

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）

平成 30 年度 分担研究報告書

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化

研究分担者 田辺 新一 早稲田大学創造理工学部建築学科 教授

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会が開催され、既存 13 物質の中 4 物質に関する指針値の見直しや、新たな規制汚染物質が検討されている。また、フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) 及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) について改正指針値に対応可能な標準試験法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて国内規格化される予定である。本分担研究では、マイクロチャンバーを用いて建材からの SVOC 放散速度を測定し、SVOC 物質の汚染源を把握することとした。また、国内に規格化される DBP 及び DEHP の測定・分析方法を ISO/TC146 (大気(の質)/SC6 (室内空気), ISO 16000-33: 2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案 (NWI) することを検討した。2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H), ドデカメチルシクロヘキサシロキサン, DBP, DEHP, アジピン酸ジオクチルは全ての建材から放散していた。2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートは水性塗料に含有されていることが確認出来た。2-エチルヘキシルアクリレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートは接着材から、断熱材は 2E1H および DBP, DEHP, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート, フタル酸ジイソノニルが放散されていることが確認された。特に, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートは水性ペイントから放散速度が高かった。日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO 16000-33 において NWI とするためには, 項目別の提案書の作成が必要であると考えられる。NWI 内容は, 4.3 の溶媒抽出による測定・分析方法に的を絞る。また, 分析方法としては 5 の Calibration, 6 の Identification and quantification の作成が必要であり, 分析実用例として Annex の作成も考えられる。

A. 研究目的

現在、厚生労働省のシックハウス検討会では指針値設定・改定候補物質に対す

る意見と方針が検討されている。既存の 13 物質の中 4 物質に対する指針値見直しが検討された。現行指針値はエチルベン

ゼン(3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), キシレン(870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) (220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) (120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)である。エチルベンゼンに関しては今後さらに検討されることになったが, キシレン (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), DBP (17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), DEHP (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) が公表されている。また, 新規物質としては 2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H), 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが提案された。指針値案に関しては更なる知見が必要であるとされ, 今後検討されることになった。今回検討されている DBP, DEHP, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートは可塑剤として多く利用されている。また, 2E1H は DEHP から加水分解されることが知られている。

また, DBP, DEHP は最新の分析技術を基に汎用性が高い標準試験法が開発され, 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015 : 追補 2019 にて国内規格化される予定である。

本分担研究では, マイクロチャンバーを用いて建材からの SVOC 放散速度を測定することで, 既存の規制物質である DBP, DEHP のみではなく, 新たに検討されている SVOC 物質の汚染源を把握することとした。また, 国内に規格化される DBP 及び DEHP の測定・分析方法を ISO/TC146 (大気の質) /SC6 (室内空気), ISO 16000-33: 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案

(NWI)することを検討した。

B. 研究方法

B-1 建材からのSVOC放散速度測定

1) 測定概要

表1に測定した建材の概要を, 表2に建材の詳細を示す。図1に試験片の写真を示す。今回測定した建材は, 接着剤2種類, 塗料3種類, 断熱材1種類, 床材4種類である。測定した建材は一般住宅でよく使用されるものであり, 量販店の建材売り場から購入した。

試験片のAF4-1とAF4-2は2種類の接着剤にF-4のカーペットをそれぞれ組み合わせたものである。製作手順としては, アルミニウム板に接着材を塗った後, F-4のカーペットを付着した。

P-1, P-2, P-3の塗料は各塗料の表紙に記載された塗り方を利用し, アルミニウム版に各2回ずつそれぞれのペイントを塗り, 試験片を製作した。P-1のペイントは約0.8 m^2 (1回塗り), 約0.4 m^2 (2回塗り)であり, P-2ペイントの場合は塗料面積1.2~1.8 m^2 (1回塗り)である。また, P-3ペイントは塗面積0.7L (1回塗り)である。そのため, 試験片面積に合わせた塗料の量を用いて試験片を製作した。実験室で製作した試験片は全て7日以上室内で養生を行った後, 放散速度を測定した。

S-1 (断熱材), F-1 と F-2 (PVC 系床材), F-3 (PVC タイル), F-4 (カーペット) は JIS A 1904 (マイクロチャンバー法) の試験片製作方法と同様に作った。

2) 測定方法

図2にマイクロチャンバー外観を示す。

図3にマイクロチャンバー測定方法の工程図を示す。マイクロチャンバーの容積は630 ml (± 5%)であり、入口直前にベントラインを設けることにより蓋と建材の隙間から外気がチャンバーの中に入らないようにコンタミ対策をしている。測定開始前にマイクロチャンバーの解体し、マイクロチャンバーを水で洗浄した。その後、チャンバー内に残存する化学物質を揮発させるために加熱装置を用いて、1時間220°Cで加熱処理を行った。加熱処理後、マイクロチャンバーを常温まで冷却させた。

試験片をマイクロチャンバーの蓋と容器の間に挟んで、試験片表面からのSVOC物質放散測定を行った。マイクロチャンバー内に試験片を設置した時点で放散試験の開始になる。放散試験は28°Cの恒温槽で24時間行った。放散試験後には加熱脱着試験を行った。放散試験に使用した試験片をチャンバーから取り外した後、加熱脱着装置にマイクロチャンバーを設置し、チャンバー内表面に付着しているSVOCを加熱脱着した。加熱脱着は220°C、1時間行った。加熱脱着されたSVOC物質はTenax TA捕集管を用いて回収した。建材からのSVOC放散速度は放散捕集と加熱脱着捕集の結果を合算して総捕集量とした。表3に放散捕集試験の測定条件を、表4に加熱脱着試験の測定条件を示す。

3) 分析方法

分析対象物質は、2E1H, ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6), ジブチルヒドロキシトルエン (BHT), フタル酸ジ

エチル(DEP), ヘキサデカン (C16), リン酸トリブチル (TBP), リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP), アジピン酸ジブチル (DBA), DBP, n-イコサン (C20), リン酸トリフェニル (TPP), アジピン酸ジオクタール (DOA), DEHP, 2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA), 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, フタル酸ジ-n-オクタール (DNOP), フタル酸ジイソノニル (DINP), フタル酸ジイソデシル (DIDP)の20種類の物質である。表5にTenax TA捕集管の加熱脱着条件, 表6にGC/MSの分析条件を示す。

