

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
総合研究報告書

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)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、本分担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及び実態調査を行った。平成30年度は、基礎実験及び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、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。令和1年度の研究としては、マイクロチャンバー法と現場測定方法の整合性実験及びコンタミの改良実験を行った。装置の改良によってバックグラウンドの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はコンタミの少ないステンレス製の箱を製作したため、非常にコンタミが低く測定された。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。令和2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。フィルターの機能として使用されているTenax TA管を分析することで、室内の気中濃度の測定が可能であった。また、床材からは2E1H、D6、DEP、DBP、DEHP、TXIBが測定された。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。

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ている。

建材や家具などから有害物質の放散量が測定出来る規格が定められている。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は可能であるが、実空間における床・壁・天井等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することを目的である。

B. 研究方法

マイクロチャンバーの概要、現場測定方法の概要、分析対象化学物質及び分析条件を以下に述べる。また、現場測定方法を開発するための測定概要を示す。

1)マイクロチャンバー法(JIS A 1904)概要

図1にマイクロチャンバーの外観を、図2に加熱脱着捕集試験工程図示す。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%) である。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。

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で加熱処理を行う。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時間行う。放散試験後には加熱脱着試験を行う。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)現場測定方法の概要

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

平成30年度では、現場測定方法を開発する一連の研究として基礎実験を行った。基礎実験は①バックグラウンド実験、②トラベルブランク値実験、③回収率実験である。バックグラウンド実験は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。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。回収率実験のために、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。

令和1年度では、平成30年度の研究結

果から改良された現場測定方法を用いて基礎実験及び整合性実験を行った。バックグラウンド実験を改善するために、風量計に使用されているOリングの交換と空気清浄を図るために活性炭入りのフィルターを新たに接続した。図5に実験の様子を、表8にバックグラウンド実験のサンプル一覧を示す。トラベルブランク値のコンタミの改善するため、コンタミの少ない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9にトラベルブランク値実験のサンプル一覧を示す。マイクロチャンバー法と現場測定方法の整合性実験を行った。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10に回収率実験のサンプル一覧を示す。

令和2年度では、開発された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。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。表11に測定場所の概要を示す。図7に測定手順を、図8に現場での測定様子を示す。

C. 結果

平成30年度の研究成果として、図9に

バックグラウンド実験結果、図 10 にトラベルブランク値の実験結果を示す。バックグラウンドにコンタミがあった DBP は風速計の O リングを交換することによりコンタミは削減されたが、満足できる清浄度ではなかった。更なる改善が必要であった。マイクロチャンバーを現場に移動することを想定し、トラベルブランク値を測定した。チャンバーを冷却させるために使用した保冷剤からコンタミが生じることが分かったため、コンタミの少ない専用箱の制作が必要であると考えられた。回収率の実験結果から見ると、一部の SVOC 物質のコンタミが確認された。この理由としては、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。表 12 に回収率の実験結果を示す。

令和 1 年度の研究結果として、図 11 にバックグラウンド実験の結果、図 12 にトラベルブランク値の実験結果を示す。バックグラウンド実験結果、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。また、トラベルブランク値の実験結果もステンレス製ボックスに変更したことで、コンタミが少なくなった。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。整合性実験結果を以下に示す。表 13 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。測定結果を

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。

令和 2 年度の研究結果を以下に示す。平成 30 年度から開発された現場測定方法を用いて住宅における床材からの SVOC 放散速度測定を行った。また、フィルターとして使用した Tenax TA 菅を分析することで、気中濃度も測定した。図 13 に気中 SVOC 濃度の分析結果を示す。測定対象住宅の気中から 2E1H、D6、BHT、C16、DBP、TPP、DOA、DEHP、TEXANOL、TXIB、DNOP、DINP が検出された。DBP の気中濃度は $0.17\sim 1.30(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。DEHP の気中濃度は $0.25\sim 12.73(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であった。

放散速度の測定結果、2E1H、D6、BHT、DEP、C16、DBP、C20、TPP、DOA、DEHP、TXIB、DINP が検出された。検出頻度が高かった DBP、DEHP、TXIB を図 14～16 に示す。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。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。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。

