

スモールチャンバー試験法による家庭用品から放散する 揮発性有機化合物の評価

香川 (田中) 聡子, 神野透人[#], 小濱とも子, 宮川真琴*, 吉川 淳*, 小松一裕*, 徳永裕司

Evaluation of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Household Products by Small Chamber Test Method

Toshiko Tanaka-Kagawa, Hideto Jinno[#], Tomoko Obama, Makoto Miyagawa*,
Jun Yoshikawa*, Kazuhiro Komatsu* and Hiroshi Tokunaga

Abstract

Identification and removal/replacement of sources of indoor air pollutants, such as volatile organic compounds (VOCs) and aldehydes, are most effective measures to reduce indoor chemical exposures. For instance, formaldehyde emissions from building materials have been successfully decreased by the restrictions on interior finishing materials under the amended Building Standard Law in Japan. This study was performed to estimate quantitatively influence of household products on indoor air quality. VOC emissions were investigated for 51 products including interior materials, bedclothes, stationeries, toys and printed matters by the small chamber test method (JIS A 1901) under the standard conditions of 28°C, 50% relative humidity and 0.5 times/h ventilation. Total VOC (TVOC) emissions from the tablecloth and gloves, both of which were made of polyvinyl chloride, showed the highest emission rates; over 2000 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ after 1 day, and then rapidly decreased to less than 500 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ in a week. Among stationeries/toys for schoolchildren and infants, jigsaw puzzle and play mat exhibited higher TVOC emission rates (38 and 24 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ after 1 day, respectively). As for VOCs emitted from printed matters, high boiling-point compounds (higher than that of *n*-tridecane) were typically identified along with toluene, xylenes and ethylbenzene. These results revealed that VOC emissions from household products may influence significantly indoor air quality.

Keywords: indoor air, emission of volatile organic compounds, household products, small chamber test method

1. はじめに

室内空気の汚染に起因すると考えられる健康被害の増加に伴い、室内環境中の化学物質に対して大きな関心が寄せられている。このような化学物質に関する安全対策としての取り組みとして、化学物質の室内濃度指針値について「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」の中間報告書¹⁾に基づき、これまでに13物質について室内濃度指針値が策定されている。

化学物質の主要な発生源の一つである建材に関しては、2003年7月1日に施行された改正建築基準法等²⁾によって低減化対策が講じられつつある。一方、居住者によって家庭内に持ち込まれる家具や繊維製品、あるいは日常生活に伴って消費される様々な家庭用品にも多種多様な化学物質が使用されていることから、これらの家庭

用品等から放散・放出される化学物質による室内空気汚染について、化学物質暴露の効率的な低減化の観点から重大な懸案となっている。

本研究では、家庭用品からの化学物質の発生状況を把握し、室内空気中の化学物質に対する家庭用品の寄与を定量的に検討する目的で、家庭用品51試料について小型チャンバー法による揮発性有機化合物 (VOC) の放散試験を実施し、室内環境中濃度に対する影響について考察を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料及び試験片の調製

インテリア用品、寝具、文具、玩具等をはじめとする家庭用品51試料を東京都または神奈川県内の小売店にて購入した。試料のほぼ中央部から切断面が表面と直角になるように切り出した後、必要に応じて放散面以外の部分をシールして、試験片の調製を行った。試料に柄がある場合は構成する色が多く入るように採取した。測定す

[#]To whom correspondence should be addressed: Hideto Jinno; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya, Tokyo158-8501, Japan; Tel:03-3700-1141 ext.257, Fax:03-3707-6950; E-mail:jinnno@nihs.go.jp

* (財) 日本食品分析センター

る放散面は、試料の実環境での使用状態を考慮して表面のみ又は表裏両面とし、面積が432 cm²となるように調製した。シール工程が必要な場合は、以下に示した方法で行い、シール材にはステンレス板、アルミ箔、アルミテープ、テフロンテープ等のVOCの放散が試験に影響しない程度に低く、またVOCを吸着しにくいものを用いた。

2. 1. 1 表面からの放散を測定する場合のシール工程

切り出した試験片をシールボックス又はシール材を用いて端部（切断面を含む）及び裏面をシールし、表面が147 mm×147 mm±3 mmとなるようにしたものを2つ調製した。

