チャンバー内吸着-加熱脱着法による準揮発性有機化合物(SVOCs)放散量測定 —測定精度の検証と各種材料の測定—

MEASUREMENT OF SVOCs EMITTED FROM VARIOUS KINDS OF INDOOR MATERIALS BY THERMAL DESORPTION TEST CHAMBER METHOD

勝又寛子*, 村上周三**, 加藤信介***, 星野邦広****, 安宅勇二*****

Hiroko KATSUMATA, Shuzo MURAKAMI, Shinsuke KATO,

Kunihiro HOSHINO and Yuji ATAKA

This paper presents measurements of SVOCs (semi-volatile organic compounds) emitted from building materials, household electric appliances, and products in a room. Until now many reports have been published on the emission test chamber method for measuring VOCs (volatile organic compounds), whereas there are very few reports on the measurement of SVOCs. In this paper, we apply the thermal desorption test chamber method that we developed to measurements of SVOCs. This method can measure correctly the emission rate of SVOCs emitted from materials under actual room air temperature conditions.

Keywords: SVOCs, Emission, Adsorption, Thermal desorption, Chamber, Room temperature
準揮発性有機化合物、放散、吸着、加熱脱着、チャンバー、室温

1. はじめに

近年、深刻な社会問題となったシックハウス問題では、ホルムアルデヒド測定のための小形チャンバー法の JIS 化を始めとして、様々な対応がなされている¹⁾。ところが、従来シックハウスの主な原因物質とされてきたホルムアルデヒド等に十分配慮して作られた建物でも、依然として居住者がシックハウスの症状を訴えるという事例が多数報告されている。このような状況に対し、室内に存在する各種材料から空气中に放散する恐れのある化学物質について、より詳細な調査が求められている。

その中でも、建材・内装材・家具・家電製品等の様々な材料に可塑剤として含まれている準揮発性有機化合物(SVOCs: Semi-Volatile Organic Compounds: 沸点 240~400℃)²⁾の健康影響が懸念されている。特に厚生労働省が室内濃度指針値を策定しているフタル酸ジ-n-ブチル(DBP: Di-n-butyl phthalate)やフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP: Di-2-ethylhexyl phthalate)などのフタル酸エステル類は、SVOCs の代表的な物質であり、年間約 45 万 t 生産されている可塑剤のうち 80% を占めている³⁾。海外の研究では、子供の喘息やアレルギー症状と、家庭のハウスダスト中に含まれる DEHP 濃度の間に相関性がみられるという報告もなされている⁴⁾。しかしながら、現在、材料から放散する SVOCs に関する報告例は少なく^{5)~8)}、特にこれらの物質を対象に室温条件下での放散量調査をする事が望まれている。

筆者らは室温条件下での SVOCs の測定に適したチャンバー内吸着-加熱脱着法を開発し、様々な材料の測定を行い、報告している^{9)~16)}。SVOCs を測定するためには、極微量の分析を行わなければならないため、測定精度を確保する事が非常に難しい。そこで本報では、加熱脱着用チャンバーによる測定の精度検証結果を報告する。測定

精度の検証は、標準物質による回収率測定実験、床材試験片を用いた測定の繰り返し再現性¹⁷⁾調査をもとに行う。また、床材からの SVOCs 放散の特徴についても調査する。これらを踏まえ、測定法の応用例として様々な材料の測定を行ったので、併せて報告する。実験結果では、VOCs である Dodecane, Tridecane, 2-Ethyl 1-Hexanol (2E1H: DEHP の分解物質である)等についても参考物質として併記する。

2. 材料測定の概要

2.1 チャンバー内吸着-加熱脱着法(図 1、式 1)

測定システムフローを図 1 に示す。SVOCs は、室温条件下ではチャンバー壁面に吸着しやすい。チャンバー内吸着-加熱脱着法は、その吸着成分を考慮した放散量の測定法である。室温条件下で試験片から放散されるガスを捕集後(見掛けの放散ガスの測定¹⁸⁾)、チャンバーから試験片を取り除いて高温加熱し、チャンバー内に吸着し

図 1 測定システムフロー

* 慶應義塾大学大学院 大学院生

** 慶應義塾大学理工学部 教授・工博

*** 東京大学生産技術研究所 教授・工博

**** ジーエルサイエンス(株)

***** 吉野石膏(株) 工修

Graduate Student, Graduate School of Science and Technology, Keio University
Prof., Faculty of Science and Technology, Keio University, Dr. Eng.
Prof., Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Dr. Eng.
GL Science Inc.
Yoshino Gypsum Co., Ltd., M. Eng.

