

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オンサイト試験法の開発

研究分担者 金 炫兌 山口大学大学院創成科学研究科 助教

マイクロチャンバー法(JIS A 1904)は建材からの SVOC 放散速度の測定が出来る。しかし、実空間における床・壁・天井等の仕上げ材からの SVOC 放散速度測定の規格はまだ定められていない。そこで、本研究ではマイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発に関する一連研究として、基礎実験及び回収率実験を行った。その結果、バックグラウンド実験結果から、DBP のコンタミが高く、現場測定には不十分な値であったため、さらなる改良が求められた。DBP コンタミの原因としては、風速計に使用されている O リングが考えられる。また、トラベルブランク値の測定結果から、コンタミの濃度が低い結果となったが、保冷剤(無し)に比べ保冷剤(有り)の方が低コンタミであるため、移動中はチャンバーを冷やした方が良いと考えられた。また、市販されている保冷バッグや保冷剤からのコンタミも確認された。回収率実験では、C20、DBP、DEHP の回収率が高かったものの、保管時間による回収率の差が見られた。また、保管時に使用した市販の保冷剤と保冷バッグからのコンタミが生じたため、専用保管容器が必要であると考えられる。

A. 研究目的

室内の有害化学物質としては、高揮発性有機化合物 (Very Volatile Organic Compounds: VVOC)や揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC)といった比較的揮発しやすい物質がある。しかし、準揮発性有機化合物(Semi- Volatile Organic Compounds: SVOC)は揮発性が低いため、気中よりハウスダストや室内の表面に付着する性質を持ち、呼吸・経口摂取・経皮吸収等三つの経路によって体内に吸収されることが報告されている。

室内における有害物質は内装材に使用された建材や、家具などが放散源として

注目される。

建材や家具などから有害物質の放散量が測定出来る方法が開発されている。特にマイクロチャンバー法は建材からの SVOC放散速度の測定が出来る。しかし、マイクロチャンバー法は新品建材の測定しかできないため、実空間における床・壁・天井等に使用された建材からの放散速度測定が困難である。

本研究ではマイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発に関する研究の一連として、基礎実験及び回収率実験を行った。

## B. 研究方法

### 1) マイクロチャンバー法(JIS A 1904)

図1に放散捕集試験工程図、図2に加熱脱着捕集試験工程図、表1に放散捕集試験の測定条件、表2に加熱脱着試験の測定条件を示す。マイクロチャンバーの容積は630ml (±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が設けられている。

マイクロチャンバーの測定手順及び試験片については以下に述べる。測定開始前にマイクロチャンバーを解体し、水で洗浄した。マイクロチャンバー内に残存している測定対象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る。試験片は端部及び裏面をアルミ箔でシールをし、蓋にコンタミが生じないようにした。図3に試験片の写真を示す。

試験片をチャンバーの蓋と容器の間に挟んで、建材表面からの SVOC 物質放散の測定を行った。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を開始する。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で、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。

放散試験、加熱脱着試験の測定条件はマ

イクロチャンバー法 (JIS A 1904) と同様であり、対象化学物質はガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) を用いて定性定量にした。また、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。

### 2) 現場測定方法の開発

図4に装置構成の想定模式図を示す。測定手順及び、試験片はマイクロチャンバー測定方法と同様である。現場測定機には2つのポンプが設置されている。1つは 30(ml/min)の空気を供給し、もう一つのポンプは 15(ml/min)を吸引するように調整している。また、供給側の前にはベントライン(15ml/min)を設けることで、マイクロチャンバー法と同様に蓋と試験材の隙間からコンタミが生じない様になっている。

### 3) 分析対象物質及び分析条件

分析対象物質は、D6(シロキササン 6 量体)、BHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、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)、DBA(アジピン酸ジブチル)、DBP(フタル酸ジ-n-ブチル)、TPP(リン酸トリフェニル)、DOA(アジピン酸ジオクタール)、DEHP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)、BBP(フタル酸ブチルベンジル)、TBEP(リン酸トリス)、DNOP(フタル酸ジ-n-オクタール)、DINP(フタル酸ジイソノニル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)である。表3に Tenax TA 捕集管の加熱脱着条件、表4に GC/MS の分析条件を示す。

### 4) 測定概要

#### ①バックグラウンド実験

マイクロチャンバーに試験片を設置せず、24 時間現場測定機を稼働した場合、マイクロチャンバー内のバックグラウンド濃度を測定した。測定条件及び分析条件はマイクロチャンバー法と同様である。前年度行ったバックグラウンド実験では DBP のコンタミが確認された。そのため、現場測定装置の風量計に使用されている O リングを SVOC が添加されていない材料に取り替え、測定装置を改良した。改良した測定装置を用い、24 時間ブランク運転を行い、チャンバー内のバックグラウンド濃度を測定した。測定は3回行った。図 5 に実験の様子を、表 5 にバックグラウンド実験のサンプル一覧を示す。

