

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）
令和3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評価

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、実空間における仕上げ材からの SVOC 放散速度測定法はまだ定められていない。そのため、現場における仕上げ材からの SVOC 放散速度試験法を開発し、床材及び壁材からの SVOC 放散速度の測定を行った。今年度は、マイクロチャンバーを壁面に固定する装置を開発し、壁材からの SVOC 放散速度の測定も可能になった。また、オンサイト試験装置は可塑剤として多く使用されている DEHP、DBP のみではなく、代替物質として使用が増加している TEXANOL、TXIB、DNOP、DIDP、DINP などの SVOC 物質も測定可能であることが確認され、精度高いオンサイト試験法が開発されたと評価できる。今後は、オンサイト試験法を用いて室内の仕上げ材だけでなく、家具や、家電製品の表面から発生する SVOC 放散量も測定し、試験法の使用範囲を拡張したい。

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。

マイクロチャンバー法 (JIS A 1904) は建材からのSVOC放散速度の測定が可能であるが、実空間における仕上げ材からの放散速度測定が困難である。そのため、

マイクロチャンバーを用いてオンサイト試験法を開発している。2018～2019年度の研究では、バックグラウンド実験などの基礎実験や、マイクロチャンバー法とオンサイト試験法との整合性実験を行い、2020年度には開発されたオンサイト試験法を用いて実空間における床材からのSVOC放散速度実験を行った。一方で、床面からのSVOC放散速度の測定は出来るものの、壁面からのSVOC放散速度測定は混乱であった。そこで、今年度は壁面からのSVOC放散速度を測定するため、壁面にマイクロチャンバーを固定する装置を開発し、実空間における床材・壁材からのSVOC放散速度を測定した。

B. 研究方法

1) マイクロチャンバー法(JIS A 1904)

図1にマイクロチャンバーのイメージ図を、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。その後、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、蓋と試験片が直接に接触しないようにした。図2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。

2) オンサイト試験法

図3にオンサイト試験法の装置構成図を示す。測定条件はマイクロチャンバー測定方法と同様であるが、室内の温度と相対湿度は測定場所によって異なる。現場測定機には2つのポンプが設置されており、1つは30(mL/min)の空気を供給、もう1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マイクロチャンバーと仕上げ材の隙間からコンタミが生じない様になっている。図4にオンサイト試験法の測定手順(床面)を示す。測定開始前に、マイクロチャンバー内に付着しているSVOC物質脱着するため、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、ステンレス材で制作した運搬専用箱にマイクロチャンバーを入れ、測定現場まで運搬した。測定場所に到着後には測定場所を選択し、汚染されている床面をエタノールで拭き取った後、測定表面を乾燥させる。その後、直径82mmの正円形を切り取ったアルミホイルを敷き、その上にマイクロチャンバーを設置した。マイクロチャンバーを設置してから24時間床面からの放散実験を行う。その後、マイクロチャンバーを床面から取り外し、ステンレス製ボックスに入れて実験室に持ち帰る。放散実験が終了したマイクロチャンバーは加熱脱着装置にて加熱脱着試験を行い、チャンバー内表面に付着しているSVOC物質を回収する。図5にオンサイト試験法による測定の様子(床面)を示す。

3)壁面へのマイクロチャンバー固定装置

壁材からの SVOC 放散速度測定にあたり、マイクロチャンバーを壁面に固定するための装置を新たに開発した。図 6 にマイクロチャンバー固定装置のイメージ図を示す。12kg 程度のステンレス板のベースに、長さ 30cm のアルミ丸棒をナットで取り付け、アルミ丸棒とマイクロチャンバーの間にばねを用いてマイクロチャンバーを壁面に固定する。マイクロチャンバーを固定する高さは 5cm~30cm の間で自由に変えられる。マイクロチャンバーを壁面に固定する際には 2kg 以上の荷重をかけ、マイクロチャンバー内に室内空気が流れないように密閉する必要がある。基礎実験によると、マイクロチャンバーを固定するために使用したばねを 106mm から 95mm まで 11mm 以上縮めることで、2kg 以上の荷重がかけられることが確認できた。図 7 に壁面におけるオンサイト試験法の装置構成図を示す。図 8 壁面におけるオンサイト試験法の測定手順、図 9 壁面におけるオンサイト試験法の測定様子を示す。マイクロチャンバーの前処理、現場までの運搬などは床材からの SVOC 放散速度と同様である。

4)分析対象物質及び分析条件

分析対象物質は、2E1H(2-エチル-1-ヘキサノール)、2EHA(2-エチルヘキシルアクリレート)、TEXANOL(テキサノール)、BHT(ジブチルヒドロキシトルエン)、DEP(フタル酸ジエチル)、TXIB(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート)、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)、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)、DEHT(ジオクチルテレフタレート)、D6(シロキサン 6 量体)、C16(パルチミン酸)、C20(アラキジン酸)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。