D. 考察

平成 30 年度、令和 1 年度では、現場測定装置の開発のため、バックグラウンド、トラベルブランク、回収率実験、整合性実験を行った。バックグラウンド実験では、DBP のコンタミが確認された。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、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。しかし、対応出来る製品が出荷されていないことで、マイクロチャンバーの空気供給側に活性炭を設置することで、コンタミの少ない清浄空気の供給が可能になった。また、トラベルブランクについて、平成 30 年度の測定結果を見ると、分析対象物質の何種類がコンタミされた。しかし、令和 1 年度では、マイクロチャンバーを移動するため、ステンレス製の専用箱を製作した。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薦められた。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 の回収率が高く測定された。

令和 2 年度の研究成果を以下に示す。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。現場測定の結果としては、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。

E. 結論

平成 30 年度、令和 1 年度では、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い、以下の成果を纏めた。

- ①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。
- 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のコンタミが低くなることが分かった。

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。

令和 2 年度の研究では、以下の研究成果があった。

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。

F. 研究発表

1. 論文発表

2. 学会発表

1) Yuri Matsunaga, Hyuntae Kim, Shin-ichi Tanabe, Development of on-site measurement method to measure SVOC emission rate, 15th International conference of Asian Urban Environment, pp.545-548. 2018.10

2) 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

3) 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、Vol.43, pp.373-376, 2020.3

4) 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

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

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 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 9 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 10 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 11 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

表 12 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)

