

令和2年度 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標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

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)で建材からの 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。2018～2019 年度の研究では、マイクロチャンバーを用いた現場測定方法を開発するため、バックグラウンド実験、トラベルブランク、現場測定後マイクロチャンバーの保管方法等の実験を行った。また、マイクロチャンバー法（JIS A 1904）と現場測定方法との整合性実験を行った。実験室の測定結果、コンタミの少ない現場測定方法が開発された。今年度は、開発された現場測定方法を用いて実空間における実態調査を行った。現場で使用しているマイクロチャンバーには Tenax TA 菅を用いて新鮮空気を供給している。この Tenax TA 菅はフィルターの機能として使用されているが、Tenax TA 菅を分析することで、室内の気中濃度の測定が可能である。マイクロチャンバーを用いた現場測定方法は室内の気中 SVOC 濃度及び実空間における仕上げ材からの放散実験が可能である。測定結果、測定対象の建物の気中から 2E1H、D6、BHT、C16、DBP、TPP、DOA、DEHP、TEXANOL、TXIB、DNOP、DINP が検出された。また、床材からは 2E1H、D6、DEP、DBP、DEHP、TXIB が検出された。特に、木質系のフローリングから一部の SVOC 物質が検出されており、建材の表面にコーティングされているフィルムから放散されたと考えられる。今後の課題として、実空間における空気・ハウスダスト中濃度と室内の仕上げ材からの放散速度を測定し、その相関性を明らかにする。

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（JIS A 1904）は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り、建材からのSVOC放散速度と空気・ハウスダスト中SVOC濃度との相関性の実態調査が難しい。そのため、マイクロチャンバーを用いて現場測定方法を開発している。2018年度、2019年度の研究ではバックグラウンド実験、トラベルブランク、現場測定後マイクロチャンバーの保管方法等の実験を行った。また、マイクロチャンバー法と現場測定方法との整合性実験を行った。実験室の測定結果、コンタミの少ない現場測定方法が開発された。

そこで、本研究では開発された現場測定方法を用いて実空間における床材からのSVOC放散実験を行った。

B. 研究方法

1) マイクロチャンバー法(JIS A 1904)

図1にマイクロチャンバーのイメージを、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。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℃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℃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℃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

図3に現場測定方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 に現場測定の測定手順を示す。

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 に現場測定方法による測定の様子を示す。

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

現場測定方法により住宅の床面に使用されている建材からの SVOC 放散速度を測定した。表 5 に測定場所の概要を示す。測定を行った住宅は 9 軒であるが、G 邸ではフローリング部分とクッションフロア部分の両方で測定を行った。

C. 結果

今回の測定では 2E1H、D6、BHT、C16、DBP、TPP、DOA、DEHP、TEXANOL、TXIB、DNOP、DINP が検出された。その他の化学物質は検出限界<5(ng)以下であった。図 6 に気中 SVOC 濃度の分析結果を示す。

1)2E1H

2E1H の気中濃度は 0.13~2.78($\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、最大値 2.78($\mu\text{g}/\text{m}^3$)は A 邸で検出された。

2)D6

D6 の気中濃度は 0.14~0.52($\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、H・I 邸以外の全ての住宅で検出された。これは D6 が化粧品等の日用品に多く使用されていることが原因として考えられる。平均気中濃度は 0.31($\mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。

3)DBP

DBP の気中濃度は 0.17~1.30($\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、10 軒中 3 軒で検出された。既往研究での測定範囲は 0.36~0.67($\mu\text{g}/\text{m}^3$)であ

ったため、今回の測定結果は既往研究のマイクロチャンバー法の測定結果と比較するとほぼ同等であった。

4)DEHP

DEHP の気中濃度は $0.25\sim 12.73(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。既往研究では $0.13\sim 0.56(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ の範囲で測定されたが、今回の測定では F 邸で非常に高い値を検出したため、既往研究の測定範囲を大きく超えた。F 邸では玄関の塩化ビニルシート部分で測定を行った。そのためレザーや靴用スプレ어의使用が原因であると考えられる。