2. 1. 2 表裏両面からの放散を測定する場合のシール工程

切り出した試験片をシール材を用いて端部（切断面を含む）をシールし、表裏両面ともに147 mm×147 mm±3 mmとなるようにしたものを1つ調製した。

2. 2 20-L小形チャンバー法による放散試験

放散試験はJIS A 1901:2003「建築材料の揮発性化合物（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—小形チャンバー法」に準じて実施し、試験開始1, 3及び7日後に放散ガスのサンプリングを行った。

VOCのサンプリングには3層（Tenax TA/ Carboxen 1000 / Carboxen 1000）の吸着管TO-17/2（Markes）を使用し、167 mL/minの流速で3 Lの放散ガスをサンプリングした。

2. 3 VOCsの定量

VOCsの定量は、加熱脱着装置付ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて以下に示す条件で実施した。

加熱脱着装置付GC/MSの分析条件

加熱脱着装置

機 種：TurboMatrix ATD [PerkinElmer. Inc.]

脱着温度：300℃

脱着時間：10 min

脱着ガス流量：60 ml/min

冷却トラップ温度：High 300℃, Low 5℃

冷却トラップ吸着剤：Tenax-TA

トランスファーライン温度：225℃

ガスクロマトグラフ-質量分析計

機 種：Clarus 500 [PerkinElmer. Inc.]

カ ラ ム：EQUITY-1

[シグマアルドリッチジャパン株式会社]

φ 0.25 mm×60 m, 膜厚 0.25 μm

注入方法：スプリット (1:20)

カラム温度：40℃→5℃/min昇温→250℃ (3 min)

ガス流量：helium 1 ml/min

スキャンタイム：0.25 sec

測定対象化合物としては、平成15年度及び平成16年度に国立医薬品食品衛生研究所において実施した「室内空気中の揮発性有機化合物に関する全国調査」の結果より室内空気中で高頻度に検出される化学物質として選定した70種のVOC (Table 1)³⁾のうち、*n*-hexaneから*n*-hexadecaneの間の保持時間に溶出される62物質を個別

Table 1. Seventy volatile organic compounds frequently detected in the indoor air of Japanese dwellings

VOCs	<i>I</i> _{TPGC} *	VOCs	<i>I</i> _{TPGC} *	VOCs	<i>I</i> _{TPGC} *	VOCs	<i>I</i> _{TPGC} *
Acetone	< 600	2-Methylhexane	663	3-Methyloctane	872	<i>n</i> -Decane	1000
2-Propanol	< 600	3-Methylhexane	673	Styrene	880	1,4-Dichlorobenzene	1000
Methyl acetate	< 600	Trichloroethylene	689	<i>o</i> -Xylene	885	3-Carene	1013
Dichloromethane	< 600	2,2,4-Trimethylpentane	689	<i>n</i> -Nonane	900	1,2,3-Trimethylbenzene	1016
2-Methylpentane	< 600	<i>n</i> -Heptane	700	Isopropylbenzene	917	<i>d</i> -Limonene	1029
Methylethylketone	< 600	Methylisobutylketone	720	3,5-Dimethyloctane	928	1-Methyl-3-propylbenzene	1045
3-Methylpentane	< 600	Methylcyclohexane	723	α-Pinene	938	<i>n</i> -Butylbenzene	1051
Ethyl acetate	< 600	Isobutyl acetate	755	<i>n</i> -Propylbenzene	947	<i>n</i> -Undecane	1100
<i>n</i> -Hexane	600	Toluene	756	(±)-Camphene 1	951	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1113
Chloroform	603	1,4-dimethylcyclohexane	781	(±)-Camphene 2	953	1,3,5-trichlorobenzene	1128
2,4-Dimethylpentane	625	Butyl acetate	795	Phenol	956	Camphor	1136
Methylcyclopentane	626	<i>n</i> -Octane	800	1,3,5-Trimethylbenzene	962	Naphthalene	1179
1,1,1-Trichloroethane	634	Tetrachloroethylene	805	2-Methylnonane	965	<i>n</i> -Dodecane	1200
1-Butanol	642	1,4-dimethylcyclohexane	807	α-Methylstyrene	972	<i>n</i> -Tridecane	1300
Benzene	649	Ethylbenzene	853	2-Ethyltoluene	973	<i>n</i> -Tetradecane	1400
1-Methoxy-2-propanol	654	<i>m</i> -Xylene	862	β-Pinene	980	<i>n</i> -Pentadecane	1500
Carbon tetrachloride	655	<i>p</i> -Xylene	862	2-Pentylfuran	982	TXIB	1591
Cyclohexane	659	2-Methyloctane	865	1,2,4-Trimethylbenzene	988	<i>n</i> -Hexadecane	1600