5)測定対象住宅

表 5 に測定対象住宅の概要を示す。オンサイト試験法により住宅の床面と壁面に使用されている建材からの SVOC 放散速度を測定した。2020 年度は 9 軒の住宅で床面 9 個の建材の測定を行い、2021 年度は 6 軒の住宅で床面 6 個、壁面 6 個、総計 12 個の建材の測定を行った。

C. 結果

1) 化学物質の検出頻度

表 6 に床材・壁材からの化学物質の検出頻度を示す。床材からの検出頻度が 50% 以上であった物質は 2E1H(66.7%)、DEP(80.0%)、TXIB(66.7%)、DBP(86.7%)、DEHP(60.0%)、D6(100%)であり、DBP、DEP、TXIB が DEHP より高い検出頻度を示した。また、TBP、TCEP、DBA、DEHT、DOA は検出しなかった。壁材からの検出頻度が 50% 以上であった物質は 2E1H(100%)、TEXANOL(83.3%)、DEP(83.3%)、TXIB(100%)、DBP(100%)、DEHP(100%)、DNOP(100%)であり、BHT、TBP、TCEP、DBA、TPP、DOA などは検出限界以下であった。

2) 床材からの SVOC 放散速度

図 10 に床材からの SVOC 放散速度のグラフを示す。2E1H の放散速度の範囲は $0.19 \sim 6.16(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、平均放散速度は $1.17(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DEP の検出頻度は 80.0% で、放散速度は $0.05 \sim 0.09(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の範囲で測定された。平均放散速度は $0.07(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。TXIB は 15 個の建材中 10 個の建材から検出され、検出頻度は 66.7% であり、放散速度は $0.05 \sim 0.58(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、平均放散速度は $0.23(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DBP の検出頻度は 86.7% で、15 個の建材中 13 個の建材から検出された。放散速度は $0.07 \sim 1.10(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で、平均放散速度は $0.39(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DEHP の放散速度は $0.59 \sim 11.05(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、平均放散速度は $3.50(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DEHP は他の物質より建材の面積当たり放散量が多く測定されている。D6 の検出頻度は 100% で、放散速度は $0.04 \sim 0.20(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均放散速度は $0.10(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

3) 壁材からの SVOC 放散速度

図 11 に壁材からの SVOC 放散速度を示す。2E1H は 6 個の建材全てから検出され、放散速度は $0.37 \sim 2.45(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、平均放散速度は $1.28(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。TEXANOL の検出頻度は 83.3% であり、放散速度は $0.09 \sim 0.95(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で、平均放散速度は $1.28(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DEP は 6 個の建材中 5 個の建材から検出され、放散速度の範囲は $0.06 \sim 0.26(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で、平均放散速度は $0.13(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。TXIB の放散速度の範囲は $0.12 \sim 0.32(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均放散速度は $0.20(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DBP の検出頻度は 100% であり、放散速度は 0.25

$\sim 1.14(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。平均放散速度は $0.52(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。DEHP の放散速度は $0.04 \sim 5.76(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ で、平均放散速度は $1.39(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。建材の種類によって DEHP の放散速度が大きく異なることが分かった。DNOP の放散速度は $0.04 \sim 0.35(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、平均放散速度は $0.10(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

4) 気中 SVOC 濃度

図 12 に気中 SVOC 濃度を示す。2E1H 気中濃度は $0.13 \sim 2.78(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、平均気中濃度は $1.46(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。DEP の気中濃度は $0.14 \sim 0.19(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。TXIB の検出頻度は 53.3% で、気中濃度の範囲は $0.16 \sim 1.88(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であり、平均気中濃度は $0.45(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。DBP の検出頻度は 60.0% で、気中濃度は $0.12 \sim 1.30(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。DBP の平均気中濃度は $0.48(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。DEHP の検出頻度が 33.3% で、検出頻度が低く示された。気中濃度は $0.14 \sim 12.73(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、平均気中濃度は $3.06(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。D6 の検出頻度は 77.8% で、気中濃度が $0.14 \sim 0.52(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であり、平均気中濃度は $0.33(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。その他の化学物質については、C16 の気中濃度が $0.14(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、DNOP の気中濃度範囲が $0.14 \sim 0.88(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。TEXANOL 気中濃度が $0.51 \sim 1.41(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ で、住宅によって濃度差が見られた。BHT 気中濃度は $0.16 \sim 0.21(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ と測定された。また、DOA 気中濃度は $0.20 \sim 0.53(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、TPP 気中濃度は $0.15(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、DINP 気中濃度は $0.53(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ と測定された。

