

図4-1 室内外SVOC 濃度(化合物別)

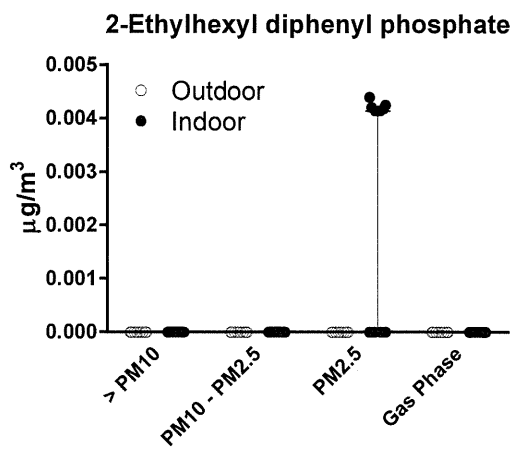
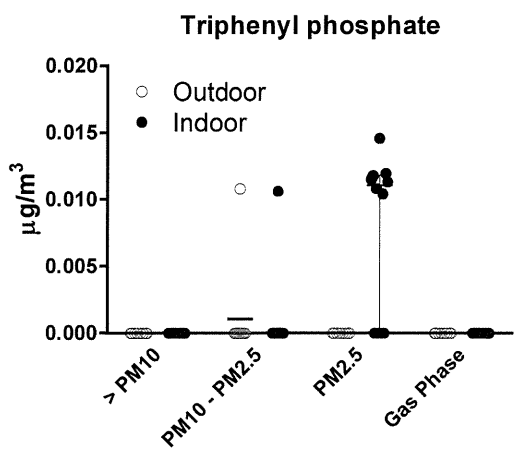
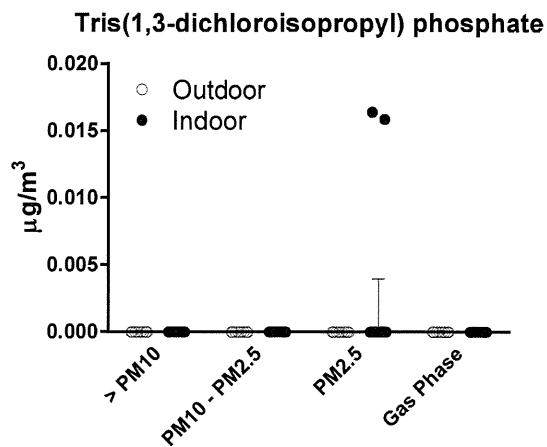
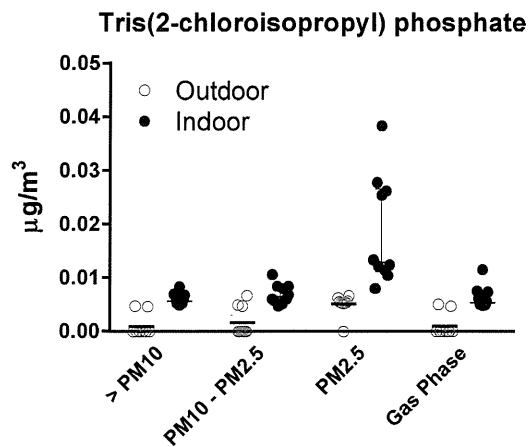


図4-2 室内外SVOC 濃度(化合物別)

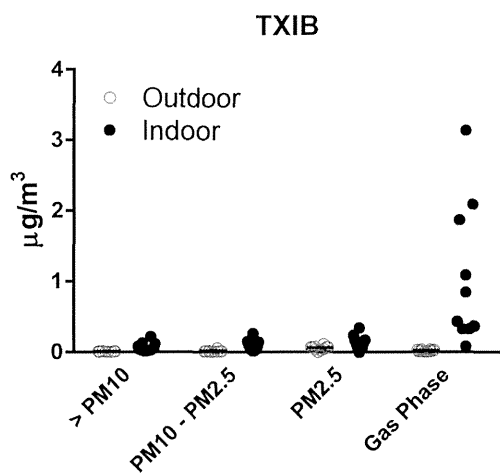
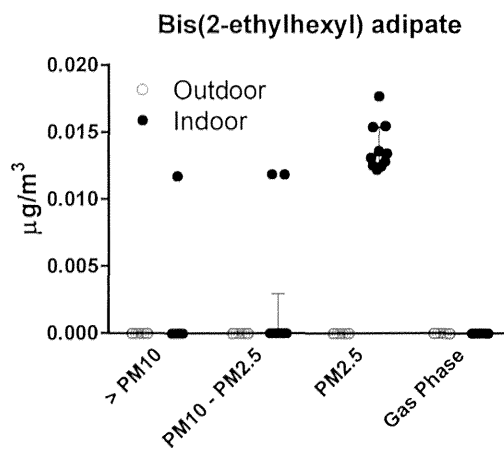
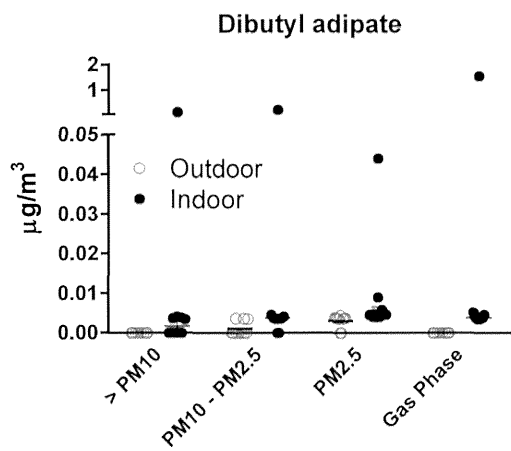


図4-3 室内外SVOC 濃度(化合物別)

