環境因子の変化によるDEHP放散速度への影響に関する検討 —室内環境条件下における材料から放散される準揮発性有機化合物測定に関する マイクロチャンバー法の性能評価 (その2) —

CONFIRMING THE CHANGES OF AN EMISSION RATE OF DEHP FROM THE PVC WALLPAPER WHEN CHANGING THE ENVIRONMENTAL FACTORS

Study on measurment of Di-2-ethylhexyl phthalate from building products by
micro chamber method (Part 2)

星野邦広*, 加藤信介**, 安宅勇二***

Kunihiro HOSHINO, Shinsuke KATO and Yuji ATAKA

We have measured emission rates(ER) of DEHP from the PVC wallpaper using Micro chamber method when changing the environmental factors (Direction of a test sample, time and supplied gas type, test temperature). As a result, it was found that ER of DEHP is influenced by direction of a test sample and significant increased with the rise of test temperature. Additionally, we studied on the measurement of compounds other than DEHP, such as pesticides or phosphoric acid ester using Micro chamber method. The study conclusion indicated that it is possible to measure ER of pesticides or phosphoric acid ester from building materials.

Keywords: SVOC, DEHP, Phosphoric acid ester, Micro chamber method, Emission Rates

準揮発性有機化合物, ジー2-エチルヘキシルフタレート, リン酸エステル,
マイクロチャンバー法, 放散速度

1. はじめに

著者らは建築材料を始めとする各種材料から放散される準揮発性有機化合物(SVOC: Semi-Volatile Organic Compounds)を測定するチャンパー内吸着-加熱脱着法(Thermal Desorption Test Chamber method: TDC method)の開発およびTDC methodによる実試料の測定例について報告した¹⁻⁸⁾。さらに、建築材料からのSVOC放散測定方法の標準化としてTDC methodをベースとした「マイクロチャンパー法」のJIS化(JIS A 1904 (案))⁹⁾が進んでいる。マイクロチャンパー法は厚生労働省から室内空気濃度指針値¹⁰⁾が示されている13物質の内、フタル酸ジブチル(DBP: Di-butyl phthalate)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP: Di-2-ethylhexyl phthalate)、クロルピリホス(Chlorpyrifos)、ダイアジノン(Diazinon)、フェノブカルブ(Fenobucarb)等の放散測定を目的としている。著者らは前報にて、マイクロチャンパー法の性能評価(バックグラウンド、回収率、検量線の作成、マイクロチャンパー内面処理効果、実試料による再現性の確認)について報告した¹¹⁾。

本研究ではまず、前報¹¹⁾で検討課題となっていた、表面が凹凸形状の試験体を測定する際のマイクロチャンパーとの密封性の向上の検討を行った。続いて、マイクロチャンパー法においてSVOCの放散挙動に影響を及ぼすと考えられる環境因子(試験体の向き、時間、供給する気体の種類)を変えて塩化ビニル樹脂系壁紙から放

散されるDEHPの測定を行うことにより、どの因子がDEHP放散に影響を与えるのかの検討を行ったのでその結果を報告する。また、マイクロチャンパー法への加熱加速試験法の適用を確認する実験を行うことにより、実用温度の高い自動車内装材および家電製品等からのSVOC放散測定への展開についての考察も試みたので報告する。そして最後にフタル酸エステル(DBP, DEHP)以外のSVOC成分であるクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ等の農薬類およびリン酸エステル類について、標準試料の添加回収測定を通してマイクロチャンパー法による測定の可能性の検討を行ったのでその結果についても報告する。

2. 試験体とマイクロチャンパーとの密封性の向上

マイクロチャンパー法で実試料を測定する際、円形にカットした試験体をアルミホイルやアルミパッキン(厚み0.2mm)で挟み、チャンパーとの接触を防ぐようにしてからチャンパーの蓋と容器の間に挟んで測定を行う。写真1に試験体として用いた塩化ビニル樹脂系壁紙とマイクロチャンパーを示す。試験体をマイクロチャンパーに挟んで測定するため、試験体表面の形状により密封性が得られないことが予想される。密封性が得られないとSVOC成分の正確な放散測定することが難しくなる。そこで、実試料の測定を行う場合、事前に密封性の確認を行うことが必要である。図1にマイクロ

* ジーエルサイエンス㈱

** 東京大学生産技術研究所 教授・工博

*** 吉野石膏㈱ 博士(工学)

GL Sciences Inc.

Prof., Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Dr. Eng.

Yoshino Gypsum Co., Ltd., Ph.D.