5)その他

DEP の気中濃度は $0.14\sim 0.19(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であり、10 軒中 4 軒で検出された。C16 は B、D 邸から検出され、気中濃度は共に $0.14(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。また、F 邸では 2)~4)の 3 物質と DEP に加え、BHT が $0.16(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、TPP が $0.15(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、DOA が $0.53(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、TEXANOL は $1.41(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、TXIB が $1.88(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、DNOP が $0.88(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、DINP が $0.53(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 検出された。TXIB については、F 邸に加えて C 邸でも $0.23(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 検出された。

2) 放散速度

今回の測定では、2E1H、D6、BHT、DEP、C16、DBP、C20、TPP、DOA、DEHP、TXIB、DINP が検出された。その他の化学物質は検出限界 $< 5(\text{ng})$ 以下であった。

1)2E1H

2E1H の放散速度は $0.19\sim 6.16(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、10 軒中 8 軒で検出された。最大値 $6.16(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ は塩化ビニルシートを使用した B 邸で検出された。平均放散速度は $1.75(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

2)D6

D6 放散速度は $0.04\sim 0.20(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均値は $0.10(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。D6 は既往研究では検出されなかったが、今回の測定では全ての測定住宅で検出された。これは化粧品等の日用品に由来するものであると考えられ、床面に付着していた D6 が検出されたと考えられる。

3)DEP

DEP 放散速度は $0.05\sim 0.08(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、B、F 邸以外の全ての住宅で検出された。平均放散速度は $0.06(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。既往研究での測定範囲は $0.08\sim 0.36(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であったため、今回の測定結果は既往研究における最大値以下であった。

4)DBP

図 7 に DBP 放散速度を示す。DBP 放散速度は $0.07\sim 1.10(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、A、F 邸以外の 10 軒で検出された。平均放散速度は $0.40(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。建材の種類ごとに見ると、塩化ビニルシートを使用している B、G-1、H、I 邸に加え、フローリング材の C、D、E、G-2 邸でも検出された。これは床表面に付着した物質であるか、あるいはフローリングの表面を覆っているコーティング剤が原因であると考えられる。

5)DEHP

図 8 に DEHP 放散速度を示す。DEHP 放散速度は $0.59\sim 11.05(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均値は $4.04(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。特に塩化ビニルシートを使用した B 邸では他の住宅に比べて非常に高い値が検出された。また、DBP と同様にフローリング材を使用した C、D、E、G-2 邸でも検出され、その

DEHP 放散速度は $0.59\sim 3.24(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。フローリング材での最大値 $3.24(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ は G-2 邸で検出された。

6)TXIB

図 9 に TXIB 放散速度の測定結果を示す。TXIB の放散速度は $0.05\sim 0.58(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、平均値は $0.31(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。最大値 $0.58(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ は塩化ビニルシートを使用した G-1 邸で検出された。さらに C、D、F、G-2 邸ではフローリング材を使用しているのにも関わらず、TXIB が検出された。TXIB は本来塩化ビニル用可塑剤として使用されているが、今回の測定でフローリング材を覆うコーティング剤に含まれている可能性があることが分かった。そのため今後は新品のフローリング材のマイクロチャンバー法による実験室実験を行う必要がある。

7)その他

BHT の放散速度は $0.04\sim 0.11(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の範囲で測定され、B、F、G-1、G-2 邸から検出された。平均放散速度は $0.06(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。C16 の放散速度は A 邸で $0.05(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 測定された。C20 の放散速度は G-1、I 邸で $0.18(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $0.09(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ がそれぞれ測定され、DOA の放散速度は G-2 邸で $0.11(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。また、G-1 邸では TPP と DINP が $0.06(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $0.87(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ がそれぞれ測定された。

D. 考察

マイクロチャンバー法を用いた現場測定方法の場合、清浄空気の供給が混乱であるが、Tenax TA 菅と活性炭を使用することによって清浄空気の供給が可能にな

っている。更に、この Tenax TA 菅を分析することで室内における空気中 SVOC 濃度の測定が出来るようになった。しかし、分析対象化学物質によって検出限界以下になる場合があるため、放散実験の終了後、空気の追加捕集が必要であると考えられる。

