

学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名：石坂 閣啓
Name

学位論文題目：室内空气中の総揮発性有機化合物(TVOC)のパッシブサンプリング法による分析方法の研究開発
Title of Dissertation

学位論文要約：
Dissertation Summary

【1. はじめに】

室内空气中の揮発性有機化合物 (VOCs) は、眼・鼻・のどの痛み、眩暈、吐き気、頭痛、けん怠感などの症状を引き起こすシックハウス症候群の原因の一つである。シックハウス症候群という言葉の明確な定義はないが、1982年に世界保健機構 (WHO) が定義したシックビルディング症候群 (SBS) に由来する。シックハウス症候群は2000年前後に社会問題となり、2002年までに13種類の物質に対して室内濃度指針値が定められた。その結果、近年においてはこれらの指針値の定められたVOCs (以下、指針値VOCs) の室内濃度は低下し、シックハウス問題は改善されてきた。Fig. 1には近年行われた室内空気質調査の結果の指針値VOCsの指針値超過率および総揮発性有機化合物 (TVOC) の暫定目標値の超過率を示している (石坂ら, 2018)。確かに指針値VOCsの指針値超過は減っている一方で、室内空気の汚れ具合を示すTVOC濃度の超過率は20~40%程度であり、この値はTVOCの暫定目標値を定めた際の平成10年に実施され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時 (厚生労働省, 2004) から現在に至るまで変わっていない。つまり指針値VOCsの代替物質の使用や生活用品、微生物由来のVOCsなど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。現在の気密性の高い住宅においては、空気の入替わりが少なく指針値物質の代替物質や生活用品から発生する化学物質によりシックハウスが再び発生することが懸念される。またシックハウスは重症化すると化学物質過敏症になること事がある。厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (厚生労働省, 2000) では化学物質過敏症を「最初にある程度の量の化学物質に曝露されるか、あるいは低濃度の化学物質に長期間反復曝露されて一旦過敏状態になるとその後極めて微量の同系統の化学物質に対しても過敏症状を来す者がおり化学物質過敏症と呼ばれている。化学物質との因果関係や発生機序については未解明な部分が多く、今後の研究の進展が期待される。」とまとめている。

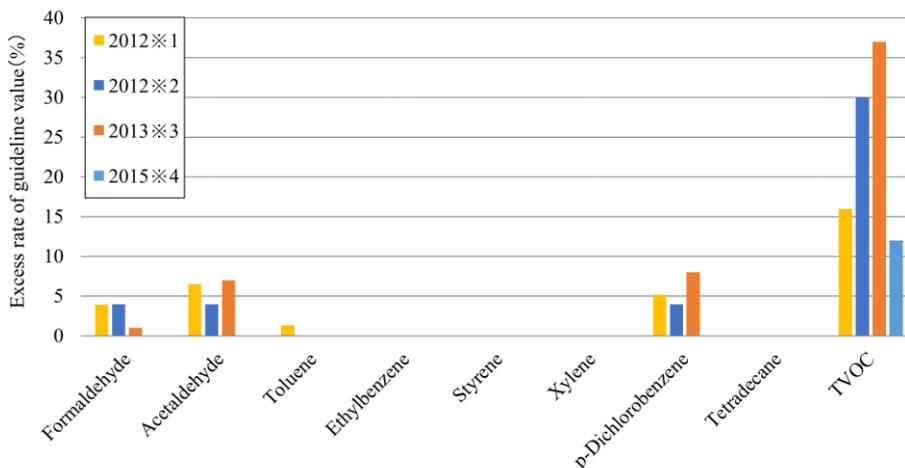


Fig. 1 The excess rates of VOCs guideline values and TVOC provisional target value in indoor air survey in recent years ※Tanaka et al (2016) (N=95 of summer data), ※2, ※3: Review meeting on the 18th sick house issue (N=100 of living room data) ※4 Ishizaka et al., 2017 (N=33 of existing houses)

内山ら (2003) は、20 歳以上の 4000 人を対象に行ったアメリカの Miller が開発した多種化学物質過敏症に関するアンケート調査票 (Quick Environmental Exposure and Sensitivity Inventory: QEESI) を使用し、2582 人から回答を得た。その結果、回答者の 0.74% が化学物質に過敏な症状のリスクを有するとの結果が得られた。これを考慮すれば、化学物質過敏症のリスクのある人数は 70 万人と推計された。化学物質過敏症の原因は未だ明らかになっていないが空気を介した化学物質の汚染が主な原因であると考えられる。2017 年のあすぷろ調査において化学物質過敏症の方に行われたアンケート (サンプル数 172, 設問数 48) 結果では、化学物質過敏症の発症のきっかけとなったのは、柔軟剤などの高残香性製品 (55%), シックハウス (46%), 排気ガス (26%) が上位で、その他の原因のほとんどが空気を介したものであった。また Hojo et al. (2018) によれば、10 年前 (1999 年から 2003 年) に行われた QEESI の調査と近年 (2012 年から 2015 年) に実施された化学物質過敏症患者への問診票による調査より化学物質過敏症の発症要因、症状発現要因を抜き出して比較すると、10 年前は住宅の建設やリノベーション (68.9%) が主な発症・発現要因であったのが、近年の方はこれらのシックハウス関連の要因が 35.1% に減り、電磁場 (26.1%), 香料 (20.7%) や医療行為 (7.2%) などの要因が増えており、要因が多様化していることが報告されている。このように、シックハウスおよび化学物質過敏症の原因は明らかにはなっていないが、空気中の化学物質の影響は大きく、一部の人は健康を害し、化学物質過敏症を引き起こし通常の生活をおくることさえ困難な状況に追い込まれている。空気中の微量化学物質暴露によって引き起こされる室内の環境問題に正しく対処するには、これまでに起こったシックハウス問題の原因を理解し、今後起こる可能性のある問題には、空気測定によって現状を把握し対処していく必要がある。

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 (Møhlhave et al. 1997, 堀 2010)。TVOC の定量値はガスクロマトグラフ (GC) / 質量分析器 (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。

しかしながら TVOC 測定はあまり普及していないのが現状である。主な理由として一般的な TVOC の測定方法は、アクティブサンプリングと加熱脱着 (TD) / GC/MS による測定が採用されていることが挙げられる。加熱脱着には専用の装置や吸着材を充填した捕集管の購入などの高額な初期投資が必要であるが、これらを所持している分析機関や研究機関は少ない。また一般住宅におけるアクティブサンプリングは、ポンプ動作音などの騒音が発生することや作業者が居住空間に出入することに対して抵抗感を持つ人が多く敬遠されることが多い。

