

建材による室内空気汚染

Indoor Air Pollution from Construction Materials

花井 義道*・陳 永紅*・中西 準子*

Yoshimichi HANAI, Yonghong CHEN and Junko NAKANISHI

synopsis

Indoor air pollution caused by construction materials in newly-built houses were investigated. Aromatic hydrocarbons ($C_7 \sim C_{10}$), aliphatic hydrocarbons ($C_9 \sim C_{12}$) and oxygen compound volatilized from paint solvent were main air pollutants. α -Pinene were vaporized from woods, naphthalene and organic phosphorous compounds were vaporized from a mothproofed tami. Freon 11 and dichloromethane leaked from adiabatic material. Air room pollutants of aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons in the newly room were measured continuously using an automatic GC/FID. Time course of the concentrations were compared with the mathematical models which described by the parameters such as ventilation rates.

1. はじめに

夏の高湿多湿に対応した風通しの良い旧来の和風住宅とは異なり、空調施設の普及によって、最近の住宅は高气密化、高断熱化が進み、一方では石油化学製の建材、塗料、接着剤が多用されるようになったため、新築住宅の室内空気は、これら建材からの揮発成分で高濃度の汚染を受けやすい。最近、化学物質過敏症の実態が医学の面から明らかにされ¹⁾²⁾³⁾ 生活環境中の化学物質に関心が持たれるようになってきた。これまでの研究はCO、NO_x、ラドンなど無機成分と、毒性が強いホルムアルデヒドを中心として調べられてきた。⁴⁾⁵⁾

しかし、それ以外にも多くの揮発性有機物質があり、塗料、接着剤、木材などの建築材料はその発生源とな

る。そこで、一般によく使われている建材からどのような有機成分が揮発してくるか調べ、実際に木造新築家屋の室内空気を測定し、建材と室内空気汚染の関係を調べた。また新築のコンクリート建築の室内空気中濃度が竣工後どのように変化していくか調べた。新築ではないが、畳を入れ替えた和室、床下を白あり駆除剤で処理した家屋の室内空気についても調べた。また、塗料を塗り替えた部屋で、換気率、室温と室内空気中濃度の関係について実験し、実測値と計算値を比較した結果などについて報告する。

2. 調査および測定方法

2.1 建材からの揮発成分

一般に広く用いられている建材のうち、木材と畳は少量の試料をガラス製デシケーター (5 l) に入れ、シリコンゴム栓の付いたふたを閉め、約1日放置後、内部ガスをTenax捕集管に1 l濃縮し、揮発成分の量が多い塗料、接着剤、木材防腐剤は製品容器の上部ガスを1 ml直接GC/MS(日本電子 DX-303 HF)に導入して分析した。さらに揮発成分の含有量を定量するため、液体試料は0.1 ml、固体試料は0.5 gをメ

*横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya,
Yokohama, 240.
(1995年12月1日受領)

タノール 5 ml に加え、超音波で振とうし、メタノール溶液を GC/MS で定性し、GC/FID (HP-5890) で Quadrex Methyl Silicone (25 m × 0.32 mm × 5 μ m) を用いて定量した。なお、木材中のテルペン類は鉋で薄くした試料のメタノール抽出液を SIM 法 (m/z 68, 69, 93) で、合板中のホルムアルデヒドは同じく鉋で削って、粉状となった試料のアセトン抽出液を、Porapak T を充填したガラスカラム (0.6 m × 2 mm) を用い、SIM 法 (m/z 30) で定量した。また有機リン化合物は GC/FPD (HP-5890) で、カラムは DB-1 (30 m × 0.53 mm × 1.5 μ m) などを用いた。フロン 11 とジクロロメタンは Tenax GC を充填したガラスカラム (0.6 m × 2 mm) を用い、SIM 法 (m/z 101, 86) で定量した。

2.2 室内空気揮発性の有機成分の測定

新築家屋の室内空気と比較のため外気をマイラーバッグに採取し、揮発性の有機成分を GC/FID 大気自動分析装置に接続して分析した。⁹⁾ GC/FID は Hewlett Packrad 5840A、濃縮管は Tenax GC を充填したガラス管、カラムは Cross linked 5% phenyl methyl silicone (50 m × 0.31 mm × 1 μ m) を、35°C - 20°C/min - 100°C - 3°C/min - 170°C で使用した。また、この方法では検出できないホルムアルデヒドとフロン 11 は、一部の試料のみ、以下の方法で測定した。

ホルムアルデヒドは DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) をコーティングしたシリカゲルが充填された捕集管 (Superco 社製) に反応捕捉し、アセトニトリルで誘導体 (hydrazone) を溶出させた。空気試料量は 50 l、加えるアセトニトリルは 3 ml として、溶出液は正確に 2 ml まで濃縮した。抽出したホルムアルデヒド誘導体は SIM 法 (m/z 210) で測定した。カラムは、HP-1 (10 m × 0.53 mm × 2.65 μ m) を 140°C - 20°C/min - 240°C で使用した。捕集管のブランク値は、従来の ORBO-22 捕集管などより少なく、空気試料の検出限界は 100 l 吸引の場合 1 μ g / m³ 程度で、これまでより高い検出感度が得られた。

フロン 11 は GC/ECD で高感度に測定できるが、ここでは SIM 法 (m/z 101) で定量した。

2.3 白あり駆除剤

クロルピリホスなど有機リン系殺虫剤は室内および床下の空気を Tenax 捕集管に濃縮し、GC/FPD で測定した。また塩素系の S-421 は Tenax 捕集管に濃縮し SIM 法 (m/z 130, 132) で測定した。カラムは HP-1 (5 m × 0.53 mm × 2.65 μ m) を 50°C - 20°C/min -

