

生活環境中における揮発性有機化合物の季節変動調査及び簡易モデルを用いた室内空気浄化法の検討

Investigation of VOC Seasonal Variation in Living Condition and Examination of The Indoor Air Purification Method which Used Simple Model

長船 達也 氏家 愛子 赤間 仁
大江 浩*

Tatsuya OSAFUNE, Aiko UJIIE, Hitoshi AKAMA,
Hiroshi OOE

キーワード：揮発性有機化合物，室内空気汚染，季節変動，浄化法，壁紙

Key Words : Volatile Organic Compound, Indoor Air Pollution, Seasonal Variation, Purification Method, Wallpaper

ホルムアルデヒド，アセトアルデヒド及びVOCの季節変動の把握を目的に，県内の新築住宅について夏季及び冬季に調査を行ったところ，汚染物質の濃度は季節変動による影響よりも，むしろ住まい方に影響されることが分かった。また，簡易モデルを用いて室内空気の浄化法を検討したところ，汚染物質を把握した上で適切な壁紙を選択し，使い捨てで貼る・敷くことも簡便かつ効果的な室内空気浄化法の一つになり得ることが分かった。

1 はじめに

近年，住宅の高気密化にともない，建材・内装材から放出されるホルムアルデヒドやその他の揮発性有機化合物（VOC）による健康被害，いわゆる「シックハウス症候群」が社会問題となっている。この様なことから厚生労働省では，対策の一環として平成9年よりホルムアルデヒドを始め，順次VOCの指針値を設定している（現在13物質）。また国土交通省では，平成12年に住宅の品質確保の促進に関する法律を施行し，低ホルムアルデヒド規格材の使用等による室内空気汚染防止対策を推進している。そこで低ホルムアルデヒド建材で施工された県内の新築住宅について，昨年度は環境化学部により入居前・後のホルムアルデヒド，アセトアルデヒド及びVOC濃度の実態調査が行われた¹⁾。

また室内空気汚染は，温度の影響を受けやすく季節によって差があると考えられるため²⁻³⁾，本年度はホルムアルデヒド，アセトアルデヒド及びVOCの季節変動の把握を目的に，引き続き4棟の住宅について夏季及び冬季に調査を行った。これと並行し，シックハウス対策の一助となるような室内空気の浄化法を検討するため，簡易モデルを用いて⁴⁾，ホルムアルデヒド等の除去能を有する各種壁紙でのVOC除去効果を比較したので報告する。

2 方 法

2.1 生活環境中における揮発性有機化合物の季節変動調査

2.1.1 調査対象住宅及び調査時期

調査対象住宅：平成13～14年新築住宅4棟

夏季調査：平成14年7～8月，冬季調査：同年11～12月

2.1.2 調査対象物質

ホルムアルデヒド，アセトアルデヒド，VOC41物質

表1 VOC調査対象物質一覧

脂肪族炭化水素	ヘキサン，ヘプタン，オクタン，ノナン，デカン，ウンデカン，ドデカン，トリデカン，テトラデカン，ペンタデカン，ヘキサデカン 2,4-ジメチルペンタン 2,2,4-トリメチルペンタン
芳香族炭化水素	ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，m,p-キシレン，p-キシレン，スチレン，1,3,5-トリメチルベンゼン，1,2,4-トリメチルベンゼン，1,2,3-トリメチルベンゼン，1,2,4,5-テトラメチルベンゼン
テルペン類	-ピネン，リモネン
ハロゲン類	トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，クロロホルム，1,1,1-トリクロロエタン，1,2-ジクロロエタン，1,2-ジクロロプロパン，p-ジクロロベンゼン，四塩化炭素，クロロジプロモメタン
エステル類	酢酸エチル，酢酸ブチル
ケトン類	メチルエチルケトン，メチルイソブチルケトン
アルコール類	ブタノール
アルデヒド類	ノナール，デカール