ている SVOCs 成分を捕集し(チャンバー内 吸着成分の測定)、両者の和により放散速度を評価する(式 1)。

2.2 測定及び分析方法(図 2、表 1)

測定フローを図 2、測定条件を表 1 に示す。加熱脱着装置として、MSTD-258A(ジーエルサイエンス製)を用いた。捕集剤には Tenax-TA を用い(脱着温度 270℃)、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)により定性・定量分析を行う^{註 9)}。サンプリングラインは、吸着を防ぐために、石英コーティングされ、270℃で保温されている。ここで、プレパージは、サンプリングライン等の残存物質や試験片設置に伴い混入した汚染物質を排気する事を目的として行う。

2.3 チャンバーの概要(図 3)

図 3 にチャンバーの構造を示す。チャンバーの材質は石英で、有機化合物の吸着や分解が比較的起こりにくく不活性である。チャンバー容積は $3.9 \times 10^{-4} \text{m}^3$ で、換気回数は 9.5 回/h^{註 9)}とし、不活性ガス(He)を供給する。土台側には直線上に 3 つの給気口(給気口 1, 2, 3)が並び、上蓋中央に捕集口が配置してある。給気口 1, 3 を含む土台表面と上蓋の縁部分には僅かな隙間がある。この隙間部分からの外気の流入を防ぐために、チャンバーの土台に円周上の溝を設け、この部分に給気を行うことでチャンバー内部を正圧に保つ構造となっている。

3. 測定精度の検証

3.1 回収率測定(図 4)

材料から放散した SVOC がチャンバー壁面に吸着する事を想定し、SVOC 標準物質を用いて回収率を算出する。チャンバー内の各位置に標準物質 $1 \mu\text{l}$ (濃度: $100 \text{ng}/\mu\text{l}$)を添加し、加熱脱着して得られた捕集量から各添加位置における回収率を算出している^{註 6)}。加熱脱着は表 1 の②吸着成分の測定と同条件で行う。

1) SVOCs 標準物質の添加位置

チャンバー内部にガラス台($\phi 60 \text{mm} \times 30 \text{mm(H)}$)を設置しており、ガラス台上面を試験片の設置位置と想定している(図 4)^{註 7)}。標準物質の添加位置はチャンバー内に 4 ヶ所(①チャンバー天井面、②ガラス台上面、③側壁面 $1(0^\circ)$ 地点: 給気口 1 の真上のチャンバー壁面を基準 0° 地点とする)、④側壁面 $2(90^\circ)$ 地点: 基準地点から円周上に 90° の位置))設けている。

2) 回収率に関する実験結果

DEHP について、各添加位置における回収率の結果を図 4 に示す。回収率は①天井面: 98%、②ガラス台上面: 97%、③側壁面 $1(0^\circ)$ 地点: 66%、④側壁面 $2(90^\circ)$ 地点: 59%となった。回収率は、添加位置によって異なり 59~98%となった。

3.2 床材による精度検証(図 5)

試験片からの放散量測定に基づく精度検証を行う。試験片として塩化ビニル製の床材を用いた。ロール状の床材中央から試験片を切り出す。試験片のサイズは、放散面を $70 \text{mm} \times 70 \text{mm}$ とし、放散面以外は、アルミはくでシール加工した。

1) 養生条件

養生には、デシケータを用いた。容器側面の入り口から、清浄空気^{註 8)}を給気、天井中央部から排気した。容器の密閉性を保ち、試験片出し入れの時のみ開放した。試験片をシール加工後、デシケータ内に設置し、養生開始(養生日数: 0 日)とした。

2) 測定の繰り返し再現性(試験片 a: 図 5)

