特集・室内空気環境問題

化学物質による室内空気汚染

花井 義道*

1. はじめに

化学物質とは、分子構造によって分類された物質の総称である。生物は、どんな微生物でも、精妙な仕組みによって実に複雑で多様な物質を必要な量だけ合成し、生命を維持している。生物が作り出す物質のなかで、分子構造を特定できない、たとえばDNAのように、巨大で複雑な化合物は化学物質とは呼ばない。一方、人工の化学物質は分子レベルで見れば単純である。今世紀に発達した化学工業によって大量に化学物質を生産することが可能となり、一部の製品、あるいは廃棄物は本来の空気や水を汚染し、生物や人の健康に悪影響を与えてきた。したがって、環境汚染について語る時、化学物質とは人工的に合成した物質との意味が込められている。

何万種類の化学物質を人類は作り出したとも言われる。実際、室内を見渡すと、プラスチック、塗料、接着剤、可塑剤、難燃剤、防虫剤など化学工業製品であふれている。このなかで室内空気汚染の対象となるのは、一定の蒸気圧を有し空气中に揮発してくる成分、粉塵として浮遊する成分に限られる。空气中の成分は、呼吸によって肺から人体に吸収される。

私は1970年代より80年代にかけて、都市の光化学大気汚染や、散布農薬による農村地帯の大気汚染などをガスクロマトグラフを用いて調べてきた。これらの研究手段として自動分析装置を開発している。当時、室内空気汚染といえば合板のホルムアルデヒドや、喫煙、暖房の影響などが調べられていたと思う。90年代に入って、北里大学医学部の石川哲教授と宮田幹夫教授によって化学物質過敏症の存在が明らかにされ¹⁾、マスコミでその事例がしばしば報道されたため、微量な化学物質全般に広く関心がもたれるようになった。床下ヘシロアリ防除剤の散布後

に病気になった方、新築の家へ入居したが気分が悪いといった方が、化学物質の関与を疑い、その原因を知りたいと大学の研究室に測定を依頼してくるようになった。筆者は1996年、そうした調査事例を含め、「建材による室内空気汚染」との報文を発表した²⁾。建材に含まれる揮発性有機化合物の含有量、新築および竣工後の室内空気汚染の変化、換気率との関係などを調べている。これには健康住宅を指向する建築家から関心が寄せられた。近年の高気密化した住宅で、石油化学製の建材が多用されていることが化学物質過敏症増加の一因となるからである。

化学物質による室内空気汚染に関しては、すでにいくつかの雑誌で特集が組まれ^{3,4)}、一般的な解説書も多く発刊されている^{5,6)}。本稿ではこれらとの重複をなるべく避けるため、基礎的事項は省略し、筆者が独自に調べた事例について説明する。

2. 測定方法

測定はあくまで手段であり、使いなれた機器を用い、手間がかからず、一検体あたりのコストが少ない方が当然良い。測定値の有効数字は2桁あれば十分である。以下に一例として条件を示す。

2.1 揮発性有機化合物

沸点が250°C以下の揮発性有機化合物はバッグ(近江オドエアースービス製 5ℓ)に電池式ポンプで、室内空気と比較のため外気を採取する。研究室に持ち帰り、濃縮と分析を自動化したガスクロマトグラフ(Hewlett Packard 5880)に接続して分析する。吸着剤にはTenaxを用いている。あらかじめ標準試料ガス(メタノール希釈溶液をマイクロシリンジでバッグに入れて作成)を分析し、成分名と空气中濃度が記録されるように設定されている。FID検出器は安定性に優れ、また成分の相対モル感度が炭素数に比例する特性も有利である。不明成分が検出さ

