

10. 建材から放散する SVOC の移行と吸脱着

分担研究者 篠原 直秀 国立研究開発法人 主任研究員

研究要旨

本研究では、可塑剤・難燃剤成分として幅広く使われているSVOC（半揮発性有機化合物；Semi Volatile Organic Compounds）を対象に、実験室において塩ビシートからのダストへの移行量や空気中への放散量を調べた。重量当たりのダストへの移行量はダストの種類やサイズによって大きく異なっていた。吸着したDEHPの脱着量は28日後でも吸着量の1%程度であった。また、一般家庭の住宅室内を対象として、床面から放散されるSVOCの放散量について調べた。対象物質としては、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、2-エチル1-ヘキサノール、TXIB、テキサノールなどとした。DEP, DnBP, DiBP, DEHP, TBEP, TCEP, TCP, 2-エチル1-ヘキサノール、TXIB、テキサノールが多く住宅で検出されたが、物質間に明らかな相関はみられなかった。また、気中濃度との間にも相関はみられなかった。

10-1. 塩ビシートから気中への放散とハウスダストへの移行

A. 研究目的

プラスチック製品の可塑剤として広く使用されているフタル酸エステル類は、その蒸気圧の低さと吸着性の高さから、粒子や室内の壁面への吸着が非常に多いことが知られている。ハウスダストへ吸着した DEHP の経口曝露について評価することが必要と考えられる。本研究では、PFS を用いて塩ビシートからの DEHP の放散及び粒子への移行に関するパラメータを取得した。また、吸着した粒子からの脱着についても測定した。

B. 研究方法

PFS（パッシブフラックスサンプラー；図 10-1）を用いて、塩ビシートから気中への DEHP（フタル酸ジエチルヘキシル）の放散とハウスダストへの移行について試験した。ダストとしては、標準ダスト（JIS15 dust）、ポリエチレン粒子（CPMS-0.96 1-10, 45-53, 90-106 μ m）、ソーダライムガラス粒子（SLGMS-2.5 1-38, 45-53, 90-106 μ m）、コットンリント

（日本産、アメリカ産、ブラジル産、インド産）を用い、ダスト量は 3 mg/cm² で行った。吸着剤としては、EmPore Disk を用いた。期間は 1, 3, 7, 14 日間、PFS の拡散距離は 5.7 mm とした。それぞれのサンプルに対し、N = 3 で試験を行った。

C. 研究結果および考察

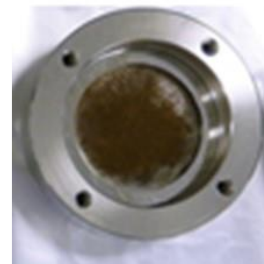
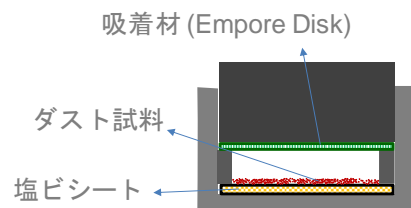


図 10-1. 試験に用いた PFS
(上図：模式図、下図：写真)

ダストへの移行量は、ダストによって大きな差があった(図 10-2)。ダストの種類では、JIS15 > CPMS-0.96 > SLGMS-2.5, コットンリントであり、サイズ別では 1-10 μm > 1-38 μm > 45-53 μm > 90-106 μm であり、単位面積当たりのダスト量別では 12 mg/cm^2 > 3.0 mg/cm^2 > 1.0 mg/cm^2 > 0.3 mg/cm^2 (単位面積当たりの移行量) であった。

一方、気中放散量は、JIS15 (12, 3.0 mg/cm^2) と CPMS-0.96 (1-10 μm , 12 mg/cm^2) で特に初期にほとんど放散が見られなかったことを除くと、ダスト間の差は小さかった(図 10-3)。

