

[ノート]

吸着抽出デバイスを用いた放散化学物質のパッシブフラックス測定法の検討

青木 幸生*

A Study on Measurement of VOCs Emitted from Building Materials with Sportive Extraction Devices

Yukio AOKI*

*Consumer Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and
Consumer Sciences, 4-2, Minatojima Nakamachi, Chuo-ku, Kobe 650-0046, Japan*

The purpose of this research is to evaluate efficiencies of new passive method with sportive extraction devices to measurement of VOC emitted from building materials. In determination of VOC emission for wallpaper and carpet, TIC patterns by sportive extraction device method were more similar to ones by small chamber method than ones by conventional passive method. It produced accuracy improvement on qualitative analysis. Alkanes flux measured by sportive extraction device method showed a trend to be higher than alkanes emission rate measured by small chamber method. Coefficient of determination was 0.711-0.908. In the range less 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ of flux and emission rate, regression line slope and coefficient of determination showed 0.807-0.856 and 0.638-0.772, respectively. Close agreement was obtained between flux measured by sportive extraction device method and emission rate measured by small chamber method.

I はじめに

近年、シックハウス症候群や化学物質過敏症を背景として、建材から放散される化学物質だけではなく、家具や壁紙、カーペットの他、様々な生活用品から放散される化学物質による室内空気汚染が問題となっている。

製品からの放散化学物質の測定方法としては、主にアクティブ法の JIS A1901 小形チャンバー法および JIS A1903 パッシブ法が用いられている^{1,2)}。

JISA1903 パッシブ法は、JISA1901 小形チャンバー法に比べて、Fig.1 に示す簡易なセルを使用するためインシヤルコストが低く、また、現場測定が可能であり、居住者への負担が少ないことから住民家屋での苦情相談等への活用や発生源特定等の調査研究への利用が期待される。

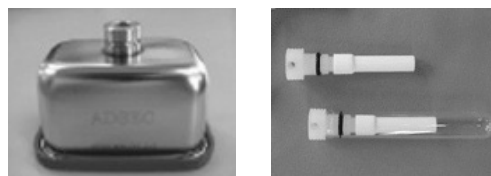


Fig. 1 micro cell (left) and diffusion sampler (right).

しかしながら、規定されるパッシブサンプラ由来のバックグラウンドや高沸点域の VOC 回収率等の問題から、スクリーニング的な用途での使用も限定される場合がある³⁾。そこで、これらの課題を改善するため、新たな捕集ツールである吸着抽出デバイスを用いた放散化学物質のパッシブ測定法を検討した。

II 方法

1. 吸着抽出デバイス

吸着抽出デバイスとしては、ガラス製攪拌子の外側に 100%PDMS (Polydimethylsiloxane) をコーティングした SBSE デバイス (Gestel, Stir Bar Sorptive Extraction

生活科学総合センター

*別刷請求先：〒650-0046 神戸市中央区港島中町 4-2

兵庫県立健康生活科学研究所生活科学総合センター

青木 幸生

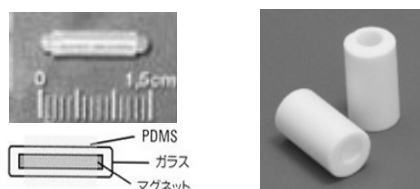


Fig. 2 SBSE device (left) and MMSE device (right).

Device, 011555-101-00) および 3 次元網目構造シリカゲルを化学修飾した MMSE デバイス (GL Sciences, Monolithic Material Sorption Extraction Device, RGPS TD)を用いた. 外観イメージをそれぞれ Fig.2 に示す.

これらのデバイスの捕集原理は, SPME (固相マイクロ抽出) ファイバーと類似で, 液相の膜厚や表面積が SPME ファイバーに比べて大きいといった特徴がある. そこで本研究では, パッシブ法に規定されるセルに対し, これらの吸着抽出デバイスを適用した.

2. 捕集時間の検討

ステンレス板上にパッシブ法セルを設置し, セル内にデバイスの長軸がステンレス板と平行となるようにセル内中心位置にアタッチメントを用いてデバイスを静置した. その後, セル内に各成分 100ng~1000ng の室内大気分析用標準物質 (50 成分, Supelco) を添加し, 10min~120min の範囲で捕集時間を変化させ, TD-GCMS 分析により最適捕集時間を検討した.

