

車室内部材から放散する化学物質による車室内汚染 - 車室内の VOC, SVOC, アルデヒド類濃度の測定 -

○徳村 雅弘¹ (tokumura@ynu.ac.jp), 達 晃一^{2,3}, 畑山 瑠莉香², 内藤 敏幸³,
竹田 哲也³, 山取 由樹², 内藤 加奈子¹, 益永 茂樹¹

¹ 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 ² 横浜国立大学 大学院環境情報学府 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い。本研究では車室内における化学物質の汚染実態を明らかにするため、車室内中のVOC, SVOC, アルデヒド類濃度を測定した。ここではSVOCとして、臭素系難燃剤の代替物質として近年注目されているリン系難燃剤(OPFRs)を対象として測定を行った。

車室内には多くの内装品があり、それらが化学物質の発生源となり得る。車室内は空間容積に対して内装品表面積が大きい。日射により高温になりやすい。
→ 一般住宅と比べ、車室内の化学物質濃度は高くなりやすい。



シートやカーマット、脚座席としてリン系難燃剤が含まれている

インストールメンタルパネルなど接着剤にトルエン、キシレンが含まれている

Figure 1 The emission sources of pollutants in a car cabin.

Car samples

2013年10月から12月にかけて、26台の乗用車を対象に測定を行った。測定した車の概要をTable 1に示す。

Table 1 The list of cars measured in this study.

No.	Car age [year]	distance traveled [km]	Type	No.	Car age [year]	distance traveled [km]	Type
1	>4	40,000	Sedan	14	4	39,612	Hatchback
2	9	68,000	Hatchback	15	10	44,983	
3	5	80,000	Minivan	16	0.25	854	Minivan
4	2.5	35,000	Sedan	17	5	26,443	Sedan
5	>2	143,018	Hatchback	18	6	37,967	Van
6	8.08	66,500	Hatchback	19	1	8,371	Minivan
7	3	20,000	Hatchback	20	2	21,304	Sedan
8	3	24,247	Hatchback	21	3	28,478	Van
9	3	70,000	Sedan	22	5	14,384	Hatchback
10	10	50,000	Minivan	23	0.42	2,320	Sedan
11	11	8,000	Minivan	24	3	20,345	Minivan
12	13	55,000	Minivan	25	13	107,234	Hatchback
13	0.08	1,000	Minivan	26	9	156,748	Sedan

Aims

1. 車室内における VOC とアルデヒド類の汚染実態を明らかにするため、車室内中の VOC, アルデヒド類の濃度を測定する (VOC and Aldehydes in gas phase)
2. 車室内における気相中のリン系難燃剤の汚染実態を明らかにするため、車室内空気中のリン系難燃剤濃度を測定する (OPFRs in gas phase)
3. ダストを介したリン系難燃剤の暴露量を推定するため、ダスト中のリン系難燃剤濃度の測定を行う (OPFRs on dust)

VOC and Aldehydes in gas phase

実験操作

VOC
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。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。

アルデヒド類
車室内空気を、エアポンプを用いて捕集カートリッジに 1 L/min の流量で 60 L 通気した。捕集後、カートリッジ内の充填剤を取り出し、アセトニトリル 2 mL により抽出を行った。抽出液を高速液体クロマトグラフにより分析を行った。

実験結果

Table 2 The concentrations of VOC and aldehydes in car cabins.