気中への放散量と比べて、ハウスダストへの移行量は非常に多く、ダスト移行量/気中放散量の比は、ダストによっては 10,000 になるものもあった(図 10-4)。また、ダスト移行量/気中放散量の比は、時間経過とともに減衰しており、時間経過とともにダストへの吸着が飽和に近付き、気中への放散が増えたことが示唆された。ただし、JIS15 や CPMS-0.96 では、一週間以内の比がその後の比より小さくなっていたが、これらは気中放散量が N.D. 以下の場合に N.D./2 の値を用いたために過小評価となったためと考えられる。

10-2. DEHP のダストへの移行と脱着

A. 研究方法

PFS を用いて、塩ビシートからハウスダストへ移行した DEHP の気中への脱着について試験した。ダストとしては、標準ダスト (JIS15 dust)、を用い、ダスト量は 3 mg/cm^2 で行った。吸着剤としては、EmPore Disk を用いた。吸着期間は 28 日間、PFS の拡散距離は 5.7 mm とした。その後、ダストを回収して塩ビシートのない PFS 中で放散量を 1, 3, 7, 14, 28 日間確認した。拡散距離は 1.85, 2.75, 3.8 mm とし、N = 2 で試験を行った。

B. 研究結果および考察

脱着時のバラツキは非常に多いが、ダストからの脱着に経時的な減衰は見られず、ダストに吸着した DEHP の再放散は少ない(図 10-6)。吸着量との差分は、移す際のダストのロスによるものと考えられる。また、現状では N = 2 で

の試験のため、ばらつきが大きい。ダストからの放散量測定結果から、28 日後でもダストに吸着している量の 1% 程度の気中放散量であった(図 10-7)。

C. まとめ

重量当たりのダストへの移行量はダストの種類やサイズによって大きく異なっていた。吸着した DEHP の脱着量は 28 日後でも吸着量の 1% 程度であった。

10-3 PFS を用いた建材から放散する SVOC の現場測定

A. 研究目的

フタル酸エステル類は、塩化ビニル樹脂の可塑剤などとして、建材や生活用品等に幅広く利用されている。リン酸エステル類は、樹脂や繊維の難燃剤として同様に広く利用されている。いずれの物質も VOCs に比べて蒸気圧が低いため、室内環境中では空気中でガス状として存在するよりは物体表面やダスト表面にも付着して存在することが多い。また、2-エチル-1-ヘキサノールは、フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) やアジピン酸ジエチルヘキシル (DEHA) などの加水分解物であり、室内で検出されたとの報告も多い。

建材からの放散量は、建材中の含有量と関連しており、室内における各種曝露経路からの曝露量の評価や対策につながる情報と考えられる。

本研究は、住宅室内の床面からのフタル酸エステル類、リン酸エステル類、2-エチル-1-ヘキサノール等の放散量の実測を行い、室内濃度や居住者の曝露評価や対策の検討につなげることを目的とした。

B. 研究方法

一般住宅を対象に、PFS により床面からの放散量を計測した。PFS の拡散距離 (床面から吸着剤までの距離) は、0.65 mm とし、拡散断面の直径は 40 mm、捕集剤としては ENVI-18 DSK SPE ディスクを用いた。

対象の住宅は、2019 年度 (5 月) は首都圏の 7 軒の住宅の居間と寝室、2020 年度 (1 月) は国内の 11 軒の住宅の居間と寝室において、計測

を行った。サンプリング時間は24時間とした。

内標入りのジクロロメタン3 mLで抽出後、GC-MS (Agilent, 5973-6890)で分析を行った。2019年度の調査の試料については、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、2-エチル-1-ヘキサノールなどについて分析した。2020年度の調査の試料については、フタル酸エステル類について分析した。

