

外受21-15

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

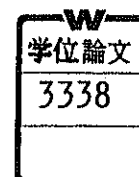
居住環境における揮発性有機化合物の特性と
モニタリング方法に関する研究

Characterizations and Monitoring Methods of Volatile
Organic Compounds in Indoor Environment

申請者

内山 茂久

Shigehisa Uchiyama



理 2697 (3338)

研究の目的

地球環境問題が取りざたされている現在、快適でかつ省エネルギーな室内環境をいかにつくるかということが重要な課題になっている。しかし、居住空間は、屋外空間と異なり数多くの化学物質が残留しやすい。また、これらの化学物質の中には、アレルギー症状や発がんを引き起こす物質も存在する。最近話題になっている「化学物質過敏症」、「シックビルディング症候群」の原因として、これらの化学物質の関与が疑われている。

室内空気に残留する代表的な化学物質は揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOCs)である。屋外環境における VOCs の主要発生源は、工場、自動車排気ガス等であるが、屋内環境における発生源は屋外と異なり、建材、施工材、家具、生活用品等が考えられる。また、屋内における VOCs 発生量は、屋外環境における総発生量に比較すると少ないが、屋内環境は非常に狭い空間であるため、VOCs 濃度が高くなりやすい。

本研究の目的は、室内空気中の VOCs 濃度を低減化し、快適で安全な居住空間をつくることである。そのためには、屋内・屋外環境の VOCs 濃度を正確に測定し、汚染の実態を細部まで把握すると同時に、発生源を特定する必要がある。

室内空気環境に関する研究の現況と課題

VOCs の室内濃度や人への影響を評価するためには、正確に室内残留濃度、個人暴露濃度および発生源からの放散速度を測定しなければならない。室内空間のガス状化学物質を捕集するには、小型で、動力を必要とせず、騒音の無い拡散サンプリングが適している。拡散サンプラーは、元来、作業環境における比較的濃度の高い化学物質の測定方法として開発されてきた。しかし、VOCs の作業環境濃度は、室内環境や大気環境濃度の 1000 倍程度であり、測定時間も労働時間を基準に設定されるため 8 時間程度である。したがって、作業環境用の拡散サンプラーを室内環境や大気環境に適用すると、測定感度が不十分なため、低濃度長期暴露による健康影響が懸念される物質の測定ができない。また、生活・経済活動の周期を考えると、最低 24 時間のサンプリング時間が必要である。

近年、室内汚染の実態を明らかにするため、VOCs の濃度測定がヨーロッパを中心として行われるようになってきた。日本でも追随する形で測定が行われるようになってきたが、有機塩素系化合物や芳香族炭化水素に限った報告が多く、フロン等の低沸点化合物から、hexachloro-1,3-butadiene 等の比較的沸点の高い物質までを同時にモニタリングした報告は非常に少ない。

室内環境の化学物質濃度を低減化させるためには、その発生源を特定し、発生・拡散メカニズムを検討することが必要である。最近、建材や家具から放散する化学物質について、多くの研究が行われているが、断熱材からの放散について検討した報告は少ない。

研究計画と方法

本研究では、(1)室内空間濃度、個人暴露濃度のモニタリングに適した拡散サンプラーを開発し、(2)開発した拡散サンプラーを用いて一般環境および居住空間における VOCs の実態と特性を究明する。また、(3)建築建材の中で発泡プラスチック系断熱材に着目し、これから発生する化学物質を測定する。

研究の成果と考察

(1) VOCs のモニタリングに適した拡散サンプラーの開発

室内空気質の主要成分である VOCs を正確に評価するため、高感度の無指向性分子拡散型サンプラー DSD-voc を開発した。気体の拡散透過浸透媒体(拡散フィルター)に筒状の多孔質 PTFE を使用し、加熱脱着管を拡散フィルターに直接接続する構造により、捕集から分析への吸着剤の移行を容易にした。その結果、拡散サンプラーで捕集した化学成分の全量をガスクロマトグラフに導入することが可能になり、sub-ppb レベルの VOCs を測定することが可能になった。吸着剤の種類による熱脱離効率、捕集原理、捕集速度、測定精度などについて検討した結果、アクティブサンプラーと同程度の精度を有することが確認された。