表 13 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 マイクロチャンバー外観

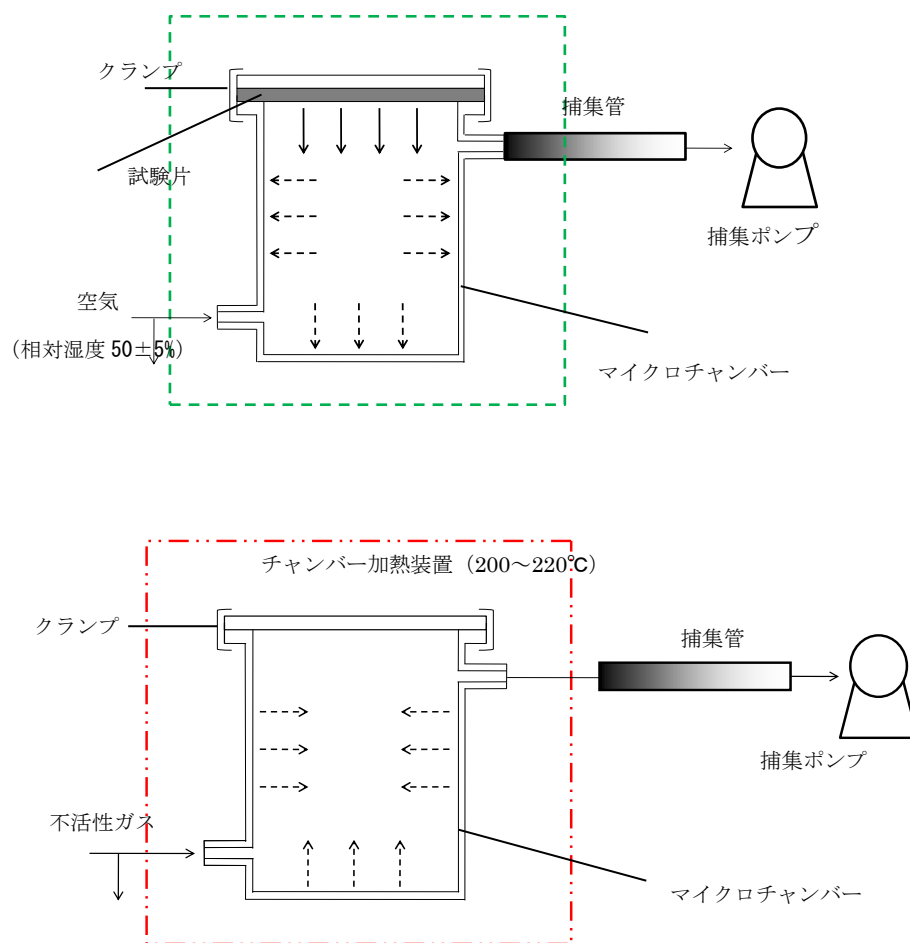


図2 マイクロチャンバー測定方法の工程図

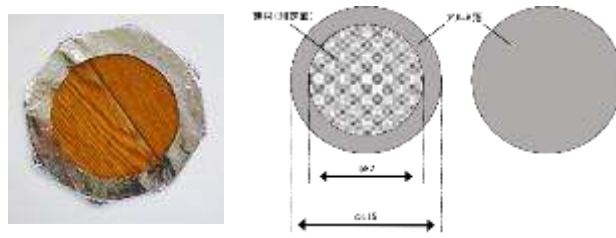


