〈特別研究課題〉 シックスクール対策に特化した揮発性有機化合物

計測法の開発

助 成 研 究 者 豊橋技術科学大学 齊戸 美弘



シックスクール対策に特化した 揮発性有機化合物計測法の開発

齊戸 美弘 (豊橋技術科学大学)

A Novel Measurement Technique of Various Volatile Organic Compounds for the Systematic Analysis of Sick School Syndrome

Yoshihiro Saito (Toyohashi University of Technology)

Abstract:

A novel evaluation method for sick school syndrome was developed based on determination of volatile organic compounds (VOCs) in school facilities. For gas chromatographic (GC) determination of VOCs in indoor air environments, a miniaturized needle-type extraction device was introduced. The extraction needle contains particulate sorbents in a stainless-steel needle having 0.5 mm I.D. and 0.7 mm O.D. In order to extract wide range of VOCs, two types of particulate sorbents, divinylbenzene (DVB) and activated carbon (AC), were employed as the extraction media. For the evaluation of the indoor air environments in school facilities, air samples taken from renovated and newly built school facilities were measured. The VOCs levels in most of the rooms in these schools were determined to be in a quite low level; however, a relatively higher concentration of VOCs was found in some rooms, such as music rooms. In addition, some non-regulated compounds, including benzyl alcohol and branched alkanes, were detected in these schools.

1. はじめに

空気環境中の揮発性有機化合物(VOCs)によって健康を害する、いわゆるシックハウス症候群や化学物質過敏症の問題が注目されてきている。これらのVOCsは室内の塗装や接着剤等から発生する場合が多く、厚生労働省は2000年に13種類のVOCsに対して室内空気中の基準値を公表した

[1,2]。近年、小学校等の学校施設において空気中VOCsによって健康を害する「シックスクール」が問題となってきている。文部科学省は2002年と2004年に6種のVOCsに対して、学校施設内の空気中VOCs濃度の指針値を設定し対策に乗り出してきている[3](表1)。この様な規制が設けられることにより、新築あるいは改修後の学校施設で規制対象のVOCsが規制値以上の濃度で検出されることはほとんど見られなくなってきている。一方で、空気環境中には数千種類とも言われる多種多様なVOCsが存在する可能性があり、規制対象外のVOCsが代替として使用されている可能性は十分に想定できる。さらに、大人よりもVOCsに対して敏感である子供が長時間を過ごす学校施設では、低レベルのVOCsでも影響がある恐れがある。また、学校施設には様々な用途の部屋が多数存在しており、通常の室内空気環境測定とは異なる網羅的な測定が必要であると考えられる。

VOCsを測定する分析装置としてガスクロマトグラフィーー質量分析計(GC-MS)が使用される。しかし、空気環境中のVOCs濃度は通常は極めて低濃度であるため、空気試料を直接GC-MSに導入しても分析を行うことはできない。従って、空気中の微量VOCsを濃縮してから装置に導入する必要がある。VOCsの濃縮方法には溶媒脱着法と加熱脱着法の2種類がある。溶媒脱着法は活性炭粒子を充填した抽出管を用いて空気中のVOCsを活性炭上に濃縮した後に、この活性炭粒子を二硫化炭素等の有機溶媒を用いて逆抽出し、その抽出溶液をGC-MSで測定する方法である。しかし、この方法は取扱いが困難な有機溶媒を使用する上に、溶媒抽出に数時間を要するという問題点がある。加熱脱着法は吸着物質を充填した抽出管を用いてVOCsを濃縮した後に、この抽出管を専用の加熱脱着装置に設置することにより、濃縮したVOCsの加熱脱着およびGC-MS分析を自動で行う分析法である。操作が簡便である上に、感度も良いことから、近年室内空気環境測定に幅広く用いられている手法である。しかし、この加熱脱着法は高価な加熱脱着装置が必要である。

当研究グループでは、従来のVOCs濃縮技術が抱える問題点を克服するために、針型のVOCs濃縮デバイスを開発してきている[4,5]。針型抽出デバイスは内径0.5 mm、外径0.7 mmのステンレス製針の内部に粒子状の抽出媒体を充填している。抽出媒体には多孔性の高分子粒子や活性炭(AC)粒子を充填しており、目的化合物や対象試料に応じて、充填する粒子の種類や充填量を容易に最適化することが可能である。これまでに、針型抽出デバイスをヒトの呼気中VOCsの分析[6,7]や火災現場における油分の分析[8]等に応用してきた。また、抽出媒体を多層にすることにより、気体試料中に含まれる幅広いVOCsを高効率に抽出して、脱着させることが可能である。更に、ジビニルベンゼン(DVB)粒子とAC粒子を二層に充填した抽出針を開発し、室内空気中の幅広いVOCsを高感度に分析することにも成功している[9]。

