

製品からのVOC等放散による 事故原因究明技術の強化検討報告書

平成28年3月

目次

1. 趣旨及び経緯.....	1
2. 委員会.....	1
3. 定義.....	2
4. 対策・対応の現状.....	3
4.1 海外情勢.....	3
4.2 国内行政施策の現状.....	5
4.3 各工業会の対応.....	7
5. 製品からの VOC 等放散事故事例の解析等.....	7
5.1 該当する製品事故の発生状況.....	7
5.2 事故事例の解析.....	10
6. NITE における製品からの VOC 等放散事故原因究明の現状.....	13
6.1 概要.....	13
6.2 NITE 保有の試験技術及び設備.....	13
6.2.1 空気捕集.....	13
6.2.2 チャンバーシステム.....	14
6.2.3 分析装置.....	16
6.2.4 対応可能な JIS 試験方法.....	16
6.2.5 基本的な試験条件.....	16
6.3 現状における課題.....	18
7. 事故原因調査の測定データ解析.....	19
7.1 検出物質.....	19
7.2 放散速度.....	19
7.3 化学物質のリスク評価.....	19
7.4 製品サイズと使用時の呼吸域との距離.....	20

8.	市場製品の測定及び解析	20
8.1	電磁調理器	22
8.1.1	試験方法	22
8.1.2	測定結果と解析	23
8.1.3	測定結果の考察	25
8.2	木製たんす、カーペット、木製ベッドフレーム及び樹脂製玩具	25
8.2.1	試験方法	25
8.2.2	測定結果と解析	26
8.2.3	測定結果の考察	31
8.3	木製テーブル、木製本棚、テレビ及びパソコン	32
8.3.1	試験方法	32
8.3.2	測定結果と解析	33
8.3.3	測定結果の考察	41
9.	製品からの VOC 等放散事故原因究明手法の強化	42
9.1	原因究明手法	42
9.1.1	事故通知者からの基礎情報収集	42
9.1.2	放散速度の測定	42
9.1.3	暴露濃度の推定	43
9.1.4	放散物質のリスク評価(9.4 参照)	45
9.1.5	事故原因の考察	45
9.2	事故品の初期放散速度算出方法の検証	45
9.3	近接場/非近接場モデル濃度領域の設定	47
9.4	化学物質のリスク評価 資料 3	48
10.	まとめ	50

1. 趣旨及び経緯

製品から放散される化学物質による健康被害事故件数は、近年増加傾向にあるが、原因特定に至った件数は極めて少ない。その理由としては、①感受性等、個人差の影響が大きい、②吸入摂取と健康被害との因果関係が不明な物質が多い、③健康被害を及ぼす可能性のある放散物質が検出されても被害者本人による確認ができない、④放散速度としての基準値、指針値がない等、様々である。

例えば、室内濃度指針値策定(厚生労働省)、建築基準法におけるホルムアルデヒド放散等級による規制(国土交通省)、大気汚染防止法改正に伴うVOC排出削減の自主的取組の推進(経済産業省)など、国内行政機関によって一定の対応施策が講じられ、現在もなお、その充実が図られている。

現在、製品から放散される化学物質に起因するとみられる製品事故(以下、“製品からのVOC等放散事故”という。)の原因調査にあつては、対応可能な場合、事業者又は当機構(以下、“NITE”という。)で放散速度データを取得し、一定条件の室内空気濃度に換算(以下、“室内濃度換算値”という。)した上で、厚生労働省の示す室内濃度指針値と比較・参照して事故原因区分を判断してきたところである。指針値を超える場合には「製品起因」とし、それ以外の場合は、「個人の感受性」又は「原因不明」に分類している状況にある。

しかしながら、大きさ、使用方法等が異なるあらゆる製品について、一律に室内濃度換算値で評価することは、必ずしも適切でない。

そこで、発熱製品、大型家具等、これまで実測が困難であった製品の放散速度データを含めて、様々な製品から放散される化学物質放散速度の測定データを整理・解析するとともに、放散速度を用いた原因究明手法を模索し、将来的に関係省庁や業界団体によって指針値等が策定される際の基礎データとするなど、化学物質吸入事故における原因物質究明に資することを目的に、この調査を行った。

2. 委員会

外部有識者による委員会を設置・運営し、調査方法、測定データの整理・解析、調査結果の取りまとめに際して適宜検討を行った。委員会の構成を次に示す。

【委員】(五十音順)

委員長 池田 耕一	日本大学理工学部建築学科 特任教授
上田 隆司	フランスベッド株式会社商品開発部 部長【全日本ベッド工業会】
岡本 誉士夫	ダイキン工業株式会社滋賀製作所空調生産本部商品開発グループ 主任技師【一般社団法人日本電機工業会】(平成25年7月22日から)
加藤 信介	国立大学法人東京大学生産技術研究所 教授
亀屋 隆志	国立大学法人横浜国立大学工学部物質工学科 准教授
酒井 信夫	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第一室 室長(平成27年9

月28日から)

坂部 貢 東海大学医学部基礎医学系生体構造機能学領域 副学部長・教授
十王館 守 ソニー株式会社環境推進センター製品環境部製品リサイクル課 環境マネジャー【一般社団法人電子情報技術産業協会】(平成25年3月31日まで)

神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第一室 室長(平成27年3月31日まで)

杉本 浩 一般社団法人日本家具産業振興会 参与
田辺 新一 早稲田大学理工学術院創造理工学部建築学科 教授
徳永 寛 富士通(株)パーソナルビジネス本部第一クライアントプロダクト 事業部メカニカルデザイン技術部【一般社団法人電子情報技術産業協会】(平成25年7月22日から)

西本 猛史 シャープ株式会社東京支社渉外部 副参事【一般社団法人日本電機工業会】(平成25年3月31日まで)

長谷川あゆみ 株式会社住化分析センター環境事業部 課長

【関係省】

厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室
経済産業省製造産業局化学物質管理課
経済産業省商務情報政策局生活文化創造産業課日用品室
経済産業省商務情報政策局商務流通保安グループ製品安全課製品事故対策室

【関係団体】

国立研究開発法人産業技術総合研究所
一般財団法人家電製品協会
一般社団法人日本電機工業会
一般社団法人電子情報技術産業協会
一般社団法人日本照明工業会

3. 定義

ここでいう、“製品”とは、消費生活用製品安全法で定義するところの、「主として一般消費者の生活の用に供される製品」とする。

また、“製品からのVOC等放散事故”とは、製品から放散される、ホルムアルデヒド等のカルボニル化合物、沸点がヘキサンからヘキサデカンの範囲にある揮発性有機化合物(以下、“VOC”という。)等の化学物質を、鼻などの呼吸器から摂取することによって健康被害(めまい、頭痛、吐き気等)に至る事故であり、いわゆるシックハウス症候群や化学物質過敏症と類推され

る事故とする。燃焼器具の不完全燃焼による一酸化炭素中毒や、製品自体が燃焼して発生する有害ガスによる事故等は除く。

4. 対策・対応の現状

4.1 海外情勢

VOC等に関する国際的な動向としては、世界保健機構(WHO)が空気質ガイドラインとして、個別化学物質の空気濃度指針値を設定している。また、1991年11月には、国連ヨーロッパ経済委員会(EEC)のVOC放出量削減議定書(VOC発生量を2000年までに1988年比30%削減する)に、ヨーロッパ23か国、アメリカ及びカナダが調印している。1999年には、2010年までに削減比が1990年比約60%に上方修正されるなど、海外におけるVOC放出に対する規制は厳しさを増している。

WHO及び各国個別の室内空気質規制の概況を、表1に示す。表1で、“ガイドライン値の有無”にある数値は、水準数を示しており、例えばドイツのTVOCガイドライン値は、4水準まで設定されていることを示している。建材関連以外の製品対策としては、ドイツの環境規格であるブルーエンジェルRAL-UZ114において、プリンター等の事務機器から放散されるスチレン、ベンゼン及び総揮発性有機化合物(以下、“TVOC”という。)の放散速度に基準値が設けられている。

測定方法の標準化に関しては、ISO/TC146(大気(の質)/SC6(室内空気))において、表2に示す室内空気中のVOC等濃度測定方法の規格があり、ISO/IECのジョイント規格として、ISO/IEC28360:2007“Information technology—Office equipment—Determination of chemical emission rates from electronic equipment”(対応JIS C9913:2008、X6936:2011)がある。

表1 各国・組織における規制概況

国、組織	建材の放散基準 (チャンバー試験)	室内空気質ガイドライン値の有無(水準数)			
		ホルムアルデヒド ¹⁾	個別 VOCs	TVOC	その他
WHO 本部	—	1	1	—	アセトアルデヒド ²⁾ 他
WHO 欧州	—	1	1	—	ラドン他
イギリス	—	1	—	1	ベンゼン他
オランダ	ホルムアルデヒド ¹⁾ /木質建材	—	—	—	—
スイス	—	1	—	—	ポリ塩化ビフェニル
スウェーデン	ホルムアルデヒド ¹⁾ /木質建材	—	—	—	ラドン
デンマーク	ホルムアルデヒド ¹⁾ /木質建材、ユリア樹脂	—	—	—	—
ドイツ	ホルムアルデヒド ¹⁾ /木質建材、ユリア樹脂	2	2	4	防腐剤他
ノルウェー	—	1	—	—	ラドン、アスベスト他

フィンランド	—	3	—	3	ラドン、アンモニア
フランス	ホルムアルデヒド/主にユリア樹脂	1	1	—	ベンゼン他
ポーランド	—	1	1	1	アンモニア他
中国	カーペットとその接着剤、木質家具、木質建材	1	1	1	ラドン、アンモニア他
中国(香港)	—	2	1	2	ラドン、細菌
シンガポール	—	1	—	1	細菌、カビ
韓国	ホルムアルデヒド、TVOC	1	—	1	ラドン、細菌他
日本	ホルムアルデヒド/木質建材、接着剤、塗料など	1	1	1	アセトアルデヒド他
アメリカ	ホルムアルデヒド/合板、パーティクルボード	1 (カリフォルニア州)	—	—	クロルデン(国立科学アカデミー)
カナダ	ユリア樹脂使用禁止	2	—	—	ラドン
オーストラリア	—	1	—	1	ラドン、硫酸塩

表 2 ISO/TC146/SC6 関連規格

規格番号	規格名称	対応 JIS
16000-1:2004	Indoor air—Part1:General aspects of sampling strategy	A1960:2015
16000-2:2004	Indoor air—Part2:Sampling strategy for formaldehyde	A1961:2015
16000-3:2011	Indoor air—Part3:Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds—Active sampling methods	A1962:2015
16000-4:2011	Indoor air—Part4:Determination of formaldehyde—Diffusive sampling methods	A1963:2015
16000-5:2007	Indoor air--Part5:Sampling strategy for volatile organic compounds	A1964:2015
16000-6:2011	Indoor air—Part6:Determination of volatile organic compounds in indoor air and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID	A1965:2015
16000-9:2006	Indoor air—Part9:Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing—Emission test chamber method	A1901:2015
16000-10:2006	Indoor air—Part10:Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing—Emission test cell method	—

