

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）
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、基礎実験及び整合性実験を行った。その結果、バックグラウンド実験は昨年と比べ、コンタミが改善され、全ての測定対象物質が検出限界以下となった。トラベルブランク値の実験結果では、対象物質が発生しないステンレス製の箱を製作し、前処理済のマイクロチャンバーを運搬した。トラベルブランク値は非常に低く測定された。また、常温に保管することより冷却することで、更にトラベルブランク値が低くなることが分かった。整合性実験では、DEP、DBP、DEHP の回収率が高く測定された。しかし、保管時間による回収率の差が見られるため、測定後に長時間保管することより、可能であれば早めに加熱脱着を行うことが望ましい。

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一連の研究の 1 つとして、基礎実験及び整合性実験を行った。一昨年は Tenax TA 管の破過実験、現場測定機のバックグラウンド実験、JIS A 1904 試験法と現場測定方法の整合性実験を行った。その結果、

破過実験や整合性実験は高く評価された。一方、バックグラウンド実験で DBP(フタル酸 ジ-n-ブチル)のコンタミが確認され、現場測定装置の改良が必要であった。そのため、今年度は、改良後の現場測定機に対するバックグラウンド再実験及び基礎実験として、トラベルブランク値の確認、現場測定法とマイクロチャンバー法とで整合性実験を行った。

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(アジピン酸ジオクチル)、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-オクチル)、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の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、現場測定機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、更なる空気清浄を図るため、活性炭入りのフィルターを新たに接続し、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、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。測定は2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搬することを想定し、トラベルブランク値を確認した。昨年行った同様の実験では、市販の保冷バッグ

と保冷剤を用いたことで、そこからのコンタミが確認された。そこで、今年度の実験ではコンタミが出ないようにステンレス製の専用ボックスを作成し、その中にチャンバーを保管した。チャンバーの移動条件を考慮し、常温保管、冷蔵保管の2条件で行った。図6に実験の様子を、表6にトラブルブランク値実験のサンプル一覧を示す。

③整合性実験

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、整合性測定を行った。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。実験条件①は放散実験後にステンレス製の専用ボックスに入れ、室内に4時間放置した後、加熱脱着を行った。実験条件②は、放散実験後にステンレス製の専用ボックスに入れ、5℃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。測定回数はそれぞれ2回ずつとした。表7に回収率実験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の結果を示す。昨年行った同様の実験では分析対象の物質の内、DBPのバックグラウンド濃度が387[ng]と高く検出された。しかし、今年度行った実験では、全ての測定対象

物質が検出限界以下である 10[ng]未満の数値であった。現場測定機に活性炭入りフィルターを接続したことでコンタミは検出限界以下になった。

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。昨年の実験では、常温保管の場合、C16、DBP、C20、DEHP、DINP が検出された。保冷剤保管の条件では、D6、C16、DBP、DEHP、DINP が検出された。今年度の実験では保管方法をステンレス製ボックスに変更したことで、常温保管では DEHP が 11[ng]検出されたがそれ以外の物質は検出されず、冷蔵庫保管でも全ての測定対象物質が検出限界以下であった。

3) 整合性実験結果

表 8 に回収率の実験結果を示す。表 8 に整合性実験の結果を示す。これはマイクロチャンバー法の測定結果を 100%としたときの常温保管(4時間)と冷蔵庫保管(24時間)の回収率を表したものである。表を見ると、DEP、DBA、DBP、DEHP、TEXANOL、TXIB が常温保管でそれぞれ(91%、84%、102%、82%、126%、114%)、冷蔵庫保管では(109%、100%、94%、132%、100%、91%)であった。特に、DEP、DBA、DBP、C20、DEHP、TEXANOL、TXIB は高い整合性が得られた。しかし、保管方法と時間による回収率の差が見られたため、現場測定後は短時間の常温保管の方が、より正確な結果が得られると考えられる。

D. 考察

今年度のバックグラウンド実験結果で

は、全ての測定対象物質が検出限界以下であった。しかし、現場測定機に活性炭入りフィルターを接続したことでコンタミがなくなったが、フタル酸エステル類が含有されていない O リングが対応可能であれば、改良をしたい。

エイジング済のマイクロチャンバーを運搬するため、ステンレス製ボックス製作した。測定移動時間と測定後の保管状況、保管時間を想定し、トラベルブランク値を測定した。その結果、長時間保管するより、測定後短時間で加熱脱着することが、より精度高く測定出来ることが分かった。マイクロチャンバー法と現場測定方法との整合性の測定結果として、DEP、DBA、DBP、DEHP、TEXANOL、TXIB の回収率がよく測定された。