チャンバーと試験体の密封性の確認方法を示す。前報¹¹⁾では、塩化ビニル樹脂系壁紙の測定において壁紙表面が凹凸形状であったためアルミパッキンとの間にすき間が生じ、リークが確認された。その対応策としてアルミホイル(厚み 0.012mm)を代用とすることを報告したが、アルミホイルは厚みが薄すぎるため取り扱いに難点があった。そこで、今回新たに以下のような密封方法を検討した。すなわち、試験体をアルミパッキンで挟む際に、 $\phi 115 \times \phi 102$ (厚み 0.2mm)にカットしたテフロンテープ 2 枚を壁紙の外側に取り付け、アルミパッキンとテフロンテープで密封性を確保することによりリークがなくなることを確認した(図 2)。この密封方法により表面に凹凸形状を持つ試験体に対しても測定が可能となることを確認した。

塩化ビニル樹脂系壁紙

マイクロチャンバー

写真1 試験体およびマイクロチャンバー

図1 マイクロチャンバーと試験体のシール性の確認方法

図2 テフロンテープによるシール方法

3. マイクロチャンバー法による DEHP 放散挙動評価

$\phi 100\text{mm}$ の円形にカットした塩化ビニル樹脂系壁紙を図2で示した方法でマイクロチャンバーに取り付け測定を行った。表1、表2にマイクロチャンバー法の各工程の測定条件を、表3にTD-GC/MS分析条件を示す。本実験ではマイクロチャンバー法においてSVOCの放散挙動に影響を及ぼすと考えられる環境因子(試験

体の向き、時間、供給する気体の種類)を変えて塩化ビニル樹脂系壁紙から放散されるDEHPの測定を行うことにより、どの因子がDEHP放散に影響を与えるかの検討を行った。尚、測定は同一仕様の2つのマイクロチャンバー(A,B)を用いて行った。図3に塩化ビニル樹脂系壁紙を測定した際のマスプロトグラム(MC)の一例を示す($m/z=149$)。

表1 SVOC成分吸着工程測定条件

チャンバー材質・体積	ガラス、内面シラン処理済み 約 $6.3 \times 10^{-4} \text{m}^3$ (内寸 $\phi 82 \times H120\text{mm}$)
供給気体	加湿空気(RH50 $\pm$ 5%): 3.1, 3.2 乾燥空気: 3.3, 窒素: 3.3
温度	28 $^{\circ}\text{C}$
捕集流量(換気量)	15ml/min
換気回数(N)	1.43h $^{-1}$
測定表面	$\phi 82\text{mm}$
ローディングファクター(L)	8.4m $^2/\text{m}^3$
N/L	0.17
捕集剤	Tenax TA, mesh20/35, 100mg

表2 SVOC成分加熱脱着工程測定条件

発生ガス濃縮導入装置	MSTD258M-B (ジーエルサイエンス)
チャンバー加熱脱着温度	30 $^{\circ}\text{C}$ (30min)→200 $^{\circ}\text{C}$ (30min) Rate 11.3 $^{\circ}\text{C}$
供給ガス流量(He)	90ml/min
捕集流量	60ml/min
捕集時間・捕集量	75min, 4.5L
換気時間・温度	30min, 30 $^{\circ}\text{C}$
捕集剤	Tenax TA, mesh20/35, 100mg

表3 TD-GC/MS分析条件

TD-GC/MS	TMD253H (ジーエルサイエンス), JMS-AMII (日本電子)
捕集管脱着温度・時間	270 $^{\circ}\text{C}$, 14min
コールドアップ温度	-130 $^{\circ}\text{C}$
TDスプリット比	1:20
分析カラム	InertCap 1MS 0.25mmI.D. $\times$ 60m, df=0.25 μm
オープン温度	40 $^{\circ}\text{C}$ (5min)→10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ →280 $^{\circ}\text{C}$ (21min)
測定モード	SCAN 35~450

図3 塩化ビニル樹脂系壁紙測定のMC($m/z=149$)

3.1 試験体表面の向きの違いによる DEHP 放散速度の確認

マイクロチャンバー法でのSVOC吸着工程は試験体表面を下に向けた状態で行う。それに対し本実験ではマイクロチャンバーの向きを逆にし、試験体表面が上に向けた状態での測定を行い通常の測定(下向き)で得られたDEHP放散速度と違いが生じるのか否かを確認した。放散試験時捕集時間^{注1)}はマイクロチャンバー法の条件である24時間とした。

3.1.1 試験体表面の向きの違いによる DEHP 放散速度測定結果 試験体表面下向きでの測定（通常測定）を $n=6$ （マイクロチャンバー A, B で 3 回ずつ測定）、試験体表面上向きでの測定（逆向き測定）を $n=4$ （マイクロチャンバー A, B で 2 回ずつ測定）で実施した。各向きによる DEHP 放散速度を図 4 に示す。試験体表面下向きの場合の DEHP 放散速度平均値 $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に対し、試験体表面上向きの場合の DEHP 放散速度平均値は $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ と低めの値となった。