2.1.2 調査方法

2.1.2.1 アンケート調査

物質濃度との関連性を調べるため，建築物等情報，採取状況，居住者情報についてのアンケート調査を行った。

2.1.2.2 ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド調査

オゾンスクラバーを接続した捕集管（Waters社製Sep-Pak XpoSurアルデヒドサンプラー）により，室内空気を約100mL/minの流速で24時間連続ポンプ吸引した。採取後の捕集管をアセトニトリルで溶出し，5 mLにメスアップした後，HPLCで定性・定量を行った。定量値は，20 における空気中濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）に換算した。なお，HPLC分析条件を（表2）に示す。

* 現 生活衛生課

表2 HPLC分析条件

カラム：GLサイエンス製ZORBAX Bonus-PR 4.6mm i.d. x 250mm			
カラム温度：40			
測定波長：360nm			
流速：1.0ml/min			
移動相：A - 精製水, B - CH ₃ CN			
クラジエント：	A	B	
	0min	80%	20%
	10min	40%	60%
	15min	40%	60%
	15.01min	80%	20%
	20min	80%	20%

2.1.2.3 VOC調査

捕集管（柴田科学製活性炭チューブ）により、室内空気を約100mL/minの流速で24時間連続ポンプ吸引した。採取後の捕集管から活性炭を取り出し、1mLの二硫化炭素で抽出し、内部標準物質トルエン-d₈を添加（100ppb相当）した後、GC/MSで定性・定量を行った。定量値は、20における空气中濃度（μg/m³）に換算した。なお、GC/MS分析条件を（表3）に示す。

表3 GC/MS分析条件

カラム：J&W DB - 1 0.25mm i.d. x 60m（膜厚1 μm）	
昇温条件：40（7min） 10 /min 280（2min）	
試料注入法：スプリットレス	
試料注入量：2 μl	
注入口温度：250	
インターフェイス温度：280	
検出法：SIM	

2.2 簡易モデルを用いた室内空気浄化法の検討

2.2.1 検討素材

活性炭含有壁紙、尿素含有壁紙、二酸化チタン含有壁紙（表4）

表4 検討壁紙一覧

種類	活性炭含有紙	尿素含有紙	二酸化チタン含有紙
質量 (g/m ²)	110	180	105
厚さ (mm)	0.36	0.40	0.28
配合率 (%)	70	10	二酸化チタン・無機脱臭剤：50 活性炭：10
外観 (色)	黒色	白色	灰色
除去効果確認物質 ^{*1}	トルエン、酢酸 硫化水素	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
主な除去原理	多孔質による物質吸着	尿素による化学吸着	光触媒による分解

* 1：メーカーによる効果確認³⁾

2.2.2 検討対象物質

真空ビン内での気化が困難であった9物質（ノナール、ウンデカン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、デカナル、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン）を除くVOC32物質 - 脂肪族炭化水素7種、芳香族炭化水素9種、テルペン類2種、ハロゲン類9種、エステル類2種、ケトン類2種、アルコール類1種 -

2.2.3 検討方法

テドラバッグに5cm x 5cmの大きさに切った3種類の壁紙（活性炭含有・尿素含有・二酸化チタン含有）をそれぞれ封入し隔離した。なお使用した壁紙は、裏面をアルミ箔で覆い、表面のみで評価することとした。次に、活性炭で浄化した空気を50L注入し、真空ビンで気化させたVOC混合標準ガスを添加（Totalで約1000 μg/m³）した。静置平衡化の後、隔離した壁紙を開放し試験をスタートした。そして、一定時間毎に活性炭チューブにより内部空気を全量捕集し、GC/MSで定性・定量を行った。定量結果から残存率を算出し、除去効果を比較した。