D. 考察

床材からの SVOC 放散速度に関しては、

塩化ビニルシートだけでなく、フローリング材からも SVOC 物質の検出が確認された。また、80%以上の高い頻度で検出された DEP や D6 に比べて、2E1H や DEHP は約 60%の検出頻度であった。この理由としては、床材の種類が異なるためであると考えられる。国内の住宅で幅広く使用されている床材は PVC 系建材、フローリング、畳などがあげられる。2020~2021 年度に測定した 15 軒の住宅で、PVC 系が 7 軒であり、フローリングが 8 軒であるため、フタル酸エステル類の検出頻度が低く示されたと考えられる。また、PCV 系の建材にはフタル酸エステル類の可塑剤が含有されており、代表的な可塑剤が DEHP、DBP であることが確認された。また、最近では DEHP、DBP の代替物質として、TEXANOL、TXIB、DNOP、DIDP、DINP などが使用されていることが報告されている。今回の測定でも代替物質として利用されている新たな可塑剤が建材から放散されることを確認した。

壁材からについても、PVC クロスの壁紙だけでなく、紙クロスの壁紙やタイルを使用した壁材からも SVOC 物質が検出された。この原因は、仕上げ材表面に処理されたコーティング剤に SVOC 物質が含まれていた可能性があると考えられる。また、2E1H、TXIB、DBP、DEHP、DNOP の検出頻度は 100%であり、TEXANOL と DEP の検出頻度は 83.3%であった。

E. 結論

現場における仕上げ材からの SVOC 放散速度試験法を開発し、床材及び壁材からの SVOC 放散速度の測定を行った。今

年度は、マイクロチャンバーを壁面に固定する装置を開発し、壁材からの SVOC 放散速度の測定も可能になった。また、オンサイト試験装置は可塑剤として多く使用されている DEHP、DBP のみではなく、代替物質として使用が増加している TEXANOL、TXIB、DNOP、DIDP、DINP などの SVOC 物質も測定可能であることが確認された。この結果は、沸点の低い TEXANOL (254°C) から沸点の高い DEHP (385°C)まで測定が可能であり、精度高いオンサイト試験法が開発されたと評価できる。

今後は、現場測定方法を用いて家具や、家電製品の表面から発生する SVOC 放散量も測定し、試験法の使用範囲を拡張したい。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) Hyuntae Kim, Taewoo Kim, Shin-ichi Tanabe, The contamination of DEHP on the surfaces of PVC sheet and risk of infants, *Journal of Asian Architecture and Building Engineering(JAABE)*, 2022. 2. DOI: 10.1080/13467581.2022.2032083

2. 学会発表

1) Yoshihito Masuzaki, Hyuntae Kim, Makoto Koganei, Shin-ichi Tanabe, A Study on Emission Behavior of SVOC Material in Real Space Model, *Healthy Buildings 2021*, Honolulu HI, USA, 2022.1
2) 益崎慶人, 金炫兌, 小金井真, 田辺新一 仕上げ材からの SVOC 放散速度測定, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.85-88, 2021.9

- 3)田崎健悟、金炫兌、小金井真、田辺新一、
現場測定方法を用いた準揮発性有機化
合物(SVOC)の放散速度測定 ―一般住
宅における床材・壁材からの SVOC 放
散量の測定―、日本建築学会中国支部
研究発表会、Vol.45, pp. 391-394, 2022.3

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
サンプリング時間	24h
吸引流量	30mL/s×24h=43.2L
ベント流量	15mL/min
MC 供給流量	15mL/min
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 測定対象住宅の概要

年度	対象住宅	床材	壁材	天井材	延床面積
2020	A	フローリング	壁紙	石膏ボード	14.6 m ²
	B	塩化ビニルシート	塗料	石膏ボード	10.9 m ²
	C	フローリング	壁紙	壁紙	18.2 m ²
	D	フローリング	壁紙	壁紙	27.5 m ²
	E	フローリング	壁紙	壁紙	23.0 m ²
	F	塩化ビニルシート	壁紙	壁紙	27.5 m ²
	G	塩化ビニルシート	壁紙	壁紙	26.5 m ²
	H	塩化ビニルシート	吹付塗料	石膏ボード	66.9 m ²
	I	塩化ビニルシート	壁紙	壁紙	38.0 m ²
2021	A	フローリング	壁紙(PVCクロス)	壁紙(PVCクロス)	22.6 m ²
	B	フローリング	壁紙(紙クロス)	壁紙(紙クロス)	143.7 m ²
	C	塩化ビニルシート	タイル	石膏ボード	23.1 m ²
	D	塩化ビニルシート	壁紙(PVCクロス)	壁紙(PVCクロス)	29.1 m ²
	E	フローリング	壁紙(PVCクロス)	壁紙(PVCクロス)	24.3 m ²
	F	フローリング	壁紙(PVCクロス)	壁紙(紙クロス)	24.3 m ²