#### ②トラベルブランク値実験

実際に現場測定を行うためには、トラベルブランク値の確認が必要である。そこで、エイジングしたマイクロチャンバーを現場に運ぶことを想定し、トラベルブランク値を確認した。チャンバーの移動条件を考慮し、保冷剤の有りと無しとの2条件で行った。図 6 に実験の様子を、表 6 にトラベルブランク値実験のサンプル一覧を示す。

#### ③回収率実験

現場測定法を確立するためには、現場での放散実験終了後、加熱脱着のため研究室にマイクロチャンバーを運搬する必要がある。そのため、移動中に外気からのコンタミやチャンバー内の化学物質の漏れが懸念され、回収率実験を行った。測定方法は JIS A 1904 のマイクロチャンバー測定結果と現場測定結果を比較することとした。測定条件①は放散実験後に保温バッグに保冷剤(あり)の状態です室内に 4

時間放置した後、加熱脱着を行った。測定条件②として、室内に4時間放置した後、5°Cに設定された冷蔵庫に保管し、24 時間後に加熱脱着を行った。放散実験後、室内に4時間放置した理由は、現場から研究室までの移動時間を考慮するためである。測定回数はそれぞれ2回ずつ行った。表 7 に回収率測定のサンプル一覧を示す。

### C. 結果

#### 1)バックグラウンド実験結果

図 7 にバックグラウンド実験結果を示す。分析対象の物質のうち、C16、DBP は他の物質に比べバックグラウンド濃度が高く検出された。DBP は昨年 1167[ng]が検出されたが、今回 DBP は 387[ng]が検出された。2017 年の結果に比べコンタミは少なくなっているが、実用化に向けて更に改善すべきと考えられる。

#### 2)トラベルブランク値の実験結果

図 8 にトラベルブランク値の実験結果を示す。トラベルブランク値の検出限界は<3ng 以下である。保冷剤無しの場合、C16、DBP、C20、DEHP、DINP が検出された。C16、C20、DBP の検出濃度は 5ng 程度で、極めて低濃度であった。保冷剤(有り)の条件では、D6、C16、DBP、DEHP、DINP が検出された。D6、C16、DBP は検出濃度が極めて少なかった。しかし、DEHP の結果から見ると、保冷剤(無し)と(有り)の条件で、それぞれ 34、14[ng] が検出された。また、DINP も保冷剤(無し)の条件で 13[ng]が検出された。

#### 3)回収率実験結果

表 8 に回収率の実験結果を示す。今回使用した試験片から DEP、DBP、C20、DOA、DEHP が検出された。マイクロチャンバー測定法に従って測定を行った場合、建材からの放散量は DEP(14[ng])、DBP(150[ng])、C20(30[ng])、DOA(50[ng])、DEHP(2100[ng])であった。しかし、保冷剤有りの条件(4 時間後)及び冷蔵庫保管(24 時間後)の結果から見ると、試験材から放散されていない化学物質が検出されている。D6、DIDP は高濃度であり、TPP、DNOP は低濃度のコンタミが確認された。コンタミの原因としては保冷靴や保冷剤袋が PVC 材質であるため、コンタミが生じたと考えられる。

#### D. 考察

現場測定装置を用いて、24 時間バックグラウンド濃度を測定した。DBP のコンタミが確認された。現場換気ユニットに使用されている風量計の O リングが原因であることが考えられる。風量計の製作会社に SVOC が含有されていない O リングを求めたが、今年度の 6 月以後から対応出来る製品が出荷されることであった。

トラベルブランク値を測定した結果、分析対象物質の何種類がコンタミされた。コンタミは極めて少ない濃度の物質もあるが、DEHP のコンタミは高かった。また、回収率の測定でも、試験片からの放散物質以外の汚染物質が検出されたため、可塑剤などが含有されていない材料を用いて専用容器を製作する必要があると考えられた。

回収率測定結果から見ると、DEHP の回収率は高く示された。マイクロチャンバ

一の測定結果に比べて-2%(4 時間後)、-10%(24 時間後)であった。また、DBP は-20%(4 時間後)、-41%(24 時間後)であった。以上の結果から、現場での放散試験終了後、なるべく短時間で加熱脱着を行うことが望ましいと考えられた。また、マイクロチャンバーを移動させる時や保管する時、出入り口を専用の栓に使用することとマイクロチャンバーの蓋の隙間を防ぐ対策が必要である。