そこで本研究では溶媒抽出 (SD) 法による TVOC のパッシブ法 (SD_パッシブ法) を開発し、誰にでも簡単に安価に室内空気中の汚染状況を把握する方法として提案することを目的とした。

パッシブサンプラーは、空間中に吊るしておくだけで誰にでも簡単に取扱うことができるという手軽さから注目が高まっている。また SD 法は TD 法のような高価な機器を準備する必要がなく、現在も TVOC 測定以外の室内空気中の VOCs 測定にはよく使われる分析方法の一つである。これまで行われてきた TVOC 測定の多くはアクティブ法で実施されている (Brickus et al., 1998; 香川ら, 2008; Brown, 2002; Zabiegała et al., 2002; Walgraeve et al., 2011)。パッシブ法により TVOC 測定を行った研究もあるが、その多くは個別の VOC の合計値を TVOC としており、特定の化合物のみを測定対象としている (厚生労働省, 2000; 厚生労働省, 2004; 大貫ら, 2009; Walgraeve et al, 2011; Langer et al., 2015; 田中ら, 2016)。パッシブ法による TVOC 測定は、Zabiegała et al. (2002) によって報告された水素炎イオン化検出器 (FID) 測定で実施されたものなどのわずかな研究例しかない。つまり本研究は TVOC をパッシブ法によって実施した極めてまれな研究であり、TVOC 測定を普及する為に重要な取り組みである。

本研究では TVOC 測定に適したパッシブサンプラーを作成する為に、様々な物性の VOCs に対して吸脱着効率の高い吸着材を選び、高沸点の VOCs も検出できる高い捕集速度を持つようにサンプラーの構造を設計した。次に作成した TVOC パッシブサンプラーを用いて、新築および既存住宅の室内空気質を調査し、TVOC 濃度と定性分析によって TVOC の主成分を調べ、室内空気中の汚染状況を評価した。最後に、SD_パッシブ法と TVOC 測定の標準法 (TD_アクティブ法) の定量性能および定性性能を比較し、より定量性能を向上する為のサンプリングレートの補正方法について検討を行った。

【2. 吸着材の評価方法と利用方法の検討】

吸着材は、吸着基質の細孔構造と測定対象物質の分子の大きさや極性などにより選択性を有することから分子篩としての機能がある。本研究では、活性炭の分子篩の機能を生かした新たな分析技術の開発も目的の一つとした。はじめに、物理化学的性質の似た絶縁油中に含まれるポリ塩化ビフェニル (PCB) とポリ塩化ナフタレン (PCN) の分離技術について、次に室内空気中の様々な物理化学的性質を持つVOCsの網羅的分析方法であるTVOC分析用の吸着材について試験を行った。

2.1 電気絶縁油中PCB 分析におけるPCN の除去方法

PCNはPCBと物理化学的性質が類似しており、前処理によるPCBとの分離が困難である。また電子捕獲型検出器 (ECD) に高感度に応答する為、PCBのピークを妨害し、PCB測定値に正の誤差を生じる。この為、絶縁油処理の目標基準であるPCB濃度0.5 mg/kg 前後の絶縁油の判定において、PCNの影響により目標基準値を超える可能性がある。そこで、PCNに対して除去特性を有する炭素系材料をPCN 除去材として使用し、絶縁油中のPCNを効果的に除去する方法の検討を行った。試験に用いたPCN除去材には、石炭ピッチを原料とし、比表面積2000 m²/g、細孔径0.8 ~ 0.9 nm の活性炭素繊維を使用した。このような物理特性を持つ活性炭素繊維は、PCN のような平板構造を持つ分子に対して選択的な除去能力を有する為、PCBと分離することが可能であった。ただし、PCNと同じ平板構造をとりやすいnon-ortho PCBの約9割、mono-ortho PCBの約3割程度がPCN除去材によって選択的に除去された。しかしながら、絶縁油に含まれるPCBの内これらの異性体の存在率は低く、PCB 測定値に与える影響は少ないと思われた。確認の為に、濃度0.47 mg/KgのPCB標準液の添加回収試験をPCN除去法と従来法である加熱多層シリカゲルカラム/ アルミナカラム/ GC/ECD法において3回繰り返し実施し、定量性と再現性を評価した。その結果、本法及び従来法におけるPCB濃度は、それぞれ0.46 mg/kg と0.49 mg/kg, また変動係数はそれぞれ3.5 %と2.2 %であり、PCN除去法の定量性能が良好であることが明らかであった。PCB 及びPCNを添加したJIS1~7種の絶縁油及びDOP への本法の適応試験では、PCB添加量からの乖離率が-18.3~3.9%, 変動係数が0.1~4.5%と、従来法よりも良好な定量性と再現性を示した。PCNを含む絶縁油への適用試験では、従来法はPCNの影響を受け過大評価となった一方で、本報はPCNを効果的に除去することが出来た (Fig. 2) (石坂ら, 2011)。