* 横浜国立大学環境科学研究センター
Yoshimichi HANAI

れた場合、GC/MS で定性し、標準試料がなくてもピーク面積より濃度を計算できる。分析条件で最も重要なのはカラムの選択であるが、HP-5 (Cross-linked 5% Ph Me Silicone, 50m×0.32mm×1.05μm film thickness) が良好な分離が得られている。比較的、膜厚の厚いカラムのほうが低沸点成分の分離が良好で、昇温分析によって、広範の成分を測定対象にすることができる。ただし、すべてを完全に分離できるカラムなどない。微極性の HP-5 では、たとえば n-ヘキサンとメチルエチルケトン、ベンゼンとシクロヘキサンなどが重なる。常在成分の n-ヘキサンやベンゼンの値が異常に高い場合は GC/MS で確認し、無極性の HP-1 で分離定量することができる。または GC/MS の SIM で定量する場合もある。

2.2 高沸点成分

これまで、農薬など沸点が約250°C以上の有機化合物の濃縮には、Tenax を少量充填したガラス管を用いてきた。この管に試料空気を捕集後、空気吸引と逆方向ヘキキャリアーガスを流し、捕集管を加熱して吸着成分を GC 注入口へ導入する。この方法では捕集した成分の全量を導入できるため、選択性の高い検出器と組み合わせることによって、少ない吸引量でも検出限界を低く設定することができる。しかし、沸点が約350°C以上となるとガス状より粒子に付着して浮遊する比率が高くなる。これらの吸着成分の加熱脱着は困難であるが、溶媒で抽出して、溶液を注入すれば問題はない。ガス状と浮遊粒子状物質を同時に測定するためには、市販の活性炭チューブ (SKC 製、柴田科学製) を用い、専用の小型ポンプで長時間、試料空気を採取する。採取後、活性炭を取り出し、ふた付き試験管に入れ、トルエン 1 ml を加え超音波をかけて抽出する。対象が有機リン系農薬やリン酸トリエステルの場合には FPD 検出器を用いるが、一般的には GC/MS、SIM 法で、カラムはメガボアの HP-1 (10m×0.53mm×2.65μm) を用いて測定している。可塑剤フタル酸エステルに関しては、GC 注入口セプタム、試験管のふたに含まれている場合があり、ブランク値を上げる要因となるため、注意が必要である。

2.3 アルデヒド

アルデヒド類は DNPH 捕集管 (Supelco 社製に反応捕捉し、アセトニトリルで誘導体を抽出し、GC/MS、SIM 法でホルムアルデヒド ($m/z = 210$) とアセトアルデヒド ($m/z = 224$) を、HP-1 (10m×

0.53mm×2.65μm) カラムを用いて測定している。なお、適当に質量数を設定すれば他のアルデヒド、ケトン類も測定可能となる。

3. 建材からの揮発成分

建材からの揮発成分は室内空気汚染の発生源となる。少量の試料を容器に入れ、密閉し、上部のガスを GC/MS で分析して揮発成分を定性する。含有量を定量する場合は、粉碎した試料を秤量し、試験管に入れ、メタノール (クロマトグラム上の妨害が比較的小さい) を溶媒として一定量加え、超音波をかけて抽出し、GC/FID など分析する²⁾。どのような成分がどれだけ含まれているかは、製品によっても、また製造時期によっても変動する。表 1 に測定して検出された代表的な成分を示す。

製材して間もない木材から発せられる独特の匂いはテルペン化合物で、特に α -ピネンが多い。杉やラワンよりも檜に多く含まれている。檜風呂の香りが愛好されるように適度な量は気分を良くする。新築の木造住宅では塗料などの溶剤からの揮発成分と同じくかなり高い値となる。匂いは単独では良くても混合すると、不快となる場合がある。無垢材の香りの良さを生かすには塗料の使用は控えたほうが良い。 α -ピネンの沸点は156°Cで、空气中濃度は1年後には大幅に減少する。