3 結果

3.1 生活環境中における揮発性有機化合物の季節変動調査

3.1.1 アンケート結果

今回調査対象とした4棟の内訳は以下のとおりであった（表5）

表5 調査対象住宅情報一覧

	A邸	B邸	C邸	D邸
入居日	H13.10	H13.12.7	H14.1月上旬	H14.3.1
測定日	夏季 H14.7.25 冬季 H14.12.4	H14.7.31 H14.12.2	H14.7.22 H14.11.27	H14.8.1 H14.12.5
構造	木造従来	2 x 4	木造従来	鉄骨プレハブ
換気システム	あり	あり	なし	あり
測定場所・広さ	居間26畳	居間22.5畳	居間12畳	居間17畳
冷房器具	エアコン	エアコン、 扇風機	エアコン、 扇風機	扇風機
暖房器具	石油セントラル ヒーティング 蓄熱パネル	電気蓄熱暖房	石油ファン ヒーター	石油ファン ヒーター
新規購入家具		ベビーベッド、 加湿器 (11月上旬)		ピアノ (11月中旬)

3.1.2 調査結果（図1）

木造従来工法のA、C邸からは、夏季にテルペン類の - ピネンが高濃度で検出されたが、冬季には減少していた（A邸：287 31, C邸：301 68 μg/m³）

C邸において、夏季にハロゲン類のp - ジクロロベンゼンが指針値240 μg/m³を超えていたが、これは居間のローテーブルの引き出し内に防虫剤があったためと考えた。しかし冬季には減少していた（305 107 μg/m³）

冬季の暖房器具に開放式石油ファンヒーターを使用したC、D邸では、灯油由来の脂肪族炭化水素類が夏季に比し高濃度を示した。その値は換気システムの内

いC邸の方が高かった（C邸：56 184，D邸：21 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

D邸において，芳香族炭化水素のエチルベンゼン，キシレン，アルデヒド類のノナナルが夏季に比冬季に高濃度を示したが，これは購入したピアノの影響（塗料や防腐剤）によるものと考えた（エチルベンゼン：20 73，キシレン：23 54，ノナナル：0.64 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

また，テルペン類のリモネンについても冬季に高濃度を示したが，これはミカンの摂食によるものと考えた（3.2 31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

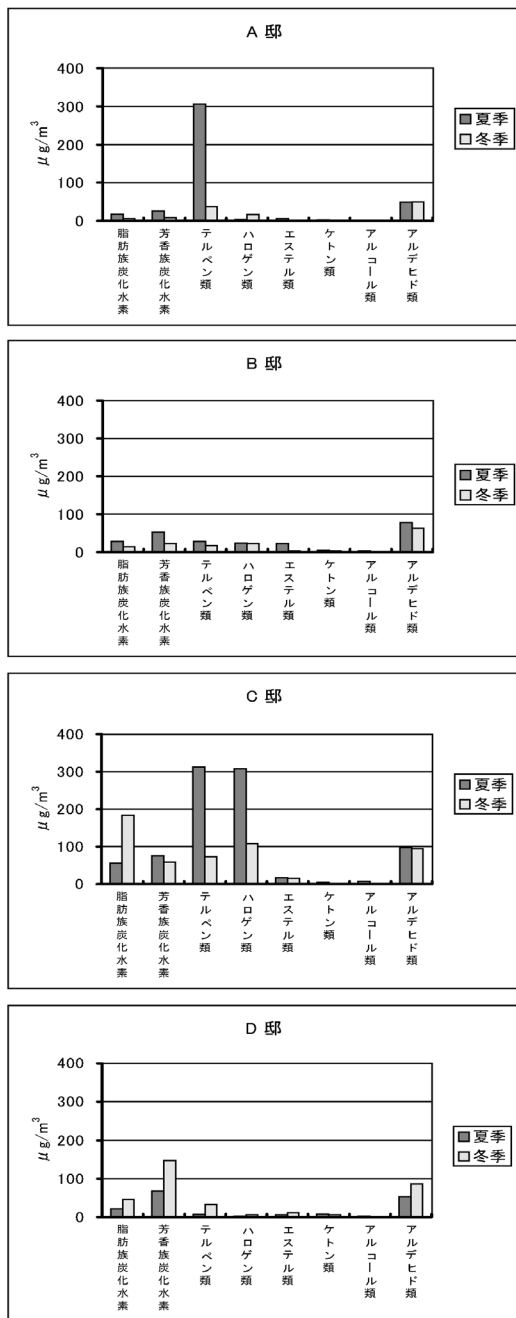


図1 夏季・冬季調査結果

(ホルム・アセトアルデヒドはアルデヒド類に含む)