以上より、本法はPCNを含有する絶縁油に対して有効な手段であることが明らかとなった。

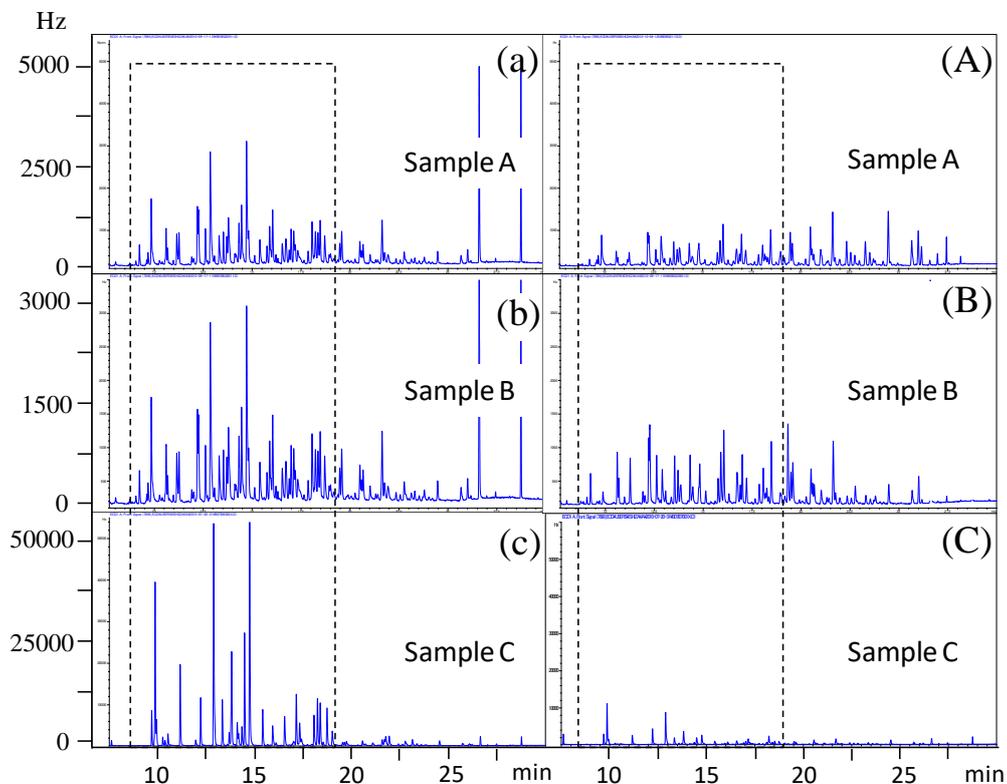


Fig. 2 GC/ECD chromatograms of PCN containing insulating oil (a),(b),(c) After cleanup by a conventional method (A),(B), (C) After cleanup by a PCN trap method

2.2 TVOC測定用の吸着材の選定と細孔構造解析

TVOC測定に適した溶媒抽出用の吸着材の細孔構造を把握するために、24種類の吸着材を用いたVOCsの吸脱着試験を行った。試験に供した38種のVOCsには、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル、テルペン、アルデヒド、ケトン、ハロゲン化炭化水素が含まれる。これらは、室内から検出される頻度の高いVOCsを代表しており、シックハウス検討会の報告書に示されたTVOC測定の際に定量すべき必須VOCsの8割程度を網羅できる。使用した吸着材はいずれもメーカーから購入した。細孔構造の解析の為に必要な各吸着材の77Kにおける窒素吸着等温線は、高精度ガス/蒸気吸着測定装置BELSORP-mini IIを用いて求めた。得られた吸着等温線より、細孔構造を解析した。

VOCsの吸脱着試験は次のように行った。内径4.4 mmのガラス管に吸着材を充填したものに、VOCsの混合溶液を添加し乾燥後、吸着材を試験管チューブに取り出し、二硫化炭素を1000 μL 、内標準液として d^8 -トルエン10 μg を添加した。その後、20分間超音波抽出を行い、得られた抽出液をGC/MSにて測定した。なお、吸脱着率が75~120%であった場合は良好、120%以上の場合は過剰とし、また75%以下の場合には不十分とした。

全24種の吸脱着試験結果より3例、パッシブサンプラーに使用した活性炭 (a)、マイクロ孔表面積1000 m^2/g 程度の活性炭 (b) およびグラファイト (c) の吸脱着効率をFig. 3に示した。Fig. 3の横軸には38種のVOCsが沸点の低い順に並べられている。パッシブサンプラーに使用した活性炭はすべてにおいて吸脱着効率が良好であったが、グラファイトは、トリクロロメタン、ヘキサンなどの沸点100°C以下のVOCs (以下、低沸点VOCs) の吸着力が弱く、吸脱着効率が不十分であった。一方、活性炭は低沸点VOCsの吸脱着効率は良好であったが、極性を有するVOCs (以下、極性VOCs) (ノナールやデカノールなどのアルデヒド類) 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。このようにそれぞれのVOCsの物理化学的性質と吸着材の細孔構造によって吸脱着効率が異なることから、24種の吸着材の細孔構造と低沸点VOCs、極性VOCsやスチレンの吸脱着効率の関係について詳しく考察した。その結果、マイクロ孔面積1000 m^2/g 以上の吸着材は、低沸点VOCsに対して十分な吸着力を持つこと、細孔径2 nm以上の吸着材は極性VOCsの脱着率が良好であること、表面積に対するメソ孔面積の割合が30~70%の吸着材では、スチレンの脱着率が良好となることから明らかとなった。24種の吸着材のうち、パッシブサンプラーに使用した吸着材のみがこれらの条件を満たし、様々なVOCsに対して高い吸脱着効率を有していることが明らかとなった。

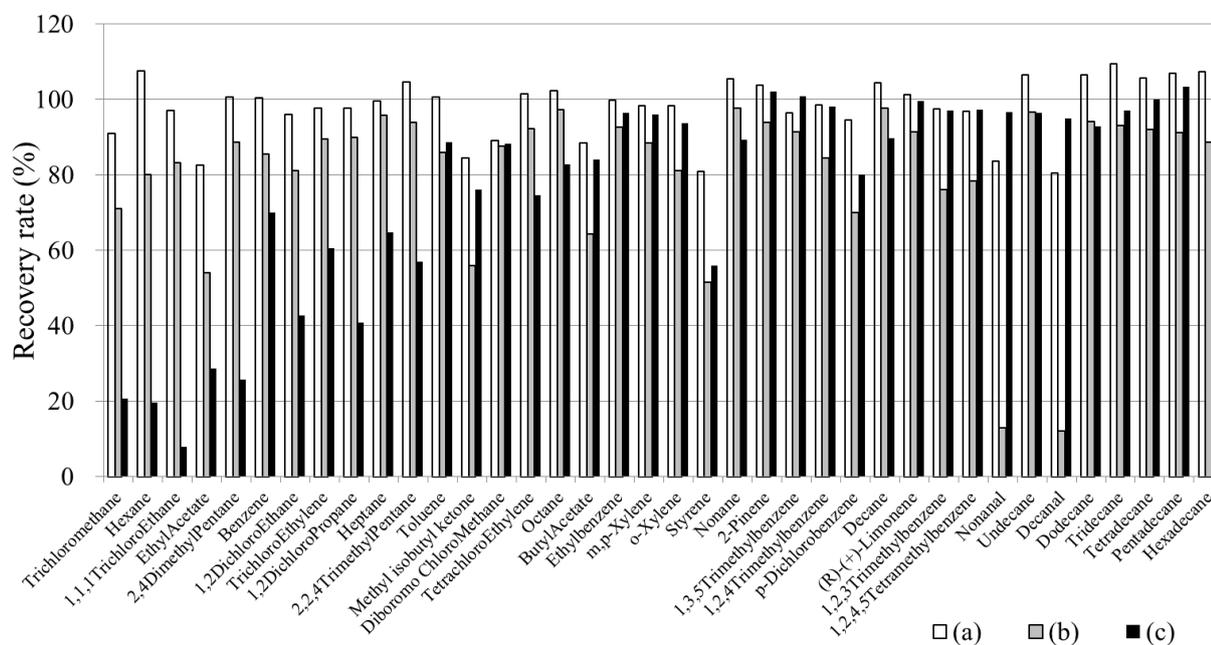


Fig. 3 Results of recovery test with three adsorbents. (N=3)