B-2 DBP及びDEHPの国際規格化の検討

DBP及びDEHPに対する汎用性が高い標準試験法を新たに開発し、改正指針値に対応可能な標準試験法を策定した。この試験法は日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015: 追補 2019にて国内規格化される予定である。そこで、国内に規格化されるDBP及びDEHPの測定・分析方法をISO/TC146 (大気の質) / SC6 (室内空気), ISO 16000-33: 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案することを検討した。

C. 研究結果

C-1 建材からのSVOC放散速度の結果

新規規制化学物質を含め、20種類の化学物質を測定した。この中で、建材から放散頻度が高い化学物質を中心に放散速度測定結果を纏めった。

1) 2E1H

図 4 に 2E1H の放散速度の結果を示す。測定した建材の中で最も放散速度が高かった建材は F-4 カーペットであり、放散速度は $86.8 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。また、F-4 の建材と 2 種類の接着材を使用して製作した AF4-1 と AF4-2 の 2E1H 放散速度はそれぞれ $71.0, 87.0 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。この結果から見ると、2E1H は接着剤からの放散ではなく、カーペットからの放散であることが予測できる。PVC 建材の F-2 の放散速度は $48.9 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、ペイントの P-1~3 の放散速度は $0.6 \sim 11.0 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

2) D6

図 5 に D6 放散速度の結果を示す。今回測定した 10 種類の全ての建材から D6 が放散された。D6 放散速度は $0.1 \sim 4.7 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の範囲で、平均放散速度は $0.8 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。特に P-3 の水性ペイントは P1, P2 に比べ、約 5~15 倍 D6 が放散されている。

3) DBP

図 6 に DBP 放散速度の結果を示す。10 種類の全ての建材から DBP が放散された。DBP の放散速度範囲は $0.2 \sim 0.6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均放散速度は $0.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。特にカーペットと断熱材から放散速度が高かった。

4) DOA

図 7 に DOA 放散速度の結果を示す。測定した 10 種類の建材の中、断熱材からの

放散速度が最も高かった。断熱材の放散速度は $0.7 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。放散速度の範囲は $0.1 \sim 0.7 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均放散速度は $0.3 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

5) DEHP

図 8 に DEHP 放散速度の結果を示す。可塑剤として使用量が多い DEHP は全ての建材から放散された。特に、PVC 床材からの DEHP 放散速度は $22.1, 15.0 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、F-1 の PVC 床材からの放散速度が最も高かった。また、S-1 の断熱材からも $18.9 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の放散速度が測定されており、断熱材に DEHP が含有されていることが確認された。また、水性ペイントの DEHP 放散速度は PVC 系建材に比べて放散速度は低いですが、室内用のペイントであるため、室内汚染源として注目される。

6) 2EHA

図 9 に 2EHA 放散速度の結果を示す。今回測定した 10 種類の建材の中、4 種類の建材から放散された。水性ペイントの 3 種類の中、2 種類の製品から 2EHA が放散された。特に P-2 の 2EHA 放散速度は $7.0 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ あり、P-3 より約 50 倍放散速度が高かった。F-2 の PVC 床材からの 2EHA 放散速度も $3.0 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、他の建材より高い値を示した。また、接着材からの放散も確認された。2 種類の中、AF4-1 から 2EHA が放散されており、放散速度は $0.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

7) 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート

図 10 に 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタン

ジオールモノイソブチレート放散速度の結果を示す。新規 3 物質の一つである。断熱材(S-1) の放散速度は $0.7 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で、カーペット(F-4)の放散速度は $0.9 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。また、PVC 床材からも 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートが放散されており、F-1 は $0.6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であるが、F-2 の床材は $24.5 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。F-1 に比べて約 40 倍以上高い値を示した。また、断熱材の放散速度も $0.7 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。更に 3 種類の水性ペイントの中、2 つの製品から 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートの放散が確認された。P-2 の放散速度は $36.3 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、今回測定した製品の中で最も高い値を示した。

8) 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート

図 11 に 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート放散速度の結果を示す。3 物質の一つである。断熱材、PVC 床材、PVC タイルから 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが放散された。放散速度の範囲は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。また、F-4 のカーペットからは 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが放散されなかったが、AF4-1 の場合は放散され、接着材に 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが含有されていることが確認出来た。水性ペイントの場合、2 種類のペイントから放散された。P-1 と P-3 の放散速度は各々 $4.8, 2.0 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、今後室内の汚染源として注目

される。

9) DINP

図 12 に DINP 放散速度の結果を示す。DBP, DEHP の代替物質として、DINP, DIDP, DNOP が注目されるが、今回の測定では DINP のみ放散された。PVC 床材、PVC タイル、カーペットから $0.8 \sim 1.2 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の放散速度が測定された。特に、S-1 の断熱材からの放散速度は $2.8 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

C-2 DBP 及び DEHP の国内規格概要

日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて国内規格化される DBP 及び DEHP の測定・分析方法について以下に纏める。

1) ガスクロマトグラフィー／質量分析法による定量

大気環境および室内空気中のフタル酸エステル類を測定する場合に用いる。

[試薬]

- ① 標準品：DBP：フタル酸エステル試験用, DEHP:フタル酸エステル試験用, DBP-d₄：純度 98.0%以上。
- ② 標準溶液：各フタル酸エステル標準品 25 mg をアセトンに溶解して 25 mL とし個々の標準原液を調製する。次にアセトンを用いて各フタル酸エステル 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を含む混合標準溶液を調製する。
- ③ アセトン：残留農薬試験用
- ④ 内標準溶液：DBP-d₄ を 25 mg 精秤し、アセトンに溶解して 25 mL とし内標準原液を調製する。次にアセトンで 5 倍希釈

