

タイルカーペットから放散するフタル酸エステル類の マイクロチャンバー法による測定

Determination of the Emission of Phthalate Compounds from Tile Carpets by Micro Chamber Method

喜多 幸司* 山下 怜子*
Koji Kita Reiko Yamashita

(2014年6月30日 受理)

キーワード: フタル酸エステル, マイクロチャンバー法, タイルカーペット, 気中濃度増分値

1. はじめに

1990年代より社会問題となったシックハウス症候群は、冷暖房効率を向上させるため、住宅の気密性が高くなったことや、ホルムアルデヒドやトルエン等の揮発性有機化合物を放散するプリント合板、壁紙用糊材などの建築材料(新建材)が盛んに用いられたことにより発生したとされる。厚生労働省は、シックハウス症候群の対策として1997年以降、13物質について室内濃度指針値を定めてきた¹⁾。これら13物質のうち、ホルムアルデヒドやトルエン、キシレン等については、建築材料等からの放散量の測定方法として、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—小形チャンバー法」が規格化されている。

一方、13物質のなかでも、準揮発性有機化合物(SVOC: semi volatile organic compounds)^{*1)}に属し、沸点が280~400℃であるフタル酸エステル類^{*2)}については、チャンバー内表面への吸着が無視できないほど多くなるため、JIS A 1901に記載の測定方法では定量が困難とされていた。そこで、チャンバー内表面に吸着したフタル酸エステルを精度よく測定するために、チャンバーを約200℃に加熱し、吸着したフタル酸エステルを脱着させる処理を組み込んだ測定方法が開発され、2008年にJIS A 1904「建築材料の準揮発

性有機化合物(SVOC)の放散測定方法—マイクロチャンバー法」として規格化された。

カーペットのうち、タイルカーペットは、バックキング材^{*3)}に塩化ビニルを用いるため、可塑剤として使用されるフタル酸エステル類の放散が予想される。そこで、本研究では、マイクロチャンバー法によりカーペットから放散するフタル酸エステル類の測定を行った。まず、フタル酸エステル類の測定精度を確認するためフタル酸エステル類の回収率の測定を行い、次に、バックキング材に塩化ビニルを用いたタイルカーペット(日本カーペット工業組合に加盟する国内4企業から提供された6種類の試料)から放散する準揮発性有機化合物の測定を実施した。また、生活空間でのフタル酸エステル類の濃度を推測するために、得られた測定

*1) 無極性カラムを用いたガスクロマトグラフ分析のクロマトグラムにおいて、*n*-トリデカン(*n*-C13, 沸点234℃)と、*n*-ヘキサコサン(*n*-C26, 沸点399.8℃)との間の保持時間で検出される揮発性有機化合物を指す。

*2) 主に、軟質塩化ビニル製品の可塑剤として使用される。濃度指針値が規定されている物質は、フタル酸ジ-*n*-ブチル [指針値; 220 µg/m³(0.02 ppm)], およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル [指針値; 120 µg/m³(7.6 ppb)]である。

*3) パイル繊維を固着し、カーペットの裏面をつくる材料。タイルカーペットでは、寸法安定性や施工性を高めるため塩化ビニルが一般的に用いられる。

*4) 室内空間モデルの壁面や天井面、および床面に、フタル酸エステル類を含む揮発性有機化合物を放散する試料を敷設した時、室内空間モデルの空気中における各物質の予測濃度を指す。

