

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エス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 $4.3[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ であり、準揮発性有機物の DINP、DEHP が各々3.8、 $3.3[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ であった。また、DBP が $1.4[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ 、DINP が $0.4[\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$ で最も低い放散速度を示した。

表 20 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の原液濃度は、トランスフルスリンが $0.36[\text{mg}/\text{mL}]$ 、イミプロトリンとフェノトリンが各々 $13[\text{mg}/\text{mL}]$ 、 $1.1[\text{mg}/\text{mL}]$

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。

再放散試験の結果から、床面に付着した殺虫剤が再放散される可能性が示唆された。特に、平成 25 年の試験結果から見ると、初期のフェノトリン放散量がイミプロトリンより約 5.4 倍高く放散され、沸点による放散量の差がみられた。また、経時変化による表面残留濃度の測定結果から、沸点が高いほど長時間表面に残留することが考えられた。相対的に沸点が高いイミプロトリン、フェノトリンは 24 時間後にも試験片の表面から検出されているが、トランスフルスリンは 24 時間後検出されなかった。

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

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/news/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²⁾

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	ソファーやイスのレザー、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 ^{df}
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条件

条件名	備考
BK	殺虫剤塗布なし
IS-1h	殺虫剤塗布 1 時間後に測定開始
IS-24h	殺虫剤塗布 24 時間後に測定開始
IS-72h	殺虫剤塗布 72 時間後に測定開始
IS-168h	殺虫剤塗布 168 時間後に測定開始

表 6 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7 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8 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 ² /m ³
	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9 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 10 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 11 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 12 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

表 13 デーブルクロスと滑り止めマットからの SVOC 放散速度

放散速度[$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	TB-RS (デーブルクロス)	TB-OR (デーブルクロス)	NSM (滑り止めマット)
2EH	0.5	0.1	0.6
D6	N.D.	0.1	N.D.
BHT	N.D.	N.D.	N.D.
DEP	N.D.	N.D.	0.3
C16	0.1	N.D.	0.1
TBP	N.D.	N.D.	N.D.
TCEP	N.D.	N.D.	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.
DBP	1.2	0.2	0.2
C20	N.D.	N.D.	N.D.
TPP	N.D.	N.D.	N.D.
DOA	N.D.	N.D.	N.D.
DEHP	11.0	7.8	1.0
C16 換算総有機物	119.1	78.1	45.8

表 14 EVA 樹脂タイルからの SVOC 放散速度

放散速度[$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	EV-01	EV-02	EV-03
2EH	4.3	1.0	0.6
D6	N.D.	N.D.	N.D.
BHT	N.D.	N.D.	N.D.
DEP	0.2	N.D.	N.D.
C16	0.3	0.3	0.2
TBP	N.D.	N.D.	N.D.
TCEP	N.D.	N.D.	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.
DBP	3.0	1.4	1.6
C20	N.D.	N.D.	N.D.
TPP	N.D.	N.D.	N.D.
DOA	N.D.	N.D.	N.D.
DEHP	2.2	1.7	2.1
C16 換算総有機物	86.8	66.3	56.8

表 15 PVC シートからの SVOC 放散速度

放散速度[$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	T-1	T2	T-3	T-4
2EH	N.D.	11.8	7.9	0.7
D6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
BHT	N.D.	N.D.	0.6	N.D.
DEP	0.1	0.1	N.D.	N.D.
C16	1.4	1.3	4.0	1.7
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	1.7	1.4	0.5	1.3
C20	2.4	0.2	1.5	0.3
TPP	N.D.	N.D.	0.1	N.D.
DOA	0.9	0.2	1.4	0.1
DEHP	76.6	7.1	33.1	1.6
BBP	0.1	N.D.	N.D.	N.D.
TBEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DNOP	0.2	N.D.	0.2	N.D.
DINP	3.9	2.7	3.8	6.2
DIDP	0.3	0.4	0.5	1.9
C16 換算総有機物	947.1	150.0	868.2	205.2

表 16 殺虫剤の放散量結果[ng]