し、内標準物質を 200 $\mu\text{g/mL}$ 含む内標準溶液を調製する。

〔装置および器具〕

① 試料捕集装置

i) 捕集剤：直径が 47 mm の C_{18} 固相ディスク、またはガラス製のスチレンジビニルベンゼン共重合体 (SDB) カートリッジを用いる。

ii) 捕集剤用ホルダー：固相ディスク用ホルダー⁷⁾ またはカートリッジ用ホルダーで、捕集剤が接触する部分はテフロン製のもの。

iii) 吸引ポンプ、流量計および積算流量計：固相ディスクまたはカートリッジを通して規定の吸引量が得られる電動式吸引ポンプおよび規定の流量が計測できる流量計および積算流量計。

② ガスクロマトグラフ/質量分析計：選択イオン検出 (SIM) 法またはマスクロマトグラフィーができるもの。

〔試料の捕集〕

捕集剤用ホルダーに固相ディスクまたはカートリッジを装着後、ホルダー全体をアルミホイルで包み、金属製の密閉容器に入れて測定地点に運搬する。別に同様のホルダーを 2 個用意し、1 個は操作ブランク試験用として、試料採取が終了するまで試験室に保管する。また残りの 1 個はトラベルブランク試験用として、試料採取用ホルダーと同様に測定地点に運搬する。試料採取では測定地点の地上 1.2～1.5 m の位置にホルダーを設置し、吸引ポンプに接続する。吸引ポンプを作動させ、2～10 L/min の流速で 8～24 時間、試料空

気を捕集する。捕集後、ホルダーを吸引ポンプからはずし、アルミホイルで包んで、金属製の密閉容器に収納して持ち帰る、トラベルブランク試験用のホルダーは空気採取のみ行わず、あとは試料採取用ホルダーと同様に取り扱う。なお、測定時の天候、気温、湿度、気圧などの気象条件、空気捕集の開始時刻、終了時刻、空気捕集量など捕集に関する情報を記録しておく。

〔試験溶液の調製〕

固相ディスクはホルダーからはずし、折ってガラス遠心管に入れる、カートリッジはホルダーからはずし、内部のスチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂をガラス遠心管に移す。遠心管にアセトン 5 mL、内標準溶液 5 μL を加えて 20 分間超音波抽出後、2,500 rpm で 10 分間遠心して、上清を試験溶液とする。

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析条件を表 7 に示す。

定量：試験溶液の一定量 (1 μL) をマイクロシリンジでとり、ガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し、SIM 法またはマスクロマトグラフィーにより、各フタル酸エステルのモニターイオンを計測し、クロマトグラムを記録する。このとき内標準物質のモニターイオンも必ず一緒に計測する。得られたピークの保持時間と各フタル酸エステル標準物質の保持時間を比較し、保持時間が一致するピークの面積を求め、内標準物質のピーク面積との比から、あらかじめ作成した検量線よ

り各フタル酸エステルの濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)を
求める。

検量線の作成：フタル酸エステルの混
合標準溶液をアセトンで希釈し、各物質
 $0.2\sim 5\ \mu\text{g}/\text{mL}$ および内標準物質をそれぞ
れ $0.2\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 含む検量線用フタル酸エス
テル混合標準溶液を調製する。その一定
量 ($1\ \mu\text{L}$)をガスクロマトグラフ/質量分析
計に注入し、得られたクロマトグラムか
ら、各フタル酸エステルおよび内標準物
質のピーク面積を測定し、内標準物質に
対する比を求める。横軸に各フタル酸エ
ステルの濃度、縦軸にピーク面積比をと
り検量線を作成する。

計算： 20°C における空気中の各物質の濃
度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)は、次式から求められる。

[注解]

1) 本法はフタル酸ジエチル、フタル酸ジ
プロピル、フタル酸ジイソブチル、フタ
ル酸ジ-*n*-ペンチル、フタル酸ブチルベン
ジル、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル、フタル酸
ジシクロヘキシルも同時に分析すること
が可能である。DBP および DEHP につい
ては、平成 30 年 12 月に改訂された室内
濃度指針値の 1/10 (DBP)ないし 1/100
(DEHP)の濃度で検出できる方法として作
成された試験法である。

2) 市販のフタル酸エステル類混合標準液
($100\ \mu\text{g}/\text{mL}$)を希釈して調製しても良い
(たとえば、富士フィルム和光純薬 8
種フタル酸エステル混合標準液、関東化
学 フタル酸エステル類混合標準液 (9
種))。また、DBP および DEHP は多様な
プラスチック製品に含まれているため、
試験に使用する器具はガラス製、金属製

または四フッ化エチレン樹脂 (テフロン)
製とし、測定に際しては周囲からの汚染
を防ぐ対策として、器具のアセトン洗浄、
石けんによる手洗いを十分に行う必要が
ある。

3) 試験に使用するアセトンは容量 1 L 以
下のものを用いる、開封後は時間経過に
伴ってフタル酸エステル類のブランクが
増加するため、開封後の使用期間はおお
むね 2 週間とする。洗浄用のアセトンは、
容量 3 L のものを用いる、洗浄に使用した
アセトンは回収して、繰り返し使用でき
る。使用開始から、おおむね約 1 か月間は
使用可能である。

4) 試料捕集装置は、基本的にローボリウ
ムエアースンプラーの構成に準じて、電
動吸引ポンプ、流量計および積算流量計
と、捕集剤用ホルダーで構成される。た
だし、分流装置 A は必要としない。

5) オクタデシルシリル化シリカゲル(C_{18})
の粒子をガラス繊維に固定し、直径 47
mm、厚さ 0.6 mm のディスク状にしたも
のが市販されている (たとえば SUPELCO
Envi-18 DSK 47 mm)。使用前にアセトン
を入れた広口ガラス瓶にディスクを入れ
(アセトンはディスク 1 枚当たり約 20
mL) 時々振とうして 5 分間洗浄する。ア
セトンを入れ替えて、同様の洗浄を 5 回
繰り返す。洗浄後のディスクは、アセトン
洗浄したステンレス製金網の上で風乾す
る。

6) 内径 15 mm、長さ 20 mm のガラス筒に
SDB が 400 mg 充てんされており、その上
にガラス繊維フィルターを配置して、O リ
ングで押えた構造のカートリッジが市販
されている (たとえば GL サイエンス

