

室内空気汚染発生源の推定事例 - 靴用補修剤からのテトラクロロエチレンの発生 -

大 貫 文^{*}, 齋 藤 育 江^{*}, 瀬 戸 博^{*}, 上 原 真 一^{*}, 藤 井 孝^{**}

Presumptive Examination of the Source of Indoor Air Pollution : Emission of Tetrachloroethylene from the Shoe-repairing utensil

Aya ONUKI^{*}, Ikue SAITO^{*}, Hiroshi SETO^{*}, Shin-ichi UEHARA^{*} and Takashi FUJII^{**}

Keywords : 室内空気 indoor air, 発生源 emission source, テトラクロロエチレン tetrachloroethylene, 補修剤 repairing utensil, 家庭用品 household utensils

緒 言

室内空気から高濃度の化学物質が検出された場合、その発生源を調査し低減のための対策を取る必要がある。今回、居住者が体調不良を訴えた一般住戸の室内空気を分析したところ、高濃度のテトラクロロエチレンが検出されたため、その発生源の推定を試みた。テトラクロロエチレンの発生源としては、ドライクリーニングに関する場合が多いが¹⁻⁴⁾、今回はそれに関連した原因が見つからなかった。そこで発生源は別にあると考え当該住戸を調査した。その結果、家庭用品である靴用補修剤がテトラクロロエチレンの発生源であることを明らかにしたので、その詳細について報告する。

経 緯

居住者は30歳代の男性で、1998年2月の竣工直後の3月、当該住戸に入居した。入居後2~3ヶ月からのどの痛みを訴えた。2年後の2000年3月に当研究所に相談に訪れ、家の中に長く居ると気分が悪くなることや、くしゃみが止まらないなどの症状を訴えた。暖房を使用する冬季は特に症状がひどく、冷房を使用する夏季はやや緩和するという。なお来所する1ヶ月前の2000年2月からは、当該住戸には住むことが出来ないと判断し別住宅に仮住まいをしていた。

2000年4月、居住者の依頼により、室内空気中のホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物(以下VOCと略す)濃度を測定した。その結果、テトラクロロエチレンが比較的高濃度に検出されたことから、分析対象物質をテトラクロロエチレンに絞り、その発生源を詳しく調査した。経緯を表1に示した。

実 験

1. 対象住戸

対象住戸は、都区内の幹線道路から100 mに立地する鉄筋コンクリート造り、8階建て集合住宅の4階、1DKで床面積は35.05 m²である。

2. 装置

加熱脱着装置: ATD400 (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)及びTRACE2000/VOYAGER (サーモクエスト), 紫外可視分光光度計: UV-160A (島津製作所), 総VOC計: XP-339V (新コスモス電機), コンテナ: 金属製, 開口1,950×奥行1,400×高さ2,340 mm

3. 室内空気中ホルムアルデヒド濃度測定

室内空気は、パッシブガスチューブ(ホルムアルデヒド・二酸化窒素用, 柴田科学)を用い、パッシブ法により24時間採取した。分析は既報の条件で行った⁵⁾。

4. 室内空気中VOC濃度測定

室内空気は、ステンレス製チューブ(約90 mm×外径6.35 mm, ATD400用, Perkin-Elmer)にTenax TA 200 mgを充填したチューブ(以下ATDチューブと略す)を用い、パッシブ法により24時間採取した。分析は既報の条件に順じて行った⁶⁾。なお、GC/MS条件は表2に示した。

5. 床面及び壁面付近のテトラクロロエチレン濃度測定

建材からの発生を調査するために、簡易表面空間濃度測定法⁷⁾により、床面及び壁面付近のテトラクロロエチレン濃度を測定した。すなわち対象床面及び壁面にATDチューブを水平方向に置き、上面を15×15 cmのアルミ箔で覆って、パッシブ法により24時間採取した。分析は、4. 空気中VOC濃度測定と同一条件で行った。

* 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, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

** 東京都立衛生研究所環境保健部

表 1 . 経緯

1998年	2月	竣工	
	3月	入居	
	5 - 6月	のどの痛みを訴える	
2000年	2月	別住宅へ仮住まい	
	3月	相談のため衛生研究所へ来所	
	4月	当該住戸室内空气中ホルムアルデヒド及びVOC濃度の測定	
	8月	床面及び壁面付近のテトラクロロエチレン濃度測定	
	9月	同集合住宅の別住戸室内テトラクロロエチレン濃度測定	
2001年	12月	住戸内の家具・用品等をコンテナに移動	
	2001年	1月	コンテナ内テトラクロロエチレン濃度測定
			発生源と推定される用品からのテトラクロロエチレン発生量測定