図 4 試験体表面向きの違いによる DEHP 放散速度

3.1.2 試験体表面の向きの違いによる DEHP 放散速度に対する影響に関する考察 試験体表面下向きでの測定値 ($n=6$) および試験体表面上向きでの測定値 ($n=4$) における DEHP 放散速度の相対標準偏差 (RSD) は 5.0%、6.8%であった。RSD が 10%以下であることから DEHP 放散速度の値の信頼性は高いと考えられる。よって、今回実施した塩化ビニル樹脂系壁紙に関しては試験体表面の向きの違いにより DEHP 放散速度の差異が生じることが確認された。従って、マイクロチャンバー法を実施するに当たって、試験体表面の向きを一定にして測定することが必要という知見が得られた。

3.2 放散試験時捕集時間の違いによる DEHP 放散速度の影響の確認 マイクロチャンバー法の JIS 原案¹²⁾ (JIS A 1904 (案)) では SVOC 吸着工程における放散試験時捕集時間を 24 時間としているが、この放散試験時捕集時間を 3, 6, 12, 48 時間に变化させた場合、DEHP 放散速度に違いが生じるのか否かについて確認を行った。測定はマイクロチャンバー A, B で各 1 回ずつ実施した ($n=2$)。

3.2.1 放散試験時捕集時間の違いによる DEHP 放散速度測定結果 放散試験時捕集時間 3, 6, 12, 48 時間での DEHP 放散速度を図 5 に示す。24 時間の値は 3.1 で求めたマイクロチャンバー A, B の DEHP 放散速度（下向き）の平均値である。マイクロチャンバー法の測定条件である放散試験時捕集時間 24 時間での DEHP 放散速度 $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ を基準として比較すると、24 時間よりも短い時間（3, 6, 12 時間）では高い放散速度を示し、24 時間よりも長い 48 時間では低い放散速度を示している。また、6 時間と 12 時間での DEHP 放散速度はほぼ同じであった。さらに最も短い 3 時間の場合は DEHP 放散速度の値にばらつきが見られた。

図 5 放散試験時捕集時間の違いによる DEHP 放散速度

3.2.2 放散試験時捕集時間の違いによる DEHP 放散速度に関する考察

放散試験時捕集時間の違いにより DEHP 放散速度に差が出ることを確認した。図 5 から放散試験時捕集時間が長くなるにつれて DEHP 放散速度が低い値を示す傾向が見られた。マイクロチャンバー法にて求める SVOC 放散速度は放散試験時捕集時間における平均放散速度となる。そのため、放散試験時捕集時間の間にチャンバー内に吸着する SVOC 量に依存することとなる。図 6 に各放散試験時捕集時間ごとのマイクロチャンバー内への DEHP 吸着量と単位時間当たりの DEHP 吸着量を示す。この結果を見ると時間経過に伴い吸着量は増加しているが、単位時間当たりの吸着量は時間経過に伴い徐々に減少していることが伺える。このことから、測定開始直後（放散初期）はチャンバー内の DEHP 量がゼロの状態のため、DEHP のチャンバーへの吸着が促進傾向になるが、時間経過に伴い吸着量は安定してくる。そして、チャンバー内への DEHP 吸着量が飽和状態に近づくにつれ単位時間当たりの DEHP 吸着量は減少していくと予想される。すなわち、放散試験時捕集時間が長くなるにつれて DEHP 放散速度は低下していくと考えられる。また、放散試験時捕集時間が 3 時間の場合、DEHP 放散速度の値にばらつきが見られたことから、放散試験時捕集時間が短時間での測定は初期吸着量が不安定かつ分析可能量に満たないなどの理由により測定の精度を下げる傾向があると考えられる。

以上、本実験の結果からマイクロチャンバー法での放散試験時捕集時間は DEHP 吸着量が定常でかつ測定時間としても効率的である 6 時間から 24 時間が適当であると言える。ただし、冒頭にも述べているように放散試験時捕集時間の違いにより DEHP 放散速度に差が出てくるため、測定精度の面からも放散試験時捕集時間を統一することが必要である。