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整合性実験を行った。

1) バックグラウンド実験は昨年に比べ、コンタミが改善され、全ての測定対象物質が検出限界以下となった。

2) トラベルブランク値の実験結果では、ブランク値として低い測定結果となったが、常温に比べ冷却することで、トラベルブランク値が低くなると考えられる。

3) 整合性実験では、DEP、DBA、DBP、C20、DEHP、TEXANOL、TXIB は高い整合性が得られた。保管時間による整合性の差と冷蔵庫保管時には対象物質のコンタミもあったため、現場測定後、保管時間を短縮することで、より正確な結果が得

られると考えられる。

F. 研究発表

1. 論文発表

無し

2. 学会発表

1) Hyuntae Kim, Shin-ichi Tanabe, Makoto

Koganei, A study on development of on-

site measurement method to measure

SVOC emission rate, Healthy Buildings

2019 Asia, Changsha, China. Article

ID:1388912、2019.10

2) 石田将大、金 炫兌、田辺新一、小金

井真、一般住宅における仕上げ材からの

準揮発性有機化合物(SVOC)の放散速度測

定 ―現場測定法の開発―、日本建築学

会中国支部研究発表会、2020.3(予定)

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

	分析対象	空気清浄用
1回目	BG-①	BG-Air-①
2回目	BG-②	BG-Air-②

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
常温	TB-NOR
冷蔵庫	TB-ICE

表7 整合性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
	MC-②
常温保管(4時間後)	4h-①
	4h-②
冷蔵庫保管(24時間後)	24h-①
	24h-②

表8 整合性実験結果 (単位:ng)

物質名	MC	常温	冷蔵庫
D6	-	12(コンタミ)	12(コンタミ)
BHT	13	-	25 (192%)
DEP	11	10 (91%)	12 (109%)
C16	31	35 (113%)	45 (145%)
TBP	-	-	-
TCEP	-	-	-
DBA	19	16 (84%)	19 (100%)
DBP	53	54 (102%)	50 (94%)
C20	31	37 (119%)	29 (94%)
TPP	-	-	39 (コンタミ)
DOA	63	38 (60%)	46 (73%)
DEHP	1400	1150 (82%)	1850 (132%)
2EHA	-	-	-
TEXANOL	350	440 (126%)	350 (100%)
TXIB	76	87 (114%)	69 (91%)
DNOP	-	-	-
DINP	50	-	58 (116%)
DIDP	-	-	-