現場における SVOC 放散速度実験を行った。特に DEHP の放散速度は高く測定された。しかし、床材がフローリングであった一部の住宅から一部の SVOC 物質が検出された。この理由として、フローリングの表面に処理されているコーティング材から放散されている可能性が考えられる。また、フローリングが施工されている住宅の床材から TXIB が検出されており、その原因を明らかにする必要がある。

E. 結論

本研究では現場測定方法を用いて実空間における仕上げ材からの SVOC 放散速度及び気中 SVOC 濃度を測定した。

1)現場測定方法に Tenax TA 菅を用いて新鮮空気の供給が可能になっている。また、この Tenax TA 菅を分析することで、室内の気中濃度の測定が可能になっている。

2)実空間における仕上げ材からの放散実験が可能になった。

3)木質系のフローリングから一部の SVOC 物質が検出されており、今後表面コーティング材からの放散実験などが必要である。

4)今後の課題として、実空間における総合的な SVOC 汚染濃度を測定し、リスク評価及び対策を策定する必要がある。来年度からは室空間における空気・ハウスダ

スト中濃度及び室内の仕上げ材からの放散速度を測定し、その相関性を明らかにする。

F. 研究発表

1. 論文発表

無し

2. 学会発表

1) 中谷汐見、金 炫兌、小金井真、田辺新一、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 ―現場測定法を用いた実態調査―、

日本建築学会中国支部研究発表会、Vol.44, pp. 341-344, 2021.3

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
時間	24h
吸引流量	30ml/s×24h=43.2L
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 ^{df}
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 測定した居室の概要

対象住宅	床材	壁材	天井材	延床面積
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	壁紙	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	クッションフロア	壁紙	壁紙	27.5 m ²
G	クッションフロア(G1) フローリング(G2)	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	クッションフロア	壁紙	壁紙	38.0 m ²