試験片 1 枚をデシケータ内に設置し、養生開始から 1 日後に取り出し、5 回連続で測定した^{註 9)}。

変動係数(CV 値)は、DEHP の分解物質である 2E1H(2-Ethyl 1-

$$\text{放散速度} [\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})] = \frac{(\text{見掛けの放散量} [\mu\text{g}] + \text{チャンバー内 吸着量} [\mu\text{g}])}{\text{放散面積} [\text{m}^2] \times \text{放散時間} [\text{h}]} \quad (1)$$

表 1 測定条件

	①放散ガス測定	②吸着成分の測定
オープン温度	28℃	28℃-250℃ (Rate 20℃/min)
捕集時間	30min	30min
プレパージ時間	3.0min	0.1min
パージガス流量	100ml/min (捕集流量: 50ml/min)

図 3 チャンバー概要

図 4 各添加位置における回収率

図 5 測定の繰り返し再現性(4物質): 試験片 a

Hexanol):17%、Dodecane:11%、Tridecane:7%、DEHP:22%であった。
平均放散速度は、2E1H: $39 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 、Dodecane: $24 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 、
Tridecane: $18 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 、DEHP: $22 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ であった。

4. 床材からの SVOCs 放散特性

4.1 養生日数と放散量の関係(試験片 b:図 6,7)

試験片 1 枚をデシケータ内に設置し、養生開始から 6 日後まで、1 日ごとに試験片を測定した(4 日目欠測)。図 6 に VOCs である Dodecane と Tridecane について、図 7 に SVOCs である DEHP について、養生日数と放散速度減衰の関係を示す。3.2 で算出した変動係数を用いて誤差範囲を示している。Dodecane、Tridecane は養生日数経過と共に放散速度が減衰し、6 日目の測定値では、1 日目の 3~4 割まで減少している。一方、DEHP は減衰傾向が見られなかった。5 回の測定の平均放散速度は、 $22 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ であった。

4.2 切り出し位置と放散量の関係(試験片 c~h:図 8,9、表 2)

図 8 に示すように、試験片の一边が製品の長手方向と平行になるように試験片 6 枚(c-h)を切り出す。その後デシケータ内に 6 枚を設置し、養生開始から 1 日後、それぞれ測定した。図 9 に切り出し位置と DEHP の放散量の関係、表 2 に各物質の放散速度のばらつきを変動係数で示す。放散量の多い 4 物質については、材料中央から切り出した試験片 e からの放散が最大であった。

5. チャンバーの性能と床材からの SVOCs 放散特性に関する考察

5.1 チャンバー内 吸着分の回収率

チャンバー天井面及びガラス台上面の回収率は、98%、97%と高いことがわかる。しかしながら、側壁面に添加した場合は、回収率が 66%、59%となった。回収率の低い原因として、以下に示す 3 つの要因が挙げられる。①固体壁面(チャンバー内部表面とガラス台)へ 2 次吸着し、その後脱着されない事による低下。②チャンバーからのリーク(液滴を添加した直後、蓋をするまでに揮発し漏れる)による低下。③チャンバーからのリーク(測定中空気流動により隙間から漏れる)による低下。②については、プレパージ時間を 0.1 分と短く設定しているため影響はないと考えている。また、③については、側壁面吸着分について漏れの可能性があると考えている。しかし、この事による材料測定への影響については、今回の流量バランスでは、材料測定位置であるガラス台上面から天井までの空間の流れは捕集口に向かっていている事を数値シミュレーションにより確認しており¹⁶⁾、材料測定への影響はないと考えている。

5.2 測定の繰り返し再現性

同一の試験片を繰り返し測定する事で、本測定法の繰り返し再現性を検証した。放散成分ごとの繰り返し再現性の比較では、VOCs 類である Dodecane、Tridecane は CV 値が低く繰り返し再現性が高かった。DEHP とその分解物質である 2E1H は、上述した VOCs 類と比較して CV 値が 20%程度と高い。

