

揮発性有機化合物の個人曝露量測定法の検討

○下羽利明, 村尾直人, 山形定, 太田幸雄 (北海道大学)

1. はじめに

大気中には人体に有害とされる物質である揮発性有機化合物(VOCs:Volatile Organic Compounds)が存在する。VOCs は、建築材料中の接着剤や塗料, 化学工業薬品の合成原料やガソリン中に含まれ, 金属加工品の洗浄剤, ドライクリーニング洗浄剤など, 非常に幅広い用途を持つ物質である。その一方で近年, 建材中の接着剤などに含まれる VOCs が原因の1つであるとされる, シックビル症候群, シックハウス症候群, 化学物質過敏症などの症状の訴えがなされている。また VOCs には, 物質によっては低濃度でも継続的に摂取される場合, 人体に悪影響を及ぼし, 場合によっては人体に発ガン性を有するとされるものもある。本研究では, 携帯用の小型ポンプを用いたサンプリング装置による, VOCs のサンプリング法を検討し, 若干の個人曝露量の測定を行った。

2. 個人曝露量の測定

2. 1 サンプリング: 小型の携帯用ポンプに吸着管を接続したサンプリング装置を日中 12 時間体につけて生活を行い, ポンプで大気を引くことによって, VOCs を吸着管に吸着させる。ポンプの流量は若干の誤差はあるが 20ml/min 前後に設定した。図1にサンプリング装置を身につけた状態を示す。

サンプルの分析は TCT (CP-4020 : CROMPACK 社製) -GC/MS (HP-5980/HP-5972:HEWLETT PACKARD 社製) によって行った。

本研究では, 新札幌の住宅街に住むAさん家族(サンプル 1~3)と白石区に住むBさん家族(サンプル4~6)に, 1家族 3名ずつ(父親, 母親, 子), それに札幌市北区に住む一人暮らしの男子学生(サンプル7, 8)の計7名の方に, サンプリングをしていただいた。

今回この方法でサンプリングを行うにあたり, 以下の 2 つのサンプリング方法の検討を行った。

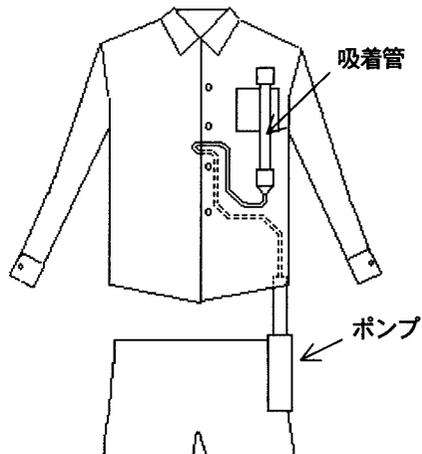


図1 装置を身につけた状態

2. 2 サンプリング法の検討

(1)吸着管の水分除去: 吸着管には図2に示す SPELCO 社製の Carbotrap317 を用いた。これは, 外形 6mm, 内計 4mm, 長さ 16cm のガラス製のチューブに, 粒径や吸着特性の異なる炭素系の吸着剤が 3 層にわたって充填してあるマルチベッド型の吸着管である。

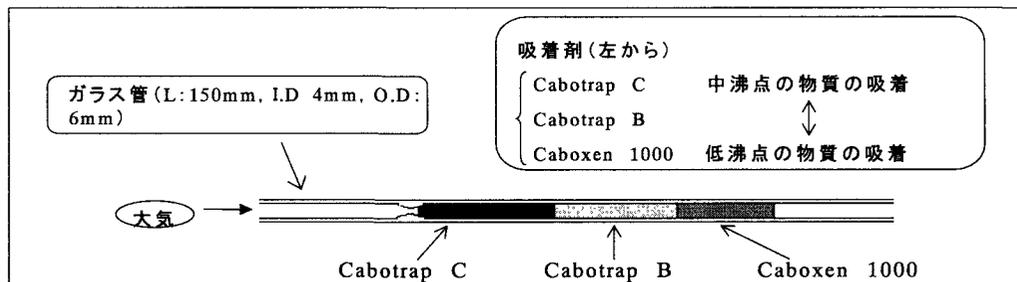


図2 マルチベッド型吸着管 (Carbotrap317)