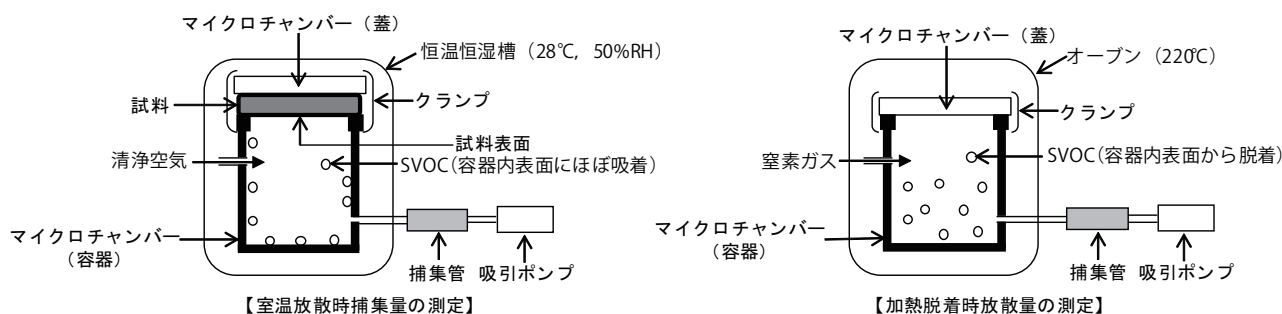


図1 マイクロチャンバー法の概念図

結果から、室内空間モデルにおけるフタル酸エステル
の空气中濃度増分値^{*4)}の算出を行った。

なお、ここでは、フタル酸エステル類としてフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを測定対象とした。

2. マイクロチャンバー法

マイクロチャンバー法は、試料を設置したマイクロチャンバー内に清浄空気を通気させた時に、試料表面から放散されるフタル酸エステルを捕集した「室温放散時」捕集量と、そのマイクロチャンバー内表面に吸着したフタル酸エステルを200～250℃で脱着させたときの「加熱脱着時」捕集量とを合計し、合計捕集量から放散速度、すなわち試料の単位面積および単位時間あたりのフタル酸エステル放散量〔フタル酸エステル放散量/単位面積・単位時間〕($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)を求めるものである。

測定方法の概念を図1に示す。まず、測定試料の表面がマイクロチャンバーの内側となるように、マイクロチャンバーの蓋と容器の間に試料をクランプで挟んだのち、28℃、50%RHの恒温恒湿槽内に設置する。耐熱ガラス製のマイクロチャンバー(容積630mL)の外観を図2に示す。「室温放散時」捕集量の測定においては、清浄空気を24時間通気し、マイクロチャンバー内表面に試料表面から放散するフタル酸エステルを吸着させるとともに、24時間後に、吸着剤(Tenax-TA: 2,6-Diphenyl-p-phenylene Oxide)が充填された捕集管を用いてマイクロチャンバー内の空気中に含まれるフタル酸エステル類を捕集し、加熱脱着型ガスクロマトグラフ質量分析計(TD-GC/MS)により「室温放散時」捕集量として測定する。

「加熱脱着時」放散量の測定においては、測定試料を取り外し、マイクロチャンバーの蓋と容器をクランプで挟んだのち、加熱炉(オープン)内に設置する。窒素ガスを通気しつつ220℃に加熱し、マイクロチャ