C. 研究結果および考察

C.1 放散量測定結果

① フタル酸エステル類

2019年度の7軒の住宅では、DnBP, DiBP, DEHPが全ての住宅のほとんどの部屋で検出され、放散量(平均±SD)は 1.0 ± 1.0 , 1.6 ± 0.79 , $7.0 \pm 7.3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ だった(表 10-6-1)。DINP, DINCHなどについては、バックグラウンドが高く、分析法の改善が必要なが示唆された(表 10-6-2)。2020年度の9軒の住宅では、DEP, DnBP, DiBP, DEHPが全ての住宅の全ての部屋で検出され、平均放散量は 2.5 ± 1.8 , 2.1 ± 2.0 , 2.1 ± 1.1 , $5.4 \pm 8.3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ だった(表 10-6-3)。

② リン酸エステル類

TBEP, TCEP, TCPPが全7部屋14室で検出され、平均放散量は 62 ± 18 , 4.8 ± 1.7 , $40 \pm 9.1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ だった(表 10-6-4)。

③ 2-エチル-1-ヘキサノール・テキサノール

2-エチル-1-ヘキサノールとテキサノールは全ての住宅の全ての部屋で検出され、平均放散量は 34 ± 10 , $23 \pm 12 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ だった。TXIBは1部屋を除きすべての部屋で検出し、平均放散量は $6.7 \pm 7.4 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ だった(表 10-6-5)。

C.2 物質間の相関

フタル酸エステル類の濃度に物質間の相関はみられなかった(図 10-8)。また、DEHPと加水分解生成物の2-エチル-1-ヘキサノールの間にも相関はみられなかった(図 10-9)。