図3 試験片の写真及び概要

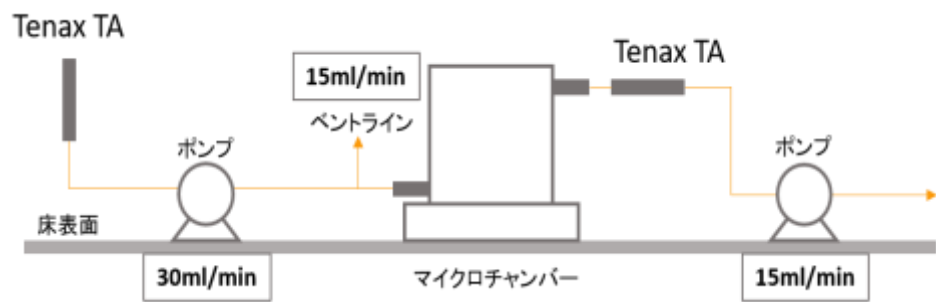


図4 現場測定方法の装置構成図

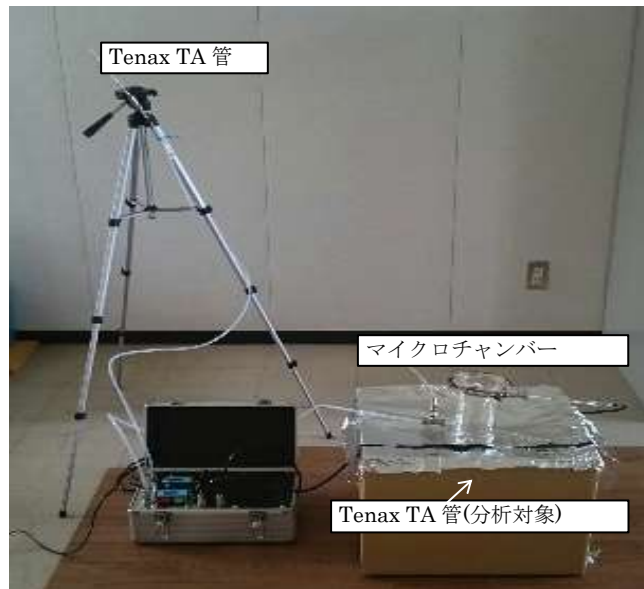
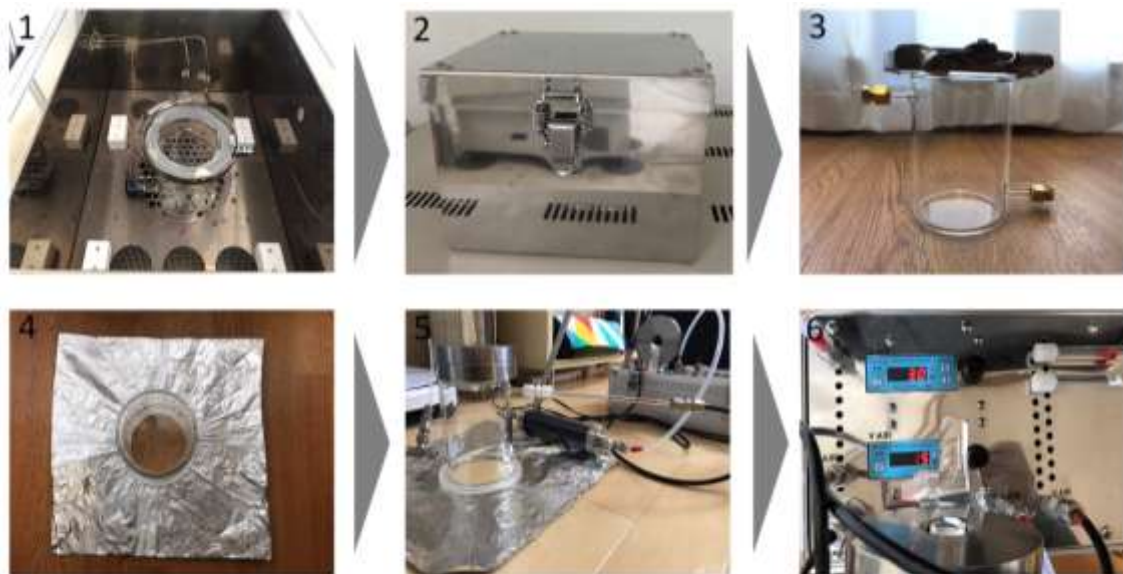