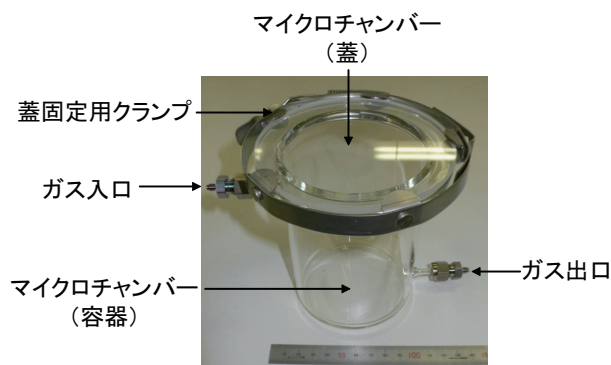


図2 マイクロチャンバーの外観

表1 フタル酸エステルの捕集条件

オープン温度	40℃・5分間保持→(昇温速度；20℃/min)→220℃・40分間保持
窒素ガス流量	20 mL/min
捕集時間	54分

ンバー内表面に吸着されたフタル酸エステル類を脱着させる。脱着したフタル酸エステルは、捕集管で捕集し、GC/MSにより「加熱脱着時」捕集量として測定する。

3. 回収率の測定

3.1 測定方法

3.1.1 マイクロチャンバーと捕集管による標準溶液の測定

マイクロチャンバーの容器内に、マイクロシリンジを用いてフタル酸エステル標準溶液(関東化学株式会社、フタル酸エステル類混合標準液II, 0.1 mg/mLメタノール溶液)1, 5 μL を注入後、直ちに蓋と容器をクランプで固定した。次に、オープン内にマイクロチャンバーを設置し、数分間、室温で20 mL/minの流量で窒素ガスを通気し、チャンバー内の空気を取

表2 GC/MSによる分析条件

加熱脱着温度	280℃
加熱脱着時間	4分間
コールドトラップ温度	-90℃
コールドトラップ加熱温度	280℃
カラム	RESTEK 株式会社, Rtx-5MS (長さ; 30 m, 内径; 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)
カラム槽温度	40℃・1分間保持→(昇温速度; 15℃/min) →280℃・23分間保持
キャリアーガス流量	4 mL/min
スプリット比	1/5
イオン化モード	電子衝撃イオン化法 (EI法)
検出モード (イオン範囲)	スキャン検出 (30~350 m/z)

表3 回収率の測定結果

	JIS 記載の回収率 (%) ²⁾		本測定における回収率 (%)	
	注入量 100 ng	注入量 500 ng	注入量 100 ng	注入量 500 ng
フタル酸ジエチル	96	103	77	79
フタル酸ジ-n-ブチル	92	101	80	85
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	90	99	87	91

り除いた (パージ). その後, 220℃ にオープンを加熱し, 捕集管 (GLサイエンス社製パックドライナー, Tenax-TA60/80mesh) を用いフタル酸エステル類を捕集した. 加熱脱着型 GC/MS (島津製作所製 GCMS QP-2010 Ultra) により分析を行い, トータルイオンクロマトグラムにおけるフタル酸エステル類に該当するピークの面積を, 付属解析ソフト (島津製作所製 GCMS solution Ver.2.6) により求めた. 表1, 2にフタル酸エステル類の捕集条件, および GC/MS 分析条件をそれぞれ示す.

3.1.2 捕集管による標準溶液の直接捕集

一方, マイクロシリンジでマイクロチャンバーへ注入した量と同量のフタル酸エステル標準溶液を直接, 捕集管に注入後, GC/MS によりフタル酸エステル類を分析し, トータルイオンクロマトグラムにおけるフタル酸エステル類に該当するピークの面積を求めた.

3.1.3 回収率の計算

回収率は, 下式 (1) により求めた.

$$R = 100 \times Sa / Sb \quad (1)$$

R : 回収率 (%)

Sa : マイクロチャンバー内に注入した測定におい

て得られた各々のピーク面積値 (無単位)

Sb : 捕集管に注入した測定において得られた各々のピーク面積値 (無単位)

3.2 測定結果

マイクロチャンバー内へのフタル酸エステルの注入量と JIS 記載の回収率 ²⁾, および本測定における回収率を測定した結果を表3に示す. JIS では, 80% 以上の回収率であれば精度の高い測定であるとされている. 本測定では, JIS 記載の回収率よりもやや低い値を示した. この低い値の理由は, ガスライン, およびマイクロチャンバー容器内でのフタル酸エステルのわずかな残留による影響であると推測される.

4. カーペット試料からのフタル酸エステル類の放散量の測定

4.1 測定試料

測定に供した6種類のカーペット試料の構成を表4に示す. なお, 染色方法において, 現着とは, 紡糸段階で染料を練り込む方法であり, 後染めとは, 紡糸後に染料で糸を染色する方法である.