*;Temperature programmed retention index

に定量するとともに、トータルイオンクロマトグラムのピーク面積積分値からtotal VOC (TVOC) TVOC量を算出してtoluene換算値として示した³⁾。

2. 4 解析

放散ガス中の各VOC濃度から次式により各試料の単位面積当たりの放散速度 [$\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$] を算出した (定量下限値: $2\ \mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (各測定対象物質), $20\ \mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (TVOC))。

$$EF_a = \{(C_t - C_{t_0}) \times n \times V\} / A$$

C_t : 経過時間 t における小形チャンバー内のVOCの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_{t_0} : 経過時間 t におけるトラベルブランク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

n : 換気回数 (回/h)

V : 小形チャンバーの容積 (m^3)

A : 試験片の面積 (m^2)

また、家庭用品による気中濃度増分値の予測には、デンマーク規格による室内空間モデル (JIS A 6921:2003「壁紙」附属書2) を採用し、次式により予測増分値 ΔC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。

$$\Delta C = \frac{EF_a \times A_R}{n_R \times V_R}$$

EF_a : 単位面積当たりの放散速度 [$\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$]

A_R : 表面積 (m^2)

n_R : 室内換気回数 (0.5回/h)

V_R : 室内体積 ($17.4\ \text{m}^3$)

3. 結果と考察

各試料からの経過時間1日後及び7日後におけるTVOC放散速度をTable 2に、また、また個別定量の対象とした化合物の中で、主に検出されたVOCをTable 3にまとめた。さらに、室内空間モデルにおける気中濃度増分予測値をTable 4に示した。なお、今回の調査で測定対象とした51試料中1試料 (コルクマット) については、内標準物質の保持時間にGC/MSの測定上限を超える試料由来の妨害ピークが検出されたため、TVOCを除いて測定不能とした。

インテリア用品: ホットカーペットからのTVOCの放散が多く気中濃度増分予測値も高かった (Table 2, 4)。実環境においては加温して使用するためVOC放散がさらに増加することが考えられ、使用 (通電) 状況下での放散速度を調査する必要が示された。

台所用品: テーブルクロスA, ランチョンマット, まな板B及び塩化ビニル製手袋からのTVOCの放散が多く、

特に塩化ビニル製手袋からの単位面積当たりの放散速度は本調査試料中最大であった (Table 2)。テーブルクロスA及びゴム手袋については気中濃度増分予測値も高く、テーブルクロスAを1枚又は塩化ビニル製手袋4対がモデル空間に存在するだけで暫定目標値程度まで室内が汚染される可能性が示された (Table 4)。テーブルクロスAからはtoluene, ランチョンマットからはxyleneが検出され (Table 3), 気中濃度増分予測値としてはテーブルクロスAのtolueneが高かった (Table 4)。また、テーブルクロスAからはphenol及びmethyisobuthylketoneの放散が多く (Table 3), phenolの気中濃度増分予測値は $230\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ と1試料当たりでは全試料及び全物質のなかで最大であった (Table 4)。

文具: マウスパッド及びデスクマットからのTVOCの放散が多く、時間経過による減少も少なかった (Table 2)。マウスパッドからxyleneが多く検出されたが (Table 3), 気中濃度増分予測値 (Table 4) から考慮すると室内環境への影響は小さいと考えられる。また、デスクマットからはphenolの放散が多かった。