本研究では、この二層型抽出針を応用して学校施設の空気中に存在する幅広いVOCsを測定した。試料は室内を塗装した教室、大規模改修を行った小学校および新築した小学校から採取し、それらの空気中VOCs濃度の経時変化や季節による変化も検討した。

表1 学校施設内VOCs濃度の基準値

化合物	基準値 (ng/L)
ホルムアルデヒド	100
トルエン	260
エチルベンゼン	3800
pージクロロベンゼン	240
キシレン	870
スチレン	220

2. 実験

本研究で用いた2層型試料抽出針の概略図およびこの抽出針を用いた室内空気中のVOCsの測定方法を以下に示す。予備実験の結果に基づいて、抽出針にはDVB粒子を25 mmおよびAC粒子(Shincarbon ST, 信和化工株式会社)を5 mm充填した。気体試料採取の際は、この抽出針をガス採取器(北川式ガス採取器,光明理化学工業)あるいはガス採取ポンプ(GSP-300FT-2,ガステック)に接続し、針先より気体試料を吸引した。ガス採取器を用いる際は、50 mLの気体試料を約3分で採取した。ガス採取ポンプでは20 mL/分の採取速度で30分間試料を吸引した。全ての測定対象の部屋において、測定前に30分以上換気を行った後に、全ての窓およびドアを閉めて5時間以上放置してから室内空気を採取した。試料採取は床から約80 cmの高さで行なった。また、一つの部屋につき、5か所以上で試料を採取した。

測定にはJMS-Q1000GC Mk-II GC-MS装置(日本電子) およびGC-2010ガスクロマトグラフー水素炎イオン化検出器(GC-FID) (島津製作所)を用いた。試料注入はスプリット比5:1で行った。カラムにはHR-5(長さ30 m×内径0.25 mm、膜厚0.25 μm) 溶融シリカキャピラリーカラム(J&W) を使用した。キャリヤーガスにはHeを使用し、注入口圧力は50 kPaとした。試料注入口温度、GC-MSインターフェース温度およびFID温度は250℃とした。カラム温度はGC-MS分析では40℃(2分)から140℃まで20℃/分で昇温し、GC-FID分析では50℃(1分)から190℃まで20℃/分で昇温した。MS分析はトータルイオンモニタリングモード(TIM)で質量範囲45-250を測定した。

3. 結果

3-1. 改修教室内VOCsの測定

天井を張り替え、壁を塗装した学校(学校A) 教室(26 m²、高さ3 m) の空気中VOCsを測定した。図1は、改修3日後の3つの教室を測定したクロマトグラムである。全ての部屋から比較的高濃度のアルカン(炭素数10から11)が検出された。これらは、壁を塗装する際に使用した塗料のうすめ液に由来するものと考えられる。これらの化合物は厚生労働省および文部科学省の規制対象物質には含まれていない。教室A1は窓とドアを日中も閉め切っていた部屋、教室A2およびA3は日中