表4 タイルカーペット試料の構成

試料	パイル繊維	パイル長(mm)	染色方法	バックング材
1	ナイロン	3.0	後染め	塩化ビニル特殊コンパウンド, ガラス不織布
2		3.5	後染め	塩化ビニル (リサイクルシート)
3		3.5	原着	塩化ビニル (1層目;リサイクルシート, 2層目;新品)
4		4.0	原着	塩化ビニル (1, 2層目とも新品)
5	ポリプロピレン	3.0	原着	塩化ビニル
6		3.5	原着	塩化ビニル

図3に示すように, 試料を直径115 mmの円形にカットし, 試料表面(パイル面)の直径82 mmの円形部分を測定面とした. なお, 試料の外周, 断面および裏面からのフタル酸エステルの放散を防ぐため, アルミニウム箔を用いてシールを施した.

4.2 測定方法

シールした試料の測定面を内側にし, マイクロチャンバーに装着後, マイクロチャンバーを28℃, 50%RHの恒温恒湿槽内に設置した. 次に, 清浄空気を24時間通気後, 捕集管を用いてマイクロチャンバー内空気中に含まれるフタル酸エステルを捕集した. なお, この捕集量が「室温放散時」放散量に相当し, その捕集条件を表5に示す.

所定時間後, マイクロチャンバーを恒温恒湿槽から取り出し, 試料を取り外した. 試料を取り外した後, オープン内に再び蓋をしたマイクロチャンバーを設置し, 数分間, 室温で20 mL/minの流量で窒素ガスを通気(パージ)した後, 220℃にオープンを加熱し, 捕集管にフタル酸エステル類を捕集した. この「加熱脱着時」放散量の捕集条件は表1と同じである.

捕集したフタル酸エステル類の分析は, 表2の条件で, GC/MSにより行い, トータルイオンクロマトグラムにおけるフタル酸エステル類に該当するピークの

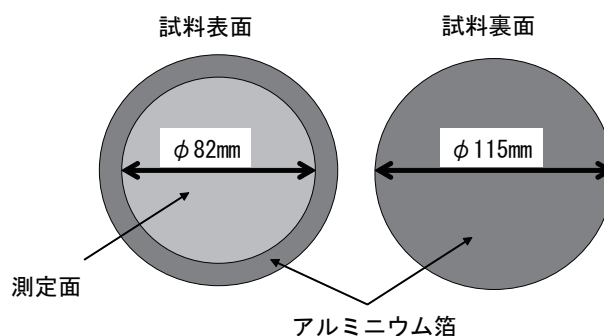


図3 アルミニウム箔による試料のシール方法

表5 室温放散時のフタル酸エステル捕集条件

温・湿度	28℃, 50%RH
清浄空気流量	20 mL/min
捕集(放散)時間	24時間

面積を求めた. なお, 測定は各試料につき3回行った.

4.3 測定結果

6種類のタイルカーペットについて, 試料表面からのフタル酸エステル類の放散速度を導出した結果を表6に示す.

放散速度は, 下式(2)により求めた. なお, 放散時

表6 マイクロチャンバー法によるフタル酸エステル類の放散速度

試料番号	物質名	放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.62
3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.29
4	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	4.0
5	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	19
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	3.1
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	2.3

間は、表5における空気捕集時間と同じ24時間である。表6から、試料番号2以外のタイルカーペット表面からフタル酸ジ-n-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが放散していることがわかった。しかし、表4に示す試料の構成との相関は認められなかった。

$$EFa = m / (A \times T) \quad (2)$$

EFa：フタル酸エステル類の放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)

m：フタル酸エステル類の放散量 (μg)

A：試料表面積 (0.0053 m^2)

T：捕集(放散)時間 (24 h)

次に、試料のバックング材自体からのフタル酸エステル類の放散量と、試料表面からの放散速度との関係を検討するため、熱抽出法によりバックング材からのフタル酸エステル類の放散量測定を行った。バックング材の一部を切り取り、耐熱ガラス製のマイクロバイアル(株式会社 GLサイエンス製, DMI用マイクロバイアル 2406-2290, 容量 30 μL , 内径 1.5 mm, 長さ 15 mm)内に、約 10 mg のバックング材を入れ、280 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した時に放散されるフタル酸エステル類を直接、GC/MS のカラムに導入し、分析を行った。なお、分析条件は、表2と同じである。

