

木製大型家具からの揮発性有機化合物の放散に関する研究 －フラックス発生量測定法による放散速度予測－

神野透人[#], 香川 (田中) 聡子, 古田光子*, 柴辻正喜*, 西村哲治

Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Wood Furniture － Estimation of Emission Rate by Passive Flux Sampler －

Hideto Jinno[#], Toshiko Tanaka-Kagawa, Mitsuko Furuta*,
Masayoshi Shibatsuji* and Tetsuji Nishimura

The aim of this study was to evaluate aldehydes and other volatile organic compounds (VOCs) emission from furniture, which may cause hazardous influence on human being such as sick building/sick house syndrome. In this study, VOCs emitted from six kinds of wood furniture, including three set of dining tables and three beds, were analyzed by large chamber test method (JIS A 1911). Based on the emission rates of total VOCs (TVOC), the impacts on the indoor TVOC was estimated by the simulation model with volume of 20 m³ and ventilation frequency of 0.5 times/h. The estimated increment of formaldehyde were exceeded the guideline value (100 µg/m³) in one set of dining table and one bed. The estimated TVOC increment values were exceeded the provisional target value for indoor air (400 µg/m³) in two sets of dining tables and two beds. These results revealed that VOC emissions from wood furniture may influence significantly indoor air quality. Also, in this study, to establish the alternative method for large chamber test methods, emission rates from representative five areas of furniture unit were evaluated by passive sampling method using flux sampler and emission rate from full-sized furniture was predicted. Emission rates predicted by flux passive sampler were 10~106% (formaldehyde) and 8~141% (TVOC) of the data measured using large chamber test, respectively.

Keywords: indoor air, emission of volatile organic compounds, furniture, large chamber test method

1. はじめに

室内環境化学物質に起因すると考えられる健康被害の増加に伴って、建材や家具等の家庭用品から放散される化学物質に大きな関心が寄せられている。主要な発生源の一つである建材に関しては、建築基準法の改正によって放散化学物質の低減化策が講じられていが¹⁾、居住者によって家庭内に持ち込まれる家庭用品には多種多様な化学物質が使用されており、それらの製品から放散される化学物質の室内空気への負荷については情報が限られ

ている。本研究では、平成20年度の調査によって、揮発性有機化合物 (volatile organic compounds; VOCs) の放散量が高い傾向が認められたダイニングテーブル²⁾、及び全国消費生活情報ネットワーク・システムに家具から発生するにおいや化学物質に関する相談として登録された事例³⁾のうち危害情報として最も件数の高かった木製ベッドの2品目を試験対象とし、使用材料の類似した異なる製品3種、計6製品について先ず大形チャンバー法 (20 m³) による放散試験を実施し、検体から放散される総揮発性有機化合物 (TVOC) 量、並びに室内濃度指針値設定物質である formaldehyde, acetaldehyde, toluene, xylene, ethylbenzene 及び styrene を測定した。また、放散ガス中の定量対象化合物以外の未同定物質について、ガスクロマトグラフ/飛行時間型質量分析計による測定並びにデコンボリューション・シミラリティー検索等の解析を実施し、暫定的同定を行った。それ

[#] To whom correspondence should be addressed:

Hideto Jinno; Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; Tel: +81-3-3700-1141 ext. 257; Fax: +81-3-3707-6950; E-mail: jinno@nihs.go.jp

* 厚生労働省, Ministry of Health, Labour and Welfare

らの結果から、室内空気汚染における木製大型家具の寄与について考察した。さらに、製品を使用する際の呼吸器近傍に相当する位置での評価も実施し、実際の暴露状況を反映した評価方法についても検証した。

また本研究では、多岐にわたる大型家庭用品から放散される化学物質を迅速かつ効率的に把握するための評価法の確立を目指し、上記の製品を素材や加工方法等を考慮して主要5区分の各部分からの放散量を非破壊的な方法としてフラックス発生量測定法により調査し、製品当たりの放散速度を推計した。

2. 実験方法

2.1 試験試料及び放散試験

調査対象となる大型家庭用品6製品は市販品より選定

し購入した。本調査で対象とした試料の概要をTable 1に示す。これら製品について、ステンレス製20 m³チャンバーを使用し、温度28℃、相対湿度50%、換気回数0.5回/hの条件で大形チャンバー法（JIS A 1911：2006及びJIS A 1912：2008）に準拠して放散試験を実施した。また、並行してフラックス発生量測定用の小形容器（JIS A 1903：2008準拠）を用いて主要部位5箇所からの化学物質の放散量を測定した。

