

室内環境中のマイクロプラスチック濃度分析方法の 確立と実態調査

田中, 浩史

<https://hdl.handle.net/2324/6787653>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

博士論文

室内環境中のマイクロプラスチック濃度

分析方法の確立と実態調査

2023年1月

田中 浩史

目次

| | |
|---|------|
| 第1章 序論 | 1-1 |
| 1.1 研究背景と目的 | 1-2 |
| 1.2 論文の構成 | 1-3 |
| 1.3 論文の構成フロー | 1-6 |
| 第2章 室内マイクロプラスチックの分析手法の検討 | 2-1 |
| 2.1 はじめに | 2-2 |
| 2.2 海洋マイクロプラスチックの採取・前処理・分析方法に関する既往研究 | 2-3 |
| 2.2.1 海洋マイクロプラスチックの採取 | 2-3 |
| 2.2.2 マイクロプラスチックの分離と前処理 | 2-3 |
| 2.2.3 マイクロプラスチックの分析 | 2-4 |
| 2.3 室内マイクロプラスチックのサンプリング・仕分け方法と分析手法 | 2-4 |
| 2.3.1 ハウスダストのサンプリング方法 | 2-4 |
| 2.3.2 ハウスダストの分級及びマニピュレーション作業による仕分け実験 | 2-5 |
| 2.3.3 顕微-フーリエ変換赤外分光計 (μ -FT-IR) によるサンプルの分析 | 2-6 |
| 2.3.4 LDIR 法によるサンプル分析 | 2-9 |
| 2.3 まとめ | 2-11 |
| 第3章 室内マイクロプラスチックの測定プロトコルの検証 | 3-1 |
| 3.1 はじめに | 3-2 |
| 3.2 実住宅による実証測定 | 3-3 |
| 3.2.1 概要 | 3-3 |
| 3.2.2 予備調査の結果 | 3-3 |
| 3.2.2.1 位相差顕微鏡による形態観察結果 | 3-3 |
| 3.2.2.2 μ -FT-IR 法による定性分析結果 | 3-4 |
| 3.2.2.3 LDIR 法による定性分析結果 | 3-5 |
| 3.2.2.4 定性分析結果のマイクロファイバーについて | 3-10 |
| 3.3 考察 | 3-11 |
| 3.3.1 μ -FT-IR 法と LDIR 法の定性分析結果の比較 | 3-11 |
| 3.3.2 対象住宅4軒のマイクロプラスチックの分布 | 3-11 |
| 3.3.3 今後の課題 | 3-12 |
| 第4章 関東地方実態調査 | 4-1 |
| 4.1 はじめに | 4-2 |
| 4.2 関東地方実住宅による実証測定 | 4-3 |
| 4.2.1 概要 | 4-3 |
| 4.2.2 対象住宅 | 4-3 |
| 4.2.3 ハウスダストサンプリング | 4-4 |
| 4.2.4 サンプルの分類と形態観察 | 4-4 |
| 4.2.5 定性分析 | 4-4 |
| 4.3 分析結果 | 4-5 |
| 4.3.1 位相差顕微鏡による形態観察結果 | 4-5 |
| 4.3.2 μ -FT-IR による定性分析 | 4-6 |

| | | |
|---------|--|------|
| 4.3.3 | LDIRによる定性分析 | 4-8 |
| 4.4 | 考察 | 4-9 |
| 4.4.1 | μ -FT-IRとLDIRの結果の比較 | 4-9 |
| 4.4.2 | 対象住宅におけるマイクロプラスチックの分布 | 4-10 |
| 4.4.3 | 今後の課題 | 4-10 |
| 4.5 | 結論 | 4-11 |
| | | |
| 第5章 | 室内マイクロプラスチック表面吸着成分の分析 | 5-1 |
| 5.1 | はじめに | 5-2 |
| 5.2 | 有機化合物の分類 | 5-2 |
| 5.3 | SVOCの定義 | 5-3 |
| 5.4 | 分析手法 | 5-4 |
| 5.4.1 | ガスクロマトグラフ-質量分析計 | 5-4 |
| 5.4.2 | ハウスダストサンプリング | 5-7 |
| 5.4.3 | SVOC分析 | 5-7 |
| 5.4.4 | 既往の研究 | 5-10 |
| 5.5 | 結果 | 5-11 |
| 5.6 | ハウスダストサンプルの比表面積測定 | 5-11 |
| 5.7 | 考察 | 5-15 |
| | | |
| 第6章 | SVOCの放散特性と吸着 | 6-1 |
| 6.1 | はじめに | 6-2 |
| 6.2 | 化学物質放散量測定 | 6-3 |
| 6.2.1 | スタティックヘッドスペース法とダイナミックヘッドスペース法 | 6-3 |
| 6.2.2 | チャンバー法 | 6-4 |
| 6.2.2.1 | 小形チャンバーADPAC | 6-4 |
| 6.2.2.2 | CLIMPAQ | 6-5 |
| 6.2.2.3 | FLEC | 6-5 |
| 6.2.2.4 | 大形チャンバー | 6-6 |
| 6.2.2.5 | マイクロチャンバー | 6-7 |
| 6.3 | パッシブサンプラー法 | 6-8 |
| 6.3.1 | パッシブフラックスサンプラー | 6-8 |
| 6.3.2 | テストサンプル | 6-9 |
| 6.3.3 | DEHP分析 | 6-10 |
| 6.3.4 | 建材中のDEHPの含有量分析 | 6-10 |
| 6.3.5 | PFSを用いた放散速度の測定 | 6-10 |
| 6.3.6 | 放散特性の評価 | 6-11 |
| 6.3.7 | マイクロチャンバー試験 | 6-11 |
| 6.3.8 | 検出限界, 回収効率, 精度, 吸着剤への吸着効率, PFS内壁への吸着, マイクロチャンバー回収率 | 6-12 |
| 6.4 | 結果 | 6-12 |
| 6.4.1 | PFSを用いた放散速度の測定と表面濃度の推定 | 6-12 |
| 6.4.2 | 建築材料中のDEHP含有量の測定と分配係数の推定 | 6-14 |
| 6.4.3 | マイクロチャンバー内の境界層の厚さと物質移動係数の推定 | 6-14 |
| 6.4.4 | 検出限界, 回収効率, 精度, 不確かさ | 6-15 |
| 6.5 | 議論 | 6-15 |
| 6.6 | PFSとマイクロチャンバー試験結果について | 6-18 |
| 6.7 | SVOC成分の放散特性について | 6-18 |

| | |
|--------------------|------|
| 6.7.1 SVOC と放散速度測定 | 6-18 |
| 6.7.2 実験方法 | 6-19 |
| 6.7.3 結果 | 6-19 |
| 6.8 考察 | 6-20 |

| | |
|--------------|-----|
| 第7章 結論と今後の課題 | 7-1 |
| 7.1 本研究の結論 | 7-2 |
| 7.2 今後の課題 | 7-5 |

謝辞

第1章 序 論

第1章 序論

1.1 研究背景と目的

マイクロプラスチックによる海洋汚染問題が顕在化し、世界的に大きな注目を集めている。海洋中のマイクロプラスチックは、海洋ごみの約70%を占めるプラスチックごみのうち「大きさが5mm以下のもの」と定義されており、そのサイズが小さいために海洋中(水中)だけでなく、多様な魚介類の体内からも検出されている。マイクロプラスチックは化学物質の吸着媒となることも確認されており、その表面に吸着したポリ塩化ビフェニル(PCB)が高濃度で検出された事例が報告されるなど、毒性学的視点でも人体影響の深刻な複合汚染問題として捉えられている。海洋でのマイクロプラスチック汚染の規模は拡大の一途であり、その汚染程度も時々刻々と深刻化しているのが現状である。2015年には、ドイツで開催されたG7エルマウ・サミットの首脳宣言にてマイクロプラスチック汚染問題が取り上げられ、海洋汚染の深刻化が世界の共通課題として強く認識されることとなった。その後、2018年に欧州連合(EU)では、マイクロプラスチックによる海洋汚染防止に向けてEU内で流通するプラスチック製容器・包装などを全て再利用もしくはリサイクルが可能なものへ切り替える方針(2030年目標)が公表されるなど、マイクロプラスチックによる地球規模の海洋汚染に対し、世界共通の環境問題として各国で解決策への取り組みが積極的に始まっている。

一方、マイクロプラスチックの発生源が日常的なプラスチック系のゴミや廃棄物であれば、これらは居住環境に非常に近い所に存在することになり、居住環境中にマイクロプラスチック汚染が存在する可能性は否定できない。

しかしながら、大気環境や室内空気環境中でのマイクロプラスチックの有無やその濃度の実態を調査した事例は非常に限定的であり、特に国内での調査事例は皆無である。

国際ジャーナルの文献データベースでは、2015年にフランスの研究者によって室内環境中に存在するマイクロファイバーやマイクロビーズ、マイクロプラスチックに関する最初のレビュー論文が報告され、その後空気中のマイクロプラスチックに関するレビュー論文が数編報告されている。しかしながら、これらの報告は室内環境におけるマイクロプラスチック問題の可能性を示唆する内容ではあるものの、包括的な調査を実施したものではなく、マイクロプラスチックの室内汚染の可能性を定量的に議論した研究でも無い。筆者らが文献調査した限りでは、一定数の住宅を対象としてマイクロプラスチック濃度の調査を行った例はほとんど無く、また室内マイクロプラスチックのサンプリング法や分析プロトコルに関してその標準化を目指して議論した既往研究は皆無であった。

海洋汚染の観点では、汚染源であるマイクロプラスチックは大別して、一次マイクロプラスチック(Primary microplastics)と二次マイクロプラスチック(Secondary microplastics)に分類されており、前者は洗顔料、化粧品や工業用研磨材などに使用されている小さなビーズ状のプラスチックを指し、後者は所謂プラスチック製品の小さな破断細片のことであり、

環境中に流出後、紫外線などの外的要因により段階的に劣化・崩壊し、最終的に5mm以下の細片状になったもの、と定義されている。この定義に従えば、室内環境中には洗濯や居住者の日常活動で衣服やカーペットなどの合成繊維製品から脱落したファイバーの存在が(少なくとも)マイクロプラスチックに該当する。これらファイバー類以外にも一次マイクロプラスチックと二次マイクロプラスチックの定義に該当する汚染源は多様に存在していると推察される。

2022年には、人体の血液中や肺からマイクロプラスチック成分が検出された事例が報告されたが、ヒト有害性の報告はないのが現状であり、今後動物試験等の結果が出てくるのに合わせて、リスク評価をしていく必要がある。体内侵入経路についても未解明の部分が多く、大気環境や室内環境中に存在するマイクロプラスチックが汚染源である可能性も否定できない。また、海洋環境のマイクロプラスチックが化学物質の吸着媒となっていることを鑑みれば、室内環境中に存在するマイクロプラスチックも室内汚染物質の吸着媒として、特に準揮発性有機化合物(SVOC)を吸着した形で複合汚染物質を形成している可能性も考えられる。室内にマイクロプラスチックがどの程度で、どのような成分として存在するのか、その実態を把握することは重要な課題である。

この現状にも関わらず、現時点で室内環境中のマイクロプラスチック汚染の可能性を懸念し、精緻な分析を基礎とした実態調査を実施した事例は非常に限定的であり、早急な実態調査が必要である。

このような背景のもと、本研究では、室内環境におけるマイクロプラスチックの存在の有無とその成分を定量的に明らかにするため、室内マイクロプラスチックのサンプリング法ならびに定性定量分析法に関して基礎的な検討を行うと共に、最終的には全国規模の実態調査を行うためのプロトコルの作成を目的とする。

特に本研究では、既存のハウスダストサンプリング法と海洋マイクロプラスチック成分の分析法を組み合わせること、更には新たな分析手法の検討・採用による、室内環境へ適用可能なマイクロプラスチック調査手法を検討した結果を報告する。本研究は、今後大規模な実態調査を実施する際に適用可能な室内マイクロプラスチック濃度測定のプロトコル・分析プロトコルの提案である。

1.2 論文の構成

本論文は以下のように構成されている。

第1章では、序論として研究背景・目的を整理している。海洋プラスチック汚染の実態を整理した上で、室内環境中の汚染問題として長く取り組まれていた室内ダストのサンプリング・測定プロトコル、調査事例を整理している。室内ダスト成分の過半がマイクロプラスチック・マイクロファイバーである可能性を整理することで、室内マイクロプラスチック濃度の実態調査を実施し、実態把握の重要性を述べ、取り組むべき課題を明確化している。

第2章では、本研究で実行する室内環境実態調査の基盤となるマイクロプラスチックサンプリング・測定・分析方法について論述している。室内環境中に存在する(もしくは存在可能性のある)マイクロプラスチック濃度を定量的に議論するための、サンプリング法、分類法、成分分析法に関して、室内ハウスダスト研究と海洋マイクロプラスチック研究の成果を詳細にレビューした上で、予備的に室内でサンプリングしたダスト成分を対象として基礎検討を実施している。結果として、サンプル分析は、顕微・フーリエ変換赤外分光光度計(μ -FT-IR)を用いたマイクロプラスチックの定性分析と、Laser Direct InfraRed (LDIR)ケミカルイメージングシステムを用いた定性分析の2種類の分析方法を適用した成分分析の有効性を述べている。また、 μ -FT-IR法を適用する際には、サンプルをKBrプレートで挟み込むことで、3次元的なマイクロプラスチック・マイクロファイバーを2次元的な測定サンプルとする前処理を採用する方法も検討している。KBrプレート法を用いることで測定の正確性の向上を図ることができ、なおかつ分析後のサンプル保存もそのままの形で簡単にファイリングすることができる利点も述べている。

第3章では、室内環境中のマイクロプラスチック濃度の調査法確立に向けた基礎検討として、室内で採取したハウスダストを対象として、第2章で述べたサンプリング法、分類法、成分分析法を適用することでその有効性の検討している。予備調査用ハウスダストのサンプリングは首都圏の住宅4軒を対象として実施したもので、サンプリングの際には調査対象住宅の詳細や生活スタイルについては聞き取り調査も実施している。ハウスダストサンプルの適切なサイズ分級方法の検討、形態観察方法、 μ -FT-IR法による分析及びLDIRによる分析を行う事で、提案するサンプリング・分析プロトコルの有効性を検討している。

第4章では、第3章で述べた予備調査結果を基に、更に関東地方の住宅10軒を対象とした実態調査を行った結果を整理している。 μ -FT-IR法を適用した分析では、ダストから分取した物質中の75%~96%がマイクロプラスチック成分と同定されている。LDIR法を適用した分析では、100 μ m以下の粒子が全粒子個数の95%以上となり、マイクロプラスチックと判断できる物質が約40%~80%存在することを確認している。比較的大きなサイズの分析に適した μ -FT-IR法と微粒子測定に適したLDIR法の両者を適用することで、互いに相互補完可能な測定結果を得ることが可能となることを示している。

第5章では、室内環境中に存在するマイクロプラスチックが他の化学物質の吸着媒となる可能性を検討するために、サンプリングしたマイクロプラスチックに吸着しているSVOC(準揮発性有機化合物)成分に関して検討を行っている。基礎的な検討として、吸着成分の回収率試験を実施することで、脱離、分析手法を入念に検討した上で分析方法を決定している。結果として、沸点の高いSVOC成分の検出を確認しており、特に可塑剤成分や添加剤成分に由来するSVOC、軟質塩ビ製品の可塑剤であるジ(2-エチルヘキシル)フタレート(DEHP)やその代替可塑剤であるジ(2-エチルヘキシル)テレフタレート(DEHT)が検出されている。

第6章では、室内マイクロプラスチックに対するSVOC吸着のメカニズムを議論する目

的で、その放散源となる建材からの可塑剤（DEHP）を対象として、パッシブフラックスサンプラー（PFS）法と JIS A 1904 で規定されているマイクロチャンバー法による放散量測定実験を実施している。DEHP は多くの軟質塩ビ製品に含まれているが、その分子は化学的に結合していないため室内環境中に非常にゆっくりと放散される。また蒸気圧が低いため、室内環境に放散されても容易に吸着する性質を持つことから、この SVOC 放散特性を実験的に明かした上で、マイクロプラスチックに対する吸着メカニズムに関して理論的な検討を加えている。

第7章では、本論文全体で得られた結果を総括し、学術的・光学的な貢献に関して言及するとともに、今後の課題を整理している。

1.3 論文の構成フロー

本論文の構成フロー以下に示す。

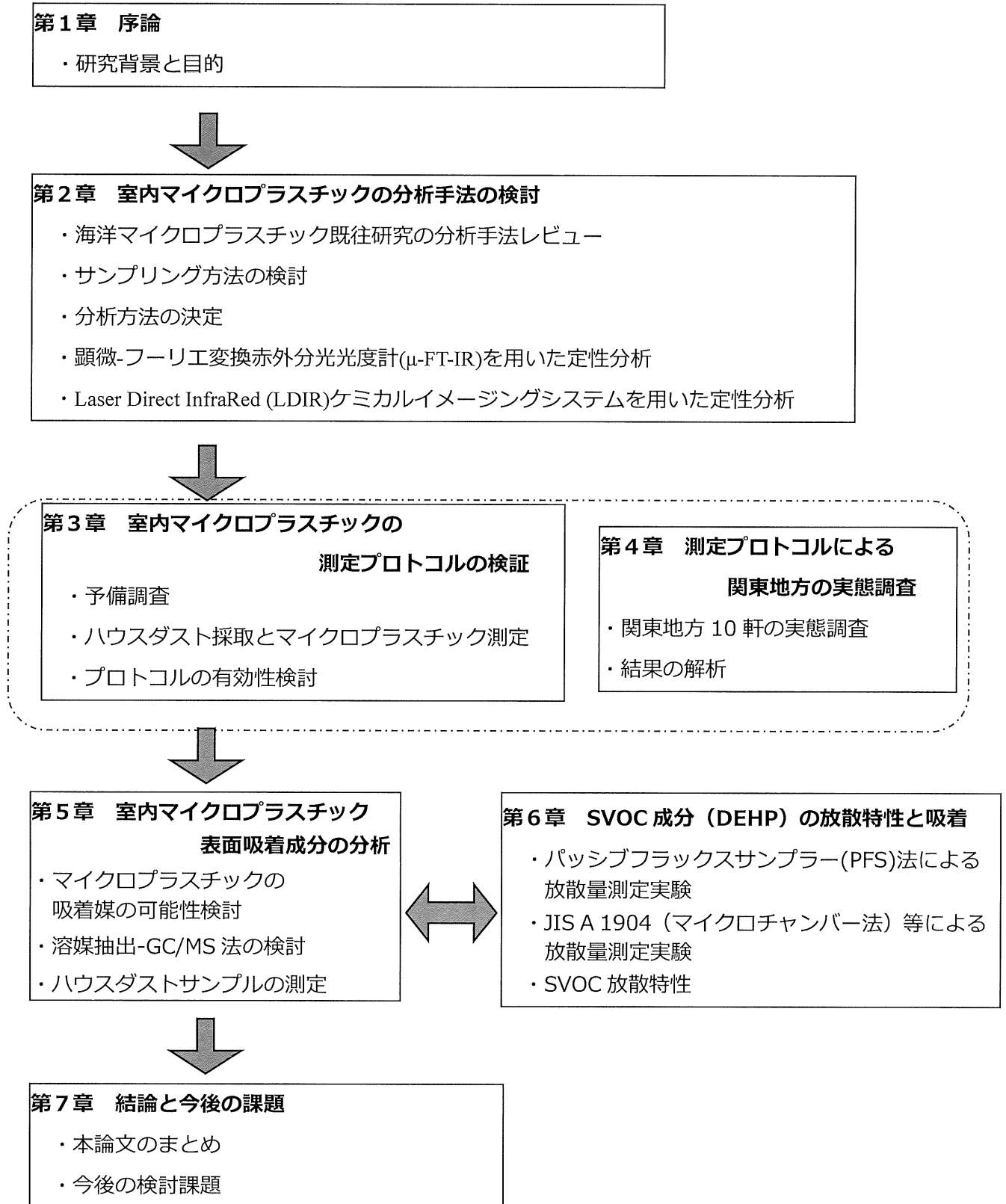


図 1-1 本論文の構成フロー

第 2 章 室内マイクロプラスチックの分析手法の検討

第2章 室内マイクロプラスチックの分析手法の検討

2.1 はじめに

本研究では室内に存在するマイクロプラスチックの樹脂種の定性や存在比率を測定するために分析手法の採用検討から始めた。分析方法においてまず検討したことは、海洋マイクロプラスチックの分析手法をベースにすることを考えた。室内マイクロプラスチックは微小であることまた樹脂（有機物）であることから、有機物の基本的な分析手法であるフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）と顕微鏡を組み合わせた顕微-フーリエ変換赤外分光光度計（ μ -FT-IR）の採用検討を行った。また μ -FT-IR にサンプルを導入するために篩による分取作業と光学顕微鏡を用いたマニピレーション作業を採用し実験を行った。この作業は、海洋マイクロプラスチックのサンプル仕分け作業を微細な室内マイクロプラスチックをサンプル対象へ変更するために検討した結果である。

しかしながら人力によるマニピレーション作業には限界があるため一つの塊となったサンプルをスクリーニング的に一斉分析が可能な分析手法の調査を同時に行った結果、Agilent 社にて新規に開発された LDIR 法を見つけたため、室内マイクロプラスチックの分析手法としての検討を行った。

これらの分析手法の検討した結果を本章では報告する。

2.2 海洋マイクロプラスチックの採取・前処理・分析方法に関する既往研究

まずは海洋環境中におけるマイクロプラスチック汚染は地球規模の課題であり、問題解決のために膨大な数の研究・報告がなされている。その報告より、マイクロプラスチックの採取（サンプリング）・前処理・分析方法について示す。

マイクロプラスチックのモニタリングのための調査・測定手法は議論をされている段階ではあるが、かなりの部分でその方向性は示されている。ここでは、九州大学磯辺研究室で示されている手法についてその大部分（マイクロプラスチック付着の有機物：プランクトン、デトリタス、藻など除去以外の部分で）が室内環境にも適用できると考えているため紹介する。（磯辺研究室では、他の研究者が海洋マイクロプラスチックの研究に取り組むことができるように分析手法の公開を行っている。）

調査・測定手法は下記の様に分類される。

- ◆ マイクロプラスチックの採取（サンプリング）
- ◆ マイクロプラスチックの分離と前処理
- ◆ マイクロプラスチックの分析（識別と同定）

2.2.1 海洋マイクロプラスチックの採取

海洋マイクロプラスチックは、海洋環境のどこで採取するか、すなわち海表面または海水中か、あるいは海底（堆積物）または海岸（砂浜）で異なっている。

海表面では比重の小さなマイクロプラスチックをニューストンネットやマンタネットなどで採取する。海水中ではプランクトンネット、ニスキンボトルなどの採水器やポンプなどで採取する。海水よりも比重の大きなプラスチックや有機物の付着したプラスチックは海底に堆積する。その堆積物の採取には、ボックスコアラやプッシュコアラなどを活用し堆積物を引き揚げて筒を差し込み採取する。海岸における採取はコドラート（正方形の枠）を設置しコドラート内の砂を採取しマイクロプラスチックを調査する。

2.2.2 マイクロプラスチックの分離と前処理

前項によってサンプリングされたマイクロプラスチックを含む試料は可能な限り夾雑物を取り除いたのち分析を行う必要がある。前処理・分離（仕分け）を下記手順に従って実行する。

まずは試料を篩で濾して、肉眼もしくは顕微鏡下で観察しながらマニピレーションで拾い出す。また海底の堆積物や海岸の砂などから無機物を分離するには飽和ヨウ化ナトリウム水などを使い試料の密度差によって操作し分離する。また海水サンプルの場合は、プラスチックビーカーにニューストンネットを取り付け、海水を流し分離する。

このように分離されたマイクロプラスチックは漂流期間によっては有機物の付着があるため薬品による化学処理を実施する。1点目は、酸・アルカリによる有機物の分解で、2点目はフェントン反応による有機物の酸化分解である。またこの方法は、プラスチック自身を分解させてしまう可能性が否定できないため温度条件などを注意深くコントロールする必要がある。磯部研においては、プラスチックへの影響を与えない条件検討を検討し確立されている。1つは、10%水酸化カリウム（KOH）溶液への浸漬であり、2つ目はフェントン反応である。

フェントン反応とは30%過酸化水素水と硫酸鉄（II）を混合し、ヒドロキシラジカルと呼ばれる活性分子を発生させ酸化分解させる手法である。

フェントン反応を式（2-1）示す。



※・OH：ヒドロキシラジカル

この手法において、プラスチックのダメージを受けにくくするためには、温度コントロールを詳細に記述されている。

有機物除去後マイクロプラスチックを1つずつ分取していく。またネットの目をすり抜けた液を吸引濾過し、濾紙上よりマニピレーションで採取し分析に供する。

2.2.3 マイクロプラスチックの分析

マイクロプラスチックの前処理を行ったものは、サイズや形状の識別を行い、その後フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) などの機器分析で樹脂種を同定する。

サイズや形状の識別には肉眼によるものや実態顕微鏡, 蛍光顕微鏡, 走査電子顕微鏡 (SEM) によって識別する。

樹脂種の分別についてはプラスチックの同定にもっともよく使用される FT-IR 法によって実施する。

2.2.1~2.2.3 の分析手法をベースに室内マイクロプラスチックへの適応した分析プロトコルの検討を実施した。

2.3 室内マイクロプラスチックのサンプリング・仕分け方法と分析手法

まずは室内から集めたハウスダストの中よりマイクロプラスチックを仕分けするためのサイズ分け (分級) と光学顕微鏡による仕分けについての実験を行った。

2.3.1 ハウスダストのサンプリング方法

空気中に浮遊する空気力学径 $50\mu\text{m}$ 粒子の重力沈降速度を Stokes 式より計算すれば 7.5×10^{-2} [m/s]程度となる。一般的な居室での名目換気時間スケールは ACH 0.5 回/h の場合に 2 時間となることから、粒径 $50\mu\text{m}$ 以上の粒子の過半は重力沈降により床面に沈着すると推定される。室内空気中に浮遊する粒子状マイクロプラスチック量と比較して、床面沈降分が支配的であることを前提として、本測定では、室内環境中で床面に沈着したマイクロプラスチックを対象として、そのサンプリング・分析法を検討する。空気中に浮遊するマイクロプラスチック量と成分は床面沈着量と比較して少量であると推察されるが、経気道曝露の点では重要であることから、浮遊成分に関する調査法は別研究で議論を行う。

床面に沈着した室内マイクロプラスチックに特化して標準化されたサンプリング法は現時点では存在しない。先行研究で実施されているハウスダストを対象としたマイクロプラスチックに関する調査研究では、Zhang らが 12 ヶ国の住宅を対象とし、寝室や居間の床に蓄積したハウスダストを掃除機もしくはナイロンブラシを用いてサンプリングしている⁸⁾。

また Nematollahi らは学校を調査対象とし、棚やキャビネットの上、床の隅部のハウスダストをホーステイル製ブラシとスチール製ちりとりを用いて採取している。床面に沈着したダストサンプリングに関しては様々な研究者による提案があり、フィールド調査への報告例がある。例えば、鍵らは仙台市内の仮設住宅を対象としたハウスダスト中の化学物質汚染の実態調査を行っており、掃除機からの汚染を排除するため掃除機ノズル先端に直接織込み濾紙を装着しダストを採取している。荒木らは室内環境中のハウスダストによる健康影響調査を実施しており、ハンディクリーナーに専用のダスト集塵袋を装着しハウスダス

トを採取している。

本研究ではこれらの床面ダストサンプリングの既往研究をレビューした結果、標準化により欧州での適用事例の多いドイツ国内規格である VDI 4300 Part 8, ならびにダストサンプリングに加えてダストに吸着する SVOC 成分の分析までを考慮した Kim らの方法を基本として、家庭用真空掃除機を利用するバキューム法を採用することとして、床面に堆積した(マイクロプラスチックを含むと推察される)ハウスダストを採取する。

真空掃除機のノズルや機器の摩耗に伴い掃除機関連部位から発生するダストによるコンタミネーションを極力防ぐため、サンプリング前処理として掃除機ノズルは目視で確認出来る埃や汚れを除去するために紙製のウェスを用いた拭き取りによる清掃を徹底し、前処理したフィルターを(掃除機型番に適合したセルロース繊維の不織布フィルターをサンプリング毎に新調して)使用する。なお、各居室でのサンプリングに用いた掃除機は各家庭で使用している一般的なものによるため吸引力などの統一した基準は設けていないため、各家庭でのサンプリングに用いた掃除機の性能(吸引力)にはバラツキがあり、一定のサンプリング誤差が含まれている可能性がある。

また、フィルター由来のマイクロプラスチック成分は事前に掃除機装着時と同等の空気流動試験を行い、セルロース繊維の脱離可能性を検証している。その結果、フィルター外部(下流側)へは一定の脱離が確認されたものの、内部側(上流側)には脱離が確認されず、ダストサンプル中にフィルター成分が脱離して含まれた可能性は十分に無視可能なレベルにあることを確認している。また本研究では、ハウスダスト中のマイクロプラスチックの有無の確認に主眼があるため、清掃後のハウスダスト齢はコントロール対象とせず、床面 1m² 当たり 2 分程度のサンプリング時間を目安として捕集を行う。また、本研究では、集塵パック中にハウスダストが滞在/保管されている時間をハウスダスト齢と定義する。

2.3.2 ハウスダストの分級及びマニピレーション作業による仕分け実験

分級にはコンタミネーションが起らないように金属製の篩を用いタッピングをしながらサイズを細かく分けていった。図 2-1 に実験に使用した篩分け装置と篩例を示す。

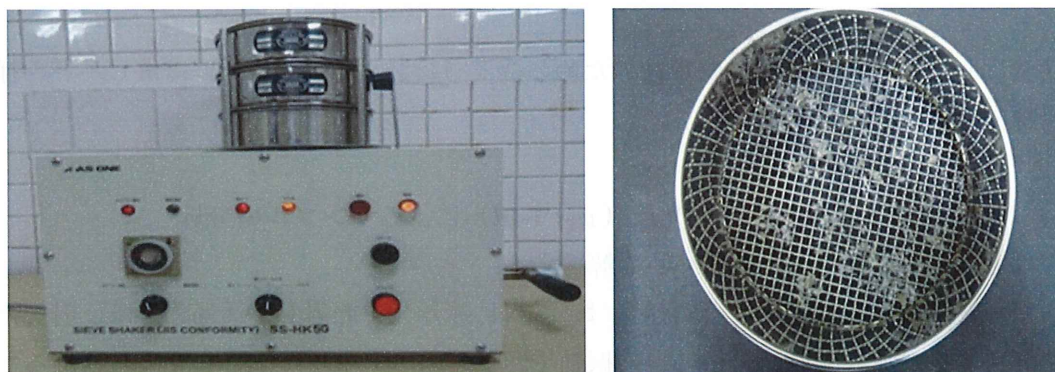


図 2-1 篩分け装置と篩 (金属製) 例

分級したマイクロプラスチックを含むダストを光学顕微鏡により観察しプラスチック片と思われるサンプルを仕分けした。仕分け作業を行った光学顕微鏡例を図 2-2 に更には仕分けしたサンプル例を図 2-3 に示す。

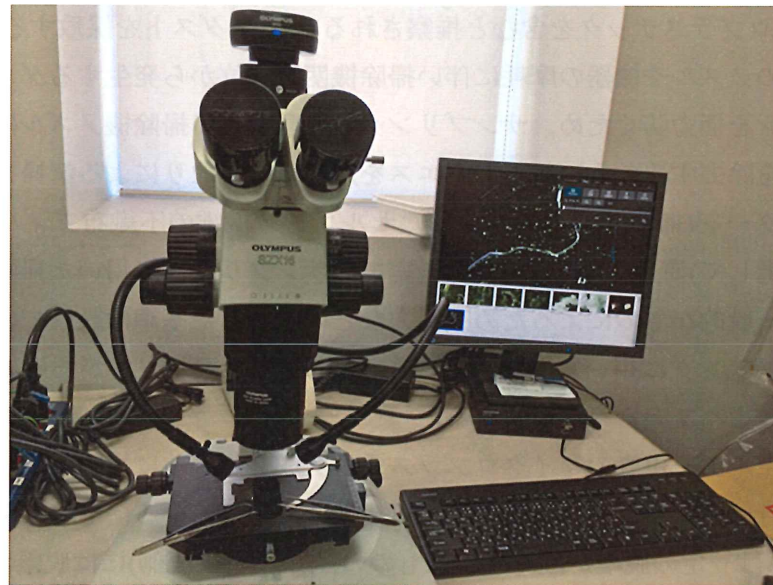


図 2-2 光学顕微鏡例

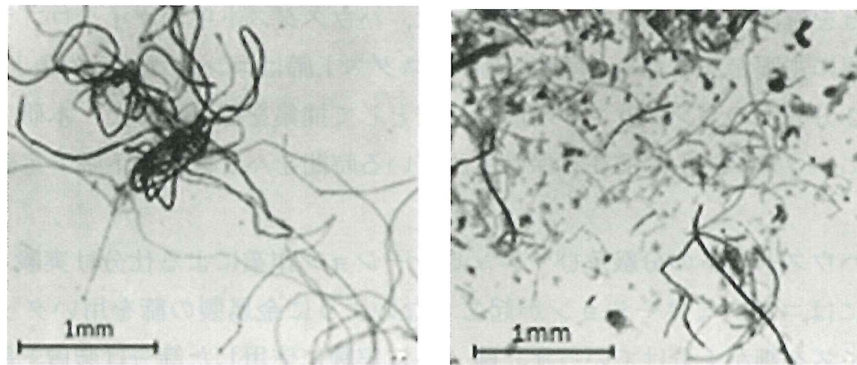


図 2-3 サンプル写真例

仕分けしたサンプルを有機物定性のための機器分析装置 (μ -FT-IR) に供し、どのような樹脂種であるかを分析した。

2.3.3 顕微-フーリエ変換赤外分光計 (μ -FT-IR) によるサンプルの分析

まずは分析に使用した FT-IR について解説する。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) は、試料に赤外光を照射し、透過または反射した光量を測定する。赤外光は、分子結合の振動や回転運動のエネルギーとして吸収されるため、分子の構造や官能基の情報をスペクトルから得ることができ、物質定性・同定に関する