16000-11:2006	Indoor air – Part 11: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Sampling, storage of samples and preparation of test specimens	A1902-1～4:2015
16000-23:2009	Indoor air – Part 23: Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentration by sorptive building materials	A1905-1:2015
16000-24:2009	Indoor air – Part 24: Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compounds(except formaldehyde)concentration by sorptive building materials	A1906:2015
16000-25:2011	Indoor air – Part 25: Determination of the emission of semi-volatile organic compounds by building products – Micro-chamber method	A1904:2015
16000-28:2012	Indoor air – Part 28: Determination of odour emissions from building products using test chambers	—
16017-1:2000	Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography – Part 1: Pumped sampling	A1966:2015
16017-2:2003	Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography – Part 2: Diffusive sampling	A1967:2015

4.2 国内行政施策の現状

シックハウス問題を軸とした、空気中のVOC等化学物質に対する行政施策が、各省庁によって取られている(表3)。

これらの施策のうち、室内空気質に関する規制・基準としては、建築基準法、JIS個別製品規格、学校安全衛生法があるが、その規制値や基準値のベースとされているのは、厚生労働省による「室内空気汚染に係るガイドライン」にて策定されている室内濃度指針値(以下、“厚生労働省指針値”という。)(表4)である。当該指針値は、「現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から、ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な影響は受けないであろうと判断される値を算出したもの」である。

JISでホルムアルデヒド放散速度の基準が定められている個別製品規格は、建材製品又は建築材料であり、現在のところ、雑貨、家具、家電等の製品にあって放散速度等について規定した個別製品規格はない。JIS以外では、電気用品安全法において、電気ストーブに対するVOC等放散を抑制する基準が設けられている。

一方、現時点で基準値等が整備されていない分野においても、公的機関による調査が行われ、その方向性が示されている。例えば、経済産業省にあっては、平成22年度中小企業支援

調査である「家具のVOC対策等実態調査及び今後のあり方を検討する調査事業」が実施され、木製家具関連業界における現状を分析して課題を浮き彫りにし、基準値等を検討する際の方針、考慮すべき事項等を示している。

また、厚生労働省では、厚労省指針値改正の必要性を検討しており、国立医薬品食品衛生研究所で、検討の基礎データとなる室内環境汚染全国実態調査などが実施されている。

表 3 VOC 等による空気汚染に対する行政施策

	施 策	内 容	施行等の時期
厚生労働省	室内空気汚染に係るガイドライン	ホルムアルデヒド等 13 物質について、室内濃度指針値を公表	1997.6.13～ (表 4 参照)
国土交通省	建築基準法の改正	使用する建材の、ホルムアルデヒド、クロルピリホスについて規制	2003.7.1
	住宅性能表示制度の改正	ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びスチレンの 5 物質について、室内空気中の濃度測定結果等を表示項目として追加	2003.7.1
経済産業省	測定試験方法の標準化	室内空気測定方法、チャンバー法の JIS 化	2003～
	建築材料 JIS の制定・改正	塗料、接着剤、断熱材など、41 の個別製品規格について、ホルムアルデヒド放散量基準値を引き下げる等改正するとともに、4 規格を制定	2003～
	電気用品安全法(技術上の基準)の改正	赤熱する発熱体を有する電気ストーブの保護枠又は保護網等への、塗装等の禁止	2010.9.1
	VOC 排出抑制	大気汚染防止法による規制と自主的取組の促進	2006.4.1
文部科学省	学校環境衛生の基準の改正	教室空気中のホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼン、エチルベンゼン及びスチレン濃度を検査項目として規定	2009.4.1

表 4 厚生労働省の揮発性有機化合物室内濃度指針値

揮発性有機化合物	室内濃度指針値※1	毒性指標	設定日
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppm)	ヒト吸入暴露における鼻咽頭粘膜への刺激	1997.6.13
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03ppm)	ラットの経気道暴露における鼻腔嗅覚上皮への影響	2002.1.22
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppm)	ヒト吸入暴露における神経行動機能及び生殖発生への影響	2000.6.26
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20ppm)	妊娠ラット吸入暴露における出生児の中樞神経系発達への影響	2000.6.26

エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88ppm)	マウス及びラット吸入暴露における肝臓及び腎臓への影響	2000.12.15
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05ppm)	ラット吸入暴露における脳や肝臓への影響	2000.12.15
p-ジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)	ビーグル犬経口暴露における肝臓及び腎臓等への影響	2000.6.26
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)	C8-C16 混合物のラット経口暴露における肝臓への影響	2001.7.5
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppb) 小児の場合は 1/10	母ラット経口暴露における新生児の神経発達への影響及び新生児脳への形態学的影響	2000.12.15
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8ppb)	ラットの経口暴露におけるコリンエステラーゼ活性などへの影響	2002.1.22
ダイアジノン	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppb)	ラット吸入暴露における血漿及び赤血球コリンエステラーゼ活性への影響	2001.7.5
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppm)	母ラット経口暴露における新生児の生殖器の構造異常等の影響	2000.12.15
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6ppb)	ラット経口暴露における精巣への病理組織学的影響	2001.7.5

※1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、ppm 又は ppb との換算は、25°Cの場合による。

4.3 各工業会の対応

製品対応として、国内の各業界団体及び工業会において、自主基準を設けるなど、次のような取り組みが行われている。

- ・一般社団法人日本電機工業会 家電機器技術委員会製品 VOC 対応 WG における対策の検討及び推進。
- ・一般社団法人電子情報技術産業協会 「PC およびタブレット端末に関する VOC 放散速度の指針値」、「AV 機器からの VOC 放散速度の指針値」
- ・一般社団法人日本家具産業振興会 「室内環境配慮マーク」
- ・全日本ベッド工業会 「マットレスの環境基準」、「フレーム環境基準」
- ・インテリアファブリックス性能評価協議会 「VOC(ホルムアルデヒド)放散の自主基準」
- ・社団法人日本塗料工業会 「VOC 排出抑制と低 VOC 塗料自主表示」、「ホルムアルデヒド放散等級表示自主管理」など
- ・日本接着剤工業会 「ノンホルムアルデヒド製品登録制度」、「室内空気質汚染対策のための VOC 自主管理規定」

5. 製品からの VOC 等放散事故事例の解析等

5.1 該当する製品事故の発生状況

NITE に通知があり調査終了に至った VOC 等放散事故に該当する案件は、平成 12～27 年度の 16 年間で 99 件であった(別添)。これを製品類別・品名別に集計した結果は、表 5 の

とおりであった。

表 5 製品別 VOC 等放散事故件数(NITE 事故情報 DB)

品目類別	品名	件数	品目類別	品名	件数
家庭用電気製品 18 件	トースター	1	家具・住宅用品 27 件	アイロン台	1
	パソコン周辺機器	2		ゴム脚	1
	ラミネーター	1		たんす	5(1)
	掃除機	2		ワゴン	1
	電気こたつ	1		ベッド	3(1)
	電気ストーブ	7		机	3
	電気オープンレンジ	1		畳表	1
	電気製パン器	1		壁紙	1
	電気炊飯器	1(1)		柱保護シート	1
	液晶テレビ	1		補助錠	1
燃焼器具 1 件	固形燃料	1	テレビ台	1	
身のまわり品 12 件	サンダル・スリッパ	2	棚	2	
	風呂用品(おけ)	1	防音室	3	
	レジ袋	1	ソファ	1(1)	
	ロール式粘着テープ	1	カーテン(非繊維製)	2	
	靴	2	レジャー用品 6 件	サンドバッグ	1
	靴	1		ビニールプール	1
	文具	2		運動器具	1
	人台	1		麻雀牌	1
	接着剤	1(1)	玩具	2	
繊維製品 15 件	カーテン	1	保健衛生用品 20 件	スプレー缶	5
	カーペット	3		蚊取り線香	1
	シャツ	1		消臭剤(自動車用)	6
	マットレス	4		洗浄剤	2
	靴下	1		防虫剤(ハンドスプレー)	1
	防災シート	1		柔軟剤	1
	エプロン	1		除菌剤	2
	レインウェア	1		マスク	1
	毛布・毛布カバー	2		蚊取り器	1
合計 99 件(5 件/重大事故件数/内数)					

注) ハイライトは、NITEにおいて化学物質放散試験の測定実績がある製品。

品名別では、電気ストーブが 7 件で最も件数が多かった。次に、保健衛生用品の消臭剤(自動車用)が 6 件と比較的多いが、これはすべて同一製品による事故である。このほか、たんす、スプレー缶で各 5 件、マットレス 4 件、カーペット、ベッド、机、防音室で各 3 件の事故情報が受け付けられている。その他には、製品別に特段の偏り等はなく、広範囲な製品にわたって発生している。

生産国別で見ると、中国製が 48 件(48.5%)と最も多く、次に日本製 37 件(37.4%)、中国以外の外国製 11 件(11.1%)、不明 3 件(3.0%)であった。

一定程度の具体的な健康被害の有無が確認できた案件を扱う NITE 事故情報収集制度に対し、より幅広・網羅的に情報を収集している国民生活センターの消費生活情報ネットワークシステム(PIO-NET)の危害情報システムで、「シックハウス、化学物質、吐き気、めまい、嘔吐、

頭痛、匂い(臭い)」等をキーワードに危害・危険情報を検索し、さらに絞り込んだ結果、平成 12～22 年の 11 年間で、該当する可能性のある案件は 1174 件であった。該当案件の特徴的な相談内容として、公的機関による測定・検査の可否や、基準値の存在に関する問い合わせが散見された。