Table 1 に TD-GCMS 測定条件を示す. また, Table 2 にパッシブ法放散試験における測定条件を示す.

Table 1 Operation conditions of TD-GCMS.

TD	
Instrument	PerkinElmer, TurboMatrix650ATD
Primary desorption temp.	250°C
Primary desorption time	10min
Secondary desorption temp.	-20°C / 250°C
Secondary desorption time	30min
Trap heating rate	40°C/sec
Injection rate	2.5%
GCMS	
Instrument	Shimadzu, QP-2010plus
Column	Restek, Rxi-1ms, 60m×0.25mm ID, 1.0µm
Oven temp.	35°C(5min)-10°C/min-250°C(5min)
Ion source temp.	230°C
IF temp.	230°C
Carrier gas	Helium 29.0psi
Scan range	33-450m/z

Table 2 Operation conditions of ADSEC system.

Temperature	R.T.
Humidity	Uncontrolled
Details of samples	165mm×165mm
Cell volume	300ml
Test surface area	0.0049m ²
Sampling period	30min, 60min
Number of devices	SBSE: 1, MMSE: 3
Analytical method	TD-GCMS

Table 3 Details of tested wallpaper and carpet.

	Ingredient label
Wallpaper B	Polyvinyl chloride resin, Paper, Synthetic resin starch adhesive
Wallpaper E	Polyvinyl chloride resin, Acryl resin adhesive
Tile carpet A	Polypropylene pile

Table 4 Operation conditions of ADPAC system.

Temperature	28°C
Humidity	50%RH
Details of samples	147mm×147mm×2set (with seal box)
Small chamber volume	20L
Loading factor	2.2m ² /m ³
Air exchange rate	0.5/h
Sampling rate	100ml/min
Sampling volume	1L
Analytical method	TD-GCMS

3. 住宅建材からの放散化学物質の測定

住宅建材として, Table3 に示す, 壁紙 2 種及びカーペット 1 種について, 吸着抽出デバイスを用いて, その放散化学物質の測定分析を試行した. また, その結果を小形チャンバー法およびパッシブ法と比較した. なお, パッシブ法では, 加熱脱離型サンプラ (Supelco, VOC-TD) を用いた.

具体には, 小形チャンバー内に検体を設置し, 24h 経過時点でチャンバー内空気を TenaxTA チューブでサンプリングした後, 検体を取り出し, 即時連続して, パッシブ法および本法にて捕集作業を行い, 放散速度およびフラックス発生量を求め, その結果を比較した. チャンバー測定条件を Table4 に示す.

4. 放散速度

測定対象をチャンバー内に設置し, 測定を開始した経過時間 t における単位面積当たりの放散速度 EF_a ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) は, 次式による¹⁾.

$$EF_a = \frac{(C_t - C_{tb,t}) \times Q}{A} = \frac{(C_t - C_{tb,t}) \times nV}{A} = (C_t - C_{tb,t}) \times \frac{n}{L} \quad (1)$$

ここで, C_t : チャンバー濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (経過時間 t における対象 VOC の濃度), $C_{tb,t}$: 経過時間 t におけるトラベルブランク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), Q : 換気量 (m^3/h), n : 換気回数 ($1/\text{h}$), V : チャンバー容積 (m^3), A : 試験体面積 (m^2), L : 試料負荷率 (m^2/m^3) である.

5. フラックス発生量

測定対象の単位面積当たりのフラックス発生量 J_a ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) は, 次式による²⁾.