表 6 床材・壁材からの化学物質の検出頻度

物質名	床材(%)	壁材(%)
2E1H	66.7	100
2EHA	6.7	33.3
TEXANOL	20.0	83.3
BHT	20.0	—
DEP	80.0	83.3
TXIB	66.7	100
TBP	—	—
TCEP	—	—
DBA	—	—
DBP	86.7	100
TPP	6.7	—
DOA	—	—
DEHP	60.0	100
DNOP	6.7	100
DINP	6.7	33.3
DIDP	13.3	33.3
DEHT	—	16.7
D6	100	—
C16	22.2	—
C20	22.2	—

図一覧

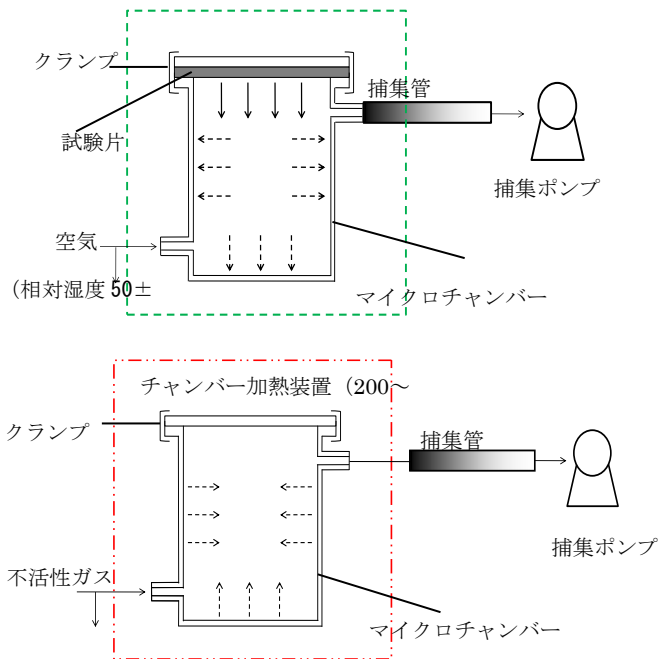


図 1 マイクロチャンバー法のイメージ図

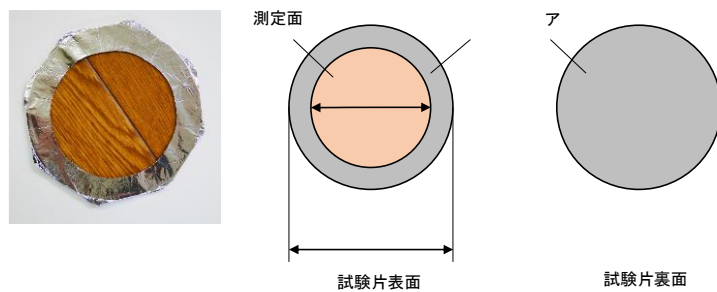


図 2 試験片の写真

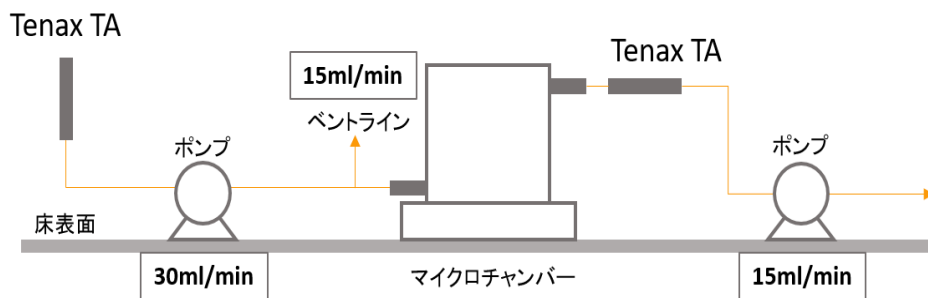
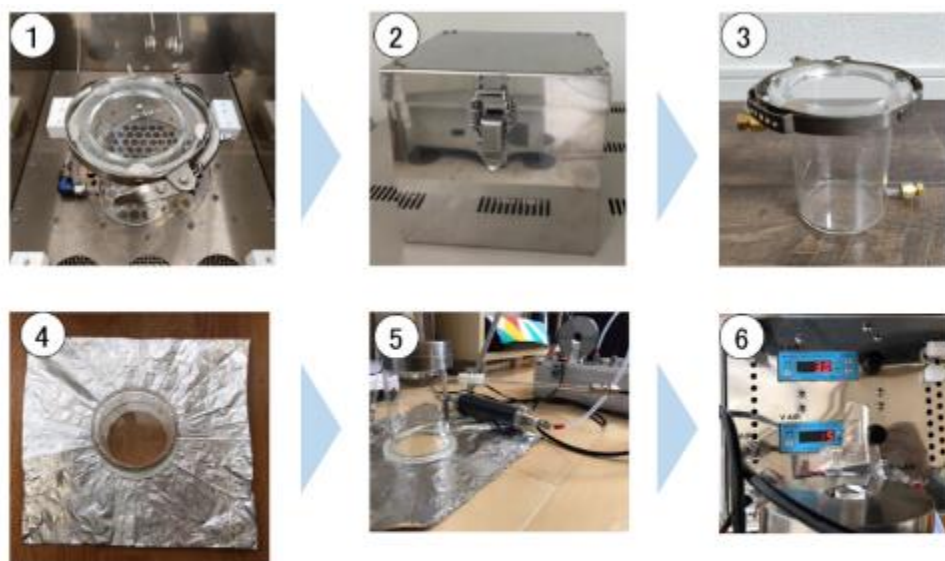