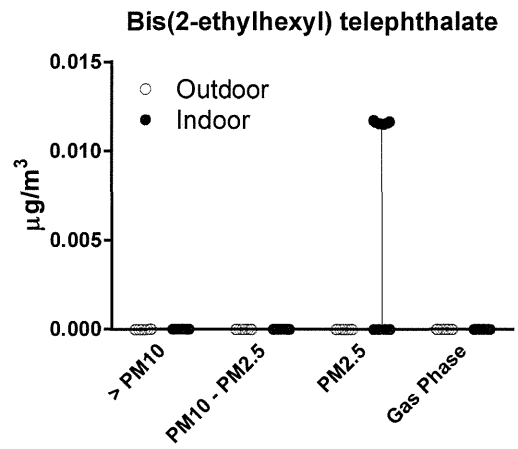
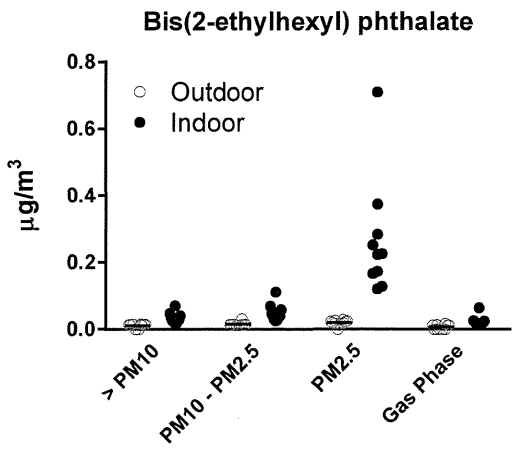
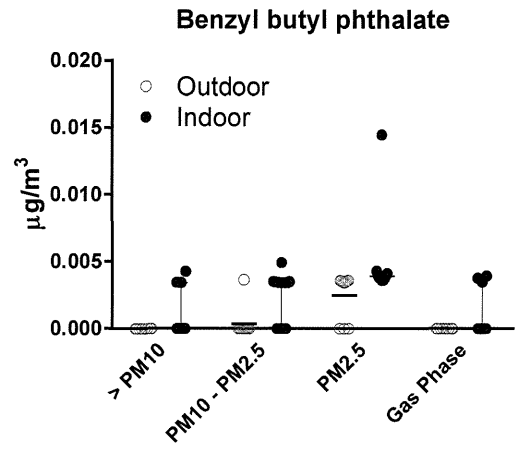
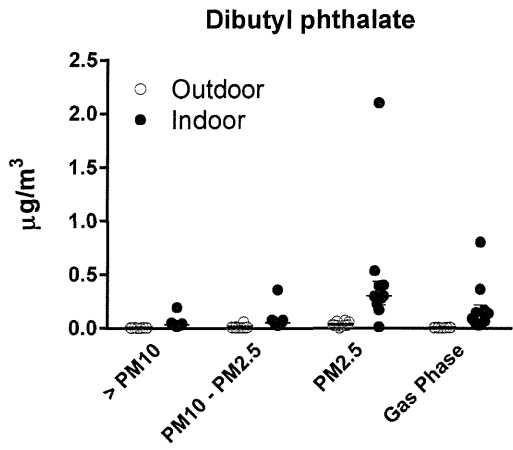
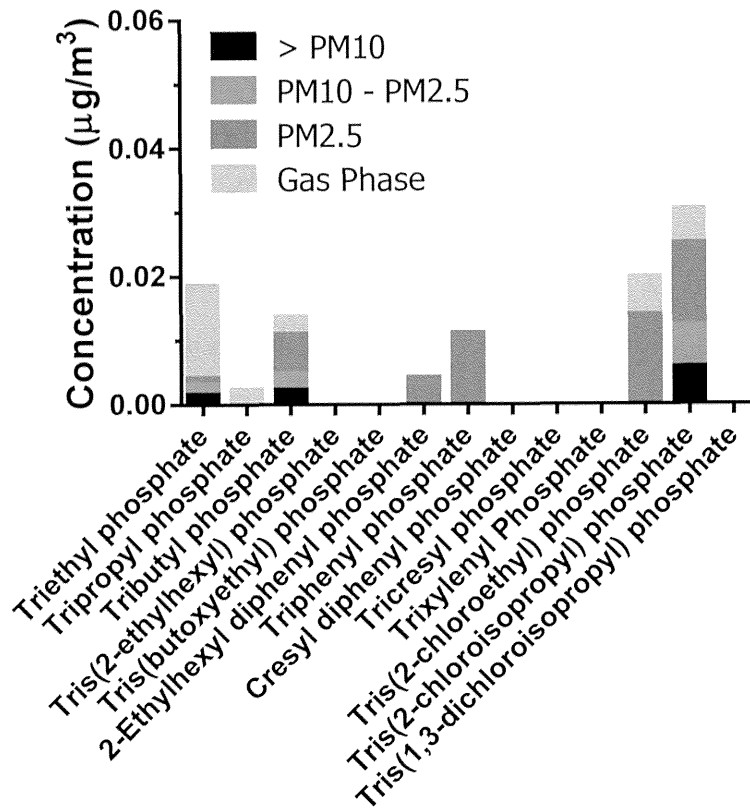


図4-4 室内外SVOC 濃度(化合物別)