る有効な情報を得ることができる。また、吸収する光量は、物質の濃度や厚みに比例することから、スペクトル上のピークの高さや面積を用いて特定の分子の定量を行うことも可能となる。

赤外分光光度計は、古くは分散型が主流であったが、現在ではフーリエ変換方式が主流となっている。フーリエ変換方式は、分散型に比べ、SN比が高い、波数精度が高い、高波数分解測定が容易である、また一度に多波長スペクトルが測定できるといった点で優れている。フーリエ変換方式では、光学干渉計で干渉させた全波長光を試料に照射し、透過または反射した光を測定し、フーリエ変換してスペクトルを得る。実際に試料の無い状態と有る状態とのスペクトルの比をとることで、赤外スペクトルになる。

IR スペクトルを測定するために用いる赤外光の波長領域は通常 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ (波数 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$) ですが、この領域の光を物質に照射すると、分子の振動や回転運動により物質固有の吸収(反射)パターンを示します。この吸収(反射)パターンを横軸に光の波長や波数、縦軸に透過率(%T)、反射率(%R)または吸光度(Abs)などでグラフにしたものが IR スペクトルである。次に、FTIR では光源から出射される赤外光をビームスプリッタ(B.S.: 半分の光を透過/反射する特殊な鏡)を利用し2つの光路に分ける。B.S. で反射された光は移動鏡側に、透過した光は固定鏡側に進む。ここで移動鏡は時間に伴い、移動する。移動鏡および固定鏡でそれぞれ反射した光は再び B.S. に戻るが、B.S. と移動鏡および B.S. と固定鏡の間の光路差が時間に伴って変化することにより、光が干渉を起こす。この干渉した光を干渉波(インターフェログラム)と呼び、検出器で検出し、PC を用いて波長(波数)成分に数学的に分離する(フーリエ変換)。通常の IR スペクトルは、試料が無い場合のスペクトル(バックグラウンドスペクトル)と試料がある場合のスペクトル(サンプルスペクトル)の比によって縦軸を透過率として表わし、干渉計内の移動鏡を1回走査することでバックグラウンド(またはサンプル)スペクトルが測定され、最終的に IR スペクトルが得ることができる。

プラスチックはこの原理を用いた赤外分光分析が最も有効な物質である。例えば、室内において検出の可能性のあるポリエステル(PET)であれば、測定の結果エステル結合由来の強く鋭い特徴的な吸収が 1720 , 1250 , 及び $1100\ \text{cm}^{-1}$ の3カ所に認められれば PET と定性することができる。ポリエステル繊維の FT-IR による測定結果例を図 2-4 に示す。

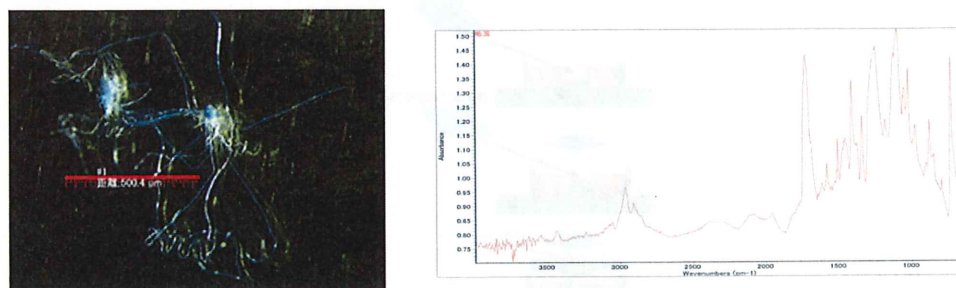


図 2-4 ポリエステル繊維と FT-IR チャート

その FT-IR と光学顕微鏡を組み合わせた機器を顕微-FT-IR と呼び、光学顕微鏡と合体させた顕微 FT-IR は、FT-IR のみでは測定できない微小な物質の測定が可能となる。顕微-FT-IR の装置例を図 2-5 に示す。



図 2-5 顕微-FT-IR (例：Thermo Fisher SCIENTIFIC 出典)

この顕微-FT-IR により仕分け分取したサンプルの赤外スペクトルを得るための分析を実行した。当初分析時にはサンプルが 3 次元の状態となりスペクトルを得るために焦点を合わせることに非常に苦労した。そのため KBr プレートにて挟み込みサンプルを 2 次元状にして分析する手法を採用することとした。この KBr プレート法により格段に作業効率が向上し併せて分析精度も向上した。KBr プレート法を模式図にし図 2-6 に示す。

また KBr プレート法を採用したことにより、雰囲気湿度の影響を除去でき、更に散乱によるベースラインの曲がりを抑制でき、平滑な薄い試料でも干渉縞が出ないという利点を得ることに成功した。更には、分析後のサンプル保存もそのままの形で簡単にファイリングすることができる利点もあった。

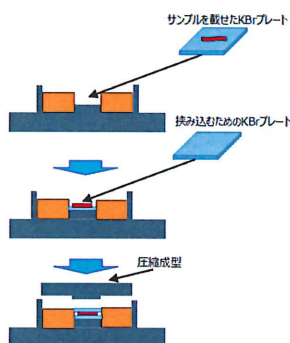


図 2-6 KBr プレート法

この顕微-FT-IR 法はサンプルを一つずつ丁寧に成分分析する場合に有効な方法である。分析プロトコルを簡単に纏めると下記手順になる。

- ① ハウスダストサンプルを篩分け装置にて分級する。
- ② マニピレーション作業による分取。
- ③ 形態観察。
- ④ KBr プレーートの作成。
- ⑤ μ -FT-IR 測定による樹脂種同定。

2.3.4 LDIR 法によるサンプル分析

LDIR 法は Agilent 社が新たに開発した量子カスケードレーザー(Quantum Cascade Laser: QCL)を用いることで分子構造に特徴的な波数の吸収強度に基づく赤外ケミカルイメージを高速で取得可能な分析法である。LDIR 法は特に近年、製薬分野にて固体製剤の結晶多形を高速に同定するなどの適用例が報告されている他、マイクロプラスチック成分の分析に適用した事例が報告されている。

今実験に使用した測定装置を図 2-7 に示す。

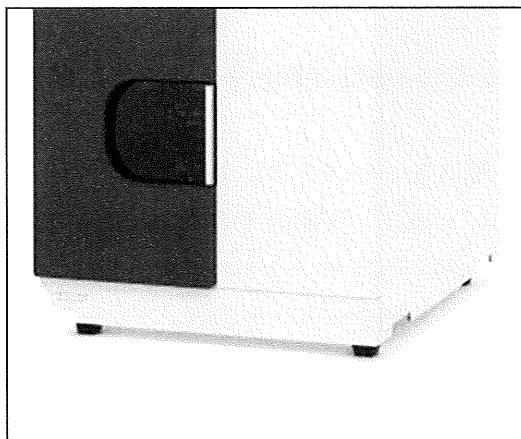


図 2-7 Agilent 8700 LDIR ケミカルイメージングシステム

LDIR 装置の特徴を以下に示す。(アジレント・テクノロジー社 LDIR 装置 HP より抜粋)

- 自動化されたサンプル分析により、分光分析の専門家もトレーニングを受けた技術者も、サンプルの分析や特性解析を迅速かつ正確に実施可能
- 光学系を変更することなく、広いサンプル領域を調査分析してから、光学部品を変更せずに特定のより狭い微小対象領域のさらに詳細な分析を行うことが可能
- Agilent Clarity ソフトウェアによるフルコントロール
- μ から cm までの視野または 1 から 40 μ m のピクセルサイズに変更可能
- ATR イメージングデータを 0.1 μ m という小さなピクセルサイズで取得し、きわめて詳細なイメージと比類ないスペクトル品質を実現
- ATR 機能で市販ライブラリまたはカスタムライブラリを使用して、未知化合物を

迅速に同定

- 複雑なメソッド開発をせずにサンプル成分の相対的な定量情報を取得
- 液体窒素が必要ないため、運用コストを削減でき、メンテナンスが容易に
- サンプルをセットするだけで簡単に使用でき、機器の操作は最低限
- 設置面積が少なくラボのスペースを節約

LDIR 装置は上記特徴のように非常に簡便で誰でもそして広範囲のスペクトル測定が可能であり、マイクロプラスチックの実態把握のためのスクリーニング分析に向いていると言える。

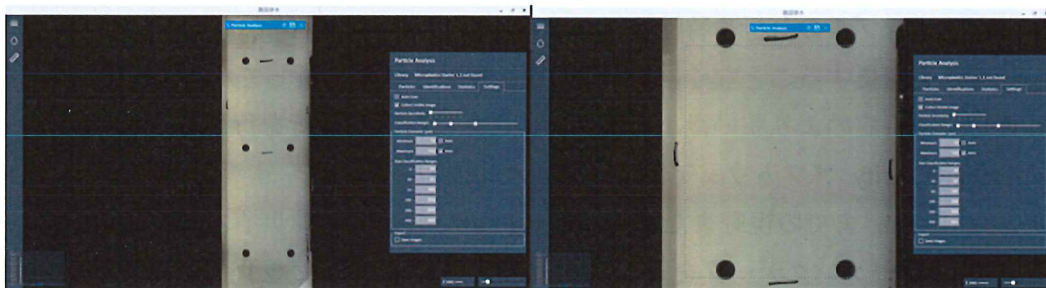
LDIR 法によるサンプルの分析は下記の①～③ステップによりデータの取得が可能である。簡便でスクリーニング分析に適している分析手法である。

- ① : 試料の入ったバイアル瓶にエタノールを加え試験液を作成。
- ② : 試験液を分取しガラスプレートに滴下後エタノールを揮発させる。(操作を3回繰り返す)
- ③ : ガラスプレートを装置の専用ホルダに設置し測定開始。 ⇒ データ取得

装置の専用ホルダに設置した後の測定手順に関して簡単に纏めたものが下記になる。

- サンプルステージに挿入し、システムに導入。
- 赤外反射測定用スライドガラス全体の可視画像を取り込み。
- 測定モードの選択と使用するライブラリの選択。
- 取り込まれた可視画像より測定エリアを設定。
- 粒子の検出を行い、検出した粒子のスペクトル測定とスペクトル検索を実行。

測定手順を図 2-8 に示す。



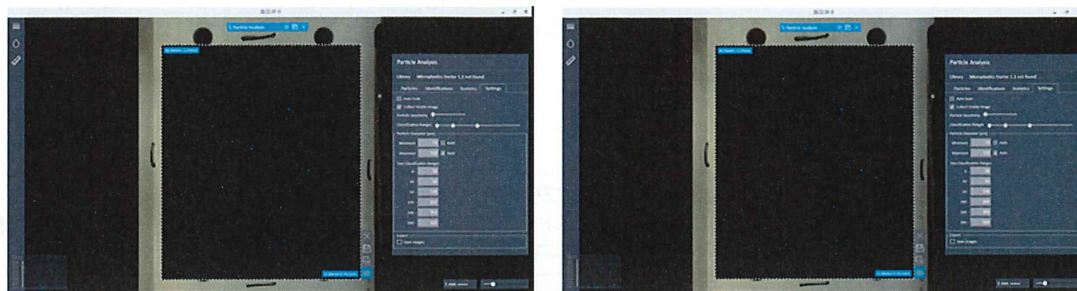


図 2-8 LDIR 測定手順

(左上より：画像取り込み⇒測定エリア設定⇒粒子の検出⇒スペクトルの測定と解析)

このスクリーニング手法により測定のスปีドは飛躍的に向上した。

2.4 まとめ

本章では室内マイクロプラスチックの測定方法の検索・検討とその手法の有効性を検証するための実証実験を行うための測定プロトコルを開発した。

測定プロトコルには 1) 海洋マイクロプラスチックを測定しているように 1 つ 1 つを丁寧に測定する方法の確立と、時間を短縮させある室内にどのような種別のプラスチックが多いかを判断するための 2) スクリーニング法の確立が必要である。検討結果により以下の知見が得られた。

1) 顕微-FT-IR 法

- ・光学顕微鏡による詳細な形態観察が可能である。
- ・顕微-FT-IR 装置に導入の際は KBr プレート法を用いることにより測定精度を向上させることが可能である。
- ・分取-分析に時間がかかるためすべてのサンプルの測定が困難。

2) LDIR 法

- ・前処理が簡便である。
- ・測定範囲を設定したら範囲内のすべての粒子についてスペクトルデータの取得が可能である。
- ・得られた樹脂種及びサイズデータをエクセル上で簡単に解析できる。
- ・詳細な形態観察は困難。

まずは 1), 2) の手法を合わせたマイクロプラスチック測定プロトコルを提案し、実住宅から回収したハウスダストサンプルで有効性の検証を実施し、分析プロトコル各々のデータが相互に補完しあえるかの確認を行っておく必要がある。

まずは μ -FT-IR及びLDIRの分析プロトコルの両者を合わせた測定プロトコルを図2-9に提案する。

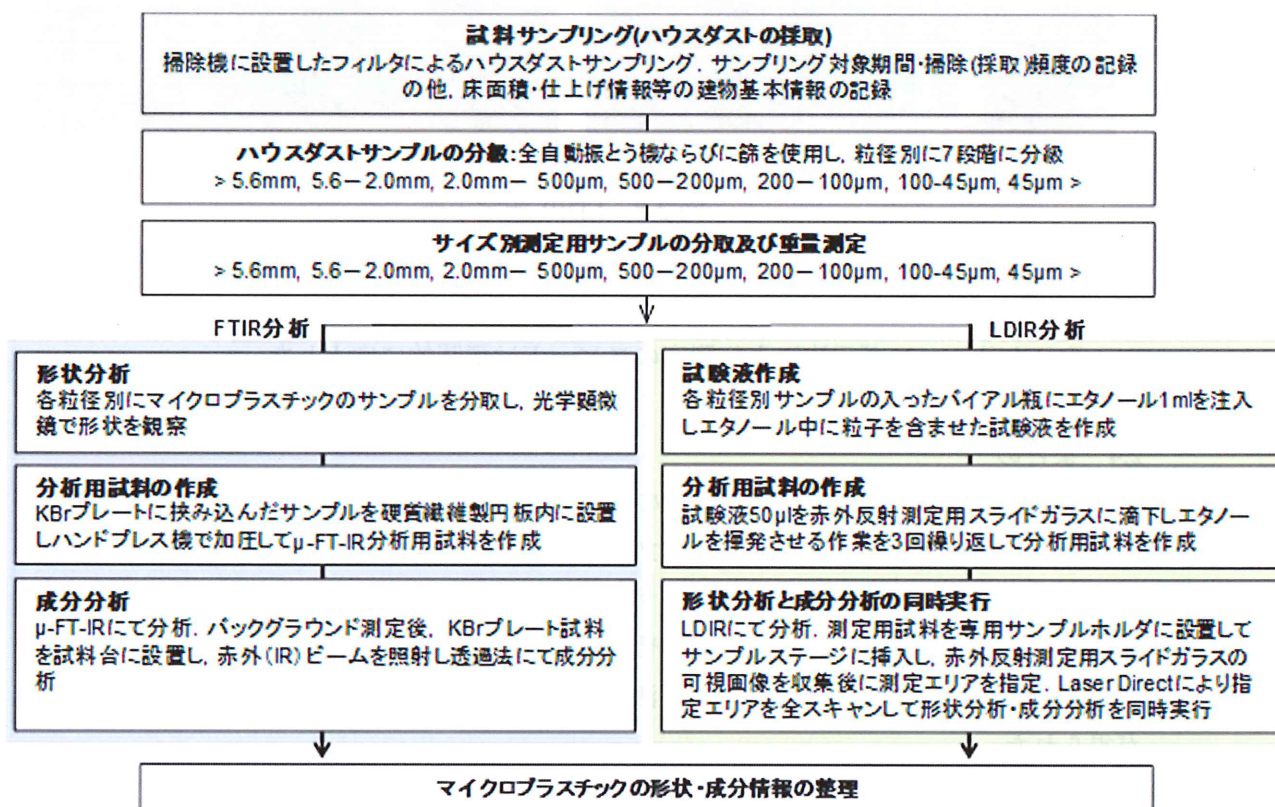


図2-9 マイクロプラスチック測定プロトコル (案)

提案した測定プロトコルに沿った実態調査により有効性を確認し、結果を解析することによって室内のマイクロプラスチック汚染の実態解明が可能ではないかと考える。

【参考文献】

- 1) 一般社団法人日本分析機器工業会「フーリエ変換赤外分光高度計の原理と応用」,
<https://www.jaima.or.jp/>
- 2) アジレント・テクノロジー株式会社「8700 LDIR ケミカルイメージングシステム」
<https://www.chem-agilent.com/>
- 3) 九州大学磯辺研究室「マイクロプラスチック分析マニュアル」
<https://microplastic-manual.jimdosite.com/>
- 4) Michida, Y. et al., “Guidelines for harmonizing ocean surface microplastic monitoring methods”, Ministry of the Environment, Japan, 71 pp, 2019

- 5) Alfonso, M. B., K. Takashima, S. Yamaguchi, M. Tanaka, and A. Isobe "Microplastics on plankton samples: multiple digestion techniques assesment based on weight, size, and FTIR spectroscopy analyses" *Marine Pollution Bulletin*, 173, 113027, 2021.
- 6) 中嶋亮太, 山下麗 : 海洋マイクロプラスチックの採取・前処理・定量方法, *海の研究 (Oceanography in Japan)*, 29 (5), 129-151, 2020, doi : 10.5928/Kaiyou. 29. 5_129

第 3 章 室内マイクロプラスチックの測定プロトコルの 検証

第3章 室内マイクロプラスチックの測定プロトコルの検証

3.1 はじめに

前章において検討した測定プロトコルの有効性を検証するために、2020年7月に首都圏の住宅4軒を対象として予備調査を実施した。調査対象住宅の詳細を表3-1に纏めて示す。住宅の所在地は東京23区1軒、埼玉2軒、群馬県1軒であり、全て住居専用地域である。居住形態はマンション3軒と戸建住宅1軒であり、鉄骨造が2軒、鉄筋コンクリート造が1軒、木造が1軒で、延べ床面積は55~200m²である。各住宅の全床面積を対象として1週間分のハウスダストを採取した。住宅Cの家族構成のみ3人で、その他の住宅(A, B, D)は4人家族である。また、住宅Cのみペット(犬)を飼っていた。

ハウスダストのサンプリングは、家庭用真空掃除機を利用するバキューム法を採用し、床面に堆積したハウスダストを採取し、その後スクリー瓶に保管した。採取したハウスダストをスクリー瓶で保管する様子を図3-1に示す。

表 3-1 調査対象住宅詳細

| ID | Location | Type of buildings | Structure | Area [m ²] | Years after construction | Family [people] |
|----|--------------------|-------------------|-----------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| A | Kawagoe, Saitama | Apartment | S | 90 | 4 years | 4 |
| B | Adachi, Tokyo | Apartment | RC | 55 | 20 years | 4 |
| C | Tatebayashi, Gunma | House | W | 200 | 5 years | 3 |
| D | Misato, Saitama | Apartment | S | 70 | 20 years | 4 |

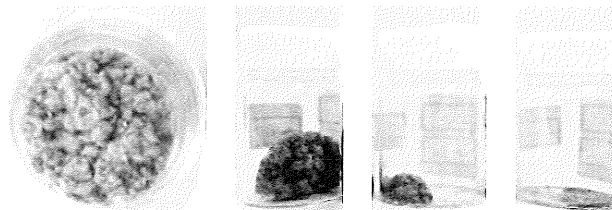


図 3-1 ハウスダスト

3.2 実住宅による実証測定

3.2.1 概要

室内環境中のマイクロプラスチック濃度の調査法確立に向けた基礎検討として、室内で採取したハウスダストを対象として、第2章で示したサンプリング法、分類法、成分分析法を適用することでその有効性を検討する。

ハウスダストのサンプリングは、第2章2.2.1に示した家庭用真空掃除機を利用してサンプリングしたハウスダストは東洋大学バイオナノセンターに集約し、サンプルを2分し片方を第2章2.2.2で示した手順で分級した。その後、顕微鏡によりマニピュレーションにより形態別分離を実施したのち、KBrプレートで挟み込み μ -FT-IR法測定用のサンプルとした。残りのサンプルをLDIR法用のサンプルとし測定した。

3.2.2 予備調査の結果

本調査では4軒の住宅を対象としてサンプリングを実施している。分析に必要なハウスダストの捕集量を確保するため、各住宅では住戸全体を捕集対象としたことから、1住宅に対して1サンプル、合計4サンプル(捕集ハウスダスト)が対象となる。各ハウスダストは全自動振とう機と篩で7段階に分級し、分級サイズ5.6mm以下を対象とし、4(住宅数) \times 6(分級サイズ)=24(分析サンプル)の分析を実施した。4軒で採取したサンプルの重量は1.2~2.2g/weekである。

3.2.2.1 位相差顕微鏡による形態観察結果

採取したハウスダストの一部をガラスプレート上に展開し、モニター付き位相差顕微鏡で形態観察を実施した結果の一部を図3-2に示す。画像データを検討することで、繊維状(ファイバー)および粒子状の形状に大別して分類できることを確認した。粒子状マイクロプラスチックの存在に加えて、室内には大量のマイクロファイバーの存在が確認された。分級サイズ5.6mm以上のサンプルは図3-2左写真のように繊維(ファイバー)状のものが絡み合った状態であり、250-100 μ m範囲から粒子状の形態や細片化されたような形態の割合が増加し、分級サイズ100 μ m以下、特に45 μ m以下では過半が粒子状サンプルとなり、この粒径範囲では非常に多くの粒子が捕集されている。また、サンプルサイズが小さくなると共に、対応して個数濃度が上昇する傾向が確認された。

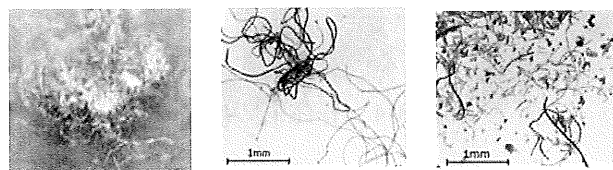


図3-2 形態観察結果

全てのサンプルを位相差顕微鏡にて形態観察した後、代表的なサンプルをランダムに抽出し、 μ -FT-IR 法ならびに LDIR 法で定性分析を実施した。

3.2.2.2 μ -FT-IR 法による定性分析結果

KBr プレート法を用いて準備した分析用試料を μ -FT-IR 法で定性分析した結果を図 3-3 に、各住宅の成分比を図 3-4 に示す。

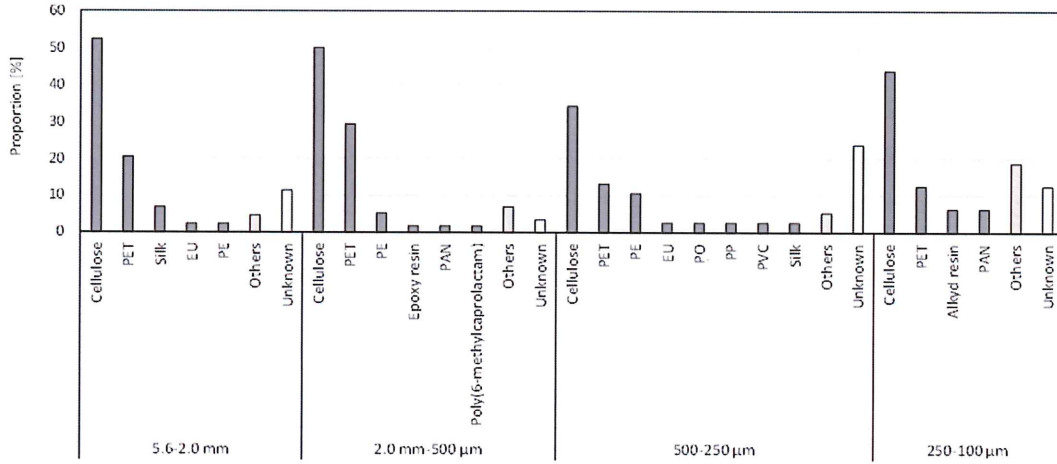


図 3-3 μ -FT-IR 法分析結果

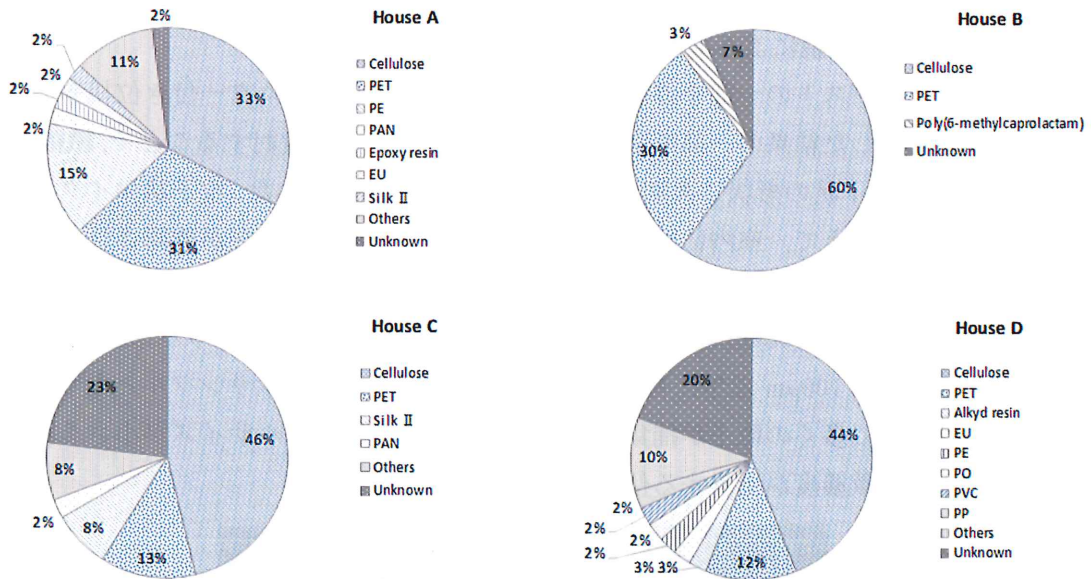


図 3-4 各住宅の成分比

ここでは、住宅4軒の分級サイズ 5.6 mm~100 μ m 範囲のサンプルのうち、比較的サイズの大きいファイバー状のサンプルを対象とした結果を示している。定性分析結果では、検

出された全て(プラスチック以外も含む)の化学物質を示している。μ-FT-IR スペクトルの定性分析結果より、全分級サイズでセルロース(Cellulose)が最も多く、次いでポリエチレンテレフタレート(PET, Polyethylene Terephthalate), ポリエチレン(PE, Polyethylene), アルキド樹脂(Alkyd resin)などの樹脂系が多く検出された。図中の Others は、分析の結果マイクロプラスチックではないと判断された物質を示しており、Unknown は化学物質種類の同定に至らなかったサンプルの割合を示しており、比較的サイズの大きなサンプルの割合が多い(一部、エステル $C=O$ 伸縮のピークなど構造が確認できたサンプルもある)。IR チャートを解析した際、プラスチック(樹脂)を示す吸収スペクトルに加え、SVOC成分(添加剤や可塑剤等の成分)と推察される吸収スペクトルも確認できたことから樹脂表面にSVOC成分が吸着している可能性が示唆された。吸着成分を同定することができれば、その標準吸収スペクトルを差し引くことで、樹脂成分のみを定性分析することが可能である。しかしながら、本解析では確実な分離までは至らなかったため、プラスチック表面へのSVOCの吸着が化学物質種類の同定に影響したと考えられる。今回は、マニピュレーションによる分級が困難であった微少粒子状物質のみをエタノール溶媒を用いて分散溶媒を作成したが、ファイバー状を含む粗大粒子状サンプルに対してもエタノール溶媒等でSVOC成分を溶媒抽出する前処理を検討する必要がある。

3.2.2.3 LDIR 法による定性分析結果

LDIR 法では測定サンプルをガラスプレート上に固定した状態で定性分析を実施した。各住宅のサンプルを対象として、分級サイズ別の定性分析結果を図3-5-1~4ならびに図3-6-1~4に示す。ここでは、本研究の予備検証を実施した住宅4軒の分級サイズ500μm以下のサンプルを対象とした分析結果を示している。今回LDIRの分析結果では、Unknown(同定不可のサンプル)は無く、全物質を同定した。

LDIRによる測定では、セルロース(Cellulose)の他、天然ポリアミド(Natural polyamide)とポリアミド(PA, Polyamide)が検出された。天然ポリアミドはウール(Wool Keratin)や絹(Fibroin)と考えられ、過半はウール繊維(短繊維)と推察される。また、代表的なポリアミド樹脂はナイロン(Nylon)繊維と考えられる。今回の分析対象としたサンプルでは、約60%から80%程度がアミド結合(-CONH-)を持つ樹脂であった。その他、ポリエチレン(PE, Polyethylene)が多く検出されている。これらは、プラスチック容器や包装用フィルム等の一般生活で様々な用途に利用されている樹脂である。

ダスト中のマイクロファイバーはコットンやウールなどのNatural fibersと、ビスコース、レーヨン、セルロースアセテート等のArtificial fibers(人工繊維もしくは合成繊維)に大別できるが、Artificial fibersの過半は石油化学製品由来であり、これらはISO/TR 11827:2012の定義に従えばマイクロプラスチックの一種に分類される。LDIRの分析からは、室内環境中にNatural fibersとArtificial fibersの両者が存在することが確認された。また、粒子状サンプルには多くの樹脂(特にポリエチレン等)が含まれていることも確認され、室内環境中