AERO LE Cartridge SDB400HF)。市販品は洗浄済のため、開封後すぐに使用できる。

7) 固相ディスク用ホルダーの概略を図13に示す。市販品としてはGLサイエンスのEMO-47などがある。

8) カートリッジ用ホルダーの概略を図14に示す。市販品としてはGLサイエンスのAEROホルダー(SDBシリーズ専用)などがある。

9) 固相ディスク用ホルダーは、使用前に各パーツをばらばらにして金属製バケツあるいはガラスビーカーに入れ、アセトン中で10分間超音波洗浄して風乾したのちに、洗浄済の固相ディスクを装着する。その際、あらかじめアセトン中で10分間超音波洗浄したピンセットを用いる。カートリッジ用ホルダーは、使用前の洗浄は必要ない。ホルダーにカートリッジを装着する際には、手を石けんで洗ったのち、カートリッジの空気採取側には直接手で触れないように注意する。

10) 操作ブランク試験は試験溶液の調製において、周囲からの汚染の程度を確認するために行う。

11) トラベルブランク試験は、試料採取準備から試料溶液分析時までの汚染程度を確認するために行う。トラベルブランク値が操作ブランク値と同等あるいは、操作ブランク値よりも低い場合は、移送中の汚染が無いことの確認となる、トラベルブランク値が操作ブランク値よりも大きい場合は、移送中に汚染があったと考えられるため、原因を究明し対策を行う。なお、空气中濃度計算にあたっては、測定値からトラベルブランク値を差し引いて求める。

12) ヒトの呼気の高さを考慮して設定されている。室内空气中化学物質の採取方法と測定方法(シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書―第6回～第7回のまとめ、以下のように示されている。試料採取は室内では居間、寝室、および外気1カ所の計3カ所で行う。室内にあっては部屋の中央付近の少なくとも壁から1 m以上離れた高さ1.2～1.5 mの位置を設定する。室外にあっては外壁および空調給排気口から2～5 m離れた。室内の測定高さと同等の高さの所を設定する。

13) 捕集する空気量の目安については、操作ブランクの溶液濃度(b)から算出することができる。bの3倍を計算式のaに代入し、各フタル酸エステルに指針値の1/10濃度(または測定したい空气中濃度の下限値)、 t に20、 P に1013を代入した場合、 V は指針値の1/10濃度(または測定したい下限値)を測定するために必要な最少の空気量を表す。

14) ハウスダストには多量のフタル酸エステル類が吸着しているため、試験開始前に実験台の上を掃除し、アルミホイルを敷いた上で試験を行う。プラスチック製品に触れると、手がフタル酸エステル類によって汚染される可能性があるため、試験開始前には必ず石けんで手を洗い、試験操作中にプラスチック製品に触れた場合にはそのつど手を洗う。また、試験に使用する器具は、金属製またはガラス製とし、すべて使用前にアセトン中で10分間超音波洗浄する。

15) 内標準溶液の添加および試料溶液のガスクロマトグラフ/質量分析計への注入

にはマイクロシリンジを使うが、マイクロシリンジは、使用前にプランジャーを抜き、ガラスバレルとプランジャーを分けて、アセトン中で 10 分間超音波洗浄する。

16) 図Ⅲに本条件を用いて、ガスクロマトグラフ/質量分析計により分析した 8 種フタル酸エステル混合標準液のトータルイオンクロマトグラム例を示す。測定対象 2 物質以外のピークは、それぞれ 1：フタル酸ジエチル，2：フタル酸ジプロピル，3：フタル酸ジ-*n*-ペンチル，4：フタル酸ブチルベンジル，5：フタル酸ジ-*n*-ヘキシル，6：フタル酸ジシクロヘキシルである。

17) これに相当するカラムとして、Agilent J&W 社の DB-1, HP-1, Ultra 1, Restek 社の Rtx-1, GL サイエンスの InertCap 1 などがある。また、液相が 5%phenylsilicone のカラムを用いても分析が可能であるが、100% dimethylsiloxane のカラムに比べて DEHP のピーク高が低くなる傾向があるため、分析精度を確認した後に使用する。

18) カラム長は 12.5~15 m の短いものを用いることが望ましい。短いカラムの方が DEHP のピーク高が高くなり、短い時間で分析することができる。

19) オートサンプラーで試料溶液を注入する場合は、クリンプバイアルを用いる。なお、キャップのセプタムにフタル酸エステル類が含まれていることがあるため、セプタムにはテフロン製（たとえば Agilent 薄型 PTFE セプタム）、アルミニウム製（たとえば La-Pha-Pack 社 TFP キャップ）、アルミニウム/シリコン製（たとえば Merck 社 Barrier Septa）のものを用

いる。バイアル、クリンプキャップ、セプタムはいずれもアセトン中で 10 分間超音波洗浄し、風乾したのちに試料溶液を詰める。

20) ガスクロマトグラフは、注入口インサートにウールなしのものを用い、セプタムは低ブリードのセプタム（たとえばグリーンセプタムなど）を使用する。分析を開始する前に、アセトンを 2~3 回注入し、フタル酸エステル類のブランクが十分に小さいことを確認したのちに、分析を開始する。

D. 考察

D-1 建材からの SVOC 放散速度の測定

マイクロチャンバーを用いて建材からの SVOC 放散速度測定を行った。2E1H, D6, DBP, DEHP, DOA は全ての建材から放散されていることが分かった。また、C16, C20, 2EHA, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート, DINP も 7~9 種類の建材から放散された。一方で、TBP, TCEP, DBA, TPP, DNOP, DIDP は全ての建材から放散されなかった。特に、今回の放散実験で 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートが水性ペイントに含有されていることが確認出来た。また、2EHA, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが接着材から検出された。更に、断熱材から 2E1H から SVOC の DBP, DEHP, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール

ルモノイソブチレート, DINP が分散されていることが確認された。

D-2 DBP 及び DEHP の国内規格化

ISO 16000-33: 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」には、空気、ハウスダスト、表面のフタル酸エステル類濃度の測定方法や、分析方法が規格されている。特に、空气中フタル酸エステル類の測定は加熱脱着と溶媒抽出方法が規格されている。