### Phosphate esters



### Phthalate esters etc

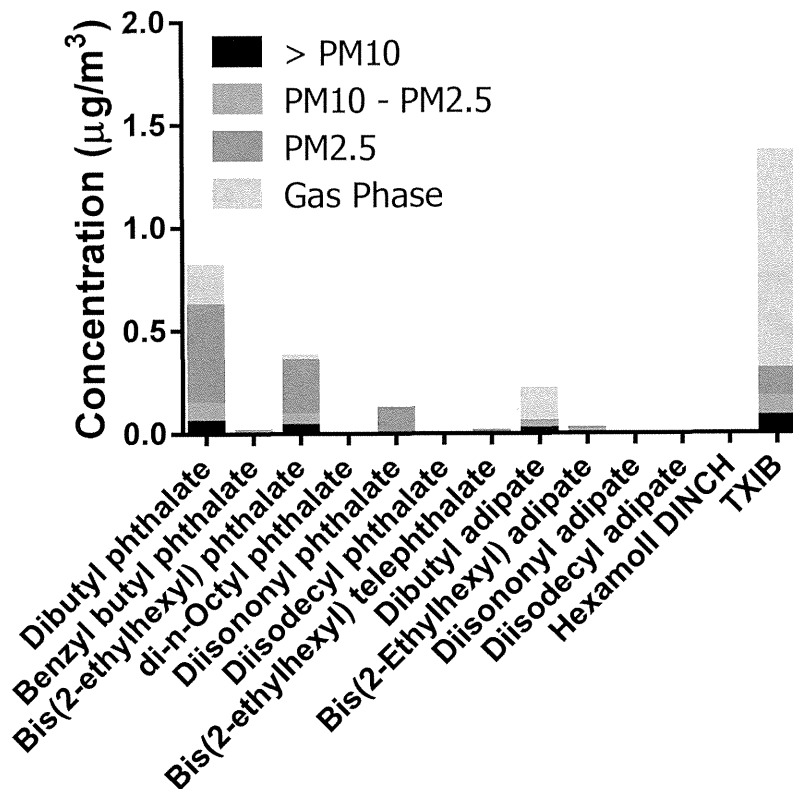


図5 室内外SVOC 濃度(存在形態別分布)

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

分担研究報告書

室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究

室内環境中の準揮発性有機化合物放散源探索手法の開発

研究分担者 金 炫兌 早稲田大学理工学術院 研究院講師(次席研究員)

研究要旨

室内汚染化学物質として懸念される SVOC 物質の放散源を調査するため、PVC 製品からの可塑剤・難燃剤の放散試験を行った。また、チャンバー試験による家庭用殺虫剤の再飛散試験と防虫・防蟻処理建材からの殺虫剤放散速度測定方法を検討した。マイクロチャンバーを用いた PVC 建材からの SVOC 放散速度測定結果、フタル酸エステルの DBP、DEHP の放散速度が高く、高頻度で測定された。また、最近代替物質として生産量が増加している DINP、DIDP、DNOP、BBP が PVC 床材から測定され、室内の新たな汚染物質として注目される。特に DINP は他の代替物質より放散速度が高く測定された。マイクロチャンバーを用いて家庭用殺虫剤の再放散試験を行った。殺虫剤の原液中濃度が高かったイミプロトリンは、他の薬剤より試験片の表面に残留する濃度が高く測定された。また、経時変化による試験片に残留する殺虫剤濃度の測定から、初期の表面濃度は高く測定されたが、30 分後の表面濃度は急に減衰していることを確認し、表面に沈着した殺虫剤が再放散されていることが示唆された。また、長時間が経過しても殺虫剤が表面に残留しているため、殺虫剤の使用頻度によって床面の殺虫剤濃度が高くなる可能性が考えられた。小形チャンバーを用いて薬剤処理した建材からの殺虫剤放散速度を測定したが、対象とした化学物質が GC/MS 上で検出限界以下となり、建材からの殺虫剤放散量に対する知見が得られなかった。今後、測定温度、試料負荷率、換気回数などを変更や、分析方法などの検討が必要である。

A. 研究目的

現代人は1日の9割近く屋内で過ごしていると言われており、室内空気は食品・飲料水に匹敵する重要な曝露媒体である。一方、準揮発性有機化合物 (SVOC) と総称される沸点の高い化合物 (240 乃至 260°C~400°C) も室内における重要な

汚染源であることが報告されている。ただし、SVOC 成分の中ではガス状のみではなく、浮遊粒子状物質 (SPM) やダストに分配・吸着した状態で存在し、存在形態の差異により異なる摂取経路 (経気道、経口、経皮) を通じて体内に取り込まれる。

特にフタル酸は食物・飲料の包装材から医療用器具、チューブ、電気導管、建材、柔軟剤、香料、ヘアスプレー、化粧品、接着剤など様々な製品に使用されている。

フタル酸エステル類については規制がかけられつつあるが、生産量は依然と多く、可塑剤として用いられる物質中フタル酸エステル類が占める割合は85%に上っている(図1)<sup>1)</sup>。近年のプラスチック多用に伴い、フタル酸エステル類の人体曝露量は増加していると推測されており、ヒトへの健康影響も懸念されている。日常生活で使われている可塑剤を使った様々な製品を表1に示した<sup>2)</sup>。

また、室内での使用量が増加している有機リン系・ピレスロイド系薬剤のヒトへの健康影響が注目されている。ピレスロイド剤は、長期間連続的に使用される電気蚊取り剤やタンスやクローゼット内で使用される衣料用防虫剤の他、噴霧式や蒸散式の殺虫剤などに広く用いられている。ピレスロイド剤の中には内分泌攪乱作用(環境ホルモン作用)を有する物質や神経毒性作用を示す物質も含まれており、ヒトの健康への影響が懸念されている。<sup>3) 4) 5)</sup>

そこで、本研究では新たな室内汚染化学物質として懸念されるSVOC物質を探索するため、PVC建材からの可塑剤・難燃剤の放散試験を行った。また、チャンバー試験による家庭用殺虫剤の再飛散試験と防虫・防蟻処理建材からの殺虫剤の放散速度測定方法を検討した。

## B. 研究方法

### B-1. PVC製品からSVOC放散速度測定

#### 1)対象製品

測定した製品はPVC系の床材と壁紙、滑りとめマット、テーブルクロスなどである。特に床材はクッションフロア、カーペットタイル、PVCタイル、Ethylene-Vinyl Acetate(エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂:EVA樹脂)タイルを対象にした。対象製品は24種類である。

#### 2)測定方法

マイクロチャンバー<sup>6)</sup>、清浄空気制御装置・捕集ポンプ、マイクロチャンバーの加熱脱着風景を図2に示す。マイクロチャンバーは容積630ml(±5%)のガラス製チャンバーである。チャンバー内面はSVOCの脱着を容易にするためにシラン処理を施している。

マイクロチャンバーは恒温槽に設置し一定温度に制御する。加湿用純水はJIS K 0557に規定されたA1以上の水を使用する。また、捕集ポンプは10~100ml/minの流量範囲に対し±10%以内の精度を有する。排気流量とのバランスを取るため入口前にベントラインを設け、供給空気の余分はベントラインから放出させる。