PIO-NET の該当案件数を年別に集計すると、図 1 のとおりであった。また、製品類別に集計した場合は、図 2 のとおりであった。

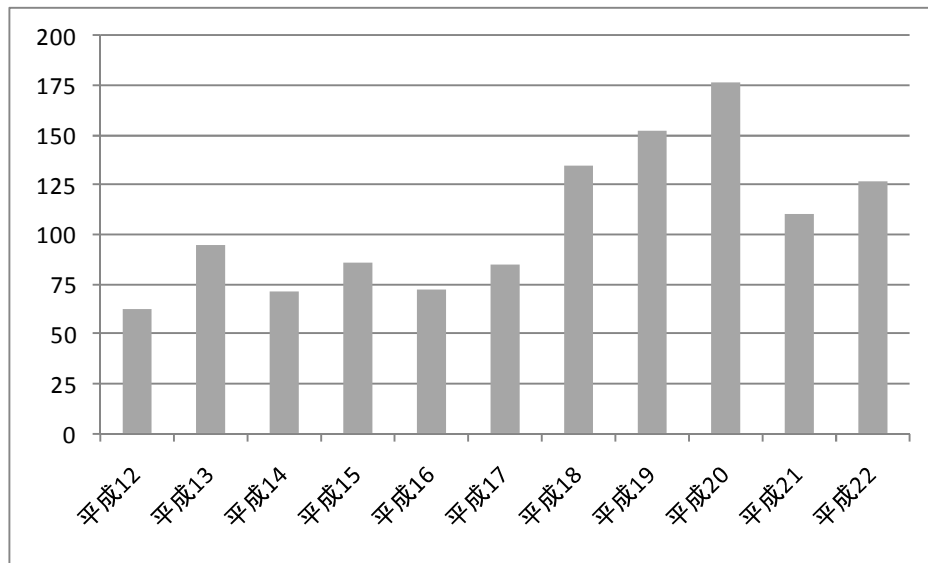


図 1 PIO-NET 受付年別件数

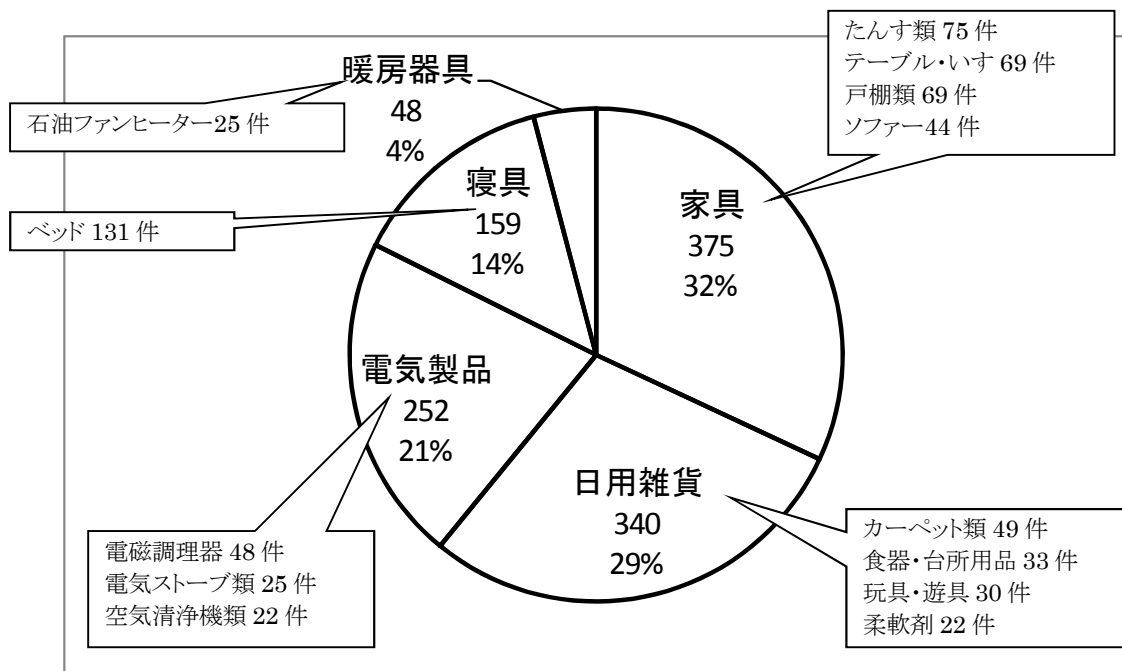


図 2 PIO-NET 製品類別件数と割合

個別製品ごとの件数では、ベッドが 131 件と最も多く、次いで、たんす類(75 件)、テーブル・いす(69 件)、戸棚類(69 件)、カーペット類(49 件)、IH クッキングヒーター等の電磁調理器(48 件)となっている。これらの個別製品は、例えばベッドの場合、さらに「2 段ベッド」、「ベビーベッド」、「パイプベッド」などに細分類されるが、製品に関する詳細な情報がない案件が多い。また、国産品・輸入品の別も定かでないケースが多い。

5.2 事故事例の解析

NITE 事故情報収集制度及び PIO-NET 危害情報システムから検索した、製品からの VOC 等放散事故に該当する案件について、得られた情報から判断できる範囲で、事故発生のタイミング、症状などで類別した。

(1) 事故発生のタイミング

NITE 案件 99 件の事故発生のタイミングを、開梱～使用 1 日以内、使用開始後 1 か月以内、使用開始後 1 か月以上に類別した結果は、図 3 のとおりであった。開梱～使用 1 日以内での事故発生件数は 46.5%で、全体の約半数を占めていた。

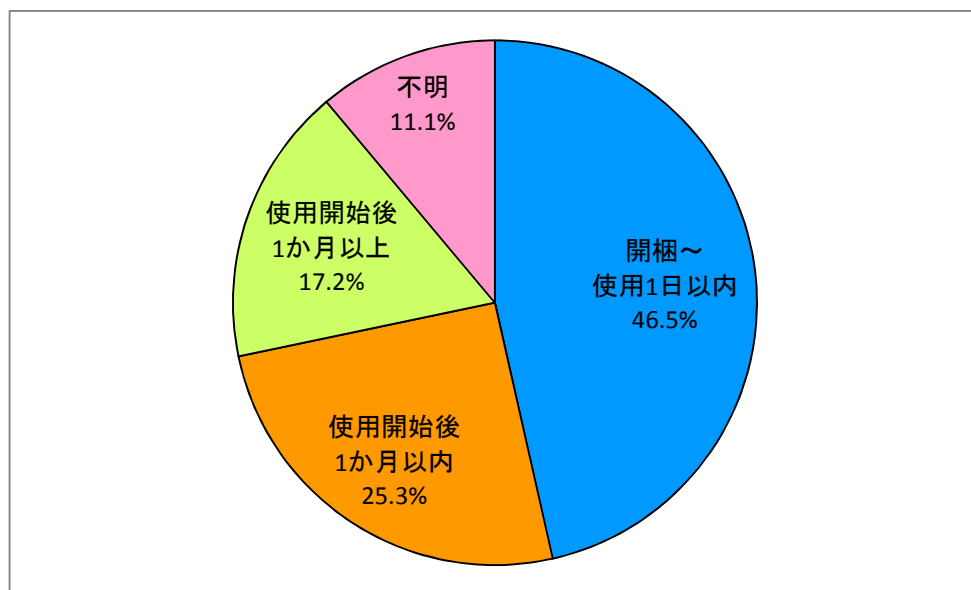


図 3 事故発生のタイミング(NITE 案件)

一方、PIO-NET 案件で、異臭などの異常を感じたタイミングを、「開梱直後」(設置直後を含む)、「設置後」(設置してから一定の期間があったもの)、「使用中」及び「不明」に類別した結果は、表 6 のとおりであった。

表 6 から、家電製品、台所・食卓用品、燃焼器具及び保健衛生用品にあつては、使用中の発生率が 71.5%～83.1%と高く、家具・住宅用品にあつては、開梱直後と設置後の事故発生率が合わせて 72.8%となった。

表 6 事故発生のタイミング(PIO-NET 案件) (件数)

製品群	開梱直後	設置後	使用中	不明	計
家庭用電気製品	17 (6.1%)	46 (16.6%)	198 (71.5%)	16 (5.8%)	277
台所・食卓用品	5 (15.2%)	1 (3.0%)	27 (81.8%)	0 (0.0%)	33
燃焼器具	0 (0.0%)	1 (2.2%)	37 (82.2%)	7 (15.6%)	45
家具・住宅用品	184 (33.5%)	216 (39.3%)	12 (2.2%)	138 (25.1%)	550
身のまわり品	8 (29.6%)	0 (0.0%)	13 (48.2%)	6 (22.2%)	27
保健衛生用品	4 (4.8%)	3 (3.6%)	69 (83.1%)	7 (8.4%)	83
レジャー用品	26 (50.0%)	3 (5.8%)	6 (11.5%)	17 (32.7%)	52
乳幼児用品	1 (100.0%)	0 (0.0%)	0 (0.0%)	0 (0.0%)	1
繊維製品	52 (51.0%)	27 (26.5%)	2 (2.0%)	21 (20.6%)	102
その他	0 (0.0%)	0 (0.0%)	0 (0.0%)	4 (100.0%)	4
総計	297 (25.3%)	297 (25.3%)	364 (31.0%)	216 (18.4%)	1174 (100.0%)

注) 下段は、製品群内の件数割合

使用中の発生割合が高かった製品群には、使用に伴って温度が上昇する製品や、食器など鼻・口の近傍で使用する製品が多いこと、家具・住宅用品は室内に据え付けて使用することが、その理由として考えられ、事故発生のタイミングは、各製品群の使用等の特性を示す結果となった。

なお、保健衛生用品は、主に芳香剤やエアゾール製品であり、化学物質を放出すること自体が使用目的となる製品であることから、他製品の VOC 等放散事故とは認識を異にするべきと考える。

(2) 症状の分類と発症部位等

化学物質不耐性/影響評価国際問診票(QEESI^{※2})に基づき、症状を表 7 のように分類し、治療に要した期間等を発症部位ごとに集計した結果を表 8 に示す。

※2 Quick Environmental Exposure and Sensitivity Inventory
Miller CS, et al., Toxicol. Indust. Health 15:370-375, 1999.

表 7 症状の分類

番号	部位等	症状例
1	頭部	頭痛、圧迫感など
2	粘膜・呼吸器	眼の刺激、しみる感じ、息切れ、咳、たんなど
3	心・循環器	どろき、不整脈、胸の不安感など
4	胃腸	腹痛、胃けいれん、膨満感、吐き気、下痢、便秘など
5	泌尿・生殖器	トイレが近い、尿失禁、排尿困難、陰部のかゆみや痛み
6	皮膚	発疹、じんましん、アトピー、皮膚の乾燥感
7	筋・関節・骨	筋肉・関節の痛み、けいれん、こわばり、脱力
8	神経・末梢神経	めまい、立ちくらみ、手足のしびれやチクチク感、目のピントが合わない
9	情緒	緊張する、刺激されやすい、うつ状態、泣きたくなったり激情的になったりする
10	認識	集中力、記憶力、決断力の低下、無気力なども含めた思考力の低下

表 8 治療期間と発症部位等(件)

治療期間	発症部位等	頭部	粘膜・呼吸器	心・循環器	胃腸	泌尿・生殖器	皮膚	筋・関節・骨	神経・末梢神経	情緒・認識	不明	総計
1週間未満		20	31	1	9	0	6	0	0	11	1	79
1～2週間		6	16	0	1	0	2	2	0	1	1	29
3～4週間		4	5	0	0	0	1	0	1	4	0	15
1か月以上		8	21	1	1	0	7	0	1	14	1	54
受診せず		251	235	6	58	0	30	3	0	73	4	660
不明		102	98	3	20	0	13	2	1	58	40	337
総計		391	406	11	89	0	59	7	3	161	47	1174

表 8 から、発症部位別では、眼・鼻・咽喉・気道の症状を包含した粘膜・呼吸器が 406 件と最も多かった。次に頭部が 391 件あり、多くは頭痛又は頭が重いという症状であった。頭部の症状を訴えている案件には、吐き気や目の痛みなど、他の症状を併発しているものが 10 件含まれるが、ここでは“頭部”の症状としてカウントしている。頭部に次いで、情緒・認識 161 件、胃腸 89 件、皮膚 59 件の順であった。情緒・認識については、漠然と全身的な症状であったものを、これにカウントしているが、詳細な情報が十分になかったため“情緒”と“認識”と

の識別ができず、合算で表している。

治療期間としては、1 週間未満が 79 件で最も多く、また、約半数にあたる 660 件は医療機関を受診していないことから、当該分野の人的被害は、概して急性的で短期間で症状が治まる場合が多いと言えるが、その一方で、治療期間が 1 か月以上の場合が 54 件あり、約 5 %は治療期間が 1 か月以上に及ぶ(重大事故に該当する)場合がある。

なお、QEESI[®]は医療機関が治療に際して用いる問診票であり、これを直接活用することは製品事故の原因調査にはそぐわないと考えるが、症状や発症部位等について、QEESI[®]に即して基礎情報を収集・整理することで、調査内容の充実を図ることが期待できる。

(3) 製品サイズと使用時の呼吸域との距離

事故事例にある製品の、サイズと使用領域(使用時・設置時における人体・呼吸器との距離)について、各々大まかに 6 段階、5 段階に類別した製品ごとの発生件数を別図 1-1 に示す。

別図 1-1 から、全体には製品サイズが 2~5 で使用領域が I~II の範囲の製品で集中的に発生しており、製品類別に見ると、家具は大形の製品で、家電製品、燃焼器具及び保健衛生用品では比較的小さい製品で多く発生している。使用時に灯油等の燃料を使用する燃焼器具や、内部部品からの放散の影響が大きい家電製品にあつては、製品サイズでの特性が低いと考えられることから、これらを除外した場合を別図 1-2 に示す。