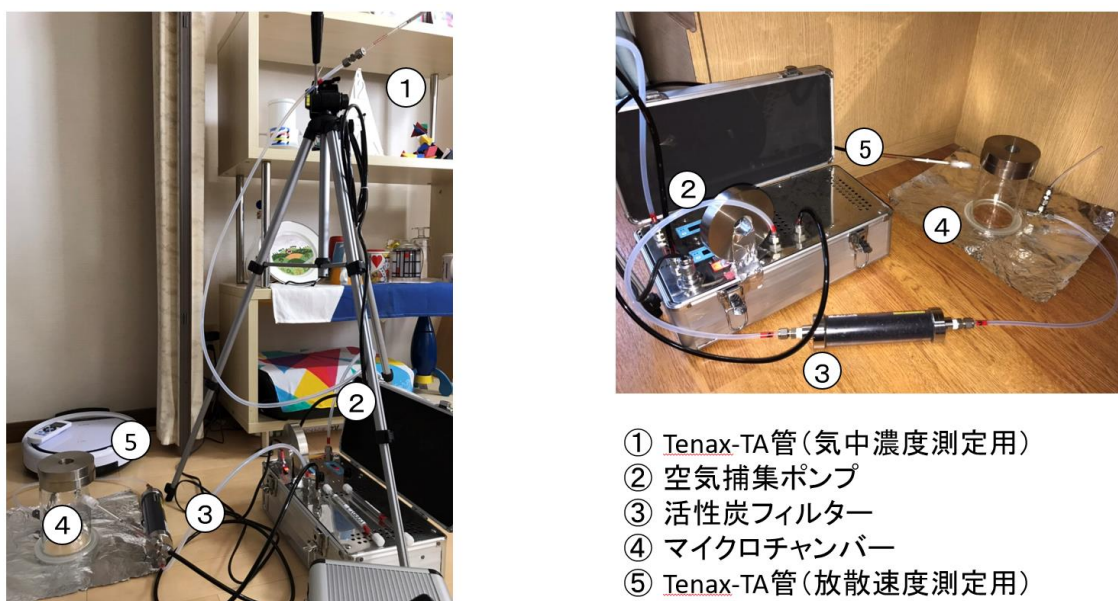


図 3 オンサイト試験法の装置構成図



- ① マイクロチャンパーに残存する化学物質を加熱処理で取り除く。
- ② 加熱処理終了後、マイクロチャンパーをステンレス製運搬ボックスに入れ、測定現場に運搬する。
- ③ マイクロチャンパーをステンレス製運搬ボックスから取り出し、測定準備を行う。
- ④ 測定を行う床面をエタノールで拭き取り、アルミホイルを敷いた上にマイクロチャンパーを設置する。
- ⑤ マイクロチャンパーに空気捕集ポンプ、Tenax TA捕集管、活性炭入りフィルターを接続する。
- ⑥ 空気捕集ポンプの電源を入れ、供給流量を30ml/min、吸引流量を15ml/minに調整し、24時間測定を行う。

図4 オンサイト試験法の測定手順



- ① Tenax-TA管(気中濃度測定用)
- ② 空気捕集ポンプ
- ③ 活性炭フィルター
- ④ マイクロチャンパー
- ⑤ Tenax-TA管(放散速度測定用)