2.2 空気捕集及び分析方法

検体をチャンバー内に設置し24時間後及び72時間後にアクティブ法により空気を採取した。アクティブ法による空気採取は全体雰囲気としてチャンバー排気口付近、及び製品使用時の暴露雰囲気として試料盤上20 cmの計

Table 1 The specifications for samples investigated in this study

Sample	Product information	Furniture parts tested by small chamber methods	Parts area in the furniture (m ²)
Table & Chair #1	Size: 1800 mm × 850 mm × 690 mm (Table) 440 mm × 590 mm × 870 mm (Chair) Surface area: 10.7 m ² ◇ table and 6 chairs ◇ made in Japan ◇ F☆☆☆☆	①, ② top plate of the table (the upper side) ③ top plate of the table (the upper side) ④, ⑤ the seat	1.51 1.45 1.41
Table & Chair #2	Size: 1800 mm × 900 mm × 700 mm (Table) 460 mm × 610 mm × 890 mm (Chair) Surface area: 11.6 m ² ◇ table and 6 chairs ◇ made in Thailand	①, ② top plate of the table (the right side) ③ top plate of the table (the reverse side) ④, ⑤ the seat	1.62 1.57 1.81
Table & Chair #3	Size: 1800 mm × 800 mm × 700 mm (Table) 430 mm × 550 mm × 800 mm (Chair) Surface area: 12.0 m ² ◇ table and 6 chairs, with drawers ◇ made in Vietnam	①, ② top plate of the table (the right side) ③ top plate of the table (the reverse side) ④ the seat ⑤ the inner bottom of the drawer	1.44 1.43 1.73 0.255
Bed#1	Size: 2040 mm × 1040 mm × 1750 mm Surface area: 21.8 m ² ◇ double deck bed, without mattresses ◇ made in Japan ◇ F☆☆☆☆	①, ⑤ the base board (the upper side) ② the base board (the reverse side) ③, ④ the bed frame	5.67 1.59 5.95
Bed#2	Size: 2085 mm × 1070 mm × 1600 mm Surface area: 19.4 m ² ◇ double deck bed, without mattresses ◇ made in China	①, ②, ⑤ the bottom base plate (the upper side) ③, ④ the bed frame	9.68 5.02
Bed#3	Size: 2140 mm × 1050 mm × 900 mm Surface area: 8.45 m ² ◇ single platform bed, with head board and underbed dresser drawers, without mattresses ◇ made in China	① the head board (the upper plate) ② the head board (the inner plate) ③, ④ the base board ⑤ the inner bottom of the drawer	0.158 0.377 2.34 0.818

2箇所を実施した。

アルデヒド類測定用にはチャンバー内空気を500 ml/minの流速で全量15 LをDNPHカートリッジに捕集した。VOC測定用には100 ml/minの流速でTenax TA吸着剤に捕集した。尚、捕集量はTVOC及び個別定量対象物質の測定には全量3 L、VOCの網羅的解析用には全量5 Lとした。

24時間後のアクティブ法によるサンプリングが終了した後、製品を素材及び加工方法等を考慮して5区分をサンプリング部位として、ADSEC CELL (ADTEC Co.)用いてフラックス発生量測定法により20時間パッシブサンプリングを行った。サンプリング位置についてはTable 1に示す。アルデヒド類の分析では、DSD-DNPHを捕集剤として使用し、溶媒抽出後に高速液体クロマトグラフ法で測定した。また、VOC用の分析ではVOC-SDを捕集剤として使用し、溶媒抽出後にGC/MSで測定した。

2.3 VOCの網羅的解析方法

加熱脱着装置TD-20 (島津製作所製)、ガスクロマトグラフGC-2010 (島津製作所製)及び飛行時間型質量分析計TruTOF HT TOFMS (LECO Japan社製)を用いて以下に示した条件で分析を行った。定量及びデコンボリューション解析にはChromaTOF Version 4.23 (LECO Japan)を使用した。(定量下限はToluene換算値として10 ng、定量下限値からチャンバー内のVOC濃度の定量下限値は $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、放散速度の定量下限値は $20 \mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)であった。