220°C で使用した。

3. 建材の揮発成分

試料として一般に市販されている建材を購入し測定の対象とした。建材からの揮発成分と含有量を表 1 に示す。揮発成分とは分子量 300 以下で、常温で少なくとも一定の蒸気圧を有する有機成分とする。含有量の単位は木材など固体試料は mg / g、塗料など液体試料は mg / ml で示す。

木材からは本来の成分であるテルペン類のうち主要成分の α-ピネン、β-ピネン、リモネンが検出された。α-ピネンの含有量が多く、木材の種類では特に檜に多かった。合板の α-ピネンの含有量は少なく、接着用樹脂の含有成分のホルムアルデヒドが検出された。

畳の構成要素のうち畳表の、い草からはジメチルジサルファイド、カブロンアルデヒドなど臭気成分が検出された。分解物、酸化物と考えられるので含有量は定量しなかった。わら床の下には粒状のナフタリンを置いたものもあった。わら床の下の防虫シートには有機リン系殺虫剤のフェンチオンまたはフェントロチオンを含有している製品があった。

壁紙 (ビニール製、接着面あり) からは接着剤の溶剤成分のメチルイソブチルケトンが検出された。床材 (ビニール製) からは難燃化材のリン酸トリブチルが検出されたが、測定法の制約上、表面の揮発に關与する量しか定量していない。

断熱材 (ウレタンフォーム) には、製造過程で発泡剤として使われるフロン 11 とジクロロメタンが含まれていた。

木工用接着剤は酢酸ビニル、金属コンクリート用接着剤は酢酸エチル、メチルエチルケトンなど含酸素系溶剤が揮発成分となる。

塗料は一般に広く使われるペイント、速乾性のラッカー、透明な膜を作るニス、床のつや出しに使うワックスがあり、それぞれ溶剤によって油性と水性に分類される。油性のペイントには 1,2,4-トリメチルベンゼンなど炭素数 9 の芳香族炭化水素と、n-デカン、n-ウンデカンなどの脂肪族炭化水素が多く含まれていた。油性のペイントのうすめ液も同様な組成であった。水性のペイントには 1-メトキシ-2-プロパノール、ベンジルアルコールなどアルコール類が含まれていた。ラッカーはトルエンの含有量が多く、次いで酢酸エチル、酢酸ブチル、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、2-n-ブトキシエタノール、メチルエチルケトンなど含酸素化合物が検出された。油性および水性のニスはそれぞれのペイントと同様な組成であった。

表1 建材中揮発性有機成分の測定結果

() 含有量 単位: mg/g (No.1~13) mg/ml (No.14~26)

No.	試料	品 種	成 分 及 び 含 有 量
1	木 材	杉	α -ピネン(0.003)、 β -ピネン(0.00009)、リモネン(0.00037)
2		檜	α -ピネン(0.73)、 β -ピネン(0.011)、リモネン(0.0072)
3		ラワン	α -ピネン(0.011)、 β -ピネン(0.00012)
4	合 板	ラワン	α -ピネン(0.0012)、ホルムアルデヒド(0.002)
5	畳	表	ジメチルジサルファイド、カプロンアルデヒド
6		わら床	粒状ナフタリン
7		防虫シート	フェニトロチオン(1.6)
8		防虫シート	フェンチオン(2.4)
9	壁 紙	ビニール	メチルイソブチルケトン(0.6)
10	床 材	ビニール	リン酸トリブチル(0.02)
11	断熱材	ウレタンフォーム	フロン11(20)、ジクロロメタン(1.6)
12	接着剤	木工用	酢酸メチル(0.14)、酢酸ビニール(0.28)
13		金属コンクリート用	アセトン、メチルエチルケトン(87)、酢酸エチル(420)
14	塗 料	ペイント 油性	n-ヘキサン(1.6)、トルエン(2.6)、n-オクタン(2.9)、n-ノナン(25)、n-デカン(53)、n-ウンデカン(67)、n-ドデカン(3.1)、n-トリデカン(0.5)、エチルベンゼン(15)、m, p-キシレン(26)、o-キシレン(14)、m, p-エチルトルエン(37)、1,2,4-トリメチルベンゼン(50)、m, p-ジエチルベンゼン(10)
15		うすめ液 油性ペイント用	トルエン(1.0)、m, p-キシレン(7.1)、o-キシレン(9.5)、m, p-エチルトルエン(79)、1,2,4-トリメチルベンゼン(105)、n-ノナン(28)、n-デカン(134)、n-ウンデカン(99)、n-ドデカン(0.18)
16		ペイント水性	エチレングリコール(32)、ベンジルアルコール(22)
17		ペイント水性	1-メトキシ-2-プロパノール(18)、ベンジルアルコール(6.8)
18		ラッカー 油 性	酢酸エチル(49)、n-ブタノール(4.4)、メチルイソブチルケトン(41)、トルエン(180)、酢酸ブチル(80)、エチルベンゼン(40)、m, p-キシレン(70)、o-キシレン(30)、n-デカン(1.7)、2-n-ブトキシエタノール(20)
19		ラッカー 油 性	iso-プロピルアルコール(29)、酢酸エチル(94)、トルエン(570)、エチルベンゼン(4.9)、m, p-キシレン(10)、o-キシレン(5.0)、2-n-ブトキシエタノール(110)、メチルイソブチルケトン(55)
20		ラッカー 油性木部用	iso-プロピルアルコール(59)、酢酸エチル(68)、酢酸ブチル(80)、トルエン(300)、エチルベンゼン(14)、m, p-キシレン(50)、o-キシレン(10)、2-n-ブトキシエタノール(47)
21		うすめ液 油性ラッカー用	酢酸エチル(69)、iso-ブチルアルコール(180)、トルエン(640)、酢酸ブチル(4.1)、エチルベンゼン(1.2)、m, p-キシレン(12)、o-キシレン(1.2)、2-n-ブトキシエタノール(83)
22		油性ニス	n-ヘキサン(0.14)、酢酸エチル(0.21)、n-ヘプタン(0.15)、n-オクタン(1.6)、n-ノナン(14)、n-デカン(56)、n-ウンデカン(37)、n-ドデカン(1.1)、ベンゼン(1.2)、トルエン(2.4)、m, p-キシレン(25)、エチルベンゼン(35)、o-キシレン(12)、p-エチルトルエン(43)、o-エチルトルエン(20)、1,3,5-トリメチルベンゼン(23)、1,2,4-トリメチルベンゼン(41)、1,2,3-トリメチルベンゼン(27)、p-ジエチルベンゼン(17)
23		水性ニス	1-メトキシ-2-プロパノール(37)、ベンジルアルコール(3.1)
24		うすめ液(水性ニス用)	エタノール(780)、iso-プロピルアルコール(150)
25	ワックス	n-オクタン(1.2)、n-ノナン(10)、n-デカン(33)、n-ウンデカン(13)、n-ドデカン(1.1)、n-トリデカン(0.1)、m, p-エチルトルエン(4.8)、1,2,4-トリメチルベンゼン(15)	
26	防 腐 剤	クレオソート	1,1,1-トリクロロエタン(64)、トリクロロエチレン(9.0)、テトラクロロエチレン(2.9)、トルエン(1.9)、エチルベンゼン(0.6)、m, p-キシレン(2.2)、o-キシレン(0.9)、1,2,4-トリメチルベンゼン(3.5)、n-ノナン(2.4)、n-デカン(7.1)、n-ウンデカン(11)、ナフタリン(19)、キノリン(4.5)、インドール(19)、メチルナフタリン(77)、ジメチルナフタリン(52)、ピフェニル(25)、アセナフテン(23)、ジベンゾフラン(27)、フルオレン(19)