図5 オンサイト試験法の測定様子

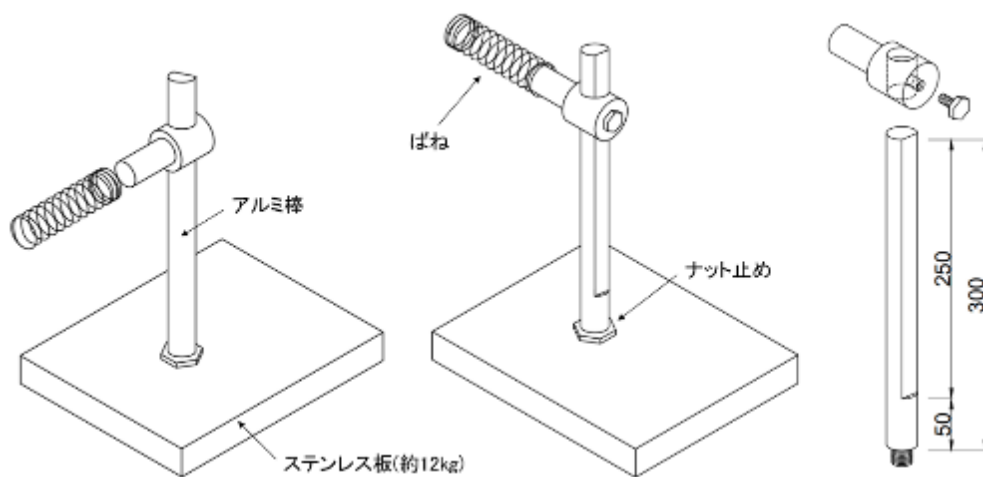


図6 マイクロチャンバー固定装置のイメージ図

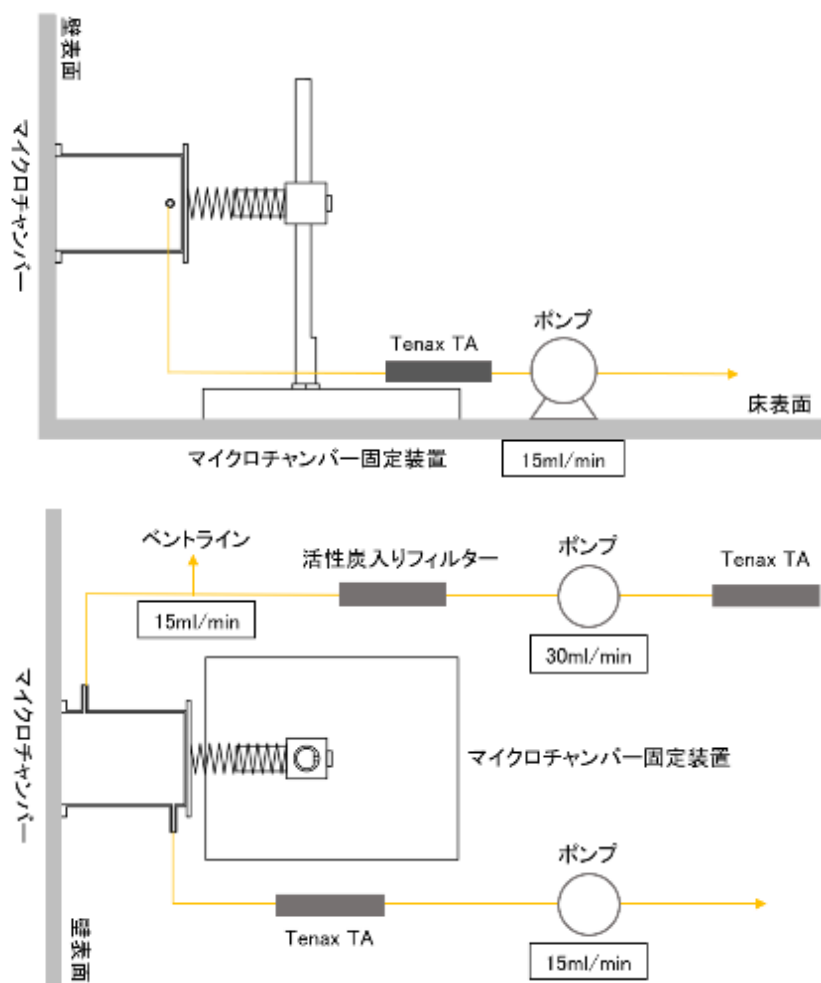
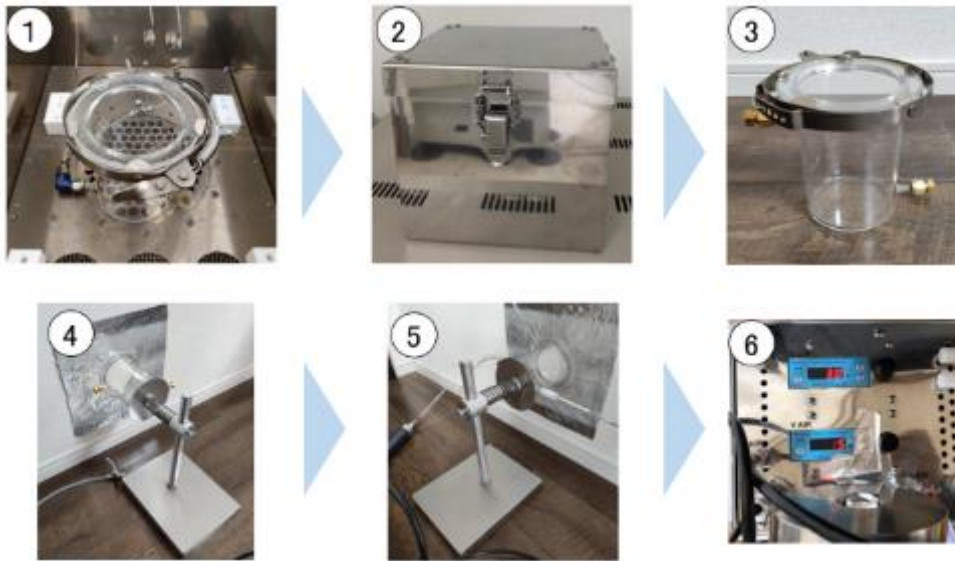