マイクロチャンバーは試験開始前に解体し、水及びエタノールで洗浄する。更に、残存している化学物質を揮発させるために加熱装置を用いて250℃以上で加熱処理を行う。

試験対象建材を運搬用の包装から取り出し試験片を準備する。試験片は、端部及び裏面をアルミ箔などでシールし(図3)、試験面積は $5.28 \times 10^{-3} \text{m}^2$ (直径0.082m)

である。放散試験及び加熱脱着試験の手順を図4に示す。

マイクロチャンバー試験は2段階で行う。1段階は建材放散試験、2段階は加熱脱着試験である。建材放散試験は試験片をアルミ箔等で挟み、チャンバーとの接触を防ぎながらチャンバーの蓋と容器の間に挟んで試験片表面からチャンバー内空气中に放散するSVOC成分を捕集する。28°Cの常温で清浄空気を供給しながら捕集管(捕集剤: Tenax TA)で24時間捕集する。

放散試験後、加熱脱着過程に移行する。建材をチャンバーから取り外して加熱装置内に設置し、チャンバーごと220°Cで加熱する。不活性ガスを供給しながら加熱することでチャンバー内壁に吸着したSVOC成分を揮散させて捕集管に60分間捕集する。GC/MSで定性定量し、建材放散捕集分と加熱脱着捕集分を合算して放散量とする。チャンバー試験により得られた捕集量から気中濃度は式(1)を、放散速度は式(2)を用いて算出する。

$$C = \frac{M_a}{Q \times T} \quad \dots\dots (1)$$

$$EF = \frac{M_a + M_b}{A \times t} \quad \dots\dots (2)$$

- A : 試験片の表面積 [m<sup>2</sup>]
- C : チャンバー内の気中濃度 [μg/m<sup>3</sup>]
- EF : 放散速度 [μg/(m<sup>2</sup>・h)]
- M<sub>a</sub> : 放散試験時の捕集量 [μg]
- M<sub>b</sub> : 加熱脱着時の捕集量 [μg]
- Q : マイクロチャンバーの換気量[m<sup>3</sup>/h]
- t : 経過時間 [h]
- T : 空気捕集時間 [h]

### 3)分析手法

放散試験と加熱脱着によって捕集されたTenax TA管をGC/MSで定量・定性した。表2、3にTenax TA管の加熱脱着条件とGC/MSの条件を示す。

分析した化学物質は2E1H(2-エチル-1-ヘキサノール)、DBP(フタル酸ジ-n-ブチル)、DEHP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)、DEP(フタル酸ジエチル)、TBP(リン酸トリブチル)、TCEP(リン酸トリス)、TPP(リン酸トリフェニル)、D6(シロキサンの6量体)、BHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、DBA(アジピン酸ジブチル)、DOA(アジピン酸ジオクチル)、C16(Hexadecane)、C20(Icosane)であったが、PVC系の4種類の床材については代替物質として多く使用されているDINP(フタル酸ジイソノニル)、BBP(フタル酸ブチルベンジル)、TBEP(リン酸トリブトキシエチル)、DNOP(フタル酸ジ-n-オクチル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)を加えて測定した。

## B-2. 家庭用殺虫剤の再放散試験

### 1)家庭用殺虫剤の選択

市販されている家庭用殺虫剤に対象とした化学物質が含まれているかどうかを確認し、イミプロトリン(Imiprothrin)、フェノトリン(Phenothrin)、トランスフルトリン(Transfluthrin)が含まれている家庭用殺虫剤を購入した。図5に使用した殺虫剤の製品写真を示す。表4に使用した殺虫剤の成分を示す。

### 2)測定方法

殺虫剤の再放散試験のため、マイクロチャンバー法(JIS A 1904)を用いた。マ



マイクロチャンバー内の空気中濃度は Tenax TA 管を用いて捕集した。実際の空間で殺虫剤を使用する際には、スプレーで殺虫剤を散布するが、本測定では4つの試験片を製作し、等量の殺虫剤を塗布することとした。そのため、殺虫剤をビーカーに取り出し、液状の殺虫剤をマイクロピペットで建材試験片各々に0.1mlを滴下し、葉さじの腹の部分を用いて均一に延ばした。試験に使用した家庭用の殺虫剤は2種類で、各々5mlずつビーカーに取り出し、混合して使用した。図6に殺虫剤の塗布風景を示す。

殺虫剤が塗布された4つの試験片を製作し、経時変化による殺虫剤の再放散を確認した。測定は殺虫剤を試験片に塗布した後、0分、30分、60分、90分後にマイクロチャンバーを用いて再放散試験を行った。また、時間の変化による試験片表面に残る殺虫剤量を確認するため、放散試験に使った同じ試験片を4つ作り、再放散試験と同じ時間に試験片に残留している殺虫剤の濃度を確認した。試験片の表面は5mlのエタノールで洗い流して回収し、殺虫剤の残留量を測定した。殺虫剤が塗布された試験片は各々の試験を行うまで、実験室のドラフトチャンバーの中に入れて置いた。ドラフトチャンバー中に試験片を保管する際には気流の影響が当たらないように換気扇を停止した。

表5に殺虫剤の再放散試験の測定概要を示す。

### 3)対象物質

家庭用殺虫剤としてよく使用されている3種のピレスロイド剤を選定した。分

析対象物質はイミプロトリン (Imiprothrin)、フェノトリン (Phenothrin)、トランスフルトリン (Transfluthrin)を対象物質とした。

### 4)分析方法

対象化学物質はGC/MSで定量・定性した。Tenax TA管の加熱脱着条件は、表2、3と同じであるが、表面残留殺虫剤濃度とSDB400の分析条件は表6に示す。

## B-3. 防虫剤処理した建材からの殺虫剤放散速度測定

### 1)分析対象物質

薬剤処理された建材からの有機リン系・ピレスロイド系薬剤の放散速度を測定した。対象化学物質は、有機リン系物質としてホキシム (Phoxim)、プロペタンホス (Propetamphos)、フェニトロチオン (Fenitrothion)、ピレスロイド系物質としてはペルメトリン (Permethrin)、アレスリン (Allethrin)、シフェノトリン (Cyphenothrin)を選定した。