Compounds	Concentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			LOD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	Mean*	Median	Max			
Acetaldehyde	10.35	11.74	30.52	8.51	0.02	0.18
Acetone	105.7	51.16	871.3	169.6	0.02	0.24
Acetonitrile	1198	574.45	7561	1653	0.02	0.17
Benzaldehyde	0.00	N.D.	N.D.	0.00	0.04	0.43
Benzene	30.80	1.19	750.7	149.6	0.03	0.30
n-Butanol	3.20	3.82	9.62	2.79	0.03	0.32
Butylacetate	0.36	N.D.	3.70	1.03	0.05	0.47
Cyclohexane	7.29	3.24	85.68	17.07	0.03	0.34
n-Decanal	0.23	N.D.	2.39	0.66	0.06	0.64
n-Decane	2.16	N.D.	22.69	6.22	0.06	0.58
Dichloromethane	10.82	6.45	69.38	14.59	0.03	0.35
Diethylether	3.34	0.33	25.18	5.86	0.03	0.30
n-Dodecane	1.58	1.30	8.45	1.90	0.07	0.70
Ethanol	191.6	99.10	1383	310.1	0.02	0.19
Ethylacetate	3.91	2.69	20.52	5.82	0.04	0.36
Ethylbenzene	0.41	3.85	8.10	2.47	0.04	0.43
2-Ethylhexanal	2.29	2.13	6.85	1.81	0.05	0.52
Formaldehyde	7.30	7.88	21.18	5.31	0.01	0.12
n-Heptane	2.07	1.53	7.65	2.21	0.04	0.41
n-Hexanal	0.87	N.D.	7.57	1.93	0.04	0.41
n-Hexane	9.33	11.51	22.70	6.60	0.03	0.35
Isopropylbenzene	0.41	N.D.	3.29	1.04	0.05	0.49
Limonene	0.22	N.D.	3.93	0.79	0.06	0.56
Methanol	673.4	328.5	3608	955.4	0.01	0.13
Methylcyclohexane	1.72	1.50	7.87	1.75	0.04	0.40
Methylcyclopentane	3.17	2.73	13.49	2.85	0.03	0.34
1-Methyl-2-ethylbenzene	3.99	1.84	31.66	6.41	0.05	0.49
1-Methyl-3-ethylbenzene	2.16	1.61	20.65	4.81	0.05	0.49
1-Methyl-4-ethylbenzene	10.34	1.38	83.89	25.89	0.05	0.49
MethylEthylketone	4.78	4.13	13.21	3.00	0.03	0.29
2-Methyloctane	0.61	N.D.	5.92	1.45	0.05	0.52
2-Methylpentane	1.91	0.83	7.24	2.64	0.03	0.35
2-Methylpropane	12.85	N.D.	310.2	65.11	0.02	0.24
3-Methylpentane	2.16	1.97	34.24	8.747	0.03	0.35
Naphthalene	0.80	N.D.	5.94	1.74	0.05	0.52
n-Nonanal	0.13	N.D.	2.17	0.49	0.06	0.58
n-Nonane	1.43	0.98	12.23	2.70	0.05	0.52
n-Octanal	3.11	2.20	29.85	5.66	0.05	0.52
n-Octane	2.96	1.74	21.37	5.58	0.05	0.47
1-Propanol	5.06	5.16	15.14	3.54	0.02	0.25
2-Propanol	0.02	N.D.	0.46	0.09	0.02	0.25
p-Dichlorobenzene	9.33	1.15	209.2	41.57	0.06	0.60
n-Pentane	2.88	N.D.	34.70	7.16	0.03	0.29
n-Propylbenzene	0.37	N.D.	4.59	1.23	0.05	0.49
n-Propene	0.30	N.D.	3.12	0.75	0.06	0.50
Styrene	0.38	N.D.	3.18	0.88	0.04	0.43
1,2,3-Trimethylbenzene	9.00	N.D.	162.9	33.50	0.05	0.49
1,2,4-Trimethylbenzene	0.12	N.D.	1.38	0.37	0.05	0.49
1,3,5-Trimethylbenzene	0.88	N.D.	4.59	1.26	0.05	0.49
Tetrachloroethylene	0.44	N.D.	4.43	1.29	0.07	0.68
n-Tetradecane	4.57	2.27	47.71	9.15	0.08	0.81
Tetrahydrofuran	1.23	N.D.	9.63	2.45	0.03	0.29
Toluene	21.72	23.46	78.30	15.23	0.04	0.38
1,1,1-Trichloroethane	6.84	3.42	48.31	11.50	0.05	0.55
n-Tridecane	5.55	N.D.	112.6	22.32	0.07	0.75
n-Undecanal	3.60	N.D.	78.01	15.51	0.07	0.70
n-Undecane	1.70	1.30	6.24	1.70	0.06	0.64
m,p-Xylene	3.68	3.65	17.43	3.29	0.04	0.43
o-Xylene	1.65	1.62	5.27	1.45	0.04	0.43
TVOC	450	438	1136	246	1	-

* When calculating mean concentrations, data of not-detected (N.D.) and lower than LOQ (<LOQ) were replaced by zero.

OPFRs 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蛍光高度検出器 (GC-FPD) およびガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS) にて分析を行った。Table 3 に本研究で測定対象としたリン系難燃剤のリストを示す。

Table 3 The list of target OPFRs.

