

短 報

木造住宅室内空気中における パラジクロロベンゼン濃度の推移

長谷川一夫, 仲野富美, 辻 清美, 伏脇裕一

Time Course of p-Dichlorobenzene Concentration in Wooden House Indoor Air

Kazuo HASEGAWA, Fumi NAKANO,
Kiyomi TSUJI and Yuichi FUSHIWAKI

はじめに

化学物質による室内空気汚染が大きな問題となっていることから、厚生労働省は現在までに13物質の室内濃度指針値を定めている¹⁾。その中の一つであるパラジクロロベンゼンは衣料用防虫剤として広く使用されている。県内保健福祉事務所からの依頼で行っている室内汚染化学物質調査では、毎年パラジクロロベンゼンの指針値を超える事例が報告されている²⁾。しかし、パラジクロロベンゼンの室内濃度推移報告例はほとんどみられない。そこで、アクティブサンプリング法を用いた揮発性有機化合物(以下、VOC)43項目の調査でパラジクロロベンゼンが室内濃度指針値を大きくこえていた住宅において、設置場所確保が容易なVOCパッシブサンプラーを用いてパラジクロロベンゼン濃度の推移を調査したので報告する。

方 法

1 試料採取場所

県内の戸建て木造住宅1件(築約50年)について、室内及び衣類容器内の空気を採取した。

2 空気試料の採取方法

居住状態の室内空気を、2002年4月は100ml/minの流量で24時間、スベルコ社製VOC用捕集管ORBO-91Lにサンプリングポンプで採取した(アクティブサンプリング法)。2002年11月以後はパラジクロロベンゼンについてアクティブサンプリング法との測定値の一致が確認さ

れた³⁾。パッシブサンプラーであるスベルコ社製VOC用捕集管VOC-SDを用いて24時間室内空気を採取した。室内空気の採取位置は部屋の中央あるいは居住者の日常生活に支障をきたさない場所で、高さ1.0~1.5mとした。居住者が行った低減化対策の作業時には居住者の胸元にVOC用パッシブサンプラーを装着し試料の採取を行った。衣類収納容器内空気は衣類に直接VOC用パッシブサンプラーが接触しないようにして試料の採取を行った。衣類収納容器内等の採取は採取時間を変更した。気中濃度計算に必要な試料捕集時の温度はVOC捕集管のそばに温湿度計を設置して測定を行った。

3 試薬

二硫化炭素は和光純薬工業の作業環境測定用を用いた。標準試薬は関東化学の室内環境測定用VOCs混合標準原液(パラジクロロベンゼンを含む45種混合、各1000mg/l二硫化炭素溶液)、内標準物質はアイソテック社の重水素標識トルエン(以下、トルエン-d₈)を用いた。

4 標準溶液

VOCs混合標準原液を二硫化炭素で希釈し、各100mg/lの標準溶液を調製した。トルエン-d₈を二硫化炭素で希釈し500mg/lの、内標準溶液を調製した。

5 装置

サンプリングポンプ: ガステック社製GSP-250FT
ガスクロマトグラフ質量分析装置(以下、GC/MS): Agilent社製6890(GC), 5973(MS)
温湿度計: 佐藤計量器製作所製SK-L200TH

6 分析方法

(1) 測定用試料の調製

ORBO-91Lに捕集されたパラジクロロベンゼン等を捕集管から抽出するために、キャップ付きバイアル瓶に捕集剤を取り出し、二硫化炭素5mlを加えた。さらに、内標準溶液5 μ lを添加し、2時間放置したものをGC/MS測定用試料とした。VOC-SDについては二硫化炭素2ml、内標準溶液2 μ lを用いて同様に操作を行い、GC/MS測定用試料を調製した。

(2) 定量

GC/MS測定用試料の1 μ lをGC/MSに注入し、選択イオン検出法(SIM法)で測定後、内標準法によりあらかじめ作成した検量線を用いて室内空気中濃度を算出した。検量線の濃度範囲は抽出した二硫化炭素溶液中で0.1~8 mg/lとした。キシレンは異性体の合計量で濃度を求めた。

(3) GC/MS測定条件

カラム: DB-1 (60m \times 0.25mm, 膜厚1.0 μ m)
カラム温度: 40 $^{\circ}$ C(5分保持)-10 $^{\circ}$ C/分-300 $^{\circ}$ C(3分保持)
注入口温度: 250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：He(0.9ml/min)

注入量：1μl (スプリット比1:10)

モニターイオン (下線は定量用, 他は定性用) : トルエン-d₈(*m/z* 98,100), パラジクロロベンゼン(*m/z*146,148), トルエン(*m/z*91,92), キシレン(*m/z*91,106), 1,2,4-トリメチルベンゼン(*m/z*105,120), オクタン(*m/z*85,57), ノナン(*m/z*43,57), デカン(*m/z*43,57), ウンデカン(*m/z*43,57), ドデカン(*m/z*1,85), リモネン(*m/z*68,67)