合板の接着剤 (ユリア樹脂系) から放散するホルムアルデヒドは眼とか喉とか粘膜に刺激性があり、発癌性も指摘されている。室内空気汚染の代表的な成分として、以前より問題にされ、比較的に対策は進んでいる。JAS (日本農林規格) で制定された放散量の基準が最も低い F 1、それに次ぐ F 2 合板は低ホルムアルデヒド合板とされる。ただ、無審査の輸入合板も増えており、なかにはホルムアルデヒドの放散量の多いものもある。設計の段階で低ホルムアルデヒド合板を注意深く選んでも、家具などに放散量の多い合板が使われていて発生源となる場合がある。ホルムアルデヒドの沸点は-19°Cと低いにもかかわらず、残留性が長いのは、未反応のホルムアルデヒドが合板内部に、いわば閉じ込められているためである。また、熱硬化した樹脂が徐々に加水分解する反応、未反応のホルムアルデヒド重合体が分解する反応も考えられる。

壁紙の接着用に使われる糊にも展着と硬化を良くし、あるいは防黴の効果を得るため、ホルマリンが

表1 建材に含まれる揮発成分

木材：天然成分 (α -ピネン, β -ピネン, リモネン)
木材 (シロアリ防除処理)：有機リン塩素系殺虫剤 (クロルピリホス)
合板：熱硬化性接着剤 (ホルムアルデヒド)
畳 (畳表, い草)：天然成分 (ジメチルジサルファイド, カブロンアルデヒド)
畳 (防虫加工)：防虫剤 (ナフタレン), 有機リン系殺虫剤 (フェンチオン)
壁紙 (塩化ビニル製)：可塑剤 (DBP, DOP), 難燃剤 (TBP, TCEP)
壁紙用糊 (防黴処理)：ホルマリン (ホルムアルデヒド, メタノール)
接着剤 (木工用)：溶剤 (酢酸ビニル, 酢酸メチル)
接着剤 (金属コンクリート用)：溶剤 (酢酸エチル, メチルエチルケトン)
フタル酸樹脂ペイント (油性)：溶剤 (トルエン, キシレン, エチルトルエン, トリメチルベンゼン, ジエチルベンゼン, ノナン, デカン, ウンデカン)
アクリル樹脂ペイント (水性)：溶剤 (エチレングリコール, ベンジルアルコール)
エマルジョン樹脂ペイント (水性)：溶剤 (キシレン), 可塑剤 (DBP)
天然系樹脂ペイント (油性)：溶剤 (リモネン)
ウレタン樹脂ニス (油性)：溶剤 (トルエン, キシレン, エチルトルエン, トリメチルベンゼン, ジエチルベンゼン, ノナン, デカン, ウンデカン)
アクリル樹脂ニス (水性)：溶剤 (1-メトキシ-2-プロパノール, ベンジルアルコール)
希釈液 (水性ニス用)：溶剤 (エタノール, iso-プロピルアルコール)
防腐剤：クレオソート油 (ナフタリン, メチルナフタリン, ジメチルナフタリン, ビフェニル, アセナフテン, ジベンゾフラン, フルオレン, ジベンゾフラン, インドール, キノリン), 溶剤 (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, トルエン, キシレン, ノナン, デカン, ウンデカン)

加えられている製品があり、ホルムアルデヒドの発生源となる。またノンホルマリンと表示されている製品のなかに刺激臭のするものがあり、調べたところアセトアルデヒドが含まれていた。アセトアルデヒドの臭気の閾値は低く、悪臭防止法案で規制されている成分である。ノンホルマリンだから問題がないと言うわけではない。

塩化ビニル製の壁紙には可塑剤として多量のDOP (フタル酸ジオクチル), あるいはDINP (フタル酸ジイソノニル) が含まれているが、いずれも揮発性である。少量含まれているDBP (フタル酸ジブチル) の沸点は341°Cと比較的低く、やや揮発性がある。難燃剤として知られるリン酸トリブチル (TBP), あるいはリン酸トリ-2-クロロエチル (TCEP) は微量であった。

断熱材のポリウレタンボードには発泡剤としてフロン11とジクロロメタンが使われ、残留している製品があり、この断熱材を使用した家の室内の濃度はかなり高い値となった。調査したのは1995年で、その後オゾン層保護のため、特定フロンの使用は制限され、現在は使われなくなった。

木工、金属コンクリート用接着剤には溶剤として酢酸エステル類が含まれており、特有の臭気が感じられる。ただ使用量は塗料と比べて少なく、室内の高濃度汚染の原因にはならない。