C.3 室内濃度との相関

2019年度の調査で、代表研究者の「金勲」が測定した空気中のフタル酸エステル類の濃度と

比較したところ、濃度と放散量の間にも相関はみられなかった(図 10-10)。換気回数の違いや発生源面積の違いによると考えられる。

D. まとめ

実住宅計16軒32部屋において、床面からのSVOCの放散量の計測を行った。今後、SVOC放散量とハウスダスト中SVOC濃度の関係について解析を進める方針である。

E. 研究発表

無し

F. 知的財産権の出願・登録状況

無し

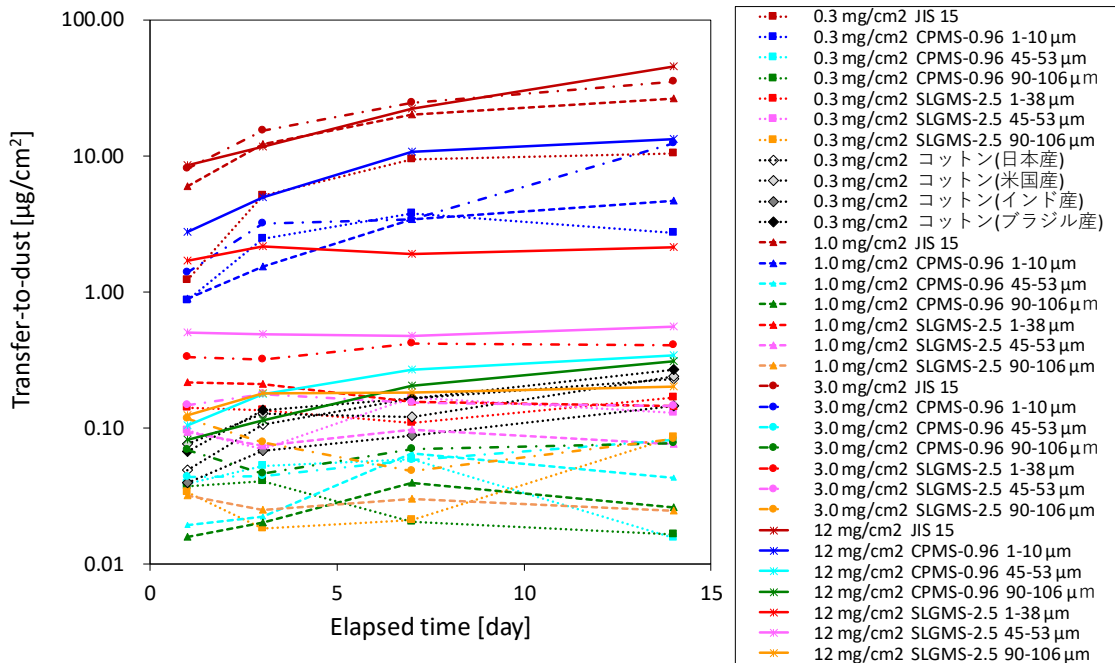


図 10-2. 単位面積当たりダストへの DEHP 移行量

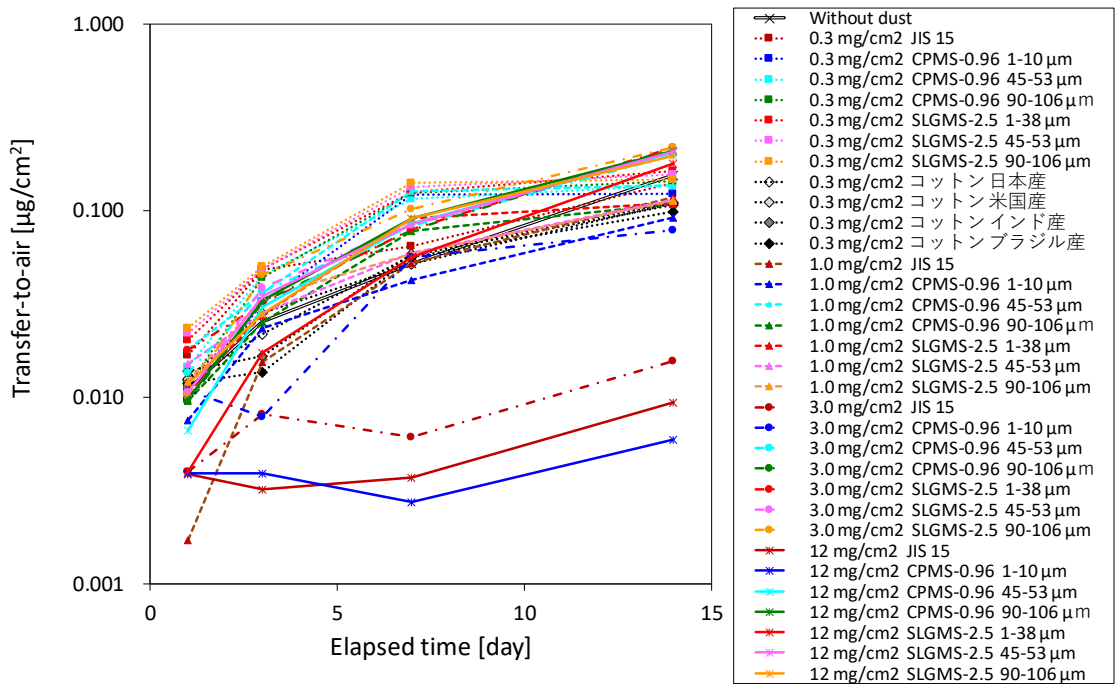


図 10-3. 単位面積当たり気中への DEHP 放散量

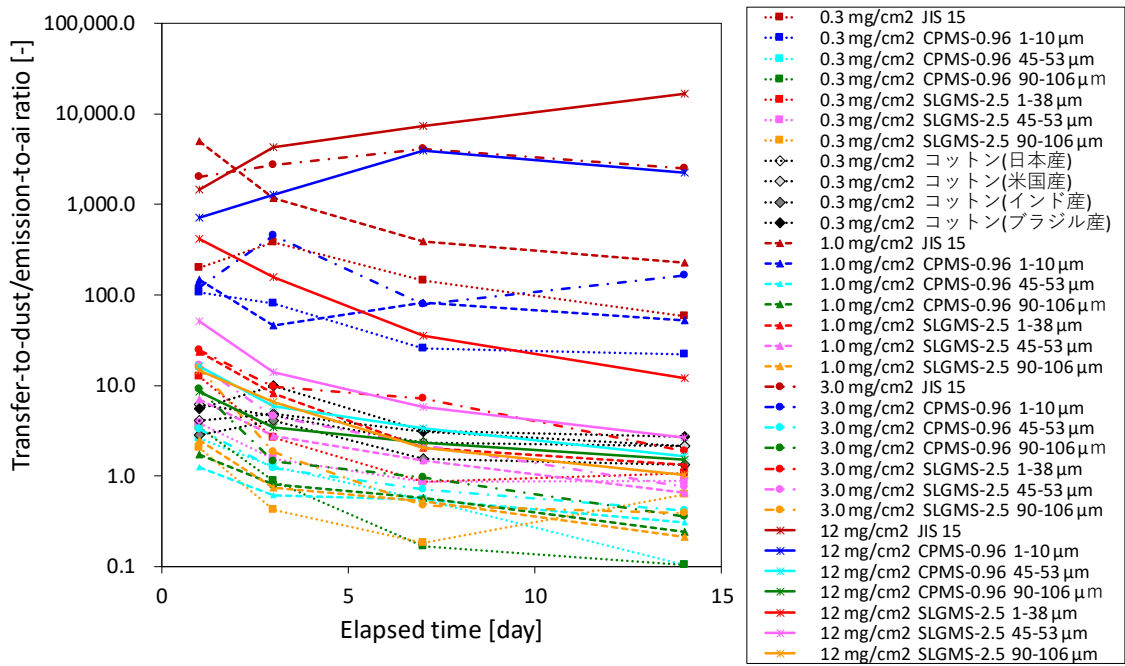