$$J_a = \frac{M_t - M_{b,t}}{A \times t} \quad (2)$$

ここで, M_t : 経過時間 t におけるサンプラーによる VOC の捕集量 (μg), $M_{b,t}$: 経過時間 t におけるバック

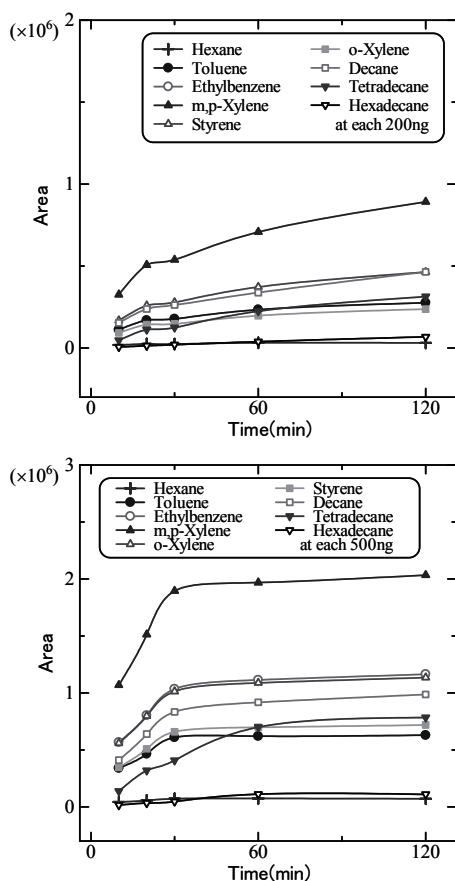


Fig. 3 Sampling time and peak area for standard samples at 200ng (above) and at 500ng (below) by using SBSE device.

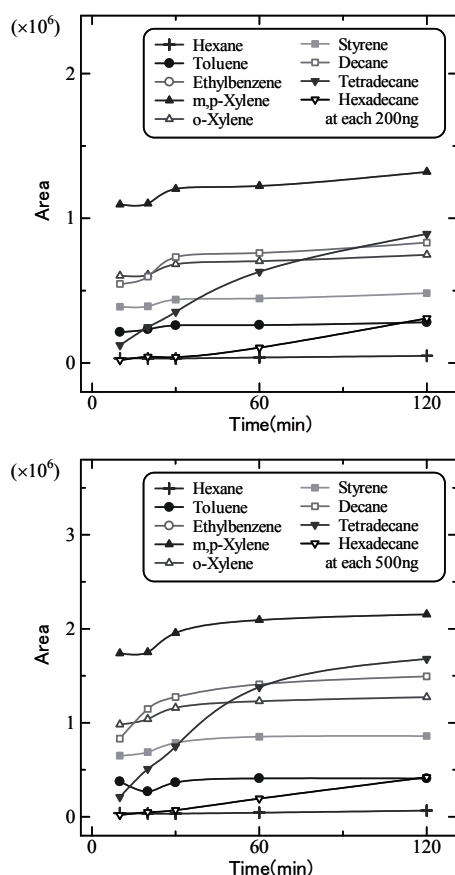


Fig. 4 Sampling time and peak area for standard samples at 200ng (above) and at 500ng (below) by using MMSE device.

グラウンド捕集量 (μg), A : 試験面積 (m^2), t : 経過時間 (h) である.

III 結果および考察

1. 捕集時間

セル内に室内大気分析用標準物質を添加した場合のデバイス捕集時間によるピーク強度の変化例を Fig3, Fig4 に示す. 化学物質種や添加濃度により, 平衡状態に達する時間は変化した. ここでは, 捕集時間を 30min とした.

2. 検量線の直線性

厚生労働省の室内濃度指針値が設定されている VOC 成分の検量線の直線性について Table 5 に示す. VOC 各

Table 5 Correlation coefficient of calibration curve and repeatability.

Compound	Correlation coefficient, R		RSD, % ^{c)}	
	SBSE ^{a)}	MMSE ^{b)}	SBSE	MMSE
Toluene	0.9994	0.9986	4.3	6.9
Ethylbenzene	0.9994	0.9995	4.7	7.2
m,p-xylene	0.9995	0.9995	5.2	6.8
o-xylene	0.9993	0.9997	5.0	7.6
Styrene	0.9986	0.9999	4.7	8.2
Tetradecane	0.9968	0.9970	11.9	14.0

a) range: 10-500ng b) range: 10-200ng c) at 100ng(n=5)

成分の相関係数は $r=0.9968$ 以上と良好な直線性を示した.

MMSE デバイスにおける 500ng 添加時については, 検量線に飽和傾向が見られた. 液相量の違いに起因するものと考えられる.