油性塗料は溶剤として揮発性有機化合物を多く含

み、室内空気汚染の主な発生源となる。塗料の種類は多様であり、それぞれ含有する成分は異なる。油性のフタル酸樹脂ペイントはキシレン、トリメチルベンゼン、エチルトルエンなどが多く、次いでn-ノナン, n-デカン, n-ウンデカンなど灯油に含まれる脂肪族炭化水素が多かった。ガソリンに多く含まれるトルエンの含有量は少なかった。また別の油性ペイントでは、脂肪族炭化水素が多く芳香族炭化水素の含有量は少なかった。最近ではトルエン、キシレンの含有量は低く抑えられる傾向がある。しかし以前はペイントと希釈液の溶剤のほとんどがトルエンという製品があった。この塗料は、ある一戸建住宅の外装に使われ、住人全員がシンナー中毒というべき急性被害を受けたため、冷蔵庫に保管してあったものである。1人の症状はとくに重く、視神経が悪化し、以前は感じなかった微量な化学物質にも頭痛がするようになったという事例がある。

水性のペイントの主成分は水で、樹脂を親水性にするため界面活性剤とアルコール類などが含まれている。成分は製品によって多様である。エマルジョン樹脂ペイントは少量のキシレンと可塑剤DBP, アクリル樹脂ペイントにはエチレングリコールとベンジルアルコールが含まれていた。揮発性有機化合物の総量は油性より、かなり少なかった。

天然系樹脂油性ペイントにはテルペン類のリモネンが多量に含まれていた。リモネンは柑橘類の精油

に多く含まれる成分で、香料にも使われる。この塗料を使った室内のリモネンの濃度は極めて高く、臭気も強かった。人によっては不快に感じる。

速乾性のラッカーとその希釈液には、いずれも揮発性のトルエンが多量に含まれていた。ついでキシレンも多かった。酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、2-n-ブトキシエタノールなど含酸素化合物は特有の臭気がある。ただし、ラッカーは部分的な塗装に使われ、使用量は少ない。

油性ニスとは芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素が多く、油性ペイントと、ほぼ同じ組成であった。水性ニスには1-メトキシ-2-プロパノールとベンジルアルコールが含まれていた。また、水性ニスの希釈液にはエタノールと、iso-プロピルアルコールが使われていた。

木材防腐剤にはクレオソート油と溶剤の成分に分けられるが、いずれも多く成分を含んでいた。有機塩素系の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が溶剤として使わ

れていたのは意外であった。

4. 室内空気の調査事例

4.1 揮発性有機化合物

室内空気中の揮発性有機化合物とホルムアルデヒドを外気と比較した3軒の事例を表2に示す。築後2週間の新築一戸建のA宅の室内空気には塗料の溶剤成分のトルエン、キシレンなど芳香族炭化水素、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカンなど脂肪族炭化水素、ブタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルなど含酸素化合物の濃度が外気より著しく高かった。また合板からのホルムアルデヒドも外気よりはるかに高いレベルである。これらの成分濃度は室温の上昇とともに大幅に上昇し、温度の影響を強く受けている。築後8ヶ月のB宅では塗料の溶剤成分は、すでに減少し外気と同じレベルだが、ホルムアルデヒドは外気よりはるかに高い。塗料の溶剤より合板のホルムアルデヒドの方が残留性が長い。C宅はすでに築後10年経過しているが、築5年後に