表 2 . VOC分析のGC/MS条件

カラム	: DB-1(30m × 0.25mm i. d., 1 μ m film)
カラム温度	: 40 (3min)-12 /min-220 (2min)-20 /min-300 (1min)
注入口温度	: 200 (スプリットレス)
キャリアーガス	: He(カラムヘッド圧 50kPa)
インターフェース温度	: 250
イオン化法	: EI
マルチプライヤー	: 1400V
検出モード	: SCAN (45-350)

6 . コンテナ収納法によるテトラクロロエチレンの発生源の推定

家具や用品等無作為に複数のコンテナに収納し、1ヶ月程度経過後、各コンテナ空气中のテトラクロロエチレンを測定した。採取及び分析は4. 空気中VOC濃度測定と同一方法で行った。

7 . 用品周辺の総VOC測定

家具や用品等から高濃度のテトラクロロエチレンが発生している場合、その周辺空気中の総VOC濃度が高くなるため、個々の用品等からの総VOC発生状況を調査した。総VOC計を用いて、用品周辺の空気を30秒以上吸引し、安定した後の表示値を読み取った。

8 . 用品からのテトラクロロエチレン発生量測定

発生源を特定するため、周辺空気中の総VOCが高い用品からのテトラクロロエチレン発生量を測定した。用品を個別にジッパー付きのビニル袋に入れ、窒素ガス(2.5 L)を充填し密封した。室温(23)で2時間以上放置し、テトラクロロエチレンを十分に揮発させた後、シリンジを用いてビニル袋内のガスを5 μ L採取し、GC/MSで分析した。GC/MS分析条件は表3に示した。本法の検出下限値はSN比の10倍の5.0 ppmである。標準ガスにはテトラクロロエチレン溶液を試験管に入れ密栓し、上部の飽和蒸気を1 μ L採取したものをを用いた。用品を入れたビニル袋中の濃度は、得られたピーク面積を用い、次式より算出して求めた。

$$C = Au / (As \times 5) \times 17.2 / 760 \times 10^6$$

C : 袋中濃度 (ppm), Au : 用品のピーク面積, As : 標準ガスのピーク面積, 17.2 : 23 でのテトラクロロエチレン

表 3 . テトラクロロエチレン分析のGC/MS条件

カラム	: Ultra 1(12m × 0.20mm i. d., 0.33 μ m film)
カラム温度	: 40 (2min)-20 /min-100 (1min)
注入口温度	: 230
スプリット比	: 1 : 30
キャリアーガス	: He (0.8mL/min)
イオン化法	: EI
マルチプライヤー	: 350V
検出モード	: SIM m/z 164, 166

の蒸気圧 (mmHg), 760 : 1 気圧 (mmHg)

結 果

1 . 室内空气中ホルムアルデヒド及びVOC濃度

2000年4月、室内空气中のホルムアルデヒド及びVOC濃度を測定した。その結果を表4に示した。ホルムアルデヒド濃度は48.6 ppbで、厚生省の示した室内濃度に関する指針値⁸⁾(以下指針値と略す)の80 ppbより低かった。またテトラクロロエチレン以外のVOC濃度は指針値以下で、我々が以前調査した東京都近郊の一般住宅室内濃度幾何平均値⁹⁾(以下都平均値と略す)とほぼ同じ濃度レベルであった。しかし、テトラクロロエチレンについては10.9 ppbで、都平均値(0.21 ppb)の50倍以上高濃度であった。

2 . 床面及び壁面付近のテトラクロロエチレン濃度

テトラクロロエチレンの発生が建材由来かどうかを調査するために、2000年8月、居間及び寝室の床面及び壁面付近の濃度を測定した。結果を表5に示した。いずれの床面及び壁面付近の濃度は低く、室内濃度に影響を与えるほど