のダストサンプルにはマイクロプラスチック成分が多く含まれていることを確認した。

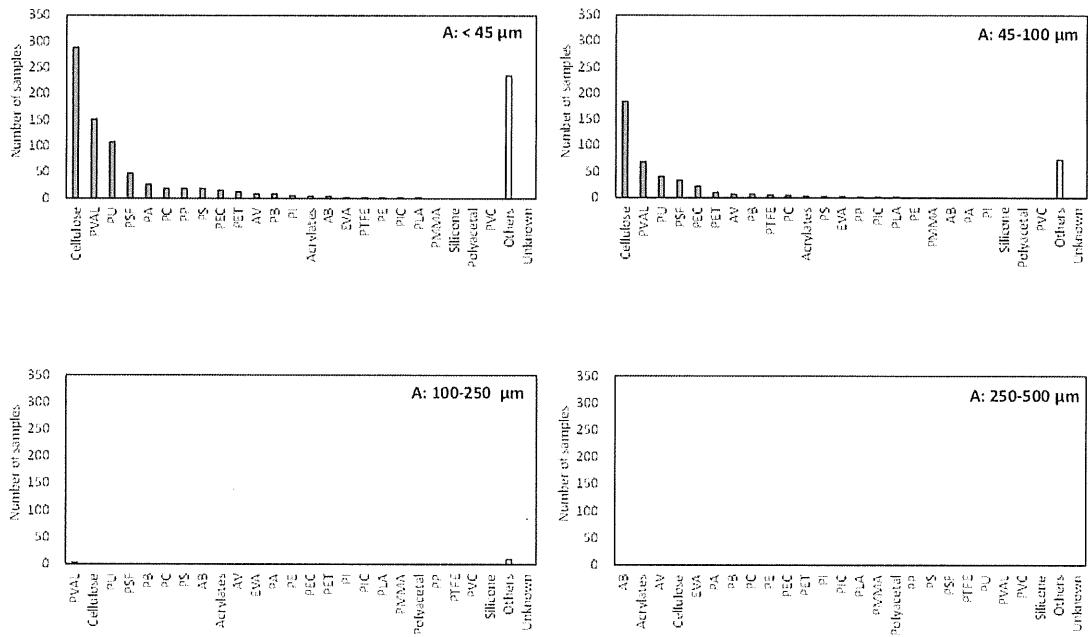


図 3-5-1 A 邸 LDIR 法測定結果

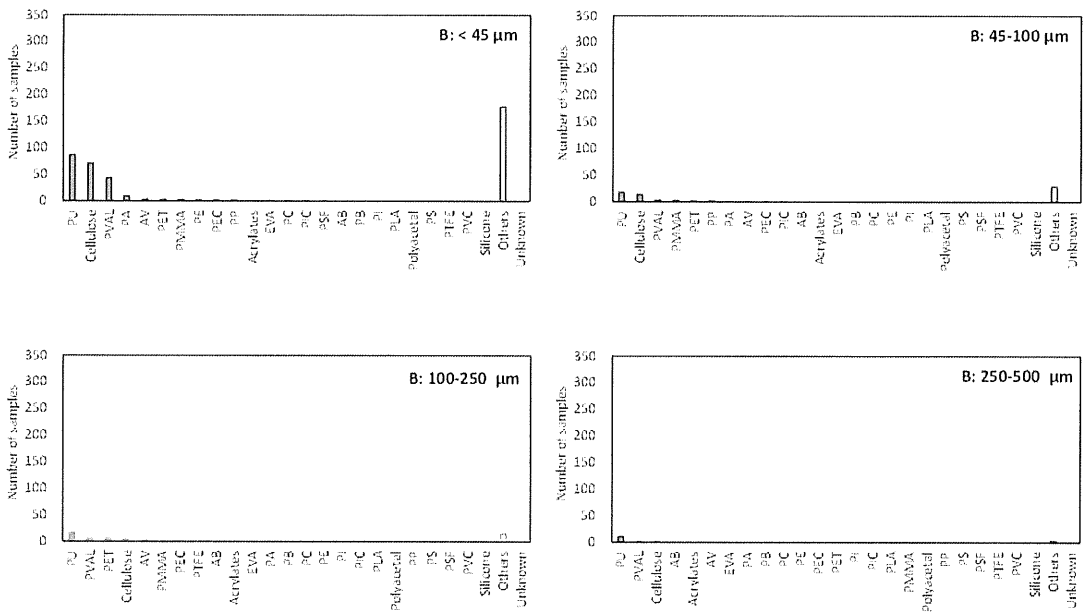


図 3-5-2 B 邸 LDIR 法測定結果

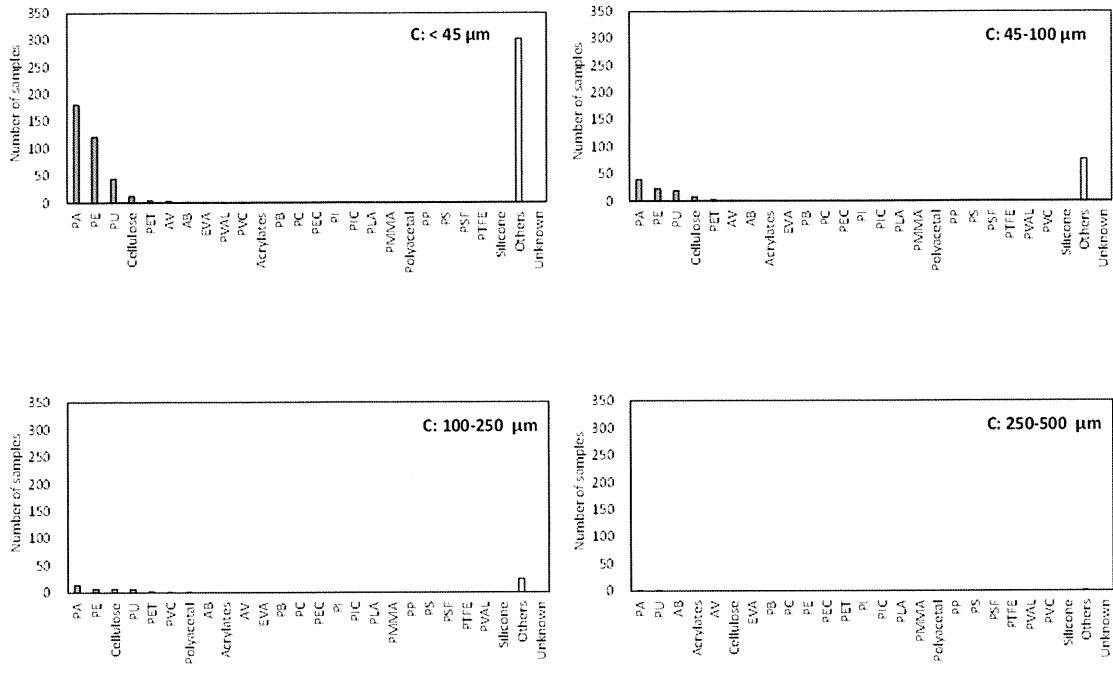


図 3-5-3 C 邸測定結果

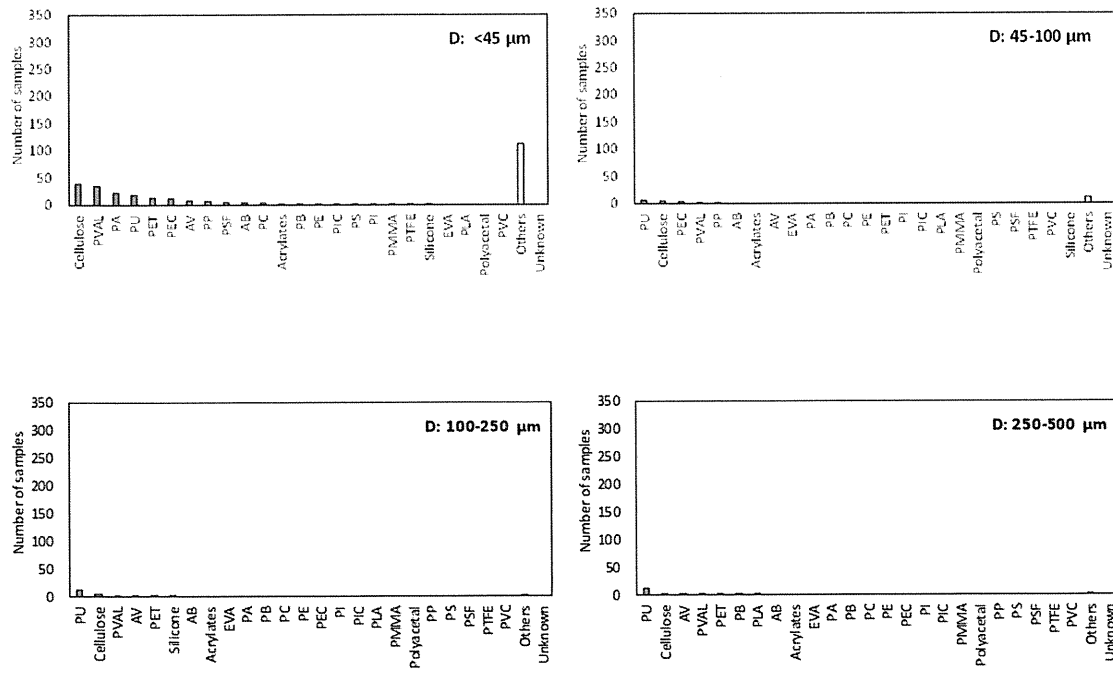


図 3-5-4 D 邸測定結果

図 3-5-1~4 LDIR 法による定性分析結果 (サイズ別分類)

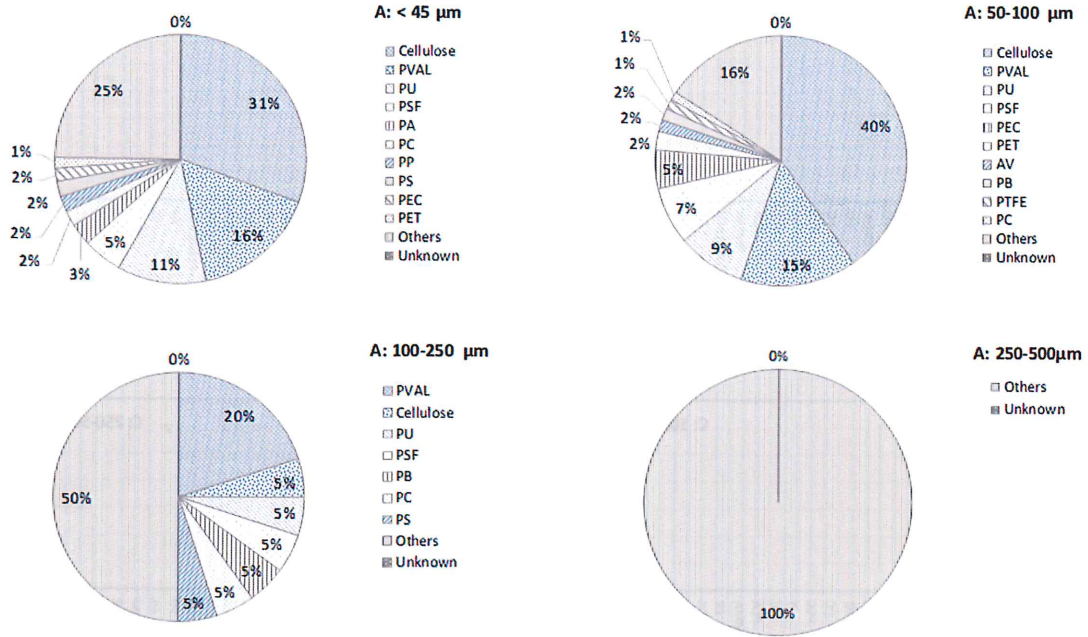


図 3-6-1 A 邸測定結果

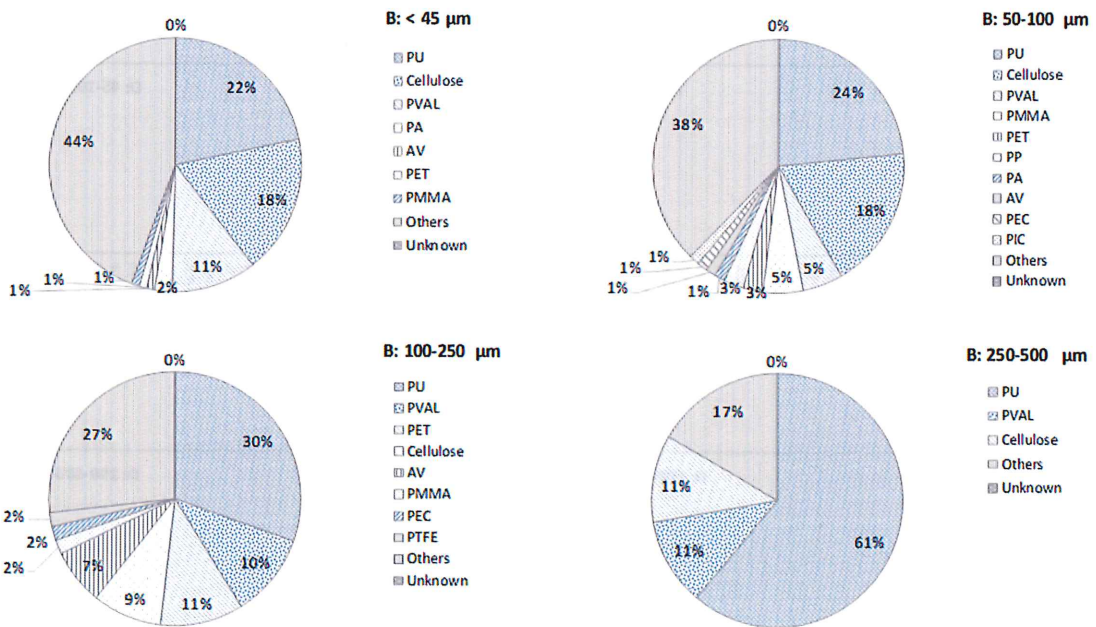


図 3-6-2 B 邸測定結果

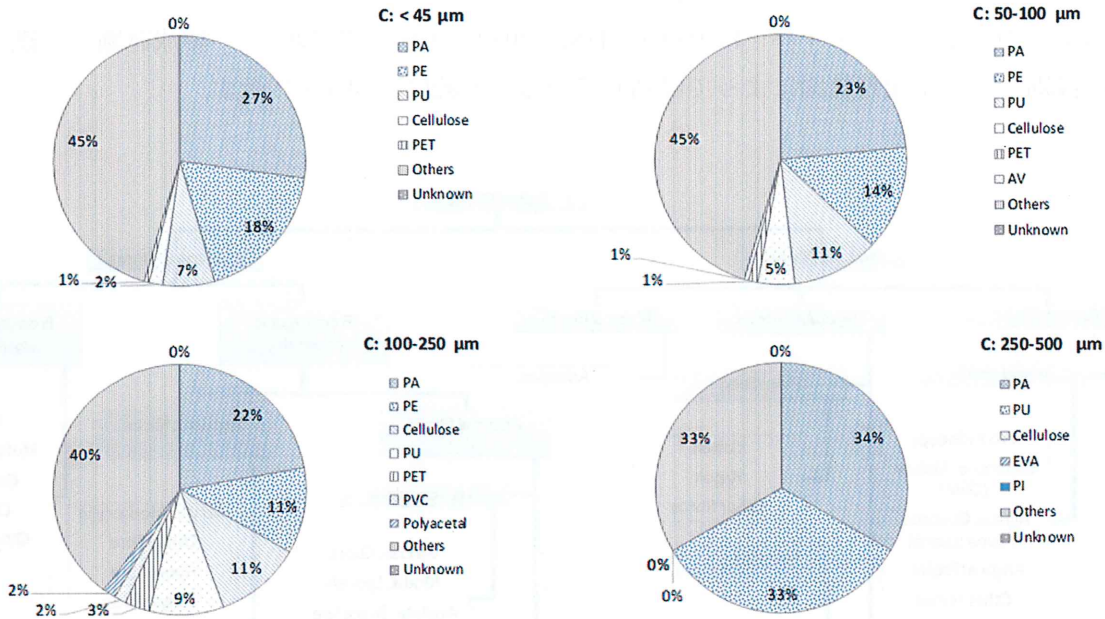


図 3-6-3 C 邸測定結果

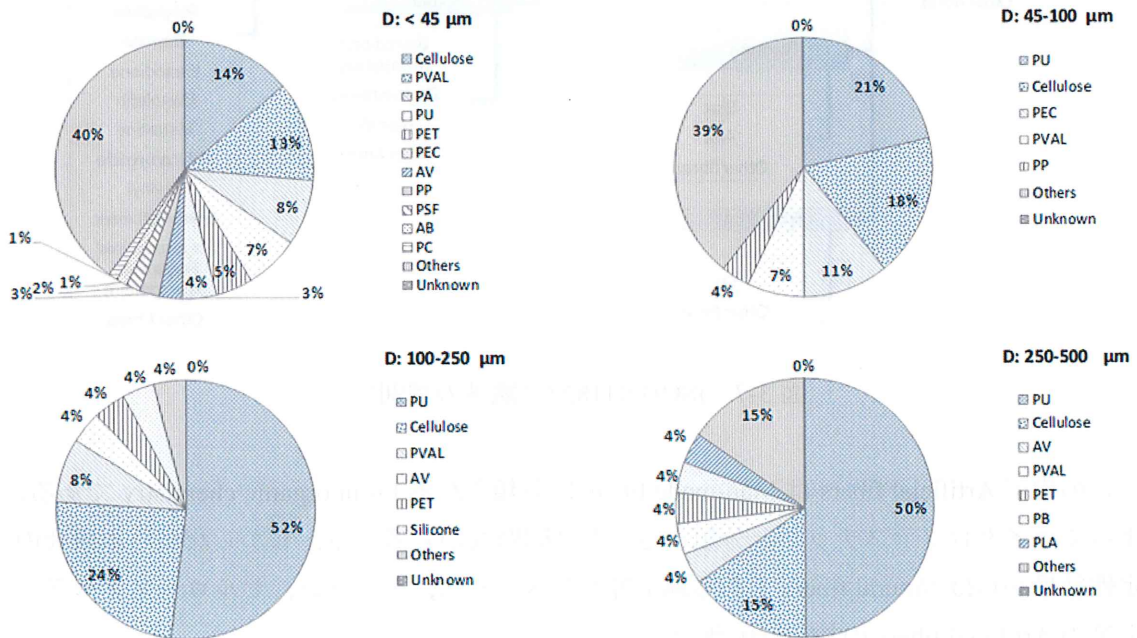


図 3-6-4 D 邸測定結果

図 3-6-1~4 分類サイズにおける LDIR 測定結果プラスチック種別構成比

3.2.2.4 定性分析結果のマイクロファイバーについて

ダスト中のマイクロファイバーはISO/TR 11827;2012「テキスタイル — 組成試験 — 繊維の識別」では下記系統図によって識別している。系統図を図3-7に示す。

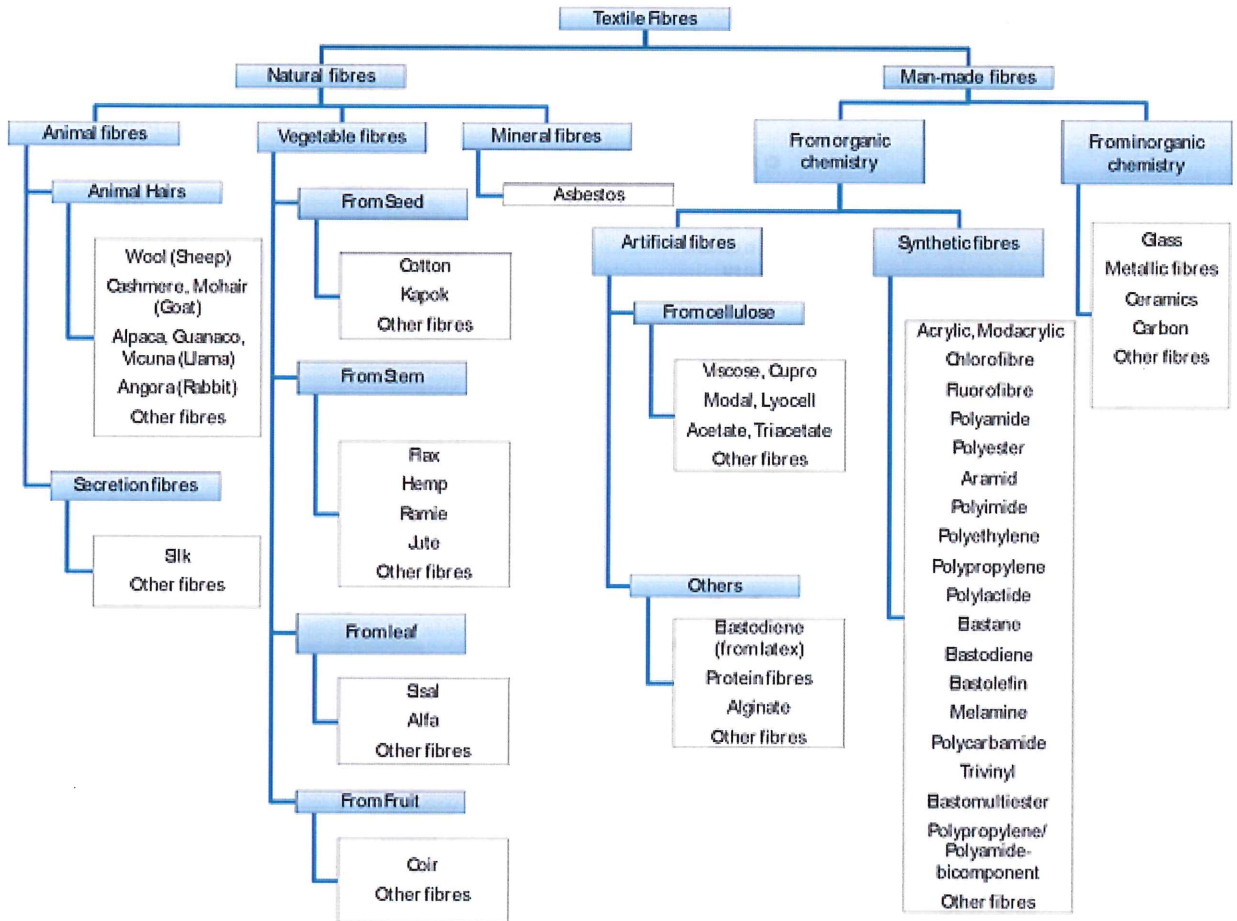


図 3-7 ISO/TR11827 (繊維の識別)

この中で Artificial fibers は Man-made fibers に分類される From organic chemistry である。よってマイクロプラスチックと分類することは問題ないと考える。しかしながら本研究の定性結果からは Natural fibres である綿糸等とビスコース，レーヨン，セルロースアセテート等の Artificial fibers の判別は困難である。

このようにセルロース繊維の分類を行うことは非常に困難であり結果を考察する上で問題となる可能性もある。

マイクロファイバーの分類を行うことも今後の課題と考える。

3.3 考察

3.3.1 μ -FT-IR 法と LDIR 法の定性分析結果の比較

μ -FT-IR 法による分析は1サンプル毎に手作業で焦点を合わせて分析を行う必要があることから、捕集した全サンプルの分析が困難である。そのため、分級後に分析対象とするサンプルをランダムに選定した。一方、LDIR 法ではガラスプレート上に設置したサンプルを面的にスキャンした上で全サンプルを分析する。これが μ -FT-IR 法と LDIR 法の分析結果、特に検出した化学物質種類に大きな差が生じた原因である。

μ -FT-IR 法による成分分析に着目すると、比較的大きい $100\mu\text{m}$ 以上の分析結果では、セルロース(Cellulose)が最も多く、次いでポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン(PE)が検出されている。LDIR 法による分級サイズ $500\mu\text{m}$ 以下の分析結果では、セルロース(Cellulose)の他、ポリアミド(PA)とポリウレタン(PU, Polyurethane)が全住宅から検出され、 μ -FT-IR 法では検出されなかった物質(もしくは測定対象として選定されなかった物質)も成分同定することが出来ている。

μ -FT-IR 法では、マニピュレーションの精度限界より、分級サイズが比較的大きい $100\mu\text{m}$ 以上の分析が限界であったのに対し、LDIR 法による分析は多くの粒子を含む試料をスキャンして分析を行うため、 $100\mu\text{m}$ 以下の分級サイズの粒子状サンプルの成分が同定出来ている。両分析方法を併用することで、室内環境中の多様な分級サイズのマイクロプラスチックの成分分析が可能となり、相互補完的であることを確認した。

3.3.2 対象住宅4軒のマイクロプラスチックの分布

全ての住宅でばらつきはあるものの、比較的大きい分級サイズ(μ -FT-IR 分析結果)でセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンが検出された。また、LDIR 分析結果ではセルロースの他にポリビニルアルコール、ポリウレタンが比較的高い割合で検出された。住宅Aではこれらの他に、ポリスルホン(Polysulfone, PSF)が比較的高い割合で検出された。住宅Bでは分級サイズでポリウレタン、ポリビニルアルコールの他に、ポリアミドが検出された。住宅Cでは、ポリアミドが最も多く検出され、次いでポリエチレン、ポリウレタンが大きい割合で検出された。住宅Dではセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアミドの順に多く検出された。

今回の予備的な実態調査の結果、各住宅において $100\mu\text{m}$ 以上の分級サイズを対象とした μ -FTIR 分析法ではハウスダストよりサンプリングした粒子の7~9割がマイクロプラスチックに分類可能な成分であった。さらには、 $500\mu\text{m}$ 以下の分取したサンプルの全スキャン測定を実施した LDIR 分析法の結果では検出された粒子の5割強~8割がマイクロプラスチックであった。

また、ハウスダスト成分に多く含まれている土壌粒子(無機物粒子)は今回の研究においては測定対象外としてカウントをしていない。

対象住宅の内、両分析法の結果で住宅Cのマイクロプラスチックの割合が最も小さい結果となった。この原因を特定するためには居住者の生活様式の情報を含めた追加の調査が必要であると判断している。

3.3.3 今後の課題

本章では、主に住宅でサンプリングしたハウスダストを対象として μ -FT-IR法とLDIR法の2種類の分析方法を適用することで、ダスト中のマイクロプラスチック成分の定性分析を行った。その後、室内環境中にマイクロプラスチックが一定程度存在することを確認した。

マイクロプラスチックの存在と室内汚染の関係を議論するためには、個数濃度などの定量分析が必須であるが、大量に捕集したハウスダストを対象として、特に $10\mu\text{m}$ 以下の小さな大量のサンプルを手作業で定性・定量分析することは困難である。そのため本報ではサンプルの一部を対象として定性分析を実施した。室内マイクロプラスチック濃度を定量的に議論するためには、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子の個数濃度を効率的にカウントした上で、成分分析を実施する分析方法の確立が重要となる。

また、一定程度のサイズを有するサンプルには、SVOC成分が表面吸着している可能性が示唆された。ハウスダストが一定の時間スケールで床面に接触している場合には多様な有機化合物の吸着媒となることが推察される。マイクロプラスチック濃度とSVOC成分の同時分析により複合汚染の状況とメカニズムの解明が必要である。

【参考文献】

- 1) Carpenter, E., Anderson, S., Harvey, G., Miklas, H., Peck, B.: Polystyrene spherules in coastal waters, *Science*, 175, 749-750 (1972)
- 2) Moore, C.: Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat, *Environ. Res.*, 108 (2), 131-139 (2008)
- 3) Ivar do Sul, J., Costa, M.: The present and future of microplastic pollution in the marine environment, *Environmental pollution*, 185, 352-364 (2014)
- 4) Gasperi, J., Dris, R., Mirande-Bret, C., Mandin, C., Langlois, V., Tassin, B.: First overview of microplastics in indoor and outdoor air, *Proceedings of the 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment* (2015)
- 5) Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B.: A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, 221, 453-458 (2017)
- 6) Gasperi, J., Wright, S. L., Dris, R., Collard, F., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F., Tassin, B.: Microplastics in air: Are we breathing it in?. *Health*, 1, 1-5 (2018)
- 7) Prata, J.: Airborne microplastics: consequences to human health?, *Environmental pollution*,

- 234, 115-126 (2017)
- 8) J. Zhang, L. Wang, K. Kannan: Microplastics in house dust from 12 countries and associated human exposure, *Environment International*, 134, 105314 (2020)
 - 9) M.J. Nematollahi, F. Zarei, B. Keshavarzi, M. Zarei, F. Moore, R. Busquets, F.J. Kelly: Microplastic occurrence in settled indoor dust in schools, *Sci. Total Environ.*, 150984 (2021)
 - 10) Arthur, C., Baker, J., Bamford, H.: Proceedings of the International Research. Presented at the Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30 (2009)
 - 11) Lauren C. J., Jeanette M. R., Robert T. B., Michael C., Vasileios T., Laura R. S.: Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy, *Science of The Total Environment*, Vol. 831 (2022)
 - 12) Heather A. Leslie, Martin J. M. van Velzen, Sicco H. Brandsma, Dick Vethaak, Juan J. Garcia-Vallejo, Marja H. Lamoree: Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood, *Environment International*, Vol. 163, 107199 (2022)
 - 13) 田中浩史, イム ウンス, 伊藤一秀: 居住環境におけるマイクロプラスチック濃度の実態把握に向けた予備調査, 2019年度室内環境学会大会, 302-303 (2019)
 - 14) 田中浩史, 伊藤一秀, イム ウンス, 倪源, 川田博美: 居住空間におけるマイクロプラスチック問題の実態調査(第1報)室内マイクロプラスチックのサンプリング・成分分析プロトコルに関する基礎検討, 2021年度室内環境学会学術大会講演論文集, 106-107 (2021)
 - 15) 倪源, イム ウンス, 川田博美, 田中浩史, 伊藤一秀: 居住空間におけるマイクロプラスチック問題の実態調査(第2報)関東地方の住宅を対象にした室内マイクロプラスチックの予備調査, 2021年度室内環境学会学術大会講演論文集, 108-109 (2021)
 - 16) 鍵 直樹, 吉野 博, 長谷川 兼一, 柳 宇, 東 賢一, 大澤 元毅: 仙台市内の応急仮設住宅における室内化学物質汚染の実態, *日本建築学会環境系論文集* 81 (729), 979-985 (2016)
 - 17) 鍵 直樹, 長谷川 兼一, 篠原 直秀, 坂口 淳, 三田村 輝章, 白石 靖幸, 高松 真理, 松田 麻香: ダンプビルディングの室内環境と健康に関する研究 (その2) VOCs とガス状・粒子状 SVOC の測定結果, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, 783-784 (2009)
 - 18) 荒木 敦子, アイツバマイ ゆふ, ラヘル メスフィン ケテマ, 岸 玲子: 室内環境中のハウスダストによる健康影響, *日本衛生学雑誌*, 73 (2), 130-137 (2018)
 - 19) 野口 実華子, 水島 亜樹, 山田(中嶋) 容子, 福田 祥子, 吉田 精作: ハウスダストのアセトン抽出物および有機リン系難燃剤のアセチルコリンエステラーゼ阻害活性測定の試み, *室内環境*, 23(2), 75-87 (2020)
 - 20) 川上 裕司, 橋本 一浩, 小田 尚幸, 神山 典子, 山崎 史, 西澤 孝士, Toby SAVILLE, 麻野 信弘, 福富 友馬: 住宅の寝室と寝具のハウスダストに含まれる室内塵性ダニ, チ

- ヤタテムシ, 真菌の3シーズンにおける分布調査, 室内環境, 19(1), 37-47 (2016)
- 21) VDI-Verein Deutscher Ingenieure. Richtlinie 4300, Blatt 8: Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Probenahme von Hausstaub. Berlin;: Beuth Verlag GmbH; (2004)
- 22) 金炫兌, 田辺 新一: 住宅における空気・ハウスダスト中 SVOC 濃度測定, 日本建築学会環境系論文集, 81(720), 199-207 (2016)
- 23) 金炫兌, 田辺 新一, 岡田 厚太郎: 日本・韓国の住宅におけるハウスダスト中 DEHP 濃度の測定, 日本建築学会環境系論文集, 75(654), 713-72 (2010)
- 24) 波多野 弘和, 金 炫兌, 田辺 新一: 児童福祉施設4園のダスト中 SVOC 濃度実測, 日本建築学会環境系論文集, 79 (699), 429-434 (2014)
- 25) Cheng, Y., Zhang, R., Tisinger, L., Cali, S., Yu, Z., Chen, H., Li, A.: Characterization of microplastics in sediment using stereomicroscopy and laser direct infrared (LDIR) spectroscopy, Gondwana Research (2021)
- 26) ISO/TR 11827:2012 Textiles- Composition testing – Identification of fibers

第4章 関東地方実態調査

第4章 関東地方実態調査

4.1 はじめに

プラスチック製品、家具、布地からのマイクロプラスチックの生成の可能性を考慮すると、それぞれの製品は室内環境で一般的に使用されるため、室内環境でのマイクロプラスチック汚染が懸念される。プラスチックの一般的な分類に基づいて、室内環境のマイクロプラスチックには、洗濯やその他の日常的生活活動のため、衣類やカーペットなどの合成繊維製品から脱落した繊維が含まれている。よって室内環境には、海洋中のマイクロプラスチックに対して定義された一次および二次マイクロプラスチックに該当するさまざまなマイクロプラスチックの発生源が存在する。この点で、室内環境にフォーカスしたマイクロプラスチックやマイクロファイバーの汚染実態調査を行うことが重要と考える。

室内環境における繊維、マイクロビーズ、マイクロプラスチックに関する最初のレビューは、2015年にフランスの研究者によって発表された。その後、沈降マイクロプラスチックや浮遊マイクロプラスチックの現地調査が各国で報告されている。室内環境中のマイクロプラスチックの濃度や種類に関する研究は増加しているが、サンプリングや分析方法が統一されておらず、研究数はまだ限られているのが現状である。日本では、室内空気中および建築材料表面のマイクロプラスチック汚染も懸念される可能性が考えられる。しかしながら、日本では包括的な実態調査は行われていない。

また、屋内に浮遊するマイクロプラスチックは、呼吸によって体内へ吸い込まれる可能性があり、その後の健康上の問題も懸念される可能性がある。近年、いくつかの研究が浮遊マイクロプラスチック汚染を調査した結果、空気中の浮遊マイクロプラスチックのリスクが高く、暴露された人の血液と肺からマイクロプラスチックが検出されたと報告されているが、人体への侵入経路はいまだ不明な状態である。

そのため、本研究では、日本でのフィールド測定に基づいて室内環境におけるマイクロプラスチックの存在を調査し、マイクロプラスチックの特性、発生源、形状、サイズ、および化学組成に関する分類を特定することを試みた。さらに、本研究は、将来の包括的な実態調査のために、室内のマイクロプラスチック濃度を測定するためのサンプリング法と分析法のプロトコルについて議論することを目的とした。議論の中で、海洋マイクロプラスチック汚染研究に基づいて室内環境マイクロプラスチックの定義を策定し、マイクロプラスチック汚染の存在と程度を把握するために濃度推定が可能かを判断しようとした。本研究の独自性は、日本において室内環境中のマイクロプラスチック汚染のフィールド測定を行い、マイクロプラスチックのサンプリング法と分析法のプロトコルの有効性を示した。

4.2 関東地方実住宅による実証測定

4.2.1 概要

室内マイクロプラスチック濃度に関する研究の報告数が限られているため、再現性を確保した標準化された室内環境マイクロプラスチック測定方法はまだ確立されていない。したがって、室内環境条件を考慮し、サンプリングおよび分析のプロトコルを確立する必要がある。そのポイントは、室内マイクロプラスチックの定義、定性的および定量的測定方法、および評価手順が含まれる必要がある。室内環境におけるマイクロプラスチックの存在または潜在的な存在を定量的に議論するため、第2章でハウスダストのサンプリング、およびプラスチックの分類のための組成分析のプロトコル案は第2章で示されたものを使用し実測を行った。今章では、関東地方の住宅10軒について家庭用掃除機で集めたハウスダストに含まれるマイクロプラスチックの成分を分析した。各家庭で採取したハウスダストは、髪の毛やペットの毛を取り除いた後、7つのサイズに分級し、サンプルの形状を観察した。その後、サンプルを μ -FT-IRとLDIRを使用して定性分析を実行した。

4.2.2 対象住宅

本調査の対象となった関東地方10戸の実住宅を表4-1に示す。埼玉県6戸、東京都3戸、神奈川県1戸が対象住宅として選んだ。対象住宅の家族数は1~4人、対象住宅の構造は、木造7棟、鉄筋コンクリート2棟、鉄骨1棟、アパートと一戸建ての両方を検討した。対象住宅の床材質は木質フローリング8室、畳1室、Pタイル1室であった。

表1 対象住宅

| 試料名 | 面積 | 家族(人数) | 構造 | 種類 | 床材 |
|------|------|--------|----|------|--------|
| KT1 | 埼玉県 | 4 | 木造 | 家 | フローリング |
| KT2 | 埼玉県 | 4 | 木造 | 家 | フローリング |
| KT3 | 神奈川県 | 4 | 木造 | 家 | フローリング |
| KT4 | 東京 | 4 | RC | アパート | フローリング |
| KT5 | 東京 | 4 | 木造 | 家 | 畳 |
| KT6 | 東京 | 3 | 木造 | 家 | Pタイル |
| KT7 | 埼玉県 | 2 | RC | アパート | フローリング |
| KT8 | 埼玉県 | 1 | 鉄骨 | アパート | フローリング |
| KT9 | 埼玉県 | 1 | 木造 | アパート | フローリング |
| KT10 | 埼玉県 | 1 | 木造 | アパート | フローリング |

4.2.3 ハウスダストサンプリング

重力沈降により、直径が 50 μm を超える粒子の大部分が床面に沈降すると想定し、床面に付着した粒子状のマイクロプラスチックの量は、室内空気中の量より非常に多いという仮定に基づいて、室内環境中で床に付着したマイクロプラスチックをサンプリングして分析を実施した。