### 2)測定方法

防虫剤処理した建材からの化学物質放散量測定は小形チャンバー法 (JIS A 1901) <sup>7)</sup>を用いた。図7にADPACシステムと20Lチャンバーを、表7に小形チャンバーの測定条件を、表8に薬剤処理建材からの放散速度測定概要を示す。放散速度の試験のため、2台の小形チャンバーを用いた。一つのチャンバーは測定対象建材の試験片を製作し、チャンバーの中に設置し、もう一つのチャンバーは大気から汚染される対象物質の濃度を確認するため、建

材を設置せず、チャンバーのバックグラウンド濃度を確認した。

ADPAC システムはメインチャンバー、エア制御ユニット、混合器に分けられる。20L チャンバーはステンレス製 (SUS-304) で、システム自体からの汚染や汚染物質の吸着を最小限にとどめるようにした。チャンバー上部が蓋状になっており、サンプリング用の穴が設けられている。パッキング部分はテフロン枠でシールされている。チャンバー部品はすべてステンレス製となっており、取り外しが可能で、解体して容易に洗浄・加熱処理ができる。エア制御ユニットでは流量の調節、および換気空気の湿度制御を行う。換気空気には人工空気または室内空気 (大気) を用いることができる。20L チャンバー本体および混合器は恒温槽内へ設置し、温度制御を行う。混合器には温湿度センサーや圧力計が取り付け可能で、必要時に出力できる。本試験では、混合器内に設置した温湿度測定装置 (TABAI ESPEC CORP. THERMORECORDER : RS10, RS11) を用いて測定した値をチャンバー内温湿度とした。

換気空気は、ADCLEAN を通して除湿・清浄化してから ADPAC システムに取り込まれる。エア制御ユニットのポンプにはクリーンルーム用ポンプを用いた。ポンプは吸い込みと押し出しが同時に行われるもの (真空ポンプ) で、押し出された空気は 2 系統に分かれ、流量が計測される。その後、一方は蒸留水の入ったタンクでバブリングして加湿する。加湿した空気と乾燥空気は再び 1 系統になり混合器に送り込まれ、そこで混合されチャン

バーへと送り込まれる。加湿した空気と乾燥空気の比を変えることにより供給空気の調湿を行っている。チャンバーへのフレッシュエアの供給はシャワー管により行い、内部で充分混合するようにした。換気空気の湿度調節は、換気空気を加湿することによって行うため、大気など湿気を含む空気を用いる際は、あらかじめ除湿するのが好ましい。サンプリングを行うまでチャンバーは規定の換気回数で換気されている。換気の間はエア制御ユニットのポンプでチャンバー内空気を吸引する。ポンプの前にデジタル表示の流量計が設置してあり、流量を調節することができる。図 8 に ADPAC にエア制御ユニット詳細を、図 9 に ADPAC20L チャンバー詳細を示す。

チャンバー内空気の捕集管として AERO LE Cartridge SDB 400 (GLサイエンス株式会社製) を使用した。チャンバー内空気捕集は試験片を設置してから 1 日目、3 日目、7 日目とした。空気捕集速度は 166ml/min で、24 時間行い、総空気捕集量は約 240L である。図 10 に AERO LE Cartridge SDB 400 (GLサイエンス株式会社製)、図 11 に AERO Holder を示す。

小形チャンバー法により測定した放散量を、小形チャンバーのチャンバー容積で除することにより気中濃度を算出する。放散速度は、チャンバー内 VOCs 濃度から算出することができる。式 (3) に換気量制限下における化学物質の放散速度算出式を示す。トラベルブランク (TB) 濃度  $C_{tb}$  を考慮して、化学物質の放散速度と濃度は (3) の関係式が成り立つ。単位面積当たりの放散速度は小形チャンバー

濃度と線形関係にあり、放散速度は換気量に依存することが分かる。

$$EF_a = (C_t - C_{tb}) \times \frac{n}{L} \quad \dots\dots (3)$$

$EF_a$  : 単位面積当り放散速度 [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ]

$C_t$  : 小形チャンバー内濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$C_{tb}$  : トラベルブランク濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$n$  : 単位時間当りの換気回数 [回/h]

$L$  : 試料負荷率 [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]

$A$  : 建材表面積 [ $\text{m}^2$ ]

$Q$  : 換気量 [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]

$V$  : チャンバー容積 [ $\text{m}^3$ ]

ここで式 (3) の  $n/L$  は小形チャンバー濃度に影響を与える試験条件パラメーターとなっていることがわかる。異なる小形チャンバーから得られた結果を比較する際には換気回数  $n$  と試料負荷率  $L$  を同一にすることが必要である。

### 3) 分析方法

SDB 400 の Cartridge はジクロロメタン 5ml を添加し、超音波抽出を行った。抽出液をろ過した後 GC/MS 分析を行った。表 6 に防虫剤の分析条件を示す。

## C. 結果

### C-1. 建材からの SVOC 放散速度結果

表 9～表 14 に各 PVC 製品からの SVOC 放散速度を示す。PVC タイルから TBP、TCEP、TPP、DBA は検出されなかったが、D6、BHT、DEP、DOA などは検出頻度が低く、放散速度は  $0.1 \sim 0.3 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  の範囲であった。一方、2E1H、DBP、DEHP は検出頻度が高く、放散速度は製品によって異なった。2E1H の放散速度は  $0.1 \sim 13.2 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  で、DBP は  $0.2 \sim 1.5 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、

DEHP は  $0.2 \sim 8.6$  であった。特に DEHP は製品ごとの放散速度の差が大きかった。また、PVC タイルの中、7 種類の建材は DINP の放散速度を測定した。その結果、7 種類のうち、5 種類から DINP が検出された。DINP の放散速度は  $0.2 \sim 0.6 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  であった。

クッションフロアの場合、D6、BHT、TBP、TCEP、DBA、C20、TPP、DOA が検出されなかった。しかし、2E1H が  $4.7 \sim 11.3 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、DBP が  $0.3 \sim 1.7 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、DEHP が  $3.2 \sim 11.8 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  の範囲で測定された。