化学物質	BK	IS-1h	IS-24h	IS-72h	IS-168h
トランスプルとリン	-	-	-	-	-
イミプロトリン	-	66	-	-	-
フェノとリン	-	360	-	-	-

- : 検出限界以下

表 17 殺虫剤の再放散試験結果[ng]

化学物質	TA-0	TA-30	TA-60	TA-90
トランスフルスリン	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
イミプロトリン	4.6	<2.0	2.7	<2.0
フェノトリン	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0

<0.2 : 検出限界以下

表 18 殺虫剤の原液と試験片の表面残量濃度[μg/mL]

化学物質	S-0	S-30	S-60	S-90	S-24h	ORI-1*
トランスフルスリン	8.5	1.6	1.7	0.8	<0.2	360
イミプロトリン	210	60	68	38	16	13000
フェノトリン	21	3.0	3.0	1.2	0.3	110

* : 殺虫剤の原液濃度

表 19 防蟻剤処理した建材からの放散量[ug/mL]

化合物名	TB	A-1	A-3	A-7	B-1	B-3	B-7
ホキシム	<18	<18	<18	<18	<18	<18	<18
プロペタンホス	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
フェニトロチオン	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
アレスリン	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
シフェノトリン	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
ペルメトリン	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

表 20 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

化学物質	最小値[ug/m ² /h]	最大値[ug/m ² /h]	中央値[ug/m ² /h]	検出頻度[%]
2EH	0.1	11.8	4.3	92
D6	0.1	0.2	0.1	8
BHT	0.1	0.6	0.3	8
DEP	0.1	0.3	0.1	21
C16	0.1	4.0	0.3	75
TBP	-	-	-	-
TCEP	-	-	-	-
DBA	-	-	-	-
DBP	0.2	3.8	1.4	100
C20	0.1	2.4	0.3	25
TPP	0.1	0.1	0.1	8
DOA	0.1	1.4	0.5	17
DEHP	0.7	76.6	3.3	100
BBP	0.1	0.1	0.1	50
TBEP	-	-	-	-
DNOP	0.2	0.2	0.2	50
DINP	2.7	6.2	3.8	100
DIDP	0.3	1.9	0.4	100