3.2 簡易モデルを用いた室内空気浄化法の検討

3.2.1 検討結果

① 活性炭含有壁紙

物質によって残存率に若干の違いはあったが，各物質群 3時間で60～80%，6時間で20～30%，24時間で数%の残存率であり，強力な除去効果が確認できた（図2）。

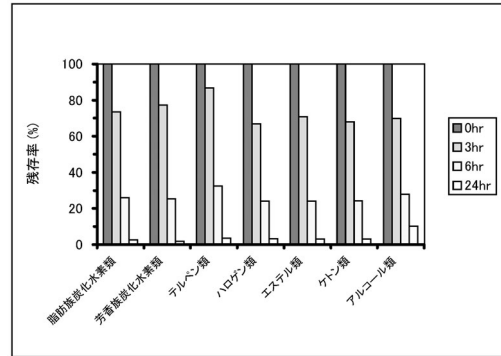


図2 活性炭含有紙VOC除去結果

② 尿素含有壁紙

除去効果は確認できなかった。

③ 二酸化チタン含有壁紙

はじめに蛍光灯下で試験を行ったが，光触媒による除去効果は確認できなかった。次にUV照射下での効果を確認するため，同時に非照射下での試験（活性炭をも含む）を行い比較したが，UV照射・非照射間で差はなく，光触媒を介した効果は見られなかった（図3）。

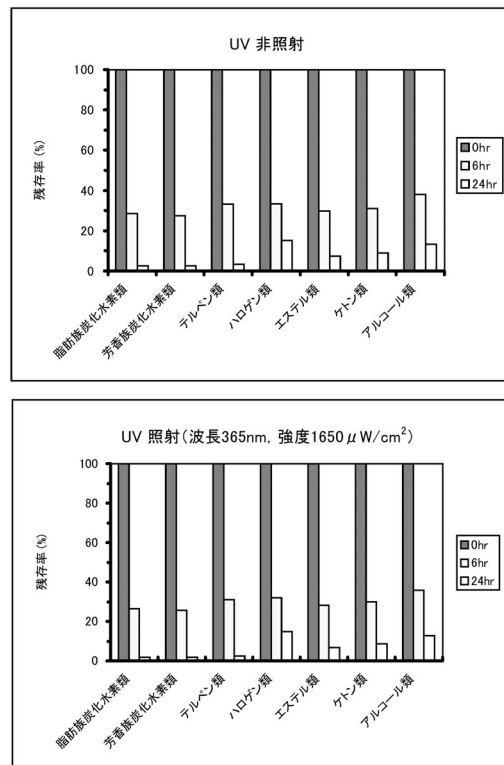
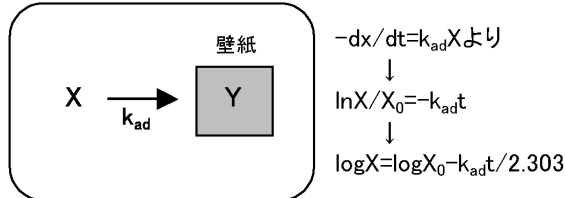


図3 二酸化チタン含有紙VOC除去結果

3.2.2 モデルフィッティング

本試験で使用した活性炭含有紙のVOC除去効果の数値化を試みた。本試験は閉鎖系であり、また壁紙に吸着した物質の脱離を無視し、大きな温度変動がなかったもの(本試験中の平均温度:22)と仮定し、薬物動態で汎用される1-コンパートメントモデルを適用した(図4)。