玩具: ジグソーパズル及びプレイマットからのTVOCの放散量が多かった (Table 2)。プレイマットにおいては時間経過による減少も少なく、気中濃度増分予測値も高かった (Table 4)。ジグソーパズル及びプレイマット共にtolueneが検出された (Table 3)。また、ジグソーパズルからは可塑剤TXIBの放散がみられた (Table 3)。

印刷物: 印刷物全てにおいてTVOCの放散が多く、*n*-tridecane以降の高沸点の物質が多く検出された (Table 2, 3)。雑誌Aからはxylene及びethylbenzeneが高濃度で検出された (Table 3)。

寝具・風呂用品・収納用品・衣類: 今回調査した試料においてはTVOCの放散は低かった (Table 2)。

個別定量の対象とした化合物以外に家庭用品から如何なる化学物質が放散されるかを明らかにする目的で、GC/MSによる分析結果をデコンポリューションソフトウェア (AnalyzerProTM, SpectralWorks Ltd) を用いて解析し、各試料から放散される成分として暫定的に同定される候補化合物を検索した。Fig.1は本調査においてTVOCの放散速度が高かった7試料について、それぞれの試料から検索された化合物を図中に示す化合物群に分類しtoluene換算値として示したものである。その結果、本調査で個別定量の対象とした化合物 (Table 1) 以外に多種の化学物質が家庭用品から放散されていることが明らかになった。また、今回調査した家庭用品のうち9品目からalkylcyclohexanesが放散される可能性が判明した。

厚生労働省では室内空気汚染に係わるガイドラインとして13物質について室内濃度指針値を策定している¹⁾。今回の調査では、比較的多くの家庭用品から指針値策定

対象物質であるtoluene, xylene及びethylbenzeneが放散されることが明らかになった。toluene, xylene 及びethylbenzeneはいずれも中枢神経系及び皮膚・粘膜に作用することが知られており、室内濃度指針値としてそれぞれ260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が策定されている。toluene, xylene及びethylbenzeneは有機溶剤として広く使用されており、特に印刷物や多色を用いたジグソーパズルからのこれら化学物質の放散が多かった理由として、製品にインク及び接着剤が使用されているためと考えられる。また、これまでに教科書からのVOCの放散に関する調査結果⁴⁾においてtolueneやxylene等の芳香族炭化水素類の他に*n*-pentadecaneや*n*-hexadecane等の脂肪族炭化水素類が放散されることが報告されている。このような高沸点脂肪族炭化水素はインク溶剤として使用されているが、これら化合物のうち、*n*-tetradecaneに関してはラット経口暴露における肝臓への影響を毒性指標とし

て室内濃度指針値 (330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) が策定されている。今回の調査においても印刷物である新聞紙及びカレンダーから*n*-tetradecaneを含む比較的高沸点の脂肪族炭化水素類が放散することが明らかになった。個別定量の対象化合物以外に家庭用品から放散される可能性が示されたalkylcyclohexanesは芳香族有機溶媒に替わるシックハウス対応溶剤として主にインク溶剤、金属・半導体洗浄剤、自動車ライン洗浄剤などキシレン代替溶剤として今後使用量の増加が予想される。しかし、暴露実態はおろか毒性に関する情報も極めて限られていることから、今後も引き続き調査が必要であろう。

以上、化学物質による室内空気汚染に対する効率的な低減対策を講じる上では、居住環境中の化学物質の実態を把握するとともに、家庭用品から放散される化学物質について継続的に調査していくことが重要であると考えられる。

Table 2. Emission rate of total volatile organic compounds from household materials