この吸着管は、他の吸着管と比べ、非常に大きな破過容量を持ち、本研究のような大量に大気を捕集する場合には適した吸着管であると言える。しかしながら、マルチベッド型吸着管は、サンプリングの際、少量ではあるものの、大気中の水分を吸着してしまう。この水分によって、吸着剤が劣化したり、分析の際に分析装置が詰まって、分析が正しく行えなかったりすることがあるため、分析前にその水分を吸着管から除去する必要がある。水分を除去する方法として、サンプリングの際に除湿管を取り付ける方法と、分析前にドライパージを行う方法の二通りが考えられる。後者のほうが、簡便にサンプリングを行うことが出来るが、ドライパージを行うことにより、対象とする VOCs も除去されてしまうことが懸念されたため、以下の実験を行った。

2本のマルチベッド吸着管を用意し、それぞれに標準ガス1mlを添付させた後、それぞれ10分間大気をサンプリングした。一方にはサンプリングの際、除湿管を取り付け、もう一方は分析前にドライパージを行い、それぞれ水分を除去した。2本を分析した後、ピーク面積を比較し、面積の差を求めた。実験は2回行った。この結果、標準ガスの42成分中表1の27成分は、2回とも面積差の変動係数が10%以内だった。よってこれらの成分については、定量することが可能であると考え、本研究ではドライパージによる水分除去方法を用いた。

表1 変動係数が10%以内であった成分

物質名 (VOC)	物質名 (VOC)
Ethene, 1,1-dichloro-	Ethane, 1,2-dibromo-
Ethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-	Tetrachloroethylene
Ethene, 1,1-dichloro-	Benzene, chloro-
Ethene, 1,2-dichloro-, (Z)-	Ethylbenzene
Chloroform	p-Xylene
Ethane, 1,2-dichloro-	Styrene
Ethane, 1,1,1-trichloro-	Benzene, 1,2-dimethyl-
Benzene	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
Carbon Tetrachloride	Benzene, 1,3,5-trimethyl-
Propane, 1,2-dichloro-	Benzene, 1,2,4-trimethyl-
Trichloroethylene	Benzene, 1,3-dichloro-
1-Propene, 1,3-dichloro-, (Z)-	Benzene, 1,4-dichloro-
Ethane, 1,1,2-trichloro-	Benzene, 1,2-dichloro-
Toluene	

(2) **ポンプ流量の時間変化の測定**: ポンプには、柴田株式会社製の小型携帯用ポンプ、パーソナルエアースンプラー (PAS-500) を用いた。このポンプは流量可変範囲: 20-150ml/min、重量 120g と非常に軽く、低流量、長時間の使用が可能であるため、本実験には非常に適したポンプであると言える。しかしながら、小型であるため、流量計が内蔵されていない。このため、前もってポンプ流量の時間変化の様子を知っておく必要がある。ポンプ、吸着管、流量計をシリコンチューブでつなぎ、流量計とパソコンを接続し、データを10分ごと、24時間にわたって PC に取り込み、流量の時間変化を測定する実験を行った。また実験の際、データを流量計からパソコンに取り込み記録させるための簡単なプログラムを組んだ。図3に測定したポンプ流量の時間変化の様子を示す。実験の結果、ポンプ流量の安定性が良いことが確かめられた。

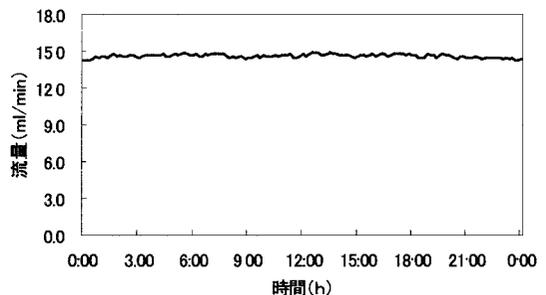


図3 ポンプ流量の時間変化の様子

3. 屋内、屋外における VOCs 濃度の測定

2.1における男子学生の自宅、また彼の自宅前の道路わきにおいて、2001年1月21日に VOCs のサンプリングを行った。本サンプリングにおいて、吸着管は2.1と同様の SPELCO 社製の Carbotrap317 を、ポンプには柴田株式会社製のミニポンプ MP-Σ30 を用いた。ポンプ流量は 50ml/min に設定し、サンプリングは2時間行った。得られたサンプルは TCT-GC/MS を用いて分析し、屋内屋外における VOCs 濃度を比較した。