表4．室内空气中ホルムアルデヒド及びVOC濃度

単位：ppb

	ホルムアルデヒド	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	p-DCB	テトラクロロエチレン
寝室	48.6	13.3	4.9	10.2	3.2	1.4	10.9
都平均値	31.8	13.2	2.7	4.7	0.47	3.7	0.21
指針値	80	70	880	200	50	40	-

p-DCB：パラジクロロベンゼン

都平均値：東京都近郊の一般住宅室内濃度幾何平均値

指針値：厚生省の示した室内濃度に関する指針値（テトラクロロエチレンは未設定）

表5．床面及び壁面付近のテトラクロロエチレン濃度

単位：ppb

居間	居間 床	居間 壁1	居間 壁2	寝室	寝室 床	寝室 壁
6.9	2.2	5.6	9.5	6.6	2.8	5.4

の発生はみられなかった。

3．室内テトラクロロエチレン濃度の比較

高濃度テトラクロロエチレンが、当該住戸特有であるか否かを調査するために、2000年9月、同集合住宅の同階にある同一仕様で建造された別住戸の室内濃度を測定した。結果を表6に示した。別住戸室内濃度は0.31～0.34 ppbで、都平均値（0.21 ppb）と同レベルであり、当該住戸のみ高濃度であることがわかった。

4．コンテナ収納法によるテトラクロロエチレン発生源の推定

当該住戸内に建材以外の発生源が存在すると考え、2000年12月に住戸内の家具や用品等、室内にある物全てを3つのコンテナ（No.1-3）に無作為に収納し、2001年1月に各コンテナ空气中のテトラクロロエチレン濃度を測定した。同時に、家具等を全て移動させた後の当該住戸内空気濃度も測定した。結果を表7に示した。3つのコンテナの中で特に靴用補修剤が収納されているコンテナ（No.3）のテトラクロロエチレン濃度が高く、19.4 ppbであった。全ての家具や用品等を移動させた後の室内濃度は0.34～0.49 ppbで、表6に示した別住戸室内濃度と同じレベル（0.31～0.34 ppb）まで低下した。

5．用品周辺の総VOC測定

No.3のコンテナに収納した家具や用品類個々の周辺空気の総VOCを、総VOC計を用いて測定した。その結果、靴用補修剤、靴用ワックス、銀器磨きクリーム等10品目（表8）の周辺で、室内空気よりも高い総VOCを示した。

6．用品からのテトラクロロエチレン発生量

用品周辺空気の総VOCが通常よりも高い10品目からのテトラクロロエチレンの発生量を測定した。各用品のビニル袋中テトラクロロエチレン濃度を表8に示した。表から

表6．室内テトラクロロエチレン濃度の比較

単位：ppb

当該住戸*		別住戸**		都平均値
居間	寝室	居間	寝室	
6.9	6.6	0.34	0.31	0.21

* 2000年8月測定 ** 2000年9月測定

も分かるように、靴用補修剤のみから発生しており、その袋中濃度は17.2 ppmだった。他の用品からの発生量はいずれも検出下限値以下（ND）であった。

考 察

今回発生源の推定を行ったテトラクロロエチレンは吸入や経口摂取により刺激性、麻酔作用、発癌性等を示す毒性物質で、平成9年には大気環境基準に追加された{基準値：0.2 mg/m³（年平均）}¹⁰。ドライクリーニング溶剤や金属脱脂洗浄剤、フロンの原料等に用いられ、その発生源周辺では比較的高い大気濃度が検出される事例がある¹⁻⁴。一方、建材や内装材が発生源である場合、それを使用している床面や壁面付近の濃度が室内空气中濃度の2倍以上高いと言われている⁷。今回の場合、いずれにも該当しないにも係わらず、室内空气中に高濃度のテトラクロロエチレンが検出されたことから、発生源は室内に存在する家具や用品類である可能性が示唆された。そこで、コンテナ収納法や個々の用品からの発生量測定により、発生源の特定を試みた。その結果、靴用補修剤から高濃度のテトラクロロエチレンが発生していることが明らかになり、今回の事例の発生源であることが特定できた。