3.3 供給する気体の種類の違いによる DEHP 放散速度の影響の確認

マイクロチャンバー法の JIS 原案¹²⁾ (JIS A 1904 (案)) では放散試験時捕集測定の際、マイクロチャンバーへ相対湿度 50% (RH50%) の清浄空気を供給することになっている。そこで、本実験では加湿空気ではなく乾燥空気および窒素を供給した場合の DEHP 放散速度を求め、供給する気体の種類の違いにより DEHP 放散速度に違いが生じるのか否かについて確認を行った。測定はマイクロチャンバー A, B で各 1 回ずつ実施した ($n=2$)。

図6 各放散試験時捕集時間に対するマイクロチャンバー内へのDEHPの吸着量と単位時間当たりのDEHP吸着量

3.3.1 供給する気体の種類の違いによるDEHP放散速度測定結果

乾燥空気(Dry Air)および窒素(N₂)をマイクロチャンバーに供給して求めたDEHP放散速度を図7に示す。通常の測定法であるRH50%の清浄空気を供給して得られたDEHP放散速度(3.1で求めたマイクロチャンバーA,BのDEHP放散速度(下向き)の平均値)も合わせて図7に示す(Wet Air)。結果として、加湿空気、乾燥空気、窒素によるDEHP放散速度にほとんど差がないことを確認した。

図7 供給する気体の違いによるDEHP放散速度

3.3.2 供給する気体の種類の違いによるDEHP放散速度の影響に関する考察

まず、加湿空気(RH50%)と乾燥空気(Dry Air)をマイクロチャンバーに供給した際の塩化ビニル樹脂系壁紙からのDEHP放散速度には差がないことから、材料からのDEHP放散には湿度依存性が少ないと推測される。これはDEHPの物性が疎水性であるためと考えられる。よって、親水性の物性を持つSVOCの測定を行う際には湿度の影響を受ける可能性は十分にあると考えられる。続いて窒素に関してもDEHP放散速度に差がなかったが、材料を加熱する加熱加速試験においてはチャンバーに供給する気体として窒素が良く用いられる。その理由は空気雰囲気中で材料を加熱する場合、測定対象成分が酸化分解等を起こし易くなるため、それを防ぐためである。DEHPも空気雰囲気中で加熱を行うと分解しOctene、2-Ethyl-1-hexanol、Phthalic anhydride等の分解生成物を生じる。そのため、マイクロチャンバー内に吸着したSVOC成分を加熱脱着す

る際には窒素と同じ不活性な気体であるヘリウム(He)を使用している。ただし、SVOC成分をマイクロチャンバー内に吸着させる工程の際は室温付近(28℃)で行うため、空気を使用してもSVOC成分の酸化等の影響はほとんどないと考えられる。

4. マイクロチャンバー法への加熱加速試験法の適用の検討

マイクロチャンバー法においてチャンバー内にSVOCを吸着する工程である放散試験時捕集測定の温度は居住環境に合わせた28℃となっている。それに対し、建築材料とは違い実用温度が室温よりも高くなる自動車内装材および家電製品等に関しては、より高い測定温度が必要となる。実際に自動車内装材測定においては、サンプリングバッグ法により65℃での測定が行われている¹³⁾。しかし、サンプリングバッグ法ではフタル酸エステルを始めとしたSVOCはテドラバッグ等のサンプリングバッグ内に吸着してしまい実質上測定が不可能である¹³⁾。よって、マイクロチャンバー法での放散試験時捕集測定に加熱を行うことにより、より高い測定温度が必要である自動車内装材および家電製品等からのSVOC放散速度を求めることが可能であると考えられる。そこで加熱加速試験法を適用したマイクロチャンバー法による実験を行うことにより建築材料以外の材料のSVOC放散測定への展開について検討を行った。

4.1 測定条件

試験体には3章と同様の塩化ビニル樹脂系壁紙を使用した。また、マイクロチャンバーへ供給する気体として窒素を使用し、放散試験時捕集測定の温度は28℃、40℃、60℃とした。そして、放散試験時捕集時間は2時間(設定温度に到達してから30分後に捕集開始)とした。その他の条件は表1~3と同様とした。測定はマイクロチャンバーA,Bで各1回ずつ実施した(n=2)。

4.2 測定結果

マイクロチャンバー温度を40℃、60℃と加熱して測定を行い求めたDEHP放散速度と28℃におけるDEHP放散速度をプロットしたグラフを図8に示す。図8を見て判るように60℃でのDEHP放散速度にバラツキが見られるが、温度の上昇と共に指数関数的にDEHP放散速度が増加していることが判る。