別図 1-2 では、集中して発生している領域が製品サイズ 4~5 で使用領域 I~III の範囲に絞られた反面、発生割合は 5%以下ではあるが、製品サイズ、使用領域ともに広い範囲で全体に分布して発生している。

6. NITE における製品からの VOC 等放散事故原因究明の現状

6.1 概要

NITE では、経済産業省の製品安全行政の一環として、製品事故(非重大)の情報を収集し、その事故内容について調査・分析し、必要な場合にはテスト等を実施して原因究明を行っている。

製品からの VOC 等放散事故にあつては、可能な場合、VOC 等の放散試験を行い、得られた放散速度から一定条件を想定した室内(体積 23m³(6 畳間相当)で、換気回数 0.5 回/h)における濃度を推算し、厚労省指針値と比較することで、事故原因を推定している。

しかしながら、健康被害との因果関係が不明な物質が多く、健康被害を及ぼす可能性のある放散物質が検出されても被害者本人による確認ができない現状にあり、厚労省指針値物質が検出されない場合など、「個人の感受性」又は「原因不明」と判断するケースが多い。

6.2 NITE 保有の試験技術及び設備

6.2.1 空気捕集

(1) ポンプサンプリング

吸引ポンプを用いて、捕集管に空気を強制的に通過させて捕集する方法。

(2) パッシブサンプリング

分子拡散の原理で、隔膜を通して化学物質を自然捕集する方法。

6.2.2 チャンバーシステム

化学的に清浄な空気を流しながら空気捕集する装置で、試料から放散される、単位面積当たりや単位個数当たりの化学物質放散量を測定することができる。

- (1) 20L チャンバーシステム
- (2) 1m³ チャンバーシステム
- (3) 21m³ チャンバーシステム

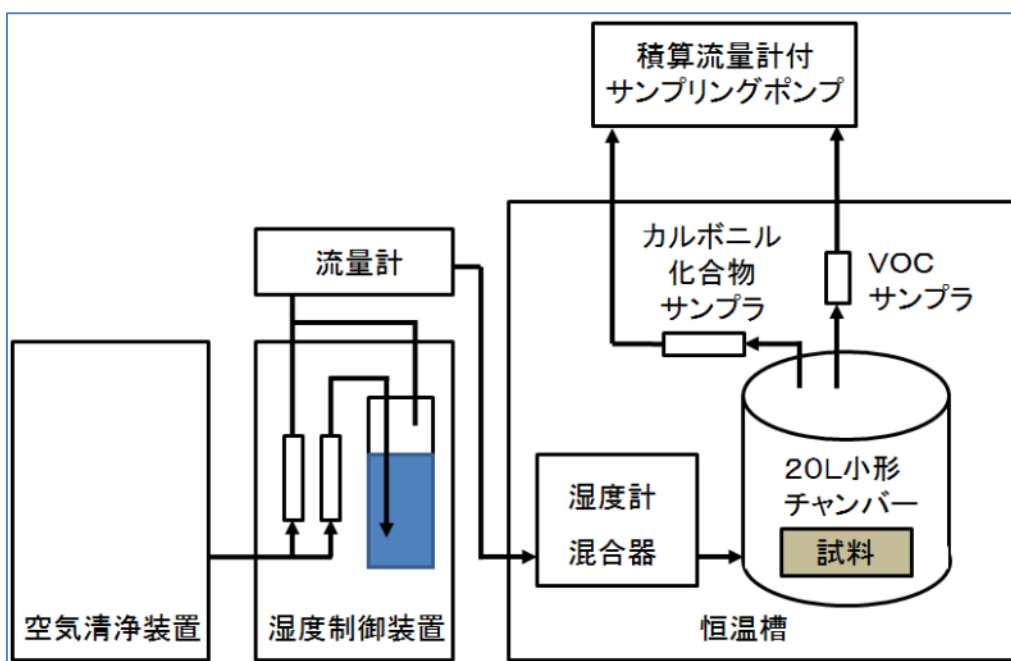


図4 20L チャンバーシステム構成図



写真1 20L チャンバーシステム外観



写真2 1m³ チャンバーシステム外観

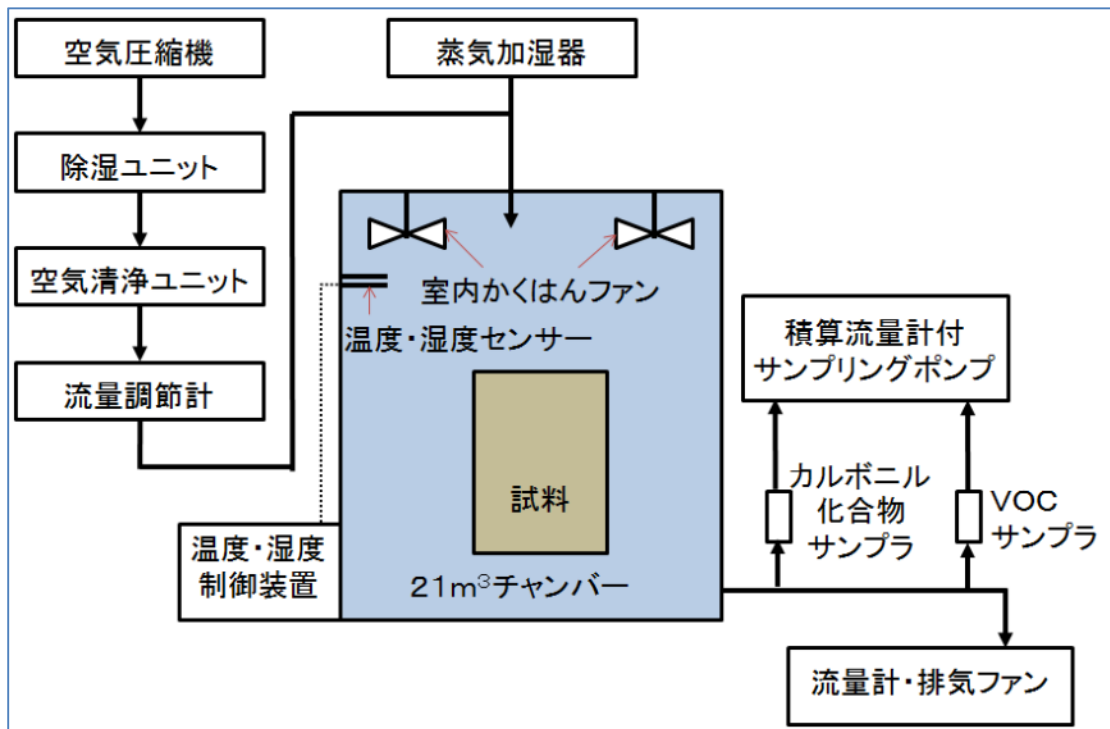


図 5 21m³ チャンバーシステム構成図



写真 3 21m³ チャンバーシステム外観

6.2.3 分析装置

(1) ガスクロマトグラフ質量分析計(加熱脱離、溶媒抽出)

捕集した空気中に含まれる揮発性有機化合物(VOC)の定性と定量。

(2) 高速液体クロマトグラフ

捕集した空気中に含まれるホルムアルデヒド等のカルボニル化合物の定性と定量。

(3) 高速液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計

捕集した空気中に含まれるホルムアルデヒド等のカルボニル化合物のうち、混合標準で定性できなかった物質の同定。

6.2.4 対応可能な JIS 試験方法

(1) JIS A1901:2015「建築材料の揮発性有機化合物(VOC),ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小形チャンバー法

(2) JIS A1911:2015「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」

(3) JIS A1912:2015「建築材料などからの揮発性有機化合物(VOC),ホルムアルデヒドを除く他のカルボニル化合物放散測定方法—大形チャンバー法」

(4) JIS A1962:2015「室内空気中のホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物の定量—ポンプサンプリング」

(5) JIS A1963:2015「室内空気中のホルムアルデヒドの定量—パッシブサンプリング」

(6) JIS A1965:2015「室内及び放散試験チャンバー内空气中揮発性有機化合物の TenaxTA[®]吸着剤を用いたポンプサンプリング,加熱脱離及び MS/FID を用いたガスクロマトグラフィーによる定量」

(7) JIS A1966:2015「室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/加熱脱離/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析—ポンプサンプリング」

(8) JIS A1967:2015「室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/加熱脱離/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析—パッシブサンプリング」

(9) JIS A1968:2015「室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析—ポンプサンプリング」

(10) JIS A1969:2015「室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析—パッシブサンプリング」

(11) JIS C9913:2008「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」

6.2.5 基本的な試験条件

NITE で、チャンバーシステムを用いて製品からの化学物質放散速度を測定する際の、基本的な試験条件等を次に示す。

- (1) 放散試験チャンバー
 - ・20L チャンバー アドパックシステム(アドテック)
 - ・1m³ チャンバー VOC-010(エスペック)
 - ・21m³ チャンバー PV-210-N2030AoB(日測エンジニアリング)
- (2) チャンバー環境条件
 - ・温度:28℃
 - ・相対湿度:50%
 - ・換気回数:0.5 回/h
 - ・試料負荷率:1unit/チャンバー体積
- (3) サンプルング条件
 - ・経過時間:試料設置から3回換気以降、24時間以内
 - ・VOC:100mL/min で30分間
 - ・カルボニル化合物:500mL/min で30分間
- (4) サンプラ
 - ・VOC:Tenax®TA Stainless Prepacked Tubes(スペルコ)
 - ・カルボニル化合物:Sep-Pack XPosure Aldehyde Sampler(ウォーターズ)
- (5) サンプルングポンプ
 - ・VOC:SP208-100DUAL(ジーエルサイエンス)
 - ・カルボニル化合物:SP208-1000DUAL(ジーエルサイエンス)
- (6) 分析機器
 - ・VOC:ガスクロマトグラフ質量分析計 6890A/5973N(アジレント)
 - ・VOC:加熱脱離装置 TD-100(マーカス)
 - ・カルボニル化合物:高速液体クロマトグラフ GULLIVER(日本分光)
- (7) 試薬
 - ア.標準試薬
 - ・室内大気分析用標準試薬・50成分(スペルコ)
 - ・トルエン-d8 標準原液(関東化学)
 - ・TO11/IP-6A アルデヒド/ケトン-DNPH Mix(スペルコ)
 - イ.溶媒
 - ・特級メタノール(関東化学)
 - ・HPLC 用アセトニトリル(関東化学)
- (8) 加熱脱離ーガスクロマトグラフ質量分析条件
 - ア.加熱脱離装置
 - ・脱離温度:280℃
 - ・脱離流量(時間):約 50mL/min (5min)
 - ・トラップ温度(脱離温度):-10℃(300℃)

- ・トラップ脱離流量(時間): 30mL/min(5min)
- ・スプリット比: 1/50
- ・トランスファーライン温度: 200°C

イ.ガスクロマトグラフ質量分析計

- ・カラム: ENV-624MS 長さ 60m、内径 0.25mm、膜厚 1.4μm
- ・昇温条件: 40°C(5min) → 5°C/min → 210°C(20min)
- ・キャリアガス: ヘリウム(約 1mL/min)
- ・検出器: EI70eV
- ・検出器温度: 230°C
- ・測定モード: SCAN 法