#### E. 結論

本研究ではマイクロチャンバー法を用いた現場測定方法の開発を行うため、基礎実験及び現場測定方法の回収率実験を行った。

バックグラウンド実験結果から、DBP のコンタミが高く、現場測定には不十分な値であったため、さらなる改良が求められる。また、トラベルブランク値として低い測定結果となったが、保冷剤(無し)に比べ保冷剤(有り)の方が低コンタミであるため、移動中はチャンバーを冷やした方が良いと考えられる。

回収率実験では、C20、DBP、DEHP の回収率が高かったものの、保管時間による回収率の差が見られた。また、保管時に使用した市販の保冷剤と保冷バッグからのコンタミが生じたため、専用保管バッグが必要である。

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

無し

##### 2. 学会発表

1)Yuri Matsunaga, Hyuntae Kim, Shin-

ichi Tanabe, Development of on-site measurement method to measure SVOC emission rate, 15<sup>th</sup> International conference of Asian Urban Environment, pp.545-548. 2018.10

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

無し

2. 実用新案登録

無し

3. その他

表一覧

表 1 放散捕集試験の測定条件

チャンバー容積	630ml
時間	24h
吸引流量	30ml/s×24h=42.3L
ベント流量	15ml/s
MC 供給流量	15ml/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 (5min)-(20°C/min) -220°C (40min)
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 3 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 4 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
GC オープン温度	50°C(2min)→10°C/min→320°C(5min)
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 5 バックグラウンド実験のサンプル一覧

	放散捕集試験	加熱脱着捕集試験
1 回目	F-1	B-1
2 回目	F-2	B-2
3 回目	F-3	B-3

表 6 トラベルブランク値実験のサンプル一覧

測定条件	サンプル名
保冷剤(無し)	T-NOR-1
	T-NOR-2
保冷剤(有り)	T-ICE-1
	T-ICE-2

表 7 回収率実験のサンプル一覧

測定条件	サンプル名
マイクロチャンバー法	MC-1
保冷剤保管(4 時間後)	R-ICE-1
	R-ICE-2
冷蔵庫保管(24 時間後)	R-REF-1
	R-REF-2

表 8 回収率実験結果 (単位:ng)

物質名	MC	保冷剤	冷蔵庫
D6	-	55	58
BHT	-	-	-
DEP	14	12	29
C16	-	6	
TBP	-	-	-
TCEP	-	-	-
DBA	-	-	-
DBP	150	120	88
C20	30	26	30
TPP	-	9	9
DOA	50	57	-
DEHP	2100	2050	1900
BBP	-	-	-
TBEP	-	-	-
DNOP	-	8	
DINP	-	-	-
DIDP	-	123	-

- :検出限界以下(<10ng)