カーペットタイルは 2 種類の建材を測定した。カーペットタイルもクッションフロアと同様に 2E1H、DBP、DEHP のみ検出された。2E1H の放散速度は平均  $5.4 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  で、DBP の平均放散速度が  $1.2 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、DEHP が平均  $4.1 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  であった。

室内で使用する生活用品の中で、ダブルクロスと滑り止めマットから SVOC 放散速度を測定した。その結果、2E1H、DBP、DEHP 以外の物質は検出されず、2E1H の放散速度は  $0.1 \sim 0.6$  で、他の PVC 系床材より放散速度が低く測定されたが、DBP、DEHP の放散速度は各々  $0.2 \sim 1.2$ 、 $1.0 \sim 11.0 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  の範囲で測定され、PVC 建材と同様の結果が見られた。

一方、EVA 樹脂タイルは DEHP の放散速度より DBP の放散速度が高く測定された。DBP の放散速度が  $1.4 \sim 3.0 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  で、DEHP は  $1.7 \sim 2.2 [\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  の範囲で測定された。

PVC シートの場合、今まで測定した SVOC13 物質以外、代替物質として使用

量が増加している BBP、TBEP、DNOP、DIDP、DINP についても放散速度の測定を行った。PVC シートから D6、TBP、TCEP、DBA、TBEP が検出されなかった。しかし、全ての PVC シートから C16、DBP、C20、DOA、DEHP、DINP、DIDP が検出された。また、一部の PVC シートからは BHT、DEP、TPP、DNOP が検出された。特に DEHP の放散速度は他の建材より放散速度が高く測定された。DEHP の放散速度は  $7.1\sim 76.6[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  で、建材ごとに放散速度の差が大きく測定された。また、DNOP の放散速度は  $0.2[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、DINP が  $2.7\sim 6.2[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、DIDP が  $0.3\sim 1.9[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$  の放散速度で測定された。

## C-2. 殺虫剤の再放散試験結果

### 1) 殺虫剤の原液と試験片の残留濃度

表 15 に殺虫剤の原液と試験片の表面残量濃度を示す。測定に使用した殺虫剤の原液から測定対象化学物質の濃度を測定した。トランスフルスリンは  $0.36[\text{mg}/\text{mL}]$ 、イミプロトリンとフェノトリンは各々  $13[\text{mg}/\text{mL}]$ 、 $1.1[\text{mg}/\text{mL}]$  で、イミプロトリンの濃度が他の物質より最も高く検出された。この結果から、試験片に塗布した  $0.1\text{mL}$  の殺虫剤に含まれる殺虫剤量はトランスフルスリンが  $36[\mu\text{g}/0.1\text{mL}]$ 、イミプロトリンとフェノトリンが各々  $1300[\mu\text{g}/0.1\text{mL}]$ 、 $110[\mu\text{g}/0.1\text{mL}]$  であると推定した。

しかし、原液を試験片に塗布した直後の S-0 の表面残留量の結果をみると、原液の濃度からトランスフルスリンが約 76%、イミプロトリンとフェノトリンが各々 84、81% 減衰していることが分かっ

た。初期 (S-0) 試験片表面の殺虫剤残留量はトランスフルスリンが  $8.5[\mu\text{g}]$ 、イミプロトリンとフェノトリンが各々  $210$ 、 $21[\mu\text{g}]$  であった。図 12 に殺虫剤の原液濃度に対する初期 (S-0) 試験片の残留量を示す。また、経時変化による試験片表面に残留する殺虫剤濃度を示す。図 13 に経時変化によるトランスフルスリンの残留濃度変化を、図 14 に経時変化によるイミプロトリンの残留濃度変化を、図 15 に経時変化によるフェノトリン残留の濃度変化を示す。初期の試験片表面濃度は高く測定されたが、30 分後には大幅に減衰されている。初期 (S-0) の濃度に対して S-30 の濃度は、トランスフルトリンが 81%、イミプロトリンとフェノトリンが 72、86% 減衰されている。しかし、S-30 から S-90 までは濃度の変化が少なく、イミプロトリンは 24 時間が過ぎても他の物質より高濃度で残留している。このため、室内における長期間・高頻度に使用すると、室内の汚染濃度が高くなる可能性が示唆される。

### 2) 殺虫剤の再放散試験

経時変化による殺虫剤の再放散試験を行った。表 16 に殺虫剤の再放散試験結果を示す。殺虫剤の 3 物質の中で、イミプロトリンの場合、TA-0 と TA-60 のサンプルから、各々  $4.6$ 、 $2.7[\text{ng}]$  が分析された。しかし、トランスフルトリンとフェノトリンの場合、全てのサンプルが検出限界以下となった。GC/MS 上の検出限界は  $2[\text{ng}]$  である。表 9 に示したように残留している殺虫剤は存在しているが、検出限界以下となった。この理由として、マイ

クロチャンバー法は表面に付着した殺虫剤を加熱脱着で回収しているため、熱分解されたのかあるいは、試験片の表面から再放散された殺虫剤がチャンバーの中で分解されたのかは把握できない。しかし、図 13~15 の結果をみると、経時変化により、表面の濃度が減衰されているため、再放散されている可能性も考えられる。イミプロトリンの TA-0 と TA-60 の結果から再放散量を算出すると、初期の再放散量は 36.3 [ng/m<sup>2</sup>・h]であるが、TA-60 は 21.3[ng/m<sup>2</sup>・h]であった。この結果は、表面に残留している濃度によって再放散量が異なると考えられる。実際の室内で殺虫剤を頻度高く使用する場合、表面濃度が高くなり、再放散する殺虫剤の量も高くなると考えられる。

### C-3. 防蟻剤処理した建材からの放散速度試験結果

表 17 に防蟻剤処理した建材からの放散量を示す。JIS A1901「小形チャンバー」を用いて防蟻剤処理した建材からの放散速度を測定した。しかし、GC/MS 上分析限界以下となり、建材からの薬剤放散速度は測定出来なかった。去年、マイクロチャンバーを用いた時の捕集量は 21.6L であったが、今年は小形チャンバーを使用し、捕集時間を 24 時間行ったため、総捕集量が約 240L で、去年より捕集量が 10 倍以上増加した。しかし、分析結果は検出限界以下となった。