テドラーバッグ内



X: 残存量, Y: 吸着量, k_{ad} : 吸着速度定数

図4 1-コンパートメントモデル

捕集した各物質の絶対量 (ng) の常用対数値を Y 軸に、測定時間を X 軸にとりプロットをすると、良好な回帰直線が得られた (R^2 値 0.95 以上 [ブタノール: 0.89 を除く])。この直線の傾きから吸着速度定数 K_{ad} を算出し、また K_{ad} 値から各物質の半減期 $t_{1/2}$ を算出した (表6)。

表6 パラメーター一覧 (平均±標準偏差)

	k_{ad} (hr^{-1})	$t_{1/2}$ (hr)
脂肪族炭素水素	0.157 ± 0.022	4.51 ± 0.67
芳香族炭化水素	0.168 ± 0.018	4.16 ± 0.44
テルペン類	0.142 ± 0.011	4.89 ± 0.38
ハロゲン類	0.142 ± 0.015	4.94 ± 0.47
エステル類	0.146 ± 0.019	4.77 ± 0.62
ケトン類	0.152 ± 0.039	4.73 ± 1.23
アルコール類	0.089	7.78

k_{ad} : 吸着速度定数
 $t_{1/2}$: 半減期

4 考察

4.1 生活環境中における揮発性有機化合物の季節変動調査

今回の調査では、一部の物質を除き夏季に高濃度を示すものが多く見られたが、前回の環境化学部による入居後調査(2~3月)からの推移(図5)を見れば、ほとんどの物質は経時的に減少傾向にあった。一方、石油ファンヒーターの使用や防虫剤の使用、家具(ピアノ)の購入等で特定の物質濃度が上昇していた。以上より入居後の新築住宅における汚染物質の濃度は、季節変動の影響よりも、むしろ住まい方に影響されることが分かった。また、換気システムを持たない住宅では、持つ住宅に比べ、汚染物質の残存度合いが高くなっていることも分かった。