(a) adsorbent of the passive sampler, (b) activated carbon, (c) graphite carbon

【3. サンプルングレート評価方法の検討】

パッシブサンプラーの作動原理は、サンプラー内外の濃度差により測定対象物質を受動的に吸引するというものである。この吸引速度はSRやアップテークレートと呼ばれ、パッシブサンプルングを行う際には事前に測定対象のVOC毎に正確なSRを準備する必要がある。

SRは、実地でのサンプルングにおいてアクティブ法とパッシブ法の並行測定より決定できるほか、計算によって算出する方法、暴露試験によって求める方法などにより求めることができる。これらのうちで再現性が高く、様々な暴露環境にも対応でき、もっとも取り組みやすい方法は、実験によって求める方法であると考えられる。実験によって求める方法は、JIS A 1969やISO16107に記載されており、これにしたがって実験を行うことで、温度、湿度、風速が制御された環境下においてパッシブサンプラーのSRを求めることが可能である。しかしながら、試験に使用する大型チャンバーは特注する必要があるし、コンプレッサーなどが必要であるなど、実験設備に高額な費用がかかる。その上、大型チャンバー内の空気を十分に攪拌し、チャンバー内の空気が均一な状態で暴露試験を実施する必要があるなど、実験の操作が煩雑である。そこで本章の目的は、従来よりも簡便で安価な暴露試験装置を作成すること、そして暴露試験によってパッシブサンプラーのSRを求めることとした。評価試験として、作成した暴露試験装置で市販のパッシブサンプラーのSRを求め、得られたSRとメーカーが公開している値や他の研究報告値との比較を行った。

試験には、市販のパッシブサンプラーA（柴田科学（株）製パッシブガスチューブ）およびB（シグマアルドリッチ製 VOC-SD）の2種類のパッシブサンプラーを使用した。暴露試験は、暴露試験装置内に設置したチャンバー（以下、暴露チャンバー）内にパッシブサンプラーを設置し、任意のVOCガスで暴露させて行った（Fig. 4）。本試験装置のチャンバーの容量は、22Lと小さい為、前述の規格通りに時間あたりの換気回数を0.5回、設置するパッシブサンプラーの数を6本とした場合に、チャンバー内部へのVOC供給量が不十分であると考えられた。そこで換気回数は1時間あたり3.8回に、パッシブサンプラーの設置本数を1本として試験を行うこととした。なお、ISO16107においては換気回数に関する制限は設けられていない。試験では、チャンバー上蓋の孔からサンプラーをチャンバー内に挿入し、サンプラーの高さおよび中心からの距離がそれぞれ同じになるように設置した。試験には、トルエン、ヘキサン、酢酸ブチル、 α -ピネンの4種類のVOCを使用した。これらの化合物は室内からよく検出されるという理由で選択した。この試験は温度25°C、湿度50%、風速0.18 m/sの一定条件のもと、パーミエータの設定温度を30、40、50°Cの三つの条件に設定することで異なるVOC濃度レベルにおいて実施した。

SRは、フィックの第一法則により求めることができ、以下の式(1)で表すことができる。（光崎ら、2006；JIS A 1969,2015；ISO16107, 2007；金, 2009）

$$C=(M_d-M_b)/(t\times SR)\dots(1)$$

ここで、Cは分析対象物質の濃度 ($\mu\text{g/L}$)、 M_d は、暴露試験にて吸着材に捕集された分析対象物質の吸着量 (ng)、 M_b は、未使用の吸着材に含まれる分析対象物質の量 (ng)、tは暴露時間 (min)、SRはサンプルングレート (mL/min) を表す。なお、暴露試験結果よりSRはパッシブサンプラーのVOC捕集量 M_d (ng) を縦軸に、ガス濃度C ($\mu\text{g/L}$) と暴露時間t (min) の積を横軸にプロットした直線の傾きより求めた。

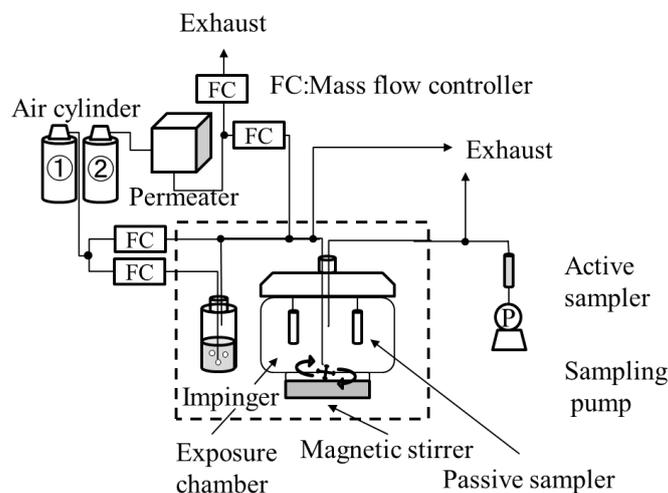


Fig. 4 Schematic view of the exposure system

試験結果より (Fig. 5), トルエン, ヘキサン, 酢酸ブチル, α -ピネンともに暴露時間と暴露濃度の積とそれぞれのVOCの吸着量に正の相関が認められ, 相関係数も0.99程度と良好な直線性を示した (石坂ら, 2016)。サンプラーAのトルエンのSRは53 mL/min とメーカーが公表しているSRの48 mL/minやYamada et al. (2005) の54.8 mL/minと同程度の値であった。ヘキサン, 酢酸ブチルもメーカーの公表値と同程度の値であった。なお, α -ピネンはメーカー値が公表されていない為比較を行っていない。サンプラーBについても同様にトルエン, ヘキサン, 酢酸ブチル, α -ピネンともに暴露時間と暴露濃度の積とそれぞれのVOCの吸着量に正の相関が認められ, 相関係数も0.99程度と良好な直線性を示した。得られたトルエンのSRは30 mL/min と関根ら (2002) によって求められた同サンプラーのトルエンのSRの28 mL/minと同程度の値であった。

以上より, 温湿度が一定の条件下における暴露試験によって得られたSRは再現性が高く, 得られたSRもメーカーの公表値や文献の報告値と同程度の値であった。本暴露試験装置を用いることで, パッシブサンプラーのSRを正確かつ簡便に求めることが出来た。