屋内マイクロプラスチック測定のスAMPLINGプロトコルは、ドイツの国家標準 VDI 4300 Part 8 と Kim らの研究に基づいて実施した。真空掃除機のノズルや接続部品の摩耗によるサンプルの汚染を防ぐため、サンプリング前にノズルを十分に洗浄し、サンプリングごとにコンタミネーションを防ぐための前処理を施したフィルターを用意した。結果として、フィルターに由来するコンタミネーションはごくわずかであった。今章の調査は、ハウスダスト中のマイクロプラスチックの存在を確認することを主な目的としているため、各対象住宅で日常的に使用している掃除機を用いて2週間掃除したのちのハウスダストを測定サンプルとした。

4.2.4 サンプルの分類と形態観察

サンプルから人間の髪の毛、ペットの毛、および同様の物体を目視にて取り除いた後、サンプルを2分割した。それぞれを $\mu\text{-FT-IR}$ 分析用サンプルと LDIR 分析用サンプルとした。ハウスダストの $\mu\text{-FT-IR}$ 分析では、6つのメッシュサイズ (5.6mm, 2.0mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 45 μm) のふるいを使用して、全自動しんとう機によって7つのサイズ別に分類した。また500 μm 未満の粒子サイズについては、LDIR 分析に使用した。ダストサンプルは分級後サイズごとに光学顕微鏡で形状観察を実施した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、光学顕微鏡では観察できなかった微細な表面観察も行った。

4.2.5 定性分析

マイクロプラスチックの定性分析には、 $\mu\text{-FT-IR}$ 分光光度計分析と LDIR ケミカル イメージングの2つの方法を使用した。 $\mu\text{-FT-IR}$ 分析では、サンプルに連続光を照射して吸収スペクトルを取得し有機化合物の分子構造を取得しプラスチック種の定性を行った。LDIR 分析では、量子カスケード レーザー (QCL) を使用して、分子構造の特徴的な波数での吸収強度に基づく赤外ケミカルイメージを取得した。この手法は第2章でも述べたが、マイクロプラスチックの成分分析への応用も報告されている。 $\mu\text{-FT-IR}$ 法は各サンプルの成分を細かく分析するのに適しており、LDIR 法はサンプルを分けることなく測定面を全スキャンし成分分析とサイズ分析を同時に行うためスクリーニング分析に適している。

分級後のサンプルを、位相差顕微鏡を用いた手作業による分離を行い、KBr プレート法を使い2次元化し $\mu\text{-FT-IR}$ 分析用のサンプルとした。3次元のマイクロプラスチック、マイクロファイバーを2次元サンプルに変換するための前処理として、KBr プレートの間に挟みこんだ。KBr プレート法の概略図、作成用治具、分析用サンプルを図4-2に示す。

LDIR 分析用のサンプルは、500 μm ふるいを使用し2つのサイズに分け、500 μm 以下の粒子を含むサンプルを使用した。そのサンプルにエタノールを転嫁し分散させた。サンプルの分散しているエタノールをガラスプレート滴下し、エタノールを揮発させてガラスプレートに固定し、LDIR 分析を行った。図4-3に、LDIR 分析用のサンプルを固定したガラスプレートを示す。



図4-2 KBr プレート法概略図，サンプル作成治具（2点），測定用サンプル



図4-3 LDIR 測定用サンプル

4.3 分析結果

4.3.1 位相差顕微鏡による形態観察結果

マイクロファイバーと粉塵の形態観察した結果を図4-4に示す。分級されたハウスダストには、すべてのサイズにおいて繊維状（マイクロファイバー）と粉末状のダストが混在していた。粉末状の物質は、繊維の表面に付着したものと独立している粉末の両方が存在していた。分級サイズが小さくなるにつれて繊維状物質の密度が低下し、粉末状粒子が多く観察された。比較的大きな分級サイズ（500 μm 以上）では、図のように繊維状物質が絡み合った状態で存在していた。分析用のサンプルを分級サイズごとに分けたが、マイクロファイバーの多くはサイズに関係なく直径5 μm 以下でした。図4-5に住宅識別ナンバーKT8のSEM画像を示す。左から100~45 μm のサンプル、粉塵、表面状態の異なる繊維状のサンプル画像示している。繊維状では、滑らかな表面の物と粗い表面の物が見受けられた。

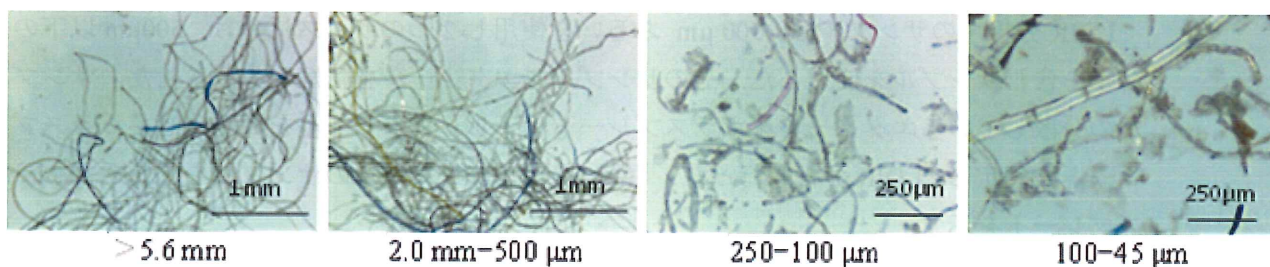


図 4-4 顕微鏡による形態観察結果

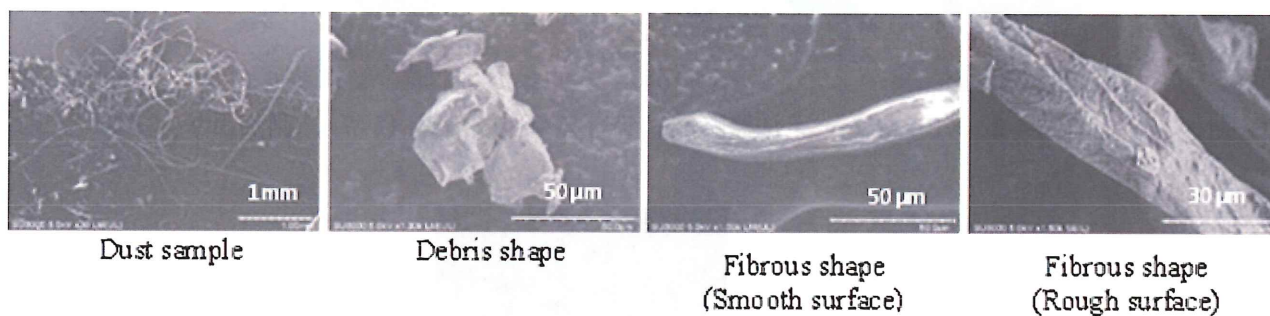


図 4-5 SEM による観察画像

4.3.2 μ -FT-IR による定性分析

KBr プレート法で作製したサンプルの μ -FT-IR 分析結果を図 4-6～図 4-8 に示す。全サンプルにおける成分比を図 4-6 に示す。各分級サイズから 10 個の分析用サンプルをランダムに選択し、今調査住戸について総個数 700 のサンプルを分析した。成分分析結果は、マイクロプラスチック中の成分名、プラスチック以外の物質を「その他」、成分が特定できなかった物質を「不明」としている。セルロースはその結果の 55.1% であり、すべてのサンプルで最も多く検出された成分であった。樹脂（プラスチック）は 23.3% で 2 番目に多かった。様々な樹脂が樹脂種に分類できることが確認できた。樹脂では、ポリエチレンテレフタレート (PET) が 50.3% と最も多く、次いでポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルアルコール (PVAL) と続き、合計で約 20 種類の樹脂種が確認できた。また、ダスト中のファイバーはコットンやウールなどの Natural fibers と、ビスコース、レーヨン、セルロースアセテート等の Artificial fibers (人工繊維もしくは合成繊維) に大別できるが、Artificial fibers の過半は石油化学製品由来であり、これらは ISO/TR 11827:2012 の定義に従えばマイクロプラスチックの一種に分類されると考えられた。 μ -FT-IR 分析を実施したすべての分級サイズの成分比を図 4-7 に示す。セルロースはすべての分級サイズで最も多く 44～70% であった。プラスチックは 17～29% であり、様々な樹脂種が存在することが確認された。

μ -FT-IR 分析による各住居の成分比を図 4-8 に示した。グラフ中の数値はサンプルの数を示している。

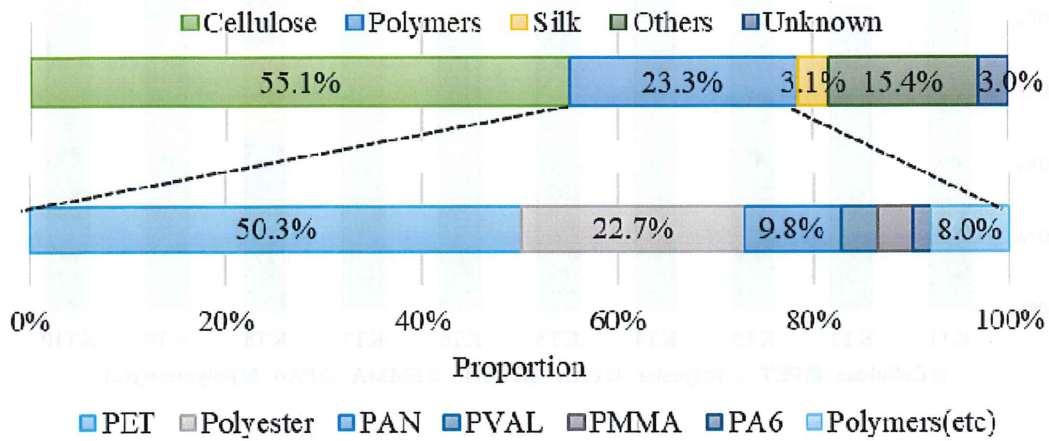


図 4-6 全サンプルの成分比

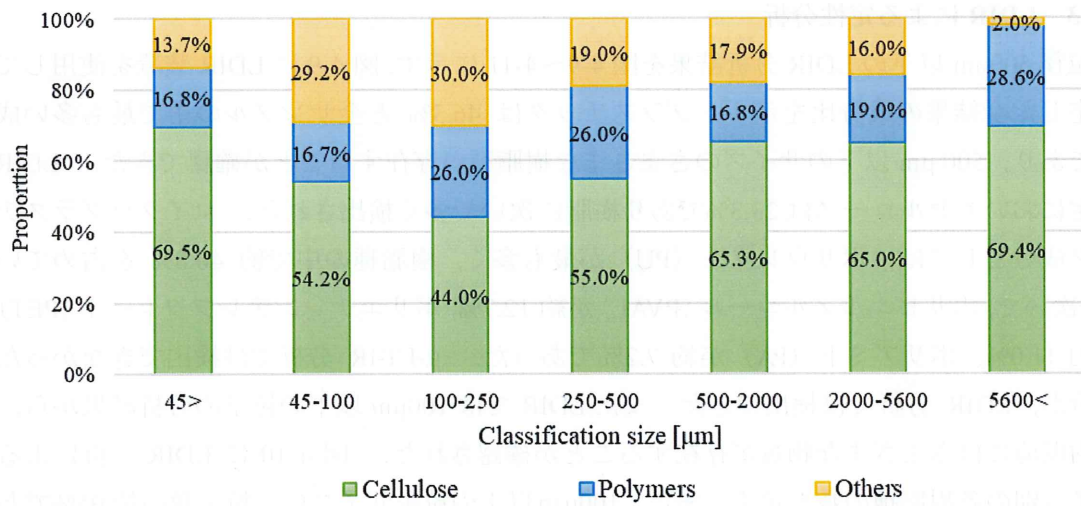


図 4-7 全サンプル分級サイズによる成分比

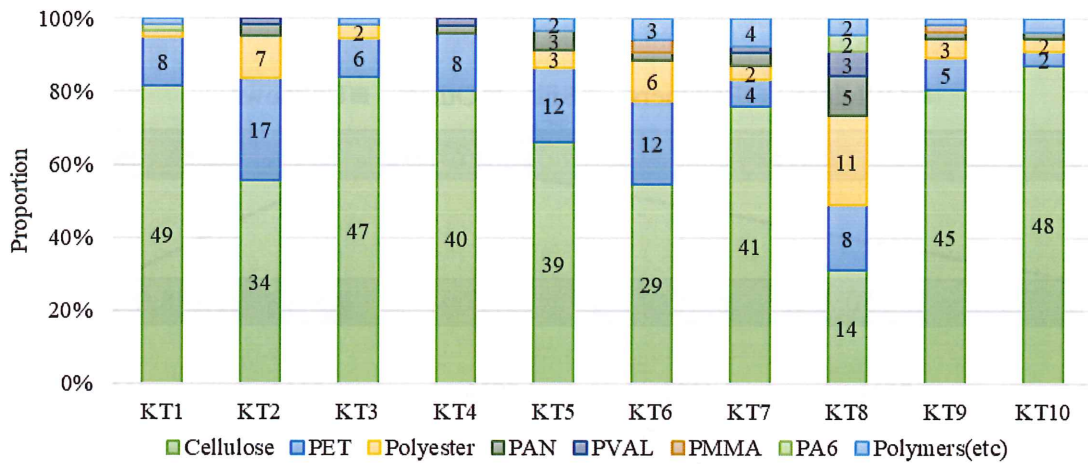


図 4-8 各住宅における成分比

4.3.3 LDIR による定性分析

粒径 500 μ m 以下の LDIR 分析結果を図 4-9～4-11 に示す。図 4-9 に LDIR 装置を使用して測定した全結果の成分比を示す。プラスチックは 46.3% と全サンプルの中で最も多い成分であり、500 μ m 以下のサイズのさまざまな樹脂種が存在することが確認できた。LDIR 測定においてセルロースは 23.3% であり樹脂に次いで多く検出された。マイクロプラスチック成分としては、ポリウレタン (PU) が最も多く、樹脂種の中で約 40.8% を占めていた。次いで、ポリビニルアルコール (PVAL) が約 12.7%、ポリエチレンテレフタレート (PET) が約 11.0%、ポリアミド (PA) が約 7.2% であった。 μ -FT-IR 分析では検出できなかった成分が、LDIR 分析では検出できた。また LDIR では 100 μ m 以下の粒子の分析結果から、室内環境にはさまざまな物質が存在することが確認された。図 4-10 に LDIR 分析によるサイズ別の各樹脂種の数を示す。また、100 μ m 以下の粒子サイズは全粒子数の約 95% であった。図 4-11 に LDIR 分析による各住宅の成分比を示しており、グラフの値はサンプル数を示している。住宅によって多少のばらつきはあるものの、ほとんどの住宅で PU とセルロースが 23～85% と最も多く含まれていた。

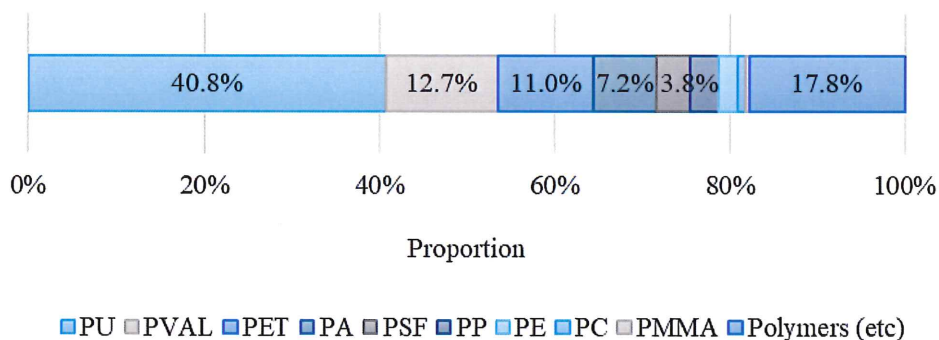


図 4-9 全サンプルの成分比 (LDIR)

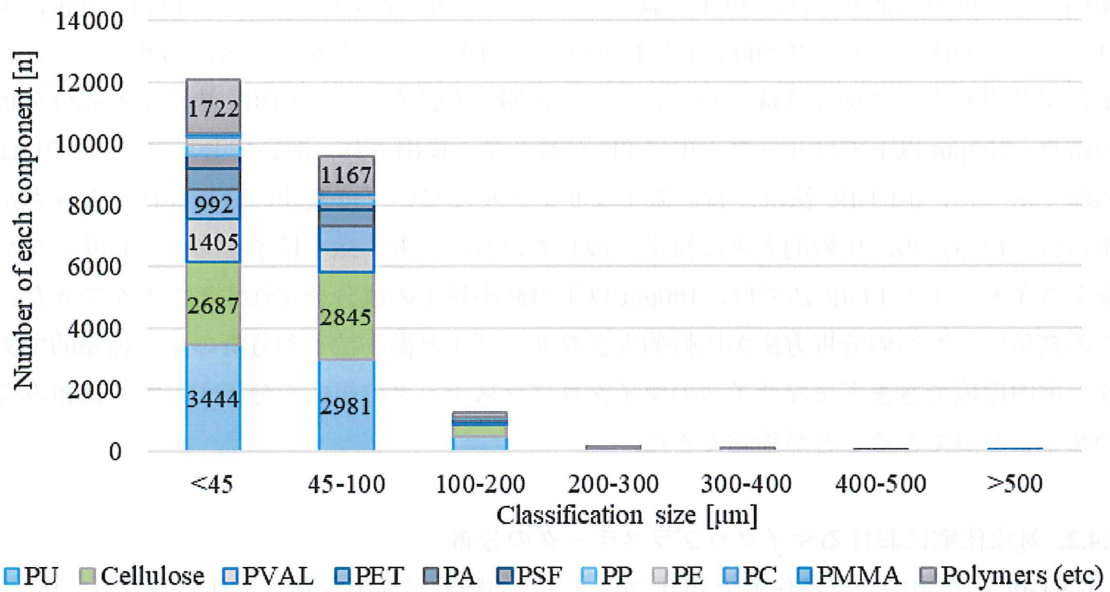


図 4-10 サイズ別樹脂種数分類 (LDIR)

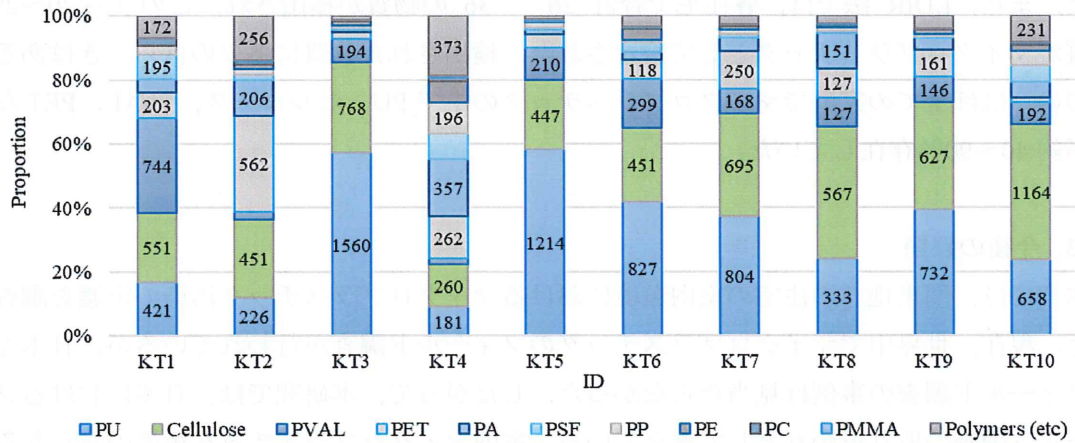


図 4-11 各住宅における成分比

4.4 考察

4.4.1 μ-FT-IR と LDIR の結果の比較

μ-FT-IR 法では、分級・採取した各サンプルの分析にサイズが小さいがため熟練した分析技術が必要であり、すべてのサンプルを分析することが困難であった。したがって、サンプルは分級後に分析に供するためにランダムに選択した。一方で、LDIR 法では、ガラスプレート上に固定した全サンプルをスキャンした後、すべてが分析される。このため、代表的サンプルの抜取りによる分析法 (μ-FT-IR 法) と全スキャンサンプルの分析法 (LDIR 法) の分析結果に差が生じた。

μ -FT-IR 法による成分分析の結果、すべての分級サイズのサンプルでセルロースが最も検出された成分であり、次に PET が続くことが明らかになった。一方で、LDIR 分析により、すべての住宅でサイズ 500 μm 以下のサンプルについてセルロース、ポリアミド、およびポリウレタンで多く構成されていることが明らかになった。LDIR 法による成分分析の結果、200 μm 以下ではサンプル中に PU が最も多く検出され、次いでセルロース、PVAL の順であった。 μ -FT-IR 法は、特に微小なサンプルについては熟練の分析操作と大きさが限られているため、比較的大きな粒子に適している。一方、微小粒子を多く含むサンプルを全スキャンする LDIR 法では、100 μm 以下の微小粒子の成分を定性することができた。この結果は、2 つの分析方法が比較的大きなサンプルと微小粒子の分析の相互補完的であり、室内環境でさまざまなサイズのマイクロプラスチックの組成を分析するために組み合わせることができることが確認できた。

4.4.2. 対象住宅におけるマイクロプラスチックの分布

μ -FT-IR 法を用いて、各住宅で合計 20 ~ 27 の物質が検出され、これらのうち、15 ~ 23 の物質がマイクロプラスチックとして特定された。セルロース、PET などはすべての住宅で最も一般的であり、測定できたマイクロプラスチックの約 60 ~ 90% に存在していた。また、LDIR 法では、各住宅で合計 26 ~ 36 の物質が検出され、このうち 20~29 物質がマイクロプラスチックとして特定された。検出された物質に多少のばらつきはあるものの、ほぼ全ての家庭でマイクロプラスチックの中で PU、セルロース、PVAL、PET などが約 40~90%存在していた。

4.4.3. 今後の課題

本章では、関東地方の住宅の室内環境におけるマイクロプラスチック汚染の実態を調査した。現在、世界中でマイクロプラスチックのフィールド調査が行われているが、日本でのフィールド調査の事例は見当たらなかった。したがって、本研究では、日本におけるフィールド調査の取り掛かりとして考えている。室内マイクロプラスチック汚染のさらなる研究と追加のフィールド調査が必要と考える。例えば、調査のサンプル数を増やして日本の住宅の室内環境におけるマイクロプラスチックの定性的・定量的な汚染レベルを把握し、他国のデータと比較する必要があると考える。実際に生活をしている住宅では、住宅ごと、部屋ごとにマイクロプラスチックの濃度や種類が異なる場合があると考えられるため、沈降ダストのサンプル数を増やす必要がある。本研究では、床に堆積した室内の塵埃(沈降ダスト)を採取し、沈降ダスト中のマイクロプラスチック成分について検討した。空中浮遊粉塵としてのマイクロプラスチックの絶対量は少ないと推定されますが、浮遊マイクロプラスチック成分のフィールド調査も必要になってくると思われる。

更には、海洋生態系のマイクロプラスチック問題は、さまざまな化学汚染物質の吸着媒体であることが指摘されている。したがって、室内環境では、特にフローリングや備品の

表面にほこりが堆積するため、様々な有機化合物がマイクロプラスチックに吸着すると考えられる。特に、準揮発性有機化合物 (SVOC) は、吸着力が高いため、マイクロプラスチックに吸着される主要な化学成分であると推定する。マイクロプラスチックやその成分の吸着の有無を分析し、複合的・複合的な室内汚染を今後明らかにする予定である。室内環境に一定量のマイクロプラスチックが存在することが確認されたことから、マイクロプラスチックの排出源の特定は、室内のマイクロプラスチックの濃度と汚染を制御するための今後の重要な課題となる。

4.5 結論

本研究では、日本の関東地方の 10 戸の住宅を対象にサンプリング調査を実施し、室内環境にマイクロプラスチックが存在する可能性を確認した。室内のマイクロプラスチック濃度を評価するためのサンプリングおよび分析プロトコルを調査し、 μ -FT-IR および LDIR を組み合わせた分析プロトコルを提案した。本研究からは以下の結論が引き出された。

(1) 採取したハウスダストの形態を観察し、繊維状と粒子状に大まかに分類できることを確認した。繊維状物質の表面は、滑らかな表面と粗い表面が観察された。繊維状（マイクロファイバー）と粉末状のダストが、すべての分級サイズで混合されていた。比較的大きな分級サイズ（500 μ m以上）では繊維状物質が絡み合った状態で多く存在し、分級サイズが小さくなるほど粉末状の粒子の数が増加した。ほぼすべての住宅のダスト成分として、 μ -FT-IR 分析では約 60～90%でセルロース、PET などが、LDIR 分析では約 40～90%で PU、セルロース、PVAL、PET などが同定された。

(2) μ -FT-IR 法を用いると、各試料の分子構造解析により高精度に確認できる利点があるが、一方で時間と熟練した分析技術が必要になっている。また、LDIR 法を使用すると、赤外ケミカルイメージを高速でスキャンし取得し定性分析を自動的に実行できるという利点がある。そのため、LDIR 法は、多数の比較的小さなサンプルの分析に適しています。ただし、スキャンサイズの制限により、比較的大きなサンプルの分析には適していない。これらの結果により、分析対象のサンプルサイズに関して 2 つの分析手法は相互補完的であり、両方の方法を組み合わせることで効率的かつ精度の高い分析が可能であることを示唆している。

(3) マイクロプラスチックは、すべての住宅の室内サンプルに繊維状および粉末・粒子状で存在していた。発生源を特定することは、今後の研究で調査する必要があると考える。さらに、測定対象となる住宅を日本国内で拡大し、室内環境におけるマイクロプラスチック汚染の実態調査を行う必要がある。

【参考文献】

- 1) Arthur, C., Baker, J., Bamford, H.: Proceedings of the International Research. Presented at the Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30 (2009)
- 2) Carpenter, E., Anderson, S., Harvey, G., Miklas, H., Peck, B.: Polystyrene spherules in coastal waters, *Science*, 175, 749-750 (1972)
- 3) Moore, C.: Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat, *Environ. Res.*, 108 (2), 131-139 (2008)
- 4) Ivar do Sul, J., Costa, M.: The present and future of microplastic pollution in the marine environment, *Environmental pollution*, 185, 352-364 (2014)
- 5) Gasperi, J., Dris, R., Mirande-Bret, C., Mandin, C., Langlois, V., Tassin, B.: First overview of microplastics in indoor and outdoor air, *Proceedings of the 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*, (2015)
- 6) Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B.; A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, 221, 453-458 (2017)
- 7) Xumiao, L., Prata, J. C., Alves, J. R., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T., & Cerqueira, M. (2021). Airborne microplastics and fibers in indoor residential environments in Aveiro, Portugal. *Environmental Advances*, 6, 100134.
- 8) Yao, Y., Glamoclija, M., Murphy, A., Gao, Y. Characterization of microplastics in indoor and ambient air in northern New Jersey. *Environmental research*, 207, 112142. (2022).
- 9) Choi, H., Lee, I., Kim, H., Park, J., Cho, S., Oh, S., Lee, M., Kim, H. Comparison of Microplastic Characteristics in the Indoor and Outdoor Air of Urban Areas of South Korea. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(5), 1-10. (2022).
- 10) Kacprzak, S., & Tijning, L. D. Microplastics in indoor environment: Sources, mitigation and fate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 10, Issue 2, 107359. (2022).
- 11) Amato-Lourenço, L. F., dos Santos Galvão, L., Wiebeck, H., Carvalho-Oliveira, R., & Mauad, T. Atmospheric microplastic fallout in outdoor and indoor environments in São Paulo megacity. *Science of The Total Environment*, 821, 153450. (2022).
- 12) Liao, Z., Ji, X., Ma, Y., Lv, B., Huang, W., Zhu, X., Fan, M., Wang, Q., Dahlgren, R., Shang, X.: Airborne microplastics in indoor and outdoor environments of a coastal city in Eastern China. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126007, (2021).
- 13) Chen, Y., Li, X., Zhang, X., Zhang, Y., Gao, W., Wang, R., & He, D.: Air conditioner filters become sinks and sources of indoor microplastics fibers. *Environmental Pollution*, 292, 118465, (2022).

- 14) Nematollahi, M.J., Zarei, F. Keshavarzi, B., Zarei, M., Moore, F., Busquets, R., Kelly, F.J.: Microplastic occurrence in settled indoor dust in schools, *Sci. Total Environ.*, Volume 807, Part 3, 150984 (2021)
- 15) Gasperi, J., Wright, S. L., Dris, R., Collard, F., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F., Tassin, B: Microplastics in air: Are we breathing it in?. *Health*, 1, 1-5 (2018)
- 16) Prata, J.: Airborne microplastics: consequences to human health?, *Environmental pollution*, 234, 115-126 (2017)
- 17) Wang, Y., Huang, J., Zhu, F., & Zhou, S.. Airborne microplastics: a review on the occurrence, migration and risks to humans. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 107(4), 657-664 (2021)
- 18) Lauren C. J., Jeanette M. R., Robert T. B., Michael C., Vasileios T., Laura R. S.: Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy, *Science of The Total Environment*, Vol. 831, 154907 (2022)
- 19) Heather A. Leslie, Martin J. M. van Velzen, Sicco H. Brandsma, Dick Vethaak, Juan J. Garcia-Vallejo, Marja H. Lamoree: Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood, *Environment International*, Vol. 163, 107199 (2022)
- 20) Ageel, H. K., Harrad, S., & Abdallah, M. A. E.: Occurrence, human exposure, and risk of microplastics in the indoor environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 24(1), 17-31, (2022)
- 21) Zhang, J., Wang, L., Kannan, K.: Microplastics in house dust from 12 countries and associated human exposure, *Environment International*, 134, 105314 (2020)
- 22) Soltani, N. S., Taylor, M. P., & Wilson, S. P.: Quantification and exposure assessment of microplastics in Australian indoor house dust. *Environmental Pollution*, 283, 117064, (2021)
- 23) Kashfi, F. S., Ramavandi, B., Arfaeinia, H., Mohammadi, A., Saeedi, R., De-la-Torre, G. E., & Dobaradaran, S.: Occurrence and exposure assessment of microplastics in indoor dusts of buildings with different applications in Bushehr and Shiraz cities, Iran. *Science of the Total Environment*, 829, 154651, (2022).
- 24) Nematollahi, M. J., Zarei, F., Keshavarzi, B., Zarei, M., Moore, F., Busquets, R., & Kelly, F. J. (2022). Microplastic occurrence in settled indoor dust in schools. *Science of the Total Environment*, 807, 150984.
- 25) Zhu, J., Zhang, X., Liao, K., Wu, P., & Jin, H. (2022). Microplastics in dust from different indoor environments. *Science of The Total Environment*, 833, 155256.
- 26) Abbasi, S., Turner, A., Sharifi, R., Nematollahi, M. J., Keshavarzifard, M., & Moghtaderi, T. (2022). Microplastics in the school classrooms of Shiraz, Iran. *Building and Environment*, 207, 108562.