水性ニスのおすすめ液にはエタノールが多く含まれていた。ワックスは油性ペイントと同様な組成であった。

木材防腐剤(クレオソート)からはメチルナフタリンなど多環芳香族炭化水素, キノリン, インドールなど含窒素化合物, 溶剤成分としては灯油成分の脂肪族および芳香族炭化水素に加え, 1,1,1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンなど塩素系溶剤が含まれていた。塩素系溶剤は含有量は少ないが揮発性であるため, 使用直後の気相中濃度は高くなる。

4. 室内空気調査結果

4.1 新築木造住宅

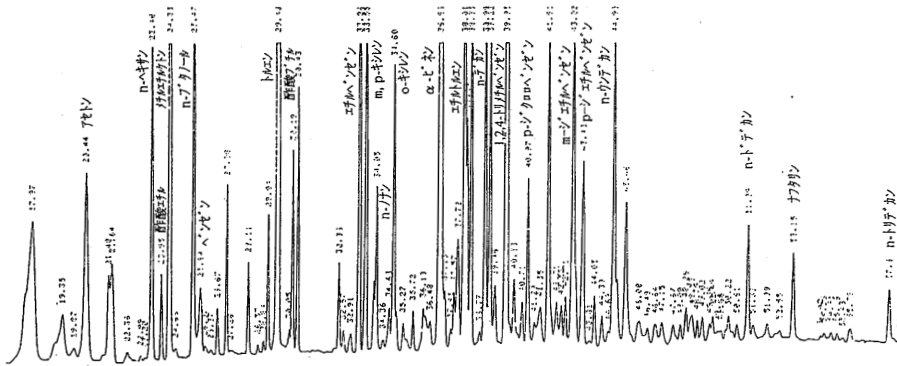
新築した木造住宅(一戸建, 二階屋)の室内空気を入居前から調べた。竣工後入居までは, 時々, 窓と雨戸を解放した。室内空気は入室して, すぐに採取する場合(換気前)と一度, 窓を開けて換気し, 再び窓を閉めてから採取する場合(換気後)とに分けた。入居前の室内空気と外気のGC/FIDクロマトグラムを比較して図1に示す。室内空気のクロマトグラムには, 外気と比較して, 大きなピークが多数現れている。G

C/MSで定性し, 定量した結果(単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を表2に示す。

入居前の室内は強い臭気を感じられ空気中にはトルエン, キシレン, トリメチルベンゼンなど芳香族炭化水素と, n-デカン, n-ウンデカンなどの脂肪族炭化水素が多く, 油性塗料の溶剤からの揮発量が多いことを示している。ラッカーや接着剤に含まれる酢酸エステル, ケトン類など含酸素系溶剤も高い値となった。木造住宅であるため, 木材特有の臭気も感じられ, α -ピネンが多量に検出された。断熱材の発泡材として使われるジクロロメタンも高い値となった。同時に高くなるはずのフロン11は測定方法が異なるため, この時は測定していない。表1のGC/FIDで定量した成分の合計値を比較すると, 竣工後3週間までは換気前は外気の約30~40倍, 換気後は9~12倍となった。一般住宅での入居後の室内空気の測定値は, 換気率等の条件を一定にし難いため比較しにくい, 竣工4か月後の夏の測定値は入居前に比べて大幅に減少した。