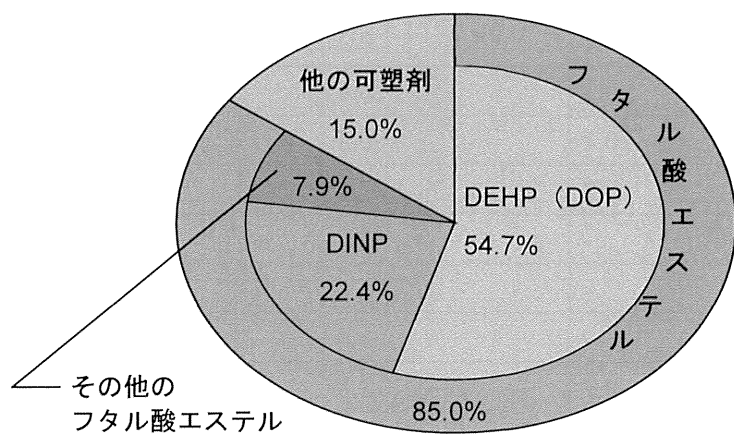


図1 可塑剤の生産量に占めるフタル酸エステルの割合¹⁾

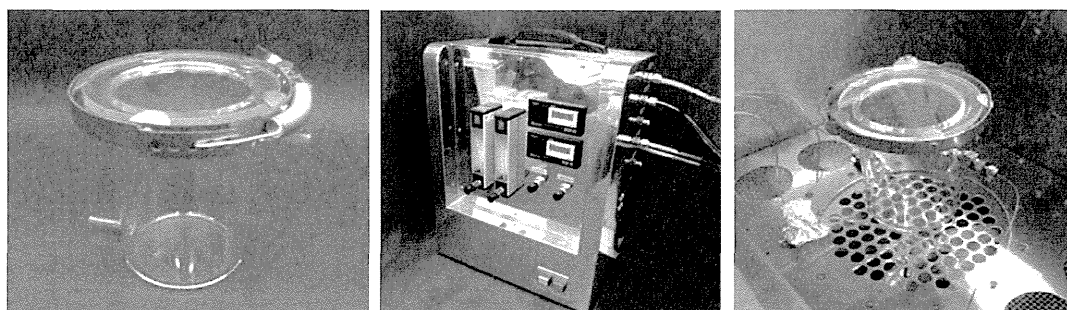


図2 マイクロチャンバー、清浄空気制御・捕集ポンプ、加熱脱着風景

アルミニウム箔

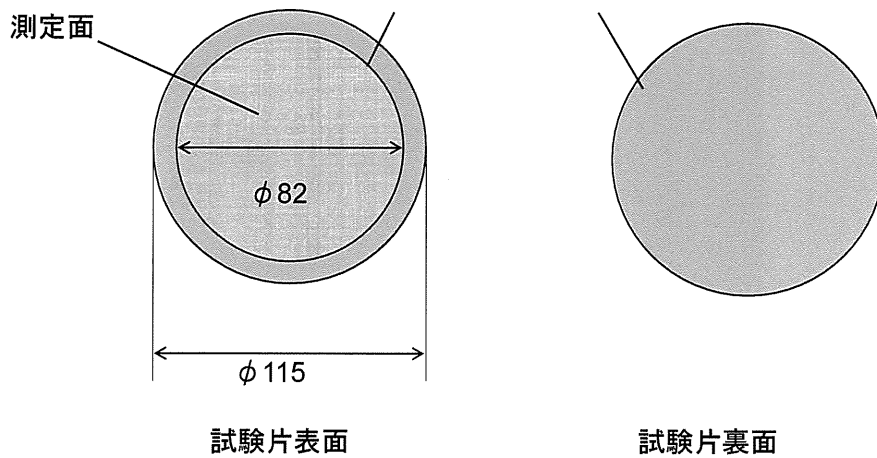
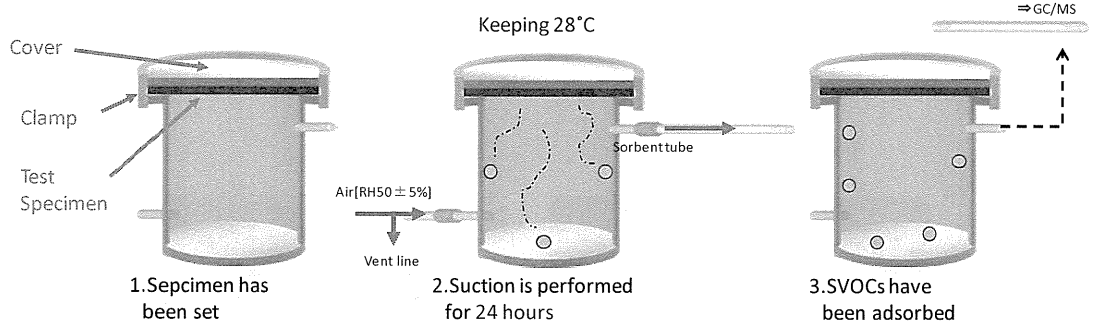