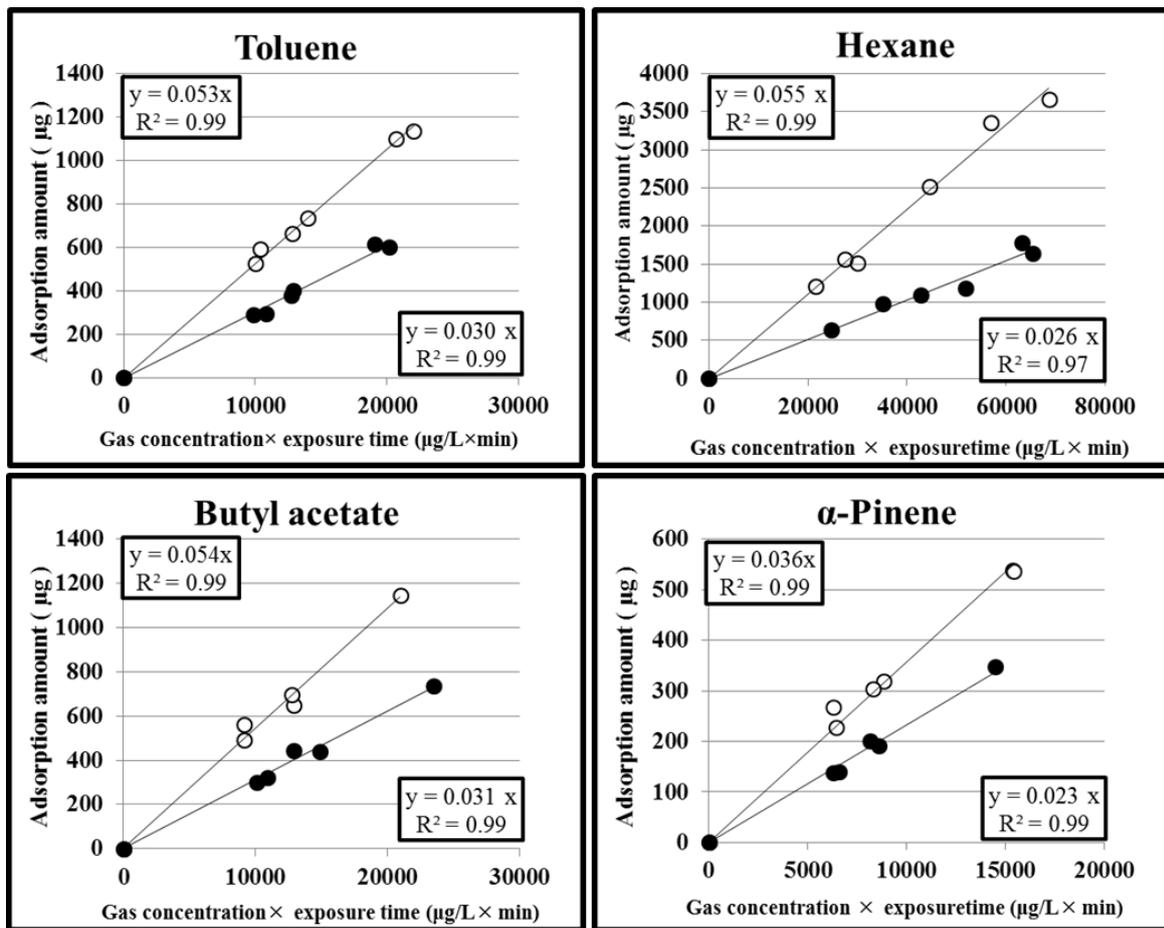


Fig. 5 Relationship between adsorption amount of VOC by passive method and VOC gas concentration measured by active method × exposure time obtained by exposure test1. Slopes of lines show sampling rates (L/min) of each VOCs.

Sampler A : Passive gas tube (Shibata scientific technology LTD)
Sampler B : VOC-SD (Sigma-Aldrich co.LLC)

【4. TVOCパッシブサンプラーの開発と評価試験】

TVOCパッシブサンプラーは室内に存在する様々な物性のVOCsを捕集の対象とする。中でも高沸点のVOCsは、パッシブサンプラーの捕集速度であるサンプリングレート (SR) が低い為、物質によってはパッシブ法で十分な検出感度が得られないこともある。そこでTVOCパッシブサンプラーは、高沸点VOCsが検出できるように、高いSRを持つように設計した。パッシブサンプラーのSRは以下式(2)のように表すことができる。

$$SR = 60 \times D \times S / L \dots (2)$$

ここで、SR はサンプリングレート (mL/min) , Dは分子の拡散係数 (cm²/s) , S はサンプラーの有効拡散面積 (cm²) でサンプラーの表面積と吸着材を覆う拡散帯の気孔率の積で求めることができる。L はサンプラー表面から吸着材までの分子の拡散距離 (cm) を示す。この式によればサンプラーの有効拡散面積が大きく分子の拡散距離が小さいほどSRは増加する。そこでパッシブサンプラーの拡散帯の表面積は市販のパッシブサンプラーものより大きく、気孔率は70%程度と高いものを用い、厚みは0.5 mmと薄いものを選んだ。サンプラー内部にはガラス製の棒を挿入し、その周りに約60 mgの吸着材を充填することで充填する吸着材量を減らした。本来、サンプラーが大きくなれば吸着材の充填量も増加し、それを抽出する為に多くの抽出溶媒を必要とする為、結果として測定する際の濃度が希釈されてしまうといった課題があった。本サンプラーでは、サンプラーの表面積を大きくし、かつ吸着材を減らすことで高感度化を実現することが出来た。TVOCパッシブサンプラーの構造をFig. 6に示した。

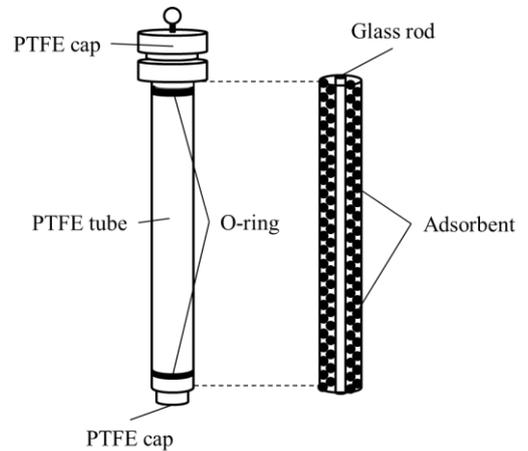


Fig. 6 Schematic drawing of TVOC passive sampler

TVOCパッシブサンプラーのSRの評価は前節と同様である。本節では暴露チャンバー内に6本のサンプラーを設置し、温度は25°C、相対湿度は50%、チャンバー内の風速は0.2 m/secとし、12時間暴露試験を行った。トルエンの暴露濃度は指針値濃度 (260 µg/m³) の約25 ~ 約300%までの5段階に調節した。

