

車室内における化学物質の実態調査

畑山 瑠莉香¹, 徳村 雅弘² (tokumura@ynu.ac.jp), 達 晃一^{1,3}, 益永 茂樹²

¹ 横浜国立大学 大学院環境情報学府 ² 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 ³ (株)いすゞ中央研究所

Introduction

自動車の車室内にはパネルやシートなどの部材としてプラスチック、ゴム、ポリウレタンなどが使用されており、これらの部材からトルエンなどの揮発性有機化合物(VOC)が放散することが問題となっている。また、プラスチック部材には可塑剤や難燃剤などの準揮発性有機化合物(SVOC)が含まれ、その放散も近年懸念され始めた。車室内は一般住宅と比較して内装品などの表面積に対する空間容積の割合が小さく、窓面積が大きく日射により高温になりやすいという特徴を持つため、VOCやSVOCの濃度は一般住宅に比べ、高くなることが予想される。しかし、自動車内の化学物質に関する研究報告は少なく、さらなる調査が必要とされている。

本研究では車室内のVOCとSVOC濃度を測定し、その汚染の実態について調査を行った。

Table 1 Emission source of VOC in car.

Chemicals	Application
Aceton	Solvent
Benzene	Synthetic rubber, Synthetic fiber, Paint
Ethylbenzene	Organic solvent (Paint), Bond
Formaldehyde	Materials of resin, Surface-active agent
Stylene	Form polystyrene, Thermal insulation, Synthetic rubber
Toluene	Oil varnish, Bond
Xylene	Oil varnish, Paint, Bond

Table 2 Emission source of SVOC in car.

Chemicals	Abbrev.	Application
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	PVC (polyvinyl chloride), Solvent, Bond
Dibutyl phthalate	DBP	PVC, Bond, Leather
Tributyl phosphate	TBP	Antifoam agent, Hydraulic fluids, Lacquers, Extractant for metal complexes, Plastic, Solvent
Tris(2-carboxyethyl)phosphate	TCEP	Polystyrene, Thermoplastics, Transmission fluids, Solvent
Tris(2-chloro-isopropyl)phosphate	TCEPP	PVC, Cellulose, Coatings, Polyester resins, Textile, Polyurethane foam
Triphenyl phosphate	TPP	Polyurethane foam
		PVC electronic equipment such as video display units cables, Thermoplastics, Phenylene-oxide-based resins, Phenolics resins
		Casting resins, Glue

Objects

Car 1

納入後 11 年経過した、日本製の 7 人乗りの乗用車。

Car 2 and 3

納入後 9 年経過した、日本製の 7 人乗りの乗用車。

Car 4

新車の日本製の 7 人乗り乗用車。

Car 5

納入後 2 年経過した、日本製の 4 人乗りの乗用車。

Car 6

納入後 10 年経過した、日本製の 5 人乗りの乗用車。



Aims

1. 車室内における VOC の汚染実態を明らかにするため、車室内中の VOC 濃度を測定する (VOC concentration in gas phase)
2. 車室内における SVOC の汚染実態を明らかにするため、車室内中の SVOC 濃度を測定する (SVOC concentration in gas phase)
3. ダストを介した SVOC の暴露量を推定するため、ダスト中の SVOC 濃度の測定を行う (SVOC concentration on dust)

VOC concentration in gas phase

実験操作

車室内空気を、エアポンプを用いてテドラバックに 1 L/min の流量で 2 L 捕集し、吸着剤捕集-加熱脱着装置付きガスクロマトグラフにて VOC 濃度を分析した。また、未同定の VOC の存在を調べるため、総揮発性有機化合物 (TVOC) 濃度を TVOC モニターにより測定した。

結果と考察

古車 (Car 1~3) からトルエンが 11~56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で検出された。トルエンは樹脂などの溶剤として汎用されるため、新車では部材に残留したトルエンが放散により高濃度となったが、古車では揮発が進んだことにより低濃度となったと考えられる。また、塗料や接着剤などに使用されるキシレンでも、古車の 3~12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し新車で 4003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、非常に高濃度が報告され、キシレンの室内濃度指針値 870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。室内濃度指針値のある他の VOC でも新車で超過するものがあつたが、古車ではいずれも指針値以下であった。他方、古車ではメタノールやエタノールが高濃度で検出された。TVOC の測定値は Car 2 で 743 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、TVOC 暫定目標値 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した。このことから、今回、測定できていない多様な VOC が車室内に存在することが示唆された。

Table 3 VOC concentrations in car indoor air.

Chemicals	Concentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
	Car 1	Car 2	Car 3	New car ¹⁾
Toluene	11	56	11	225
Methanol	N.D.	912	413	-
Ethanol	1555	579	35	-
Acetone	36	N.D.	31	-
2-Methylpentane	2	2	5	81
Methylethyleketone	3	28	5	5
3-Methylpentane	N.D.	11	6	10
Cyclohexane	2	22	6	14
n-Heptane	3	84	N.D.	-
Ethylbenzene	2	9	2	361
Xylene	4	12	3	4003
Styrene	1	1	2	74
α -Pinene	2	5	1	3
p-Dichlorobenzene	N.D.	23	N.D.	22
Limone	1	4	N.D.	6
Tetrahydrothylene	N.D.	151	13	-
1,3,5-Trimethylbenzene	N.D.	5	N.D.	67.8
Benzene	2	N.D.	N.D.	6.3
Formaldehyde	0.042	0.036	0.024	-
Acetaldehyde	0.063	0.08	0.063	-
T-VOC	298	743	41	13833.9

N.D.: Not detected
1) Yoshida et al., *Indoor Environment*, 3(2), 52-55, 2000.