日本における DBP 及び DEHP 測定・分析方法の規格は溶媒抽出方法であるため、ISO 16000-33 規格の中、4 Sampling methods and analytical apparatus の 4.3 Sampling by adsorption and subsequent solvent extraction に的確される。ISO 規格は空気のサンプリング量として 1~3m³ である。吸引速度は 2~3 L/min で、8~24 時間サンプリングを行う。日本のサンプリング方法は、2~10 L/min の流速で 8~24 時間空気を捕集することになっており、吸引量は約 1~15 m³ の範囲である。

ISO 1600-33 の場合、吸着剤として Florisil[®]2 (60/100mesh) を採用し、溶媒抽出は tertiary butyl methyl ether (TBME) あるいは, toluene を使用している。日本の吸着剤は市販されている SUPELCO Envi-18 DSK 47mm (使用前に洗浄必要), AERO LE Cartridge SDB400HF (開封後すぐに使用) が紹介されている。溶媒抽出はアセトンを使用している。

ISO 16000-33 の Annex G には溶媒抽出の gas chromatography (実用例) の条件が掲載されている。日本で使用している

Capillary column と Temperature program 等は異なるが、分析対象や方法によって変更可能である。

E. 結論

E-1 建材からの SVOC 放散速度の測定

10 種類の建材から 20 種類の化学物質に対する放散測定を行った。新規 3 物質の一つである 2E1H は全ての建材から放散された。また、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートは水性ペイント、PVC 建材、カーペットや断熱材から放散され、今後室内の汚染物質として調査が必要である。特に、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートは水性ペイントから放散速度が高かったため、一般住宅より水性ペイントをよく使用している教育施設、オフィス、病院施設などの実態調査が必要であると考えられる。

E-2 DBP 及び DEHP の国内規格化

日本で規格化される DBP 及び DEHP の測定・分析方法を国際規格化のために検討した。

ISO 16000-33: 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」は、Foreword, Introduction をはじめ、1 Scope, 2 Normative references, 3 Terms and definitions, 4 Sampling methods and analytical apparatus, 5 Calibration, 6 Identification and quantification, 7 Establishment of calibration

curves and calculation of the analyte mass, 8
Calculation of indoor air concentrations, 9
Performance characteristics, 10 Quality assurance, 11 Interferences, 最後に Annex A~I に構成されている。日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法を新規提案 (NWI) するためには, 項目別の提案書の作成が必要であると考えられる。日本で新規提案(NWI) する内容は, 4.3 の溶媒抽出による測定・分析方法に的確する。ポンプなどの情報は 4.2 加熱脱着方法などを参照すべきである。また, 分析方法としては 5 Calibration, 6 Identification and quantification の作成が必要であり, 分析実用例として Annex の作成も考えられる。

F. 研究発表

1.論文発表

なし

2.学会発表

なし

G. 知的所有権の取得状況

1.特許取得

なし

2.実用新案登録

なし

3.その他

なし

表一覧

表 1 測定した建材の概要

種類	品名	サンプリング名
接着剤	商品 A	AF4-1
	商品 B	AF4-2
塗料	商品 C	P-1
	商品 D	P-2
	商品 E	P-3
断熱材	発砲スチロール	S-1
床材	PVC①	F-1
	PVC②	F-2
	PVC タイル	F-3
	カーペット	F-4

表 2 建材の詳細

種類	品名	商品詳細
接着剤	商品 A	種類/水性系接着剤 成分/アクリル樹脂(70%), 水(30%) 用途/クッションフロア全般, 長尺塩ビ系床材, カーペット
	商品 B	種類/アクリル樹脂系 成分/ — 用途/ — 塗面積/ —
塗料	商品 C	品名/合成樹脂塗料 成分/合成樹脂, 顔料, 防かび剤, 水 用途/木部, 鉄部, コンクリート等 塗面積/約 0.8 m ² (1 回塗り) 約 0.4 m ² (2 回塗り)
	商品 D	品名/合成樹脂塗料 成分/合成樹脂, 顔料, 防カビ剤, 水 塗面積/1.2~1.8 m ² (1 回塗り)
	商品 E	品名/合成樹脂塗料 成分/合成樹脂, 顔料, 水 用途/屋内のコンクリート, モルタル, 木部, 各種 壁紙, 屋内の壁面, 天井塗面積/0.7L (1 回塗り)
断熱材	発砲スチロール	—
床材	PVC①	成分は PVC 系
	PVC②	成分は PVC 系
	塩化ビニール板	—
	カーペット	—

表 3 放散捕集試験の測定条件

チャンバー容積	630 ml
時間	24 h
吸引流量	30 ml/s×24 h=42.3 L
ベント流量	15 ml/s
MC 供給流量	15 ml/s
捕集管	Tenax TA (60/80mesh) 充填

表 2 加熱脱着試験の測定条件(MSTD-258M)

加熱脱着温度	30°C (5 min) - (20°C/min) - 220°C (40 min)
供給ガス流量(He)	90 ml/min
吸引流量	60 ml/min
サンプリング時間	60 min
捕集管	Tanex TA (60/80 mesh)

表 5 加熱脱着の条件(GERSTEL TDS A)

加熱脱着条件	280 °C (10 min)
トラップ温度	-60 °C
注入温度	325 °C (5 min)

表 6 GC/MS の分析条件

使用機器(GC/MS)	Agilent 6890N / 5973 inert
カラム	Inert Cap 1MS 30m×0.25mm×0.25µm df
GC オープン温度	50°C (2 min) → 10°C/min → 320°C (5 min)
スプリット比	低濃度 : splitless, 高濃度 : 50 : 1
測定モード	SCAN
SCAN パラメータ	m/z 29 (Low) ~ 550 (High)
検出器温度	230°C

表7 DBP及びDEHPのGC/MS条件

カラム	キャピラリーカラム, 液相 100% dimethylpolysiloxane (0.2~0.25 mm i.d. ×12.5~15 m, 膜厚 0.1~0.25 μ m)
カラム温度	100°C (2 min) , 100~200°C (10°C/min, 昇温) , 200~280°C (10°C/min, 昇温) , 280°C (2 min)
注入口温度	280°C
注入方法	スプリットレス (パージオンタイム 1 min)
注入量	1 μ L
キャリアーガスおよび流量	He, 圧力 50 kPa, 全流量 33 mL/min
インターフェース温度	280°C
イオン源温度	260°C
検出器	SIM またはマスクロマトグラフィーができるもの
モニターイオン (m/z)	DBP 149 (定量用) , 223 (確認用) , DEHP 149 (定量用) , 167 (確認用) , DBP-d ₄ 153