5.3 養生日数と DEHP 放散量の関係

図 6 に示す 5 回分の測定の変動係数を直接算出したところ、28%となった。この変動は、装置に由来する系統誤差(3.2 で算出した繰り返

図 6 養生日数と放散量(VOCs): 試験片 b

図 7 養生日数と放散量(SVOCs): 試験片 b

図 8 床材試験片の切り出し位置: 試験片 c-h

図 9 切り出し位置と放散量の関係: 試験片 c-h

表 2 切り出し位置と放散量のばらつき

	放散速度 [$\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$]			変動係数[%]
	平均値	最大値	最小値	
2E1H	69	104(e)	49(d)	±32
Dodecane	42	59(e)	32(d)	±27
Tridecane	45	60(e)	31(f)	±22
DEHP	35	44(e)	25(f)	±21

し誤差を含む)と放散現象の日変化により構成されるが、繰り返し誤差 22%に因るところが大きいと考えられる。繰り返し誤差の影響を考慮すれば、6 日間の測定中 DEHP の放散速度は $22 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ でほぼ平衡状態であったと考えられる。

5.4 切り出し位置と放散量の関係

図 9 に示すように、DEHP の放散量は、材料中央から切り出した試験片が最も高く、端部に行くに従い放散量が減少している。f に関しては、材料端部からの距離が同じグループである c-h、d-g の放散速度は、それぞれほぼ一致していることから、測定ミスであると考えられる。この結果 4 物質で比較すると、切り出し位置の違いによる放散のばらつきは、DEHP が CV 値 21% で最も小さかった。また、6 枚の試験片の平均放散速度が $35 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ であり、上述した 3.2、4.1 における平均放散速度 $22 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ より高くなった原因として、養生時に 1 つのデシケータに 6 枚の試験片を入れた事などが考えられる。

6. 材料の測定

6.1 測定対象サンプル

材料の測定は、9 製品、11 部位を対象とした。放散量測定を行った試験片を表 3 に示す。これらは可塑剤や難燃剤等を含む可能性がある建材や製品である。各試験片のサイズは、放散面を $70\text{mm} \times 70\text{mm}$ とし、放散面以外は、アルミはくでシール加工した。

6.2 測定温度条件

試験片 A)~E) の雰囲気設定温度は 28°C 、 40°C の 2 ケースとした。 28°C は室温条件下、 40°C は、日当たりの良い場所で表面温度が上昇することを想定した。F) ソファークバーは、 28°C の測定のみを行う。G) ノートパソコンは、使用で温度が上昇することを想定し、 40°C の測定のみ行う。

6.3 測定結果

試験片 A)~E) の測定結果を表 4 に、F) の測定結果を表 5 に、G) の測定結果を表 6 に示す。

A) 防ダニ加工した断熱材 (表 4 : 28°C , 40°C)

見掛けの放散ガスの測定 (雰囲気温度 28°C 、 40°C) では、SVOCs は検出されず、試験片から放散した SVOCs はチャンバー内吸着すると考えられる。試験片を除いてチャンバーを高温加熱し (28°C 、 $40^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$)、チャンバー内吸着成分の測定を行った所、Diphenyl Sulfone やフタル酸エステル類である DEHP 等が検出された。Diphenyl Sulfone は、断熱材の発泡剤として用いられている可能性がある¹⁷⁾。VOCs としては、Dodecane 等の脂肪族炭化水素が多く放散された。脂肪族炭化水素はあらゆる溶剤に用いられる。これらは官能基を含まず、生態への影響は比較的少ないとされている¹⁸⁾。また DEHP の加水分解物質である 2E1H が検出された。

B) 床材 (表 4 : 28°C , 40°C 、図 10 : 28°C TIC 応答)

見掛けの放散ガスの測定で SVOCs として BHT (Butylated hydroxytoluene) が検出された。BHT は化学合成品や、プラスチック、ゴム老化防止剤、酸化防止剤として利用されている¹⁸⁾。チャンバー内吸着成分の測定で DEHP が主に検出された。 40°C の条件下の放散速度は、 28°C 条件下の 2~5 倍であった。VOCs としては Phenol、2E1H が検出された。

C) 壁紙 (塩化ビニル系) (表 4 : 28°C , 40°C)