加熱脱着装置付GC/TOFMSの分析条件

加熱脱離 (島津製作所 (株) 製 TDTS-2010)

Desorption : 280°C , 50 mL He/min, 6 min
Cold Trap Temp : -20°C

GC/TOFMS (島津製作所 (株) 製 GC/LECO Japan 製 TruTOF)

Column : HP-1MS
(0.25 mm \times 30 m, 0.5 μm)
Carrier Gas : He, 2.35 mL/min
Column Temp. : 40°C - 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ - 250°C
Interface Temp. : 250°C
Ion Source Temp. : 250°C
Mass Range : m/z 35-500

2.4 解析

<放散速度/大形チャンバー法>

大形チャンバー法による測定結果から次式により各検

体について単位試料当たりの放散速度を算出した。

(計算式)

$$EF_u = C \times n \times V_L$$

EF_u : 単位試料当たりの放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)

C : チャンバー内のVOCの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

= 測定対象物質の質量 (ng) / 空気捕集量 (L)

n : 換気回数 (回/h)

V_L : 大形チャンバーの容積 (m^3)

<放散速度/フラックス発生量測定法>

フラックス発生量測定法による測定結果から次式により各検体について単位面積当たりの放散速度を算出した。

(計算式)

$$J_a = Mt \times (A \times T)^{-1}$$

J_a : 単位面積当たりのフラックス発生量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)

Mt : 経過時間 T におけるパッシブサンプラーによるVOCの捕集量 (μg)

A : 試料面積 (m^2)

T : 経過時間 (h)

<フラックス発生量測定法による放散速度の予測>

フラックス発生量測定法によって得られた各 (主要) 部位の放散速度と製品中の各部位の面積を基に以下の計算式により単位製品あたりの放散速度の予測値を算出した。

(計算式)

$$P_EF_u = (EF_{flux(1)} \times Af_{flux(1)} + EF_{flux(2)} \times Af_{flux(2)} + EF_{flux(3)} \times Af_{flux(3)} + EF_{flux(4)} \times Af_{flux(4)} + EF_{flux(5)} \times Af_{flux(5)}) \times A_{total} \times (Af_{flux(1)} + Af_{flux(2)} + Af_{flux(3)} + Af_{flux(4)} + Af_{flux(5)})^{-1}$$

P_EF_u : フラックス発生量測定法による単位個数当たりの放散速度の予測値 ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)

EF_{flux} : フラックス発生量測定法による測定対象部位の単位面積当たりの放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)

A_{flux} : フラックス発生量測定法で対象とする (主要) 部位の表面積 (m^2)

A_{total} : 検体個体の全表面積 (m^2)

(①, ②, ③, ④, ⑤)はフラックス発生量測定法で対象とする各部位を示す)

大形チャンバー法による測定結果に対するフラックス

発生量測定法による放散速度の予測値の比を以下の計算式により算出し、フラックス発生量測定法による予測の精度を考察した。

(計算式)

$$\text{予測率} = P_EF_u / EF_u$$

< 気中濃度増分子予測値 >

大形チャンバー法による試験結果より次式により気中濃度増分値 ΔC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。

< 計算式 >

$$\Delta C = (EF_u \times UR) / (nR \times V_R)$$

ΔC : 気中濃度増分子予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

EF_u : 単位試料当たりの放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)

UR : 個数 (unit)

nR : 室内空気モデル内の換気回数 (0.5回/h)

V_R : 室内空気モデル内の体積 (20 m^3)

3. 結果と考察

今回の調査では、これまでの調査において化学物質の放散が高いことが確認され、かつ PIO-NET (全国消費生活情報ネットワーク・システム) へのにおいや化学物

質に関する相談件数の多い家具製品としてリストアップされているダイニングテーブルと、においや化学物質に関する相談件数の最も多いことが報告されている木製ベッドの2種類の大型家具について、それぞれ生産地/製造場所の異なる3種類ずつ計6製品について大形チャンバー (20 m^3) による放散試験を実施しアルデヒド類及び VOC の放散量を評価した。