- 27) VDI-Verein Deutscher Ingenieure. Richtlinie 4300, Blatt 8: Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Probenahme von Hausstaub. Berlin; Beuth Verlag GmbH; 2004.
- 28) Kim, H., Tanabe, S.: Field Measurement of SVOC in Indoor Air and House Dust in Residential Buildings, Journal of Environmental Engineering (Transactions of AIJ), 81(720), pp.199-207, 2016.2 (In Japanese)
- 29) Kim, H., Tanabe, S., Okada, K. : Measurement of Dehp Concentration in House Dust in Japan and Korea, J. Journal of Environmental Engineering (Transactions of AIJ), 75(654), pp.713-720, 2010.8 (In Japanese)
- 30) ISO/TR 11827:2012. Textiles- Composition testing – Identification of fibers. ISO; 2012.
- 31) Cheng, Y., Zhang, R., Tisinger, L., Cali, S., Yu, Z., Chen, H., Li, A.: Characterization of microplastics in sediment using stereomicroscopy and laser direct infrared (LDIR) spectroscopy, Gondwana Research, 108, PP.22-30, 2021
- 32) Tanaka, H., Lim, E., Kawada H., Ito, K.: Baseline Investigation of Indoor Micro-Plastic/Micro-Fiber Concentration Measurement for Standardization of Sampling and Analytical Protocol, Indoor Environment, Official journal published by society of indoor environment, Japan, 2022, Volume 25, Issue 3, PP. ??-??, In press (In Japanese)

第 5 章 室内マイクロプラスチック表面吸着成分 の分析

第5章 室内マイクロプラスチック表面吸着成分の分析

5.1 はじめに

近年、海洋環境においてゴミとして流出したプラスチック製品やその破断した一部によるマイクロプラスチック汚染問題が顕在化し、地球規模の環境問題となっている。マイクロプラスチックは、「大きさが5mm以下のもの」と定義されており、そのサイズは μm スケールからnmサイズまで存在している。サイズが非常に小さいために海洋中(水中)だけでなく、食物連鎖の結果として多様な魚介類の体内から検出されると共に大気中の存在も報告されている。最新の研究事例では健康な成人の血液中や肺組織からマイクロプラスチックが検出されている。環境汚染を引き起こしている海洋中マイクロプラスチックであるが、プラスチックは炭化水素を構成単位とする高分子であり海洋中に存在する残留性有機汚染物質(POPs)と高い親和性を示すことから、POPsを吸着しながら漂流することが議論されている。化学物質の吸着媒となることも確認されており、その表面に吸着したポリ塩化ビフェニル(PCB)など残留性有機汚染物質(POPs)が高濃度で検出されるなど、毒性学的視点で人体影響も懸念事項として捉えられている。

海洋汚染として顕在化したマイクロプラスチックの発生源(プラスチック系のゴミや廃棄物)は我々の居住環境に非常に近い所にも多様に存在している。しかしながら、居住環境中でのマイクロプラスチックの有無やその濃度の実態は現状ではほとんど把握されていなかった。

本研究では、第4章でマイクロプラスチックが室内環境中に存在することを確認しており、汚染物質の吸着媒として、化学物質を吸着した形で複合汚染物質を形成している可能性も考えられる。

本章を含む一連の研究では室内環境中で床面に沈着したマイクロプラスチックを対象として、そのサンプリング・分析法を検討した上で、室内環境中に存在するマイクロプラスチック汚染の実態把握を目的とする。今回の調査では、床面沈降分が支配的であることを前提として、ハウスダスト中のマイクロプラスチックの表面に吸着している有機化合物の調査を実施した。

5.2 有機化合物の分類

世界保健機構(WHO: World Health Organization)では、化学物質の沸点により表5-1に示すように、有機化合物の分類を行っている。これはあくまでも沸点のみによる分類であり、低沸点側から高沸点側へと、高揮発性有機化合物(VVOC)⇒揮発性有機化合物(VOC)⇒準揮発性有機化合物(SVOC)⇒粒子状物質(POM)としている。

1) 高揮発性有機化合物 (VVOC)

VVOC (Very Volatile Organic Compounds) に分類される有機化合物は、低沸点のため、揮発性が非常に高い物質である。VVOC は、主に有機溶剤や燃焼生成ガスなどである。特に VVOC に分類されているホルムアルデヒドは、人における発がん性ありとされており、国際がん研究機構 (IARC : International Agency for Research on Cancer) では、2004 年にグループ 1 へランクが格上げされた。このように、発がん性などの重大な健康被害を及ぼす可能性がある物質が含まれている。VVOC では他に代表的な物質としてアセトアルデヒドが挙げられる。

2) 揮発性有機化合物 (VOC)

VOC (揮発性有機化合物: Volatile Organic Compounds) にはアルカン類及びシクロアルカン類、芳香族炭化水素類、テルペン類、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類、アルコキシアルコール類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類など多くの有機化合物 (有機溶剤) が含まれる。日本においては厚生労働省から室内濃度指針値が示されている 13 物質中トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、テトラデカンが該当する。

3) 準揮発性有機化合物 (SVOC)

SVOC (準揮発性有機化合物: Semi-Volatile Organic Compounds) にはプラスチックに可塑性を与えるために用いられる添加剤 (可塑剤) のフタル酸エステル類やプラスチック・ゴム・繊維・紙・木材などの可燃性の素材に添加し燃えにくくもしくは炎が広がらないようにする難燃剤の有機リン酸化合物などが含まれる。厚生労働省から室内濃度指針値が示されている 13 物質中フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが該当する。

4) 粒子状物質 (POM)

POM (Particulate Organic Matter) はとしてはリン酸トリクレジル (可塑剤, 添加剤) やホキシム、ピリダフェンチオンなどの殺虫剤成分及び不完全燃焼生成物が POM 物質である。また WHO では、防蟻剤に使われていたクロルピリホスも POM 物質の 1 つにあげている。

表 5-1 室内空気の有機汚染物質の分類 (WHO 1989)

| 名称 | 略称 | 沸点範囲 | | 代表的物質 |
|-----------|------|-----------|-----------|---------------------------------|
| | | 下限温度 (°C) | 上限温度 (°C) | |
| 高揮発性有機化合物 | VVOC | <0 | 50~100 | ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド |
| 揮発性有機化合物 | VOC | 50~100 | 240~260 | トルエン, キシレン |
| 準揮発性有機化合物 | SVOC | 240~260 | 380~400 | フタル酸ジ-n-ブチル, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル |
| 粒子状有機物質 | POM | >380 | — | リン酸トリクレジル |

本研究においては特に沸点が高く蒸気圧が低いため室内表面やエアロゾルに容易に吸着される SVOC 成分を対象とした。

5.3 SVOC の定義

WHO では SVOC の定義を「沸点 240-260 °C~380-400 °C の範囲の有機物」と定めているが、他の規格では、例えば ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors) では分子量：250 以上、シリコンウェーハへの付着指数： 1×10^{-3} 以上の物質を凝縮性物質としてクリーンルーム空気での管理対象に定義している。また、自動車内装部品からの有機化合物放散測定法の規格の 1 つである VDA (VERBANO DERAUTOMOBILINDUSTRIE) 278「加熱脱離-GC/MS 法による有機化合物放散量測定」では、凝縮性物質(Fog 値)を評価する範囲として、定められた GC 条件によって n-テトラデカン (C14) の保持時間 (を含む) 以降に溶出する低揮発性物質の合計としている。n-アルカン (C14) から (C32) の沸点範囲の物質を凝縮性物質と定義し、n-ヘキサデカン (C16) 換算値として評価する方法を規定している。また日本における JIS A 1904 (マイクロチャンバー法) では、前記規格を参考にし、考慮した上で、「建材からの SVOC 放散量評価法における SVOC の定義については、GC 法での評価を前提とし、VOC で定めた n-ヘキサン~n-ヘキサデカンの範囲又は VDA 278 で定められている凝縮性物質の範囲 (n-C₁₆H₃₄~n-C₃₂H₆₆) と同様に n-アルカンの検出範囲で規定することが最も実用的だと考える。n-アルカンの範囲については議論を要するところであるが、WHO の SVOC 定義の最大範囲 (bp.240 °C~400 °C) を包括するものとしては、n-C₁₃H₂₈~n-C₂₆H₅₄ をその範囲として定めることができる。よって、本規格では SVOC の定義を「ガスクロマトグラフィーにおける評価において無極性カラムでの分離条件で n-トリデカン (n-C₁₃H₂₈, bp.234 °C) と n-ヘキサコサン (n-C₂₆H₅₄, bp.399.8 °C) の間で溶出する有機物」と定められている。

5.4 分析手法

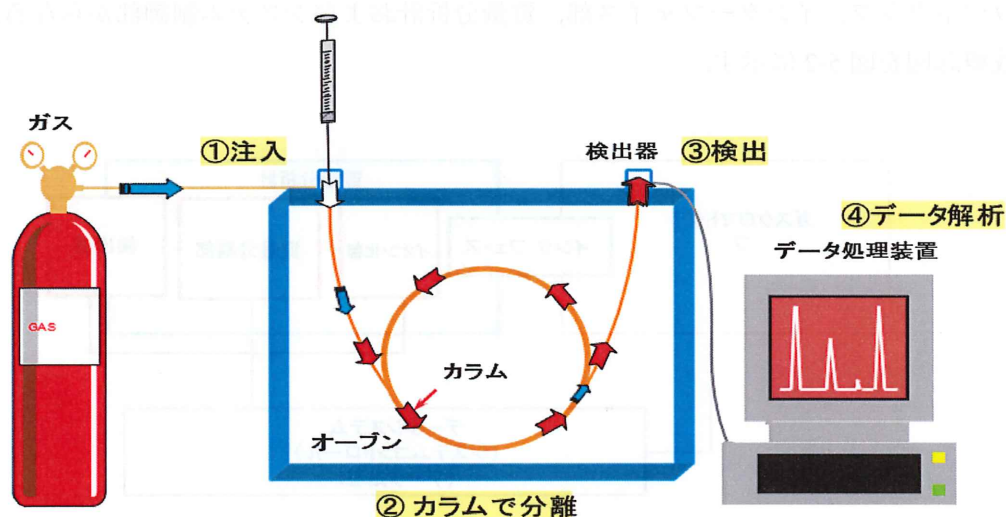
5.4.1 ガスクロマトグラフ - 質量分析計 (Gas Chromatograph - Mass Spectrometer)

ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography : GC) はカラムクロマトグラフィーの一種であり、カラムに充填もしくは塗布及び化学結合によって担持されている固定相 - 移動相 (ガス) 間の試料成分の吸着または分配平衡の違いによって、多成分の混合されている試料の分離法の一つである。固定相の種類によって、気-個 (吸着) クロマトグラフィーと気-液 (分配) クロマトグラフィーに分類される。前者はシリカゲル、活性炭、活性アルミナ、合成ゼオライトなどの吸着剤が固定相にある。後者は固定相液体を珪藻土系、その他不活性な担体粒子に均一に含浸、塗布して、またはキャピラリーカラムの内壁に塗布もしくは化学結合させて用いることが多い。前者は粒状としたものを内径 2~6mm、長さ数 m の管に充填し、後者は、不活性な多孔質担体に固定相液体を含浸させたものを管に充

填する。この時の管の材質には硬質ガラスやステンレス鋼を用いる。一方、内径 0.1~1.2mm 程度、長さが数 m~数十 m の細い管の内壁に固定相液体を担持させたものをキャピラリーカラムという。カラムの材質には、石英ガラスやステンレス鋼を用いる。石英ガラスなど破損しやすいキャピラリーカラムには外側にポリイミドのコーティングを施したものが使用される。

一般的に吸着クロマトグラフィーは、無機ガスまたは低沸点炭化水素類の分離に使用され、分配クロマトグラフィーは、有機化合物全般の分離に使用される。

ガスクロマトグラフ（装置）の基本構成例を図 5-1 に示す。構成はキャリアガスの流量制御部、試料導入部、カラム、カラムオープン、検出器、データ処理装置から成る。キャリアガスにはヘリウム、窒素ガスなどが使われ、高圧ガス容器（ボンベ）より減圧弁を介して装置に供給される。さらに、圧力および/または流量が調整され、一定流量で試料導入部、カラムへと送られる。試料は気体サンプラーまたは気体用もしくは液体用シリンジを用いて導入される。キャリアガスとともにカラムに導入された試料は個々の成分に分離され、検出器で検出される。検出器からの信号はデータ処理装置で処理される。



5

図 5-1 ガスクロマトグラフの基本構成
(アジレントテクノロジー株式会社 GC/MS 基礎セミナー資料より)

ガスクロマトグラフ分析法の検出器には熱伝導度検出器 (TCD : Thermal Conductivity Detector), 水素炎イオン化検出器 (FID : Flame Ionization Detector), 電子捕獲検出器 (ECD : Electron Capture Detector), 炎光光度検出器 (FPD : Flame Photometric Detector), 熱イオン化検出器 (FTD : Flame Thermionic Detector), 質量分析計 (MS : Mass Spectrometer) などの各

種検出器が利用できる。検出器とは、化学量を電気量に変換する役目であり、それは化学物質の濃度や重さを電流や電圧といった電気的量に変換する部分である。また分析対象物質やその予測濃度などにより検出器を選択し分離（カラム）との組み合わせにより分離分析を行う。カラム及び検出器の特性の差を利用して、複雑な組成を持つ試料の分析を可能とする構成も利用される。

質量分析計（MS）を検出器として使用したものが、ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC/MS）である。GC/MS は混合物試料の分離分析に優れたガスクロマトグラフ（GC）と、試料成分の構造解析およびごく微量分析に優れている質量分析計（MS）とを直結した装置である。気体または液体（装置本体注入口気化部にて気化される）の混合物試料をGC/MS に導入すると、GC で分離された成分は連続的にMS のイオン源に導かれてイオン化される。生じた正または負のイオンは、質量分離部（アナライザー）に入り、 m/z （イオン質量を u ：統一原子質量単位とイオン電化数で割った値）に応じて分離される。分離されたイオンは、順次、検出部（検出器）でその量に対応する電気信号に変換され、各種クロマトグラムおよび質量スペクトルとして記録される。生成するイオンの質量と、各イオンの相対強度が化合物に特有なので、そのパターンから分子量および構造を推定する。また生成するイオン量が試料量に比例するので、定量分析も可能である。装置の構成はガスクロマトグラフ、インターフェイス部、質量分析計およびシステム制御部からなる。装置構成概念図を図 5-2 に示す。

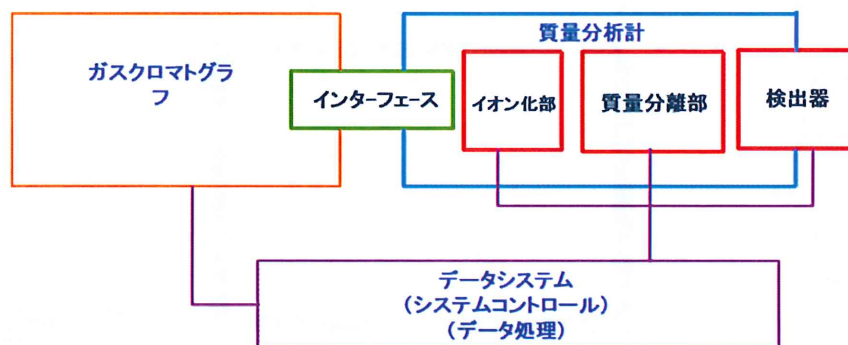


図 5-2 GC/MS の装置構成概念図

GC/MS により得られる分析結果はクロマトグラムとマススペクトルになり、クロマトグラムより装置に導入された量すなわち定量分析に用いる結果が得られる。また化学物質特有のイオンの相対強度の質量情報（マススペクトル）より構造解析を行い、物質の定性が可能となる。

実際の GC/MS から得ることができるクロマトグラムとマススペクトルの形象を図 5-3 に示す。

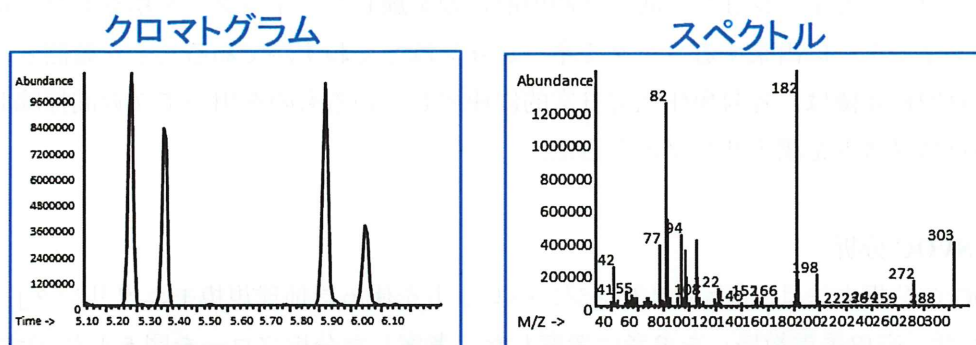


図 5-3 GC/MS (クロマトグラム マススペクトル)

現在広く用いられている有機化合物のイオン化方法としては、電子イオン化 (EI) 法、正イオン化学イオン化 (PCI) 法、負イオン化学イオン化 (NICI) 法、フィールドイオン化 (FI) 法、光イオン化 (PI) 法、レーザーイオン化 (LI) 法、大気圧化学イオン化 (APCI) 法、などがある。またアナライザー (質量分離部) はイオン化部で生じた分析種由来のイオンをその m/z に従って分離する部分で、分離方法の違いによって四重極形 (Q)、イオントラップ形 (IT)、磁場形、飛行時間形 (TOF) フーリエ変換形 (FT) などがある。本研究で使用している GC/MS は EI 法でもっとも広く普及しているイオン化法であり、フィラメントから放出された 70eV の熱電子 (e^-) を加速し分子に衝突させてイオンを作り出す方法である。また、アナライザーは四重極形 (Q) で、4 本のポール状の電極があり、対角線上の 2 本のポールには同一電圧を、他の 2 本のポールには極性の異なる同一電圧をかける。この極性を高速に切替えると、ポール内を通過するイオンはポールにかけた電圧に比例し、質量数ごとに分離される。この四重極形 MS は、小形でしかも操作が容易でメンテナンスもしやすいという利点がある。

今章及び次章の分析には、分析装置としてこの GC/MS を使用し定性分析及び定量分析を実施した。

5.4.2 ハウスダストサンプリング

第4章でも示したが今章でも以下のサンプリングによってハウスダストサンプルを採取した。

重力沈降により、直径が 50 μm を超える粒子の大部分が床面に沈降すると想定し、床面に付着した粒子状のマイクロプラスチックの量は、室内空気中の量より非常に多いという仮定に基づいて、室内環境中で床に付着したマイクロプラスチックをサンプリングして分析を実施した。

屋内マイクロプラスチック測定のサンプリングプロトコルは、ドイツの国家標準 VDI 4300 Part 8 と Kim らの研究に基づいて実施した。真空掃除機のノズルや接続部品の摩耗によるサンプルの汚染を防ぐため、サンプリング前にノズルを十分に洗浄し、サンプリン

ゴごとにコンタミネーションを防ぐための前処理を施したフィルターを用意した。結果として、フィルターに由来するコンタミネーションはごくわずかであることを確認した。使用した真空掃除機は、各対象住宅で日常的に使用しているものを用いて2週間掃除したのちのハウスダストを測定サンプルとした。

5.4.3 SVOC 分析

SVOC の分析方法は、「海岸漂着レジンペレットを使った地球規模モニタリング」（東京農工大学、高田秀重教授）を参考に考案した。考案した分析フローを図 5-4 に示す。本方法を用いて SVOC 標準溶液を添加したハウスダストを分析したところ、良好な回収率結果を得ることができたため、本方法は有用であると考え、室内環境中のハウスダストサンプル分析に取り組んだ。

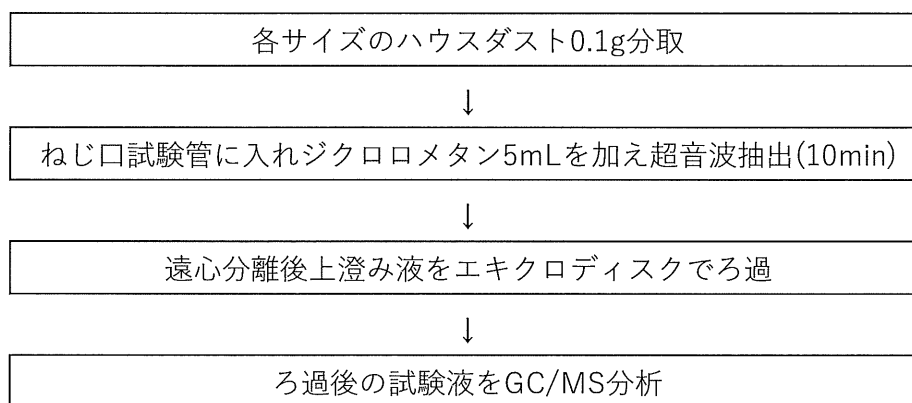


図 5-4 SVOC 分析フロー

この分析フローで重要なポイントとしてハウスダストからの抽出溶媒になる。試験当初はハウスダストに水分が含まれている可能性があるのではないかと考えアセトンの採用を考えた。理由としてアセトンの性質は、両親媒性の無色の液体で、水、アルコール類、クロロホルム、エーテル類、ほとんどの油脂をよく溶かすためである。分析が終了した吸着量が既知のハウスダストに SVOC 標準溶液を微量添加し溶媒を揮発させたものを作成した。その後 SVOC 分析フローに従い分析を実施し、添加した既知量の SVOC 成分と実際に分析した結果より得られた絶対量を比較し回収率とした。その結果、良好な回収率（80%以上）を示す物質もあるが一部の物質にて 50%以下の物質が確認された。そのためアセトンの採用を見送ることにした。一方で抽出力の強い塩素系の溶媒（ジクロロメタン等）でのハウスダストからの回収率試験を実施した。結果として、おおむね 80%を超える回収率を示したため塩素系溶媒の採用を決定し試験を実施した。しかしながら、抽出力が強いということはハウスダストに含まれるマイクロプラスチック自身から添加剤等の SVOC も抽出して

しまうという結果にもなってしまふ。よって、表面吸着 SVOC とプラスチックより抽出された SVOC の判別をすることは非常に難しい結果となった。(塩素系の溶媒であればポリエチレン、ポリプロピレンといった耐溶剤性のある樹脂においても、膨潤させることによって化学的結合のしていない添加剤等を樹脂構造内部より抽出することが可能となる。しかしながら、この抽出力の強さが判別を困難にしている要因となっている。)

次にハウスダストサンプルの SVOC 分析対象は、一部の既往研究で用いられており入手が安易で尚且つ GC/MS にて一斉分析可能な物質とした。測定項目を表 5-2 に示す。

表 5-2 ハウスダスト分析 SVOC 物質

| 略号 | 正式名称 | 沸点 | Cas No. |
|---------|-----------------------------------|-------|------------|
| 2E1H | 2エチル-1-ヘキサノール | 184.7 | 104-76-7 |
| 2EHA | アクリル酸-2-エチルヘキシル | 213.5 | 103-11-7 |
| TEXANOL | 2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールモノイソブチラート | 255 | 25265-77-4 |
| BHT | ジブチルヒドロキシルエン | 265 | 128-37-0 |
| DEP | フタル酸ジエチル | 295 | 84-66-2 |
| TXIB | 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート | 281.5 | 6846-50-0 |
| TBP | リン酸トリブチル | 289 | 126-73-8 |
| TCEP | トリス(2-カルボキシエチル)ホスフィン | 300 | 115-96-8 |
| DBA | アジピン酸ジブチル | 305 | 105-99-7 |
| DiBP | フタル酸ジイソブチル | 320 | 84-69-5 |
| DnBP | フタル酸ジブチル | 340 | 84-74-2 |
| DOA | アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル) | 335 | 103-23-1 |
| TPP | りん酸トリフェニル | 370 | 115-86-6 |
| DEHP | フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) | 385 | 117-81-7 |
| DNOP | フタル酸ジ-n-オクチル | 390 | 117-84-0 |
| DEHT | テレフタル酸ジオクチル | 416 | 6422-86-2 |
| DINP | フタル酸ジイソノニル | 403 | 28553-12-0 |
| DIDP | フタル酸ジイソデシル | 420 | 26761-40-0 |

今分析に使用した GC/MS と分析条件を以下図 5-5, 表 5-3, 5-4 に示す.

| | |
|--------|--|
| 分析装置 | ガスクロマトグラフ質量分析計 GC 部 (Agilent Technologies 製 8890) |
| 分離カラム | DB-1 (60 m×0.25 mm, 膜厚 : 1 μm) |
| カラム温度 | 35°C (2min) - 15°C/min - 65°C(0min) - 5°C/min - 95°C(0min) - 2.5°C/min - 105°C(0min) - 10°C/min - 300°C(10min) |
| キャリアガス | ヘリウム |
| 注入口 | 200°C |
| 流量 | 1mL/min |

表 5-3 ガスクロマト部分分析条件

| | |
|--------|---|
| 分析装置 | ガスクロマトグラフ質量分析計 MS 部 (Agilent Technologies 製 5977B) |
| イオン化法 | EI |
| 測定質量数 | m/z 35~400 |
| イオン源温度 | 230°C |

表 5-4 質量分析計部条件



図 5-5 GC/MS (Agilent 8890/5977B)

5.4.4 既往の研究

ハウスダスト中のSVOCの存在の報告もされている。C.G.Bornehagらはスウェーデンの約400名の子供（3から8歳）を対象に、ハウスダスト中のフタル酸エステルとアレルギー症との関係を調査している。子供の寝室のハウスダストを電気掃除機を用いてメンブレンフィルターに採取した後、ジクロロメタンで抽出を行い、GC/MSにて分析を行った。その結果、アレルギー症状を持つ子供の部屋のハウスダスト中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP）およびフタル酸ブチルベンジル（BBP）濃度が高い傾向であることを示した。また、塩化ビニル樹脂系床材を使用している寝室の方が使用していない寝室よりもハウスダスト中のBBPおよびDEHP濃度が高いことを示した。

河原らは農業地域での乳幼児在住の家庭および保育施設の床上ハウスダストを電気掃除機により採取し、ハウスダスト中の有機リン系殺虫剤汚染の調査を行っている。採取したハウスダスト試料を振とう機にて粒径 $<150\mu\text{m}$ の分画1gを取り出し、アセトンを用いて超音波抽出を行い、上澄み液を濾過した後、濾液を蒸留水で希釈し、固相抽出を行い目的物質を溶出し試験溶液とした。分析はGC-FPDにて行った。その結果、トリクロロホンを高頻度で検出した（N.D.- $0.315\mu\text{g/g}$ ）。また、フェニトロチオンもN.D.- $0.119\mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。

また、長谷川らは3ヶ所の住宅におけるハウスダスト中のSVOC測定を行った。電気掃除機により採取したハウスダストへキサン、ジクロロメタン、メタノールの3種類の溶媒を用いて多段で抽出した。抽出した溶媒はそれぞれに回収し、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後、遠心分離にて浮遊物を除去し、濃縮した。へキサン層に無極性化合物、ジクロロメタンに中極性化合物、メタノール層に高極性化合物を分別抽出し、GC/MSにて分析を行った。その結果、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸類、カルボン酸類、炭化水素類、アルコール類、プラスチック添加剤等多くの物質が検出された。

近年の野村らの研究では「ハウスダストへのDEHP吸着特性及び吸着予測モデルの構築」も報告されている。ハウスダストを模した試験体によりSVOC吸着実験を行い、DEHP吸着は室内条件下では時間に比例して進行し、粉体の種類ではなく比表面積に依存することを確認している。その実験結果と吸着理論より微粒子ほど吸着媒単位の吸着量は多いが、床面積あたりで評価すると粗大粒子ほど吸着量上昇に寄与していること、また堆積時の吸着量は時間の影響が大きいことを示した。

5.5 結果

第4章で示した関東地方10軒のハウスダストサンプルについて分析した結果を表5-5に示す。

表 5-5 SVOC 分析結果

| | Sample ID | | | | | | | | | |
|---------|-----------|-----|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| | KT1 | KT2 | KT3 | KT4 | KT5 | KT6 | KT7 | KT8 | KT9 | KT10 |
| 2E1H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2EHA | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TEXANOL | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BHT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DEP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TXIB | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TBP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TCEP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DBA | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DiBP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DnBP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DOA | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TPP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DEHP | 500 | 680 | 1100 | 1700 | 2000 | 1600 | 9000 | 2500 | 700 | 1100 |
| DNOP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DEHT | - | - | 580 | 2200 | 880 | 980 | 270 | 570 | 370 | 660 |
| DINP | - | - | - | - | 720 | 670 | - | - | - | - |
| DIDP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

[ug/ g]

分析は、表 5-2 に示した 18 成分について行ったものの、検量下限以上だった 3 成分(DEHP, DEHT, DINP)について考察する。DEHP はすべての住宅で 500~9000µg/g が検出された。現在日本では軟質塩ビ製品の可塑剤として主にフタル酸系の可塑剤、特にフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) =DEHP が広く使用されている状況を反映していると推察される。DEHT は 8 軒で 270~2200µg/g, DINP は 2 軒で約 700µg/g が検出された。

また吸着成分分析において追加にて定量成分以外の SVOC が検出されていないかを微量成分についても確認・解析を実施した。その結果、微量ではあるが全サンプルよりオレイン酸アミド (CasNo.301-02-0, 沸点,200°C) が検出された。オレイン酸アミドは合成樹脂添加剤として使用されることがあるためハウスダストより検出されることは考えられる。

5.6 ハウスダストサンプルの比表面積測定

実際に分析に供したハウスダストサンプルの比表面積を確認するためにガス吸着法により測定を実施した。ガス吸着による比表面積の測定とは、粒子の表面に吸着占有面積既知のガス分子を吸着させ、その吸着量からサンプルの比表面積を求める方法である。ガス吸着測定原理は、測定サンプル冷却後、窒素ガスのようにサンプルと反応しにくいガスを吹き込み表面にガス分子を吸着させる。表面全体がガス分子で覆われた後は、ガス分子の上にガス分子が重なって多層吸着を起こす。この現象は、圧力の変化に対する吸着量の変化として測定する。このままでは単分子層吸着量を正確に読み取ることはできない。そのた

め一層目の吸着から、多層吸着に移行する過程の情報に対して、「BET の式」を適用し単分子層吸着量を計算する。「BET の式」とは、多分子層吸着に対する吸着等温式の一つである。1938年、S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller によって提案されたもので、頭文字により命名された。吸着状態のモデルとして、ラングミュア型(ラングミュア吸着等温式)の単分子吸着層の上に、さらにファンデルワールス力によって第二層、第三層などに分子が液体に近い状態で吸着すると考える。おのおのの吸着層について、吸着および脱離の定常状態が成り立つとし、平衡吸着量 V を求めると、

$$V = V_m C X / (1 - X) \cdot (1 - X + C X) \quad (5-1)$$

(5-1) 式が得られる。ここで、 V_m は単分子層飽和吸着量、 C は吸着熱に関する定数、 $X = P/P_0$ は吸着温度での飽和蒸気圧 P_0 に対する吸着分子蒸気圧 P の比である。この式は、 X が 0.05~0.35 の範囲で実測値と式はよく一致する。実際には、(5-1) 式を変形して、

$$X/V (1 - X) = (1/V_m C) + (C - 1/V_m C) \cdot X \quad (5-2)$$

(5-2) 式とし、 $X/V (1 - X)$ と X との直線関係から V_m および C を定める。吸着分子の断面積の値を用いて、 V_m から固体の表面積を求める。このようにして求めた吸着等温線と比表面積は図 5-6 のグラフとなる。

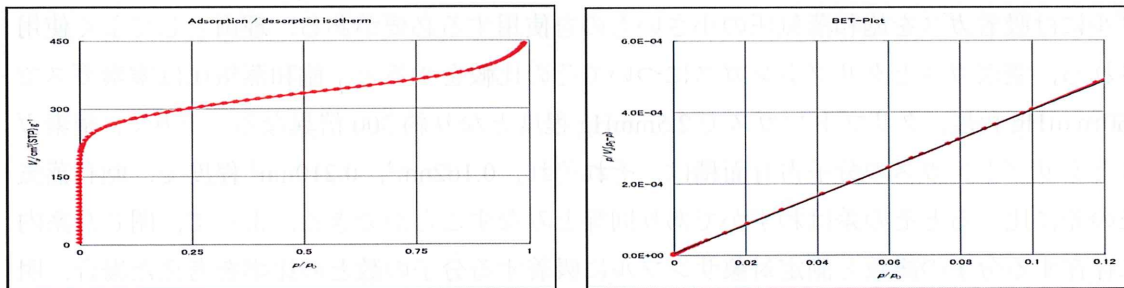


図 5-6 吸着等温線 (右) と比表面積 (左)

実際にこのガス吸着法において測定可能な細孔は図 5-7 に示すように非常に微細な部分であり、本研究のサンプルであるハウスダストの比表面積を測定する有効な手法である。

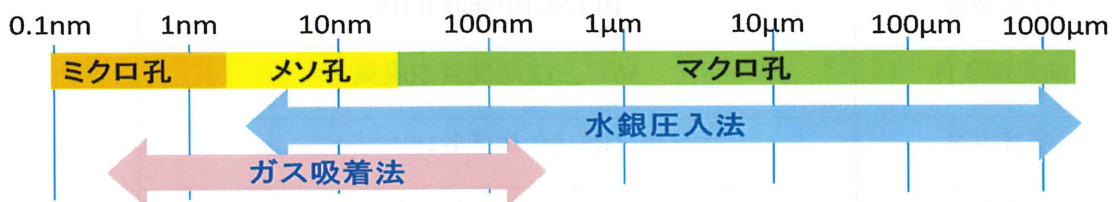


図 5-7 細孔評価法と評価孔の関係

測定に使用した「マイクロトラック・ベル社の BELSORP MAX」装置及び測定用セルを図 5-8, 図 5-9 に示す。



図 5-8 比表面積測定装置

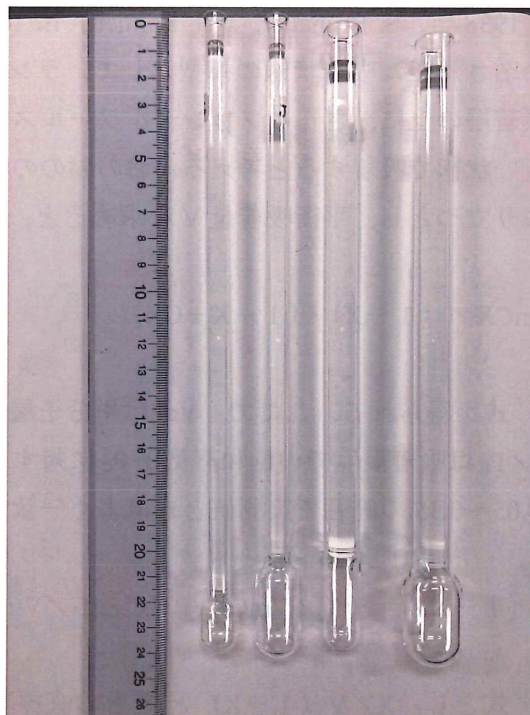


図 5-9 測定用セル

測定に際しては、ハウスダストサンプルのように低密度で低比表面積と考えられるサンプルには吸着ガスを飽和蒸気圧の小さいものを使用する必要がある。理由としてよく使用される、窒素ガスとクリプトンガスについてその比較をすると、飽和蒸気圧は窒素ガスで 760mmHg 程度、クリプトンガスで 2.5mmHg 程度となり約 300 倍異なる。一方で、窒素ガスとクリプトンガスの分子占有面積は、それぞれ、 0.162nm^2 、 0.210nm^2 程度で、飽和蒸気圧の差に比べるとその差はわずかであり同等とみなすことができる。よって、閉じた系内に存在する分子の総数と測定対象サンプルに吸着する分子の数との比率を考えた場合、明らかにクリプトンガスによる測定が感度が高い。そのため、クリプトンガスを使用した測定の採用した。測定条件を表 5-6 に、結果を表 5-7 に示す。

表 5-6 測定条件

| | |
|-------|-------------------|
| 仕様装置 | BELSORP-max II HV |
| 前処理条件 | 50°C、12 時間真空脱気 |
| 吸着ガス | Kr (クリプトン) |
| 吸着温度 | 77K(液体窒素温度) |

解析方法（比表面積）には BET 法を用いている。

表 5-7 ハウスダストサンプルの比表面積測定結果（単位 $\mu\text{g/g}$ ）

| サンプル名 | NO.21 -1 | NO.21 -2 | NO.21 -3 | NO.21 -4 | NO.21 -5 | NO.21 -6 | NO.21 -7 | NO.21 -8 | NO.21 -9 | NO.21- 10 |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| ハウスダスト比表面積 | 0.444 | 0.574 | 0.610 | 0.638 | 0.510 | 0.425 | 0.576 | 0.747 | 0.570 | 0.662 |