4.3 考察

4.3.1 温度と塩化ビニル樹脂系壁紙のDEHP放散速度 材料からの放散速度に影響を及ぼす大きな環境因子として温度が挙げられる。温度の上昇に伴い化学物質の放散速度は上昇する。そのことは図8のグラフからも明らかである。また、40℃および60℃でのDEHP放散速度からDEHP濃度を求めると(マイクロチャンバーA,Bの平均値)、40℃の場合270 μg/m³、60℃の場合1680 μg/m³となる。この値は厚生労働省によるDEHPの室内空気濃度指針値である120 μg/m³を大幅に越えている。このことから、建築材料とは違い実用温度が室温よりも高くなる自動車内装材および家電製品等に関しては、室内環境に対するSVOCの放散影響が無視出来なくなること示唆している。

次に、VOCに関して試験温度(絶対温度K)の逆数と放散速度の対数には直線関係すなわち(1)式が成り立つことが報告されている¹⁴⁾。

$$\log V = C_1/T + C_2 \quad (1)$$

ここで、V：放散速度($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)、T：試験温度(絶対温度：K)、C1、C2：定数である。すなわち、2点以上の異なる温度での放散速度実測値から(1)式の関係線を導きだすことにより任意の温度における放散速度を推定することが可能である。さらに、(1)式が有機化合物の平衡蒸気圧と温度の関係を示すクラウジウス-クラペイロン式に類似することから、有機化合物の蒸気圧が判れば C1 値を算出することができ、それにより 1 点の放散速度実測値を用いて任意の温度における放散速度を算出できることも報告されている¹⁴⁾。

SVOC に関しても(1)式が成立するとした場合、ある温度における DEHP 蒸気圧が判れば同様に C1 を求めることが可能である。そこで、可塑剤工業会の製品安全データシート¹⁵⁾で示されている DEHP の蒸気圧 $6.70 \times 10^{-3}[\text{Pa}]$, 341K(68°C)、 $160[\text{Pa}]$, 473K(200°C)を(1)式に代入して C1 を求めたところ、 $C1 = -5.34 \times 10^3$ であった。続いて図 8 の結果から塩化ビニル樹脂系壁紙の試験温度(絶対温度 K)の逆数 $1/T$ と DEHP 放散速度の対数 $\log V$ との関係をプロットし、図 9 に示した。このプロットから求めた C1 は -4.78×10^3 および -4.30×10^3 となり、DEHP の蒸気圧から求めた C1 とは若干の差が見られた。これは、塩化ビニル樹脂と DEHP の相互作用が関与しているためと考えられる。

	28°C	40°C	60°C
マイクロチャンバー A	9.4	46	330
マイクロチャンバー B	10.0	45	240

図 8 試験体温度と DEHP 放散速度

4.3.2 加熱加速試験法を適用したマイクロチャンバー法 マイクロチャンバー法に加熱加速試験法を適用することによりチャンバー内への SVOC 吸着量は大幅に増えることになる。従って、例えば放散試験時捕集時間を 24 時間に設定するとチャンバー内の SVOC 吸着量は飽和量を越える可能性がある。また、SVOC 吸着量が多いとチャンバーを加熱し SVOC を脱着させた際に GC/MS の測定限界を越えた量の SVOC が捕集管に捕集されることが考えられる。そこで、その状態を避けるため、放散試験時捕集時間を 2~3 時間程度に短縮する必要がある。放散試験時捕集時間を短くすることは全体の測定時間も短くなるため測定効率は良くなるが、3.2 で示したように SVOC 放散速度は高めの値となる。実際に図 8 で示された 28°C における DEHP 放散速度は $9.7 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ (マイクロチャンバー A, B の値の平均値) で、放散試験時捕集時間 24 時間で求めた放散速度 $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に対し約 1.7 倍の値となっている。

一方、DEHP の蒸気圧から求めた $C1 = -5.34 \times 10^3$ と 60°C での

DEHP 放散速度実測値から 28°C での DEHP 放散速度を算出するとマイクロチャンバー A では $6.4 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ マイクロチャンバー B では $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となり、 $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に近い値となった。このことは加熱加速試験法を適用したマイクロチャンバー法で得られた放散速度から、室温付近での SVOC 放散速度を推定できる可能性があることを示している。しかし、本実験の結果は塩化ビニル樹脂系壁紙についてのみの結果であることから任意の温度での SVOC 放散速度の推定を評価するためには、更なる検討が必要であると考えられる。

以上、本実験から加熱加速試験法を適用したマイクロチャンバー法は実用温度が高い材料に対し、材料からの SVOC 放散速度を相対的に比較評価するための手法として有効であるという知見が得られた。