(9) 溶媒抽出ー高速液体クロマトグラフ分析条件

- ・移動相(アセトニトリル/水)グラジエント: サンプル注入から 7 分まで 55/45 → 25 分までに 100/0
- ・測定波長: UV360nm
- ・流量: 1mL/min
- ・サンプル注入量: 20μL
- ・カラム恒温槽温度: 40°C

(10) 放散速度の計算

試料 1unit 当たり、1 時間当たりに放散される VOC 及びカルボニル化合物の質量で、次式によって求める。

$$EFu = (C - C_b) \times Q/u$$

ここに、EFu: 放散速度(μg/(unit・h))

C: 経過時間におけるチャンバー内の VOC、カルボニル化合物濃度(μg/m³)

C_b: バックグラウンド濃度(μg/m³)

Q: チャンバーの換気量(m³/h)

u: 試料の個数(unit)

6.3 現状における課題

製品からの VOC 等放散事故の原因究明にあつては、放散速度測定試験によって、放散物質が特定され、放散速度が明らかとなるが、放散速度のみによって原因物質を特定することはできない。このため、放散速度から一定条件の室内空気濃度を推定した上で、厚労省指針値と比較しているが、事故品の放散速度からこれを推定する場合、放散速度測定時点の事故品は、購入・使用開始から時間が経過しているため、事故発生時の濃度と基本的に一致しないこととなる。

次に、当該製品事故原因の判断材料として、厚労省指針値は有効であるが、平均的な室内

濃度に換算することで必ずしも適切な判断とはいえない場合があり、製品の使用状況や症状に、より即した判断を行うためには同指針値以外にも対象として比較・検討する必要があるとともに、濃度勾配を勘案した濃度推定が望まれる。

また、開梱時の放散による事故事例が多数みられ、開梱時点の放散をピンポイントで測定する方法としては、例えば、梱包状態での包装内部の濃度測定が考えられるが、具体的な測定方法や当該濃度をどのように評価するかについては、十分な検討が必要である。

7. 事故原因調査の測定データ解析

NITE は平成 27 年度までに、表 5 の事故通知案件等^{※3}のうち 49 製品/56 試料について、チャンバー法によって製品からの VOC 等放散速度を測定している。そのデータ一覧を別表 1 に示す。

※3 結果的に VOC 等放散事故に類しないと判断された場合など、表 5 の事故通知案件としてカウントされないものを含む。

7.1 検出物質

別表 1 から、試料 1 つ当たりの検出物質数の平均は 15.8 物質で、検出物質数が特に多かった製品は、枕の 52 物質、ラミネーターの 50 物質、ビニールプールの 42 物質であった。

各製品に共通して検出された物質としては、ホルムアルデヒドが最も多く 43 試料から検出され、次いでテトラデカンが 32 試料から、トルエンが 28 試料から検出された。

7.2 放散速度

検出物質数の多かったラミネーターとビニールプールは、測定された放散速度も全体に高い値であり、特にビニールプールについては放散速度が $100\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ を超える物質が 42 物質中 31 物質であり、さらにそのうち 8 物質は $1000\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ を超える放散速度を示した。

また、製品の主たる材料で分類した場合、木質製品はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のカルボニル化合物の放散速度が比較的高いことがうかがえる。

放散速度の測定結果から、一定条件の室内を想定した室内空気濃度を推算した場合に、厚生労働省指針値を超えたものは、たんす及びラミネーターのホルムアルデヒド並びにマットレスのトルエンであった。

7.3 化学物質のリスク評価

平成 26 年度以降に測定した試料で、特段高い放散速度を示した場合などに、当該化学物質のリスク評価(9.1.4、9.4 参照)を行い、事故原因の判断に際して参考とした。化学物質リスク評価事例の概要を次に示す。

(1) アコーディオンカーテン

当該製品から検出された放散化学物質のうち、イソホロンの放散速度が約 $3500\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$

h)と突出しており、化学物質リスク評価において、いくつかの不確実要素(放散速度の測定時期、減衰係数の妥当性等)を含む形ではあるが、事故品から放散されたイソホロンによって、慢性毒性(中・長期毒性)に陥るリスクが懸念される結果となった。

(2) たんす

当該製品は、ホルムアルデヒドの放散速度の最大値が約 7000 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と突出しており、化学物質リスク評価において、使用者の住環境情報や放散速度の経時変化から、使用者宅の室内濃度を推定し、ホルムアルデヒドの有害性について広く情報を収集した上、事故通知の症状であるじんましんが、ホルムアルデヒドの吸入によって発症したことを否定できないとの結論に至った。

7.4 製品サイズと使用時の呼吸域との距離

NITE データのうち、多くの製品で検出されたホルムアルデヒド及びテトラデカンについて、網羅的に 5.2(3)の製品サイズと使用領域のマトリクスに当てはめた製品別放散速度のグラフを別図 1-2 に示す。

例外的なケースはあるものの、使用領域Ⅲで事故が発生している製品にあっては、比較的放散速度が低くなっていると見受けられる。

一方、製品サイズが小さく(0~1)、かつ使用領域が広い(0~Ⅱ)製品でも、放散速度が低い結果となっているが、中には開梱直後に事故が発生している場合が多数含まれる(5.2 参照)と推察され、それらは開梱時の人体・呼吸器との距離としてⅢ程度と捉えるべきと考える。

8. 市場製品の測定及び解析

実際に事故通知等のあった製品以外で、製品事故発生状況調査結果等に基づき、VOC 等放散の影響が疑われる製品群を選定し、適宜、試料を調達(以下、“調達試料”という。)してデータを取得した。

調達試料の一覧を表 9 に示す。また、試験結果の一覧を別表 2 に示す。

表 9 調達試料

品名・試料No.	国産/輸入の別 ^{※4}	備考
電磁調理器	A	国産品
	B	国産品
	C	輸入品 (中国)
	D	輸入品 (中国)
木製たんす	A	輸入品 (中国)
	B	国産品
	C	国産品
	D	輸入品 (中国)

カーペット	A	輸入品（中国）	表地：ナイロン 100%
	B	国産品	表地：ポリエステル 53%他
	C	国産品	表地：ナイロン 60%他
	D	輸入品（ベルギー）	表地：ポリプロピレン 100%
木製ベッド フレーム	A ^{※5}	輸入品（中国）	敷板：生地張り、引き出し付き
	B	輸入品（ベトナム）	敷板：すのこ
	C	国産品	敷板：生地張り
	D ^{※6}	輸入品（中国）	表面：生地張り
樹脂製 玩具	A	輸入品（中国）	室内用ジャングルジム
	B	輸入品（中国）	パズルマット 材料：EVA ^{※7}
	C	輸入品（中国）	ままごとハウス 主材料：ポリエステル繊維
	D	輸入品（タイ王国）	鉄道玩具/稼働状態 ^{※8} で測定 主材料：ABS ^{※9}
木製 テーブル	A	輸入品（ベトナム）	繊維板
	B	輸入品（中国）	タモ突板・集成材
	C	国産品	マホガニー突板・集成材
木製本棚	A	国産品	ニレ無垢材
	B	国産品	プリント化粧板
	C	輸入品（中国）	北米オーク突板・無垢材
テレビ （液晶）	A	輸入品（中国/ 国内メーカー）	32V 型/緩衝材/包装材
	B	国産品	47V 型/緩衝材/包装材
	C	輸入品（中国）	18.5V 型/緩衝材/包装材
	D	輸入品（中国/ 国内メーカー）	32V 型/緩衝材/包装材
パソコン	A	輸入品（中国/ 国内メーカー）	ノート型（液晶 15.6 インチ）
	B	輸入品（中国/ 海外メーカー）	デスクトップ型 21 インチ液晶ディスプレイ付
	C	輸入品（中国/ 海外メーカー）	ノート型（液晶 15.6 インチ）

※4 “国産品”には、組立のみ日本国内で行われた製品も含む。（材料の仕入れ元等については不詳。）

※5 事故通知製品の同等品

※6 事故通知製品の対策措置品

※7 エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂。

※8 ミニチュア電車の電源 ON の状態。

※9 アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂。

基本的な試験条件は、JIS A1911 及び JIS A1912 に準じた。試料の特性等に応じて個別に設定した条件については、各々の項で示す。

なお、本調査における測定データ及び解析は、任意に選定した個別製品の結果であり、製品群等を代表する結果ではない。

8.1 電磁調理器

製品からの VOC 等放散事故の発生状況調査において、PIO-NET 危害情報システムで、これに該当する可能性が考えられる件数の多かった電磁調理器(IH クッキングヒーター)を、データ取得対象試料の一つとして選定した。

当該製品の測定には、既存の JIS 試験方法に条件を付加する必要があることから、試験方法の妥当性検討を念頭に測定を試みた。

8.1.1 試験方法

一般社団法人日本電機工業会との協議に基づき、次の条件で試験を行った。

- (1) 試料の運転は水蒸気等の発生がない空焼き状態とし、磁力発生コイル温度が実使用における湯沸し時と同程度の温度となる火力を運転条件とする。
- (2) サンプルングは、試料の設置・運転から 3 換気後とし、試料は 7 時間(3 換気+測定に要する時間)以上の連続運転を行う。
- (3) 使用する鍋によっては、鍋からの VOC 放散が考えられるため、電気用品安全法で電磁調理器の技術基準確認に用いられる鉄板(厚さ 3mm/φ 190mm/油等付着無き事)を模擬鍋とする。
- (4) 運転による発熱が著しい試料であることから、チャンバー槽内の確実な温度制御を図るため、試験装置として 21m³チャンバーを用いる。
- (5) 上記以外は、JIS C9913 に準じて、実施する。

なお、上記(2)の条件を履行するため、国産品試料については、一般社団法人日本電機工業会の技術協力を得て、マイコンプログラムを変更(タイマー及び温度センサーを解除)した。また、輸入品試料にあつては、温度センサー位置を移動するとともに、チャンバー外からの操作により、必要な時間にわたって運転を継続した(写真 4)。



写真 4 輸入品試料の連続運転操作

8.1.2 測定結果と解析

電磁調理器のVOC等放散速度測定結果を、表10及び図6に示す。

表10 電磁調理器の測定結果

単位：μg/(unit・h)

測定物質		試料A 国産品	試料B 国産品	試料C 輸入品	試料D 輸入品
カルボニル化合物	ホルムアルデヒド	122	32.1	189	25.3
	アセトアルデヒド	118	—	553	—
	アセトン	625	43.7	62.4	98.8
	プロピオンアルデヒド	33.4	—	198	—
	クロトンアルデヒド	94.9	—	198	226
	ブチルアルデヒド	176	—	130	108
	ベンズアルデヒド	120	37.1	985	209
	イソバレルアルデヒド	69.4	—	206	206
	バレルアルデヒド	68.8	96.5	—	215
	オートルアルデヒド	87.0	—	255	—
	m, p-トルアルデヒド	44.7	—	243	—
	2物質(ヘキサナル/2,5-ジメチルベンズアルデヒド)	27.6	28.0	193	—
混合VOC標準から同定	イソプロピルアルコール	153	—	—	—
	ベンゼン	61.7	53.5	—	—
	n-ヘプタン	—	—	87.3	—
	トルエン	26.2	—	—	—
	エチルベンゼン	—	—	21.3	—
	スチレン	17.3	15.2	25.1	—
	4-エチルトルエン	9.8	9.8	—	—
	1,3,5-トリメチルベンゼン	—	—	7.6	—
	1,2,4-トリメチルベンゼン	7.6	—	—	—
	ノナール	—	—	69.3	—
混合VOC標準にない物質(トルエン換算)	ヘキサメチシクロトリシロキサン	600	—	22.6	—
	フェノール	—	28.9	—	—
	テトラヒドロフラン	139	—	27.3	—
	イソブタノール	—	36.1	—	—
	2-メチルヘキサン(イソヘプタン)	—	—	35.1	—
	3-メチルヘキサン	—	—	58.0	—
	メチシクロヘキサン	—	—	35.5	—
	3-メトキシ-3-メチルブタノール	—	136	—	—
	オクタメチシクロテトラシロキサン	677	—	14.0	—
	2-エチルヘキサノール	—	216	—	—
	ベンジルアルコール	—	—	5340	—
	未定性物質	—	74.7	—	—
	デカメチシクロヘンタシロキサン	632	—	—	—
	プロパノ酸-2-エチルヘキシル	—	2200	—	—
未定性物質	560	—	—	—	
未定性物質	835	316	—	—	