Table 2 及び Table 3 にアルデヒド類及び VOCs についてそれらの放散速度結果より推定した気中濃度増分子予測値を示す。acetaldehyde については指針値 ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えることが予想される製品は認められなかったのに対し、formaldehyde に関しては気中濃度増分子予測値が室内濃度指針値 ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超える製品が、ダイニングテーブルで3製品中1製品、ベッドで3製品中1製品存在した。また、TVOC についてはダイニングテーブル2製品、ベッド2製品で気中濃度増分子予測値が TVOC の暫定目標値である $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。個別に定量した toluene, xylene, ethylbenzene 及び styrene についてはいずれも室内濃度指針値を超えることが予想されるレベルの放散が認められず、これら以外の化合物の放散を監視することが重要であることが示された。

定量対象化合物以外の未同定物質について、ガスクロマトグラフ/飛行時間型質量分析計による測定並びにデコンポリューション・シミュラリティー検索等の解析を実施し、暫定的同定を行った結果、TVOC の放散量が高かったダイニングテーブルからは塗料や接着剤等の溶剤として使用されている1-methoxy-2-propyl acetate, acetic acid, butyl ester や2-ethoxyethyl acetate 等が主要な化合物として検出された。一方、木製ベッドに関しては、TVOC の放散が著しく高かった2製品において検出された主要な物質は cedrene や α -pinene 等の木材由来であることが予想される化学物質であった。これらテルペン類の酸化生成物の有害性も指摘されており、放散

Table 2 Estimated increment of aldehydes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Acetaldehyde		Formaldehyde	
	24H	72H	24H	72H
Table & Chair#1	4.8	3.7	8.8	6.8
Table & Chair#2	3.5	4.5	66	59
Table & Chair#3	2.1	2.9	520	320
Bed#1	2.2	2.2	38	36
Bed#2	2.9	1.9	11	7.7
Bed#3	5.7	3.2	100	98

Table 3 Estimated increment of VOCs

($\mu\text{g}/\text{m}^3$ or $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^3$)

	Toluene		Xylene		Ethylbenzene		Styrene		TVOC	
	24H	72H	24H	72H	24H	72H	24H	72H	24H	72H
Table & Chair#1	6.8	—	8.6	—	5.5	—	—	—	2200	1300
Table & Chair#2	39	30	13	—	8.9	5.1	4.8	—	800	470
Table & Chair#3	—	—	30	29	3.7	3.7	—	—	140	140
Bed#1	—	—	—	—	—	—	—	—	69	38
Bed#2	—	—	—	—	—	—	—	—	2900*	2200
Bed#3	—	—	—	—	—	—	—	—	2300	2100

— : not detected.

* : reference data because the sample contains the substance which was above the upper detection limit by GC/MS analysis.

される揮発性有機化合物を TVOC としてとらえるのみならず放散化学物質を特定することが重要であると考えられる。

また、検体毎の24時間後及び72時間後の結果を比較すると、ダイニングテーブルから主に検出された上記の化合物に比べて、木製ベッドから検出されたテルペン類に関しては減衰速度も緩慢であった。平成17年度に実施した、家庭用品51製品を対象にした放散試験の結果では⁴⁾、中でも化学物質の放散が高かったテーブルクロスやコルクマットでも時間の経過とともに放散量が減少することから、購入した家庭用品を室内に設置する前に屋外等に放置し放散化学物質の減衰を待って使用することで化学物質の暴露を避けることが対応策として有効であると考えられるが、本調査で調査した木製ベッドに関しては化学物質の継続的な放散が長期間にわたることが予想される。室内空気汚染を考える上では、室内の容積負荷率の高い、すなわち大形の家庭用品からの化学物質の放散に関しては今後も引き続き調査が必要であると考えられる。

さらに、本試験では製品を使用する際の呼吸器近傍に相当する位置として試料盤上20 cm で空気採取を実施

し、全体雰囲気としてチャンバー排気口付近で採取した検体と比較した。その結果、サンプリング位置による顕著な差は認められなかった。チャンバー内と同様に喚起回数0.5回/hの条件で室内の空気が均一に攪拌されている場合には局所的な高濃度の暴露を避けられると考えられる。