図 9 DEHP 放散速度対数 ($\log V$) と試験温度逆数 ($1/T$) の関係

5. フタル酸エステル以外の SVOC の放散測定の見直し

これまで SVOC 放散測定の対象成分としてフタル酸エステルを取り上げてきたが、厚生労働省から室内空気濃度指針値が示されているクロルピリホス(Chlorpyrifos)、ダイアジノン(Diazinon)、フェノブカルブ(Fenobucarb)等の農薬類および有機リン系難燃剤・可塑剤であるリン酸エステルについてマイクロチャンバー法で測定が可能か否かの検討を行った。検討方法は農薬 6 成分混合標準試料およびリン酸エステル 7 成分混合標準試料をマイクロチャンバーに添加し、各成分の回収率を求めることで実施した。

5.1 農薬類の放散測定の見直し

厚生労働省から室内空気濃度指針値が示されているクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ以外に殺虫剤・防虫剤であるフェニトロチオン(Fenitrothion)、フェンチオン(Fenthion)、ピリダフェンチオン(Pyridaphenthion)の 3 成分を加えた 6 成分混合標準試料をマイクロチャンバーに添加し回収率を求めた。

5.1.1 農薬類の添加回収率 各成分の添加量(ng)、回収率(%)さらに添加量相当分が放散したと仮定した場合の放散速度($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)を表 4 に示す。また、図 10 に TD-GC/MS 測定によるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。尚、回収率はマイクロチャンバー添加量と等量の農薬 6 成分混合標準試料を Tenax TA 捕集管に直接添加して TD-GC/MS 測定により得られた値を 100%として計算した。

5.1.2 マイクロチャンバー法による農薬類の放散測定考察 表 4 の添加回収率結果より 110ng 添加(推定放散速度 $0.87 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)時のフェノブカルブの回収率 77%を除いては 84~98%と良好な回収率であった。また、マイクロチャンバーに添加した各農薬成分がマイ

クロチャンパー法により 24 時間で放散し、チャンパー内に吸着したと仮定した場合の放散速度を計算により求めると、 $0.31 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となる。このことから、今回確認した農薬成分については $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下レベルの放散測定への対応が可能である。一方、クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブに対する厚生労働省による室内空気濃度指針値はそれぞれ $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (小児: $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、 $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。仮に、ある材料をマイクロチャンパー法により測定した際の上記 3 成分の 24 時間平均濃度が指針値と同じであると仮定した場合、それぞれの放散速度はクロルピリホス $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ (小児: $0.017 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)、ダイアジノン $0.049 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 、フェノブカルブ $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となる。一概に室内空气中濃度とマイクロチャンパー内濃度を同等に扱うことは出来ないが、クロルピリホスやダイアジノンのように求められる放散レベルが低い場合、マイクロチャンパー法の高感度化が必要になってくると考えられる。

表 4 マイクロチャンパー法による各農薬成分の添加回収率

成分名	添加量 (ng)	放散速度* ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	回収率 (%)	添加量 (ng)	放散速度* ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	回収率 (%)
Fenobucarb	110	0.87	77	220	1.7	88
Diazinon	110	0.87	88	220	1.7	95
Fenitrothion	100	0.79	90	200	1.6	98
Fenthion	40	0.31	84	80	0.63	93
Chlorpyrifos	100	0.79	85	200	1.6	91
Pyridaphenthion	100	0.79	92	200	1.6	86

*放散速度は添加量から計算により求めた値

図 10 農薬 6 成分混合標準試料の TIC

5.2 有機リン系難燃剤・可塑剤の放散測定の検討

プラスチック、合成ゴム、樹脂、繊維、紙等をはじめとした各種材料の難燃剤・可塑剤として使用されているリン酸エステルが遅発性神経障害を引き起こすことが報告されており、人体への影響が懸念されている¹⁶⁻¹⁸⁾。そこでフタル酸エステル以外のマイクロチャンパー法測定対象 SVOC として、今後リン酸エステル類が着目されることが予想される。以上の理由により、リン酸エステル類の放散測定の検討を行った。対象とするリン酸エステルは、リン酸トリエチル (TEP: Triethyl phosphate)、リン酸トリブチル (TBP: Tributyl phosphate)、リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP: Tris (2-chloroethyl) phosphate)、リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) (TCIPP: Tris (2-chloroisopropyl) phosphate)、リン酸トリス (ブトキシエチル) (TBEP: Tris (butoxyethyl) phosphate)、リン酸トリフェニル (TPP: Triphenyl phosphate)、リン酸トリクレシル (TCP: Tricresyl phosphate) の 7 成分とした。