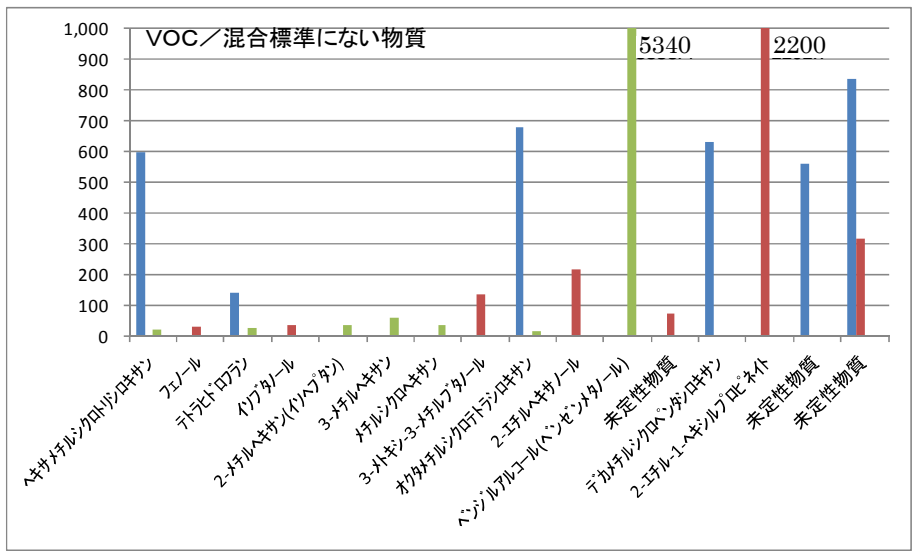
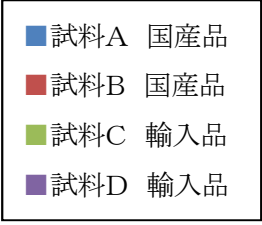
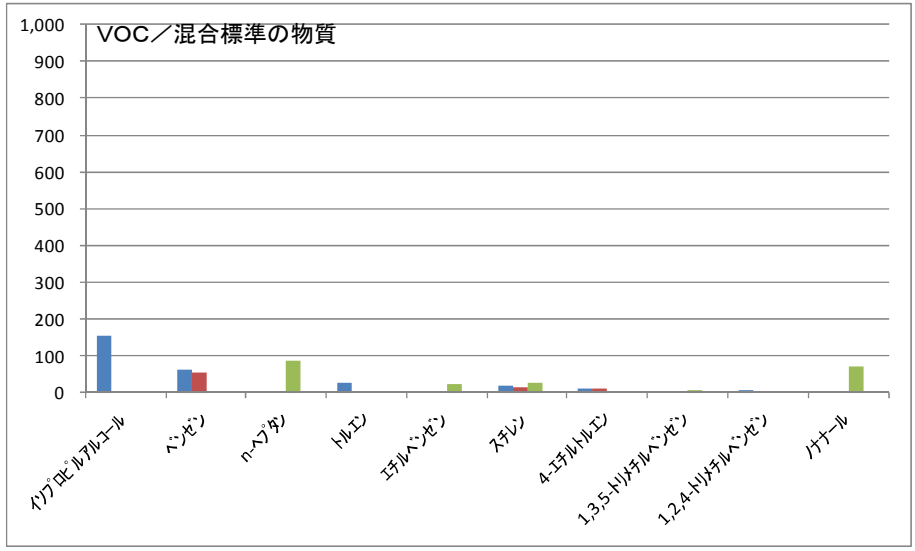
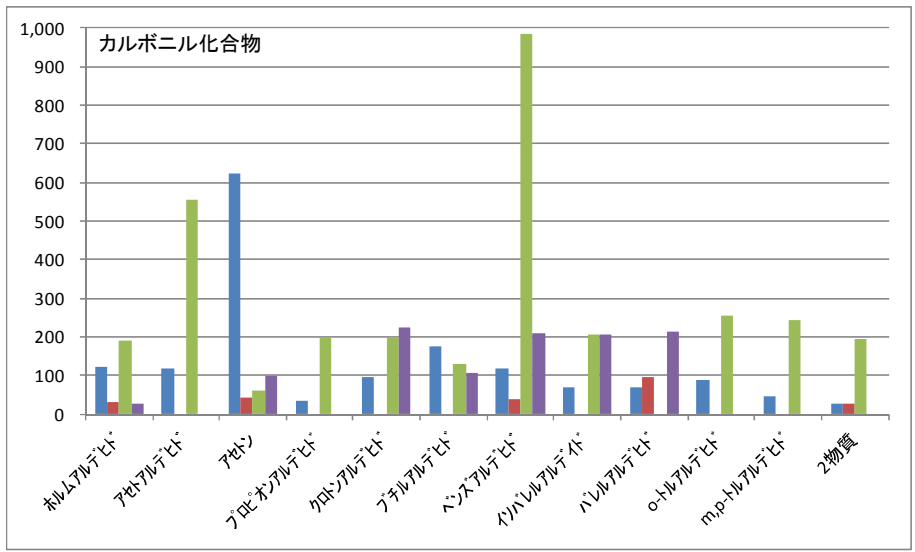


図 6 電磁調理器の放散測定結果

カルボニル化合物については、試料 A～D の各試料から、5～12 物質が検出され、ホルムアルデヒド、アセトン、ベンズアルデヒドの 3 物質が全試料から共通して検出された。厚労省指針値が示されているホルムアルデヒド放散速度は、試料別に 25.3～189 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ の範囲で、一定条件を想定した室内濃度は 2.2～16.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、厚労省指針値(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を十分に下回っていた。また、アセトアルデヒドが 2 試料から検出され、うち 1 試料(試料 C)の室内濃度推算値は 48.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、厚労省指針値(48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)付近の値となった。

VOC については、試料 D から検出された放散物質はなく、試料 A～C にあつては、10～12 物質が検出された。3 試料から共通して検出された物質はスチレンのみで、他の物質は 1～2 試料からの検出であつた。厚労省指針値の物質として、スチレンの他にエチルベンゼンが 1 試料(試料 C)から検出されたが、放散速度はいずれも低い値であつた。

全体として、検出物質数や放散速度は、製品によって異なる結果となつており、国産品(ビルトイン型)/輸入品(卓上型)による特性の違い等は見られなかつた。放散速度が 100 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ を超えた物質数は、試料 A が 12 物質、試料 C が 11 物質あつたことに対し、試料 B は 4 物質と比較的少なかつた。一方、個別物質の放散速度としては、試料 C でベンジルアルコールが 5340 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ 、試料 B でプロパン酸-2-エチルヘキシルが 2200 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と、特段に高い値を示した。

8.1.3 測定結果の考察

(1) 試験温度を確実に制御するために 21 m^3 チャンバーを用いたことで、JIS C9913 に規定する試料負荷率(0.01～0.25)より小さい条件での試験となつた。この場合、チャンバー内の放散化学物質濃度が微量となり、検出限界以下となることが懸念されたが、一定程度の物質数が検出されていることから、この点について特段の支障はなかつたものと考えている。

その一方で、試験温度の制御が可能な範囲であれば、必ずしも大形チャンバーを用いる必要はないものとする。

(2) 4 試料中 1 試料から、厚労省指針値に近い室内濃度となり得るアセトアルデヒドの放散が認められたが、通常使用より過酷な 7 時間連続運転という条件での測定結果であることから、健康への影響について判断する場合には、一定の許容幅を考慮する必要があると考える。

8.2 木製たんす、カーペット、木製ベッドフレーム及び樹脂製玩具

8.2.1 試験方法

これら調達試料の試験条件は、JIS A1911 及び A1912 に準じたほか、たんす等で設置後一定期間での事故発生がみられたことから、経過時間を試料設置から 1 日後、3 日後及び 7 日後とした。

また、引き出しを有する試料の測定に当たっては、引き出しを開けた状態で試験を行った。

8.2.2 測定結果と解析

(1) 経過時間 1 日後の測定結果

主な測定結果を表 11 に示す。ホルムアルデヒドに着目すると、一定条件の室内濃度を推算した場合に厚労省指針値(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超える試料は、たんす A(207 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、たんす B(155 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、ベッドフレーム A(358 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)で、すべて木質製品であった。木質製品試料(たんす及びベッドフレーム)と、それ以外の非木質試料(カーペット及び樹脂製玩具)のホルムアルデヒド放散速度の平均値は、木質製品 1280 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ 、非木質製品 124 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ であり、概して木質製品のホルムアルデヒド放散速度は高い結果となった。

表 11 8.2 の調達試料放散速度の主な結果 単位: $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$

試料No.		ホルムアルデヒド	トルエン換算 TVOC	C ₁₆ 換算 TVOC
製品群	銘柄			
木製たんす	A	2380	133	78.8
	B	1780	1050	625
	C	718	183	137
	D	467	491	381
カーペット	A	518	617	468
	B	107	85.1	64.6
	C	34.1	231	169
	D	25.1	341	244
木製ベッド フレーム	A	4120	6050	3280
	B	274	203	128
	C	465	862	580
	D	49.7	430	296
樹脂製玩具	A	87.3	3080	2320
	B	28.7	2160	1250
	C	140	75.5	43.7
	D	53.5	13.7	7.9

注) チャンバー設置一日後の放散速度。ハイライトは、一定条件下の室内において厚労省指針値又は暫定目標値を超えると推測されるもの。

TVOC(トルエン換算)に着目した場合、樹脂製玩具 A が 3080 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ 、樹脂製玩具 B が 2160 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と、比較的大きな値を示した。木質製品群の TVOC 値は、全体に大きな値ではなかったが、ベッドフレーム A は 6050 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と特段に大きな値であった。

なお、ベッドフレーム A は、事故通知のあった製品の未使用同等品(以下、“同等品”という。)で、ホルムアルデヒド以外にも、厚労省指針値は超えないものの、トルエン、エチルベン

ゼン、キシレンの放散速度が各々 $100\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ を超えていた。また、ベッドフレーム D は、事故調査の結果、厚労省指針値を超える程度のホルムアルデヒド放散($2730\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)が認められたベッドフレームの改善措置後の製品であり、ホルムアルデヒド放散速度は着実に低減していた($49.7\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)。