図一覧

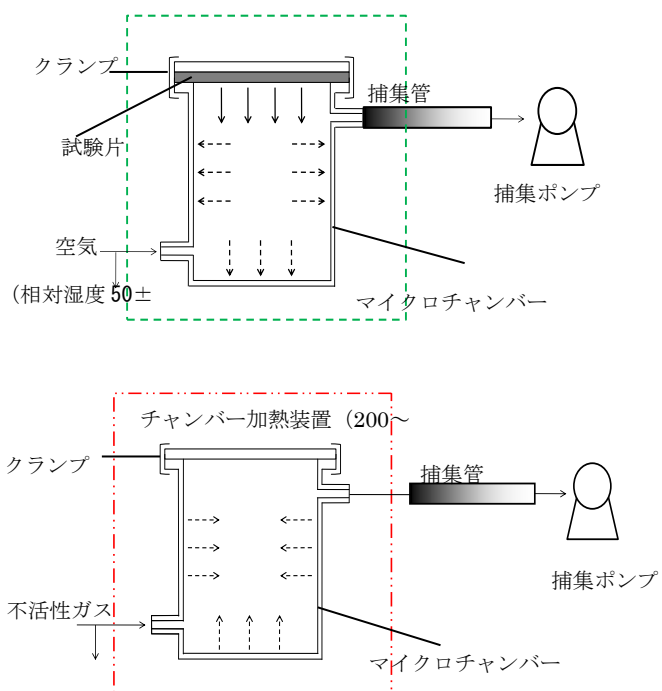


図 1 マイクロチャンバー法のイメージ図

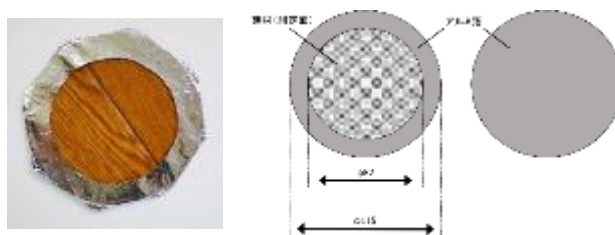


図 2 試験片の写真及び概要

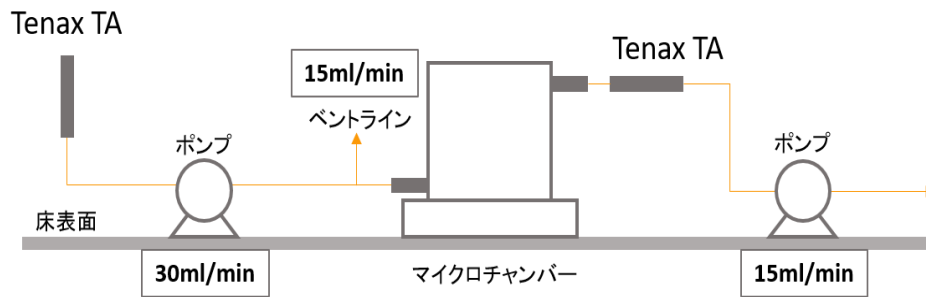
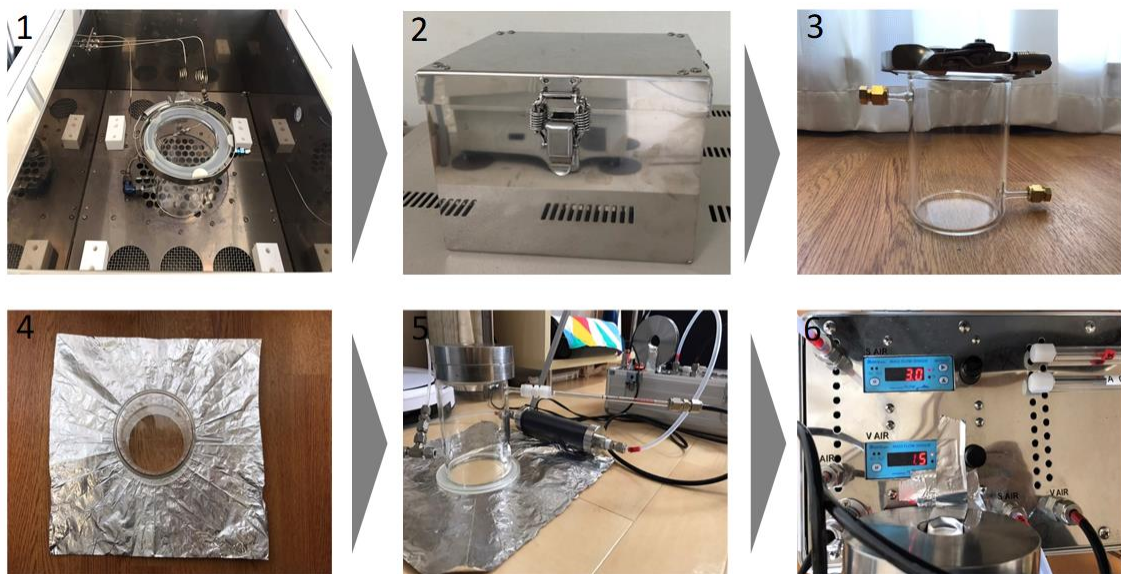
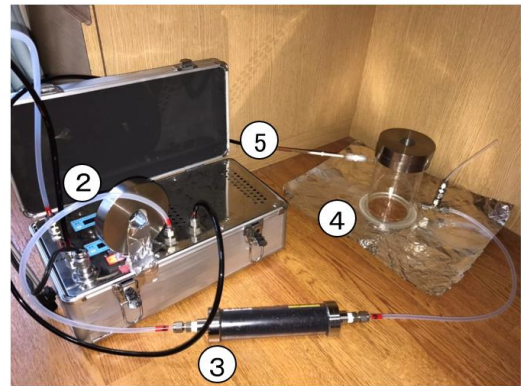


図3 現場測定方法の装置構成図



- ①マイクロチャンバー内に残存する化学物質を加熱処理する。
- ②加熱処理終了後、マイクロチャンバーをステンレス製運搬ボックスに入れ、測定場所に運搬する。
- ③マイクロチャンバーをステンレスボックスから取り出し、測定準備を行う。
- ④測定場所を選定し、エタノールで拭き取った後、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する。
- ⑤マイクロチャンバーにTenax-TA管と活性炭フィルターを接続する。
- ⑥空気捕集ポンプの電源を入れ、供給流量が30ml/min、吸引流量が15ml/minであることを確認する。