図3 試験片シールの例

⇒First-Step. 放散試験



⇒Second-Step. 加熱脱着

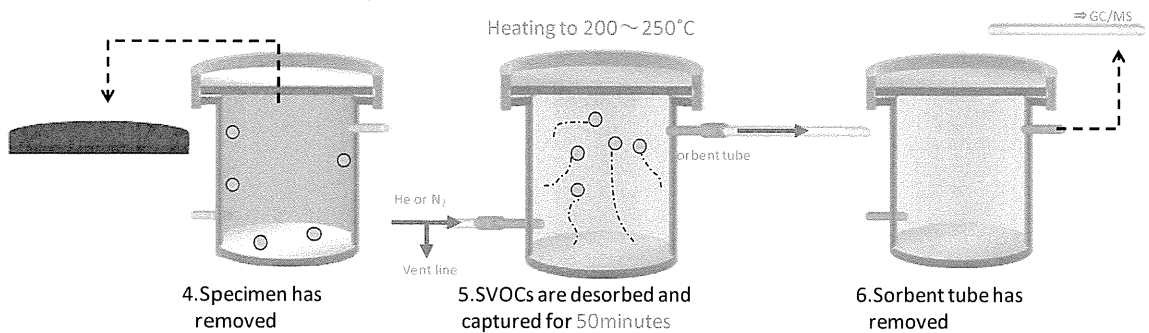


図4 マイクロチャンバー試験の手順（建材放散試験と加熱脱着試験）

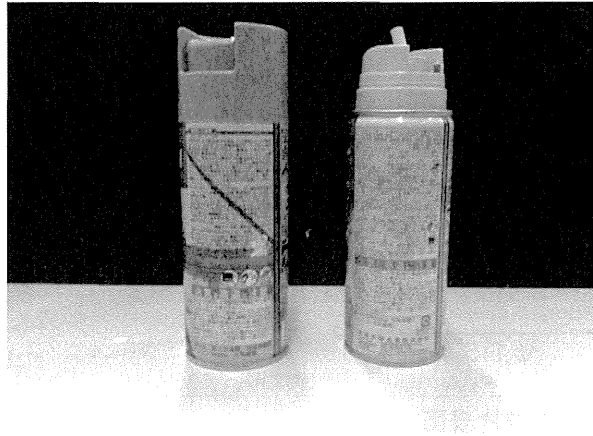


図 5 使用した家庭用殺虫剤

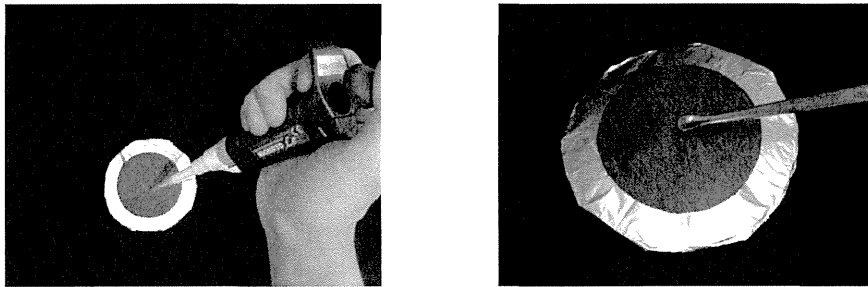