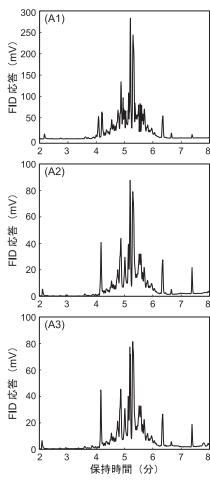


図1 部屋の内部を塗装した教室内空気を 測定したクロマトグラム

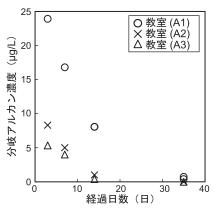


図2 部屋の内部を塗装した教室内空気の 分岐アルカン濃度の変化

表2 大規模改修後の小学校(学校B)教室内VOCsの濃度

教室			濃度(ng/L)	
教主	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	ベンジルアルコール
放送室 ^a	37.4	75.5	28.2	191	7.6
音楽室 (B1) ^a	117	73.1	32.6	159	82.1
音楽室 (B2) ^a	125	45.2	22.8	65.2	87.6
図書室 ^a	62.2	< 1	< 1	60.9	< 1
コンピューター室a	< 1	< 1	< 1	27.0	< 1
図工室 ^a	62.8	196	15.3	250	32.5
理科室 ^a	14.8	10.1	< 1	< 1	不検出
小体育館 ^a	41.7	26.0	< 1	< 1	< 1
体育館 ^a	9.3	< 1	< 1	< 1	< 1
教室 (B1) b	39.4	3.1	< 1	16.3	193
教室 (B2) b	60.6	39.1	16.6	127	259
教室 (B3) b	58.7	76.1	36.2	369	480
教室 (B4) ^c	46.4	8.8	17.1	< 1	82.1
教室 (B5) ^c	47.5	18.5	17.9	< 1	66.6
教室 (B6) ^c	32.7	17.6	17.1	< 1	62.4

a) 改修3ヶ月後(9月) に測定.b) 改修3日後(9月) に測定.c) 改修3日後(12月) に測定.

(9時から17時)までは窓を開けていた部屋である。教室A1は他の教室よりも顕著に濃度が高かった。これら3つの教室の教室内VOC (図1において5.2分に検出された分岐アルカン)の濃度変化を図2に示す。濃度はデカン (C_{10}) の濃度に換算している。換気によってVOCs濃度が顕著に減少していることが明らかである。一方で、換気を行っていた教室においても、教室内のVOCs濃度を十分に下げるには、数週間を要することが分かった。

3-2. 大規模改修後の教室内VOCsの測定

大規模改修を行った小学校(学校B)の各教室内のVOCs濃度を測定した。測定した16教室および各教室のVOCs濃度を表2に示す。改修は3つのグループに分けて行われ、それぞれ6月、9月、12月に改修を終えている。内装に関する改修では天井、床、壁紙を全て張り替えている。表2の結果より、規制対象化合物に関しては、全ての部屋で規制値以下であった。ホルムアルデヒドは全ての教室で61 ng/L (50 ppmv)以下であり、pージクロロベンゼンは検出されなかった。音楽教室を測定したクロマトグラムを図3(A)に示す。音楽教室では比較的高濃度のVOCsが検出され、テルペン類も検出されている。これは、防音のために壁に取り付けてある特殊な内装板材に由来するものと考えられる。図3(B)には図工室を測定したクロマトグラムを示す。図工室でも比較的高濃度のVOCsが検出された。これは、絵具や接着剤などの用具に由来していると考えている。小体育館からはアルカン類およびアルキルベ

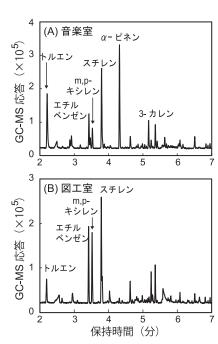


図3 大規模改修した教室の空気を測定し たクロマトグラム

ンゼン類が検出された。これらは床のワックスに起因していると考えられる。ほとんどの教室において、比較的高濃度のベンジルアルコールが検出された。教室B4、B5、B6の濃度が低いのは、測定時の気温が影響していると考えられる。教室B3の空気中VOCs濃度の変化を図4に示す。全ての化合物は時間と共に濃度が減少しているが、VOCs濃度が十分に低くなるまでには、2ヶ月程度を要することが確認できた。

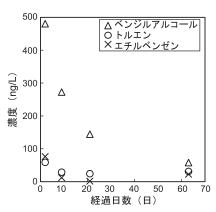


図4 大規模改修した教室内空気のVOCs 濃度の変化

表3 新築小学校(学校C)教室内VOCsの濃度

±1.6-1-→	濃度(ng/L)					
教室	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	αーピネン	
教室 (C1)	11.9	20.7	18.1	6.6	13.4	
教室 (C2)	14.8	7.5	11.9	12.6	21.8	
教室 (C3)	11.5	10.0	14.9	6.9	23.1	
教室 (C4)	8.5	14.2	14.2	8.5	31.9	
教室 (C5)	6.4	8.6	12.3	5.6	104	
教室 (C6)	6.9	10.8	11.2	15.7	87.3	
教室 (C7)	8.7	11.4	19.7	10.8	24.6	
教室 (C8)	< 1	7.1	12.4	7.2	25.8	
児童会室	8.3	8.4	11.5	21.8	22.1	
保健室	8.7	< 1	8.1	8.3	不検出	
放送室	< 1	< 1	< 1	8.3	不検出	
音楽室	7.2	< 1	7.1	< 1	4.4	
音楽準備室	10.8	6.0	10.2	20.4	14.5	
図書室	10.0	6.5	12.0	9.8	499	
コンピューター室	8.4	6.5	12.2	9.1	506	
図工室	8.5	5.7	10.9	7.4	70.0	
家庭科室	< 1	< 1	12.1	< 1	不検出	
印刷室	8.2	11.7	14.0	10.7	不検出	
理科室	17.7	24.3	15.0	< 1	14.6	
小体育館	9.6	9.6	11.7	16.8	15.9	
体育館	2.2	2.6	< 1	10.0	不検出	