(2) 経過時間 1 日～7 日後における放散速度の挙動

トルエン換算及びヘキサデカン換算による TVOC 値の、1、3、7 日後の結果を別図 2-1 に示す。

別図 2-1 から、TVOC 値は、試料の別を問わずほとんどの試料が、1～7 日の間で減衰していた。

ただし、減衰の程度には差があり、一定の割合で減衰する試料(たんす B、カーペット C、ベッドフレーム D)、1～3 日間で極端に減衰し、その後穏やかな減衰又は平衡となる試料(たんす D、カーペット A、カーペット D、ベッドフレーム C、樹脂製玩具 A、樹脂製玩具 B)がみられた。後者の試料の多くは、初期放散速度(1 日後)が高いものであった。この他、1～3 日間で放散速度が増加する試料(たんす A)、1～7 日間を通してほぼ平衡状態の試料(ベッドフレーム B、樹脂製玩具 C、樹脂製玩具 D)が一部みられ、樹脂製玩具 C 及び樹脂製玩具 D は、トルエン換算 TVOC 値で、各々 $42.6\sim 107\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ 、 $13.7\sim 38.6\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と、極めて低い範囲でほぼ平衡状態となっていた。

放散の減衰が穏やか、又はほぼ平衡状態である場合は、放散速度自体は低い値であっても、慢性的なばく露の影響を考慮する必要がある。

(3) 樹脂製玩具 A の部材別測定

TVOC 値が比較的高く(経過時間 1 日後でトルエン換算 $3080\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)、使用対象者である低年齢の子供への健康影響が懸念されたため、さらに詳細なデータを取得して放散源を絞り込むべく、部材別(表 12 参照)の測定を実施した。ただし、全体測定に供した後では放散が著しく減衰していることから、部材別の測定試料として、同等品を再度調達した。



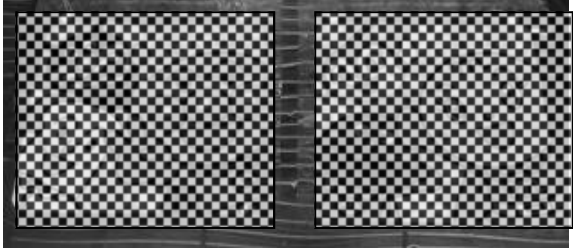


パイプ(緑、青、黄、橙の 4 色)、のれん及び安全・固定ひもは 20L チャンバーを用い、他の部材は 1m^3 チャンバーを用いて測定した。経過時間は、試料設置から 1 日後とした。


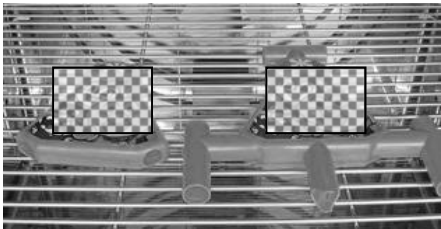

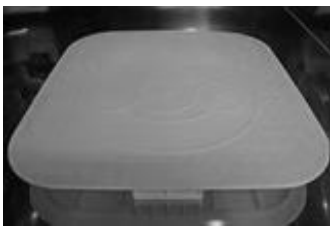
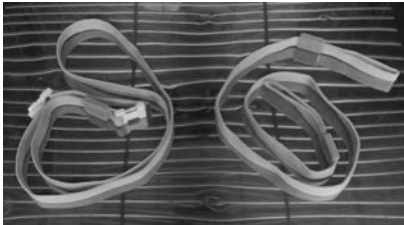

測定結果を別表 2-2 に示す。

全体測定時のデータと比較すると、トルエン換算 TVOC 値で、全体測定時 $3080\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ に対し、部材別合計は $285\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と、1/10 程度の低い値であった。これは、当該製品の化学物質放散が短期間で大きく減衰する傾向にあり、部材別に日を追って測定したための差異と考えられる。

部材別の合算 TVOC 値 $285\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ のうち、のれん(軟質 PVC 製)の TVOC 値が $244\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と 85.5% を占めていたことから、当該製品全体の化学物質放散にあっても、のれんの依存度が高いものと推察される。

表 12 樹脂製玩具 A の部材別測定試料

部位・部品名称 (数量)	材料名	写真
全体 ジャングルジム 1 式	—	
本体パイプ緑 (15 本)	PVC※10	
本体パイプ青 (14 本)	PVC	
本体パイプ黄 (14 本)	PVC	
本体パイプ橙 (14 本)	PVC	
のれん (2 枚)	PVC	
床面パイプ (2 本)	PVC、 ABS、 PP※11、 EVA	
ジョイント (28 個)	ABS	

キャラクターパネル (1枚)	ABS	
支柱板 (2枚)	ABS	
すべり台、 ステップ、 手すり、 座席 (各1点)	PP	
ステップパネル (1枚)	PP	
安全・固定ひも (2本)	アクリル繊維、 ナイロン、 ABS、 鉄	
支柱パイプ (2本)	鉄、 PP	

※10 塩化ビニル樹脂。当該製品にあつては、玩具安全基準適合可塑剤を使用（製品表示より）。

※11 ポリプロピレン。

(4) 樹脂製玩具 A の部材別臭気判定

消費者からの申出内容には、健康被害とは別に“におい”に対する苦情が多数見受けられたことから、樹脂製玩具 A の部材を試料として官能評価を行い、VOC 等放散測定結果との比較検討を行った。

官能評価の試料は、本体パイプ 1 式(各色計 67 本)、のれん 1 式(計 2 枚)、キャラクターパネル・支柱版 1 式(計 3 部材)、滑り台・ステップ・手すり・座席 1 式(計 4 部材)の合計 4 式とした。各試料を臭気判定用の PET^{※12}製フィルム

シートヒートバッグ(以下、“臭気袋”という。)に入れて密封し、臭気袋内の空気を吸引した後、シリカゲル及び活性炭フィルターを通した空気を、臭気袋の体積分充して 28℃環境下で保持した上で、臭気袋内空気の臭気を、表 13 に示す臭気レベルに基づいて判定した。判定者は 6 名で、視覚的な影響を排除するために目隠した状態で判定した。

官能評価結果を、表 14 及び図 7 に示す。

※12 ポリエチレンテレフタレート。

表 13 臭気レベル

判定値	内 容
0	無臭
1	やっと感知できるにおい
2	何のにおいであるかがわかる弱いにおい
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	(耐えられない)強烈なにおい

表 14 臭気レベルとトルエン換算 TVOC の比較

部材	臭気袋体積 (L)	評価者ごとの 平均臭気レベル			トルエン換算 TVOC 放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)
		最小	総平均	最大	
ブランク	10	0.0	0.9	2.0	—
のれん	10	2.3	3.1	4.0	244
本体パイプ	50	1.0	2.0	2.7	3.8
キャラクターパネル+支柱板	50	0.3	1.2	2.0	5.1
すべり台等	100	0.3	1.4	2.3	17.3

測定値で最も高い TVOC 値を示した部材であるのれんは、官能評価結果も同様に最も強い臭気レベルとなった。

そのほか、図 6 から、TVOC 測定結果と官能評価には、一定の関係性が見て取れるものの、明確な相関性を把握するには至らなかった。

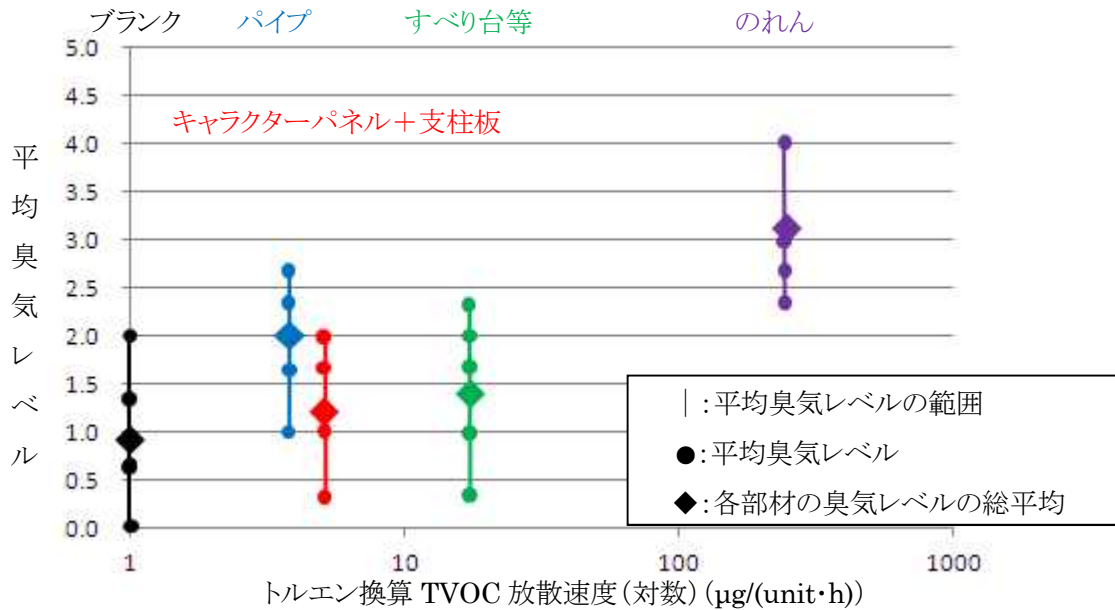


図7 臭気レベルと TVOC 放散速度の相関

8.2.3 測定結果の考察

測定結果から、木質製品については、ホルムアルデヒドをはじめとしてカルボニル化合物の高い放散速度が示されたが、TVOC 値は必ずしも高い値ではなかった。

1～7 日間の TVOC 値の挙動について、一般に減衰傾向にあることは確認されたものの、経過時間当たりの減衰率など、製品群ごとの特性把握には至らなかった。

樹脂製玩具 A 及び B の TVOC 値(1 日後)が比較的高かったことから、想定される使用者である幼児に対する健康影響が懸念され、より多くのデータ把握が望まれる。

樹脂材料別の化学物質放散傾向として、製造工程において発泡剤、架橋剤を用いる EVA (樹脂製玩具 B) は、アセトフェン誘導体とみられる化合物が複数検出されており、これらの影響で TVOC 値が比較的高い値となっていた。これは、事故通知案件の試料である EVA 製サンダルの測定結果とも共通している。アセトフェン誘導体は、酸化劣化に伴って添加剤が放散したものと考えられ、EVA に限定されるものではないが、当該樹脂の特徴的な放散物質と位置づけられる。

主材料がポリエステル繊維である樹脂製玩具 C では、ホルムアルデヒドで比較的高い放散速度が示された。これは、接着剤のみならずポリエステル繊維の加工剤(防しわ、防縮等の効果)として用いられている可能性が考えられ、第 3 回委員会に提示したカーペット試料についても同様のことが言える。部分的に使用されているものを含め、繊維製品の化学物質放散評価に際しては、特にホルムアルデヒドに注視する必要がある。

ABS を主材料とする樹脂製玩具 D にあつては、VOC として検出された物質がヘキサメチルシクロトリシロキサンのみであり、本調査で取得したすべての測定データの中で最も低い TVOC 値(経過時間 7 日後で、トルエン換算 38.6µg/(unit·h)、C16 換算 22.4µg/(unit·h))

であった。従前からの NITE 既存データにあっても、ABS を主材料とする製品で特段高い放散速度を示した例はないことから、当該樹脂は化学物質放散が比較的低い樹脂材料と目される。

経時的挙動については、全ての調達試料に共通して、経過時間 7 日後には相当に放散速度が低減していたことから、製品供給者にあっては上市前に数日程度放散させることが望まれる一方、放散速度が低い値であっても、長期的な影響についての配慮は欠かせない。