SVOCs は、チャンバー内吸着成分の測定においても検出されなかった。VOCs としては、見掛けの放散ガスの測定で Phenol、2E1H 等が検出された。 40°C の放散速度は、 28°C 条件下の約 4 倍であった。

表 3 試験片の種類

記号	種類	厚さ (mm)
A)	防ダニ加工した断熱材 (ホームセンターで購入)	8.30
B)	床材 (塩化ビニル系)	1.90
C)	壁紙 (塩化ビニル系)	0.60
D)	カーペット (ホームセンターで購入)	3.95
E)	防災カーテン (1 年前に購入)	0.65
F)	ソファークバー (ホームセンターで購入) ① A 社製、② B 社製、③ C 社製	① 0.98 ② 1.23 ③ 0.88
G)	ノートパソコン (98 年製造、日本製) 各部 ① ケーシング、② キーボード、③ ディスプレイ	① 1.60 ② 1.30 ③ 3.30

[TIC Abundance]

[TIC Abundance]

図 10 床材の TIC 応答

D) カーペット (表 4 : 28°C , 40°C)

SVOCs は、チャンバー内吸着成分の測定においても検出されなかった。VOCs としては、 28°C では、見掛けの放散ガスの測定で 2E1H が主に検出された。 40°C では Phenol、2E1H が主に検出された。

E) 防災カーテン (表 4 : 28°C , 40°C)

28°C で最も多く放散したのは、チャンバー内吸着成分として検出された DEHP であった。 40°C ではチャンバー内吸着成分として、DBP、DEHP が検出され、放散速度は 28°C 条件下の約 10 倍であった。

F) ソファークバー (表 5 : 28°C)

市販のフェイクレザー 3 種類を測定し、放散成分を比較した。

① A 社製

チャンバー内吸着成分の測定では、DEHP が検出された。見掛けの放散ガスの測定では、VOCs として Toluene、p-Xylene、2E1H が主に検出された。

② B 社製

チャンバー内吸着成分の測定では、DBP、DEHP が検出された。見掛けの放散ガスの測定では、VOCs として Toluene、p-Xylene、2E1H が主に検出された。

表4 各種建材からの平均放散速度

	検出された 主な化学物質 (検出順に記載)	28℃測定			40℃測定		
		見掛け の放散量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	チャンバー内 吸着量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	放散速度 $[\mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})]$	見掛け の放散量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	チャンバー内 吸着量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	放散速度 $[\mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})]$
A) 防ダニ 断熱材	2E1H	396	7	82	416	N.D.	85
	Diphenyl Sulfone	N.D.	12	2	1	12	2
	DEHP	N.D.	16	3	N.D.	81	16
B) 床材	Phenol	446	2	91	1634	N.D.	333
	2E1H	1020	16	211	5320	31	1092
	BHT	30	N.D.	6	330	N.D.	67
	DEHP	N.D.	129	26	N.D.	360	73
C) 壁紙	Phenol	32	N.D.	6.63	106	N.D.	21
	2E1H	368	N.D.	75	1394	N.D.	284
D) カーペット	Phenol	N.D.	N.D.	N.D.	704	N.D.	144
	2E1H	161	17	36	546	16.4	115
E) 防災カーテン	DBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.2	3
	DEHP	N.D.	20	4	N.D.	210	43

※Diphenyl Sulfone, Phenol : Toluene 換算

③ C 社製

チャンバー内吸着成分の測定では、DEHP が検出された。見掛けの放散ガスの測定では、VOCs として Toluene、p-Xylene、2E1H が主に検出された。2E1H の放散速度が $75 \mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 、DEHP の放散速度が $42 \mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ と多量に放散され、今回測定した試験片の中で、28℃条件下で最も多量に DEHP が放散されている。

G) ノートパソコン各部(表 6 : 40℃)

① ケーシング

ABS 樹脂と表示されている。SVOCs として、見掛けの放散ガスの測定では、DEP(Diethyl phthalate)、DBP が検出され、チャンバー内吸着成分の測定では、DBP、DEHP 等のフタル酸エステル類が検出された。