図5 バックグラウンド実験の様子



図6 トラベルブランク値実験の様子



- 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7 現場測定の実験手順

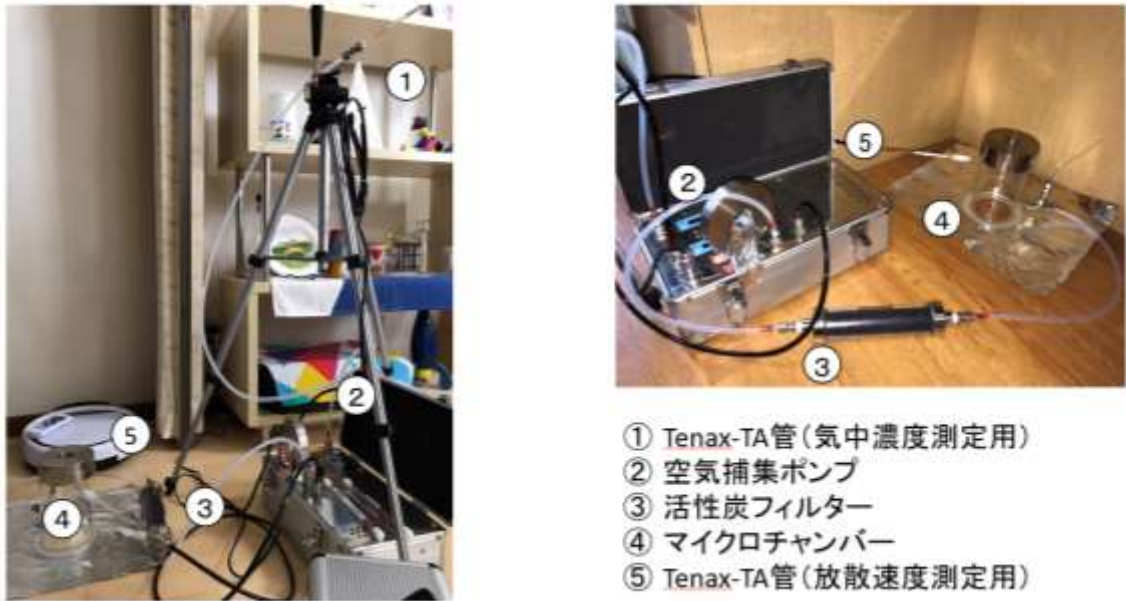


図8 現場測定の測定様子

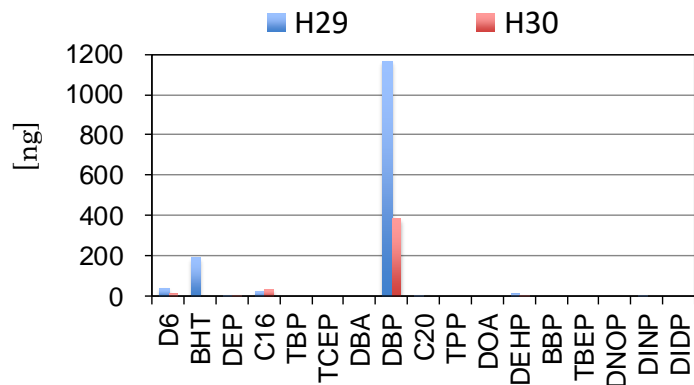


図9 バックグラウンド濃度の実験結果