3-3. 新築小学校のVOCs濃度の変化

 床に使用している木材に起因するものと考えられる。この小学校は、コンピューター室と図書室は吹き抜けであり、木製の階段でつながっている。従って、高濃度の α ーピネンが両教室で検出された。体育館からは、デカン (C_{10}) および炭素数10の分岐アルカンが検出された。これらの化合物の総量はデカン換算で約200~ng/Lであった。これらの化合物も床のワックスに由来していると考えられる。

学校Cの教室を5ヶ月後の8月に再度測定した結果を表4に示す。8くの化合物において、その濃度は3月と8月とで大きな変化は見られなかったが、 α ーピネンはコンピューター室と図書室で顕著に増加した。また、スチレンも8月の方が高濃度であった。これらの化合物は他の化合物よりも揮発性が低く、時間経過だけでは、あまり量が減ることが無かったものの、気温の上昇により、空気中に拡散されたためであると考察できる。

表4 新築小学校のVOCs濃度の変化

***	測定時期	濃度(ng/L)				
教室		トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	αーピネン
教室 (C6)	3月	6.9	10.8	11.2	15.7	87.3
	8月	5.5	< 1	2.9	28.9	214
体育館	3月	2.2	2.6	< 1	10.0	不検出
	8月	3.9	4.3	< 1	12.1	85.4
音楽室	3月	7.2	< 1	7.1	< 1	4.4
	8月	7.5	2.3	< 1	11.2	87.4
図書室	3月	10.0	6.5	12.0	9.8	499
	8月	17.2	8.4	13.8	165	3253
コンピューター室	3月	8.4	6.5	12.2	9.1	506
	8月	16.7	8.1	13.9	168	3252
理科室	3月	17.7	24.3	15.0	< 1	14.6
	8月	13.5	7.6	20.0	48.4	73.8

平均気温: 3月 11.2±1.1℃、8月 33.5±3.0℃.

4. 結論

針型試料前処理デバイスを用いて、学校施設内の空気中VOCsをGC-MSで測定した。本法は、簡便かつ迅速な操作で試料採取を行うことができるため、学校施設に代表されるような、用途が異なる多数の部屋を網羅的に測定する際に特に適した方法であると言える。学校施設の空気中VOCs濃度は多くの場合、低濃度であったが、特殊な用途の教室では、特有のVOCsが検出される場合があることが確認された。また、規制対象外の化合物が検出される部屋も見られた。

5. 参考文献

- [1] The Japan Ministry of Health, Labour and Welfare, Committee on Sick House Syndrome, Indoor Air Pollution Progress Report No. 1, 2000.
- [2] The Japan Ministry of Health, Labour and Welfare, Notice No. 261, 2003.
- [3] 文部科学省, 学校衛生の基準, 13文科ス第四一一号, 2002.
- [4] 植田郁生, 齊戸美弘, 分析化学, 60, 833-844 (2011)

- [5] I. Ueta, Y. Saito, Anal. Sci., 30, 105-110 (2014).
- [6] I. Ueta, Y. Saito, M. Hosoe, M. Okamoto, H. Ohkita, S. Shirai, H. Tamura, K. Jinno, J. Chromatogr. B, 877, 2551-2556 (2009).
- [7] I. Ueta, A. Mizuguchi, M. Okamoto, H. Sakamaki, M. Hosoe, M. Ishiguro, Y. Saito, Clin. Chim. Acta, 430, 156-159 (2014).
- [8] I. Ueta, Y. Saito, K. Teraoka, H. Matsuura, K. Fujimura, K. Jinno, Anal. Sci., 26, 1127-1132 (2010).
- [9] I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Fujimura, S. Kawakubo, Y. Saito, *Anal. Chim. Acta*, 746, 77-83 (2012).

_	8	_
	()	