図一覧

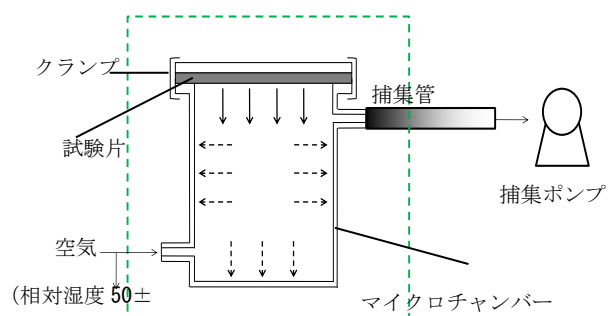


図 1 放散捕集試験工程図

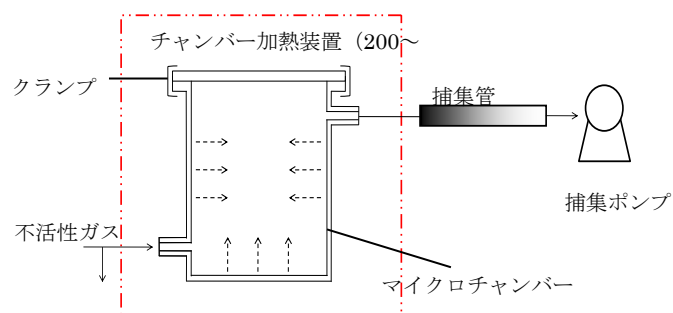


図 2 加熱脱着捕集試験工程

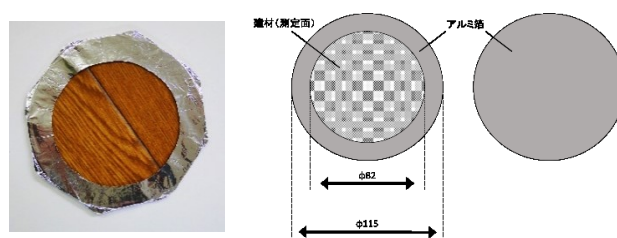


図 3 試験片の写真及び概要

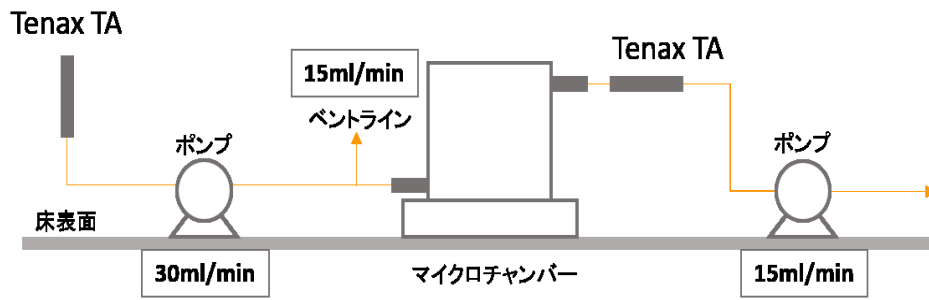


図 4 現場測定方法の装置構成図

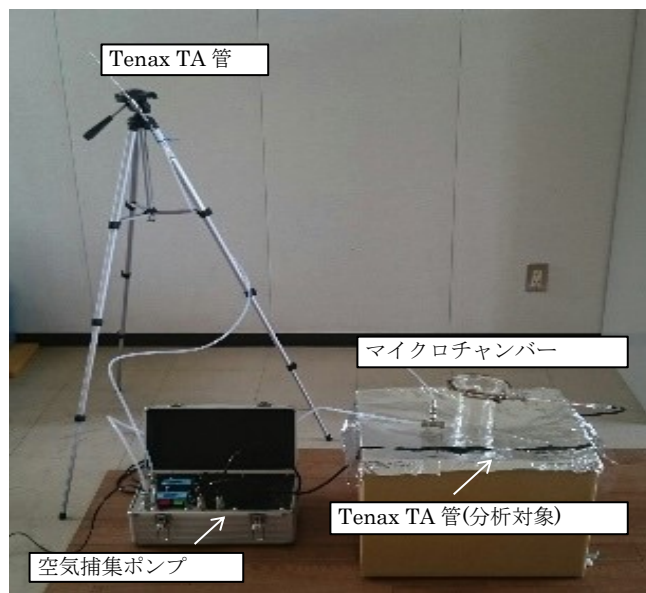


図 5 バックグラウンド実験の様子



図 6 トラベルブランク値実験の様子

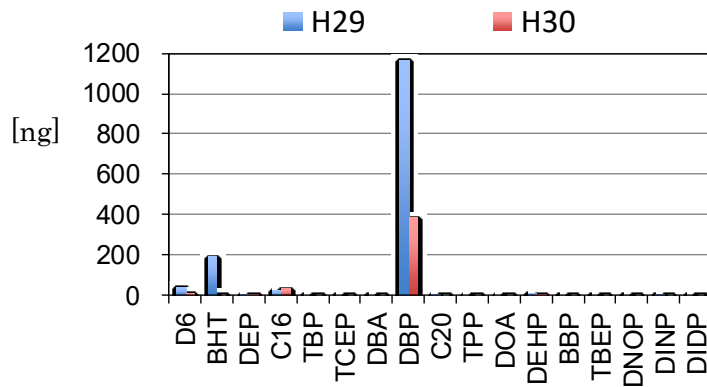


図7 バックグラウンド濃度の実験結果

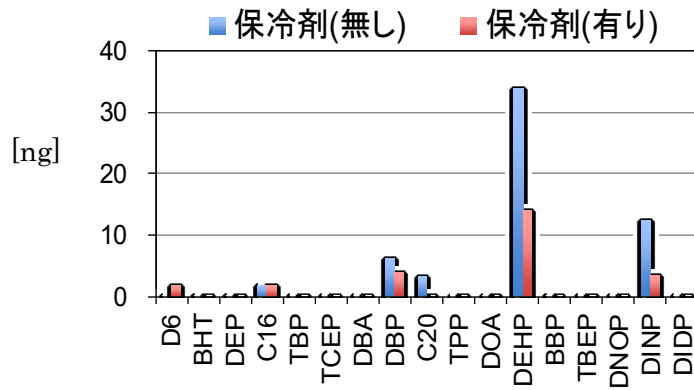


図8 トラベルブランク値の実験結果