フラックス発生量測定法によるアルデヒド類に関する試験結果を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。アルデヒド類の放散は製品の部位によって違いが認められ、ダイニングセットの場合、テーブルの表面及び裏面 (Sampling point 1-3) に比べて椅子の座部 (Sample # 2 ; Sampling point 4 and 5, Sample # 3 ; Sampling point 4) からの formaldehyde 放散が高かった。フラックス発生量測定法によって得られる製品の異なる部位5箇所からの放散速度から、製品全体からの放散速度の推計を行った結果、formaldehyde に関しては測定値が定量下限値未満で比率が算出できない Table & Chair # 1 を除いた5検体中3検体 (Table & Chair # 3, Bed # 1, Bed # 2) において、予測値は69%~112%であった (Table 4)。また、同様の3検体について acetaldehyde に関する予測値は45%~105%であった (Table 4)。以上の結果からアルデヒド類に関して、製品によってはフラックス発生量測定法で数カ所のサンプリングを実施することによって製品全体からの放散速度を比較的高い精度で予測できることが明らかになった。

各部位からの VOC 放散量をフラックス発生量測定法によって評価した結果を Fig. 3-Fig. 7 に示した。部位別の TVOC 放散量は製品によって全く異なったパターンを示し、Table & Chair # 1 では天板の表面において特に極めて高い放散 (3000 µg Toluene/m²/h 以上) が認められたのに対し、Table & Chair # 3 では天板の裏面からの放散が高く、Table & Chair # 2 では椅子座部からの放散量も顕著であった。また、Bed # 3 ではすのこから極めて高い TVOC の放散が認められた。フラックス発生量測定法によって得られる製品の異なる部位5

Table 4 Prediction of aldehydes emission rates using flux passive sampler

	Acetaldehyde		Formaldehyde	
	24H	72H	24H	72H
Table & Chair#1	0.13	0.16	-	-
Table & Chair#2	0.34	0.26	0.10	0.11
Table & Chair#3	1.05	0.76	0.69	1.12
Bed#1	0.67	0.67	0.83	0.83
Bed#2	0.45	0.68	0.74	1.06
Bed#3	0.22	0.38	0.14	0.14

Values show the ratio of emission rates estimated using flux passive sampler to those by large chamber test method.

- : not calculated because the data were under the detection limit.

Table 5 Prediction of VOCs emission rates using flux passive sampler

	Toluene		Xylene		Ethylbenzene		Styrene		TVOC	
	24H	72H	24H	72H	24H	72H	24H	72H	24H	72H
Table & Chair#1	0.13	-	0.15	-	0.18	-	-	-	0.59	0.99
Table & Chair#2	0.67	0.88	0.41	-	0.37	0.65	0.20	-	0.29	0.49
Table & Chair#3	-	-	2.57	2.65	2.57	2.57	-	-	0.96	0.96
Bed#1									-	-
Bed#2									0.08	0.11
Bed#3									1.29	1.41

Values show the ratio of emission rates estimated using flux passive sampler to those by large chamber test method.

- : not calculated because the data were under the detection limit.

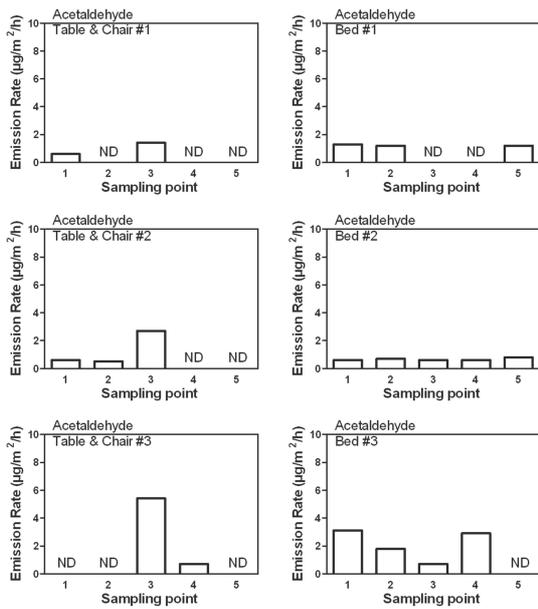


Fig. 1 The emission rates of acetaldehyde from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