この 7 成分の中で難燃剤として通常良く使用されている成分は TCEP, TCIPP, TPP の 3 成分であり、その他の 4 成分は可塑剤等と

して使用されている¹⁹⁾。また、東京都健康安全センターでは室内空気 (住宅 44 件, オフィスビル 22 棟) および外気中のリン酸エステル濃度の測定を実施し、その測定結果をホームページに掲載している²⁰⁾。これによると、室内空気中で 70% 以上の高検出率であった成分は TEP, TBP, TCEP, TCIPP, TBEP の 5 成分であった。また、最大値の高かった成分を挙げると住宅では TCIPP $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TBP $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TCEP $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TEP $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、オフィスビルでは TCEP $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TBEP $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TDCPP (Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate) $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TCIPP $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

5.2.1 リン酸エステル類の添加回収率 リン酸エステル 7 成分混合標準試料をマイクロチャンパーに添加し各成分の回収率を求めた。添加量は各成分 200ng (推定放散速度 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) とし、 $n=3$ での添加回収率測定を行った。表 5 に結果を示す。また、図 11 に TD-GC/MS 測定による TIC を示す。TCP は異性体が存在するため 4 本のピークが検出された。そこでピーク高さの高い 3 本のピークの合計値を TCP とした。尚、回収率はマイクロチャンパー添加量と等量のリン酸エステル 7 成分混合標準試料を Tenax TA 捕集管に直接添加して TD-GC/MS 測定により得られた値を 100% として計算した。

5.2.2 マイクロチャンパー法によるリン酸エステル類の放散測定
考察 表 5 の添加回収率測定結果より TBEP を除いた 6 成分に対して回収率 83~90% および再現性 5.0~9.6% と良好な値であった。農薬成分と同様にマイクロチャンパー添加量 (200ng) から求めた 24 時間放散試験時捕集での放散速度は $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ となる。このことから、TBEP を除いたリン酸エステル 6 成分に関しては十分に $1 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ レベルの放散測定が可能であると考えられる。しかし、今後の検討課題として TBEP の回収率低下の原因究明、リン酸エステル類を含有した実試料の測定データの蓄積が挙げられる。

表 5 マイクロチャンパー法によるリン酸エステル類の添加回収率

成分名	添加量 (ng)	放散速度* ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	回収率 (%)	R.S.D. (%) ($n=3$)
TEP	200	1.6	89	5.2
TBP	200	1.6	90	5.0
TCEP	200	1.6	88	5.5
TCIPP	200	1.6	89	7.4
TBEP	200	1.6	54	17
TPP	200	1.6	83	7.1
TCP	200	1.6	83	9.6

*放散速度は添加量から計算により求めた値

図 11 リン酸エステル 7 成分混合標準試料の TIC

6. まとめ

マイクロチャンパー法の性能評価について前報¹¹⁾の結果を踏まえ、さらなる評価を行った結果以下の知見を得た。

- (1) 前報¹⁾での検討課題となっていた表面が凹凸形状の試験体を測定する際のマイクロチャンバーとの密封性向上の検討を行った結果、φ115 x φ102にカットしたテフロンテープを用いた密封方法を用いることにより表面に凹凸形状を持つ試験体に対しても対応が可能となることを確認した。
- (2) SVOCの放散挙動に影響を及ぼすと考えられる環境因子(試験体の向き、時間、供給する気体の種類)を変えて塩化ビニル樹脂系壁紙から放散されるDEHPの測定を行った結果、以下の知見が得られた。
- ① 試験体表面の向きの違いによるDEHP放散速度評価では試験体表面の向きの違いにより差異が確認された。このことから、マイクロチャンバー法を実施するに当たって試験体表面の向きを一定にして測定することが必要という知見が得られた。
 - ② 放散試験時捕集時間の違いによりDEHP放散速度に差が出てくることを確認した。このことから、測定精度の面からも放散試験時捕集時間を統一することが望ましいことと、放散試験時捕集時間は6時間から24時間が適当であることが確認された。
 - ③ 加湿空気、乾燥空気および窒素を供給した場合のDEHP放散速度を求めたところ、DEHP放散速度にほとんど差が見られないことを確認した。
- (3) 実用温度が高い材料からのSVOC放散速度を求めるため手法として、加熱加速試験法を適用したマイクロチャンバー法は実用温度が高い材料に対し、材料からのSVOC放散速度を相対的に比較評価するための手法として有効であるという知見が得られた。
- (4) フタル酸エステル以外のSVOCとして、農薬類およびリン酸エステル類のマイクロチャンバー法による測定の可能性の検討を行ったところ概ね良好な結果であった。
- (5) フタル酸エステル以外のSVOCを含有した実試料の測定データの蓄積および更なる高感度測定への対応が今後の検討課題として挙げられる。