図 6 殺虫剤の塗布風景

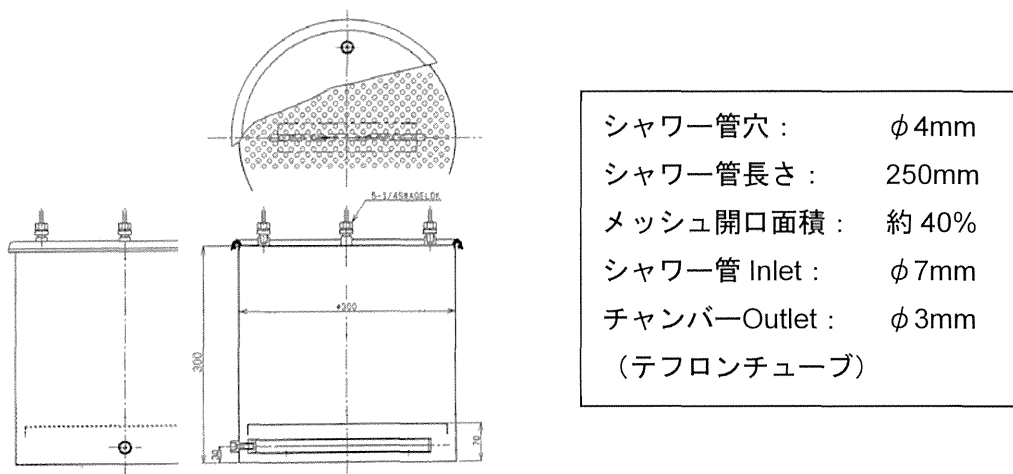


図9 ADPAC20L チャンバー詳細

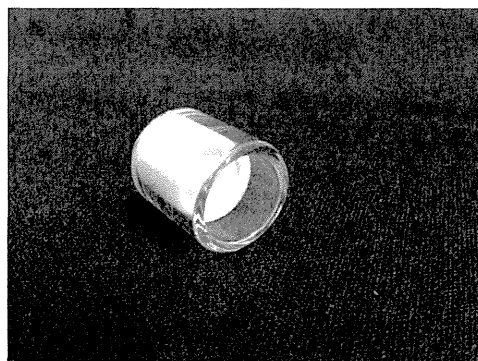


図10 AERO LE Cartridge SDB 400 (GLサイエンス株式会社製)

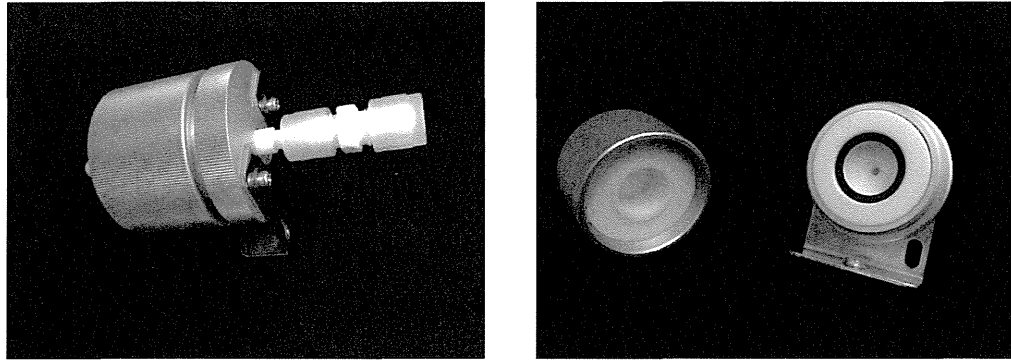


図 11 AERO Holder (GL サイエンス株式会社製)