図一覧

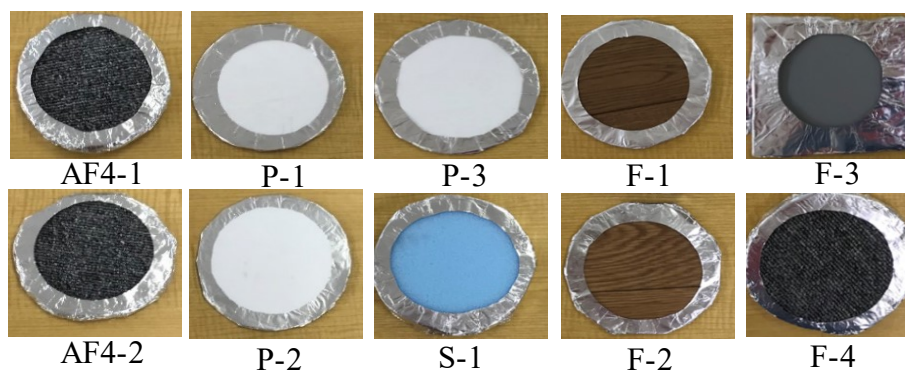


図1 試験片の写真



図2 マイクロチャンバー外観

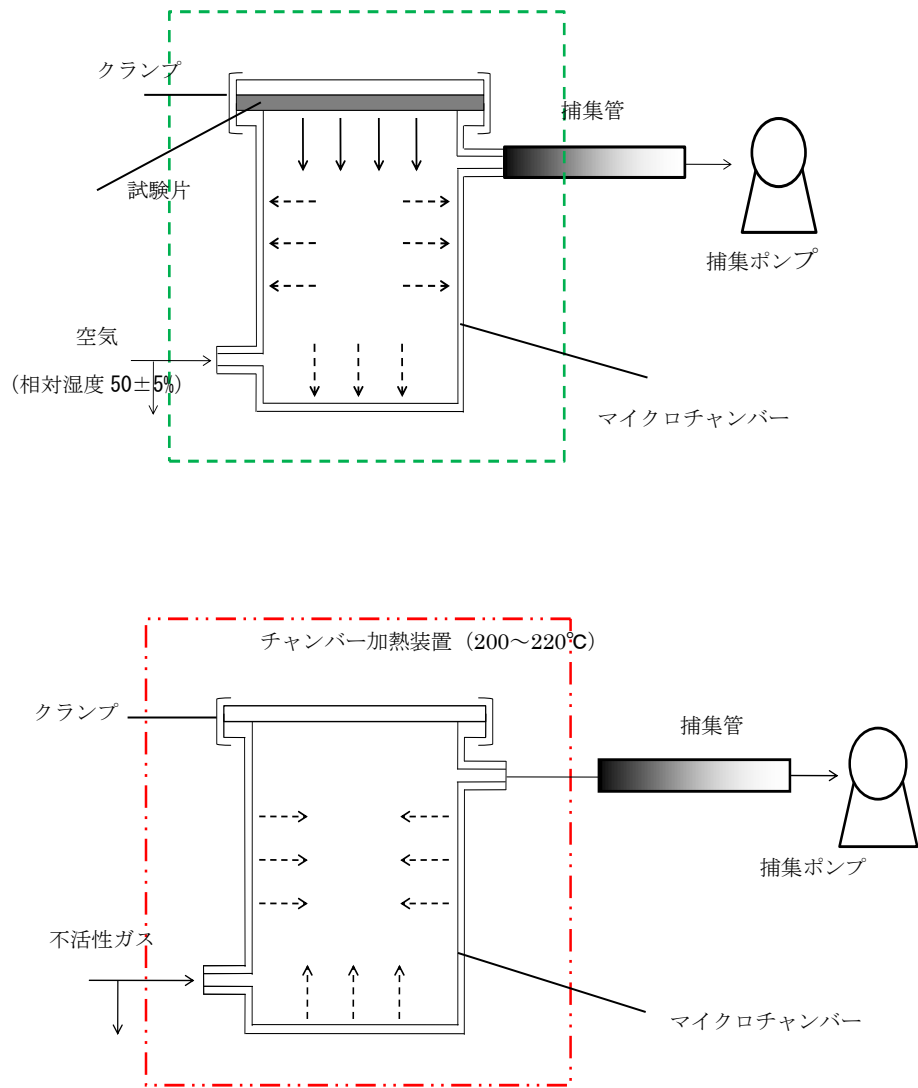


図 3 マイクロチャンバー測定方法の工程図

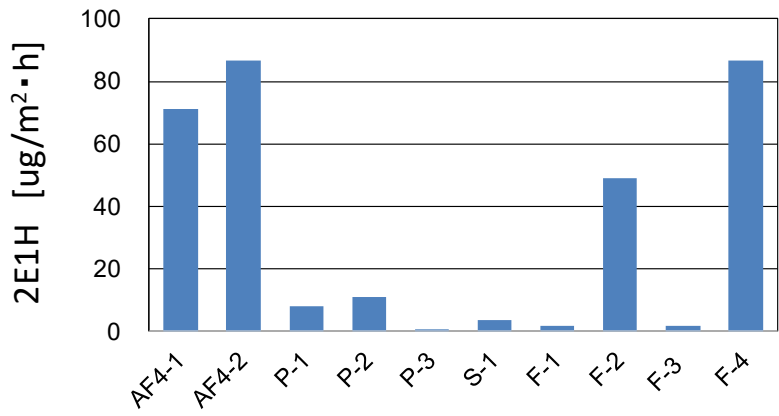


図4 2E1H 放散速度の結果

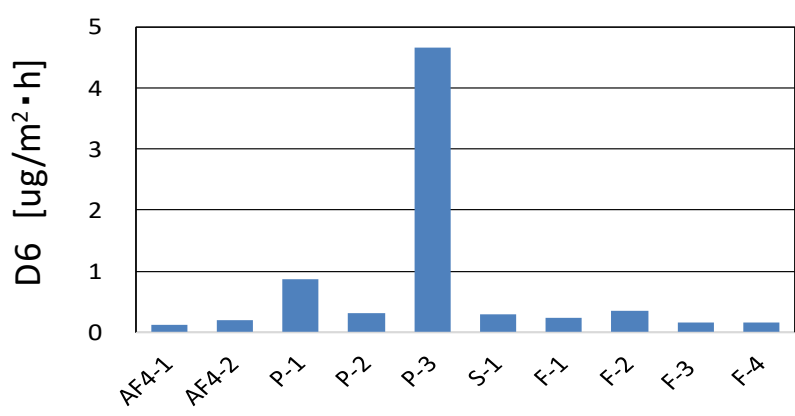


図5 D6 放散速度の結果

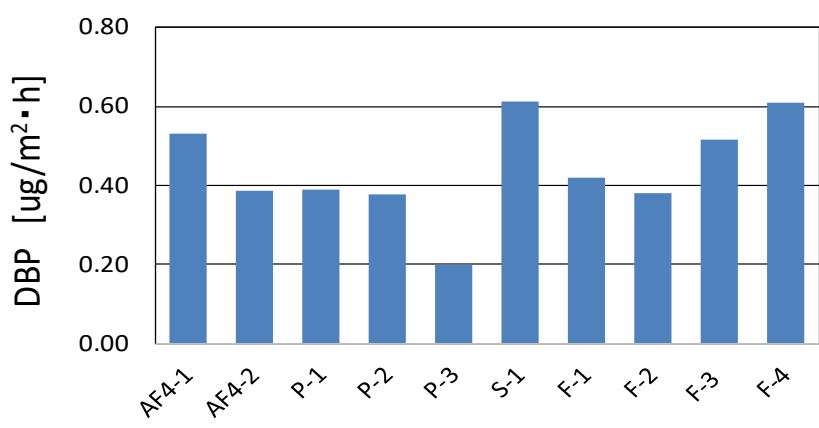


図6 DBP 放散速度の結果