表2 外気および室内空気中の揮発性有機化合物測定例 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	A 一戸建 築後 2週間			B マンション 築後 8ヶ月		C 一戸建 築後10年	
	外気 15℃	居間 25℃	居間 30℃	外気 10℃	寝室 23℃	外気 15℃	和室 20℃
芳香族炭化水素							
ベンゼン	6	9	9	14	7	21	9
トルエン	38	380	920	25	69	50	37
エチルベンゼン	23	490	1700	12	20	15	10
m,p-キシレン	26	490	1700	18	23	28	18
o-キシレン	10	210	660	7	9	10	8
スチレン	3	9	16	3	7	1	7
n-プロピルベンゼン	3	13	21	3	2	1	1
m,p-エチルトルエン	27	65	90	21	20	14	13
o-エチルトルエン	8	31	42	7	8	4	7
1,3,5-トリメチルベンゼン	9	20	27	8	9	4	4
1,2,4-トリメチルベンゼン	35	65	85	33	31	10	11
脂肪族炭化水素							
n-ヘキサン	6	9	11	9	10	12	18
n-ヘプタン	3	8	5	3	5	4	8
n-オクタン	3	5	18	3	7	1	2
n-ノナン	6	26	31	6	7	4	6
n-デカン	18	71	95	14	15	9	12
n-ウンデカン	24	65	91	21	25	8	12
n-ドデカン	6	11	17	4	13	3	4
n-トリデカン	4	6	6	3	8	2	4
含酸素化合物							
エタノール	98	460	590	50	1600	35	1000
iso-ブタノール	7	77	200	0	6	0	0
n-ブタノール	7	110	370	3	14	7	14
アセトン	180	110	160	48	160	85	410
メチルイソブチルケトン	0	42	67	0	0	0	0
酢酸エチル	4	29	48	3	6	3	5
酢酸ブチル	0	73	126	0	0	0	0
ホルムアルデヒド	1	74	160	1	44	7	48
アセトアルデヒド	2	22	26	2	37	12	46
以上 合計値	550	2980	7290	320	2160	350	1710

図-1
施工後の室内空气中芳香族
炭化水素濃度の変化

外壁を塗装（溶剤主成分トルエン）し、それ以降、室内の臭気が気になり、耐えられないため転居するとのことであった。この家には窓が少なく、内装には塩化ビニール製の壁紙が張られていた。ホルムアルデヒドの値は新築なみの高濃度であった。含有量の多い合板を使い、密閉性の高い壁紙を使用していたため長期間残留したと考えられる。だが、臭気の原因物質は閾値と比較してアセトアルデヒドと考えられる。エタノールの値も高いが、これは住人の手の消毒用製品に含まれていたためである。エタノールは酒、調味料に含まれており、また野菜、果実の発酵によっても発生する。A、B、C宅いずれもエタノールとアセトアルデヒドの値は外気より著しく高い。エタノール自体は毒性、臭気とも問題はないが、室内の壁などに吸着し、酸化されて毒性の強いアセトアルデヒドに変化する過程が想定される。なお、アセトンの値が高いが、人間の呼吸に高濃度に含まれている成分で、毒性の点で問題はないと思う。エタノール、イソプレン、酢酸エチルなども呼吸に含まれている成分である。これらの成分で揮発性有機化合物の合計値は影響されやすいので、単純に合計値で評価すべきではない。

以上のほかにも、多くの新築の家屋で揮発性有機化合物を測定しているが、塗料からの成分が種類も量が多い。竣工後の研究棟（コンクリート3階建）で塗料の溶剤成分による室内空気汚染濃度の変化を1月から10月にかけて調べた²⁾。竣工直後の室内は強い臭気が感じられ、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、含酸素化合物の濃度が外気より著しく高かった。代表的な芳香族炭化水素3成分についての濃度変化を図-1に示す。沸点111°Cのトルエンは竣工直後1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と最も高かったが、3日間で急減し、以後減少は穏やかとなり、9月には外気と同レベルとなった。沸点139°Cのm、p-キシレンは初期より穏やかに減少したが、3月上旬から4月にかけて一時的な増加も見られた。沸点169°Cの1, 2, 4-トリメチルベンゼンは初期より減少傾向は見られず、日射が強まり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低い値となった。以上の結果は、塗料の沸点の低い成分は初期に高濃度の汚染を引き起こすが、減衰も早いこと。沸点の高い成分は、残留性があり室内濃度は経過時間より気温の影響を強く受けるが、

表3 空気中のフタル酸エステル、
リン酸トリエステル測定例
(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ —: 不検出)