図 10-4. 単位面積当たり気中への DEHP 放散量

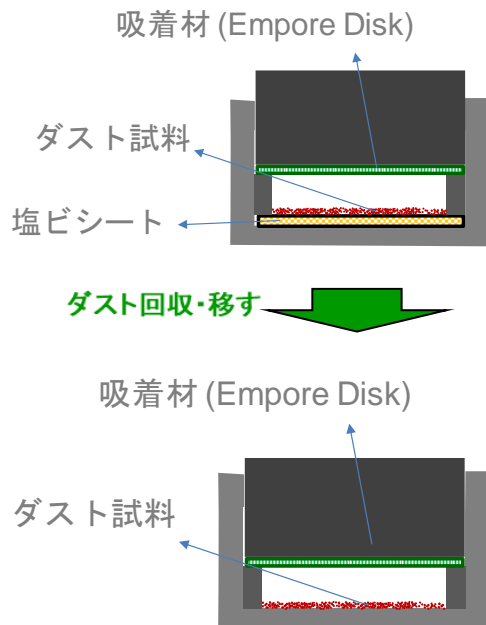


図 10-5. 脱着試験の概要

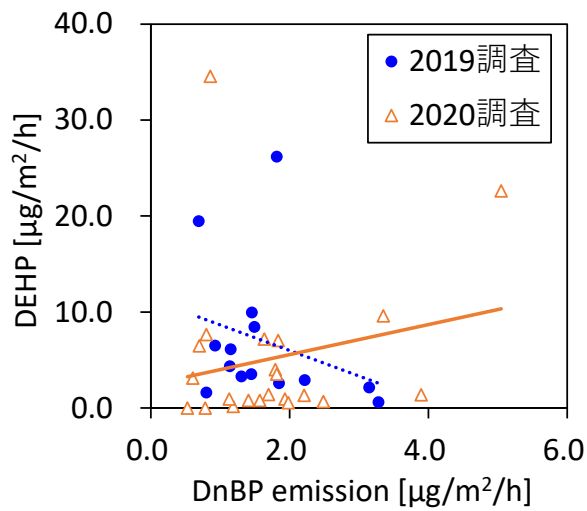
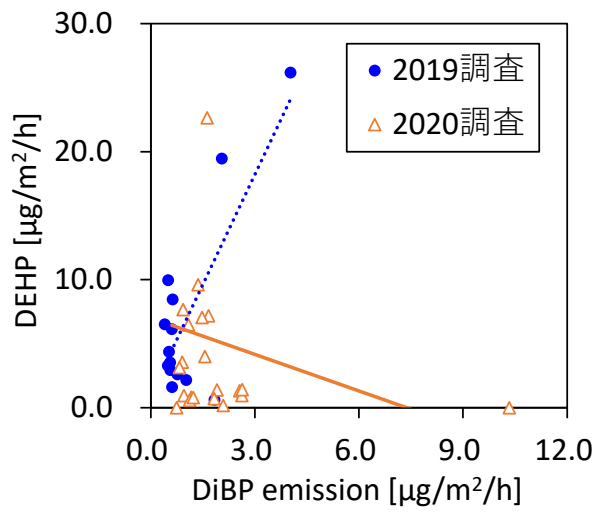
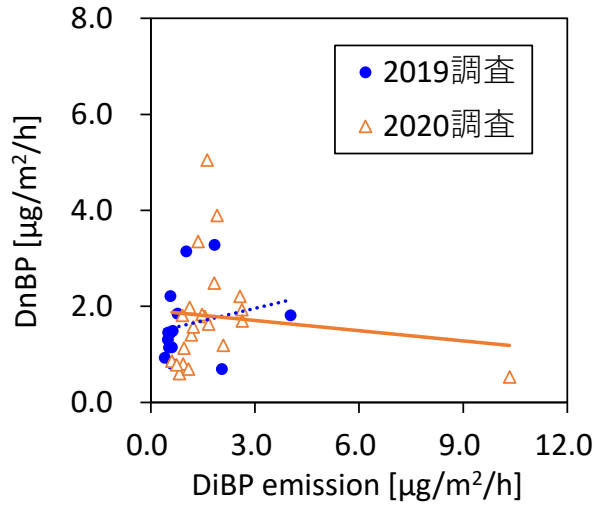


図 10-6 フタル酸エステル類の物質間の相関.