暴露試験より得られたパッシブサンプラーのトルエンの吸着量 (µg) を縦軸に、横軸には暴露時間と暴露濃度の積をとり、得られた近似直線の傾きよりSRを求めた (Fig. 7) (石坂ら, 2018)。両者には正の相関が認められ、いずれの濃度範囲においても直線性が高く、決定係数は0.99であった。また各暴露試験の吸着量の変動係数は大きいものでも10%程度であり、高い再現性が得られた。トルエンのサンプリングレートは122 mL/minと高くアクティブ法の捕集速度 100 mL/minと同等の捕集速度であった。

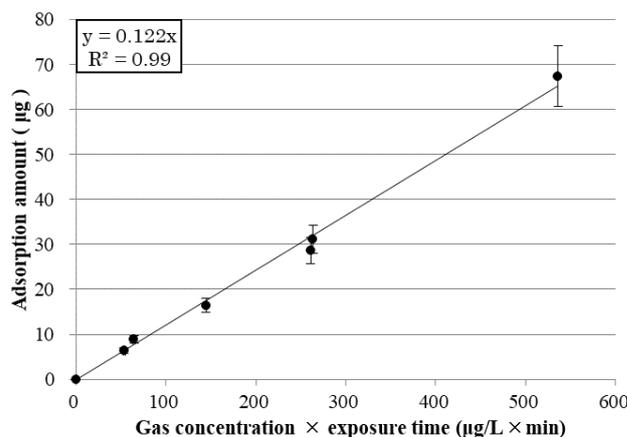


Fig. 7 Relationship between adsorption amount of VOC by passive method and VOC gas concentration measured by active method × exposure time obtained by exposure test

【5. TVOCパッシブサンプラーを使用した室内空气中TVOC測定】

作成したTVOCパッシブサンプラーを用いて、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い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。サンプリングの実施期間は、2015年の4月から2016年の4月までの1年間である。サンプリングのほとんどはリビングで実施され、一部は寝室にて行われた。サンプラーは、エアコンや窓からの風が直接当たらない部屋の中央で壁から1 m以上離れた場所、床から1.2~1.5 mの高さに2本のサンプラーを30 cm程度離して設置した。新築住宅のサンプリングはすべて部屋を閉め切った状態で、既存住宅ではほとんどが通常の生活を営んでいる状態で実施された。

TVOC濃度は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) 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、トルエンのサンプリングレート (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。

新築住宅のTVOC濃度は、63~41000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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%））、室内空气中の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16~470 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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。

次にTVOCを構成する上位5成分の定性分析を行った。この評価方法はTVOC濃度による空気汚染状況に加え、発生源調査や健康影響などを考える上で必要な情報を得ることができるという利点がある。Fig. 8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（石坂ら, 2018）。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、室内空気汚染状況を効果的に把握することが出来た。

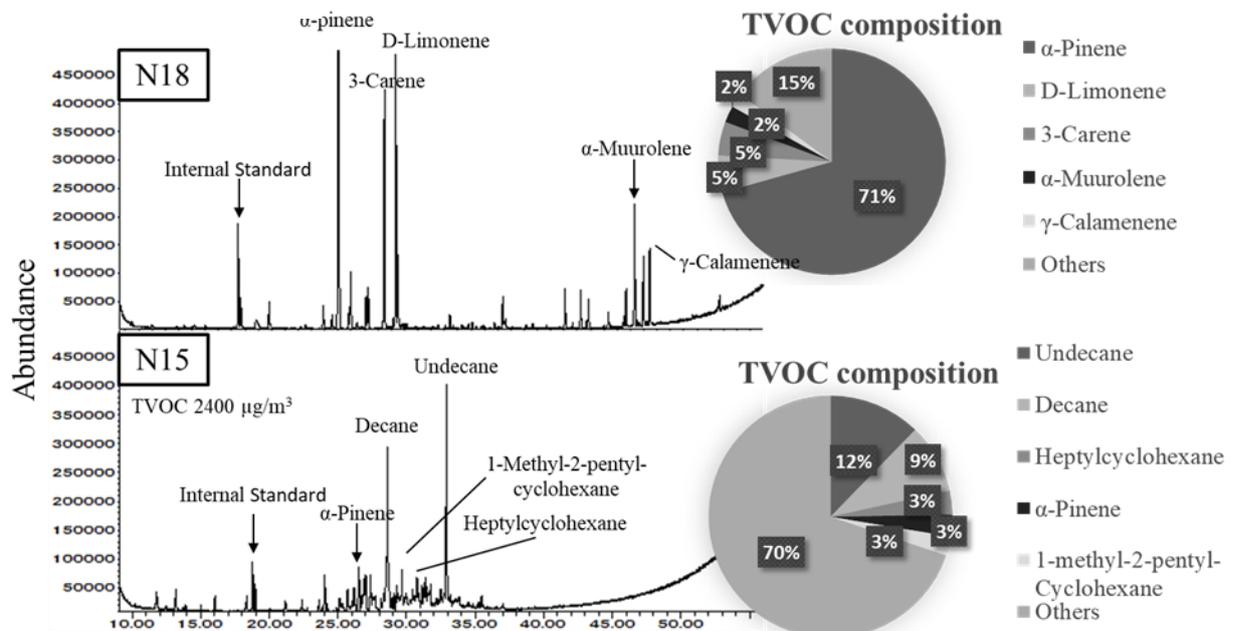


Fig. 8 Example of qualitative results obtained from total ion chromatogram of N18 (TVOC 2400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and N15 (TVOC 1900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

【6. 溶媒抽出パッシブ法による室内空气中TVOC測定方法の定量性能の評価】

溶媒抽出パッシブ法（以下、SD_パッシブ法）のTVOCの定量性能について評価する為に、標準法である加熱脱着アクティブ法（TD_アクティブ法）との並行サンプリングを実施した。サンプリングは、新築住宅（築半年以内）1件および既存住宅（築半年以上）14件で実施された。SD_パッシブ法とTD_アクティブ法を各2本使用し、サンプラー間の距離を15 cm程度離し、かつ30 cm以上は離れないようにし、出来るだけ同じ空気塊をサンプリングするようにした。サンプリングは通常の生活を営んでいる状態で実施された。TD_アクティブ法の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求めた。TVOCパッシブ法も同様にして得られたTICをトルエン換算し、トルエンのサンプリングレート（SR）を用いて室内濃度に換算した。

