエタン	100.0	239.3	90.9	45.7
ブタノール	100.0	166.7	95.1	74.8
ベンゼン	100.0	243.8	97.8	113.5
四塩化炭素	100.0	145.2	77.8	8.6
1,2-ジクロロプロパン	100.0	234.3	96.3	82.6
トリクロロエチレン	100.0	228.1	105.4	61.5
2,2,4-トリメチルペンタン	100.0	69.5	109.5	129.9
ヘプタン	100.0	89.8	102.9	119.1
メチルイソブチルケトン	100.0	89.5	59.8	44.8
トルエン	100.0	134.3	103.3	115.5
クロロジプロモメタン	100.0	79.3	73.6	3.4
酢酸ブチル	100.0	115.4	24.5	7.4
オクタン	100.0	24.0	102.0	54.1
テトラクロロエチレン	100.0	168.7	101.9	105.0
エチルベンゼン	100.0	53.2	99.6	100.4
<i>m,p</i> -キシレン	100.0	37.2	97.6	71.9
スチレン	100.0	29.9	89.3	77.4
<i>o</i> -キシレン	100.0	36.0	107.7	84.0
ノナン	100.0	5.5	97.4	21.1
-ピネソ	100.0	26.0	67.7	80.6
1,3,5-トリメチルベンゼン	100.0	13.1	98.9	37.1
1,2,4-トリメチルベンゼン	100.0	7.6	94.9	24.3
デカン	100.0	1.9	79.1	7.5
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	100.0	19.2	103.1	60.0
1,2,3-トリメチルベンゼン	100.0	6.6	100.8	25.2
リモネン	100.0	3.6	78.8	20.6
ノナナール	100.0	42.4	233.1	20.6
ウンデカン	100.0	0.4	28.1	1.8
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	100.0	1.4	69.2	6.6
デカナール	100.0	29.7	111.2	21.0
ドデカン	100.0	0.4	10.7	0.4
トリデカン	100.0	0.6	3.6	0.3
テトラデカン	100.0	0.3	1.4	0.2
ペンタデカン	100.0	0.3	0.7	0.2

トン, 酢酸エチル, トリメチルペンタンは低分子物質だが, TA/CBチューブを用いたので, 破過することなくサンプリングできた。

事務用機等が入る前の7月では, 空調稼動時にはVOC濃度が低濃度に保たれていた。停止すると各濃度はゆるやかに上昇し, 12時間ほどでいずれの物質でも約2倍になることが観察できた。事務用機等が入った後の2月では, 空調停止により, トルエン, メチルエチルケ

トン, 酢酸エチル濃度が上昇することが観察された。停止後約2時間で2~3倍になり, 空調開始直前まで高濃度を保っていた。一方他の物質, 特にトリメチルペンタンなどでは空調の稼動に関連しない変動が観察できた。

ビルBの7月と2月のVOC濃度(24時間平均値)を表6に示す。両者を比較すると, 半年経過して著しく濃度が減少したのはブタノール, 逆に非常に増加したのはトルエン, メチルエチルケトン, 酢酸エチル及びトリメチ

表5. 充填剤による破過容量の比較

充填剤	Tenax TA		Tenax TA + Carbopack B	
	3100	4100	3100	4700
メチルエチルケトン		*		
酢酸エチル				
クロロホルム	*	*		
1,2-ジクロロエタン		*		
2,4-ジメチルペンタン	*	*		
1,1,1-トリクロロエタン	*	*		
ブタノール				
ベンゼン		*		
四塩化炭素	*	*		
1,2-ジクロロプロパン				
トリクロロエチレン				
2,2,4-トリメチルペンタン	*	*		
ヘプタン				
メチルイソブチルケトン				
トルエン				
クロロジプロモメタン				
酢酸ブチル				
オクタン				
テトラクロロエチレン				
エチルベンゼン				
<i>m,p</i> -キシレン				
<i>o</i> -キシレン				
スチレン				
ノナン				
ピネン				
1,3,5-トリメチルベンゼン				
1,2,4-トリメチルベンゼン				
デカン				
<i>p</i> -ジクロロベンゼン				
1,2,3-トリメチルベンゼン				
リモネン				
ノナナール				
ウンデカン				
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン				
デカノール				
ドデカン				
トリデカン				
テトラデカン				
ペンタデカン				