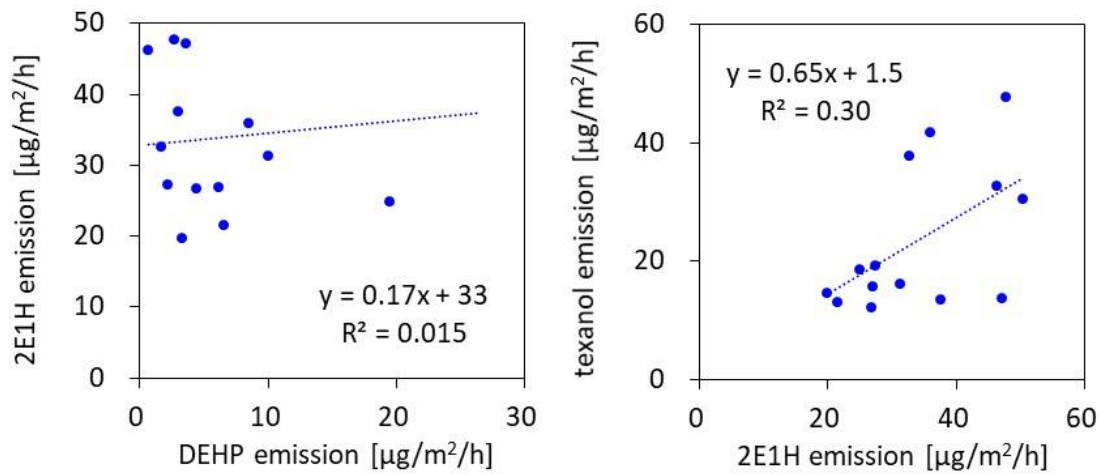


図 10-7 DEHP と 2E1H、2E1H とテキサノールの相関。

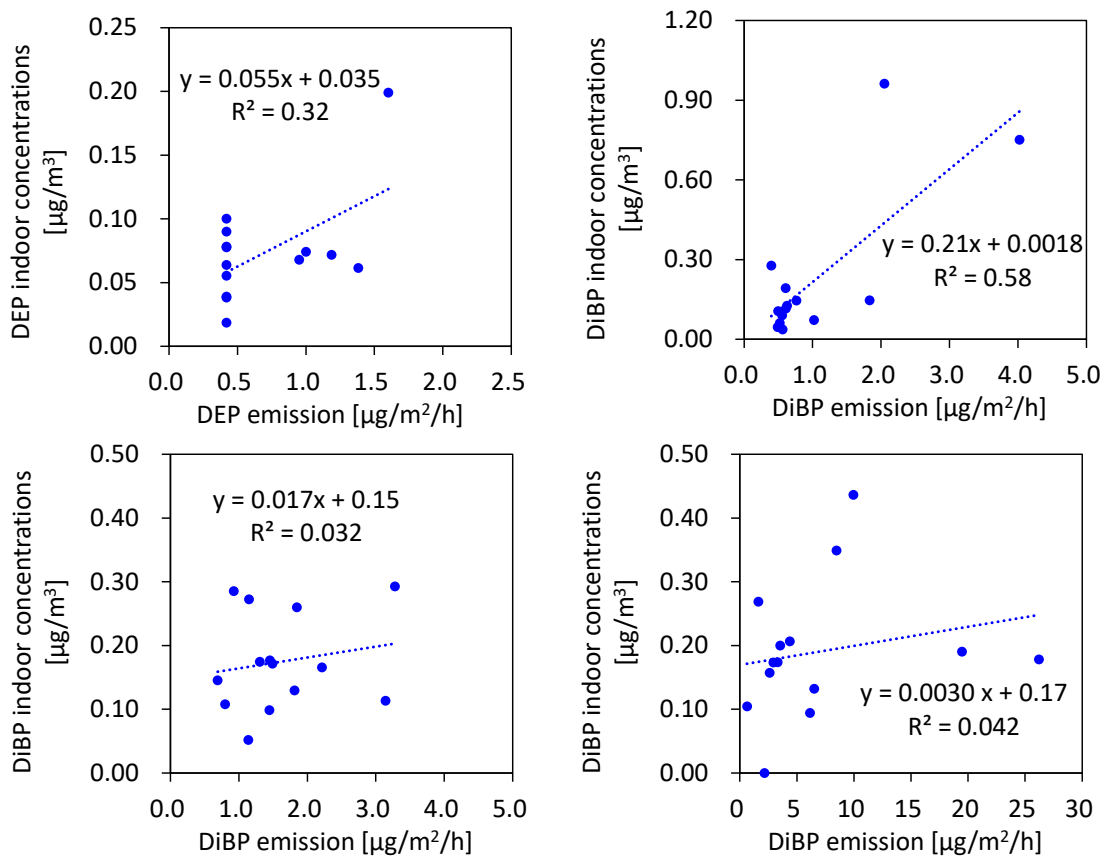


図 10-8 フタル酸エステル類の床面からの放散量と室内濃度の関係。

表 10-1. 2019年度調査における住宅室内の主なフタル酸エステル類放散量

[$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$]	ID166		ID168		ID169		ID170		ID172		ID180		ID181	
	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間
DEP	0.95	1.2	1.4	N.D.<0.8	1.6	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	1.0	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8
DPP	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2	N.D.<0.2
DiBP	0.77	1.8	4.0	2.0	0.56	0.49	0.56	0.61	0.50	0.63	0.52	1.02	0.61	0.40
DnBP	1.8	3.3	1.8	0.69	2.2	1.3	1.4	0.80	1.5	1.5	1.1	3.1	1.1	0.93
DPentylP	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8
DHP	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8	N.D.<0.8
BBP	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.87	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7	N.D.<0.7
DCHP	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9	N.D.<0.9
DEHP	2.6	0.62	26	19	2.9	3.3	3.5	1.6	10	8.5	4.4	2.2	6.1	6.5