サンプリングを行った住宅のTVOC濃度は15～3500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。それらの多くはTVOCの主成分が数種類のVOCsで構成され、SD_パッシブ法とTD_アクティブ法とで同等の結果が得られていた。ただしTVOC濃度600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ より低濃度域を比較すると、両者には高い相関があるもののいくつかの結果においてSD_パッシブ法がやや過小に評価された (Fig. 9(a)) (Ishizaka et al., In press)。これら住宅からは、ノナールや環状シロキサンなどが主に検出されており、これらのSRがトルエンの1/3程度であることが過小評価の原因であると考えられた。また、この他にも一部の住宅からは沸点の高いVOCsが検出され、これらのSRが低い事も過小評価の原因の一つとなった。つまり、パッシブ法でTVOC濃度をより正確に求める為には、

トルエンのSRのみではなく適切なSRを使用する必要があると考えられた。そこで、今回のサンプリングで検出された結果を用いて、高頻度で検出されたVOCsのSRを算出し、TVOCを構成する上位10物質に対しては、出来るだけ個別のSRを使用し再計算を実施した。また同定が困難なVOCsやSRが不明なVOCsに対応する為に、クロマトグラムのRTに応じたSRの推定方法を検討した。サンプリングによって得られた様々なVOCsのSRおよび暴露試験によって得られたSRとRTには負の相関関係が認められ、近似式 $Y = -3.1Rt + 150$ が得られた (Fig. 10) (Ishizaka et al., In press)。TVOCは、数種類の主要なVOCsによって構成されている為、個別のSRを用いることは、定量精度向上に大変有効であった。しかし事前に複数のVOCsのSRを準備する必要があることや濃度計算に手間がかかるなどの課題もある。最も優れた推定方法は、既存住宅から高頻度・高濃度に検出されやすいノナールや環状シロキサンなどの特定のVOCには個別のSRを適用し、それ以外はSRの推定値を使う方法であった。再計算の結果、定量性能が向上し近似直線の傾きは0.56 (Fig. 9 (a)) から0.87 (Fig. 9 (b)) に向上した。このような補正方法を用いることで、SDパッシブ法はTDアクティブ法と同等の定量結果を得ることが出来た。

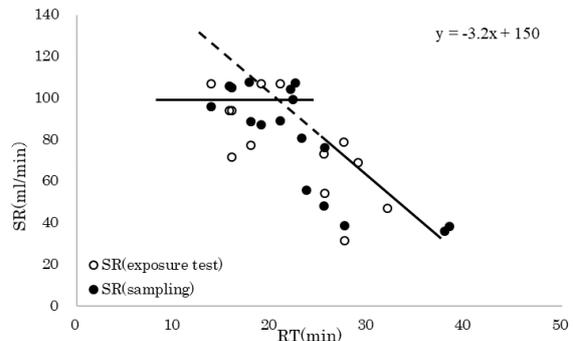


Fig. 10 Relationship between sampling rate (SR) of each volatile organic compound and retention time (RT) in gas chromatography / mass spectrometry

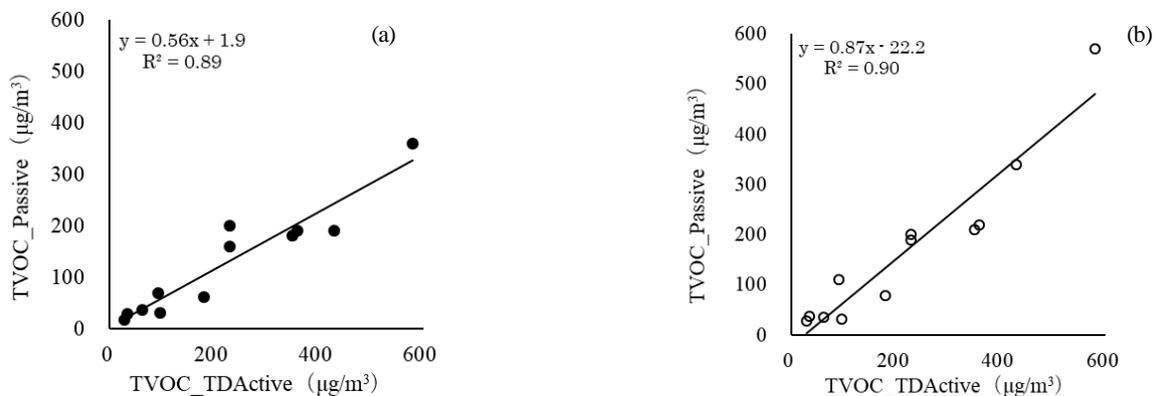


Fig. 9 Comparison of the total volatile organic compound concentrations obtained by using the passive solvent extraction (SD_passive) and active thermal desorption (TD_active) methods for < 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (a)original data (b) after correction calculation

【7. おわりに】

本研究では、TVOCパッシブサンプラーの研究開発を行った。作成したTVOCパッシブサンプラーには、吸着材に活性炭を用い溶媒抽出法を採用した。

TVOCパッシブサンプラーの特徴は4点ある。まず一つ目は吸着力および吸着容量が大きく、吸脱着効率の高い吸着材を使用した点である。これによりサンプリング中の逆拡散や破過を防ぐことができる。また室内中に存在する様々なVOCs、例えば、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル、テルペン、アルデヒド類、ケトン、ハロゲン化炭化水素などに対して高い吸脱着効率を有している為、室内中のVOCの網羅的測定方法であるTVOC測定に適した吸着材である。

2つ目の特徴は、パッシブサンプラーの拡散帯に気孔率が高く厚みの薄いPTFEチューブを使用していることで、分子の取り込み速度が市販のものより高い点である。各VOCのSRは分子拡散に依存するので沸点の高いVOC類のSRはトルエンのSRと比べ低下する。TVOC測定の際は沸点が280℃程度の高沸点のVOCも捕集できるような高いSRを有している必要がある。本サンプラーのトルエンのSRは、約100 ml/minと市販のサンプラーの2～3倍の値を有しており、アクティブサンプリングの吸引ポンプの捕集速度と同等であった。

3つ目の特徴は、加熱脱着アクティブ法と同等の定量および定性性能を有している点で、精確な測定が可能である。標準法である加熱脱着アクティブ法と本法との並行サンプリングでは、SRの補正計算を行うことで同等の結果が得られることが明らかとなった。