図7 壁面におけるオンサイト試験法の装置構成図



- ①マイクロチャンパーに残存する化学物質を加熱処理で取り除く。
- ②加熱処理終了後、マイクロチャンパーをステンレス製運搬ボックスに入れ、測定現場に運搬する。
- ③マイクロチャンパーをステンレス製運搬ボックスから取り出し、測定準備を行う。
- ④測定を行う壁面をエタノールで拭き取り、アルミホイルを貼り付けた上にマイクロチャンパーを設置する。
- ⑤マイクロチャンパーに空気捕集ポンプ、Tenax TA捕集管、活性炭入りフィルターを接続する。
- ⑥空気捕集ポンプの電源を入れ、供給流量を30ml/min、吸引流量を15ml/minに調整し、24時間測定を行う。

図 8 壁面におけるオンサイト試験法の測定手順



- ①Tenax TA捕集管(空気清浄・気中濃度測定用)
- ②空気捕集ポンプ
- ③活性炭入りフィルター
- ④マイクロチャンパー
- ⑤Tenax TA捕集管(放散速度測定用)

図 9 壁面におけるオンサイト試験法の測定様子

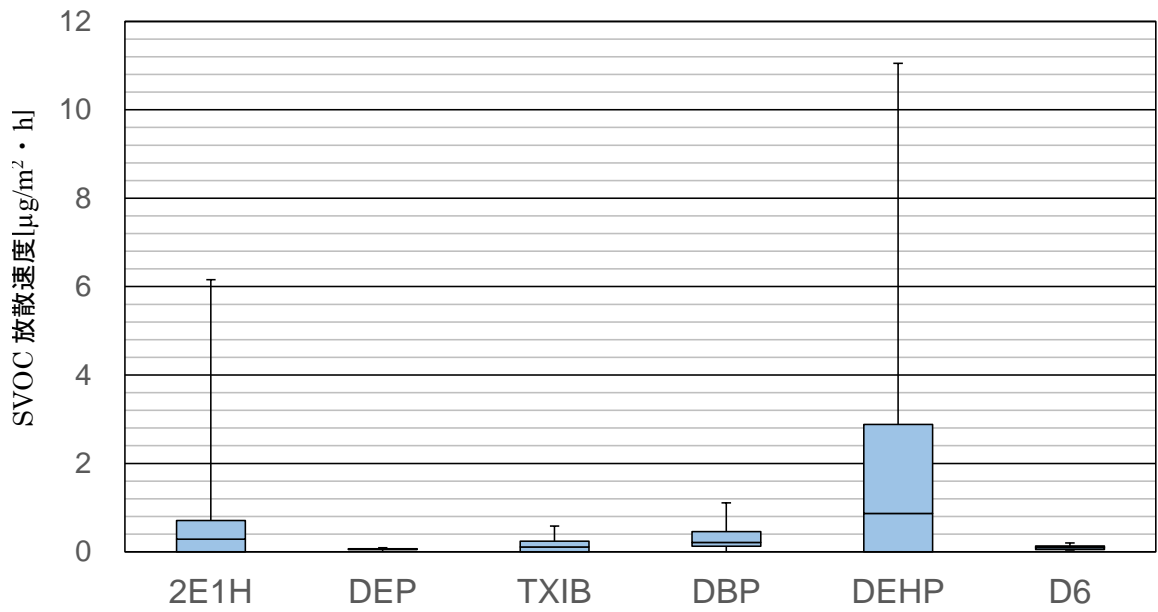


図 10 床材からの SVOC 放散速度

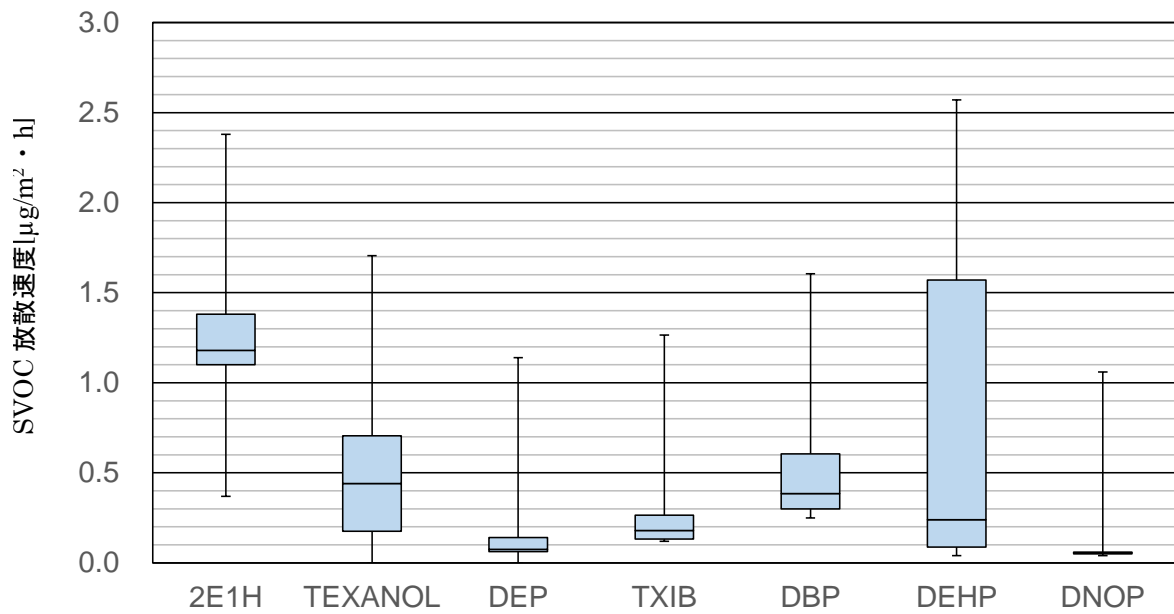


図 11 壁材からの SVOC 放散速度

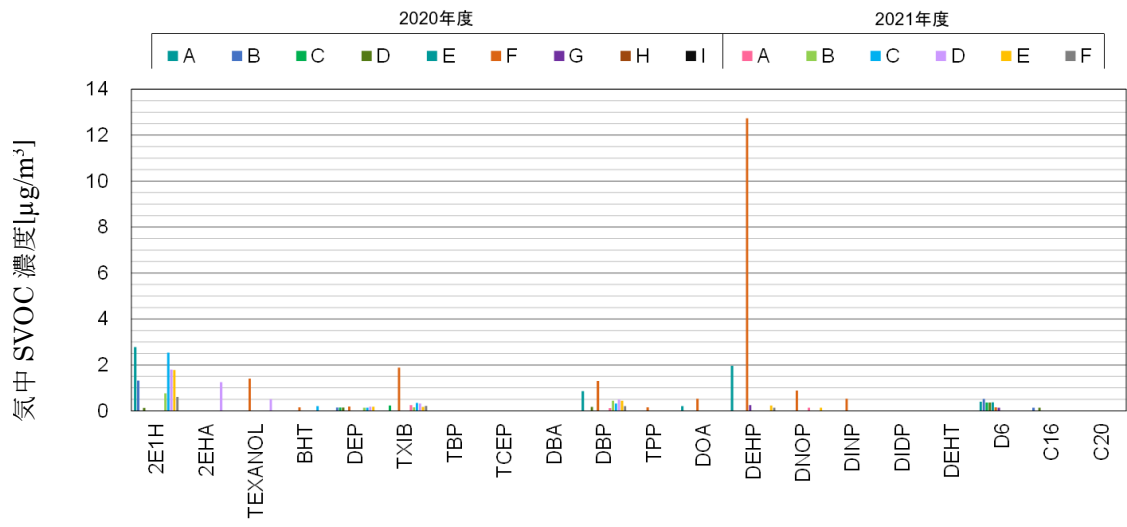


図 12 気中 SVOC 濃度