② キーボード

チャンバー内吸着成分の測定では、DEHP 等のフタル酸エステル類が検出された。見掛けの放散ガスの測定では、VOCs として Styrene が検出された。

③ ディスプレイ

SVOCs として、見掛けの放散ガスの測定では BHT が検出されたが、チャンバー内吸着成分の測定では、フタル酸エステル類はほとんど検出されなかった。VOCs として、チャンバー内吸着成分の測定では、Toluene が放散速度 $2121 \mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ で多量に放散されている。

6.4 材料からの放散速度に関する考察

6.3に記したように、多くの材料から28℃条件下で DEHP が検出された。最も放散速度の大きい材料はソファのレザーカバー(C 社製)で、 $42 \mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ であった。一方、同製品から検出されたトルエンも $30 \mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ と同程度放散されており、この点から両物質の物性値を比較し、結果の妥当性について検討する。

材料からの化学物質の放散速度を決定する物性値の1つに蒸気圧がある。DEHP は、常温(20~28℃程度)での蒸気圧を測定する事が難しく、様々な値が報告されているが、一例として $3.04 \times 10^{-5} \text{Pa}(20^\circ\text{C})$ ¹⁹⁾ 程度といわれている。一方、揮発性の高いホルムアルデヒドやト

表5 F)ソファのレザーカバーからの平均放散速度(28℃測定)

	検出された 主な化学物質	見掛けの 放散量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	チャンバー内 吸着量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	放散速度 $[\mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})]$
① A 社製	Toluene	126	N.D.	25
	p-Xylene	13	N.D.	2
	2E1H	181	N.D.	36
	DEHP	N.D.	48	9
② B 社製	Toluene	170	N.D.	34
	p-Xylene	25	N.D.	5
	2E1H	203	N.D.	41
	DBP	N.D.	64	13
	DEHP	N.D.	26	5
③ C 社製	Toluene	148	N.D.	30
	p-Xylene	7	N.D.	1
	2E1H	372	N.D.	75
	DEHP	N.D.	206	42

表6 G)ノートパソコンからの平均放散速度(40℃測定)

	検出された 主な化学物質	見掛けの 放散量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	チャンバー内 吸着量 $\times 10^3 [\mu \text{g/h}]$	放散速度 $[\mu \text{g}/(\text{m}^2\text{h})]$
① ケーシング	2E1H	274	N.D.	55
	DEP	960	15	191
	DBP	75	20	19
	DEHP	N.D.	162	33
② キーボード	Styrene	70	18	18
	DEHP	N.D.	202	41
③ ディスプレイ	Toluene	10338	52	2121
	BHT	64	N.D.	13

ルエンの蒸気圧は、それぞれ517kPa(25℃)^{x20)}、2.9kPa(25℃)^{x21)}であり、これらと比較すると DEHP の蒸気圧は極めて低い。一般的に蒸気圧が高い物質は、材料からの放散速度が大きい傾向があるが、今回の測定では、DEHP のように蒸気圧が低い物質の放散速度も大きな値となった。

この原因として、材料に含まれる他の物質の影響を受けている可能性が考えられる。DEHP 等の可塑剤の揮発性は、単独では物質固有の沸点や蒸気圧に左右されるが、添加剤として用いられる場合には、物質単独の性質とは異なり、材料に含まれる他の物質に左右される可能性がある。特に相溶性の高い物質では、この傾向が見られる^{x22)}。

7. 結論

チャンバー内吸着・加熱脱着法による測定の精度検証として、SVOCs 標準物質による回収率測定及び、塩化ビニル製の床材を用いた検証を行った。又、床材からの SVOCs 放散の特徴を調査した。さらに上述の結果を踏まえ、各種建材・家具・家電製品の SVOCs 放散量測定を行った。