	D宅		E宅	
	外気	室内	外気	室内
DEP	—	0.35	—	0.13
DBP	0.28	30	0.01	9.0
DOP	0.08	0.18	0.04	0.10
TBP	—	0.004	—	0.01
TCEP	—	—	—	0.003

一夏を過ぎれば大幅に減少することを示している。

4.2 高沸点成分

室内空気中の高沸点成分のうち、フタル酸エステルとリン酸トリエステルを外気と比較した2軒の事例を表3に示す。フタル酸エステルは、内分泌攪乱物質の疑いがある物質として注目されており、またリン酸トリエステルは神経毒性が強い。室内の濃度が特に高かった成分はDBP(フタル酸ジブチル)であった。発生源として壁紙、または塗料が疑われる。DOP(フタル酸ジオクチル)は塩化ビニル製の壁紙の可塑性主成分としてDBPより多量に含まれているが値は低く、外気と同レベルであった。DOPの蒸気圧が低いためである。リン酸トリエステルは低いレベルであった。

4.3 シロアリ防除剤

床下のシロアリ防除処理によって、室内の空気が汚染され、被害を受けた方からの調査依頼は、深刻な事例が多い²⁾。当事者にとっては予期せぬ出来事であるため、調査は散布直後ではなく、時間が経過してからになる。ある木造住宅ではクロルピリホスの油剤(木材用)とフェニトロチオンのマイクロカプセル(土壌用)で床下処理した。当日夜より、住人の主婦は激しい胃痛があり、入院し退院後、転居した。数時間、元の部屋にもどるだけで、気分が悪くなるとのことであった。散布3ヶ月後に調査では、クロルピリホスの空気中の濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)は1階0.49、2階0.23、床下78であった。フェニトロチオンの濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)は1階0.10、2階0.04、床下16であった。散布当日は測定してないが、室内も床下と同じくらい高濃度になったのではないと思われる。一度、高濃度の有害ガスを吸い、重い被害を受

けた当事者には、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下のレベルでも耐え難いようである。

4.4 防虫剤

畳を入れ替えたばかりの部屋に入ると刺激臭が強く、頭痛がするという方がいて、室内空気を測定した。ナフタリンが $1800\mu\text{g}/\text{m}^3$ と極めて高い値であった。わら床の下に防虫剤としてナフタリンが入れられていた。ダニの温床になりかねないとの理由で使われる。ナフタリンは昇華性で有効期間が短いため、有機リン系の殺虫剤を含ませた防虫シートも使われている。

衣装箆箆に使われる防虫剤のパラジクロロベンゼンも昇華性で頭痛などの原因となる。自宅に戻ると気分が悪くなるという方の部屋で $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるパラジクロロベンゼンが検出されたことが何度かある。寝室で使えば、睡眠中の呼吸によってmgオーダーが体内に摂取されることになる。

5. おわりに

居住住宅の外壁をトルエン、キシレンの含有量が多い塗料で塗装し、神経毒による被害(シンナー中毒)を受けたり、床下の有機リン、塩素系薬剤のシロアリ防除処理によって急性の重い被害を受けた方は、それ以降、空気中の多様な化学物質全般に、以前には問題にならなかった低濃度でも、過敏に症状が出るようである。化学物質過敏症と呼ばれる症状である。化学物質過敏症の患者には、毒物が細胞を病変させる量(アナログ)としてではなく、神経に毒物が存在するという情報(デジタル)として作用し、過去に重い被害を受けた当事者に過剰な防御策をとらせているように思える。花粉症には花粉の存在が必要であるように、この症状には確かに化学物質が関与している。本人には、とてもつらい過敏症の症状は容易には回復しない。化学物質過敏症のきっかけとなる高濃度被曝は避けなければならない。

文 献

- 1) 石川哲・宮田幹夫: あなたも化学物質過敏症?, 農文協(1993)
- 2) 花井義道・陳永紅・中西準子: 建材による室内空気汚染, 横浜国大環境研紀要 22: 1-10 (1996)