## D. 考察

### D-1. 建材からの SVOC 放散速度

測定対象とした PVC 床材から 2E1H、

DEP、DOA、C16、DBP、C20、DEHP、BBP、DNOP、DINP、DIDP などの SVOC 物質が検出された。特に DBP、DEHP の検出率が 100%で、建材からの放散フタル酸ですテル類の物質として検出する率が高かった。2E1H と C16 の検出率が各々 92%、75%であった。また、測定した建材が 4 種類であるが、DINP、DIDP の検出率が 100%で、BBP、DNOP も 2 種類の建材から放散された。そのため、今回の測定により、室内における可塑剤の汚染物質として、2E1H、DBP、DEHP、DINP、DIDP、BBP、DNOP などを注目すべきであると考えられた。

また、検出率が高かった化学物質の放散速度の中央値を比較すると、揮発性有機物の 2E1H が 4.3[ug/m<sup>2</sup>・h]であり、準揮発性有機物の DINP、DEHP が各々 3.8、3.3[ug/m<sup>2</sup>・h]であった。また、DBP が 1.4[ug/m<sup>2</sup>・h]、DINP が 0.4[ug/m<sup>2</sup>・h]で最も低い放散速度を示した。

表 18 測定した建材からの各化学物質の放散速度の最小・最大・中央値と検出率を示す。

### D-2. 殺虫剤の再放散試験

家庭用殺虫剤を用いて再放散試験を行った。殺虫剤を塗布した建材を実空間に放置し、経時変化による殺虫剤の残留量と放散速度を測定した。測定に使用した殺虫剤を分析した結果、トランスフルスリンが 0.36[mg/mL]、イミプロトリンとフェノトリンが各々 13[mg/mL]、1.1[mg/mL]であった。イミプロトリンの濃度が他の物質より最も高く検出された。測定する際に試験片の表面に塗布した殺虫剤の量

が 0.1mL である。しかし、初期の試験片表面における殺虫剤濃度を測定した結果、対象とした 3 種類の殺虫剤が約 8 割減衰され、表面濃度が低濃度になっていることが分かった。この結果は、試験片に殺虫剤を塗布する際に放散あるいは、分解されたと考えられる。このため、初期濃度が少なかったトランスフルスリンとフェノトリンの再放散試験が検出限界以下になったと考えられる。一方、他の物質より初期濃度が高かったイミプロトリンの場合、経時変化による再放散することを確認し、表面の濃度が高いほど放散速度が高かった。

今回の測定結果から、室内で使用された殺虫剤が床面に沈着し、頻度高く使用する場合、床面の殺虫剤濃度が高くなる可能性が示唆された。

### D-3. 防蟻剤処理した建材からの放散量

小形チャンバーを用いて薬剤処理した建材からの殺虫剤放散速度を測定した。しかし、GC/MS 上で検出限界以下となり、放散速度の測定が出来なかった。今後物理的な条件などを変更し、再測定する必要がある。

### E. 結論

本研究では新たな室内汚染化学物質として懸念される SVOC 物質を調査するため、PVC 製品からの可塑剤・難燃剤の放散試験を行った。また、チャンバー試験による家庭用殺虫剤の再飛散試験と防虫・防蟻処理建材からの殺虫剤の放散速度測定方法を検討した。

マイクロチャンバーを用いて室内汚染

物質として懸念される可塑剤、難燃材に対する放散速度試験を行った。測定対象としては、フタル酸エステルとして生産量が多い DBP、DEHP をはじめ、リン酸エステルなどを測定した。また、最近代替物質として生産量が増加しているフタル酸エステル類についても測定を行った。

測定した全ての建材から DBP、DEHP が検出された。また、代替物質として使用される DINP、DIDP、DNOP、BBP が PVC 床材から測定され、室内の新たな汚染物質として注目される。特に DINP の放散速度が高く測定された。

マイクロチャンバーを用いて家庭用殺虫剤の再放散試験を行った。経時変化による殺虫剤の表面残留量試験を行った。この結果、経時変化によって殺虫剤の濃度が低下した。しかし、表面濃度が低濃度になってから時間が経過しても濃度の変化が少なくなった。このため、室内における殺虫剤を頻度高く使用すると、床面の殺虫剤濃度が高濃度になる可能性が示唆された。また、沈着した殺虫剤の濃度が高いほど、再放散量が多いことが分かった。

小形チャンバー(JIS A 1901)を用いて薬剤処理した建材からの殺虫剤放散速度を測定した。しかし、対象とした化学物質が GC/MS 上で検出限界以下となり、建材からの殺虫剤放散量に対する知見が得られなかった。今後、測定温度、試料負荷率、換気回数などを変更し、再測定することが必要である。また、分析条件なども検討が必要である。

## 参考文献

- 1)通商産業省(当時), 化学工業統計年報, 1999
- 2)可塑剤工業会, 可塑剤とは? -可塑剤に出会わない日はありません, [http://www.kasozai.gr.jp/main/index2\\_s1.htm](http://www.kasozai.gr.jp/main/index2_s1.htm)
- 3)Environmental Health News, October 31, 2013, Common insecticides may be linked to kids' behavior problems, Synopsis by Lindsey Konkel  
<http://www.environmentalhealthnews.org/ehs/newscience/2013/10/insecticides-kids-behavior/>, 2014.01.20
- 4)古賀公一, 環境管理技術, 4 (6), 15~21 (1986)
- 5)田中平三, 土田満, 手島石夫, しろあり, 73, 4~16 (1990)
- 6)JIS A 1904, 建築材料の準揮発性有機化合物 (SVOC) の放散測定方法—マイクロチャンバー法, 2008
- 7)JIS A 1901, 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC)、ホルムアルデヒド及びカルボニル化合物放散速度測定方法—小形チャンバー法, 2003