- 1) チャンバーの回収率は 59～98%であった。
- 2) 床材を同一条件下において、5 回連続で測定した時、DEHP 放散速度の変動係数は 22%であった。床材からの DEHP の平均放散速度は 22 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ であった。
- 3) 床材から放散される各物質の養生日数と放散量の関係を調査した結果、DEHP は測定期間 6 日間では減衰傾向が見られず、平均放散速度 22 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ であった。
- 4) 試験片の切り出し位置の違いによる放散速度のばらつきを調査した。DEHP は、変動係数 21%で、検出された主な化学物質のうち最も小さい値となった。
- 5) 床材・壁紙・カーペット等から、DEHP の分解物質である 2E1H が顕著に検出された。防ダニ加工した断熱材、床材、防災カーテンからは、チャンバー内吸着成分から DEHP 等のフタル酸エステル類が検出された。
- 6) 雰囲気温度 40℃では、放散速度が 28℃条件下の 2～5 倍となる物質があった。
- 7) ソファのレザーカバーからは、雰囲気温度 28℃で、SVOCs として DBP、DEHP 等のフタル酸エステル類が多く検出された。
- 8) ノートパソコンからは、雰囲気温度 40℃で、ケーシング、キーボードから DEP、DBP、DEHP 等のフタル酸エステル類が検出された。ディスプレイからは、SVOCs として BHT が検出され、他に VOCs として Toluene が多量に検出された。
- 9) 今後は、本測定法による測定を重ね、データベースを作成していく予定である。

注釈

- [1]無極性カラムでの分離条件で n-テトラデカン～n-ヘキサコサンの間で溶出する有機物と定義する^{x23)}。
- [2]ここで表記する繰り返し再現性とは、同一試験片を同一の測定者が数回測定したときのばらつきを意味する。
- [3]見掛けの放散ガスの測定により検出される化学物質は、大半が VOCs であり、SVOCs はほとんど捕集されない。
- [4]GC/MS 分析条件

GC	HP6890
コールドトラップ温度	-130℃ (1.5min) → 50℃/sec → 250℃ (4min)
カラム	TC-5 (30m×0.25mm×0.25 μm)
オープン温度	40℃ (5min) → 10℃/min → 270℃ (21min)
検出器 (MS)	HP5973MSD

- [5]ここで換気回数 $n=9.5$ 回/h、試料負荷率 $L=12.6\text{m}^2/\text{m}^3$ より $L/n=1.3$ 。チャンバー試験では、 L/n が 0.5～10 の時、室内環境を再現出来ていると考える。又、 L/n が小さいほど、放散速度は大きくなり安全側で評価していると考えられる^{x24)}。
- [6]回収率は、Tenax-TA 管に一定量の SVOCs 標準物質を直接添加して定量分析した結果を 100%とする。
- [7]チャンバー底面に約 1mm の突起があり、ガラス台の設置により給気口 2 を

塞ぐことはない。

- [8]デシケーターに供給される空気は湿度は、給気口の直前で測定しており、温度はほぼ 23±1℃、相対湿度約 60±5%程度である。①シリカゲルで除湿し、②活性炭を用いて VOCs を除去し、この空気の一部を③水でバブリング(Wet Air)させ乾燥空気(Dry Air)と混合させ、湿度調節を行っている。
- [9]見掛けの放散ガスの測定後、チャンバーから取り出した試験片は、吸着成分の加熱脱着中、デシケーター内に戻す。

謝辞

研究の遂行にあたり、朱清宇氏(当時：東京大学生産技術研究所)、徐長厚氏(東京大学生産技術研究所)、横田知博氏(当時：慶應義塾大学大学院)に多大なご協力をいただいた。ここに記して深甚の謝意を表す。本研究の一部は、建築学会特別調査委員会・シックハウス問題の解明とヘルシーな居住環境の開発特別研究委員会(委員長:村上周三 慶應義塾大学理工学部 教授)の活動の一環として実施したものである。本研究の一部は国土交通省の建設技術開発費補助金の助成を得て実施している事を付記する。