3. 再現性

厚生労働省の室内濃度指針値が設定されている VOC 成分の各 100ng におけるピーク面積の繰り返し再現性 (n=5) の結果を Table 5 に示す. 相対標準偏差は, テトラデカンを除き, 10.0%以下と良好であった.

4. 検出下限値

厚生労働省の室内濃度指針値が設定されている VOC 成分の SCAN モードにおけるマスクロマトグラムのピ

Table 6 Quantitation limit for GC/MS scan mode.

Compound	Quantitation ion m/z	Quantitation limits (at S/N=10) ng	
		SBSE	MMSE
Toluene	91	0.58	0.58
Ethylbenzene	91	0.45	0.27
m,p-xylene	91	0.39	0.18
o-xylene	91	0.58	0.39
Styrene	104	1.13	1.67
Tetradecane	57	1.67	1.68

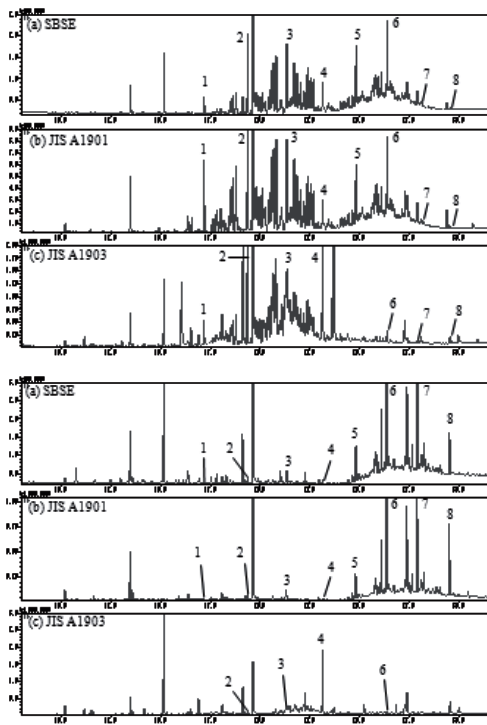


Fig.5 TIC of wall paper B (above) and tile carpet A (below) at 1day. Upper, middle and bottom of the figure corresponds to TIC by SBSE, JIS A1901 and JIS A1903 method, respectively. 1.Nonane, 2.Decane, 3.Undecane, 4.Dodecane, 5.Tridecane, 6.Tetradecane, 7.Pentadecane, 8.Hexadecane.

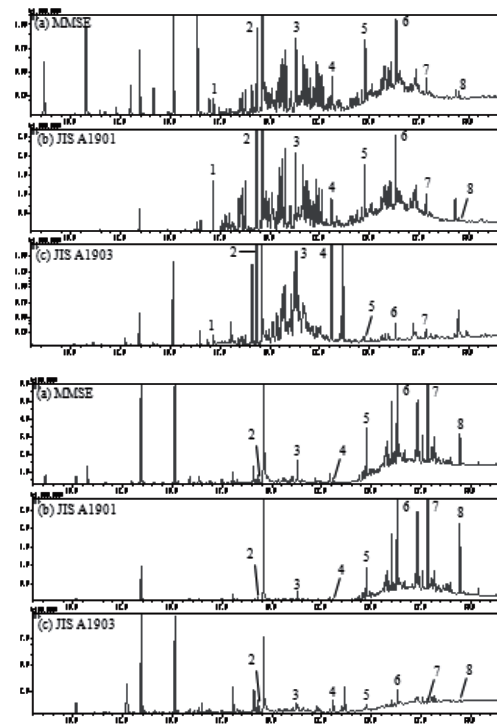


Fig.6 TIC of wall paper B (above) and tile carpet A (below) at 1day. Upper, middle and bottom of the figure corresponds to TIC by MMSE, JIS A1901 and JIS A1903 method, respectively. 1.Nonane, 2.Decane, 3.Undecane, 4.Dodecane, 5.Tridecane, 6.Tetradecane, 7.Pentadecane, 8.Hexadecane.