図4 現場測定の測定手順



- 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 マイクロチャンバー
- ⑤ Tenax-TA管(放散速度測定用)

図5 現場測定の測定様子

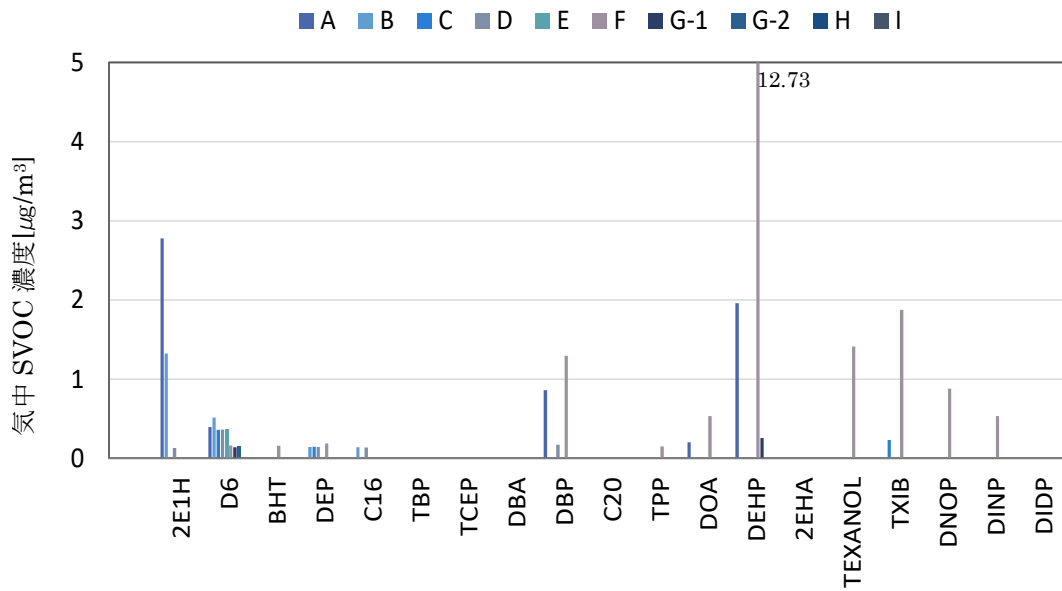


図6 各住宅における気中 SVOC 濃度