この新築家屋の床下土台の木材は白あり駆除薬剤のクロロピリホスで処理されているため, 室内(一階)

室内空気



外気

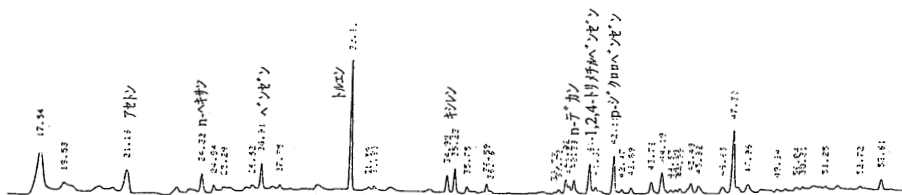


図1 木造新築住宅の室内空気と外気のGC/FIDクロマトグラム

表2 新築木造住宅室内空気の時変化

調査月日 状態 場所	竣工 95年4月3日、入居 5月5日 単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$							
	4/17 外気	4/10 換気前 居間	4/17 換気前 居間	4/17 換気後 居間	4/24 換気前 居間	4/24 換気後 居間	5/16 換気後 居間	7/28 換気後 居間
脂肪族炭化水素								
n-ヘキサン	5.6	110	100	29	66	17	20	3.6
n-ヘプタン	0.5	9.5	14	4.2	11	3.1	3.5	0.8
n-オクタン	0.7	42	54	18	54	15	20	1.0
n-ノナン	1.4	78	66	18	39	11	15	1.6
n-デカン	4.7	300	130	49	86	33	31	3.0
n-ウンデカン	4.6	530	180	96	100	69	28	2.0
n-ドデカン	4.5	65	54	34	37	21	37	2.8
n-トリデカン			28	20	26	18	7.6	4.6
芳香族炭化水素								
ベンゼン	4.0	52	34	9.1	18	5.5	11	5.5
トルエン	37	1100	1400	360	1100	270	100	21
エチルベンゼン	18	160	140	47	150	37	35	6.6
m, p-キシレン	26	160	150	53	160	42	40	8.3
o-キシレン	11	110	96	32	97	25	23	4.4
スチレン	—	40	14	8.4	14	4.9	5.8	2.6
n-プロピルベンゼン	1.2	65	52	21	48	17	8.9	1.5
m-エチルトルエン	1.3	270	210	78	120	51	14	1.5
p-エチルトルエン	—	100	68	29	39	19	11	4.5
o-エチルトルエン	—	160	120	45	88	30	9.0	2.5
1,3,5-トリメチルベンゼン	2.7	190	150	56	96	40	11	2.5
1,2,4-トリメチルベンゼン	4.5	700	550	230	330	150	31	1.5
1,2,3-トリメチルベンゼン	—	210	130	52	110	46	35	1.0
ナフタリン	—	120	67	74	59	99	19	16
テルペン類								
α -ピネン	—	740	740	140	440	94	180	0.6
含酸素化合物								
n-ブタノール	—	100	140	37	120	25	32	9.3
アセトン	16	220	220	73	140	50	89	42
メチルエチルケトン	—	360	660	130	600	100	160	24
メチルイソブチルケトン	—	23	31	6.9	26	29	5.9	—
酢酸エチル	—	36	51	13	38	7.6	7.5	7.3
酢酸ブチル	—	80	97	27	95	22	17	15
含塩素化合物								
p-ジクロロベンゼン	14	—	—	—	—	—	—	77
ジクロロベンゼン	—	500	250	110	160	26	83	92
合計	160	6600	6000	1900	4500	1400	1100	370
有機リン化合物								
クロロピリホス		0.11			0.12		0.10	

表3 コンクリート建築竣工後の室内空気の時経変化

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査月日	1月25日	1月27日	1月30日	3月6日	3月23日	4月18日	4月26日	6月26日	7月27日	8月23日	9月2日	10月24日
経過日数	1	3	6	41	58	84	92	153	184	211	239	280
温度 (°C)	13	14	14	11	15	16	18	20	29	29	21	21
トルエン	1000	250	300	140	160	250	120	110	65	58	24	78
m, p-キシレン	140	110	130	44	46	84	41	29	29	21	11	23
1,2,4-トリメチルベンゼン	100	85	110	60	78	370	190	200	200	110	39	36
m-ジエチルベンゼン	39	41	66	52	220	350	170	190	190	110	35	30
p-ジエチルベンゼン	30	30	46	31	123	180	92	92	93	54	17	15
n-ブタノール	86	65	77	31	31	46	25	20	46	32	7.1	13
メチルイソブチルケトン	270	30	25	6.3	6.7	14	6.7	5.4	15	3.1	1.8	3.0
酢酸ブチル	150	28	22	6.8	6.8	8.2	4.4	4.4	14	1.2	2.4	3.1
n-ノナン	25	15	13	5.9	8.0	6.9	5.0	3.1	4.0	6.1	1.4	4.4
n-デカン	77	53	56	23	34	38	33	12	12	8.3	3.1	9.5
n-ウンデカン	72	57	57	40	41	72	40	44	59	42	14	19

でも $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度検出された。同時に測定した床下空気は $5\sim 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。

4.2 新築コンクリート建築

調査の対象としたのは研究棟（コンクリート3階建95.1完成）で、竣工後の室内空気の時経変化を1月から10月にかけて調べた。なお、この研究棟では化学薬品は使用していない。ドアはすべて閉めた状態とし、2階通路の空気をバッグに採取し、自動化したGC-FIDに接続して揮発性有機物質全般を測定した。代表的成分の測定結果を表3に示す。