参考文献

- [1]JIS A 1901：建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法、2003.1
- [2]可塑剤工業会：生産出荷統計データ、<http://www.kasozai.gr.jp/>
- [3]Carl-Gustaf Bornehag, Charles J. Weschler：The Association between Asthma and Allergic Symptoms in Children and Phthalates in House Dust: A Nested Case-Control Study, Environmental Health Perspectives, Vol. 112, Num14, pp1393-1397, 2004.10
- [4]野中辰夫,竹田菊男,大橋一俊,藤井博史,村上高行,藤本武利：住宅建材の放散ガス評価における実用的な加速試験法, 2001年度室内環境会, pp208-211, 2001.12
- [5]JACA No.34-1999：クリーンルーム構成材料から発生する分子状汚染物質の測定方法指針, 日本空気清浄協会, 1999
- [6]藤本武利,竹田菊男,野中辰夫,飯田裕幸,中原武利：クリーンルーム構成材料および樹脂材料の発生ガス試験,エアロゾル研究14(4)pp348-356 1999
- [7]E.Uhde, M.Bednarek, F. Fuhrmann, T. Salthammer：Phthalic Esters in the Indoor Environment-Test chamber Studies on PVC-Coated Wall - coverings, Indoor Air, pp150-155 2001.11
- [8]本橋健司,今井誠弘：ポリ塩化ビニル樹脂系建築材料から放散するフタル酸エステル類の定量分析, 日本建築学会構造系論文集, 第 573 号, pp15-20, 2003.11
- [9]星野邦広, 今中努志, 加藤信介, 朱清宇, 安宅勇二, 安勝勝：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物 (SVOC) 測定に関する研究(その 1)：チャンバー内吸着・加熱脱着法の開発, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-2, pp857-858, 2002.8
- [10]朱清宇,星野邦広, 加藤信介, 安宅勇二, 安勝勝：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物 (SVOC) 測定に関する研究(その 2)：建材、家電製品からの SVOC 放散量の測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集, D-2, pp859-860, 2002.8
- [11]星野邦広,今中努志, 加藤信介, 朱清宇, 安宅勇二, 安勝勝：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物 (SVOC) 測定に関する研究(その 3)：チャンバー内吸着・加熱脱着法の測定条件の検討と家電製品からの SVOC 放散量の測定, 日本空気調和・衛生工学 学術講演梗概集, pp637-640, 2002.9
- [12]K Hoshino, T Imanaka, T Iwasaki, S Kato：Study on measurement of semi volatile organic compounds (SVOCs) emitted from indoor materials and products using glass test chamber, Indoor Air 2002 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Vol.2, pp950-954, 2002.6
- [13]朱清宇, 星野邦広,加藤信介,安宅勇二：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物(Semi-Volatile Organic Compounds) (SVOCs)測定法の開発, 日本建築学会環境系論文集, 第 574 号, pp35-41, 2003.12
- [14]星野邦広,今中努志,加藤信介,朱清宇,安宅勇二：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物(SVOC)測定に関する研究(その 4)：チャンバー内吸着・加熱脱着法によるノートパソコンから放散される SVOC の測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集,D-2, pp959-960,2003.8
- [15]勝又寛子,村上周三,加藤信介,朱清宇,星野邦広,安宅勇二,横田知博：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物 (SVOC) 測定に関する研究(その 6)：建材・家電製品からの放散量測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集,D-2, pp949-950, 2004.8
- [16]勝又寛子,横田知博,村上周三, 加藤信介,朱清宇,星野邦広,安宅勇二：実温度条件下における材料から放散される半揮発性有機化合物 (SVOC) 測定に関する研究(その 7)：2つのマイクロチャンバー・流れ場の数値解析 日本空気調和・衛生工学 学術講演梗概集, pp1415-1418, 2004.9
- [17]安藤正典：室内空気汚染と化学物質,化学工業日報社,2002.10
- [18]14102 の化学商品,化学工業日報社,2002.1
- [19]有害性評価書 CAS 登録番号 117-81-7,化学物質評価研究機構,2004.9
- [20]有害性評価書 CAS 登録番号 50-00-0,化学物質評価研究機構,2005.2
- [21]シックハウスを防ぐ最新知識・健康な住まいづくりのために,日本建築学会,2005.3
- [22]中條澄：エンジニアのためのプラスチック教本,工業調査会,1997.12
- [23]中小企業基準認証研究開発事業(建材からの VOC 等放散量の評価方法に関する標準化)成果報告書,建材試験センター,2005.3
- [24]建材とホルムアルデヒド・VOC 小型チャンバー法による測定法 JIS(案)講演会梗概集,建材試験センター,2002.6

(2005年2月8日原稿受理, 2005年6月29日採用決定)