表 10-2. 2019 年調査におけるその他のフタル酸エステル、アジピン酸エステル等の放散量

[μg/m ² /h]	ID166		ID168		ID169		ID170		ID172		ID180		ID181	
	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間
DEHA	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)
DINP	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)	N.D.<(79)
DIDP	N.D.<(35)	N.D.<(35)	101	48	N.D.<(35)	56	111	44	N.D.<(35)	N.D.<(35)	N.D.<(35)	N.D.<(35)	N.D.<(35)	N.D.<(35)
DNOP	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)	N.D.<(49)
DINCH	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)	N.D.<(31)

表10-3. 2020年度調査における住宅室内の主なフタル酸エステル類放散量

[μg/m ² /h]	ID166		ID168		ID169		ID170		ID172		ID180		ID181	
	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間
DEP	6.4	5.7	4.6	5.7	1.1	5.1	1.3	1.2	4.1	1.2	1.6	1.9	1.7	1.1
DPP	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)
DiBP	2.6	1.6	1.9	1.8	1.2	0.91	2.6	0.82	1.4	1.6	2.1	10	0.61	0.96
DnBP	2.2	1.8	3.9	2.5	1.4	1.8	1.9	0.60	3.3	5.0	1.2	0.5	0.86	1.1
DPentylP	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)
DHP	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)
BBP	N.D.<(0.87)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.87)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.87)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)
DCHP	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)
DEHP	1.3	4.0	1.4	0.69	0.80	3.5	0.93	3.1	9.6	23	0.17	N.D.<(0.1)	35	0.94
[μg/m ² /h]	ID182		ID183											
	寝室	居間	寝室	居間										
DEP	1.7	1.6	1.5	1.3										
DPP	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)										
DiBP	1.7	0.94	1.1	2.6										
DnBP	1.6	0.80	0.70	1.7										
DPentylP	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)	N.D.<(0.8)										
DHP	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)										
BBP	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)	N.D.<(0.7)										
DCHP	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)	N.D.<(0.9)										
DEHP	7.2	7.7	6.5	1.4										

表10-4. 2019年度調査におけるリン酸エステル類の放散量

[μg/m ² /h]	ID166		ID168		ID169		ID170		ID172		ID180		ID181	
	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間
TEP	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)
TCP	48	41	62	40	41	28	36	38	34	49	40	41	28	29
TPrP	4.8	4.5	6.0	3.4	3.1	1.9	2.7	2.9	2.9	1.3	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)
TpentylP	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)	0.57	N.D.<(0.3)	0.22	0.72	N.D.<(0.3)	N.D.<(0.3)
TCEP	8.3	6.2	7.6	4.8	5.0	3.3	4.1	4.5	4.4	6.3	4.3	3.9	3.1	2.7
TDCP	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)	N.D.<(20)
TBEP	68	48	75	58	69	59	31	101	88	67	64	41	55	47
TCP	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)	N.D.<(2)

表10-5. 2019年度調査における2-エチル-1-ヘキサノール、テキサノール、TXIBの放散量

[μg/m ² /h]	ID166		ID168		ID169		ID170		ID172		ID180		ID181	
	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間	寝室	居間
2E1H	48	46	50	25	38	20	47	33	31	36	27	27	27	22
Texanol	48	33	31	19	14	15	14	38	16	42	12	19	16	13
TXIB	9.8	7.5	30	7.4	1.3	3.1	1.5	6.3	N.D.<(0.7)	4.7	1.2	11	4.2	5.7