竣工後の室内は強い臭気を感じられ塗料の溶剤として使われる $\text{C}_7\sim\text{C}_{10}$ の芳香族炭化水素と $\text{C}_9\sim\text{C}_{11}$ の脂肪族炭化水素、n-ブタノール、酢酸ブチルなど含酸素化合物の濃度が著しく高かった。臭気は以後、減少したものの持続し、揮発性有機物質の濃度が外気より高い状態が続いた。竣工7か月後のGC/FIDクロマトグラムを図2に示す。おもな成分の測定結果を表3に示す。室内濃度の減衰のパターンは成分によって異なった。3とおりに分類した時経変化を図3に示す。

トルエン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルは1月下旬の竣工後3日間で急減したが、以後減少は穏やかとなり、3月上旬から4月にかけて一時的な増加も見られた。なお、トルエンは都市大気の大気レベルが高いため、7月以降は外気との差はわずかであり、むしろ外気の影響を強く受ける。メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルは通常の都市大気では検出されないため、10月でも室内空気汚染が認められる。

n-ブタノール、m, p-キシレン、n-ノナンは初期より穏やかに減少した。同じく3月上旬から4月にかけて一時的な増加も見られた。

n-ウンデカン、1,2,4-トリメチルベンゼン、m-ジエチルベンゼンは1月から3月までは、ほとんど変化しなかったが、気温が高くなりだす3月上旬から4月にかけて大幅に増加し、以後高い状態が続いた。8月以降は顕著な減少が始まり、9月は気温はまだ高いものの、1月より低くなった。

以上の結果は各成分の壁面への吸着力が異なること、その揮発速度は壁面での残存量と温度に依存していることを示している。現象的には低沸点成分は経過時間の、高沸点成分は気温の影響を強く受けると言える。残留性で分類した各成分の沸点と残留性の関係を図4に示す。沸点が高くなれば残留性も高くなるという関係を示している。これは同種の化合物のなかでは明確に成り立つ。しかし、n-ブタノールは酢酸ブチルより沸点は低いが残留性は高く、また同程度の沸点ならば芳香族炭化水素のほうが脂肪族炭化水素より残留性は高いと言える。

4.3 合板のホルムアルデヒド

合板の接着剤から揮発するホルムアルデヒドを、新築した木造住宅（一戸建、二階屋）の屋根裏部屋で調べた。この部屋の壁面は塗装していない合板でできている。竣工した春から夏にかけては、刺激臭がしたとのことであるが、調査したのは10か月経過した冬で、かすかな臭気しか感じられなかった。ホルムアルデヒド

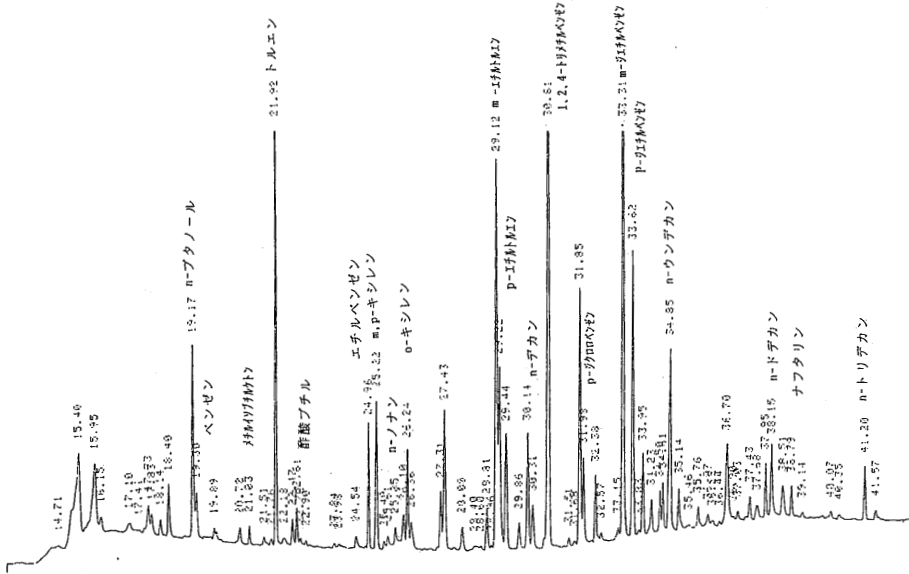


図2 コンクリート建築室内空気のカロマトグラム (竣工7ヵ月後)

ドの濃度は $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。なお、この時の α -ピネンは $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

4.4 断熱材のフロロン

発泡剤のフロロン11を含む断熱材を使用した新築の集合住宅(入居後)の室内空気を調べた。フロロン11の濃度は居間で $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、客間で $1300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この後、窓とドアを閉め、空調装置を3日間作動させ、再び測定したところ、フロロン11の濃度は居間で $2200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、客間で $2300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と著しく増加した。この空調装置は室内の空気を循環させるだけの方式で、換気率が低くなるためである。フロロン11の毒性は低いとされているが、室内で調理や暖房に火を使う場合、熱分解によって有害な塩化水素と弗化水素に変化し、室内空気を汚染することも考えられる。

4.5 防虫処理した量

木造住宅(一戸建、二階層)の和室(八畳)の畳を、すべて入れ替えてから間もない(11日後)室内の空気を調べた。畳はワラ床で、その下に粒状のナフタリンが入れてあり、裏にはフェニトロチオンを含有するシートが縫いつけられていた。戸を閉めると特有の強い臭気を感じられた。ナフタリンの空气中濃度は $1800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と極めて高い値であった。しかし、フェニトロチオンは検出されなかった。検出限界は $0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