SVOC concentration in gas phase

実験操作

車室内空気を、エアポンプを用いて捕集カートリッジに 9 L/min の流量で 500 L 通気した。捕集後、カートリッジ内の充填剤を取り出し、ジクロロメタン 2 mL により 10 分間の超音波抽出を行った。抽出液をガスクロマトグラフ質量分析計で分析した。

結果と考察

Car 4 でフタル酸エステル類の DEHP と DBP がそれぞれ 9.1, 6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度で検出された。DEHP は生産量も多く、自動車部材としての使用も多いためだと考えられる。また、DBP は蒸気圧が DEHP の約 300 倍と揮発性が高く、放散も多くなり高濃度になったと考えられる。リン系難燃剤は Car 4 では検出されなかったが、9 年使用した古車で TCEPP が 260, 190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度で検出されている。この要因として、9 年以内に使用するリン系難燃剤の種類や濃度が大きく変わったか、あるいは、現在使用されているリン系難燃剤は放散量を低減させるために分子量が大きいものを使用しているが、時間が経つにつれ加水分解し、その分解産物として TCEPP が生成した可能性なども挙げられる。

Table 4 SVOC concentrations in car indoor air.

Chemicals	Concentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				
	Car 4	New car ²⁾	9-Year ²⁾ -old car	9-Year ²⁾ -old car	9-Year ²⁾ -old car, occupied
BHT	50.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D6	26.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DBP	6.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEHP	9.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DEP	3.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DOA	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TBP	N.D.	14	2.5	10	8.2
TCEP	N.D.	4.3	9.4	N.D.	7.4
TCEPP	-	23	N.D.	260	190
TPP	N.D.	0.68	0.9	0.36	0.79

N.D.: Not detected - : No data

2) Hartmann et al., *Chemosphere*, 57, 781-787, 2004.

BHT: Dibutyl hydroxytoluene DEP: Diethyl phthalate
D6: Dodecylamethylcyclohexylsiloxane DOA: Dioctyl adipate
DBA: Dibenzylidene acetone TBP: Tributyl phosphate
DBP: Dibutyl phthalate TCEP: Tris(2-carboxyethyl)phosphine
DEHP: Bis(2-ethylhexyl)phthalate TCEPP: Tris(2-chloro-isopropyl)phosphate
TPP: Triphenyl phosphine

SVOC concentration on dust

実験操作

コードレス掃除機を用いて、車内のシート部分およびフロアマット部分のダストを捕集した。捕集時間はそれぞれ 5 分間である。その後ダストを 500 μm メッシュの篩にかけ、60 mg 分取した。アセトン:ヘキサン (3:1, v/v) の混合溶液 2 mL で 2 分間ボルテックスをかけ、10 分間超音波抽出を行い、これを 3 回繰り返した。抽出液をガスクロマトグラフ炎光高度検出器 (GC-FPD) で分析した。

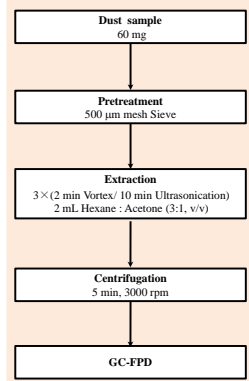


Fig. 1 Analysis method for SVOC concentration on dust

結果と考察

車室内のダストに吸着している SVOC を GC-FPD で分析した結果、いくつかのピークが得られた。そのうち、得られたピークの保持時間をリン系難燃剤の標準物質の保持時間と比較した結果、ピークのうちの 2 つは EHDP, TCEPP のものと推測された。ダスト中の EHDP および TCEPP 濃度はそれぞれ 0~2985 ng/g, 51~2610 ng/g であった。

一方、浮遊ダスト濃度は 15~36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。浮遊ダスト濃度およびダスト中の EHDP と TCEPP 濃度を考慮し、空気中の浮遊ダスト由来の SVOC 濃度を推算すると、0~90 pg/m^3 となった。気相中の SVOC 濃度と比較し低い値となった。しかし、本測定は停車時の人が乗車していない場合の測定結果であり、人の乗車および活動によって浮遊ダスト濃度は著しく上昇することが知られているため、ダストを介した暴露にも注意が必要である。

Table 5 SVOC concentrations on dust in car.

Chemicals	Concentration on dust [ng/g]							
	Car 1	Car 2	Car 3	Car 5	Car 6	Pakistan ³⁾ Car	Whole	
	Seat	Floor	Seat	Floor	Seat	Floor	Seat	Floor
EHDP	N.D.	19	57	21	234	N.D.	2985	167
TCEPP	1153	245	2610	1560	405	430	51	332
							1794	419
								30725
Dust [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	-	15	17	30	36	-	-	-

N.D.: Not detected - : No data
3) Ali et al., *Environment International*, 55, 62-70, 2013.

Conclusions

1. 古車でも T-VOC 濃度は高い (743 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。
2. DEHP と DBP が高濃度で検出 (9.1, 6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。
3. 浮遊ダスト由来の SVOC 濃度は低かった。

Acknowledgement

本研究の実施とデータの取りまとめに当たっては、日本電子株式会社の星野 邦広様、株式会社いすゞ中央研究所の内藤 敏幸様、竹田 哲也様に協力いただきました。記して深甚なる謝意を表します。また本研究は科研費の助成を受けたものである。

Appendix