実験により得られた比表面積と単位重量当たりの SVOC 吸着量を図 5-10 に示す。

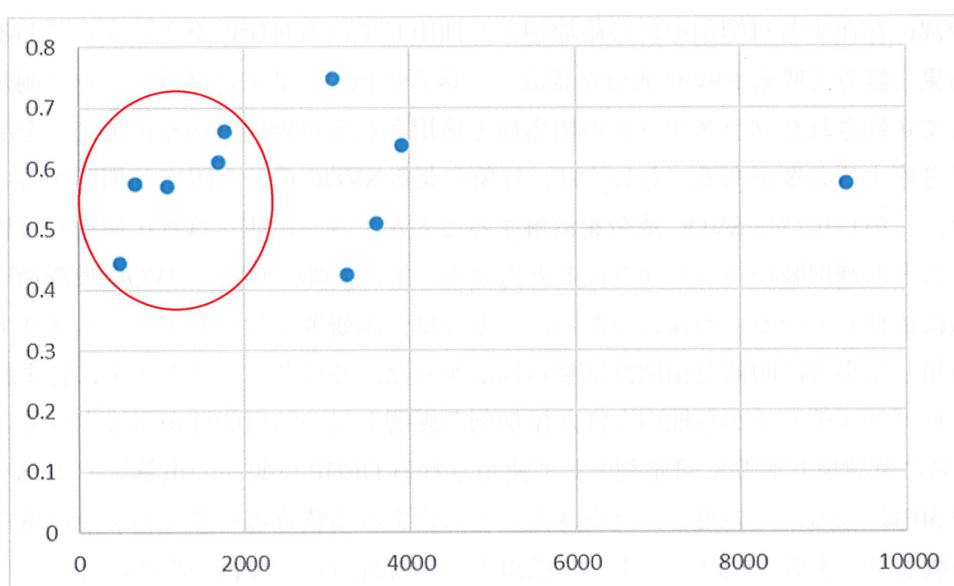


図 5-10 比表面積と吸着量の関係

[X 軸 SVOC 吸着量 ($\mu\text{g/g}$), Y 軸サンプル比表面積 (m^2/g)]

今実験では実際の住居より採取したハウスダストサンプルで測定を実施したが、結果として全体のサンプルでは比表面積と吸着量には明確な相関関係が確認できなかったが、低吸着量である $2000 \mu\text{g/g}$ までの領域では相関性があるように見える。

また、今測定の前処理温度は 50°C で 12 時間真空脱気を実施したが吸着している SVOC 成分を脱離するまでの温度ではないため、クリプトンガス分子の吸着に誤差が生じている可能性がある。マイクロチャンバー試験などで SVOC 吸着成分の加熱脱離温度 (200°C 以上) まで上げることは樹脂成分を含むハウスダストでは困難である。今後ハウスダスト表面吸着成分の除去を考えた前処理の方法を検討が必要である。

5.7 考察

マイクロプラスチックの表面吸着成分として全住宅で DEHP が 500～9000 $\mu\text{g/g}$ が検出された。日本における塩ビ樹脂の可塑剤としての使用実態はフタル酸エステル系の比率が約 80%を占めている。更にそのうちの 50%が DEHP であり減少しているとはいえ流通・使用量は非常に多い。また以前の塩ビ樹脂の可塑剤は圧倒的に DEHP が多用されており全住戸において検出されたことは必然であると考えられる。近年では、フタル酸エステル系の可塑剤として比率の増えている DINP やテレフタル酸系の可塑剤として使用される DEHT が検出された住宅があった。この結果は、現在の日本における塩ビ製品の使用可塑剤の実態を相関がとれており分析手法として問題はないのではないかと考える。

一方で今回の分析結果では、樹脂表面の吸着 SVOC 成分と樹脂より直接抽出された SVOC 成分の判別は困難である。理由としては抽出力の強い塩素系溶媒を使用しているため樹脂内部に存在する可塑剤を含む添加剤をし抽出している可能性があるからである。この分析結果を鑑みて吸着 SVOC 成分を議論する場合には、マイクロプラスチック測定プロトコルにて定性されたプラスチックの樹脂種と使用される可能性のある添加剤とを照らし合わせて考察する必要がある。もしくは、対象となる SVOC 成分を限定し樹脂からの抽出力が弱い、しかしながら SVOC 成分を溶解することができる溶媒を選択・使用し分析を進めていくことも選択肢の一つとなりえると考えられる。また、既往研究で SVOC 吸着量は粉体の表面積に依存しているとの報告がある。一方では、本研究における実ハウスダストサンプルを使用した場合に明確な相関性は見られなかった。やはりハウスダストに含まれているマイクロプラスチックから抽出された添加剤が影響している可能性が示唆されていると考える。特に軟質塩ビ製品に可塑剤として使用される DEHP は製品の重量比で 10%から多いもので 50%になる。その場合、ハウスダストに含まれる軟質塩ビ量がわずかな量だとしても表面吸着量に影響を及ぼす。よって抽出方法や解析方法は今後の課題になる。

今回の SVOC 分析フローを追加した測定プロトコル案を図 5-11 に示す。

また今後は、対象住宅を拡大し、室内環境中マイクロプラスチック濃度と吸着 SVOC 成分分析の大規模実態調査を進める必要がある。

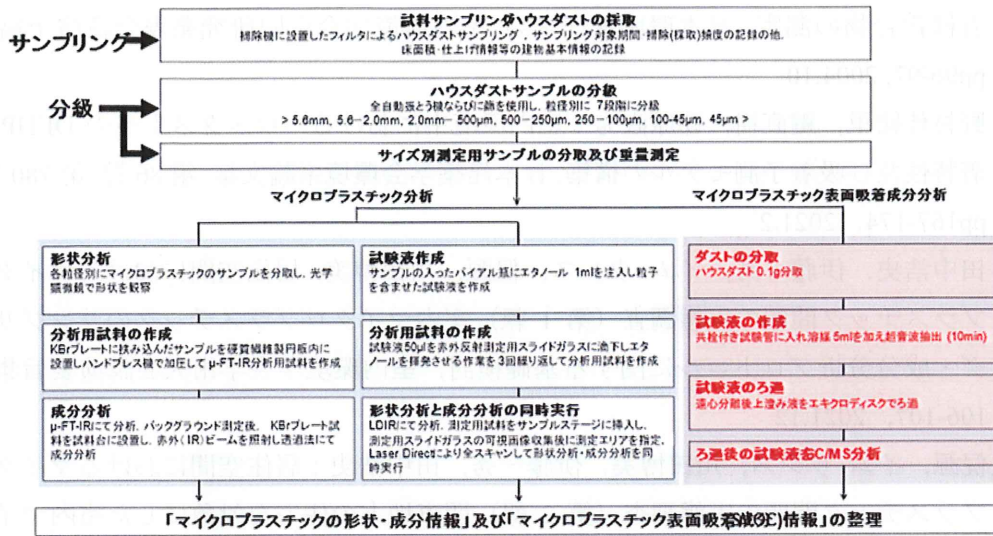


図 5-11 マイクロプラスチック測定プロトコル案

【参考文献】

- 1) WHO, Indoor Air Quality:Organic pollutants. Euro Reports and Studies No.111. Copenhagen, World Health Organization Office for Europe, 1989
- 2) ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) , <http://public.itrs.net/>
- 3) VDA278, Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles , 2011
- 4) 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, 日本規格協会, 2015
- 5) JIS K 0114 : ガスクロマトグラフ分析通則, 日本規格協会, 2012
- 6) JIS K 0123 : ガスクロマトグラフ質量分析通則, 日本規格協会, 2018
- 7) Lauren C. J., Jeanette M. R., Robert T. B., Michael C., Vasileios T., Laura R. S.: Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy, Science of The Total Environment, Vol. 831, 2022
- 8) Carl-Gustaf Bornehag , Charles J. Weschler, Torben Sigsgaard, Björn Lundgren, Mikael Hasselgren and Linda Hägerhed-Engman : The Association between Asthma and Allergic Symptoms in Children and Phthalates in House Dust: A Nested Case-Control Study, Environmental Health Perspectives, Vol. 112 , Number14, pp1393 -1397, 2004.10
- 9) 河原純子, 山口貴史, 熊谷一清, 柳沢幸雄 : 農業地域における居住空間ハウスダストの有機リン系殺虫剤汚染, 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, pp86-87, 2004.10

- 10) 長谷川あゆみ, 村上雅志, 藤本英治, 竹田菊男: ハウスダストに付着する難揮発性有機化合物の測定, 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, pp96-97, 2004.10
- 11) 野村佳緒里, 鍵直樹, 篠原直秀: 室内環境中におけるハウスダストへの DEHP 吸着特性及び吸着予測モデルの構築, 日本建築学会環境系論文集 第 86 巻 第 780 号, pp167-174, 2021.2
- 12) 田中浩史, 伊藤一秀, イム ウンス, 倪源, 川田博美: 居住空間におけるマイクロプラスチック問題の実態調査 (第 1 報) 室内マイクロプラスチックのサンプリング・成分分析プロトコルに関する基礎検討, 室内環境学会学術大会講演要旨集, 106-107, 2021.12
- 13) 倪源, イム ウンス, 川田博美, 伊藤一秀, 田中浩史: 居住空間におけるマイクロプラスチック問題の実態調査 (第 2 報) 関東地方の住宅を対象にした室内マイクロプラスチックの予備調査, 2021 年度室内環境学会学術大会講演論文集, pp.108-109, 2021.12
- 14) 倪源, イム ウンス, 柏一凡, 伊藤一秀, 田中浩史, 黒須俊治: 居住空間におけるマイクロプラスチック問題の実態調査 (第 3 報) μ -FT-IR 分析によるハウスダスト中のマイクロプラスチックの成分同定, 2022 年空気調和衛生工学会大会講演論文集

第 6 章 SVOC の放散特性と吸着

第6章 SVOCの放散特性と吸着

6.1 はじめに

本章ではSVOC成分がハウスダストに吸着する結果であった前章をふまえて、放散特性と吸着について議論を行う。SVOC成分の中でも特にフタル酸ジ2エチルヘキシル(DEHP)はポリ塩化ビニル(PVC)を軟化させる可塑剤として広く使用されている。そのため、軟質塩ビ製品であるビニル製の床材、壁紙、自動車の内装、玩具など多くの消費者向け製品にDEHPは含有されている。DEHPはPVCと化学的に結合しておらず、また蒸気圧が低いためPVC製品からゆっくりと放出され、しばしば室内環境中より検出されている。DEHPの人体影響については生殖毒性や喘息、アレルギーなどの健康への悪影響が懸念されている。

室内環境におけるDEHPの挙動を図6-1に示す。DEHPは蒸気圧が低いため室内環境に放散されると壁や床などの室内表面やエアロゾルに容易に吸着される。しかし、既知の放散源から室内環境へ移行するDEHPの量や、室内表面やエアロゾルに吸着する量についてはあまり知られていない。例えばフタル酸エステルの暴露レベルは寝室にPVC製の床材を使用している幼児では、使用していない幼児よりも有意に高いことが判明している。室内環境におけるDEHPの暴露量を減らすためには、発生源からのDEHPの放散に関するより深い知識が重要である。揮発性有機化合物(VOC)の放散速度を測定するために、しばしばチャンバー法が使用されるが、DEHPの放散速度はVOCの放散速度に比べその特性上測定が困難である。DEHPは蒸気圧が低く吸着性が強いいため、PVC材料からのDEHP放散特性を把握するためにいくつかの方法が提案され使用されている。その放散特性を求める方法として、CLIMPAQ (Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality)、サンドイッチ型チャンバー、改良型サンドイッチ型チャンバー、FLEC (Field and Laboratory Emission Cell)、パッシブフラックスサンプラー(PFS)、マイクロチャンバー法、ガラスチューブ昇温脱離法、Cm-history法、初期型Cm-history法、SPME法などがある。PFSを用いて複数の拡散距離で実験を行うことによって放散特性に関する重要な情報を得ることができるが、これまでの研究ではデータ取得をされていない。本研究では、室内環境におけるDEHP建材表面でのパラメーターを評価することを目的とした。そのため、床材や壁紙などの建材からフタル酸エステル類の放散速度を複数の拡散距離でPFS法を用いて測定した。また、PFS法の測定結果をもとに建材のDEHP表面濃度を推定した。あわせてマイクロチャンバー法を用いて建材からの放散速度測定を測定し、PFS法とマイクロチャンバー法の測定結果から、マイクロチャンバーにおける境界層の厚さと物質移動計数を推定した。また、これらの建材に含まれるDEHPの量を測定し分配計数を算出した。

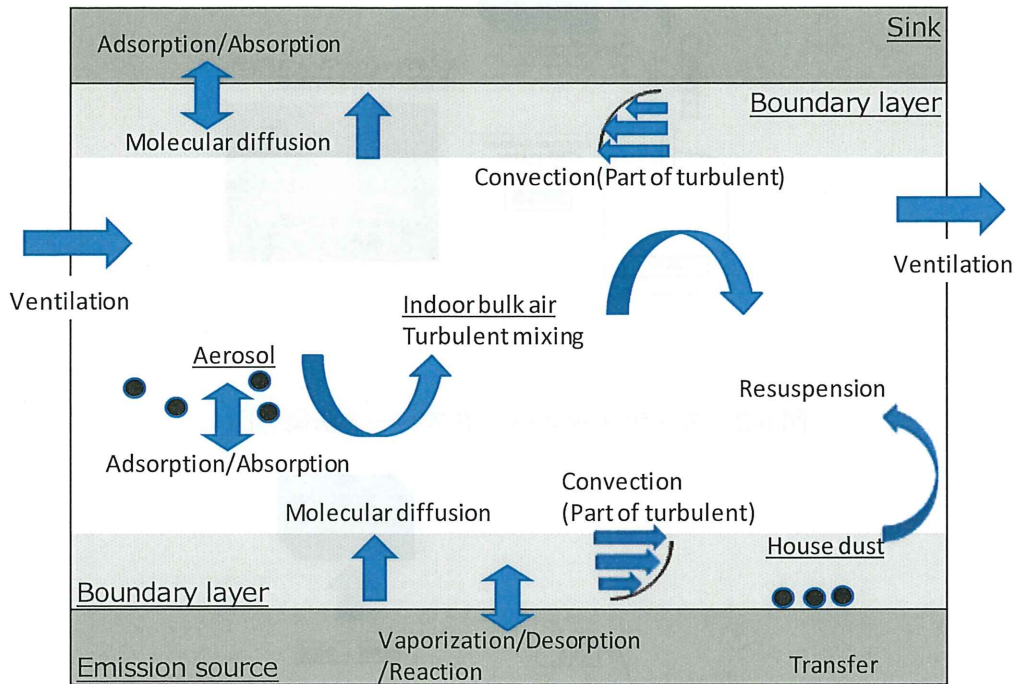


図 6-1 室内環境における DEHP の挙動

6.2 化学物質放散量測定法

6.2.1 スタティックヘッドスペース法とダイナミックヘッドスペース法

材料から放散する化学物質を測定する手法として試料を入れた容器の気相部を分析装置に導入するヘッドスペース (HS) 法が良く用いられている。HS 法はスタティックヘッドスペース法 (静的 HS 法) とダイナミックヘッドスペース法 (動的 HS 法) に分類される。

スタティックヘッドスペース法とは試料を密閉容器に入れ、気液 (気固) 分配平衡状態にさせた後、気相の一部のみを GC に導入し、分析する方法である。この方法は操作が簡便で、GC と接続して自動化が容易に行なえる利点を持つ。6.3 節にて説明するパッシブフラックスサンプラーがその手法にあたる。それに対し、ダイナミックヘッドスペース法とは容器に入れた試料 (液体、固体) にパージガスを通気し、強制的に揮発性成分を追い出し捕集剤に捕集し、その後、加熱や溶媒で脱着し GC に導入し、分析する方法である。この方法は捕集剤等に濃縮でき高感度分析に対応しているため、微量成分の分析に適している。この後説明するチャンバー法もダイナミックヘッドスペース法に含まれる。

図 6-2 および図 6-3 にスタティックヘッドスペース法とダイナミックヘッドスペース法の概念図を示す。

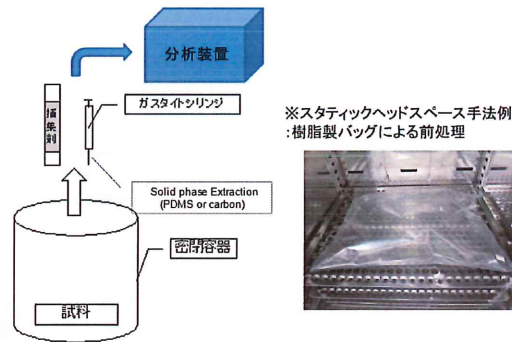


図 6-2 スタティックヘッドスペース法概念図

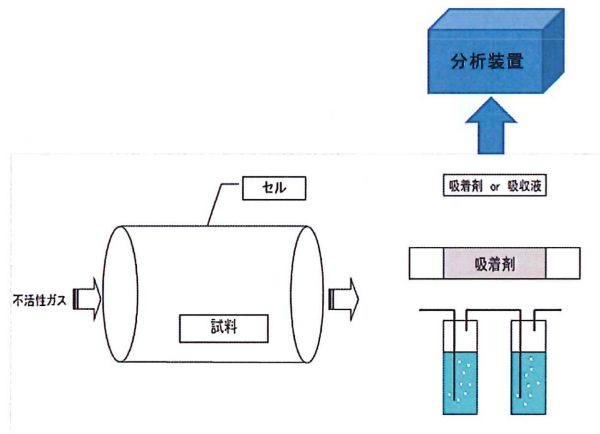


図 6-3 ダイナミックヘッドスペース法概念図

6.2.2 チャンバー法

チャンバー法は、ダイナミックヘッドスペース法の一つであり、チャンバー内に試験体を設置し、通常の室内と同様に換気を行ないながら化学物質の放散量を測定する方法である。チャンバー形状により、小形セル法、小形チャンバー法、大形チャンバー法の3種類の方法に分けることができる。次より代表的なチャンバー法を紹介する。

6.2.2.1 小形チャンバー ADPAC (Advanced Pollution and Air quality Chamber)

完全混合型小形チャンバーで基本性能は、欧州共同研究 (ECA) レポート (ECA Report No.8:1991) や米国 ASTM 規格 ASTM D-5116:1997 および JIS A 1901 に準拠したチャンバーである。チャンバー本体はステンレス製で、接合部は溶接構造のためリークがほとんどない。チャンバー蓋のシール材はテフロンを使用している。取り付け部品は全て取り外し可

能で洗浄が容易に行える構造になっている。チャンバーへの新鮮空気の供給はヘッダー管によるシャワー供給であり、CFD解析により、チャンバー全体に均等に新鮮空気が循環するよう設計されている。チャンバー容積は、一般的に20Lが使用されている。図6-4に概念図と外観を示す。

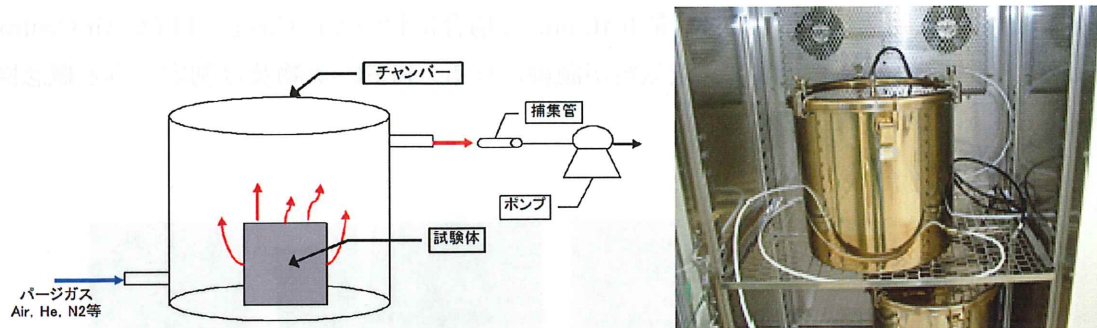


図 6-4 小形チャンバー法概念図と 20L チャンバー

6.2.2.2 CLIMPAQ (Chamber for Laboratory Investigation of Materials, Pollution and Air Quality)

CLIMPAQはデンマークで開発された小形チャンバーである。ガラス製で1005(x)×250(y)×220(z) mmで、チャンバー容積は50.9Lである。6mm厚のガラスを低放散のエポキシ系接着剤で組み立てたもので、一部にステンレス鋼とアルミニウムが使用されている。よって、ガラスとステンレス鋼、アルミニウムで表面が構成されている。内部に小型のファンが設置されており、チャンバー内を攪拌混合する。測定対象は建材間に風が流れるよう、一定間隔で設置される。また知覚性空気質の測定も可能とするため、官能試験ユニットも設置されている。図6-5にCLIMPAQの構成図を示す。

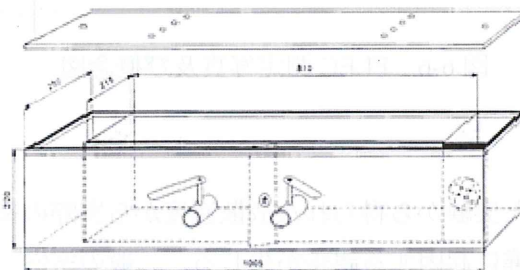


図 6-5 CLIMPAQ の構成図

6.2.2.3 FLEC (Field and Laboratory Emission Cell)

FLECはデンマークのDr. P. Wolkoffによって開発された現場実測および研究室実験の両者に使用可能なセル型チャンバーである。研磨されたステンレス鋼製の小形セルであり、図6-5に示す様に、セル型チャンバー部分を建材面に設置し、各部位からの放散速度を測定することができる。写真を見るとわかるが上下の2つの穴から清浄空気を供給し、セル

内側の円周上のスリットから建材表面と内表面に沿って気流が生じる。その排気は円中央にある排気口からなされ捕集管等に放散化学物質を捕集する構造である。このように現場において各部材から放散速度を求めることができるため、化学物質の放散源を特定するのに有効な手法である。セルは直径 0.15m の円形で、容積は $3.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 、試料負荷率 $506 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、通常換気回数は 686 回/h (流量 $0.4\text{L}/\text{min}$ の場合において) である。FLEC Air Control により、供給空気の温度、湿度、空気質が制御される。FLEC 実物及び測定写真と概念図を図 6-6 に示す。

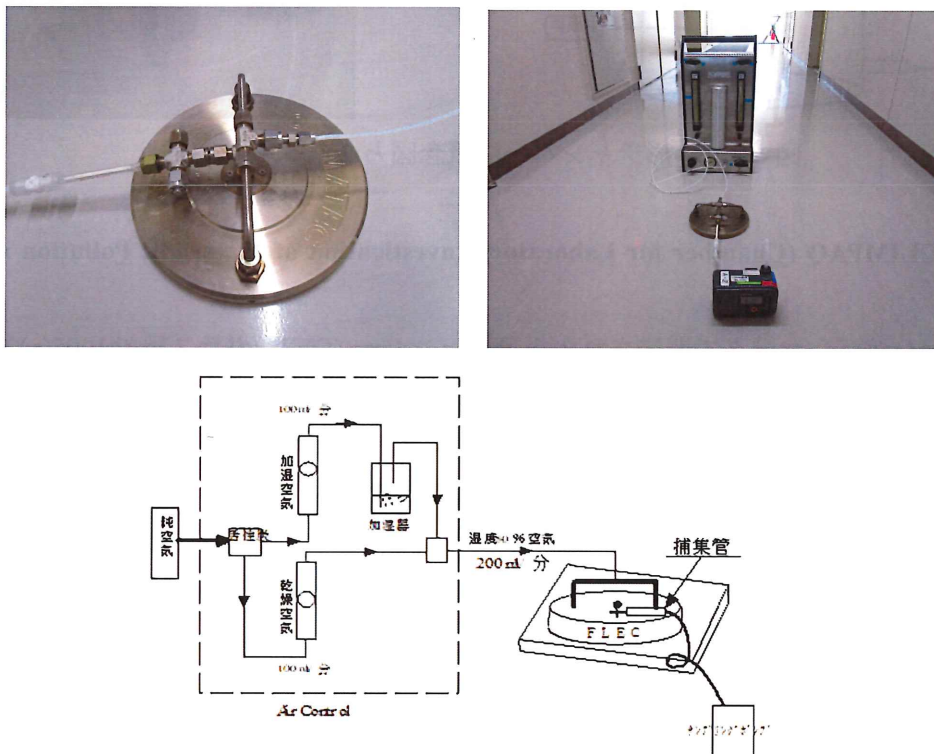


図 6-6 FLEC 測定写真及び概念図

6.2.2.4 大形チャンバー

小形チャンバーを用いた実験から得られた放散速度から実際の室内 VOC 濃度を予測する際には、スケールの相違に起因する誤差が生じる。一般の室内では換気量と化学物質の放散速度のみで室内濃度が決定されるわけではなく、化学変化、吸脱着、気流、その他の影響が室内濃度形成に関して無視できない。そのため、小形チャンバーなどによる測定だけでなく、実大スケール、すなわち大形チャンバーによる測定が不可欠となる。JIS A 1911「建築材料などからのホルムアルデヒド放散測定方法 -大形チャンバー法-」には、容積は 1 m^3 を超え 80 m^3 までとする。大形チャンバーは、「内部の空気ができる限り混合するように設計されているものとする」と記載されている。

また大形チャンバーは、その大きさから家電製品、電子機器等を通電・稼働させながら

放散試験を実施することができるため、JIS X6936「事務機器—オゾン、揮発性有機化合物及び粉じんの放散量測定方法」、JIS C9913「電子機器からの揮発性有機化合物（VOC）及びカルボニル化合物放散測定方法—チャンバー法」及びStandard ECMA-328「電子機器からの化学物質放散速度の測定」にも使用される。実住宅の室内は持ち込み家具・家電等放散源は多いため測定の幅は広がっている。

図6-7に5.5m³チャンバー例と試験概念図を示す。



図6-7-1 大形チャンバー（5.5m³チャンバー）例

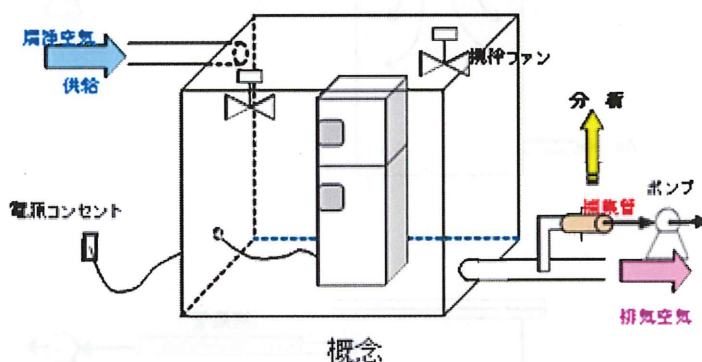


図6-7-2 大形チャンバー試験概念図

6.2.2.5 マイクロチャンバー

本研究のSVOCの放散特性を議論する上で非常に重要な放散試験であるため詳細な説明を行う。

小形チャンバーや大形チャンバーを用いた放散試験では沸点が高く蒸気圧の低いSVOC成分の測定は、チャンバー内壁への吸着を無視することができない。そのため放散速度を計算したとしても放散—吸着した量を評価しておらず過小評価になっている。よって空気中への放散量と合わせてチャンバー内壁への吸着量を合算し放散速度を計算する必要がある。そのことをふまえて、チャンバー内壁より吸着している成分を回収し定量することができるチャンバーの開発が行われた。それがガラスを基材とし内壁に非吸着処理（シラン処理）を施した内容積630mLのチャンバー、すなわちマイクロチャンバーであり、SVOC成分の測定には不可欠である。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」には、吸着成分の回収率や SVOC 成分の定義が定められている。図 6-8 に実際のマイクロチャンバーと図 6-9 に概念図を示す。

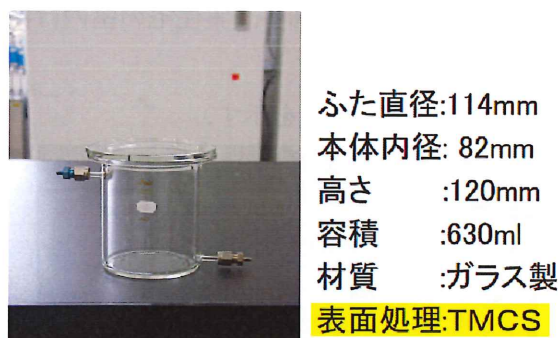


図 6-8 マイクロチャンバー

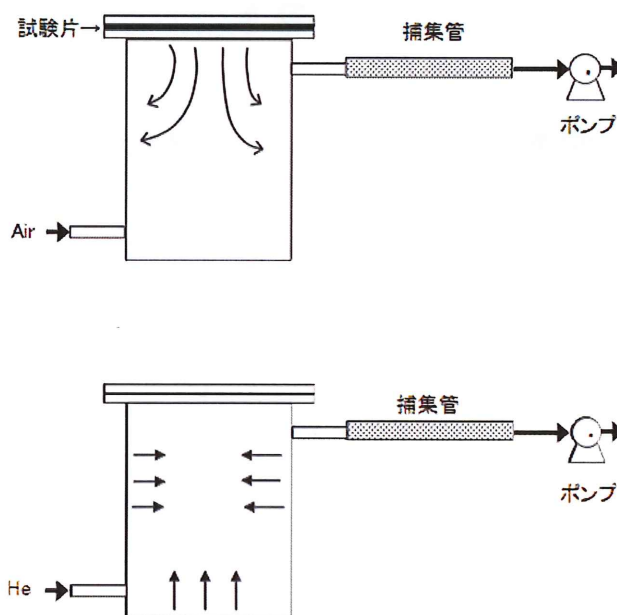


図 6-9 マイクロチャンバー試験概念図（上段：放散試験，下段：加熱脱離試験）

マイクロチャンバー試験には、概念図のように 28℃で試料から SVOC 成分を放散させる放散試験工程と、放散試験後試料をチャンバーより取り除き 200℃以上の高温・不活性ガス流通下でのチャンバー内壁に吸着している成分の加熱脱離工程がある。他のチャンバー試験と異なり、この加熱脱離工程において吸着成分の回収が試験の要点になっているため説明を追加する。まずはマイクロチャンバーへ既知量の SVOC 混合試料をマイクロシリジ等で添加し加熱脱離工程を実施し分析を行う。チャンバー添加量と同量を直接捕集管に添加して分析し、得られた各成分の値を 100 %とし、チャンバー内に添加して得られた値との比を求め回収率とする。マイクロチャンバー試験においては回収率 80%以上が求めら

れる。マイクロチャンバーの回収率試験結果例を図6-10に示す。

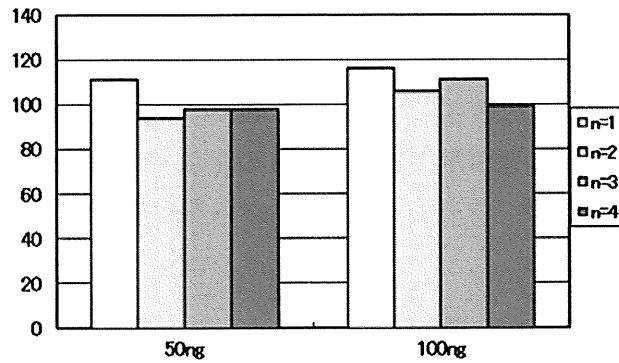


図6-10 マイクロチャンバー回収率結果例 (X軸：添加量 Y軸：回収率%)

また放散速度と試験温度の関係についても実験を実施した。本橋ら及び竹田らの研究では材料からのVOC放散速度と試験温度の関係がアレニウス則に従うことを示している。試験温度(絶対温度)の逆数と放散速度の対数は直線関係が成り立つことの報告している。

$$\text{LogEFa} = C1/T + C2 \tag{6-1}$$

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。

マイクロチャンバー試験の放散試験温度を、28°C, 40°C, 60°C, 80°Cと4点に振り分けて試験を実施し試験温度(絶対温度)の逆数と放散速度の対数が良好な直線関係であることを確認することができた。結果を図6-11に示す。

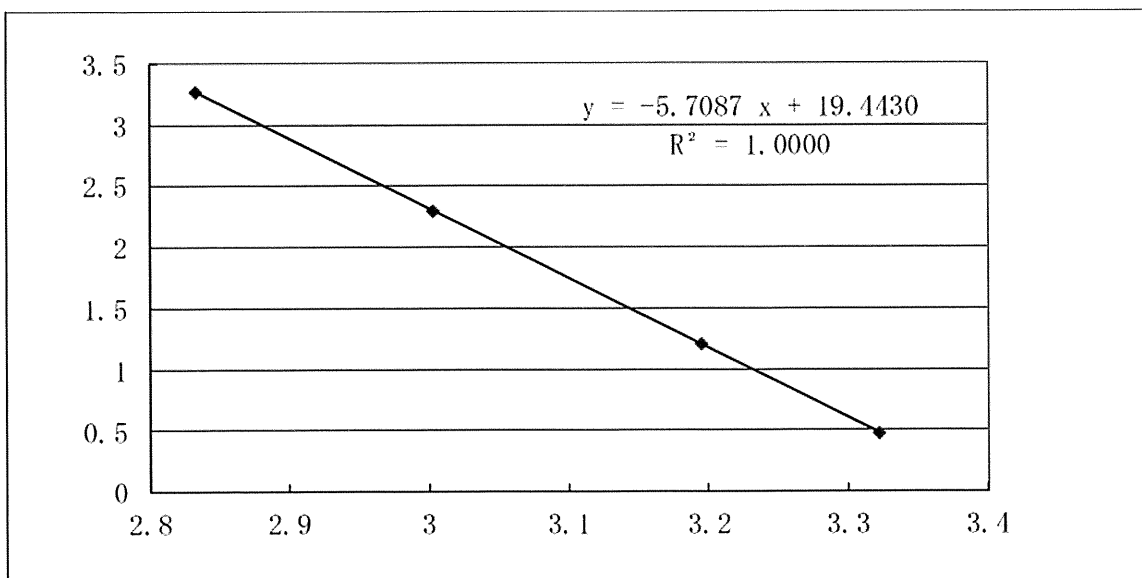


図6-11 DEHPの放散試験温度と放散速度の関係

6.3 パッシブフラックスサンプラー法

6.3.1 パッシブフラックスサンプラー

PFS を用いて、建材からのフタル酸エステル類の放散速度を測定した。PFS をサンプルに設置すると、サンプルから放散された DEHP が PFS の内部で分子拡散し、吸着剤に吸着される。PFS の内径は 47mm, 吸着剤設置後の PFS の深さ(拡散距離)はそれぞれ 0.5, 2.5, 5.0, 7.5mm であった。PFS サンプリングのメカニズムを示す模式図を図 6-12 に示す。