熱抽出法によるバックング材からのフタル酸エステ

ル類の放散量の測定結果を表7に示す。表7から、いずれの試料のバックング材からも、ほぼ同量のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが放散することがわかった。なお、試料2については、バックング材にフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが含まれるが、カーペット表面からの放散は認められなかった。このことは、室温ではバックング材からの放散が少ない、あるいは、放散してもパイル繊維に吸着されていることを示唆している。

5. 室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出

マイクロチャンバー法で導出した放散速度(表6)から、室内空間モデル³⁾におけるフタル酸エステル類の気中濃度増分値の算出を行った。この室内空間モデルは、天井面積が 7 m^2 , 壁面積が 24 m^2 , 体積が 17.4 m^3 と規定しており、換算すると、約 4.5 畳(室内高さ 2.5 m)の部屋に相当する。また、換気により、1時間あたりに外気と入れ替わった空気の体積を、室内体積(17.4 m^3)で除した数値を換気回数と称し、規定値の 0.5 回/h は、1時間あたり 8.7 m^3 の室内空間モデル内空

表7 熱抽出法によるバックング材からのフタル酸エステル類の放散量

試料番号	物質名	放散量 (mg/g)
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	6.2
2	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	6.4
3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	4.0
4	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	6.3
5	フタル酸ジ-n-ブチル	1.4
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	4.2
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	6.2

表8 室内空間モデルにおける気中濃度増分値の予測結果

試料番号	物質名	気中濃度増分値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.5
3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.2
4	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	3.2
5	フタル酸ジ-n-ブチル	15
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	2.5
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	1.9

気が外気と入れ替わったことを意味する。

フタル酸エステル類の気中濃度増分値は、下式(3)により算出される。

$$\Delta C = (A_R \times EFa) / (n_R \times V_R) \quad (3)$$

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

A_R : 試料の表面積 (7 m^2)

EFa : 放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

n_R : 室内空間モデルの換気回数 (0.5 回 / h)

V_R : 室内空間モデルの体積 (17.4 m^3)

式(3)中の EFa に、表6のフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの放散速度を代入し、モデル室内空間の室内濃度増分値を算出した結果を表8に示す。床一面に試料を敷き詰めたとしても、室内濃度増分値は、 $0.2 \sim 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、厚生労働省が規定した室内濃度指針値未満の値であることがわかった(フタル酸ジ-*n*-ブチル; $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル; $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。さらに、室温ではフタル酸エステル類の揮発性がかなり小さいことを考慮すると、実際の生活空間では、フタル酸エステル類はカーペット近傍にとどまり空間内に拡散しにくいと考えられる。そのため、室内におけるフタル酸エステルの濃度は、予測した室内濃度増分値よりも低くなると予想される。

6. まとめ

本研究では、バッキング材に塩化ビニルを使用する6種類の国産タイルカーペットについて、表面からのフタル酸エステル類の放散に係る現状を把握するため、マイクロチャンバー法による測定を実施した。

その結果、一部の試料について、厚生労働省が室内濃度指針値を規定しているフタル酸ジ-*n*-ブチルとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの放散が認められた。さらに、得られたフタル酸エステル類の放散速度から、室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出を行った。その結果、試料から放散するフタル酸ジ-*n*-ブチルとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルに関して、室内空間モデルの気中濃度増分値は、室内濃度指針値を超える可能性は低いと推測された。

参考文献

- 1) 厚生労働省：シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会；中間報告書その4(2002)
- 2) JIS A 1904(2008), 建築材料の準揮発性有機化合物(SVOC)の放散測定方法—マイクロチャンバー法, 解説表6
- 3) JIS A 6921(2003), 壁紙, 附属書2(参考)室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出