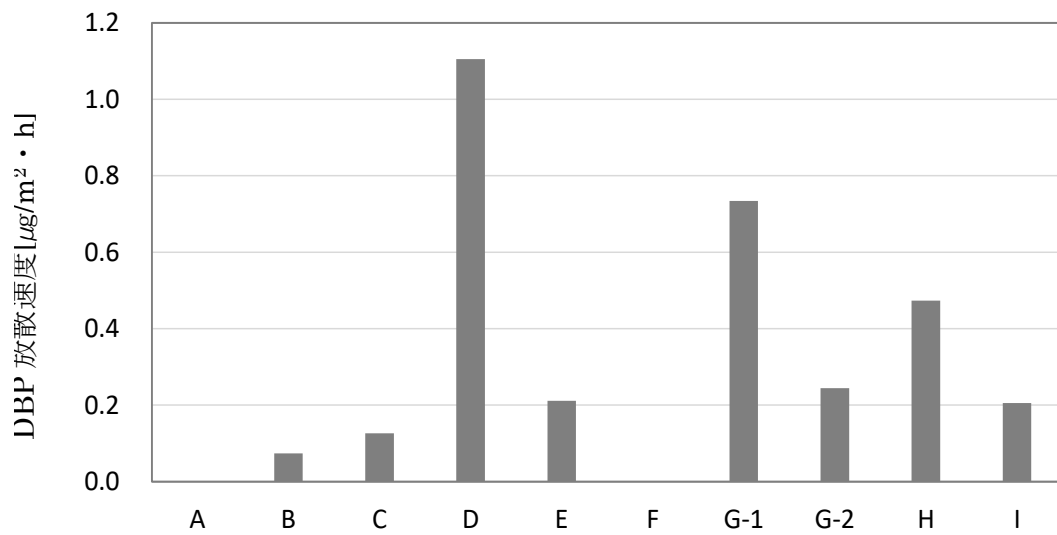


図7 各住宅における DBP 放散速度

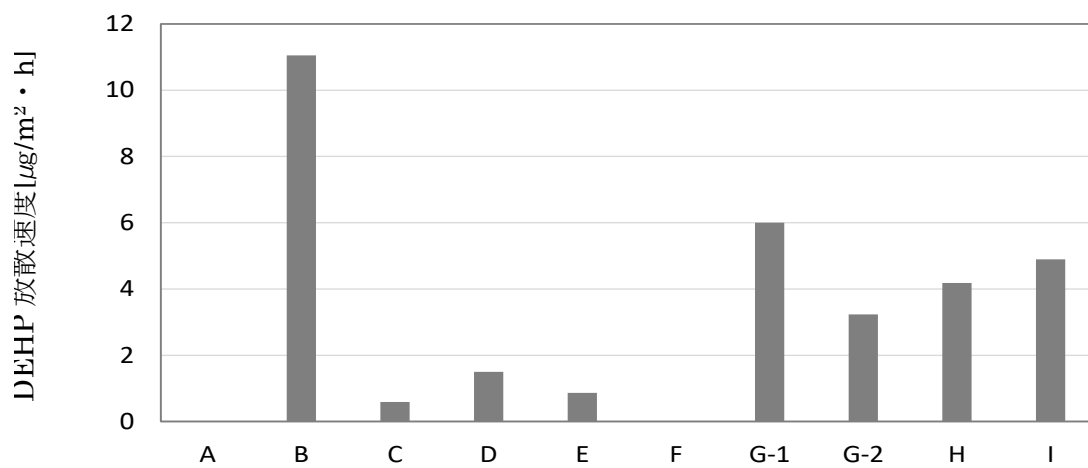


図 8 各住宅における DEHP 放散速度

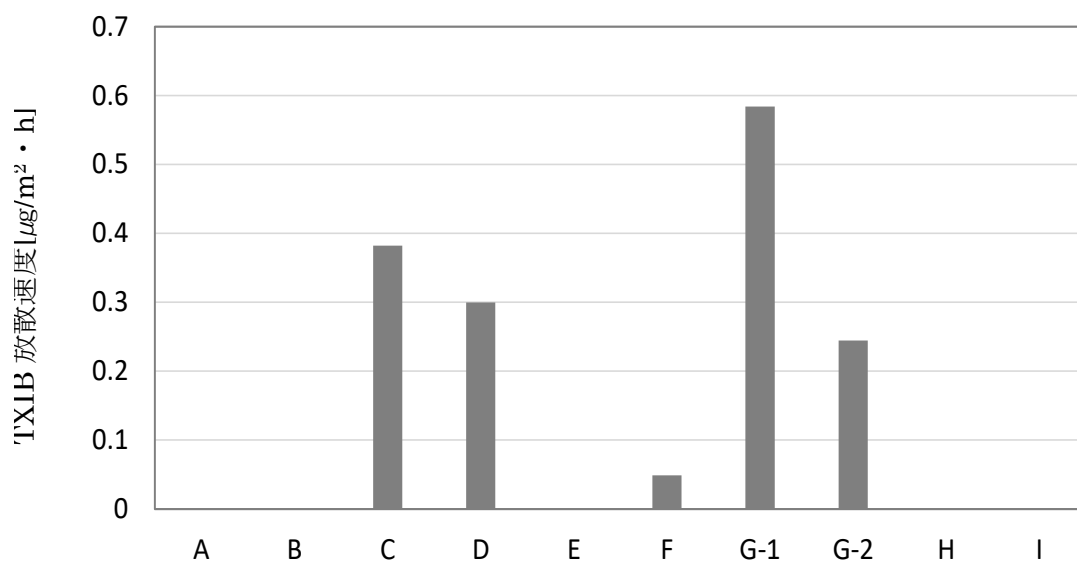


図 9 各住宅における TXIB 放散速度