室温は 15°C であった。

別の住宅の和室で無処理の畳の下にフェンチオンを含有するシートを敷いて、畳の上50cmの空気(室温は 20°C)を測定したところ、フェンチオンが $0.012 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。ナフタリンは揮発性で室内空气中濃度は極めて高濃度となるが、短期間で消失する。有機リン系殺虫剤は室内濃度は低いが長期間、畳に残留することになる。

4.6 白蟻駆除剤の散布

床下の密閉度が高い住宅では、高温、多湿の季節に白蟻が発生しやすい。床下換気、虫害に強い木材など設計の変更ではなく、安易に薬剤が使用されている。以前はクロルデンが使われていたが⁷⁾、化学的に安定な有機塩素化合物であるため、大気、水など広く環境を汚染した。脂溶性で食物連鎖によって魚介類に濃縮されるようになったため、1986年クロルデンは全面的に使用禁止された。これに変わってクロルピリホス(有機リン塩素系)、フェニトロチオン(有機リン系)、ホキシム(有機リン系)、ピリダフェンチオン(有機リン系)、S-421(有機塩素系)などが使用されるようになった。以下の事例は築後数年以上経過した家で、床下に白蟻駆除剤を散布し、住人が被害を受けた家の測定結果である。

調査例 ① クロルピリホスの油剤(木材用)とカ

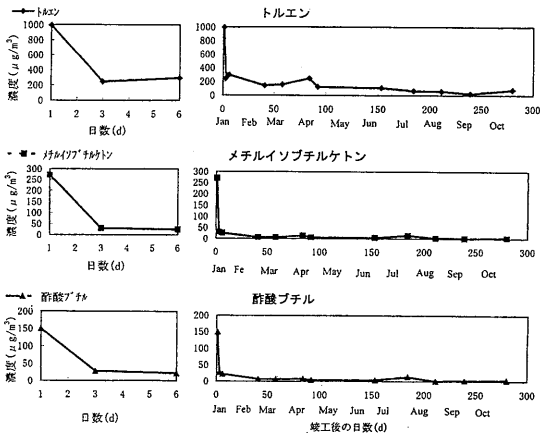


図 3-1 室内空气中揮発性有機成分の経時変化(A)

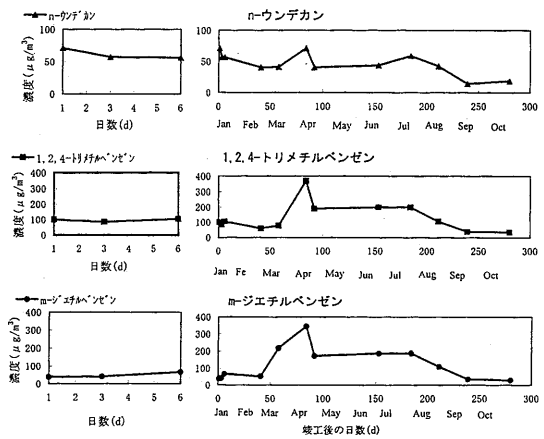


図 3-3 室内空气中揮発性有機成分の経時変化(C)

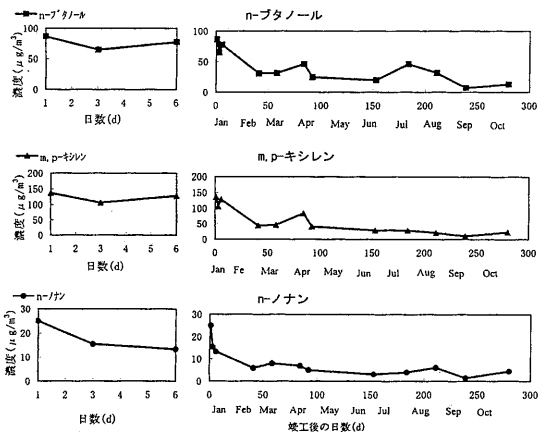


図 3-2 室内空气中揮発性有機成分の経時変化(B)

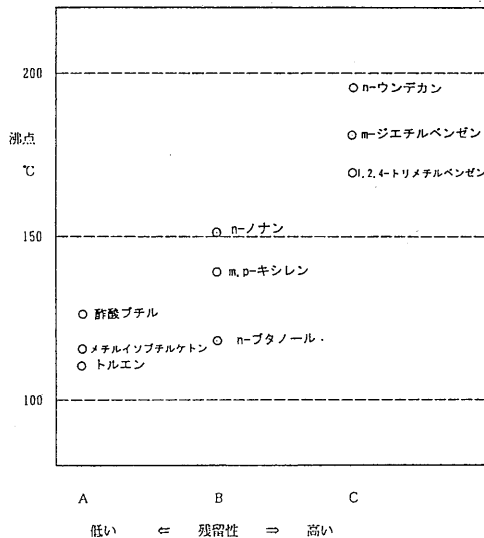


図 4 室内空気汚染成分の沸点と残留性の関係

プセル (土壌用) で床下処理した住宅で、散布当日より住人 (成人男性) は頭痛、腹痛、倦怠などの症状に苦しんだ。散布3週間後調査したクロルピリホスの空气中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は 1階 0.24, 2階 0.011, 床下30であった。症状は良くならず、他の揮発性化学物質にも敏感に症状がでるようになったため転居した。