* : 破過したことを表す

充填量 : Tenax TA 200mg , Carbopack B 100mg

ルペンタンであった。

考 察

空調の無い住宅においては、窓を開けて換気することがVOC濃度を低下させるのに有効であることが確認で

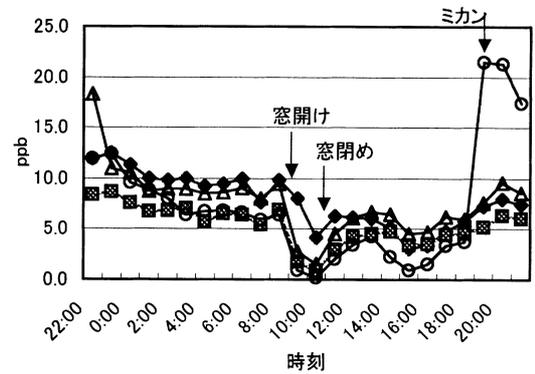


図2. 住宅のVOC濃度日内変動

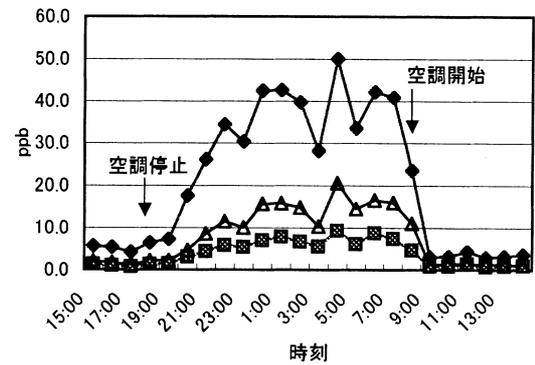


図3. ビルAのVOC濃度日内変動

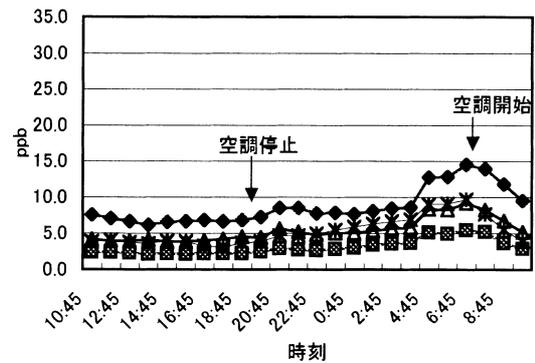


図4. ビルB (7月)のVOC濃度日内変動

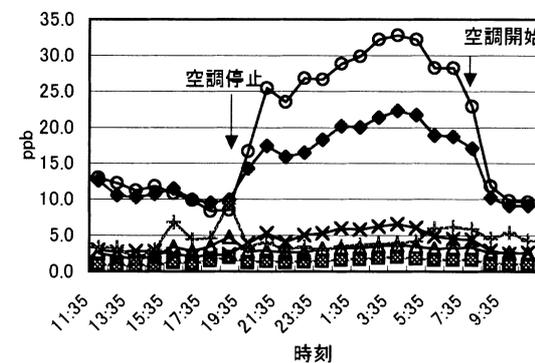


図5. ビルB (2月)のVOC濃度日内変動

表6. ビルBにおけるVOC濃度の比較

単位: ppb

採取月	7月 事務机搬入前	2月 事務机搬入後
トルエン	8.0	18.2
エチルベンゼン	2.8	1.3
キシレン	4.6	3.1
ブタノール	5.3	1.1
メチルエチルケトン	2.1	19.6
酢酸エチル	1.2	4.0
トリメチルペンタン	0.37	4.4

アクティブ法による24時間平均濃度

きた。最近の住宅環境では、エアコンが普及したことで窓の開閉が減少し、さらには気密性が高くなっているため、室内中のVOCが高濃度になる可能性が考えられる。したがって、より一層換気に留意する必要がある。また換気とは関連していないリモネンのみの急増が観察されたが、これはミカンを喫食したためであると特定できることから、個々のVOCを測定することは、発生源を調査するために必要であると考えられる。

今回対象としたビルの中で一番新しくしたビルAでは、空調が停止すると短時間で非常に高濃度になることが分かった。新しいうちは特に建築部材等から放出されるVOCに注意し、換気を心掛ける必要があると思われる。

ビルBでは事務用机等が搬入される前の7月と、搬入された後の2月に測定した。7月に高濃度だったブタノールは、2月になると低くなっていた。これは建築部材又は内装等に由来しているため、時間経過により減少したと考えられる。またその他の物質については、搬入前の7月に比べ搬入後の2月の変動は大きく、濃度も高くなった。したがって時間経過により減少する建築部材や内装等からの放出よりも、搬入された事務用机等からの放散影響を反映したと考えられた。特にトルエンやメチルエチルケトン、酢酸エチルについては、7月に比べ増加しており、また空調停止により濃度が上昇したことな

どから、発生源は室内にあると考えられ、搬入した事務用机等から発生している可能性が示唆される。しかしトリメチルペンタンにおいては、7月よりも増加しているが、空調の稼働状況に関連せず、日中に高いという傾向が観察できた。したがって、この変動は勤務時間内での作業に関連しているか、又は空調により導入している外気に由来している可能性が考えられた。

ま と め

加熱脱着チューブを用いた自動サンプリング装置により、住宅及びビルのVOC濃度日内変動を調査した。いずれの場合にも換気と濃度変動が関連していることは明らかであった。今回の住宅でも、換気を行わず閉め切った状態が続くと、変動がなく一定濃度が継続することが観察された。したがって、新築やリフォーム等でVOC濃度が高くなることが予想される住宅では、頻繁に換気を行い濃度を低下させる必要がある。またビルにおいては、築年数だけでなく搬入される什器等によって、空調稼働時と停止時に顕著な差が見られることが分かった。したがって、オフィスやビルでの勤務時間帯の実態を反映した結果を得るには、勤務時間帯の室内空気を採取し、測定する必要があると思われる。今回のように、勤務時間帯や生活時間帯のパターンに関連したVOC濃度測定を行うことで、人体に与える影響を正確に把握することが出来ると考え、本法による測定はその調査に役立つと考えられた。なお、Bビルにおける調査は、東京都衛生局東京都食品環境指導センター建築物衛生課と共同で実施したものである。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室：快適で健康的な住宅に関する検討会議 健康住宅関連基準策定専門部会化学物質小委員会報告書，1997年6月。
- 2) 瀬戸博，斎藤育江，竹内正博他：東京衛研年報，50，240-244，1999。