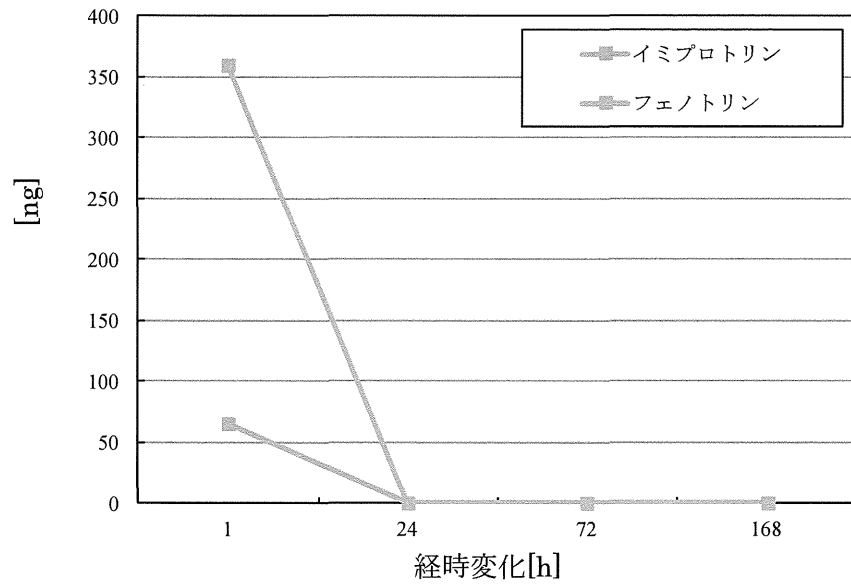


図 12 経時変化によるピレスロイド系物質放散量推移

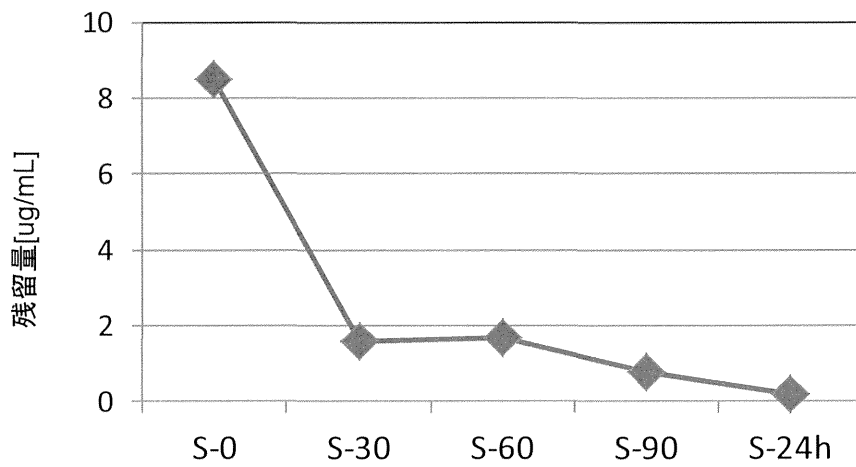


図 13 経時変化によるトランスフルスリンの残留濃度変化

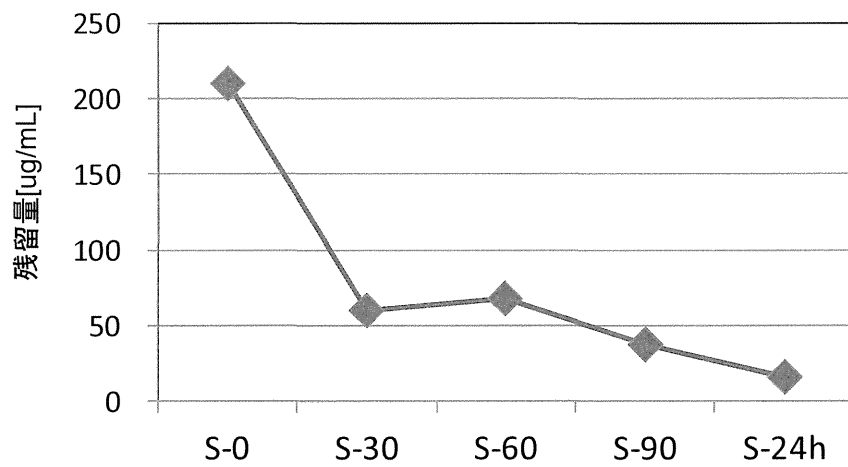


図 14 経時変化によるイミプロトリンの残留濃度変化

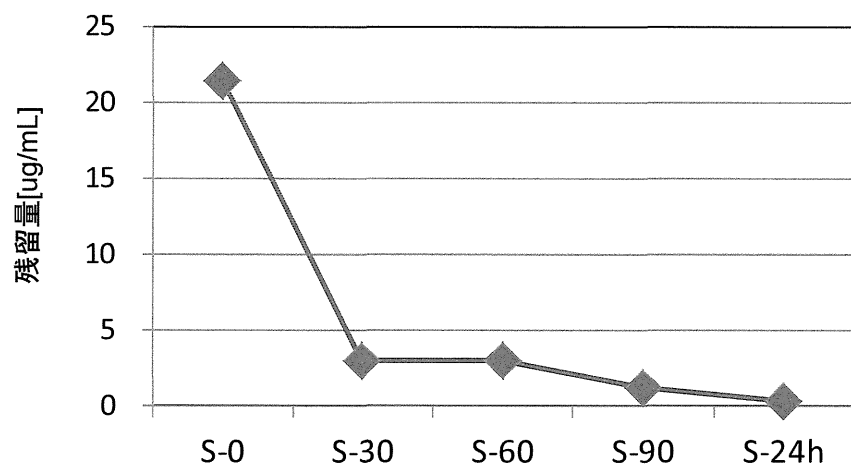


図 15 経時変化によるフェノとリンの残留濃度変化

III. 研究成果の刊行に関する一覧表