また、DSD-voc では測定困難なカルボニル化合物に関して、多孔質 PTFE の拡散フィルターと 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 含浸 silica gel および抽出容器で構成される拡散サンプラー DSD-carbonyl を開発した。捕集速度が拡散面積に比例すること、少量の溶媒(acetonitrile, 3 ml)で抽出できること、formaldehyde の場合 32.3 ml/min の捕集速度を有すること等が明らかになった。さらに、DSD-carbonyl の拡散浸透媒体に、PTFE より空孔率、強度、安定性に優れた多孔質の焼結 polypropylene (PSP) を使用した拡散サンプラー DSD-DNPH も開発した。PSP を使用することで、formaldehyde の捕集速度が 71.9 ml/min と速くなり、active sampling と同等の捕集能力を持つことが明らかになった。検出限界は formaldehyde の場合、0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。他に、カルボニル化合物の DNPH 誘導体を効率よく分析する方法についても検討した。

(2) 室内空気・屋外空気中における化学物質濃度の挙動と特性

発がん等の低濃度長期暴露による健康影響が懸念される化学物質をモニタリングするためには、長期間のモニタリングが必要である。本研究では 24 時間、7 日間、4 週間連続捕集を同時に実施し、空気中の VOC 濃度の動態を明らかにするとともに、捕集期間に応じた測定方法を開発した。本研究で開発した測定方法は、低沸点物質 CFC-12 (b.p. -29.8°C) から高沸点化合物 hexachloro-1,3-butadiene (b.p. 215°C) までの VOCs を最長 4 週間連続測定することが可能である。また、DSD-DNPH を用いて formaldehyde を 1 週間連続測定出来ることも明らかにした。

室内汚染対策を講じるためには、まず汚染の実態を把握する必要がある。そこで、約 40 軒の住宅で、室内・屋外空気中の VOCs 濃度を測定した。VOCs の測定

には、本研究で確立した捕集・分析方法を用いた。室内濃度を屋外濃度と比較（I/O 比）することにより、室内濃度の高い物質を明らかにし、I/O 比、濃度分布、化学物質相互の関係などから、室内汚染物質の発生源を推定した。

次に、高濃度の formaldehyde が測定された病院の臨床病理実験室で、低減化対策を検討した。DSD-DNPH 拡散サンプラーを用いて、formaldehyde 濃度の空間濃度分布を求めることにより、発生から排出にいたる汚染物質の流れを明らかにした。この結果に基づき空調改修工事を行い、低減化効果について検討した。また、この病理実験室で、検査業務に従事する職員の個人曝露濃度について検討した結果、室内濃度は個人曝露濃度にそれほど影響を与えないことが確認された。

（３）室内空気と建材の関係、および建材から放散する化学物質

新築集合住宅における VOC の挙動を検討するために、住宅内の様々な場所で測定を行った。入居前の toluene, formaldehyde, CFC-11 濃度は他の物質に比べ高く、建材や施行材からの放散が推測された。一方、1,4-dichlorobenzene と 1,1,1-trichloroethylene は入居後濃度が高くなり、居住者が持ち込んだことが考えられた。台所の収納棚は高濃度の formaldehyde, benzaldehyde, styrene を放散し、発生源のひとつであった。styrene と formaldehyde は室内濃度が非常に高く、喘息や発がんの原因物質であることから、注意すべき物質である。

また、化学物質から合成されている代表的な建材として、発泡プラスチック系断熱材に焦点を当て、ここから放散する化学物質の同定、放散速度の測定を行い、発生メカニズムを検討した。検討した断熱材は、押出法ポリスチレンフォーム（XPS）、ビーズ法ポリスチレンフォーム（EPS）、硬質ウレタンフォーム（PUF）、フェノールフォーム（PRF）である。EPS から styrene が $100\text{--}340\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{ h})$ の速度で放散したのに対し、XPS からは $7.2\text{--}84\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{ h})$ であった。PUF 表面からは HCFC-141b が $790\text{--}890\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{ h})$ 、PRF 表面からは dichloromethane が $1300\text{--}2100\text{ }\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{ h})$ の速度で放散し、内部からの放散はそれぞれ 55-77 倍、4.9-5.2 倍速くなることが明らかになった。

まとめ

室内空気中の VOCs を低減化し、快適で安全な居住空間をつくるためには、屋内・屋外環境の VOCs 濃度を正確に測定し、発生源を特定する必要がある。

本研究で開発した拡散サンプラー DSD-voc, DSD-carbonyl, DSD-DNPH は簡便に、高い精度で屋外空気、屋内空気、個人曝露濃度を測定することが出来る。DSD の特性を生かして、室内空間における汚染物質の濃度分布を測定し、発生から排出に到る流れを測定することも可能である。この結果に基づき実施した病院病理実験室の formaldehyde 低減化対策は相当な効果をあげた。また、化学物質から合成されている代表的な建材である発泡プラスチック系断熱材から、styrene や dichloromethane などの有害物質が放散することも明らかにした。