## F. 研究発表

1. 論文発表

## 2. 学会発表

(発表誌名巻号・頁・発行年等も記入)

## G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
2. 実用新案登録
3. その他

表1 可塑剤を使った主な製品<sup>2)</sup>

生活用品	ガーデンホース、ビニル電線、サッシのシーリング、 自動車のダッシュボード・内装レザー、冷蔵庫のガスケット、洗濯機、掃除機のフレキシブルホース、食品包装フィルム 等
インテリア	ソファやイスのレザー、ファンシーケース、テーブルクロス、 テーブルカバー、アコーディオンカーテン、床材、壁紙、天井材 等
ファッション	ベルト、雨傘、バッグ、カバン、レインコート、 ショッピングバッグ 等
履物	ケミカルシューズ、サンダル、スリッパ、ぞうり 等
レジャー	浮き輪、ビーチボール、人形・おもちゃ 等
その他	飲食店の料理サンプル 等

表2 Tenax TA 管の加熱脱着条件

使用機器 (加熱脱着)	GERSTEL TDS2
加熱温度と時間	40°C(1min)→60°C/min→280°C(10min)
トラップ温度	-60°C
注入温度	-60°C→12°C/s→325°C(5min)

表3 GC/MS の条件

使用機器 (GC/MS)	Agilent 6890N / 5973 inert
カラム	Inert Cap 1MS 30m*0.25mm*0.25µm <sup>df</sup>
温度	50°C (5min) → 10°C/min → 320°C (5min)
測定モード	SCAN
スプリット比(低濃度分析)	スプリットレス
スプリット比(高濃度分析)	1 : 50
検出器温度	MS 四重極 : 150°C、MS イオン源 : 230°C
SCAN パラメータ	マスレンジ (Low) 30 マスレンジ (High) 550



表 4 使用した殺虫剤の成分

有効成分	ピレスロイド（イミプロトリン 0.5w/v%、 フェノトリン 0.2w/v%[原液 100ml 当たり]） ピレトリン、トランスフルトリン（ピレスロイド系）
その他の成分	香料、エタノール、炭酸ガス、他 1 成分

表 5 殺虫剤の再放散試験の概要

測定項目	測定時間	サンプル名
試験に使用した原液の濃度測定	-	ORI-1
経時変化による殺虫剤の再放散試験	試験片に殺虫剤を塗布した後、0 分	TA-0
	30 分後	TA-30
	60 分後	TA-60
	90 分後	TA-90
再放散試験をする時、試験片の表面に残留した殺虫剤濃度	各放散試験の試験片の表面に残留した殺虫剤の濃度、また、24 時間後の残留量を測定した。	S-0
		S-30
		S-60
		S-90
		S-24h

表 6 表面残留殺虫剤濃度・SDB 400 分析条件

GC/MS	Simadzu(Japan)GCMS-QP2010Plus
Chromatographic column	DB-1 60m×0.32mm, df=1.0µm
GC oven temp.	50°C (5min) →10°C/min→320°C (20min)
Injection temp.	280°C
GC injection volume	1µL
Split ratio	splitless
MS analysis mode	SIM(selected ion monitoring) and SCAN
MS range	m/z 29(Low)~550(high)
Ion source temp.	230°C

表 7 小形チャンバーの測定条件

測定条件	設定温度	28°C
	設定相対湿度	50%RH
	換気回数	0.5 回/h
	試料負荷率	2.2m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
	捕集管	AERO LE Cartridge SDB 400 (GLサイエンス株式会社製)
	捕集量	166ml/min(24 時間：約 240L)

表 8 薬剤処理建材からの放散速度測定概要

試験項目	測定時間	サンプル名	備考
放散速度試験	1 日目	A-1	チャンバー内空気の捕集量は換気量と同量である。
	3 日目	A-3	
	7 日目	A-7	
バックグラウンド濃度の確認	1 日目	B-1	
	3 日目	B-3	
	7 日目	B-7	

表9 PVC タイルからの SVOC 放散速度

放散速度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]	PVCT-01	PVCT-02	PVCT-03	PF01	PF02	PF03	PF04	PF05	PF06	PF07
2EH	9.6	5.4	2.7	N.D.	0.1	7.3	3.0	10.5	13.2	7.7
D6	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BHT	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	1.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEP	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	0.1	0.2	N.D.	0.3	0.2	0.3
C16	0.1	N.D.	1.5	0.7	0.4	0.7	0.5	0.6	0.3	0.6
TBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DBP	1.2	0.9	2.0	0.2	0.4	1.4	0.3	1.4	1.4	1.5
C20	N.D.	0.1	0.3	0.3	N.D.	0.2	N.D.	N.D.	0.1	N.D.
TPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DOA	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	0.1	N.D.	0.2	0.1	0.1
DEHP	4.0	2.9	1.7	0.2	0.5	8.6	0.1	1.8	1.4	1.9
DINP	欠測	欠測	欠測	0.6	0.4	N.D.	N.D.	0.2	0.2	0.2
C16 換算総有 機物	57	29	52	195	166	137	32	181	118	173

表 10 クッションフロアからの SVOC 放散速度

放散速度[ $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]	CF-BMP	CF-GLS	CF-01	CF-02
2EH	11.3	7.2	4.7	5.6
D6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BHT	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C16	N.D.	N.D.	0.3	0.1
TBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DBP	0.5	0.3	1.2	1.7
C20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DOA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEHP	11.8	7.1	7.8	3.2
C16 換算総有機物	159.4	92.3	95.5	70.2

表 11 カーペットタイルからの SVOC 放散速度

放散速度[ $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ]	CT-MOS	CT-GRN
2EH	6.5	4.2
D6	N.D.	N.D.
BHT	N.D.	N.D.
DEP	N.D.	N.D.
C16	N.D.	0.1
TBP	N.D.	N.D.
TCEP	N.D.	N.D.
DBA	N.D.	N.D.
DBP	0.4	2.0
C20	N.D.	N.D.
TPP	N.D.	N.D.
DOA	N.D.	N.D.
DEHP	7.4	0.8
C16 換算総有機物	82.1	52.9