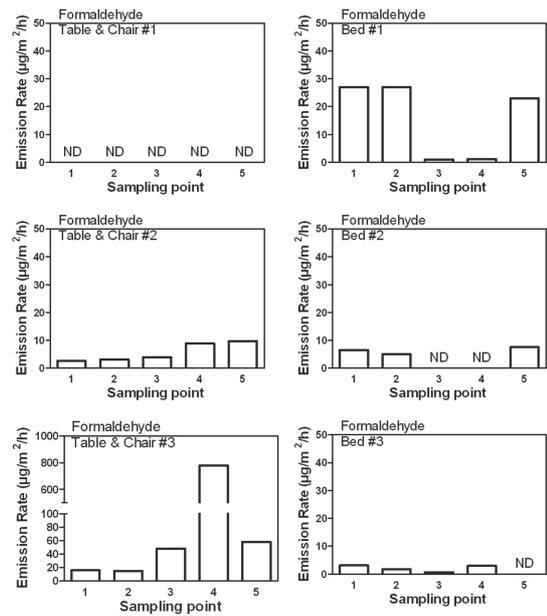


Fig. 2 The emission rates of formaldehyde from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

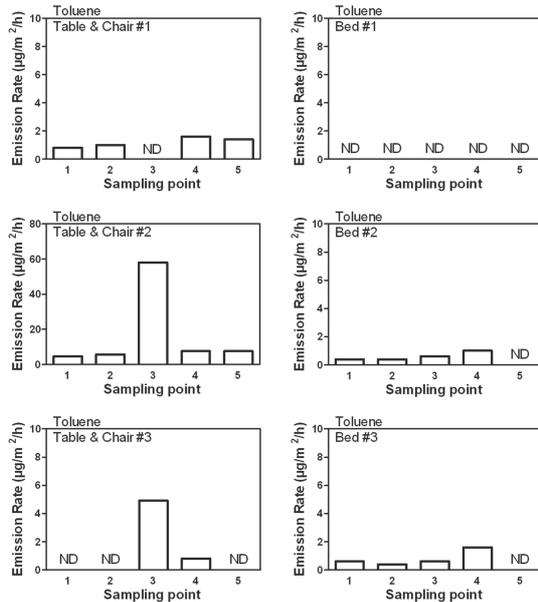


Fig. 3 The emission rates of toluene from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

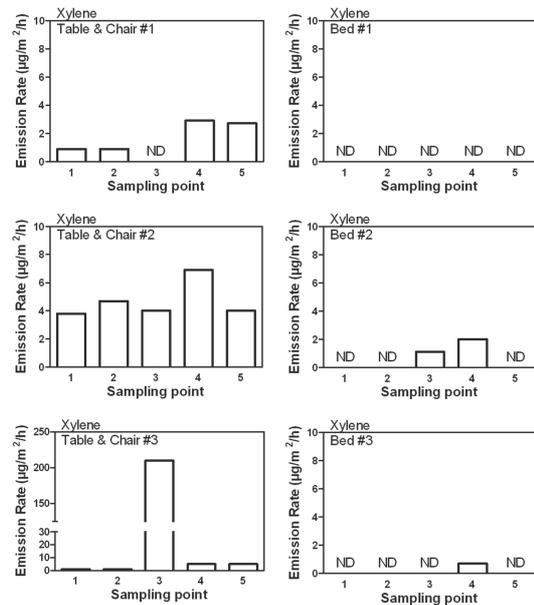


Fig. 4 The emission rates of xylene from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

箇所の放散速度から、製品全体からの放散速度の推計を行った結果、TVOCに関しては測定値が定量下限値未満であったBed #1を除いた5検体において、予測値は8%~14%であった (Table 5)。また、個別定量対象物質として測定したtolueneについては6検体中最も放散量の高かったTable & Chair #2においてフラックス測定法による予測値が67%~88%であった。

(独) 国民生活センターが木製ベッドを対象に実施した商品テスト (2008年10月23日公表) では、7銘柄中3銘柄で設置1日後のformaldehyde濃度が室内濃度指針値 ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超え、2銘柄は15日経過後も指針値を上回る状況が継続したことが報告されており、大型家具からのformaldehydeの放散量を簡便な方法で予測することが重要な課題の一つと考えられる。今回の結果か