調査例 ② クロルピリホスの油剤 (木材用) とフェニトロチオンのカプセル (土壌用) で床下処理した住宅で、当日夜より住人 (成人女性) は激しい胃痛があり、入院し退院後、転居した。散布3か月後調査したクロルピリホスの空气中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は 1階 0.49,

2階 0.23, 床下 78, フェニトロチオンの空气中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は 1階 0.10, 2階 0.04, 床下 16であった。

調査例 ③ ザオール (トラロメトリン 0.3%, S-421 15%) で床下処理した。散布当日夜より住人 (成人女性) は頭痛、腹痛、喉の痛みがあり、転居し通院した。散布3か月後調査では、不揮発性のトラロメトリンは空气中から検出されなかったが、S-421の空气中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は 1階 1.3, 床下 46であった。室内の換気が良くなるように窓を増やし、その後当人も健康を回復したため、元の家に戻った。2年後の空气中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は 1階 0.4, 床下 33であった。

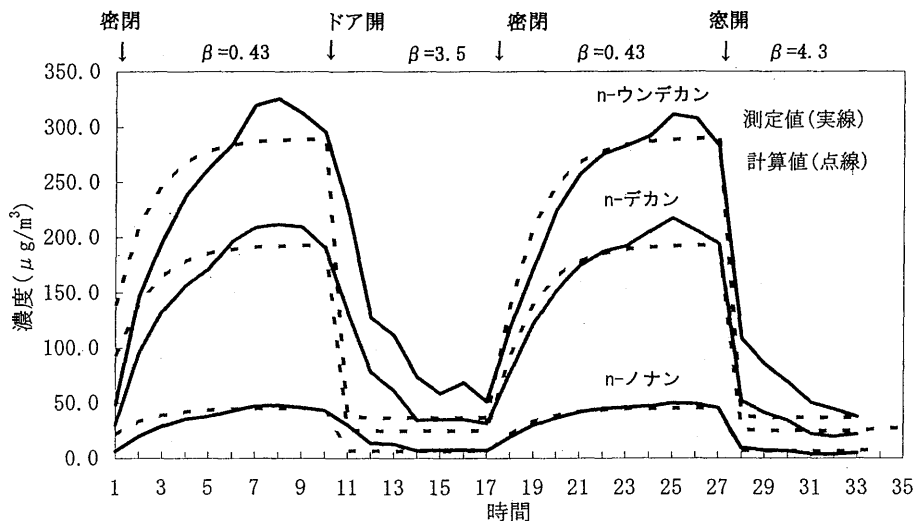


図5 室内空气中炭化水素濃度の時間変化 測定値と計算値の比較 (n-C₉~n-C₁₁)

5. 空气中濃度の要因に関する実験

5.1 換気率との関係

換気率と室内濃度の関係を以下のような方法で調べた。実験の対象としたのは、コンクリート建築の研究棟の一室 (44m³) の壁と天井を油性塗料で塗り替え1か月経過後の部屋である。室内空気をテフロン管を通して隣室のGC/FID 大気自動分析装置に接続し、約1時間毎に連続的に測定した。この部屋の換気率はあらかじめ測定しておいた⁹⁾。

まず、窓とドアを開放して外気で置換した。次に、窓とドアをすべて閉じ、この時間を0とする。この時から換気率は0.43となる。11時間後ドアを開いた。この時から換気率は3.5となる。18時間後ドアを閉じた。この時から再び換気率は0.43となる。27時間後、窓を開いた。この時から換気率は4.3となる。以上の実験結果を図5に示す。

以上の実験結果をn-ノナン、n-デカン、n-ウンデカンについて、計算値と比較して図5に示す。なお、計算式は次式を積分して求めた⁹⁾。

$$V \frac{dC}{dt} = k S - (C - C_0) V \beta$$

ここで、部屋の容積 V [m³]、室内濃度 C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、外気濃度 C_0 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、塗表面積 S [m²]、揮発速度 k [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{hr}$]、換気率 β [回/hr]、時間 t [hr] とする。

換気率 β は、時間 $0 \sim t_1$ は β_1 、 $t_1 \sim t_2$ は β_2 、 $t_2 \sim t_3$ は β_3 、 $t_3 \sim t_4$ は β_4 と時間とともに変化する。 t 時間後の室内濃度を C_t とし、積分値に初期値を導入すると次式となる。

$$\textcircled{1} \quad 0 \sim t_1 \\ C = k S [1 - \exp(-\beta_1 t)] / V \beta_1 + C_0$$

$$\textcircled{2} \quad t_1 \sim t_2 \\ C = k S [1 - \exp(-\beta_2 (t - t_1))] / V \beta_2 \\ + (C_{t_1} - C_0) \exp(-\beta_2 (t - t_1)) + C_0$$

$\textcircled{3} \quad t_2 \sim t_3$ 、 $\textcircled{4} \quad t_3 \sim t_4$ は、それぞれ $\textcircled{2}$ 式の β_2 を β_3 、 β_4 に、 C_{t_1} を C_{t_2} 、 C_{t_3} に、 t_1 を t_2 、 t_3 に置き換えた式である。

揮発速度 k は残存量と温度に依存するが塗装後1か月経過し、短期間の実験で室温も一定 (20°C) であったため、実験中の k は一定とした。計算で用いた k は各成分それぞれの室内平衡濃度の実測値から逆算した値である。

室内濃度の実測値と計算値は、いずれも短時間で平衡濃度 $C = kS/V\beta + C_0$ に達することを示している。外気が清浄であれば、建材揮発成分の室内濃度は換気率に逆比例すると言える。実測値での換気率とn-デカンと1,2,4-トリメチルベンゼンの室内濃度の関係を図6に示す。