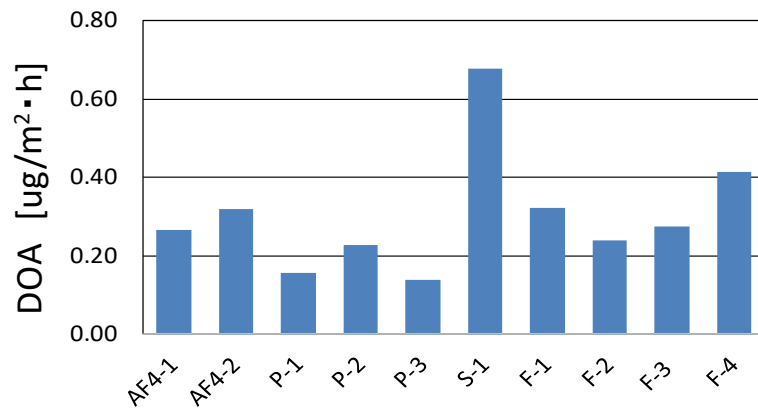


図7 DOA 放散速度の結果

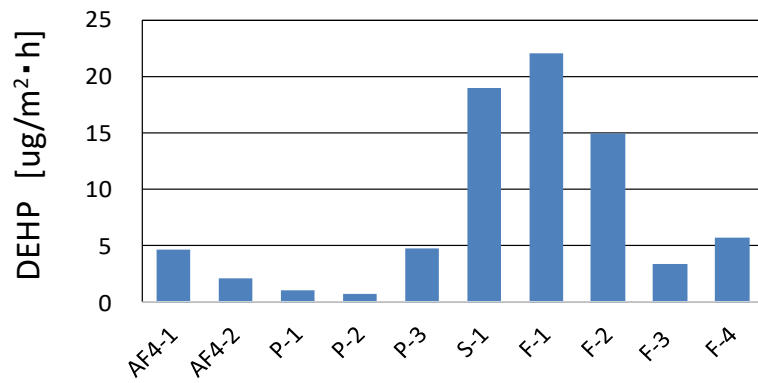


図8 DEHP 放散速度の結果

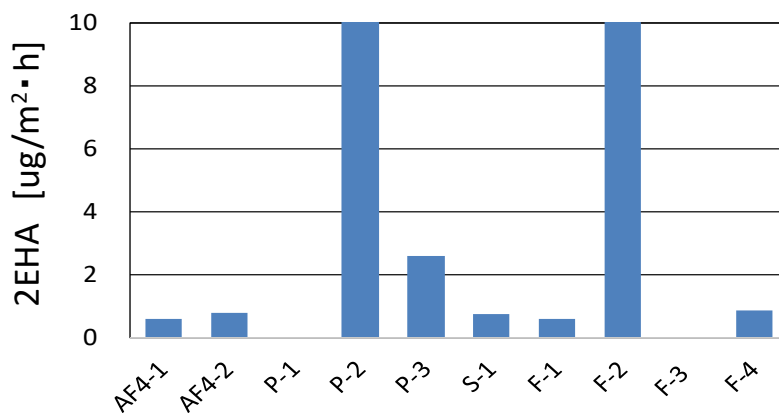


図9 2EHA 放散速度の結果

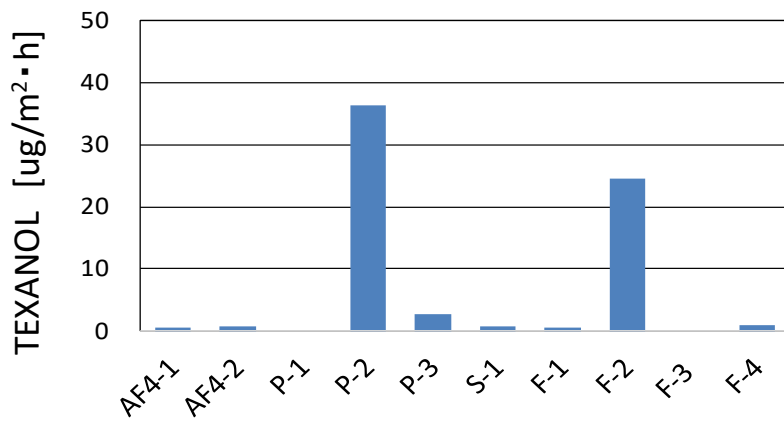


図 10 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート放散速度の結果

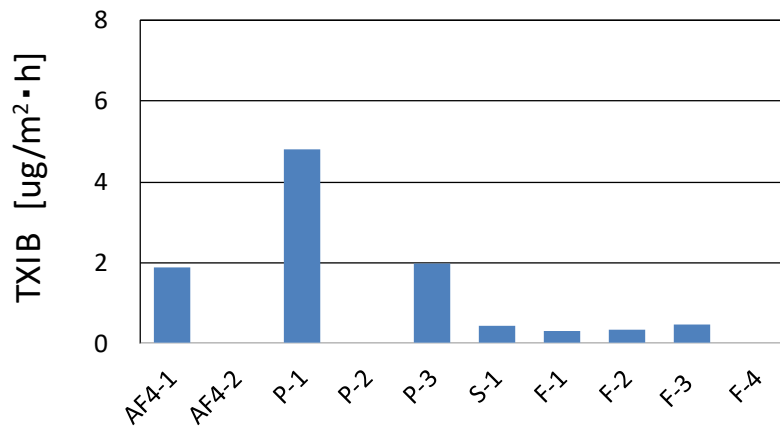