この靴用補修剤（図1）は、アメリカ製で、磨り減った靴底の補修や滑り止めのために使用するものであり、本邦

表7．用品等収納後コンテナ内及び用品等移動後室内のテトラクロロエチレン濃度

単位：ppb

コンテナ			移動後室内			
No.1	No.2	No.3	居間	寝室	洗面所	玄関
1.1	0.16	19.4	0.34	0.38	0.39	0.49

表8. ビニル袋中テトラクロロエチレン濃度

用品	袋中濃度 (ppm)
1 木工家具修理マーカー	ND
2 靴用ワックス	ND
3 銀器磨きクリーム	ND
4 靴用クリーム	ND
5 フローリング補修剤	ND
6 修正液	ND
7 ボンド	ND
8 ミンクオイル	ND
9 フェルトペン	ND
10 靴用補修剤	17.2

ND: 検出下限値 (5.0 ppm) 以下



種類: 黒・白・自然色
NET: 156g
表示成分: 未加流炭化水素樹脂
合成ゴム
テトラクロロエチレン

図1. 靴用補修剤

のスポーツ用品店や大型雑貨店で市販されている。形状は金属製のチューブに入ったペースト状の薬剤で、本事例での発生源であった黒色の他に自然色及び白色がある。いずれも、含有成分としてテトラクロロエチレンが表示されており、分析結果とも一致していた。

当該製品は使用途中で、密栓され、チューブが末端から巻き上げられた状態で保管されていたが、顕著な破損は確認できなかった。したがって、テトラクロロエチレンは栓のわずかな隙間、あるいはチューブの巻き上げ等使用時に物理的に生じた微細な空間から徐々に漏出し、発生源になったと考えられる。

旧厚生省が1997~1998年に行った、居住環境内における揮発性有機化合物の全国実態調査¹¹⁾によると、テトラクロロエチレン濃度の統計値は、最大値83.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。このことは、高濃度の居住環境がごく少数存在することを示すものであるが、その原因の究明には至っていない。しかし、今回の事例の様に、室内にある家具や用品が

発生源である可能性も考えられる。

まとめ

本事例では、居住者が健康被害を訴える住戸で、比較的高濃度であったテトラクロロエチレンの発生源を推定した。まず、簡易表面空間濃度測定法により問題の物質が建材由来でないことと、同仕様の別住戸室内空気を分析することにより当該住戸特有であることを確認した。その後、発生源はコンテナに移した用品等の中にあると考え分析した結果、靴用補修剤が特定された。

今回の結果から、室内化学物質濃度が高くなる原因としては、建材や内装等の他に、居住者が持ち込む家具や用品等の可能性もあることがわかった。指針値が設定されているホルムアルデヒドやトルエン等については建材や内装材への使用は抑制されていくと思われる。今後は今回着目したテトラクロロエチレンや、防虫剤として使用されており、動物実験において発癌性を示した p -DCB等^{12, 13)}、多種の有害化学物質が家具や用品等から発生する可能性があることに留意する必要がある。

文献

- 1) 有機合成化学協会編: 溶剤ポケットブック, 第1版, 807-808, 1967, オーム社, 東京.
- 2) Garetano, G., Gochfeld, M.: *Arch. Environ. Health*, **55**, 59-68, 2000.
- 3) 厚生省: テトラクロロエチレン等を使用するコインオペレーションクリーニング営業施設に対する指導の徹底について, 1995年2月.
- 4) 環境庁: 環境白書 総説, 平成9年版, 1997年6月.
- 5) 斎藤育江, 瀬戸博, 多田宇宏, 他: 東京衛研年報, **48**, 250-254, 1997.
- 6) 瀬戸博, 斎藤育江, 竹内正博, 他: 東京衛研年報, **50**, 240-244, 1999.
- 7) 瀬戸博, 斎藤育江, 大貫文, 他: プロジェクト研究 居住環境の安全性に関する研究, 50-54, 2000.
- 8) 厚生省: シックハウス(室内環境汚染)問題に関する検討会中間報告書, 2000年12月.
- 9) 斎藤育江, 大貫文, 福田雅夫, 他: プロジェクト研究 居住環境の安全性に関する研究, 32-49, 2000.
- 10) 環境庁: ベンゼン, トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる大気汚染に係る環境基準について, 1997年2月.
- 11) 厚生省: 居住環境内における揮発性有機化合物の全国実態調査, 1999年12月.
- 12) 厚生省: パラジクロロベンゼンに関する家庭用品専門家会議(毒性部門)報告書, 1997年8月.
- 13) OECD SIDS (Screening Information Data Set) Initial Assessment Report (draft): Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.