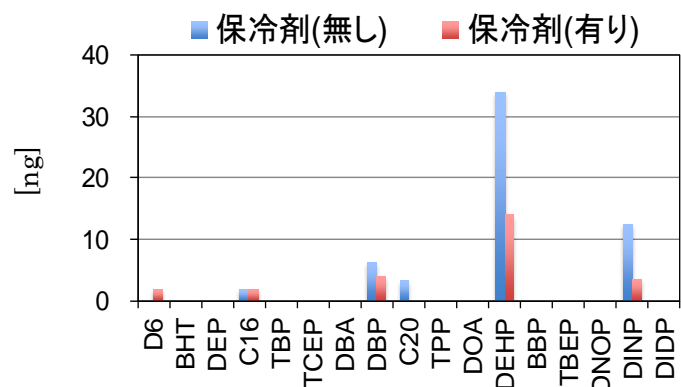


図10 トラベルブランク値の実験結果

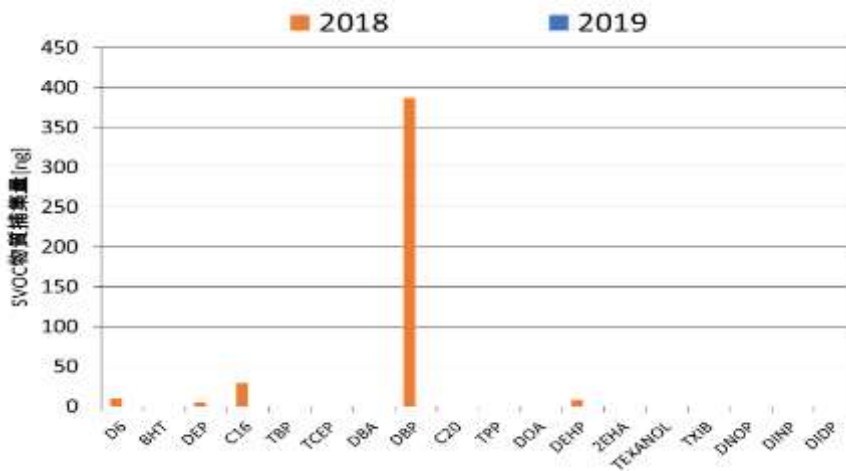


図 11 バックグラウンド濃度の測定結果

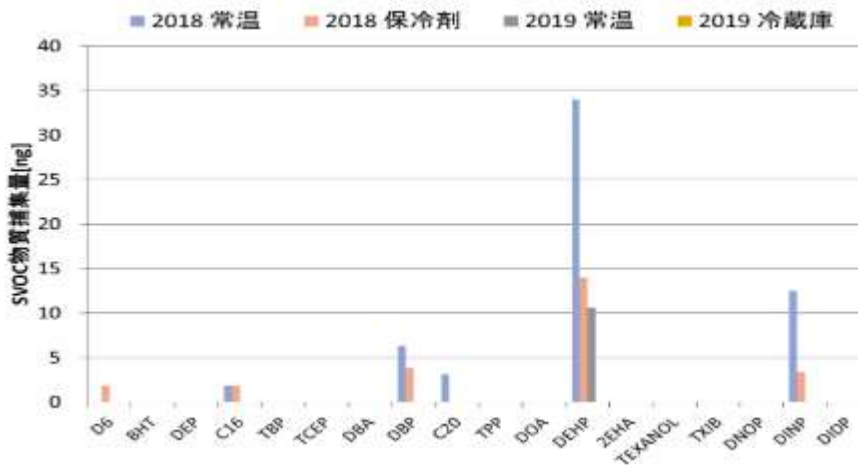


図 12 トラベルブランク値の測定結果

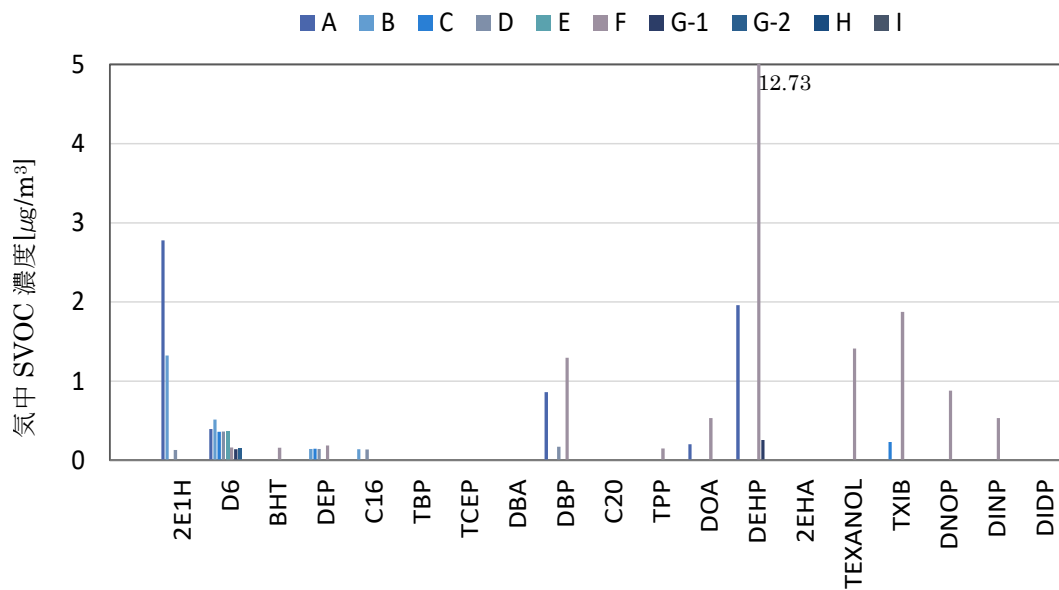