試料名	1日後 7日後	
	μg/(m ² ·h)	
インテリア用品		
カーペット A	63	34
カーペット B	53	33
ホットカーペット	640	490
イ草上敷	< 20	< 20
カーテン A	< 20	< 20
カーテン B	< 20	< 20
座布団	160	87
フェルトシート	850	230
UV カットシート	71	29
寝具		
布団 A(掛布団)	< 20	< 20
布団 B(敷布団)	28	< 20
布団 C(コタツ掛布団)	< 20	< 20
布団 D(ベビー掛布団)	< 20	< 20
マットレス	170	120
ベッドパッド	26	< 20
毛布 A	< 20	< 20
毛布 B	< 20	< 20
枕	160	160
台所用品		
テーブルクロス A	2000	440
テーブルクロス B	49	31
ランチョンマット	330	250
流し台シート	< 20	< 20
食器棚クロス	< 20	< 20
まな板 A	< 20	< 20
まな板 B	360	230
家庭用ビニル手袋	6100	500
化学雑巾	< 20	< 20
風呂用品		
風呂マット	< 20	< 20
足ふきマット	< 20	< 20
収納用品		
カラーボックス	43	< 20
収納ケース A	77	43
収納ケース B	170	180
ふすまシート	96	36
押入れシート	< 20	< 20
防虫カバー	57	< 20
衣類		
セーター(新品)	< 20	< 20
セーター(クリーニング処理後)	< 20	< 20
学生ズボン(新品)	< 20	< 20
学生ズボン(クリーニング処理後)	79	< 20
文具		
クリアファイル	51	28
マウスパッド	1900	1200
写真用紙	< 20	< 20
デスクマット	1000	600
コルクマット	3800	840
玩具		
ジグソーパズル	360	170
プレイマット	590	420
印刷物		
雑誌 A	1100	290
雑誌 B	320	190
新聞紙 A	1200	370
新聞紙 B	1300	410
カレンダー	800	380

Table 3. The main VOC constituent from household products

試料名	物質名 (μg/(m ² ·h))
カーペット A	<i>n</i> -Dodecane (20), <i>n</i> -Tetradecane* (18)
フェルトシート	Toluene* (180)
UV カットシート	Phenol (240)
テーブルクロス A	Phenol (840), Methylisobutylketone (740), Toluene* (260), <i>n</i> -Decane (58),
ランチョンマット	Xylene* (110), 1,2,4-Trimethylbenzene (88), 1,2,3-Trimethylbenzene (28)
まな板 B	<i>n</i> -Decane (90), <i>n</i> -Dodecane (83), <i>n</i> -Tetradecane* (18)
ゴム手袋	<i>n</i> -Tridecane (22)
収納ケース A	<i>n</i> -Hexane (47)
学生ズボン (クリーニング処理後)	Tetrachloroethylene (280)
クリアファイル	α -Pinene (23)
マウスパッド	Xylene* (130), 1,2,4-Trimethylbenzene (84), <i>n</i> -Dodecane (64), Limonene (63), <i>n</i> -Undecane (60), Ethylbenzene* (52)
デスクマット	Phenol (710), <i>n</i> -Decane (84), <i>n</i> -Undecane (82), <i>n</i> -Dodecane (61), <i>n</i> -Nonane (52),
ジグソーパズル	TXIB (410), Toluene* (38)
プレイマット	Toluene* (24)
雑誌 A	Toluene* (280), Xylene* (170), Ethylbenzene* (94)
雑誌 B	Xylene* (24), Toluene* (23)
新聞紙 A	<i>n</i> -Pentadecane (110), <i>n</i> -Hexadecane (41)
新聞紙 B	<i>n</i> -Pentadecane (140), <i>n</i> -Hexadecane (57)
カレンダー	<i>n</i> -Pentadecane (51), <i>n</i> -Hexadecane (22), <i>n</i> -Tetradecane (21)

*;Chemical compounds which has been set up the guideline values for indoor air concentration by Ministry of Health, Labour and Welfare

Table 4. The increment of VOC concentration in indoor environment estimated by its emission rate

試料名	気中濃度増分予測値 μg/m ³			
	TVOC	指針値が策定されている VOC		その他の主な VOC
カーペット A	51	<i>n</i> -Tetradecane	15 (330)	—
ホットカーペット	120	—	—	—
フェルトシート	5.9	Toluene	1.2 (260)	—
UV カットシート	26	—	—	Phenol 89
テーブルクロス A	550	Toluene	72 (260)	Phenol 230
ランチョンマット	4.6	Xylene	1.5 (870)	—
まな板 B	7	<i>n</i> -Tetradecane	0.4 (330)	—
ゴム手袋	98	—	—	—
学生ズボン(クリーニング処理後)	14	—	—	Tetrachloroethylene 48
マウスパッド	11	Xylene	0.7 (870)	—
デスクマット	52	—	—	Phenol 37
ジグソーパズル	5	Toluene	0.5 (260)	TXIB 5.7
プレイマット	81	Toluene	3.3 (260)	—
雑誌 A	15	Toluene	3.9 (260)	—
雑誌 B	4.4	Toluene	0.3 (260)	—
新聞紙 A	30	—	—	—
新聞紙 B	66	—	—	—
カレンダー	29	<i>n</i> -Tetradecane	1.0 (330)	—

Values were calculated using the emission rate on day-1.