結果及び考察

表1に2002年4月に測定した一階寝室空気中のVOC濃度を示した。43項目中パラジクロロベンゼン, トルエン, リモネン等10項目が検出され, 5項目は脂肪族炭化水素類であった。パラジクロロベンゼンは指針値の約16倍の3800μg/m³検出され, 10項目のVOC合計濃度の98%をパラジクロロベンゼンが占めており, 室内空気がパラジクロロベンゼンに高濃度に汚染されていた。

表1 一階寝室 VOC 測定結果* (2002年4月)

項目	空気中濃度	室内濃度指針値 (μg/m ³)
パラジクロロベンゼン	3,800	240
トルエン	17	260
キシレン	7	870
1,2,4-トリメチルベンゼン	6	—
オクタン	5	—
ノナン	9	—
デカン	11	—
ウンデカン	9	—
ドデカン	5	—
リモネン	16	—

* : 33項目は4μg/m³未満

室内空気中のパラジクロロベンゼンの発生源は一般に衣料用防虫剤又はトイレ用消臭剤であることが指摘されている⁴⁾⁵⁾。この住宅では衣料用防虫剤にパラジクロロベンゼンを使用していたが, 発生源の場所を推定するため2002年11月に, 部屋別の濃度測定を行った。その結果を図1に示す。7カ所の測定場所の中で居間等の5部屋は120~190μg/m³に対して, 一階寝室690μg/m³及び一階北部屋670μg/m³で, それぞれ指針値の3倍近い濃度を示した。この結果から, これらの部屋に発生源があると推定され, 押入れ及び洋服ダンス等に使用されていた衣料用防虫剤が発生源であることが確認された。

表2に居住者が行ったパラジクロロベンゼン濃度の低減化対策とその実施時期を示した。2002年5月からは新たに使用する防虫剤がピレスロイド系に変更になり, その後約1年間は残存しているパラジクロロベンゼンと新

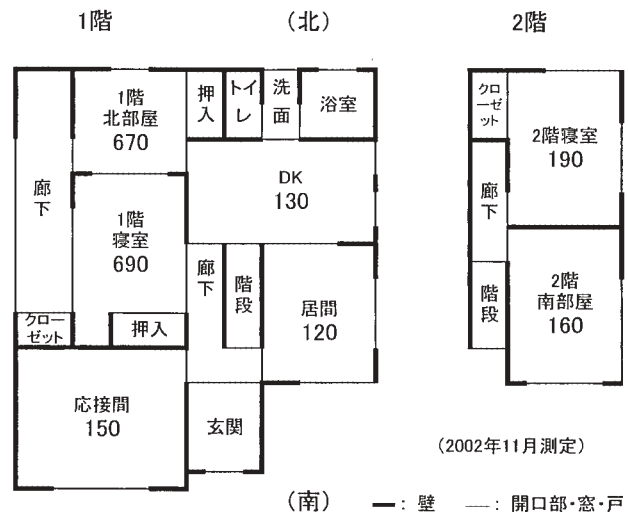


図1 パラジクロロベンゼンの部屋別濃度 (μg/m³)

たに使用したピレスロイド系防虫剤の両方が存在する状況が続いた。2002年12月から残存しているパラジクロロベンゼンの除去が始まり, 2003年5月以後パラジクロロベンゼン防虫剤は完全に除去され, 使用している防虫剤はピレスロイド系だけになった。また, 衣類収納容器も茶箱からプラスチック製容器への交換が行われた。

表2 パラジクロロベンゼンの濃度

時期	低減化対策
2002年5月以後	パラジクロロベンゼン防虫剤からピレスロイド系防虫剤への変更開始
2002年12月及び2003年3月	残存しているパラジクロロベンゼン防虫剤の除去及び防虫剤変更
2003年4月~5月	残存しているパラジクロロベンゼン防虫剤の除去及び衣類収納容器の交換

注)パラジクロロベンゼン防虫剤は2003年5月以後は完全に除去されていた

一階寝室で2002年秋以後, 2006年冬まで春夏秋冬の年4回室内空気中のパラジクロロベンゼン及び室温を測定した結果を図2に示した。防虫剤の変更開始後パラジクロロベンゼン濃度は季節による変動が見られるが徐々に減少し, 2004年冬(1月)に指針値以下, 2006年冬(1月)に指針値の約1/15に減少した。しかし, 防虫剤のパラジクロロベンゼンを完全に取り除いて2年以上経過後もパラジクロロベンゼンを使用していない一般住宅で報告⁵⁾されている室内濃度レベルまでは減少しなかった。2003年春(5月)は1600μg/m³に濃度が上昇したが, 表2に示したパラジクロロベンゼン防虫剤除去作業の影響が考えられた。一階寝室の換気状態は春, 秋, 冬は北側の開口部だけが昼間に開放になっていた。しかし夏は東側, 北側, 西側の開口部が一日中開放になっていた。また, 夏は夜も西側窓の一部を開放して換気が行われていた。したがって