ーク高さより算出した $S/N=10$ における定量下限値を Table 6 に示す。

建材からの VOC 放散速度基準におけるトルエンの放散速度基準値が $38\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ であるのに対して、定量下限値 0.58ng はサンプリング時間が 0.5h のとき、フラックス発生量 $0.24\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ に相当する⁴⁾。実分析に十分対応できることがわかる。

5. 住宅建材からの放散化学物質の測定

5.1 定性分析

Fig.5, 6 に壁紙およびカーペットからの放散化学物質の TIC パターン例を示す。

吸着抽出デバイスを用いた場合、捕集時間の差異によらず、小形チャンバー法と類似の TIC パターンが得られた。パッシブ法では、サンブラの捕集剤の特性等から、主にドデカン以降の TIC パターンが大きく異なった。また、サンブラ由来のコンタミネーションと考えられるピークも散見された。

5.2 フラックス発生量および放散速度の関係

各検体間で共通して検出されたアルカン（ノナン - ヘキサデカン）について、吸着抽出デバイスによるフラックス発生量と小形チャンバー法による放散速度の関係を図. 7 に示す。

SBSE デバイスの場合、回帰直線の傾きは 0.281 、決

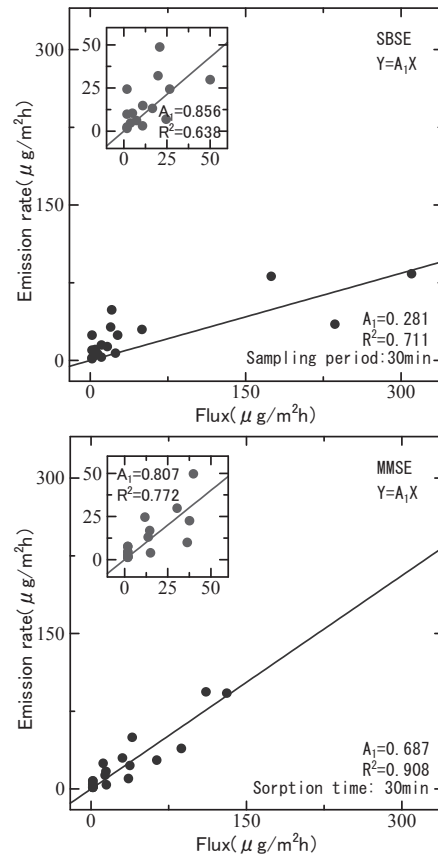


Fig. 7 Correlation between emission rate and flux of quantitative alkanes. Above and below of the figure shows correlation in case of SBSE and MMSE device, respectively.

定係数 R^2 は 0.711 であり、MMSE デバイスの場合は、回帰直線の傾きは 0.687、決定係数 R^2 は 0.908 であり、共に危険率 1%水準で相関が得られた。また、いずれの場合も、フラックス発生量が放散速度より相対的に高値を示す傾向が見られた。

また、 $50 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度までの領域では、SBSE デバイスの場合は、回帰直線の傾きは 0.856、決定係数 R^2 は 0.638 であり、危険率 5%水準で相関が得られた。一方、MMSE デバイスの場合は、回帰直線の傾きは 0.807、決定係数 R^2 は 0.772 であり、危険率 1%水準で相関が得られた。いずれの場合も、放散速度とフラックス発生量にある程度の整合が得られた。

IV まとめ

吸着抽出デバイスを用いたパッシブフラックス測定について以下のことがわかった。

1. 小形チャンバー法と同様な TIC パターンが得られ、定性評価に活用できる可能性がある。
2. 放散速度に比べて、フラックス発生量が相対的に高値を示す傾向が見られ、安全側の評価となる。
3. $50 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度以下の領域では、放散速度とフラックス発生量は近似的である。

今後は、多様な実分析事例の収集を行い、さらに詳細な検討を行う予定である。

文献

- 1) 日本工業標準調査会：JIS A1901「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法—小形チャンバー法」、(財)日本規格協会、東京（2003）
- 2) 日本工業標準調査会：JIS A1903「建築材料の揮発性有機化合物（VOC）のフラックス発生量測定法—パッシブ法」、(財)日本規格協会、東京（2008）
- 3) 青木幸生，岡田泰史：壁装材から放散される室内化学物質に関する研究，平成 22 年度室内環境学会学術大会講演要旨集，128-129(2010)
- 4) 建材からの VOC 放散速度基準化委員会：建材からの VOC 放散速度基準，(財)建材試験センター，東京（2008）

[平成 25 年 3 月 13 日受理]