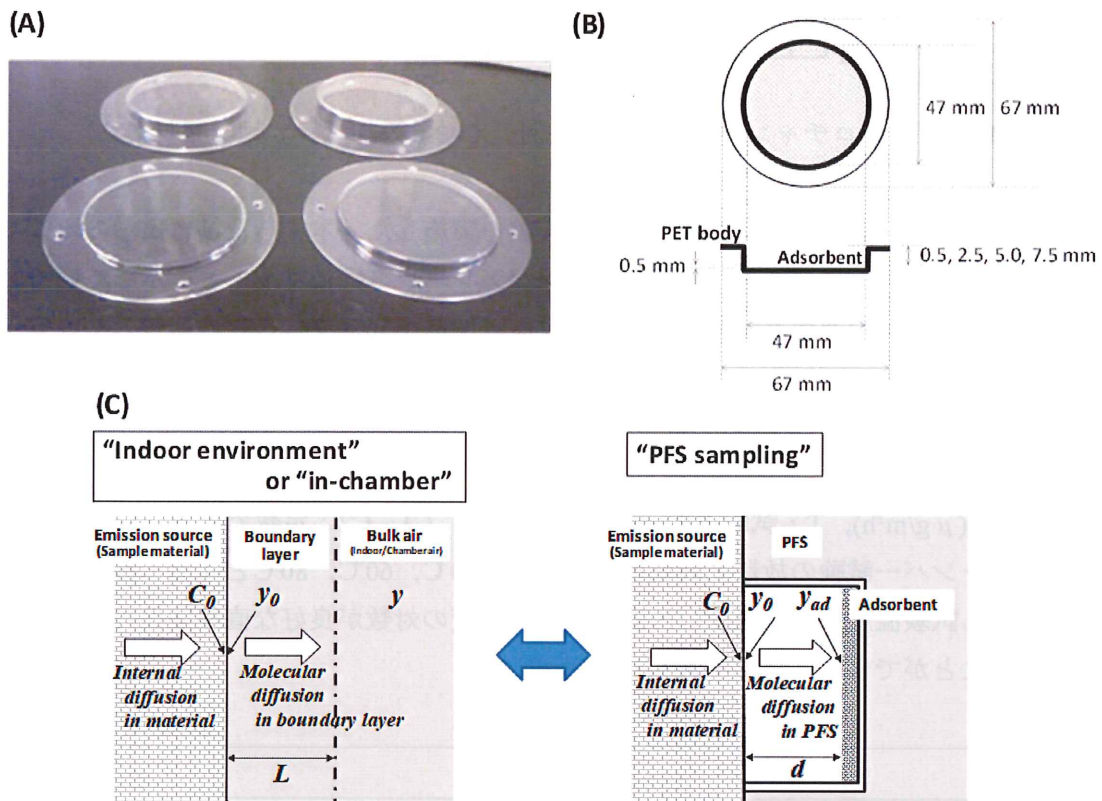


図 6-12 PFS サンプラーと PFS サンプリングメカニズム

実際の室内環境あるいはマイクロチャンバー内では、化学物質は内部から材料表面へ物質移動し、物質表面で揮発・脱着、気相境界層で物質表面から室内に拡散、室内のバルク空気と混合する。実際の室内における材料表面の挙動を PFS で再現することができる。

材料からの放散フラックスがフィックの法則に依存する場合、DEHP 放散の律速段階は気相境界での拡散であった。この場合、DEHP の放散は、材料の内部から表面への DEHP の内部拡散移動量に比べて不十分である。そのため、材料表面の空気濃度は拡散距離に応じて一定となった。一方、拡散距離によって発生源材料からの放出速度が変化しない場合、材料からの DEHP 放散の律速は、材料内部での物質移動である。この場合、拡散距離が短くなると、材料内部から表面への DEHP の移動量が不足するため、材料表面の濃度 y_0 は

減少する。しかし PFS は、境界層の厚さや物質移動の不足など、実際の環境とは異なる状況を作り出す可能性があるが、制御された条件下で放出源の放出特性を評価するには適切な手法である。

PFS 装置の本体を構成する樹脂には、本体樹脂からのコンタミネーションがないポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂を選択した。また吸着剤には C18 (オクタデシル) 修飾出ディスク (Empore SPE, 直径 47 mm, 3M, 米国) を選択した。当初考えていた、ガラス繊維フィルターが予備試験により吸着剤として不十分であったためである。

6.3.2 テストサンプル

ビニル床材 2 種 (サンプル A (LG Hausys, 韓国), サンプル B (扶桑精工, 日本)) と壁紙 (サンプル C (Lilycolor, 日本)) を建材サンプルとして用意した。

サンプル A は、表面 PVC プリント層、発泡 PVC 層、不織布から構成されており、サンプル B も、表面 PVC プリント層、発泡 PVC 層、不織布から構成されている。サンプル C については、表面 PVC 層と紙ライニングから構成されている。サンプル A, B の表面は平滑であり、サンプル C の表面は凸凹しており粗い状態である。サンプル厚みはそれぞれ 1.75, 1.85, 0.50mm であり、単位面積あたりの重量はそれぞれ 0.135, 0.0815, 0.0251 g/cm² であった。内部構造については A と B は、気泡による多孔質ネットワークを持つ多層構造であるのに対し、試料 C は穴のない単層構造であった。試料採取の前に、ペーパータオルで表面を拭き、アルミホイルで包んでビニル袋に入れ、28°C の恒温槽に 14 日間放置した。使用したテストサンプルを図 6-13 に示す。

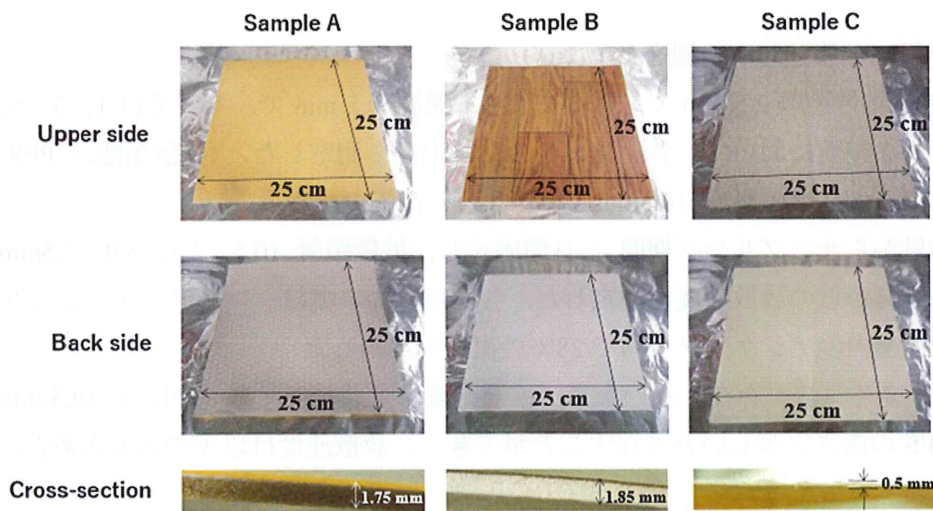


図 6-13 テストサンプル (Sample A,B,C)

6.3.3 DEHP 分析

吸着剤に吸着した DEHP を 3mL のジクロロメタンで超音波処理により 30 分間抽出した後、抽出液をポリプロピレン製フィルター (13CR ; 日本ポール Ltd. Japan) でろ過した。その後、抽出した DEHP をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS ; Agilent 5973-6890, Agilent Technologies Inc, USA) を用いて分析した。キャピラリーカラム (30 m × 0.25 mm i.d. 0.25 μm film thickness, Agilent HP- 5MS, Agilent Technologies, Inc. 5MS, Agilent Technologies, Inc, USA) を装着し、カラムオープン温度は 70°C で 2 分間保持した後、7°C/min の速度で 280°C まで昇温し、1 分間保持しました。注入口温度は 250°C、質量分析計へのトランスファー温度は 270°C に設定した。注入量は 1 μL とし、スプリットレス注入モードを使用した。検量線については濃度を 5 段階に調整し引いており、クオリティコントロール用の DEHP 標準溶液も一定数分析した後測定を行った。

またマイクロチャンバー試験においては多孔質ポリマー吸着剤 (Tenax TA 60/80, Buchem B.V. The Netherlands) でサンプリングした DEHP を 250°C で熱脱着し、同様の方法で GC/MS 分析を行った。

6.3.4 建材中の DEHP の含有量分析

サンプルである建材中の DEHP 含有量は、以下の方法で測定した。試料 (0.5g) を切り出し、20mL のテトラヒドロフラン (THF, HPLC グレード, 和光純薬, 日本) に溶解した。溶解液 1mL をメタノール (HPLC グレード, 和光純薬工業株式会社製) に滴下し樹脂分を再沈殿処理し、その後樹脂分をろ過しメタノールで 20mL にメスアップした。更に上澄み液 1mL をメタノールで 10 倍希釈し、GC/MS で分析した。

6.3.5 PFS を用いた放散速度の測定

試料 A と B は拡散距離 2.5 mm で、試料 C は拡散距離 0.5 mm で、それぞれ 1, 3, 5, 7 日のサンプリング期間において、各建材からの総排出量を測定した。(拡散距離は PFS の深さから吸着剤ディスクの厚み (0.5mm) を差し引いた値である。)

次に、各建材からサンプリング期間 7 日間固定し、拡散距離 (0.5, 2.5, 5.0, 7.5mm) を変えて、各建材からの放散速度を測定した。各測定については、コンタミネーションを防ぐために恒温槽内のデシケーター内で 28°C の温度で実施した。

PFS 内には温度差や気流が存在しないため、拡散距離は吸着剤ディスクの厚さ (0.5 mm) を無視して PFS の深さと等しいとみなすことができる。放散速度は以下の式で求めた。

$$E = M / At \quad (6-2)$$

ここで、E は放散速度 [μg/m²/s]、M は吸着剤への吸着量 [μg]、A は吸着剤の面積 (= サンプル面積) [m²]、t はサンプリング時間 [s] である。

6.3.6 放散特性の評価

放散が境界層での拡散によって制御される場合、材料からの DEHP 放散は、次のようなフィックの法則に依存することができる。

$$E = D_{air} (y_0 - y_{ad}) / d \quad (6-3)$$

ここで、E は放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$]、 D_{air} は空気中の分子拡散係数 [m^2/s] である。
 y_0 は建材上の DEHP の表面空気中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 y_{ad} は吸着剤の表面空気中濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 d は拡散距離[m]である。また吸着剤表面濃度 y_{ad} は、DEHP が吸着するため 0 とみなすことができる。(予備試験において、ポンプサンプリングで2枚目のディスクへの破過は見受けられなかった。) したがって、放散速度は以下の式で表すことができる。

$$E = D_{air} y_0 / d \quad (\text{when } y_{ad} = 0) \quad (6-4)$$

また、分配係数 $K_{material_air}$ [unitless] は以下のように表すことができる。

$$K_{material_air} = C_0 / y_0 \quad (6-5)$$

ここで、 C_0 は建材中の DEHP の表面濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] である。

6.3.7 マイクロチャンバー試験

建材サンプルからの放散速度は、ISO 16000-25 および JIS A 1904 に準拠したマイクロチャンバー法により測定した。この方法では、まずサンプルを容積 630mL のシラン処理を施したガラス製マイクロチャンバーの上面に設置し、 $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽に設置する。次いでチャンバー内空気を Tenax TA を用いて、チャンバー内空気流速 15 mL/min で 24 時間捕集した (換気回数: 1.43 /h)。その後、マイクロチャンバーからサンプルを取り外し、マイクロチャンバーの内壁面に吸着した DEHP を 250°C 、60 mL/min で 75 分間かけて脱着させ、Tenax TA に回収する。マイクロチャンバー内空気濃度は次のようになる。

$$V \cdot dy_{chamber} / dt = E_{chamber} \cdot A_{emission} - S_{adsorption} \cdot A_{sink} - Q_{chamber} \quad (6-6)$$

ここで、V はチャンバー容積 [m^3]、 $dy_{chamber}$ はマイクロチャンバー内空気中の DEHP [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 $E_{chamber}$ はチャンバー内の試料からの放散速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$]、 $A_{emission}$ は試料の面積 [m^2]、 $S_{adsorption}$ はチャンバー壁面への吸着速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$]、 A_{sink} はサンプル面積 [m^2]、Q は空気交換率 [m^3/s] である。

定常状態において

$$E_{\text{chamber}} \cdot A_{\text{emission}} = S_{\text{adsorption}} \cdot A_{\text{sink}} + Q_{\text{chamber}} \quad (6-7)$$

マイクロチャンバー内空気中の DEHP, Q_{chamber} はマイクロチャンバーファーストステップの 24 時間サンプリングで測ることができる。チャンバー壁面に吸着された DEHP, $S_{\text{adsorption}}A_{\text{sink}}$ は 250°C 脱着で回収される。従って、チャンバーによる放散速度 E_{chamber} は、マイクロチャンバー法で得ることができる。

また、チャンバーによる放散速度 E_{chamber} は、以下のように書くことができる。

$$E_{\text{chamber}} = D_{\text{air}} / d (y_0 - y_{\text{chamber}}) = hm (y_0 - y_{\text{chamber}}) \quad (6-8)$$

ここで hm はチャンバー内の物質移動係数 [m/s] である。

マイクロチャンバーテストで得られた E_{chamber} , y_{chamber} と PFS テストで得られた y_0 を用いて算出した。

6.3.8 検出限界, 回収効率, 精度, 吸着剤への吸着効率, PFS 内壁への吸着, マイクロチャンバー回収率

検出限界を調べるために、吸着材のディスク (N=5) を分析した。しかしながら、DEHP が検出されなかったため、バックグラウンドの S/N 比で評価をした。

回収効率測定のために、DEHP のジクロロメタン溶液 100 μ L (1 μ g/mL) を 5 枚の吸着用ディスクにマイクロシリンジでスパイクし吸着させた。その後、溶媒を揮発させ抽出・分析操作を実行した。

メソッドの精度 (再現性) を評価するために、同一のサンプルにて 5 ヶ所のポイントで測定を行った。実験はサンプル C を用いて、拡散距離 0.5mm で 24 時間、拡散距離 0.5mm で 7 日間、サンプルの 5 ヶ所で試験を実施し、メソッドの精度 (再現性) を評価した。

PFS 壁面への DEHP の吸着を確認するため、拡散距離 0.5 mm で吸着材ディスクと PFS 壁面に吸着した DEHP 量分析を (N=5) で実施した。評価方法は吸着した DEHP をペーパーで拭き取り、ペーパーから DEHP を 3 mL のジクロロメタンで 30 分間超音波処理し DEHP を抽出し分析に供した。

マイクロチャンバーの回収率については JIS に従い、絶対量で 100 ng になるような DEHP 溶液をマイクロシリンジによりマイクロチャンバーに注入し、その後出口ラインを再接続し、チャンバー内の空気を純窒素でパージした。数分間、純窒素でチャンバー内をパージした後、チャンバーを 250°C まで加熱し、Tenax TA でサンプリングした。

6.4 結果

6.4.1 PFS を用いた放散速度の測定と表面濃度の推定

境界厚さ 0.5 mm または 2.5 mm の吸着材ディスクに吸着された DEHP の量は、サンプリング時間に比例した。(図 6-14)。このことから、これらの建材からの放散速度は少なくとも本研究で採用した 7 日間のサンプリング期間中は一定であることが確認された。

DEHP 放出速度と PFS 内拡散距離の関係を、ビニル床材と壁紙について図 6-15 に示す。それにより、DEHP の放出速度は PFS 内拡散距離の逆数に比例することがわかった。試料 A,B では 0.5~7.5mm, 試料 C では 2.5~7.5mm の範囲で PFS 内部の拡散距離の逆数に比例した ($R^2 = 0.999, 1.00, 0.982$ for sample A, B, and C, for sample C)。この結果は、これらの材料からの DEHP の放散が Fick の法則に依存していることを示している。また、この切片は PFS の内部壁面に DEHP が吸着していることを示している可能性がある。この結果から、放散フラックスは拡散距離の逆数に比例することがわかった。また図 6-15 の回帰直線の傾きは Dairy0 の値に対応している。このことから、ビニル床材表面濃度 y_0 は、境界層厚の変動に対してほぼ一定であることがわかる。よって、Dair は物質固有のものであり、境界層厚の変化に対して、ビニル床材表面濃度 y_0 はほぼ一定であることがわかる。

パラメーターを同じ温度で測定した。空気中における DEHP の分子拡散係数は、Strommen と Steve の研究によると、 $2.6\text{-}3.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ と推定されている。したがって、分子拡散係数 $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ として用い、 y_0 は試料 A と試料 B でそれぞれ 1.7 と 1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と算出された。サンプル C では、境界層が 2.5-7.5 mm の場合、 y_0 は 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と算出されたが、境界層が 0.5 mm の場合は 0.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と減少した。

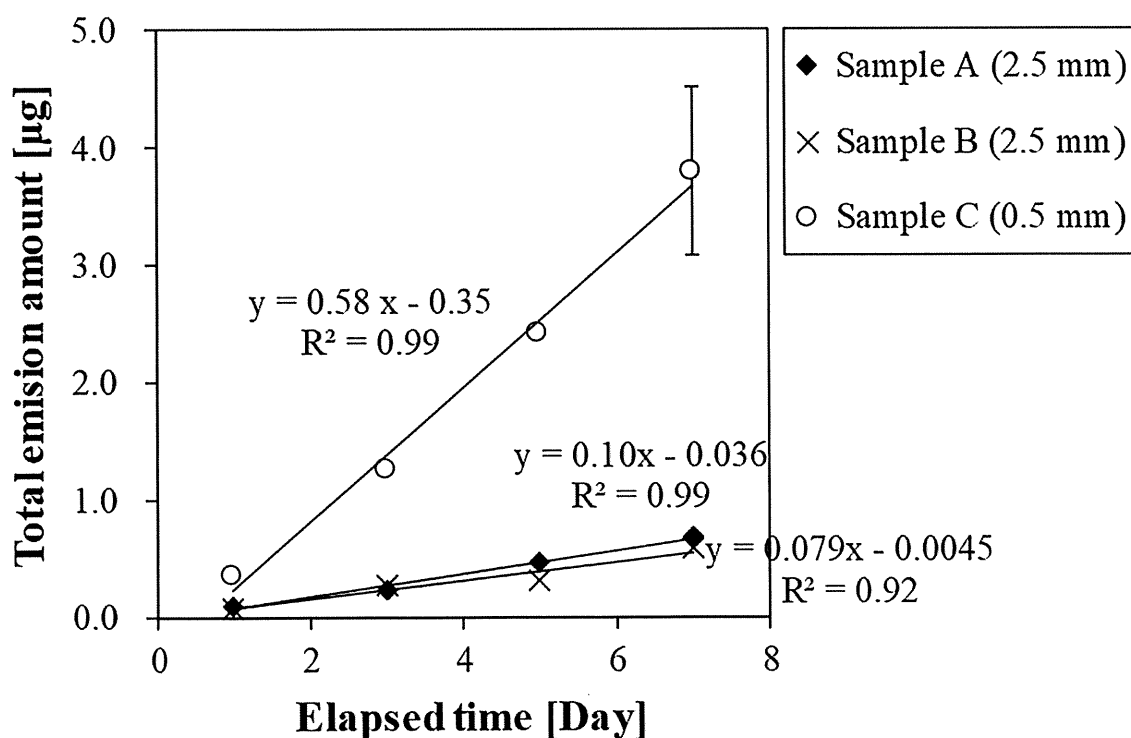


図 6-14 DEHP 吸着量とサンプリング時間の関係

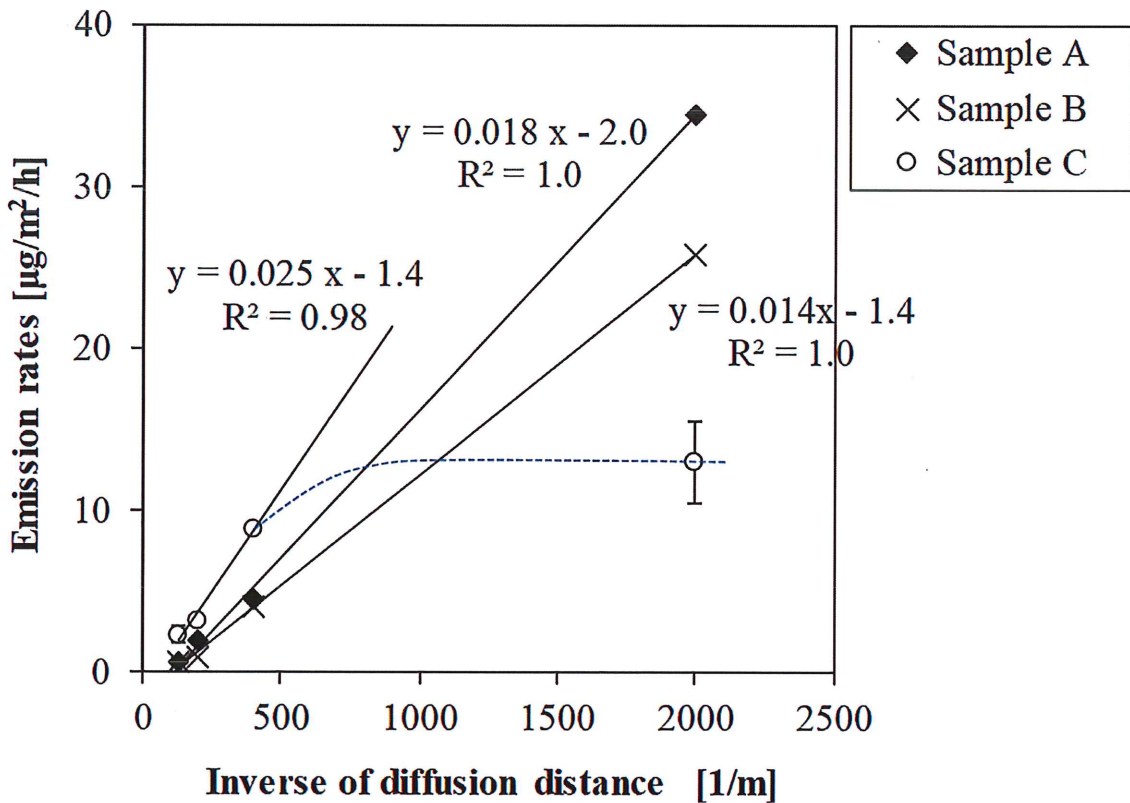


図 6-15 放散速度と PFS 内拡散距離の関係

6.4.2 建築材料中の DEHP 含有量の測定と分配係数の推定

サンプル A, B, C の DEHP 含有量 (重量濃度) はそれぞれ, 16.3%, 18.7%, 15.4%であった. また各材料の表面積あたりの重量は, 0.135, 0.0815, 0.0251g/cm² であったため, 表面積あたりの DEHP 濃度は 2.2×10^8 , 3.9×10^8 , 3.9×10^7 µg/m², 単位体積あたりの DEHP 濃度 C₀ はそれぞれ 1.3×10^{11} , 8.2×10^{10} , 7.7×10^{10} µg/m³ と算出された. これらのサンプルの DEHP の含有が深さ全体に均一に分布している場合, 材料の表面濃度は, 単位体積あたりの DEHP 含有量と見なすことができます. 式 (4) を使用して, 分配係数 $K_{\text{material_air}}$ は, サンプル A, B, および C について, それぞれ 7.5×10^{10} , 6.6×10^{10} , および 3.3×10^{10} であると算出された. サンプル C の境界層の厚さが 0.5 mm の場合のみ, 表面の C₀ は 2.0×10^{10} µg/m³ に減少した.

6.4.3 マイクロチャンバー内の境界層の厚さと物質移動係数の推定

DEHP のマイクロチャンバー内空気濃度はすべてのサンプルで検出限界以下だったが, マイクロチャンバー内壁に吸着および熱脱着された DEHP 量より濃度を算出した. マイクロチャンバー試験にて算出された放出速度は, サンプル A, B, および C について, それぞれ 6.0, 4.5, および 6.1 µg/m²/h だった. DEHP のマイクロチャンバー内空気濃度が検出限界を下回ったため, 検出限界の半分の値を DEHP のマイクロチャンバー内空

気濃度 y_{chamber} ($0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$) とした。さらに、DEHP 放散の律速が気相境界層での拡散であるため、 y_0 は PFS 法とマイクロチャンバー法の間で等しくなる可能性がある。したがって、PFS 法で得られた y_0 を計算に使用した。したがって、マイクロチャンバー内の物質移動係数 hm は、サンプル A および B では 1.1×10^{-3} および $1.2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 、サンプル C では $8.1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ と算出された。また、分子拡散係数として $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いて、境界層の厚さをそれぞれ 2.6×10^{-3} 、 2.5×10^{-3} 、 $3.7 \times 10^{-3} \text{ m}$ と算出した。因みに、以前の研究では $2.6\text{--}3.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ となっている。

6.4.4 検出限界, 回収効率, 精度, 不確かさ

それぞれの S (シグナル) / N (ノイズ) 比 3 および 10 から推定される DEHP の検出限界および定量下限は、1 つのフィルターでそれぞれ約 3 ng および 10 ng と計算された。したがって、PFS を使用した DEHP 排出フラックスの定量下限は、24 時間および 7 日間のサンプリング期間で、それぞれ 0.24 および $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ と計算された。PFS で使用する吸着ディスクからスパイクされた DEHP ($1 \mu\text{g}$; $100 \mu\text{L}$; $N = 5$) の回収率は $98\% \pm 10\%$ であった。PFS を使用した放散速度測定精度は、拡散距離 0.5 mm ($N = 5$) での 24 時間サンプリングで 8.0%、拡散距離 0.5 および 7.5 mm での 7 日間サンプリングで 19% および 21% ($N = 5$) となった。7 日間のサンプリング中の吸着ディスクと PFS 内壁 (7.5 mm) の吸着量は、それぞれ $1.1 \pm 0.3 \mu\text{g}$ ($N = 5$) と $1.1 \pm 0.2 \mu\text{g}$ ($N = 5$) であった。

DEHP の定量下限は約 10 ng であるため、マイクロチャンバーを使用した DEHP 放散速度の定量下限は、24 時間のサンプリングで $0.016 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ と計算された。マイクロチャンバーからスパイクされた DEHP (100 ng ; $100 \mu\text{L}$; $N = 5$) の回収率は $94\% \pm 8.8\%$ であった。マイクロチャンバーを用いた放出速度測定精度は、サンプル A および C でそれぞれ 4.1% ($N = 5$) および 5.8% ($N = 5$) であった。

空気中の DEHP の分子拡散係数は、以前は $2.6 \sim 3.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ と推定されていたため、分子拡散係数には $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の値を採用した。ここでの、誤差は $\sim 30\%$ であった。サンプリング時間 7 日間の PFS 分析では、精度は $\sim 21\%$ であり、PFS 内壁への吸着を考慮すると、 y_0 は 27% 増加する可能性がある。

含有量試験とマイクロチャンバー試験の精度は、それぞれ約 10% と 4.1 \sim 5.8% であった。したがって、各誤差の二乗和平方根を使用して計算できる総不確かさは、表面濃度 y_0 で最大 45%、分配係数 $K_{\text{material_air}}$ で 47%、物質移動係数で 46% になる可能性がある。この不確かさの大部分は、分子拡散係数に起因する。

6.5 議論

放散速度は、1 週間のサンプリング期間にわたって一定であることが確認された。切片から示される、平衡に達する時間は 1.4 \sim 15 時間であった。PFS 法により放散速度

得るために必要な時間は、DEHP 放散速度を測定する他のほとんどの方法よりも短い (FLEC: 23° C で 10 ~ 20 日, CLIMPAQ: 約 150 日, サンドイッチ チャンバー: 20 日)。放散速度は、拡散距離の逆数に直線的に関係していた (図 6-4)。ただし、回帰直線には負の切片があったため、この結果は、PFS の PET 内壁への収着による拡散される DEHP の損失の可能性が示唆された。追加実験により、PFS 内壁への吸着量 ($1.1 \pm 0.2 \mu\text{g}$) は、吸着ディスクでのサンプリング量 ($1.1 \pm 0.2 \mu\text{g}$) と同じであることが判明した。幅が拡散距離と同じである PFS 内壁に吸着されたと仮定すると、過小評価は拡散距離 0.5, 2.5, 5.0, および 7.5 mm, で 4%, 20%, 39%, および 54% であった。測定値の過小評価を考慮すると、表面空気濃度 y_0 は、サンプル A, B, C でそれぞれ 5.1%, 5.2%, 27% 過小評価されている可能性がある。Cao らによると、放散面積に対する壁面積の比率が <0.1 の場合、壁への吸着は無視できるため、0.5 mm の拡散距離でのみの壁吸着は無視できる。今後の研究においては、PET の代わりに吸着性の少ない材料が PFS 本体に適していると導ける可能性がある。ビニル床材(サンプル A および B) からの放出速度はフィックの法則に依存しており、ビニル床材からの DEHP 放散の律速が気相境界層での拡散または対流移動であることを示している。これらのケースでは、建材の内部から表面への DEHP の物質移動能力に比べて放散が不足している。したがって、ビニル床材の表面空気濃度 y_0 は、拡散距離に関係なく一定のままであった。対照的に、壁紙 (サンプル C) からの放散速度は、2.5 mm 未満の拡散距離ではフィックの法則に依存せず、壁紙からの DEHP 放出は、空気境界層を介した拡散と、材料内部の内部拡散が関係している。この場合、DEHP の放散は、壁紙の内側から表面への物質移動よりも高くなっている。したがって、壁紙の表面濃度 y_0 は、拡散距離が減少すると減少した。これらの結果から、境界層での気相拡散または対流伝達によって放散が制限される建材の場合、曹参速度は気流速度に依存すると推測できる。室内環境では、建材に応じてさまざまな換気の仕方を実装できる。フタル酸エステルの蒸気圧が低く、飽和濃度が低い (VOC と比較して) にもかかわらず、DEHP のビニル床材表面濃度 (サンプル A, B, および C でそれぞれ $y_0 = 1.7, 1.3, \text{ および } 2.3/0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 推定飽和蒸気濃度よりも低い。(25°Cでの DEHP の量 ($5.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($3.04 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)))。ここで示されている材料の表面空気濃度 y_0 は、いくつかの種類 の PVC 床材について報告されているものに似ている。(約 20°Cで $1.6 \sim 2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.) 表面空気濃度はサンプルの DEHP 含有量とその材料の構造に依存するため、表面空気濃度とサンプル内 DEHP 濃度の間には平衡が成立する。本研究では、分配係数は $3.3\text{--}7.5 \times 10^{10}$ と推定され、この分配係数は、以前の研究で粒子 ($10^8\text{--}10^{13}$) について推定されたものと同様の範囲であった。ただし、サンプル材料の実際の DEHP 表面濃度 C_0 は、本研究で推定されたものよりもはるかに少ない量の DEHP を含むサンプルでは高くなる可能性がある。これらの建材からの DEHP 放散も、マイクロチャンバーを使用して測定され。この結果からマイクロチャンバー内の物質移動係数を推定した。測定された物質移動係数 h_m , $0.81\text{--}1.2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ は、CLIMPAQ ($4.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$), サンドイッチ チャンバー ($4.0 \times 10^{-4} \text{ m}$)

で得られたものよりも大きかった。エアータイトチャンバー (2.4×10^{-5} m/s)および 20 L チャンバー (7.2×10^{-4} m/s), FLEC (1.4×10^{-3} m/s) で得られたものよりも小さかった。マイクロチャンバーは垂直方向の空気の流れが存在するため、CLIMPAQ やサンドイッチチャンバーよりも境界層を薄くすることができる。このことが、物質移動係数が大きい理由の1つである可能性がある。FLEC は空気の流れが大きいため、表面境界層の厚さは非常に薄く、物質移動係数が大きくなる。物質移動係数の違いは、表面流速の違いに起因している可能性がある。

PFS 法での DEHP 移動は PFS 内の分子拡散によって行われ、マイクロチャンバー法での DEHP 移動はマイクロチャンバー内で分子拡散、換気による対流、および乱流拡散によって行われている。マイクロチャンバーの内部は、分子拡散のみが伝達に影響する境界層と、対流や乱流が伝達に影響するバルク空間に仮想的に分割できると仮定すると、マイクロチャンバー内の境界層の厚さは、物質移動係数を分子拡散係数で割ることによって推定される。厚さは、サンプル A と B で 2.6 と 2.5 mm, サンプル C で 3.7 mm と計算された。これは、表面が粗いサンプル C の表面对流速度がサンプル A および B のような滑らかな表面の質感を持っており、そのため低い可能性があるためと考えられる。PFS の利点は、測定期間が短いこと、フィールド サンプリングが可能であること、低コストであることと考える。一方で、PFS の欠点は、FLEC, CLIMPAQ, およびサンドイッチチャンバー法と比較してサンプリング領域が小さいため、サンプルの代表制に欠けるところが挙げられる。ただし、ビニル床材からの DEHP 放出の変動性は非常に小さい場合が多いと思われる。DEHP は可塑剤として樹脂に均一かつ過剰に添加されるため、樹脂構造はマクロレベルで均一に保たれ、したがって、PFS は建材中の可塑剤の測定に役立つと考える。PFS またはマイクロチャンバー法で測定された放散速度は、実際の室内環境と比較して、過大評価になる可能性がある。(吸着剤の表面濃度またはチャンバー内濃度が $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の場合)。室内環境での放散速度 $E_{\text{indoor}} [\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}]$ は、次のように表すことができる。

$$E_{\text{indoor}} = h_{m,\text{indoor}}(y_0 - y) \quad (6-9)$$

ここで、 y は室内濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], $h_{m,\text{indoor}}$ は実際の部屋の物質移動係数 [m/s]。サンプル A, B, および C の場合、内部表面空気濃度 y_0 は室内濃度で一定のままであると見なした。日本の住宅で見られる DEHP 室内濃度は $0.012 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (中央値: $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と推定されている。物質移動係数 $h_{m,\text{indoor}}$ がマイクロチャンバーで得られた値の $1/3$ であると仮定すると、一般的な室内環境 (中央値) での放散速度 E_{indoor} は、 $0.0 \sim 2.3, 0.0 \sim 1.8$ として計算され、サンプル A, B, C ではそれぞれ $0.61 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ となる。他の放散速度の高い材料が室内に存在し、室内の DEHP 濃度が高い環境下では、サンプル A と B は DEHP の放散源ではなく、DEHP 吸収源として機能する可能性がある。