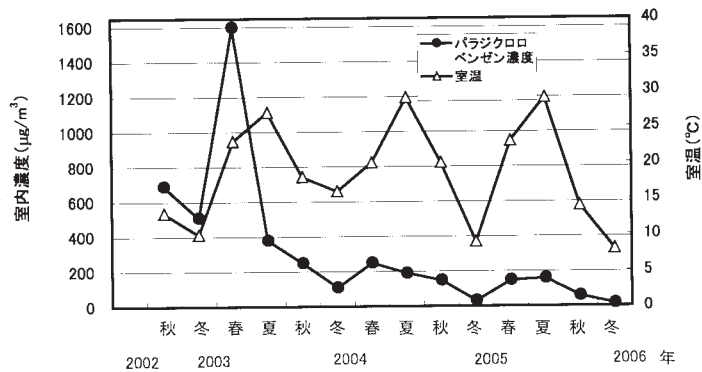


図2 一階寝室空気中パラジクロロベンゼン濃度及び室温の推移

気温が上昇する夏でも濃度の上昇はあまり見られなかった。表3に居住者が行った低減化対策の作業時の一階寝室空気濃度及び居住者の胸元での測定濃度から推定した暴露濃度を示した。室内濃度は図2に示した2003年冬(2月)の510 μg/m³及び2003年夏(8月)の380 μg/m³よりも高い1200から1900 μg/m³で、作業中のパラジクロロベンゼンの空気中への放散による影響が認められた。居住者の胸元での測定濃度から推定した暴露濃度は室内空気濃度よりも高く、作業中の居住者は高濃度のパラジクロロベンゼンに暴露されていた。作業中の個人暴露量を低減するために窓の開放、換気扇の使用など十分な換気と、風向きに注意する等の対策を行うことが必要と思われた。

表3 低減化対策作業時の室内及び居住者の暴露濃度 (μg/m³)

年月	一階寝室濃度*	居住者の暴露濃度**
2002年12月	1,500	9,800
2003年3月	1,200	6,400
2003年4月	1,900	-

*:採取時間は24時間

** :採取時間は2.5時間、胸元での測定濃度から推定

パラジクロロベンゼン防虫剤を取り除いた後も、パラジクロロベンゼンが検出される原因を調べるために、室内、押入れ及び衣類収納容器内空気中の濃度を測定した結果を表4に示した。1月と8月とともに室内よりも押し入れ内空気濃度が高く、さらに衣類収納容器内の空気中濃度は押し入れ内空気より約18~510倍も高い結果でNo.④では244,000 μg/m³であった。したがって、防虫剤のパラジクロロベンゼンを完全に取り除いた後も室内空気中のパラジクロロベンゼンが検出される原因は、衣類

へ吸着したパラジクロロベンゼンが空気中へ放散するためと推定された。このためのパラジクロロベンゼン低減化対策としては望月ら⁶⁾が報告している衣類の日陰干しが有効と考えられた。

表4 押入れ、衣類、収納容器内空気中のパラジクロロベンゼン濃度

年月	平均室温	寝室	寝室内の押入れ	押入れ内の衣類収納容器 (μg/m³)			
				No.①	No.②	No.③	No.④
2005年1月	9°C	32	67	1,200	34,000	-	-
2005年8月	29°C	160	810	-	-	17,000	#####

まとめ

室内空気中のパラジクロロベンゼンが高濃度(3800 μg/m³)で検出された木造住宅において2002年11月から2006年1月まで室内空気中のパラジクロロベンゼン濃度推移を調査した。

パラジクロロベンゼンの低減化対策(使用の中止及び除去)後に徐々に減少し、2004年冬(1月)に指針値以下、2006年冬(1月)に指針値の約1/15に減少した。

パラジクロロベンゼン防虫剤交換作業時等の室内濃度及び居住者暴露濃度は高く、作業中の個人暴露量を低減するための対策が必要と思われた。

パラジクロロベンゼン防虫剤を取り除いた後も室内空気中のパラジクロロベンゼンが検出される原因は衣類への吸着と推定された。(平成18年7月20日受理)

文献

- 1) 室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について、医薬発第020700号、平成14年2月7日
- 2) 住まいと健康サポート推進事業16(1)室内汚染化学物質調査、神奈川県衛研年報、54、53-54(2004)
- 3) 辻清美、長谷川一夫、伏脇裕一：室内空気中のVOC測定用パッシブサンプラーのフィールド試験による評価、神奈川衛研報告、35、23-26(2005)
- 4) 花井義道、加藤龍夫、神馬高彦、野村かおる：p-ジクロロベンゼンの大気中動態、横浜国大環境研紀要、12、31-39(1985)
- 5) 酒井潔、三谷一憲：名古屋市内の住宅におけるパラジクロロベンゼン(p-DCB)防虫剤の使用実態と室内空気中p-DCB濃度、名古屋市衛研報、49、7-12(2003)
- 6) 望月大介、菅野尚子、鈴木由利子、浮島美之、房家正博：家具の中に含まれる化学物質過敏症等に関連した化学物質-p-Dichlorobenzeneを主成分とする防虫剤及び衣類用収納容器-、静岡県環境衛生科学研究報告、47、57-61(2004)