図 13 各住宅における気中 SVOC 濃度

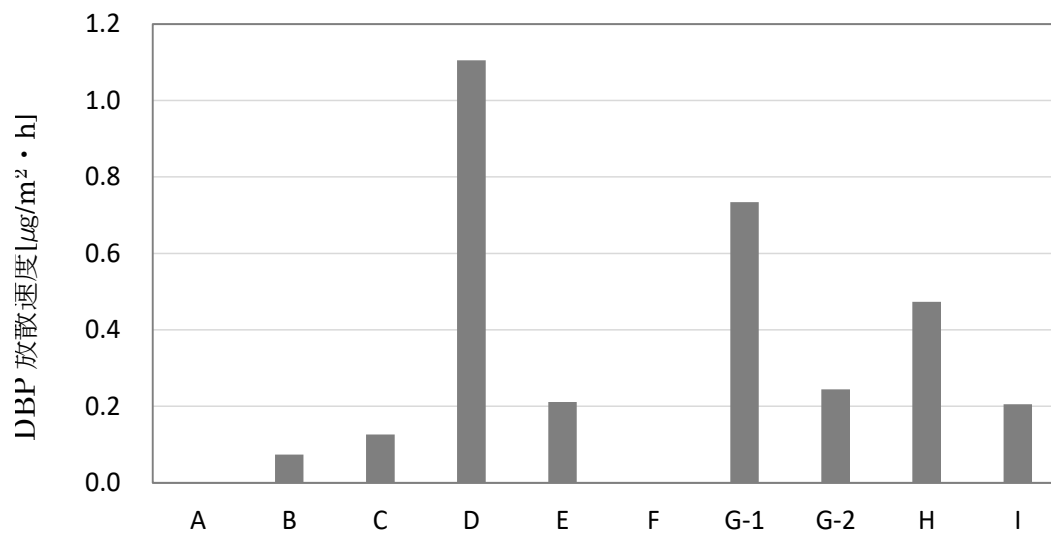


図 14 各住宅における DBP 放散速度

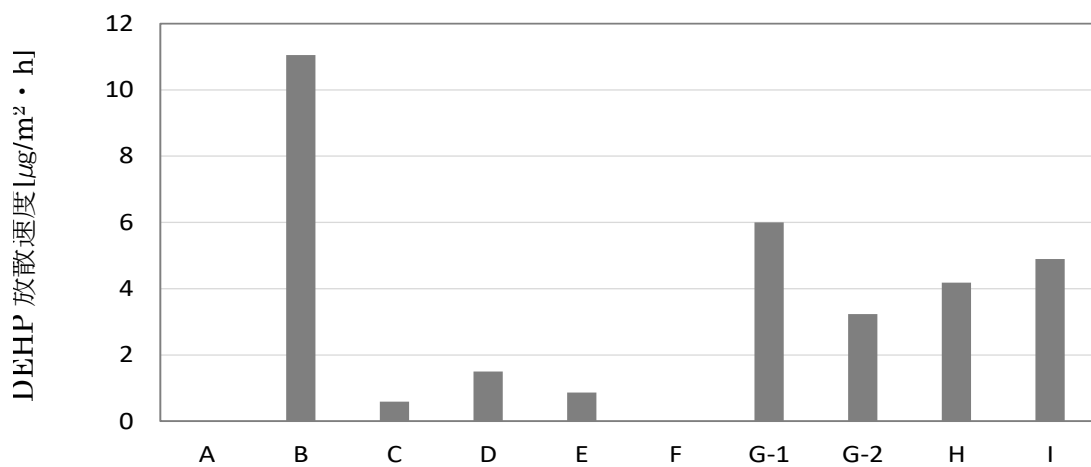


図 15 各住宅における DEHP 放散速度

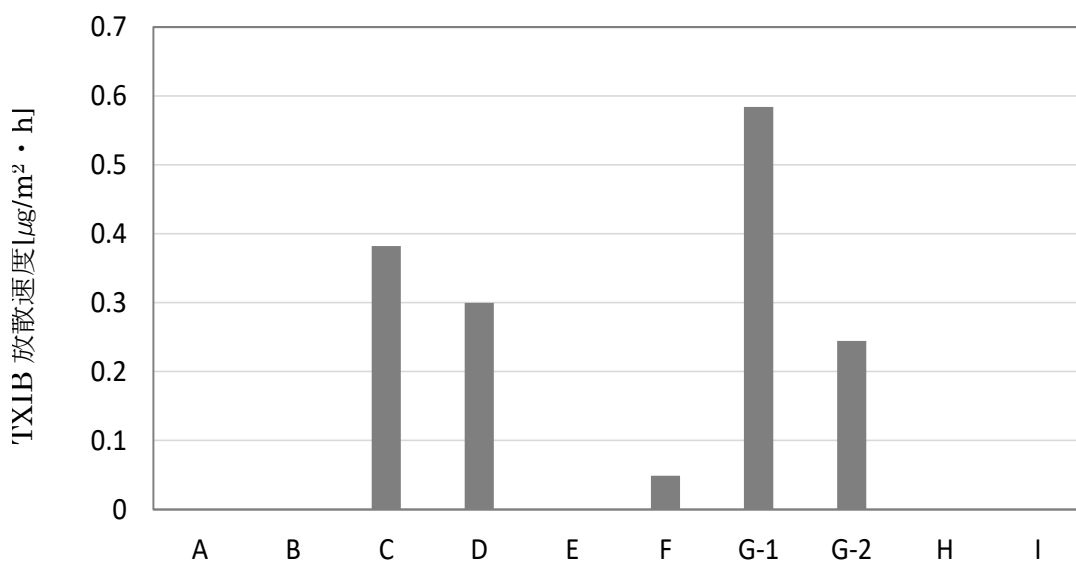


図 16 各住宅における TXIB 放散速度