Name	Abbr.	Structural formula	Name	Abbr.	Structural formula
2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDP		Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate	TCPP	
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBEP		Tris(1,3-dichloro isopropyl) phosphate	TDCPP	
Tris(n-butyl) phosphate	TBP		Tris(ethyl) phosphate	TEP	
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP		Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	
o-Tricresyl phosphate	o-TCP		Tris(propyl) phosphate	TPP	
p-Tricresyl phosphate	p-TCP		Tris(phenyl) phosphate	TPP	

実験結果

車室内空気中から Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) が高濃度で検出された。TCPP の最大濃度は 1502.1 ng/m³ であった。平均濃度は 178.5 ng/m³ であった。検出率は 100% であった。既往文献 (外車) と比較して非常に高濃度であったが、日本車の場合、TCPP が高濃度である場合が多いことが報告されている。

Table 4 OPFRs concentration in the car cabins.

Compounds	Concentration [ng/m^3]			New Car**	One Year Old Car**	Nine Years Old Car**
	Mean*	Median	Max			
EHDP	0.0	N.D.	N.D.	-	-	-
TBEP	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TBP	0.8	0.9	1.3	14	2.5	10
TCEP	0.0	N.D.	N.D.	4.3	9.4	N.D.
o-TCP	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
p-TCP	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TCPP	178.5	12.8	1502.1	23	N.D.	260
TDCPP	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TEHP	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TEP	2.2	1.6	5.4	-	-	-
TPP	0.0	N.D.	N.D.	0.68	0.9	0.36
TPP	1.4	1.7	1.8	-	-	-

* When calculating mean concentrations, data of not-detected (N.D.) and lower than LOQ (<LOQ) were replaced by zero. ** Hartmann et al., 2004

OPFRs 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 GC-FPD および GC-MS/MS で分析を行った。

実験結果

車室内ダストからは 2-Ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDP), Tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), Tris(n-butyl) phosphate (TBP), Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), Tricresyl phosphate (TCP), TCPP, Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP), Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), Tris(ethyl) phosphate (TEP), Tris(phenyl) phosphate (TPP) が検出された。検出頻度が高かった物質としては、TCPP (100%)、TCEP (60%)、TBP (60%)、TBEP (50%) が挙げられる。

Table 5 OPFRs concentration on dust in the car cabins.

Compounds	Concentration [$\mu\text{g}/\text{g}$]			Kuwaiti cars**	Pakistani cars**	German cars***	
	Mean*	Median	Max				
EHDP	Sheat	17.8	6.9	105	-	-	
	Matless	10.4	8.0	30.3	-	-	
TBEP	Sheat	33.6	36.7	68.4	4.465	0.016	7.5
	Matless	86.8	52.6	384	-	-	-
TBP	Sheat	0.4	0.3	1.3	0.73	0.018	0.015
	Matless	1.4	0.5	5.9	-	-	-
TCEP	Sheat	14.4	2.7	71.2	1.765	0.075	0.28
	Matless	1.3	0.7	5.5	-	-	-
o-TCP	Sheat	0.3	N.D.	2.9	-	-	-
	Matless	0.0	N.D.	N.D.	-	-	-
p-TCP	Sheat	0.2	N.D.	1.0	-	-	-
	Matless	0.0	N.D.	0.1	-	-	-
TCPP	Sheat	34.8	1.2	389	30.725	0.1	3.2
	Matless	0.5	0.3	1.9	-	-	-
TDCPP	Sheat	16.9	1.4	192	7.63	0.029	21
	Matless	0.9	0.8	2.1	-	-	-
TEHP	Sheat	2.5	2.5	4.2	-	-	-
	Matless	35.0	2.2	637	-	-	-
TEP	Sheat	0.2	0.1	0.6	-	-	-
	Matless	0.2	0.1	1.3	-	-	-
TPP	Sheat	21.2	1.5	202	1.76	0.245	2.3
	Matless	1.6	1.2	7.8	-	-	-
TPP	Sheat	0.0	N.D.	0.1	-	-	-
	Matless	0.0	N.D.	0.1	-	-	-

* When calculating mean concentrations, data of not-detected (N.D.) and lower than LOQ (<LOQ) were replaced by zero. ** Ali et al., 2013. *** Brommer et al., 2012

Conclusions

新車からは高濃度の化学物質が検出された。また、使い古した車であっても、高濃度の化学物質が検出される場合があった。車の所有者の使い方により化学物質濃度は大きく影響を受けると考えられる。