- :検出限界以下(<10ng) % : MC に対する常温、冷蔵庫保管の回収率

図一覧

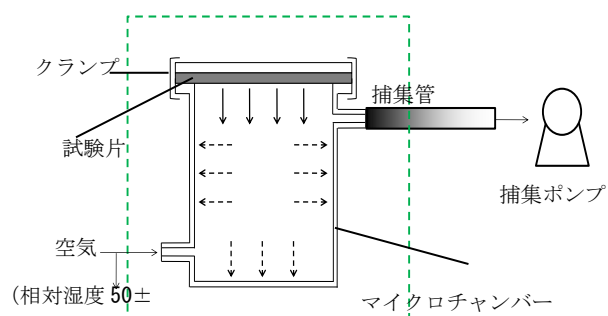


図 1 放散捕集試験工程図

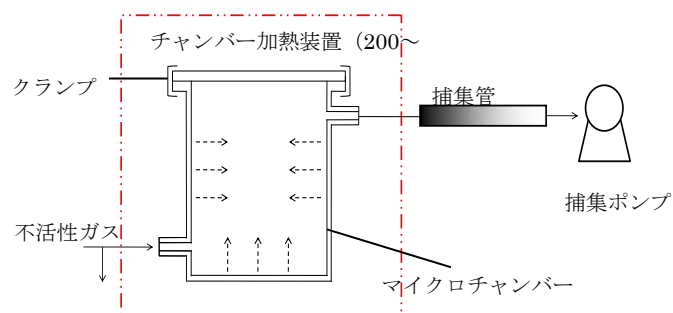


図 2 加熱脱着捕集試験工程

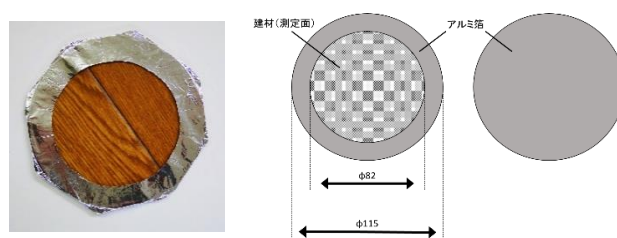


図 3 試験片の写真及び概要

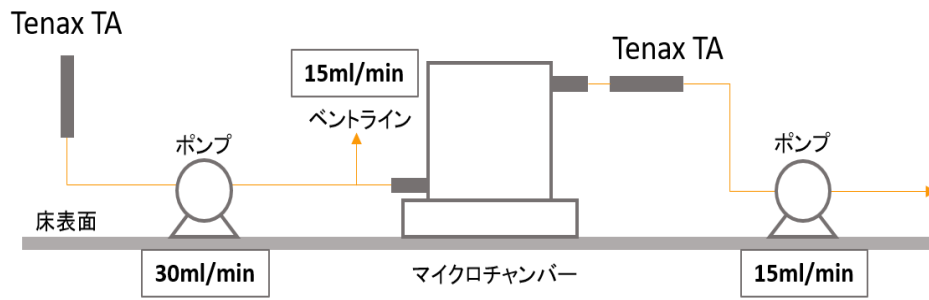


図 4 現場測定方法の装置構成図

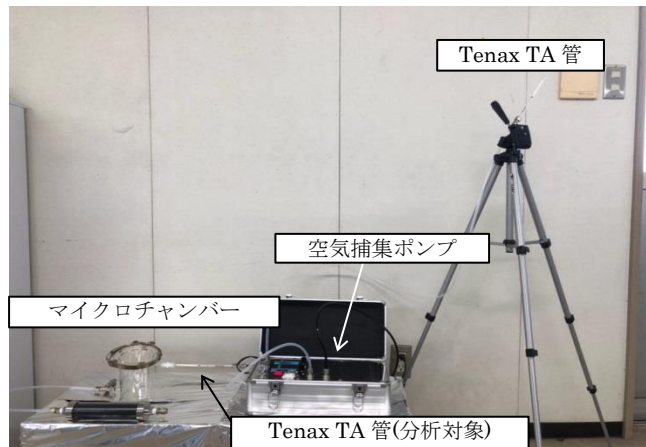


図 5 バックグラウンド実験の

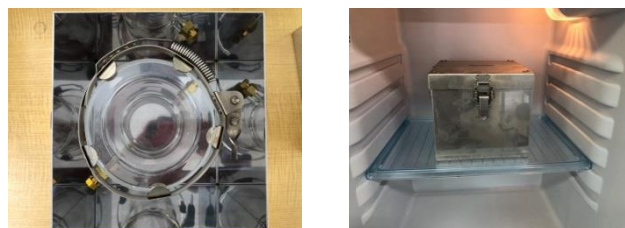


図 6 トラベルブランク値実験の様子
(左:常温運搬 右:保冷運搬)

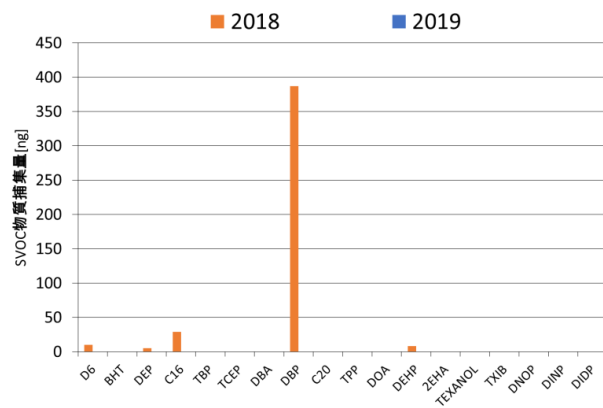


図 7 バックグラウンド濃度の測定結果

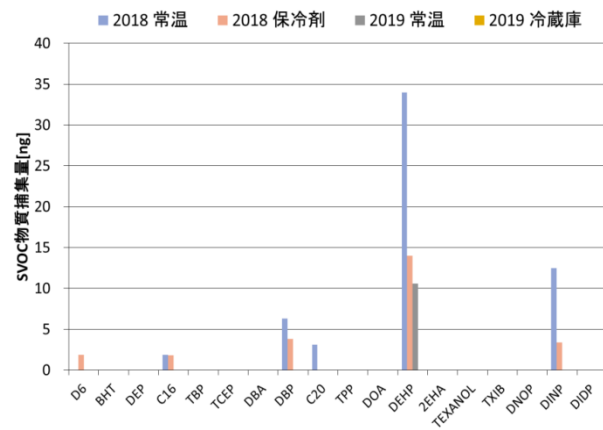


図 8 トラベルブランク値の測定結果