謝辞

本研究は、「建材からのVOC等放散量の評価方法に関する標準化」委員会(委員長:村上周三 慶応義塾大学理工学部教授)SVOC測定法部会より提供された塩化ビニル樹脂系壁紙を使用した。SVOC測定法部会長の田辺新一 早稲田大学理工学部教授をはじめ各委員の方々に深甚なる謝意を表する次第である。

注

注1) マイクロチャンバー内にSVOCを吸着させる時間のことを示す。マイクロチャンバー法のJIS原案(JIS A 1904(案))では、室内条件下(28℃,RH50%のAir,換気回数1.5回/h)で24時間行うことになっている。

参考文献

- 1) 星野邦広, 今中努志, 加藤信介, 朱 清宇, 安宅勇二, 安福勝: 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(環境工学Ⅱ), 857-858, 2002.8
- 2) 朱 清宇, 星野邦広, 加藤信介, 安宅勇二, 安福勝: 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(環境工学Ⅱ), 859-860, 2002.8
- 3) 星野邦広, 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3)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測定-2, 空気調和・衛生工学学術講演梗概集, 481-484, 2003.9
- 4) 星野邦広, 加藤信介, 村上 周三, 朱 清宇, 安宅勇二, 勝又寛子: 実温度条件下における材料から放散される準揮発性有機化合物(SVOCs)測定法の開発と応用, 日本建築学会大会学術講演梗概集(環境工学Ⅱ), 1013-1016, 2004.8
- 5) 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, Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate- Indoor Air 2002, Indoor Air 2002, Vol.2, pp 950-954, 2002.6
- 6) K Hoshino, S Ogawa, S Kato, Q Zhu, Y Ataka: Measurement of SVOCs emitted from building materials and electric appliances using thermal desorption test chamber method, Proceedings of the 7th International Conference on Healthy Buildings 2003, Vol.1, 474-479, 2003.12
- 7) 朱 清宇, 星野邦広, 加藤信介, 安宅勇二: 室温条件下における材料から放散される準揮発性有機化合物(SVOC)測定法の開発, 日本建築学会環境系論文集 第574号, 35-41, 2003.12
- 8) 星野邦広, 加藤信介, 朱 清宇, 安宅勇二: 室内環境条件下における材料から放散される準揮発性有機化合物測定に関するチャンバー内吸着・加熱脱着法の性能評価, 日本建築学会環境系論文集 第596号, 53-59, 2005.10
- 9) ISO/TC146/SC6国内対策委員会: シックハウス対策に関する標準化の枠組みと今後の展望梗概集, 145-147, 2004.12
- 10) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書-第8回~第9回のまとめについて, 平成14年2月8日
- 11) 星野邦広, 加藤信介, 安宅勇二: 室内環境条件下における材料から放散される準揮発性有機化合物測定に関するマイクロチャンバー法の性能評価, 日本建築学会環境系論文集 第604号, 51-55, 2006.6
- 12) 中小企業基盤認証研究開発事業「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, 財)建材試験センター, 289-349, 2006.3
- 13) 達 晃一, 田辺新一, 星野邦広, 佐藤勝二: 車室内空気質の評価手法検討 日本自動車技術会秋季大会, No.129-06 231, 5-10, 2006.9
- 14) 竹田菊男, 野中辰夫, 松本郁子, 望月あい, 大塚好恭, 藤本武利: クリーンルーム構成部材及び樹脂部材からのアウトガス発生速度の評価法, 第18回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, 30-33, 2000.4
- 15) 製品安全データシート DOP, 可塑剤工業会ホームページ (<http://www.kasozai.gr.jp>), 2007.1
- 16) 松村年朗, 浜田実香, 伊藤健司, 安藤正典, 磯崎昭徳: 室内空気中の有機リン化合物の測定法の検討とそのアプリケーションについて, 室内環境学会誌 VOL.1 NO.1, 11-17, 1998.12
- 17) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 上原眞一, 鈴木孝人: 住宅およびオフィスビルにおける室内空気中有機リン系難燃剤・可塑剤の測定, 平成13年度室内環境学会総会講演集, 194-197, 2001.12
- 18) 倪 悦勇, 熊谷一清, 河原純子, 野口美由貴, 柳沢幸雄: パッシブサンブラーを用いた有機リン系難燃剤放散量の測定法について, 日本環境管理学会・室内環境学会合同研究発表会講演予稿集, 218-219, 2004.10
- 19) リン酸エステル系難燃剤・可塑剤のヒト健康リスク評価に関する報告書, 日本難燃剤協会 リン部会, 2006.3
- 20) 化学物質による室内汚染 難燃剤による汚染, 東京都健康安全センターホームページ (<http://www.tokyo-eiken.go.jp>)

(2006年11月10日原稿受理, 2007年5月9日採用決定)