5.2 室温との関係

温度が高くなれば壁面に吸着した塗料の溶剤成分の揮発速度も高くなると予測される。その程度を調べるため、室温と空气中濃度の関係に関して実験した。前記と同じ部屋で、部屋の壁と天井を油性塗料で塗り替え、3か月後、エアコンで室温を変えて実験した。ドアと窓はすべて閉めた状態である。室温が一定になって数時間以上たってから、室内の空気をバッグに採取して

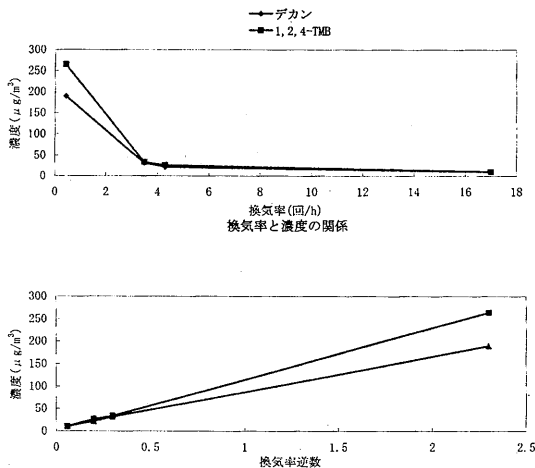


図6 換気率逆数と室内空气中濃度の関係

測定した。n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、1,2,4-トリメチルベンゼンに関して実験結果を図7に示す。室温が21℃から31℃にかけて10℃の増加で室内濃度は約2倍となった。換気率は一定なので、壁面に吸着した塗料の溶剤成分の揮発速度も10℃の増加で約2倍となったと言える。21℃以下と31℃以上の室温では温度の影響は認められないが、この温度では外気との温度差が大きく、揮発速度に関与する壁面内部の温度までは室温と等しくならなかったためと思われる。

6. おわりに

新築家屋の室内空気汚染の原因となる建材に含まれる揮発成分について調べ、建材と室内空気汚染の関係について調べた。木造住宅では木材からのテルペンに加え、油性塗料に溶剤として含まれる脂肪族と芳香族炭化水素、および含酸素化合物の揮発量が多かった。それ以外の成分では、合板の接着剤のホルマリン、畳の防虫剤のナフタリン、断熱材の発泡剤のフロンの影響を強く受けた。有機リン系殺虫剤では、床下木材処理のクロルピリホス、畳床の下の防虫シートに含まれるフェンチオンが室内でも微量検出された。

新築のコンクリート建築で塗料の溶剤成分の室内空気汚染の経時変化を調べた結果、減衰のパターンは成分によって異なり、低沸点成分は短時間で揮発し、高沸点成分は残留性が高く、揮発量は室温の影響を受けることが分かった。気温が高い夏を経過すれば、室内濃度は大幅に減少した。

また換気率と塗料溶剤の室内空气中濃度の関係について実験し、実測値と計算値を比較した結果、外気が清浄であれば、壁面からの揮発成分の室内濃度は換気

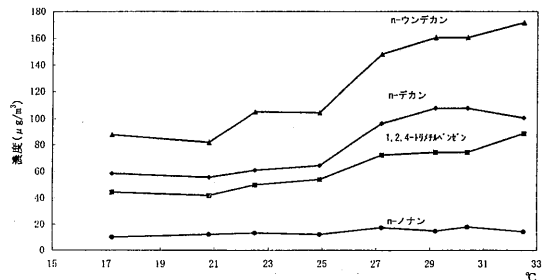


図7 室温と室内空气中濃度の関係

率に逆比例した値になることが分かった。また換気率が一定の室内では、室温の10℃の増加で、室内濃度は約2倍となった。

調査した新築住宅の住人の健康に関しては、臭気を感じる時、目に刺激を感じるとかで、化学物質過敏症の人でない限り、換気を十分にすれば解決すると思われる。また、室内空气中濃度も、一夏を過ぎれば大幅に減少する。しかし、築後数年経た家で床下に白蟻駆除剤を散布した場合、当日より強い腹痛などの被害を受け、転居を余儀なくされるなど深刻な事例があった。白蟻駆除剤の残留性は長く、被害者は、以後、空气中の微量な白蟻駆除剤および、それ以外の化学物質にも過敏に症状が出るようである。

文 献

- 1) セロン・G・ランドルフ：人間エコロジーと環境汚染病，農山漁村文化協会（1986）
- 2) 石川哲，宮田幹夫：あなたも化学物質過敏症？，農山漁村文化協会（1993）
- 3) Nicholas A.Ashford, Claudia S.Miller：Chemical Exposures, Van Nostrand Reinhold, New York (1991)
- 4) リチャード・A・ワッテン，ピーター・A・シェフ：室内空気汚染，井上書院(1990)
- 5) 池田耕一：室内空気汚染のメカニズム，鹿島出版会（1992）
- 6) 花井 義道・加藤 龍夫・神馬高彦：大気中芳香族炭化水素の光化学反応実験の自動化と反応性の評価，横浜国大環境研紀要（1984）
- 7) 槌田 博・朱 暁明・加藤 龍夫：白あり防除剤クロルデンの住宅汚染，横浜国大環境研紀要（1990）
- 8) 花井 義道・姜 璐・加藤 龍夫：家庭用殺虫剤などによる室内空気汚染の濃度計算，横浜国大環境研紀要（1992）