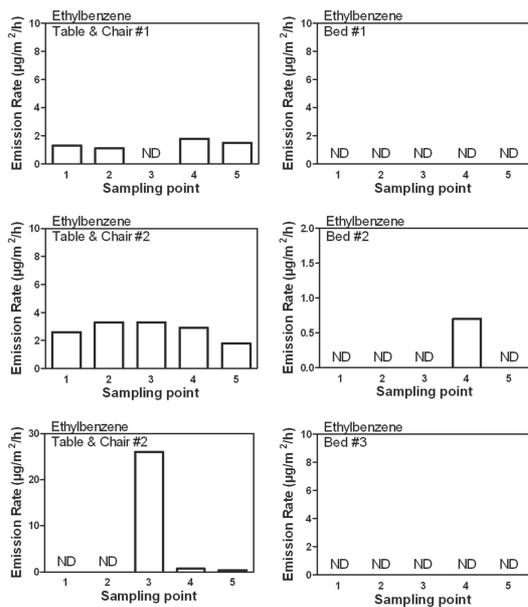


Fig. 5 The emission rates of ethylbenzene from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

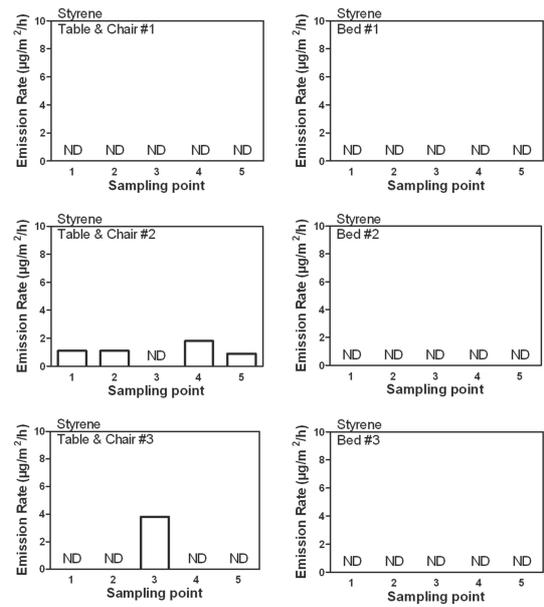


Fig. 6 The emission rates of styrene from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

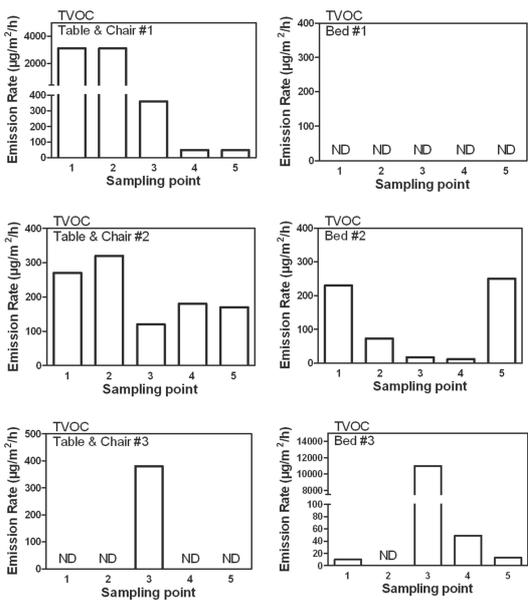


Fig. 7 The emission rates of TVOC from five areas of furniture by flux passive sampler.
ND; not detected

ら、問題となる formaldehyde の放散量が高い木製ベッドのスクリーニング方法としてフラックス発生量測定法による予測が可能である場合もあることが示されたが、製品全体からの放散を評価するには限界があることから、今後も引き続き簡便・迅速な評価手法の確立を目的とした調査・研究が必要である。

謝 辞

本研究は、平成21年度厚生労働省化学物質安全対策費（家庭用品等試験検査費）により行われた。

参考文献

- 1) Sick house countermeasure based on standards law: Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism (http://www.mlit.go.jp/jutakuken_tiku/build/sickhouse.html)
- 2) Tanaka-Kagawa, T., Furuta, M., Shibatsuji, M., Jinno, H., Nishimura, T.: *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, **129**, 76-85 (2011)
- 3) National Consumer Affairs Center of Japan (2008. 10.23) (http://www.kokusen.go.jp/news/data/n-20081023_1.html)
- 4) Tanaka-Kagawa, T., Jinno, H., Obama, T., Miyagawa, M., Yoshikawa, J., Komatsu, K. and Tokunaga, T.: *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, **125**, 79-85 (2007)