4. 実験結果・考察

今回、測定対象とした表1の27成分のうち、実験の結果検出された物質は、表2に示す18成分であった。それらのうち比較的高い個人曝露量の値を示した物質については、*をつけて示してある。図4にいくつかの物質の個人曝露量を示した。測定の結果、男子学生(サンプル7, 8)では他のサンプルに比べ、1,2,4-トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素の割合が高かった。これは、ワンルームアパートの室内で石油ファンヒーターを使用があり、その燃焼排ガス中にこれらの物質含まれていたためではないかと考えている。

表2 検出された18成分

1,1,2-トリクロロエタン
クロロホルム
1,2-ジクロロエタン
1,1,1-トリクロロエタン
*ベンゼン
四塩化炭素
1,2-ジクロロプロパン
トリクロロエチレン
*トルエン
テトラクロロエチレン
*エチルベンゼン
*p-キシレン
*スチレン
*1,2-ジメチルベンゼン
*1-エチル,3-メチルベンゼン
*1,3,5-トリメチルベンゼン
*p-ジクロロベンゼン
*1,2,4-トリメチルベンゼン

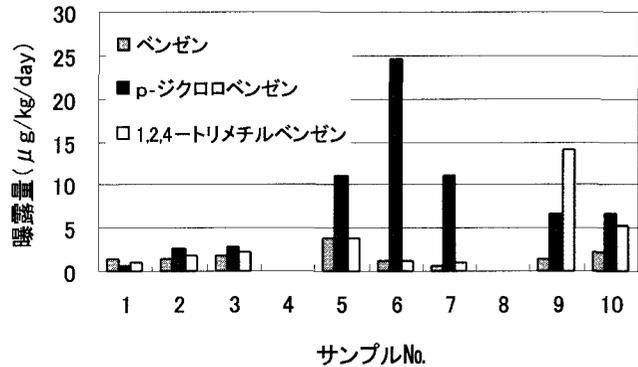


図4 いくつかの物質の個人曝露量

また、これらの個人曝露量をもとに、発ガンリスクを求めた。図5に各サンプルの発ガンリスクの値を計算した結果を示す。各サンプルで、ベンゼン、p-ジクロロベンゼンがトータルリスクの殆どを占める結果となった。p-ジクロロベンゼンは防臭剤、防虫剤などに含まれ、一般の家庭でも幅広く使用されている物質である。また、ベンゼンは自動車排ガス中に含まれ、用途の広さや毒性の高さなどから重要な物質である。

図6には、屋内、屋外におけるVOCs濃度を比較した結果を示した。検出された物質のほとんどにおいて、屋内濃度が、屋外濃度を大きく上回る結果となった。

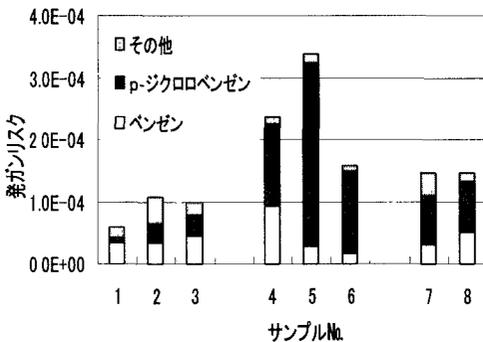


図5 各サンプルの発ガンリスクの値

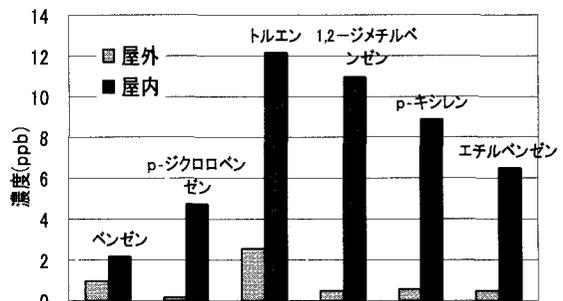


図6 屋外,屋内におけるVOCs濃度の比較