4つ目の特徴は、加熱脱着アクティブ法と比べて取扱いが容易で安価なことである。加熱脱着法は高価な装置や専用のサンプリングチューブなどを揃えるのに高額な費用が必要であることから、これらの装置を持つ一部の分析機関でしか実施することが出来ない。また、サンプリングに使用するサンプリングチューブのコンディショニングや測定前の装置のコンディショニングが必要など、取扱いに注意する点が多数あり測定の精度管理が煩雑である。溶媒抽出法は加熱脱着法と異なり、簡単な抽出工程が必要であるが、特別な機器を準備する必要がない為、費用もあまりかからず比較的導入しやすい方法である。また一般の方でも簡易にサンプリングが出来るので費用の軽減も可能である。

近年普及しつつある高断熱高気密住宅では空気の入替え頻度が低く、建材だけでなく家具や生活用品などに由来する様々なVOCsにより室内空気が汚染されやすい為、今後新たなシックハウス問題が発生することが懸念されている。それ故、室内空気中のVOCsの調査は重要である。本研究で作成したTVOCパッシブ法により誰でも安価に簡単に室内の汚染状況を把握することができる為、これまで以上に測定の機会が増え、新たなシックハウスの発生を未然に防ぐことができると期待される。

参考文献

- 石坂 閣啓, 上田 祐子, 本田 克久. 電気絶縁油中PCB分析におけるPCNの除去方法. *環境化学*, 21:141-152. (2011)
- 石坂 閣啓, 川嶋 文人. 暴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)
- 石坂 閣啓, 川嶋 文人, 菱田 直樹, 濱田 典明. パッシブサンプラー法による室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) の測定. *室内環境*, 21:41-49. (2018)
- 石坂閣啓, 川嶋文人, 濱田典明. 室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) 測定用パッシブサンプラーの開発研究. *環境化学*, 27, 9-17. (2018)
- 内山巖雄, 村上留美子. QEESI調査票を用いた化学物質過敏症の全国調査. *大気環境学会年会要旨集*, 44:246-247. (2003)
- 大貫文, 齋藤育江, 多田宇宏, 福田雅夫, 栗田雅行, 小縣昭夫, 戸高恵美子, 中岡宏子, 森千里. 新築住宅における高濃度化学物質の傾向. *東京都健康安全研究センター研究年報*, 60, 245-251. (2009)
- 香川(田中)聡子, 神野透人, 小濱とも子, 西村哲治, 徳永裕司. ハンドスプレー式家庭用品から放散する揮発性有機化合物に関する研究. *国立衛研報*, 126:88-92. (2008)
- 金勲. パッシブ法を用いた室内空気質測定法に関する研究. *早稲田大学*, (2009)
- 光崎純, 中井里史, 白砂裕一郎, 平野耕一郎. 拡散型サンプラーにおける理論的捕集速度の算出法の検討. *室内環境学会誌*, 9:1-9. (2006)
- 厚生労働省「平成 11 年度厚生科学研究補助金生活安全総合研究事業「住宅における生活環境の衛生問題の実態調査」報告書」. (2000)
- 厚生労働省「平成 13-15 年度厚生科学研究補助金生活安全総合研究事業「総合報告書室内環境の評価法及び健康影響の予測法の開発に関する研究」, (2004)
- 厚生労働省「シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第 4 回～第 5 回のまとめ」(2000 年 12 月 22 日)厚生労働省医薬食品局, 2004 年 3 月 17 日. 第 18 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会.
- 厚生労働省「シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第4回～第5回のまとめ」(2000 年12月22日)厚生労働省医薬食品局, 2004年3月17日. 第18回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会.厚生労働省医薬食品局「第18回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会」. (2014)
- 関根嘉香, 廣田ちはる, 佛願道男. 空气中揮発性有機化合物 (VOCs) 濃度測定用溶媒脱離型パッシブサンプラーの性能評価. *環境化学*, 12:847-854. (2002)
- 堀 雅宏. 室内環境指標としての総揮発性有機化合物(TVOC). *室内環境*, 13:9-19. (2010)
- Brown, S. Volatile organic pollutants in new and established buildings in Melbourne, Australia. *Indoor air*, 12:55-63. (2002)
- Brickus, L. S., Cardoso, J. N. and de Aquino Neto, F. R. Distributions of indoor and outdoor air pollutants in Rio de Janeiro, Brazil: implications to indoor air quality in bayside offices, *Environmental science & technology*, 32:3485-3490. (1998)
- Ishizaka, D.T., Kawashima, T., Hishida, N. and Hamada, N. Measurement of total volatile organic compound (TVOC) in indoor air using passive solvent extraction method. *Air Qual Atmos Health*, (In press.)
- ISO 16107 : 2007 Workplace atmospheres - Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers
- JIS A 1969 : 2015. 室内空气中の揮発性有機化合物 (VOC) の吸着捕集・溶媒抽出・キャピラリーガスクロマトグラフィーによるサンプリング及び分析—パッシブサンプリング
- Hojo, S., Mizukoshi, A., Azuma, K. Okumura, J., Ishikawa, S., Miyata, M., Mizuki, M., Ogura, H. and Sakabe, K. Survey on changes in subjective symptoms, onset/trigger factors, allergic diseases, and chemical exposures in the past decade of Japanese patients with multiple chemical sensitivity. *International journal of hygiene and environmental health*, 221:1085-1096. (2018)
- Langer, S., Bekö, G., Bloom, E., Widheden, A. and Ekberg, L. Indoor air quality in passive and conventional new houses in Sweden, *Building and Environment*, 93:92-100. (2015)
- Møhlhave, L. and Clausen, G. The use of TVOC as an indicator in IAQ investigation. *indoor air*, 7:225-240. (1997)
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Van Huffel, K. and Van Langenhove, H. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. *Atmospheric environment*, 45:5828-5836. (2011)
- Yamada, E., Hosokawa, Y., Furuya, Y., Matsushita, K., Fuse, Y. Simple analysis of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere using passive samplers. *Anal Sci*, 20:107-112. (2005)

(様式 5) (Style5)

Zabiegała, B., Górecki, T., Przyk, E. and Namieśnik, J. Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. *Atmospheric Environment*, 36:2907-2916. (2002)

(注) 要約の文量は、学位論文の文量の約 10分の1として下さい。図表や写真を含めても構いません。

(Note) The Summary should be about 10% of the entire dissertation and may include illustrations