したがって室内空気汚染を防止するためには、原因の特定と排除が基本であるが、併せて頻繁な換気等による空気の浄化が重要であると考えられる。

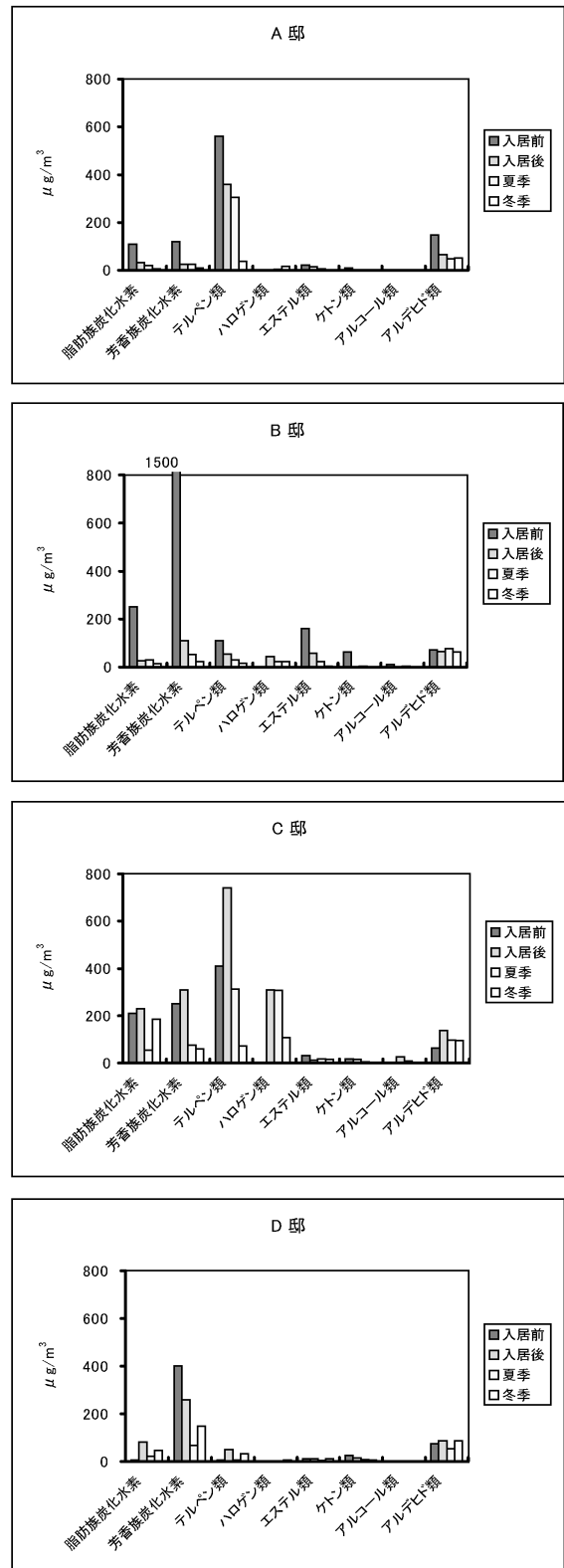


図5 室内濃度経時推移

4.2 簡易モデルを用いた室内空気浄化法の検討

今回検討した壁紙のうち、活性炭含有紙はVOCを物理的に吸着するため、各物質に対してほぼ同等の除去効果を示した。反面、物質の吸着飽和や高温下での脱離が予想される。一方、尿素や二酸化チタン含有紙は、物質の脱離の心配はないが、低級アルデヒド特有の高反応性を利用した吸着・分解（尿素のアミノ基及び二酸化チタンの光触媒によって生じたラジカルやスーパーアニオンによる反応（図6））であるため、反応性の低いVOCの除去効果は期待できないと考えた。

したがって、汚染物質を把握した上で適切な壁紙を選択し、使い捨てで貼る・敷くことも簡便かつ効果的な室内空気浄化法の一つになり得ると考える。

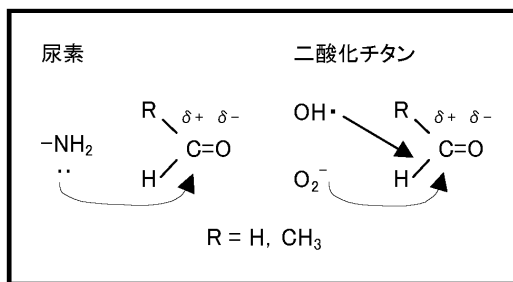


図6 低級アルデヒドとの化学吸着・分解反応

5 ま と め

- 1) 件数は少ないが、一年を通して新築住宅の室内空気汚染を調査したことで汚染源の特定が可能となり、本調査がシックハウス相談に対しての有益な資料になり得るものと考ええる。
- 2) ベイクアウトの実施や換気システムの導入、空気清浄機の購入等、相当量の労力・費用の負担を伴わなくとも、目的に応じた壁紙を選択し貼る・敷くことで、汚染物質の除去が簡便かつ効率的にできることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 佐々木ひとえ 高橋正弘 他：生活環境中におけるホルムアルデヒドの挙動に関する調査，宮城県保健環境センター年報，20，93 - 97（2002）
- 2) 洲村弘志 熊谷洋 北山光正 他：室内環境における揮発性有機化合物濃度の測定，山口県環境保健研究センター業報，22，32 - 37（2001）
- 3) 吉田俊明 安藤剛 松永一朗：住居内空气中ホルムアルデヒドおよび揮発性有機化合物濃度の季節変動，大阪府立公衆衛生研究所研究報告，39，31 - 47（2001）
- 4) 村田一英 佐竹健太 野平佳紀：環境汚染物質の浄化に関する研究，埼玉県工業技術センター研究報告書，2，188 - 190（1999）
- 5) 安積濾紙株式会社ホームページ