る。

6.6 PFSとマイクロチャンバー試験結果について

この研究では、3つの建材サンプル(2種類のビニル床材と1種類の壁紙)からのDEHPの放散速度を、PFS法およびマイクロチャンバー法を使用し測定した。DEHP放散速度は、PFSサンプリングの開始後1週間は変化がなく、PFS本体への吸着はほとんどないことが示された。異なる拡散距離(0.5, 2.5, 5.0, および7.5 mm)で測定されたビニル床材からの放散速度は、拡散距離の逆数に比例し、これらの材料からの放散の境界層内拡散律速を示している。PFSを使用して得られた放散速度データを適用して、マイクロチャンバー内の境界層の厚さを推定するために、実験室での試験を実行した。これらの結果から、マイクロチャンバー内の建材の境界層の厚さは、ビニル床材と壁紙でそれぞれ2.5 ~ 3.7 mmと推定された。

6.7 SVOC成分の放散特性について

6.7.1 SVOCと放散速度測定

建材や室内で使用する製品等から放散される化学物質を測定し、その放散速度を計算することは室内濃度を管理するうえで非常に重要である。しかしながら測定対象成分には様々な性状があり、そのことを考慮し測定方法を選択しなければ放散速度の過小評価をまねく。そして、過小評価された放散速度で室内環境をシュミレーションしてしまうと、使用する建材や製品等の仕様や量の選択を誤ってしまうという問題がある。

そこで、沸点の違うSVOC成分を3成分(2-エチル-1-ヘキサノール:2-E-1-H, テキサノール, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート:TXIB)選択し、放散試験を実施し、その放散特性を確認し、最適な放散試験方法を検討した。検討に使用した化学物質と沸点、室内における発生源を表6-1に示す。

表6-1 試験検討化学物質の沸点と室内発生源

| 化学物質名 | 沸点と発生源 |
|---------|---------------------------------|
| 2-E-1H | b.p.185°C DEHP (PVC 可塑剤) の加水分解物 |
| テクキサノール | b.p.255~260°C 塗料, シーリング材 |
| TXIB | b.p.280°C フタル酸エステル類の代替可塑剤 |

上記3成分は、「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会」で室内濃度指針値に追加が検討されている化学物質である。今後室内環境問題で放散試験を実行し放散速度を計算する場合に放散形態が非常に重要となるため選択した。

6.7.2 実験方法

(1) 樹脂製バッグを用いた静的ヘッドスペース法 (JASO M 902)

焼き出し洗浄を実施した 10L の樹脂製バッグに 3 成分の標準溶液を各々捕集理論値が 100ng になるよう添加した。その後、65°C で 2 時間加熱した後バッグ内ガスを Tenax 捕集管に捕集し、加熱脱離装置付ガスクロマトグラフ/質量分析計 (TD-GC/MS) によって分析し、理論添加量と実測値の比を求め回収率とした。

バッグに使用した樹脂フィルムはポリフッ化ビニル (PVF) を選択した。PVF 樹脂フィルムは各種の無機ガス、有機溶剤に優れた耐性を示し、ガス透過性・吸着性が非常に少なく比較的低温 (100°C まで) の静的ヘッドスペース試験に適している。

実際使用した樹脂製バッグと概念図を図 6-16 に示す。

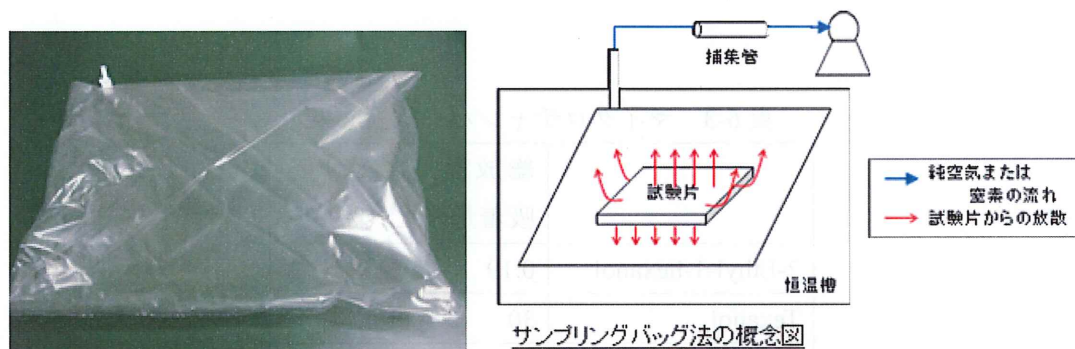


図 6-16 樹脂製バッグとバッグ法概念図

(2) マイクロチャンバー法 (JIS A 1904)

3 成分混合標準溶液をろ紙に滴下・含浸させ標準試料とした。

作製した標準試料を前述した「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」に従い放散試験を行い、それぞれの成分の放散試験時捕集及び加熱脱着時捕集のピーク面積を求めた。その結果より、ガス状の捕集量とチャンバー壁面吸着量とし、総放散量に対するチャンバー壁面吸着量の比を求めた。

6.7.3 結果

前節の方法による 3 成分の回収率結果及び総放散量に占める吸着量の結果を表 6-1 と表 6-2 に示す。この結果、沸点の高い成分においてはバッグ内吸着及びチャンバー壁面吸着が無視できないことが明らかになった。

表 6-2 バッグ試験による回収率

単位:%

| | N=1 | N=2 | N=3 | 平均 |
|-------------------|-----|-----|-----|----|
| 2-Ethyl-1-hexanol | 81 | 76 | 71 | 81 |
| Texanol | 44 | 41 | 40 | 45 |
| TXIB | 37 | 31 | 31 | 35 |

2-エチル-1-ヘキサノールは 80%程度の回収ができたが、テキサノール、TXIB については回収率が 50%を下回っている結果となった。

試験の再現性はよく取れておりバッグ内面への吸着量も 65℃という比較的高温領域（室内環境においては）においても添加量の 50%以上が吸着する結果となり吸着量を無視できないことがわかる。

表 6-3 マイクロチャンバー試験結果

| | 総放散量に対する 吸着量の比 (%) |
|-------------------|-----------------------|
| 2-Ethyl-1-hexanol | 0.19 |
| Texanol | 30 |
| TXIB | 21 |

やはり、テキサノール、TXIB に関しては、28℃の試験温度のマイクロチャンバー法でも総放散量の約 20~30%がマイクロチャンバー内壁面吸着である結果であった。

また、サンプル中の成分含浸量を 1/10 にした低濃度による実験を行ったところ、TXIB の吸着量の比は 47%まで上昇した。図 6-17 にクロマトグラムを示す。

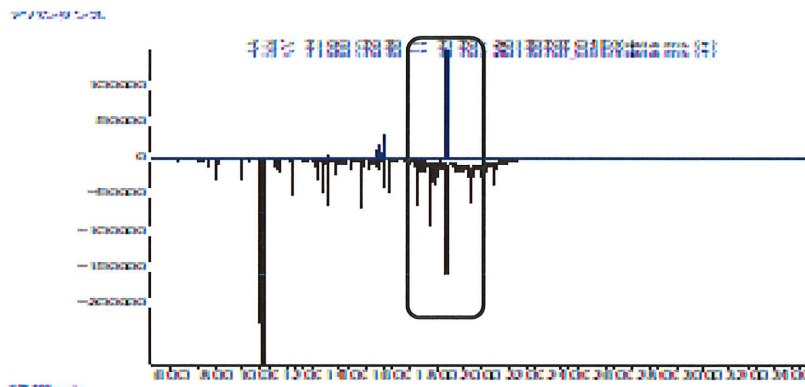


図 6-17 JIS A 1904 分析クロマトグラム（囲い内が TXIB ピーク）

6.8 考察

建材や室内で使用する製品等に含まれる化学物質の放散特性は必ずしもガス状のみではない。よって測定対象物質を決定したのち、その物質の沸点や蒸気圧等の性質をよく理解し放散試験方法を決定する必要がある。日本における放散試験方法は、ガス状物質の測定評価法として制定されている「JIS A 1901：小形チャンバー法」と高沸点の成分を測定評価する「JIS A 1904：マイクロチャンバー法」がある。この2つの方法を使い分けながら過小評価にならないよう試験を実施しなければならないと考える。

今回はSVOC沸点の3成分を対象として放散試験方法の検討を行った。その結果、テキサソールとTXIBは吸着量を無視することができない成分ではないか考える。

3種類の放散試験結果によりSVOC成分は材料から放散されたのちでも吸着媒があることによって吸着し室内環境中にとどまることがわかる。しかしながらSVOC成分は、本章の実験結果を考慮すると化学物質を吸着するために製造されたC18（オクタデシル）修飾ディスク（Empore SPE, 直径47 mm, 3M, 米国）フィルターや非吸着性の高い樹脂バック、不活性処理を行ったガラスと全く素性の違う材質に対して高い吸着性を示す結果になった。材質の違いが吸着量の多寡はあったとしてもマイクロプラスチック以外にも吸着されることが示唆された。そのことは、ハウスダストを顕微鏡で観察した時に確認された砂状物質（無機材）にも吸着することが言える。観察された砂状物質を図6-18に示す。

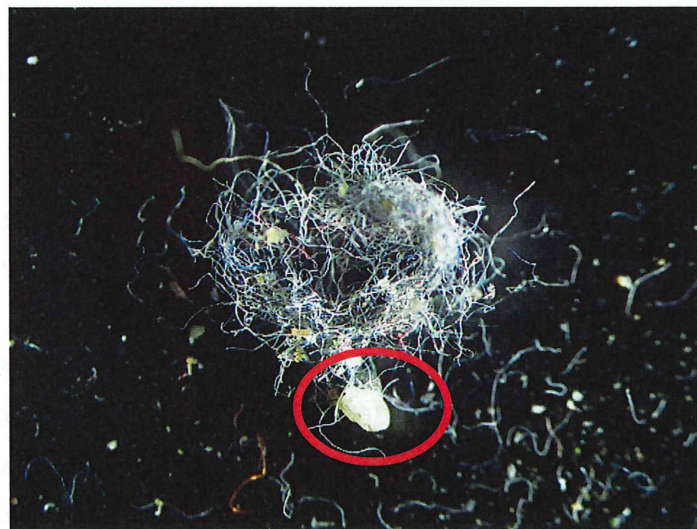


図6-18 ハウスダストの形態観察写真（印内が砂状粒子）

SVOC成分は、建築材料から放散されたとしても吸着媒に吸着され室内環境に堆積し存在している。その吸着媒はプラスチック（有機材料）、砂等（無機材）の関係なく存在している。

今後の課題としてハウスダスト中のSVOC成分を分析する際、マイクロプラスチックによる吸着であるかどうかを議論するためにダスト中の無機材の分離の方法を検討してい

く必要がある。

【参考文献】

- 1) Afshari A, Gunnarsen L, Clausen PA, Hansen V. Emission of phthalates from PVC and other materials. *Indoor Air*. 2004; 14(2): 120–128. PMID: 15009418
- 2) Xu Y, Liu X, Park J, Clausen PA, Benning JL, Little JC. Measuring and predicting the emission rate of phthalate plasticizer from vinyl flooring in a specially designed chamber. *Environ Sci Technol*. 2012; 46 (22): 12534–12541. <https://doi.org/10.1021/es302319m> PMID: 23095118
- 3) Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, Hungerbühler K. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Anal*. 2006; 26(3): 803–824. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2006.00770.x> PMID: 16834635
- 4) Kanazawa A, Saito I, Araki A, Takeda M, Ma M, Saijo Y, et al. Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air*. 2010; 20(1): 72–84. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2009.00629.x> PMID: 20028434
- 5) Weschler CJ, Nazaroff WW. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos Environ*. 2008; 42(40): 9018–9040.
- 6) Lovekamp-Swan T, Davis BJ. Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system. *Environ Health Perspect*. 2003; 111(2): 139–145. <https://doi.org/10.1289/ehp.5658> PMID: 12573895
- 7) Lyche JL, Gutleb AC, Bergman A, Eriksen GS, Murk AJ, Ropstad E, et al. Reproductive and developmental toxicity of phthalates. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*. 2009; 12(4): 225–249. <https://doi.org/10.1080/10937400903094091> PMID: 20183522
- 8) Bornehag CG, Nanberg E. Phthalate exposure and asthma in children. *Int J Androl*. 2010; 33(2): 333–345. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2009.01023.x> PMID: 20059582
- 9) Bornehag CG, Sundell J, Weschler CJ, Sigsgaard T, Lundgren B, Hasselgren M, et al. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: A nested case-control study. *Environ Health Perspect*. 2004; 112(14): 1393–1397. <https://doi.org/10.1289/ehp.7187> PMID: 15471731
- 10) Weschler CJ, Nazaroff WW. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos Environ*. 2008; 42(40): 9018–9040.
- 11) Carlstedt F, Jonsson BAG, Bornehag CG. PVC flooring is related to human uptake of phthalates in infants. *Indoor Air*. 2013; 23(1): 32–39. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2012.00788.x> PMID: 22563949

- 12) Clausen PA, Hansen V, Gunnarsen L, Afshari A, Wolkoff P. Emission of Di-2-ethylhexyl phthalate from PVC flooring into air and uptake in dust: Emission and sorption experiments in FLEC and CLIMPAQ. *Environ Sci Technol.* 2004; 38(9): 2531–2537.
<https://doi.org/10.1021/es0347944> PMID: 15180047
- 13) Xu Y, Little JC. Predicting emissions of SVOCs from polymeric materials and their interaction with airborne particles. *Environ Sci Technol.* 2006; 40(2): 456–461.
<https://doi.org/10.1021/es051517j> PMID:16468389
- 14) Liang Y, Xu Y. Improved method for measuring and characterizing phthalate emissions from building materials and its application to exposure assessment. *Environ Sci Technol.* 2014; 48(8): 4475–4484.
<https://doi.org/10.1021/es405809r> PMID: 24654650
- 15) Clausen PA, Liu Z, Kofoed-Sørensen V, Little J, Wolkoff P. Influence of temperature on the emission of di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from PVC flooring in the emission cell FLEC. *Environ Sci Technol.* 2012; 46(2): 909–915. <https://doi.org/10.1021/es2035625> PMID: 22191658
- 16) Fujii M, Shinohara N, Lim A, Otake T, Kumagai K, Yanagisawa Y. A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler. *Atmos Environ.* 2003; 37(39–40): 5495–5504.
- 17) Hoshino K, Kato S, Ataka Y. Study on measurement of di-2-ethylhexyl phthalate emissions from building products by micro chamber method. *J Environ Eng Trans AIJ.* 2006; 604: 51–55. [in Japanese]
- 18) Hoshino K, Kato S, Ataka Y. Confirming the changes of an emission rate of DEHP from the PVC wallpaper when changing the environmental factors—Study on measurement of di-2-ethylhexyl phthalate from building products by micro chamber method (part 2). *J Environ Eng Trans AIJ.* 2007; 618: 69–75. [in Japanese]
- 19) ISO. Indoor air—Part 25: Determination of the emission of semi-volatile organic compounds by building products—Micro-chamber method, ISO 16000–25:2011. Geneva: International Organization for Standardization;2011.
- 20) Wu Y, Xie M., Cox SS, Marr LC, Little JC. A simple method to measure the gas-phase SVOC concentration adjacent to a material surface. *Indoor Air.* 2016; 26(6): 903–912.
<https://doi.org/10.1111/ina.12270>,
PMID: 26609785
- 21) Cao J, Weschler CJ, Luo J, Zhang Y. Cm-history method, a novel approach to simultaneously measure source and sink parameters important for estimating indoor exposures to phthalates. *Environ Sci Technol.* 2016; 50(2): 825–834. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04404> PMID: 26677723

- 22) Xiong J, Cao J, Zhang Y. Early stage C-history method: Rapid and accurate determination of the key SVOC emission or sorption parameters of indoor materials. *Build Environ.* 2016; 95: 314–321.
- 23) Liu C, Zhang Y. Characterizing the equilibrium relationship between DEHP in PVC flooring and air using a closed-chamber SPME method. *Build Environ.* 2016; 95: 283–290.
- 24) Cao J, Zhang X, Little JC, Zhang Y. A SPME-based method for rapidly and accurately measuring the characteristic parameter for DEHP emitted from PVC floorings. *Indoor Air.* 2017; 27(2): 417–426 <https://doi.org/10.1111/ina.12312> PMID: 27238276
- 25) JIS. Determination of the emission of semi volatile organic compounds for building products—Micro chamber method, JIS A 1904:2008. Tokyo: Japanese Industrial Standards; 2008.
- 26) Strommen MR, Kamens RM. Simulation of semivolatile organic compound microtransport at different time scales in airborne diesel soot particles. *Environ Sci Technol.* 1999; 33(10): 1738–1746.
- 27) Clausen PA, Liu Z, Xu Y, Kofoed-Sørensen V, Little JC. Influence of air flow rate on emission of DEHP from vinyl flooring in the emission cell FLEC: Measurements and CFD simulation. *Atmos Environ.* 2010; 44(23): 2760–2766.
- 28) Liu C, Morrison GC, Zhang Y. Role of aerosol in enhancing SVOC flux between air and indoor surface and its influence on exposure. *Atmos Environ.* 2012; 55: 347–356.
- 29) Tanaka H. Precision values of resin contents test. 2014 (personal communication).
- 30) Tanabe S. Summary of ISO standard on indoor air. Symposium on the latest trends of international standardization on indoor air. Tokyo, Japan 2010.
- 31) MOE. Handbook of environmental chemical substances, study group on environmental chemical substances of MOE. Tokyo: Maruzen Co., Ltd.; 1988. pp. 411–413.
- 32) Liu Z, Ye W, Little JC. Predicting emissions of volatile and semivolatile organic compounds from building materials: A review. *Build Environ.* 2013; 64: 7–25.
- 33) Benning JL, Liu Z, Tiwari A, Little JC, Marr LC. Characterizing gas-particle interactions of phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring. *Environ Sci Technol.* 2013; 47(6): 2696–2703. <https://doi.org/10.1021/es304725b> PMID: 23410053
- 34) Xiong J, Huang S, Zhang Y. A novel method for measuring the diffusion, partition and convective mass

- transfer coefficients of formaldehyde and VOC in building materials. PLoS ONE. 2012; 7(11):e49342.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049342> PMID: 23145156
- 35) Murakami S, Kato S, Ito K, Zhu Q. Physical modeling and numerical analysis of VOCs emission from building materials (Part 27) CFD analysis of VOCs emission within ADPAC. Summaries of Technical Papers of Annual Meeting of Architectural Institute of Japan 2001; D-2, 807–808.
- 36) 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, pp30-33, 2000.4
- 37) 本橋健司, 今井誠弘 : ポリ塩化ビニル樹脂系建築材料から放散するフタル酸エステル類の定量分析, 日本建築学会構造系論文集 第 573 号, pp15-20, 2003.11

第 7 章 結論と今後の課題

第7章 結論と今後の課題

7.1 本研究の結論

本研究は、マイクロプラスチックによる海洋汚染問題が顕在化し、世界的に大きな注目を集めている中で、環境汚染問題は海洋中だけではなく大気環境や室内環境にも存在するのではないかと着目し、室内環境に絞ってマイクロプラスチック存在の確認をする測定プロトコルの開発と、実態調査への適合性について実施・議論した。マイクロプラスチックによる地球規模の海洋汚染に対し、世界共通の環境問題として各国で解決策への取り組みが積極的に始まっている。海洋中の汚染実態の解明に対する研究は多数行われている一方で、マイクロプラスチックの発生源が日常的なプラスチック系のゴミや廃棄物であれば、これらは居住環境に非常に近い所に存在することになり、居住環境中にマイクロプラスチック汚染が存在する可能性は高い。しかしながら、大気環境や室内空気環境中でのマイクロプラスチックの有無やその濃度の実態を調査した事例は非常に限定的であり、特に国内での調査事例は皆無である。マイクロプラスチックの室内環境汚染の可能性を定量的に議論した研究でも無く、室内マイクロプラスチックのサンプリング法や分析プロトコルに関してその標準化を目指して議論した既往研究は皆無であった。

そのため、室内環境におけるマイクロプラスチックの測定プロトコル開発を目的とした、室内マイクロプラスチックのサンプリング法ならびに定性定量分析法に関して基礎的な検討を実施した。さらに、実住宅を用いた測定プロトコル案による実態調査を実施し室内環境中の汚染実態について検討した。以下、各章で得られた結果について述べる。

第1章では、本研究の背景および目的を示すとともに、本論文の構成を示した。

第2章では、現在膨大な量や数の研究が行われている、海洋マイクロプラスチック汚染調査のための分析手法のレビューを実施した。室内マイクロプラスチックの測定方法の検索・検討とその手法の有効性を検証するための実証実験を行うための測定プロトコルを開発した。測定プロトコルには1)海洋マイクロプラスチックを測定しているように1つ1つを丁寧に測定する方法の確立と、時間を短縮させ、ある室内にどのような種類のプラスチックが多いかを判断するための2)スクリーニング法の確立が必要であり。検討を行った結果以下の知見を得た。

1)顕微-FT-IR 法

- ・光学顕微鏡による詳細な形態観察が可能である。
- ・顕微-FT-IR 装置に導入の際は KBr プレート法を用いることにより測定精度を向上させることが可能である。

・分取-分析に時間がかかるためすべてのサンプルの測定が困難。

2) LDIR 法

・前処理が簡便である。

・測定範囲を設定したら範囲内のすべての粒子についてスペクトルデータの取得が可能である。

・得られた樹脂種及びサイズデータをエクセル上で簡単に解析できる。

・詳細な形態観察は困難。

その結果、測定プロトコル案の開発に成功した。

第3章では、主に住宅でサンプリングしたハウスダストを対象として μ -FT-IR 法と LDIR 法の2種類の分析方法を適用することで、ダスト中のマイクロプラスチック成分の定性分析を行った。その後、室内環境中にマイクロプラスチックが一定程度存在することを確認した。マイクロプラスチックの存在と室内汚染の関係を議論するためには、個数濃度などの定量分析が必須であるが、大量に捕集したハウスダストを対象として、特に $10\mu\text{m}$ 以下の小さな大量のサンプルを手作業で定性・定量分析することは困難である。そのため本報ではサンプルの一部を対象として定性分析を実施した。室内マイクロプラスチック濃度を定量的に議論するためには、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子の個数濃度を効率的にカウントした上で、成分分析を実施する分析方法の確立が重要となる。また、一定程度のサイズを有するサンプルには、SVOC成分が表面吸着している可能性が示唆された。ハウスダストが一定の時間スケールで床面に接触している場合には多様な有機化合物の吸着媒となることが推察される。マイクロプラスチック濃度とSVOC成分の同時分析により複合汚染の状況とメカニズムの解明が必要である。

第4章では、日本の関東地方の10戸の住宅を対象にサンプリング調査を実施し、室内環境にマイクロプラスチックが存在する可能性を確認した。室内のマイクロプラスチック濃度を評価するためのサンプリングおよび分析プロトコルを調査し、 μ -FT-IR および LDIR を組み合わせた分析プロトコルを提案した。本研究からは以下の結論が引き出された。

(1) 採取したハウスダストの形態を観察し、繊維状と粒子状に大まかに分類できることを確認した。繊維状物質の表面は、滑らかな表面と粗い表面が観察された。繊維状（マイクロファイバー）と粉末状のダストが、すべての分級サイズで混合されていた。比較的大きな分級サイズ（ $500\mu\text{m}$ 以上）では繊維状物質が絡み合った状態で多く存在し、分級サイズが小さくなるほど粉末状の粒子の数が増加した。ほぼすべての住宅のダスト成分として、 μ -FT-IR 分析では約60~90%でセルロース、PETなどが、LDIR 分析では約40~90%でPU、セルロース、PVAL、PETなどが同定された。

(2) μ -FT-IR 法を用いると、各試料の分子構造解析により高精度に確認できる利点があるが、一方で時間と熟練した分析技術が必要になっている。また、LDIR 法を使用すると、赤外

ケミカルイメージを高速でスキャンし取得し定性分析を自動的に実行できるという利点がある。そのため、LDIR法は、多数の比較的小さなサンプルの分析に適しています。ただし、スキャンサイズの制限により、比較的大きなサンプルの分析には適していない。これらの結果により、分析対象のサンプルサイズに関して2つの分析手法は相互補完的であり、両方の方法を組み合わせることで効率的かつ精度の高い分析が可能であることを示唆している。

(3) マイクロプラスチックは、すべての住宅の室内サンプルに繊維状および粉末・粒子状で存在していた。発生源を特定することは、今後の研究で調査する必要があると考える。さらに、測定対象となる住宅を日本国内で拡大し、室内環境におけるマイクロプラスチック汚染の実態調査を行う必要がある。

第5章では、マイクロプラスチックの表面吸着成分を前章の対象住戸にとりて全住宅でDEHPが500~9000 $\mu\text{g/g}$ が検出された。またDEHPの代替可塑剤であるDEHT, DINPも検出された住宅があった。この結果は、現在の日本における軟質PVC製品の使用可塑剤の実態を表していると考えられる。今回の分析結果より、分析フローは表面吸着成分と抽出成分の判別は困難であるが定性されたマイクロプラスチックの樹脂種と合わせて考察することによって有効になるであろうと考える。そのためマイクロプラスチック分析フローに追加したプロトコル案を示した。また、各住宅の採取されたハウスダストについてガス吸着法による比表面積の測定を実行し比表面積と吸着量との関係性について考察した。今後は、対象住宅を拡大し、室内環境中マイクロプラスチック濃度の実態調査を進める必要がある。

第6章では、3つの建材サンプル(2種類のビニル床材と1種類の壁紙)からのSVOC(DEHP)の放散速度を、PFS法およびマイクロチャンバー法を使用し測定した。DEHP放散速度は、PFSサンプリングの開始後1週間は変化がなく、PFS本体への吸着はほとんどないことが示された。異なる拡散距離(0.5, 2.5, 5.0, および7.5 mm)で測定されたビニル床材からの放散速度は、拡散距離の逆数に比例し、これらの材料からの放散の境界層内拡散律速を示している。PFSを使用して得られた放散速度データを適用して、マイクロチャンバー内の境界層の厚さを推定するために、実験室での試験を実行した。これらの結果から、マイクロチャンバー内の建材の境界層の厚さは、ビニル床材と壁紙でそれぞれ2.5 ~ 3.7 mmと推定された。

またDEHPに限らない沸点のそれぞれ違うSVOC3成分(2-エチル-1-ヘキサノール, テキサノール, 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート:TXIB)の放散特性をガス状と吸着に分けるための放散実験を実施した。SVOC成分の放散特性は必ずしもガス状のみではなく吸着している割合も沸点が高くなればなるほど多くなる結果となった。よって化学物質の沸点や蒸気圧等の性質をよく理解し放散試験方法を決定する必要がある。日本における放散試験方法は、ガス状物質の測定評価法として制定されている「JIS A

1901：小形チャンバー法」と高沸点の成分を測定評価する「JIS A 1904：マイクロチャンバー法」がある。この2つの方法を使い分けながら過小評価にならないよう試験を実施しなければならないと考える。

今回はSVOC沸点の3成分を対象として放散試験方法の検討を行った。その結果、沸点の高いテキサノールとTXIBは吸着量を無視することができない成分ではないか考える。SVOC成分は建築材料から放散されたとしても吸着媒に吸着され室内環境に堆積し存在している可能性が示唆された。

7.2 今後の課題

本研究の目的であるマイクロプラスチックによる室内環境汚染の確認のための測定プロトコルの開発を行うことが出来た。更には、実住宅を用いたプロトコルの検証と関東地方10軒による実態調査（第1弾）を実施することができた。しかしながら、いくつかの今後の課題が残されている。

第3章では、室内マイクロプラスチック濃度を定量的に議論するために、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子の個数濃度を効率的にカウントした上で、成分分析を実施する分析方法の確立が必要であると考えられた。

第4章では、関東地方の住宅の室内環境におけるマイクロプラスチック汚染の実態を調査した。現在、世界中でマイクロプラスチックのフィールド調査が行われているが、日本でのフィールド調査の事例は見当たらなかった。したがって、本研究では、日本におけるフィールド調査の取り掛かりとして考えている。室内マイクロプラスチック汚染のさらなる研究と追加のフィールド調査が必要と考える。例えば、調査のサンプル数を増やして日本の住宅の室内環境におけるマイクロプラスチックの定性的・定量的な汚染レベルを把握し、他国のデータと比較する必要があると考える。実際に生活をしている住宅では、住宅ごと、部屋ごとにマイクロプラスチックの濃度や種類が異なる場合があると考えられるため、沈降ダストのサンプル数を増やす必要がある。本研究では、床に堆積した室内の塵埃(沈降ダスト)を採取し、沈降ダスト中のマイクロプラスチック成分について検討した。空中浮遊粉塵としてのマイクロプラスチックの絶対量は少ないと推定されますが、浮遊マイクロプラスチック成分のフィールド調査も必要になってくると思われる。更には、海洋生態系のマイクロプラスチック問題は、さまざまな化学汚染物質の吸着媒体であることが指摘されている。したがって、室内環境では、特にフローリングや備品の表面にほこりが堆積するため、様々な有機化合物がマイクロプラスチックに吸着すると考えられる。特に、準揮発性有機化合物(SVOC)は、吸着力が高いため、マイクロプラスチックに吸着される主要な化学成分であると推定する。マイクロプラスチックやその成分の吸着の有無を分析し、複合的・複合的な室内汚染を今後明らかにする予定である。室内環境に一定量のマイクロプラスチックが存在することが確認されたことから、マイクロプラスチックの排出源の特定は、室内のマイクロプラスチックの濃度と汚染を制御するための今後の重要な課題が確

認された。

第5章では、本研究に使用した吸着成分の分析フローは表面吸着成分と樹脂からの抽出成分の判別は非常に困難であると言える。そのため、定性されたマイクロプラスチックの樹脂種と合わせて樹脂に添加されている成分かどうかを解析し考察することが重要かつ必要である。

また SVOC 成分の吸着は無機物に対しても行われていることが確認できた。今後のハウスダスト分析についても無機物（砂など）との分離方法についての研究を進めていくことが課題である。

本研究において、室内環境におけるマイクロプラスチックの測定プロトコルを作成しその有効性を議論することができた。しかしながら、マイクロプラスチック汚染の実態は室内環境中ではまだまだこれからであり、大規模な実態調査による汚染状況の把握と吸着 SVOC の分析に関する研究が、今後必要となってくる。

謝 辭

謝辭

謝辞

本論文は、九州大学 環境エネルギー工学専攻 伊藤一秀教授，東洋大学 理工学部 建築学科 イムウンス教授のご指導の下行った「室内環境中のマイクロプラスチック濃度分析方法の確立と実態調査」に関する研究について取りまとめたものです。

2017 年度の室内環境学会学術大会で伊藤一秀教授にお会いし発表内容について議論したことが始まりで，学位取得への意欲が沸き起こり，2018 年に九州大学 環境エネルギー工学 専攻 博士後期課程へ編入学しました。当時は SVOC の放散測定や室内環境評価の研究を少しずつ積み重ねていた私に伊藤先生はマイクロプラスチックという課題を与えていただきました。それから今日まで学位論文を纏め終えることができたのも，伊藤先生の寛大で情熱的な指導の賜物です。伊藤先生にめぐり合うことがなければ，今現在の私は存在することができなかつたと考え，心よりの感謝の意を申し上げます。

社会人大学院生ということではなかなか思うように研究が進まない中で，イム先生にお会いすることができ研究の方向性や実験の進捗，論文の取りまとめ方などを丁寧に指導していただきました。更には，実験や分析といったフィールドワークは多くの経験をもって実施することは可能でしたが，論文作成に不慣れな私に対し粘り強く丁寧なご指導をしていただきました。イム先生の研究に対する情熱に出会い指導を受けられなければ本論文は存在しなかつたと考えます。またイム先生には研究を進めるにあたり心のこもった励ましをいただきましたこと感謝しております。誠にありがとうございました。

またご多忙中にもかかわらず論文調査を快くお受けいただきました九州大学 環境エネルギー工学専攻 宮崎隆彦教授，東洋大学 イムウンス教授にはご助言をいただきました。誠にありがとうございました。

マイクロプラスチック研究におきまして海洋マイクロプラスチック研究の第一人者である九州大学 応用力学研究所 附属大気海洋環境研究センター 磯辺篤彦教授には研究室のご紹介及び測定方法の開示をいただき大変参考になりました。寛大なご対応をしていただき感謝いたします。

九州大学 伊藤研究室の皆様や東洋大学 イム研究室の皆様にご助言や実験研究を支えていただきました。心より御礼申し上げます。

私にかかわっていただいた皆様のご指導・ご鞭撻に深く感謝し謝辞とさせていただきます。

2023 年 1 月 田中浩史