図 11 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート放散速度の結果

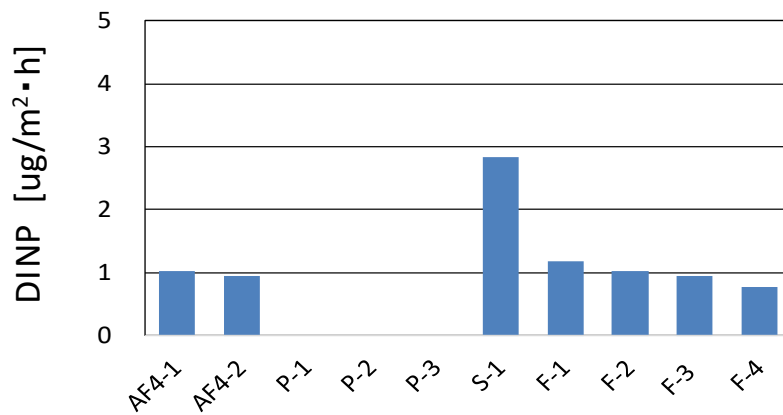


図 12 DINP 放散速度の結果

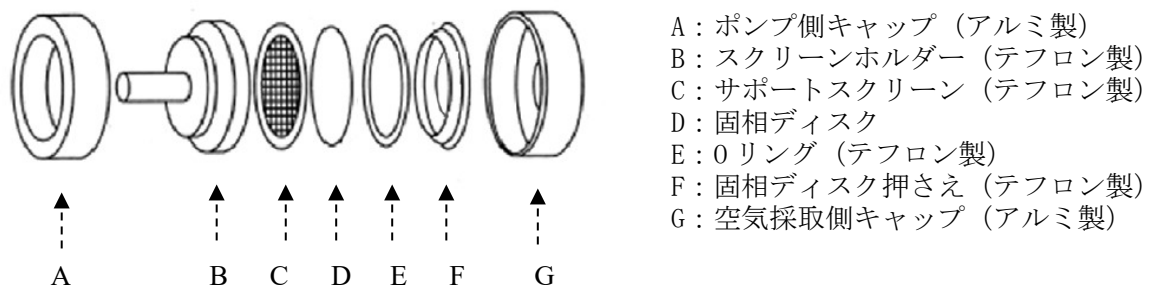


図 13 固相ディスク用ホルダーの概略

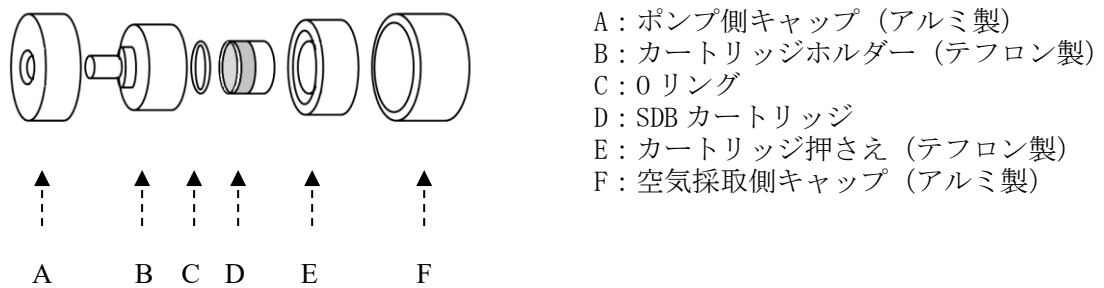


図 14 カートリッジ用ホルダーの概略

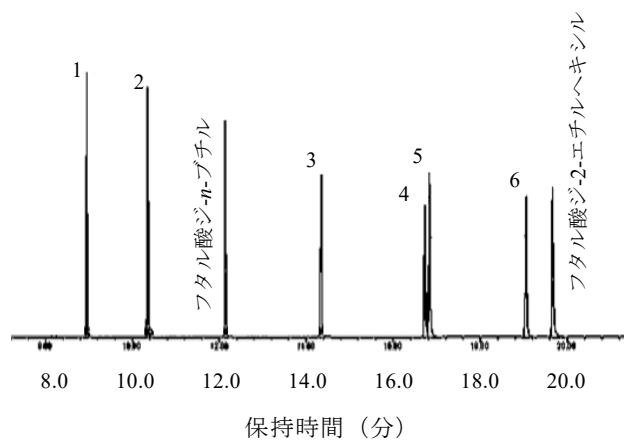


図 15 ガスクロマトグラフ/質量分析計により分析した 8 種フタル酸エステル混合標準液

のトータルイオンクロマトグラムの場合