() ; The guideline values for indoor air concentration set up by Ministry of Health, Labour and Welfare (μ g/m³)

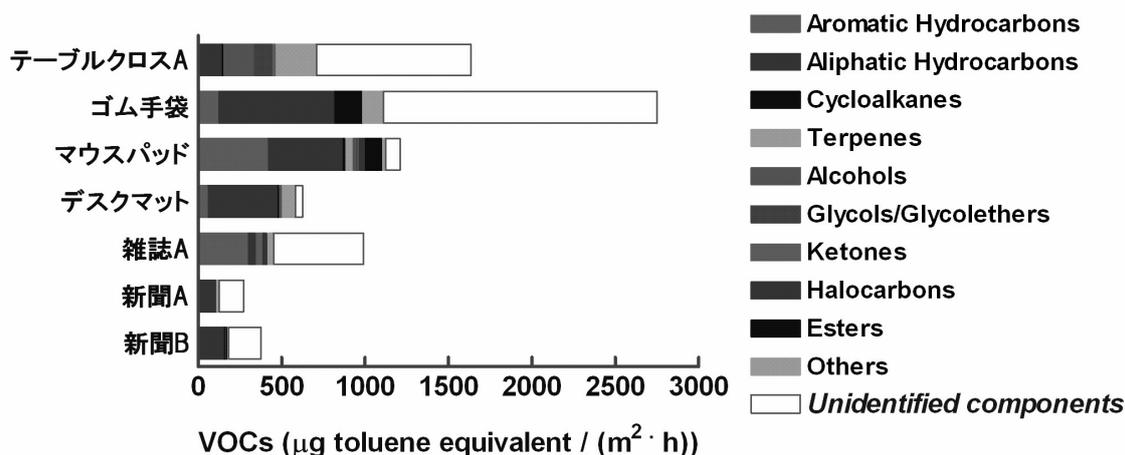


Fig. 1. Provisionally identified compound groups as VOCs emitted from household materials.

4. まとめ

51種の家庭用品について小型チャンバー法による放散試験を実施した結果、塩化ビニル樹脂製品、年齢の低い子供が使用する玩具・文具から高いTVOC放散速度が観察された。また、印刷物（雑誌、新聞紙及びカレンダー）は押し並べてTVOC放散量が多かった。これらの化合物の放散量は経日的に減少したが、新聞については常に印刷直後の製品が室内空間に存在するという点も考慮して室内空気中の化学物質濃度に対する寄与を評価する必要があるものと考えられる。このように、家庭用品から放散する化学物質が室内空気汚染に重要な役割を果たす場合があり得ることが明らかになった。

謝辞

本研究を実施するに当たりご助言賜りました厚生労働省医薬食品局審査管理部化学物質安全対策室・野村由美子氏並びに田中里依氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) シックハウス（室内空気汚染）対策:厚生労働省・医薬食品局化学物質安全対策室・化学物質の安全対策ホームページ
(<http://www.mhlw.go.jp/new-info/kobetu/seikatu/kagaku/>)
- 2) 建築基準法に基づくシックハウス対策について:国土交通省・建築行政ホームページ
(<http://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/build/sickhouse.html>)
- 3) 神野透人ら:家庭用品から放散される揮発性有機化合物の測定方法に関する研究.平成17年度厚生労働科学研究費補助金・化学物質リスク研究事業分担研究報告書（2006）
- 4) 平成16・17年度 教科書改善のための調査研究報告書: 社団法人教科書協会ホームページ
(<http://www.textbook.or.jp/reports/h16-17report.html>)