樹脂製玩具 A について、初回測定時における、経過時間 1、3、7 日後の TVOC 放散速度の推移は、1～3 日後に大きく減衰し、7 日後には検出下限以下となっていた。さらに数か月後の時点で部材別測定を行った際、放散速度はより減衰していると予測され、21m³ チャンバーを用いた場合は、当然、検出下限以下になるところであったが、ここで小形チャンバーを用いたことでチャンバー内の化学物質濃度が相対的に増幅し、サンプリング条件を変更することなく、検出・定量することができた。

大型の製品や発熱体製品等を、製品全体として測定・評価する際に大形チャンバーは不可欠であり、さらに製品部材において放散源を特定する必要がある場合には、大形・小形チャンバーを使い分けることで、効率的な測定を実施することが可能である。

試料を再調達して部材別の測定を行った結果、樹脂製玩具 A 全体からの化学物質放散は、軟質 PVC 製であるのれんからの放散にほぼ依存しているとみられた。

8.3 木製テーブル、木製本棚、テレビ及びパソコン

8.3.1 試験方法

これら調達試料の試験条件は JIS A1911 及び JIS A1912 に準じたほか、より長期間における放散速度の挙動をみるために、最長経過時間を 28 日間とした。また、フタル酸エステル類の放散について確認が望まれたことから、テレビ A についてのみ、当該物質の放散速度を測定した。

引き出しを有する試料は引き出しを開けた状態で、電気製品は常時稼働状態で、各々試験を行った。また、緩衝材や包装材が比較的多く用いられるテレビにあっては、緩衝材等について別途に測定した。

具体的な試験条件を表 15 に示す。

また、フタル酸エステル類の測定にあっては、表 15 のほか、次の事項が基本的な試験条件と異なる。

(1) サンプル

・OVS-Tenax sampling tube (SKC)

(2) 試薬

ア. 標準試薬

- ・環境分析用フタル酸エステル類混合標準液 9 種 (関東化学)
- ・フルオランテン-d10 標準品 (和光純薬)

イ. 溶媒

・アセトン(残留農薬・PCB 試験用) (和光純薬)

(3) ガスクロマトグラフ質量分析条件

- ・カラム:DB-5 長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μ m
- ・昇温条件:60 $^{\circ}$ C (2min)→10 $^{\circ}$ C/min→280 $^{\circ}$ C (10min)
- ・キャリアガス:ヘリウム(約 0.7mL/min)
- ・注入量:1 μ L
- ・注入方法:パルスドスプリットレス/30psi
- ・測定モード:SIM 法(測定イオン/149)

表 15 8.3 調達試料の試験条件

項目	VOC	カルボニル化合物	フタル酸エステル類
温度($^{\circ}$ C)	28		
相対湿度(%)	50		
換気回数(回/h)	0.5		
チャンパー体積(m^3)	21 又は 1 ^{*13}		
試料の状態	チャンパー中央に設置。テレビ、パソコンにあつては、映像を常時表示する。		
経過時間	試料設置から、2、4、8、24、32、48、56、72 時間、4、7、10、14、21、28 日後(テレビの緩衝材は 24 時間後のみ)	試料設置から、1、2、3、4、7、10、14、21、28 日後	
サンプリング時間(min)	30		90
サンプリング流量(mL/min)	100	500	1000

※13 1 m^3 チャンパーは、テレビの緩衝材・包装材、パソコン及びテーブル C の測定に供した。

8.3.2 測定結果と解析

(1) 経過時間 28 日間における放散速度の挙動

木質製品試料であるテーブル及び本棚にあつては、試料ごとの VOC 検出物質数は 0～68 物質の範囲(平均で 28 物質)にあり、検出物質の傾向等は 8.2 の木質製品試料(たんす及びベッドフレーム)とおおむね同じであった。

一方、テレビ及びパソコンにあつては、試料ごとの VOC 検出物質数は 0～26 物質の範囲(平均で 8 物質)で、トルエン換算 TVOC 放散速度の最大値は、テレビ A の 98.4 μ g/(unit \cdot h)であった。

測定された各物質(TVOC を含む。)の、経過時間 28 日間における放散挙動(パターン)は、おおむね次のように類別された。各放散パターンの例を図 8 に示す。

- ・放散パターン A:7 日後の放散速度が、ピーク値の 50%以下。

- ・放散パターン B: 7 日後の放散速度が、ピーク値の 50%以上。
- ・放散パターン C: すべての放散速度がピーク値の 70%以上。
- ・放散パターン D: 放散速度のピーク値が $20\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ 以下。

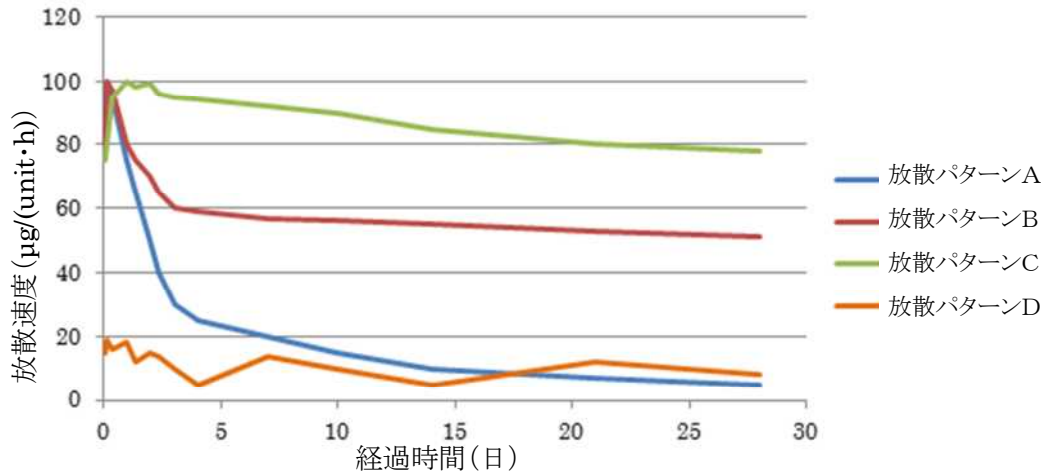


図 8 類別した各放散パターンの例

放散パターン A 及び B にあっては、急激に減衰した後にゆるやかな減衰を示す物質が多くみられた。また、放散パターン C 及び D は、全経過時間を通じて平均的に減衰しており、とりわけ放散パターン D にあっては、放散速度ピーク値が $20\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と低いため、その減衰はほぼ定常状態にあると言える。試料別、物質別で、放散パターンの特徴は見受けられなかったものの、TVOC 放散速度の挙動は、いずれの試料も放散パターン A に該当した。

これらの放散パターンを、さらに一般的な放散モデルに類別可能であるか、代表的な 3 種類のモデル(以下、“放散モデル 3 種”という。)(表 16)との合致性を検討した。

表 16 放散モデル 3 種のモデル式及びパラメータ

放散モデル名	定常モデル	1 次減衰モデル	2 重 1 次減衰モデル	
モデル式	$EF_t = EF_0$	$EF_t = EF_0 \exp(-kt)$	$EF_t = EF_1 \exp(-k_1 t) + EF_2 \exp(-k_2 t)$	
			蒸散型	内部拡散型
初期放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)	EF_0	EF_0	EF_1	EF_2
減衰定数 (1/h)	—	k	k_1	k_2
時間 (h)	t			
時間 t の放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)	EFt			

合致性の判定方法として、測定した経過時間 14 点のうち、チャンバー内濃度が安定しない 2 時間後、4 時間後を除く 12 点の測定値と、モデル式からの各経過時間算出値の合計

残差が最小となる放散モデルを選択^{※14}し、残差の平均(分散)が平均測定値の 10%(変動係数 3.2%に相当)以内であった場合に選択したモデルが合致する、10%を超えた場合は放散モデル 3 種のいずれにも合致しない、と判定した。判定結果を表 17 に示す。

※14 合計残差が複数の放散モデルで同一の場合、モデルパラメータが少ない放散モデルを選択した。

表 17 放散モデル 3 種との合致性判定結果 (物質数)

試料	検出物質	合致した物質				合致しない物質
		定常モデル	1次減衰モデル	2重1次減衰モデル	計	
テーブル A	49	3	15	23	41	8
テーブル B	3	0	1	0	1	2
テーブル C	78	0	27	37	64	14
本棚 A	24	1	6	12	19	5
本棚 B	22	1	11	4	16	6
本棚 C	34	0	8	15	23	11
テレビ A	6	0	0	0	0	6
テレビ B	1	0	0	1	1	0
テレビ C	0	0	0	0	0	0
テレビ D	1	0	0	0	0	1
パソコン A	21	1	11	2	14	7
パソコン B	34	2	19	4	25	9
パソコン C	14	1	5	2	8	6
合計	287	9 (3.1%)	103 (35.9%)	100 (34.9%)	212 (73.9%)	75 (26.1%)

表 17 から、13 試料から検出された 287 物質中、212 物質(73.9%)が放散モデル 3 種のいずれかに合致した。その内訳は、一次減衰モデル 103 物質(35.9%)、2重1次減衰モデル 100 物質(34.9%)、定常モデル 9 物質(3.1%)で、75 物質(26.1%)は放散モデル 3 種に合致しないと判定された。

放散モデル 3 種に合致しないと判定された 75 物質は、いずれも 12 点の測定のうちに欠測値が含まれていた。欠測値は、所々にあるもの(40 物質)、経過時間前半に固まってあるもの(19 物質)、経過時間後半に固まってあるもの(16 物質)に類別された。このうち、経過時間前半に欠測値が固まってあるものは、本来的に放散モデル 3 種には合致しないと考えられる

(2) 測定回数の検討

事故原因究明にあつては、可及的速やかな調査が求められることから、一定の信頼性を維持できる測定回数とその経過時間を検討した。経過時間については、「(3)経過時間の検討」で述べる。

検出物質数の多かったテーブル A 及びテーブル C を対象に、測定した経過時間 14 点のうち、チャンバー内濃度が安定しない 2 時間後、4 時間後を除く 12 点の測定値から算出した初期放散速度を「みなし真の値」とし、測定回数 5～11 回の範囲で実測値を組み合わせ（計 3301 パターン）（図 9）、その各々から求めた初期放散速度を「推定値」として、「推定値/みなし真の値」を推定精度の指標とした。

物質ごとに、測定回数別の推定精度指標の平均を図 10、図 11 に示す。

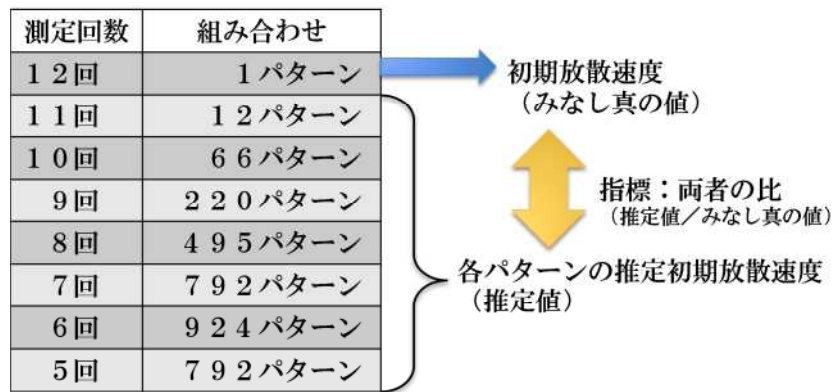


図 9 測定回数と組み合わせによる測定精度検討方法

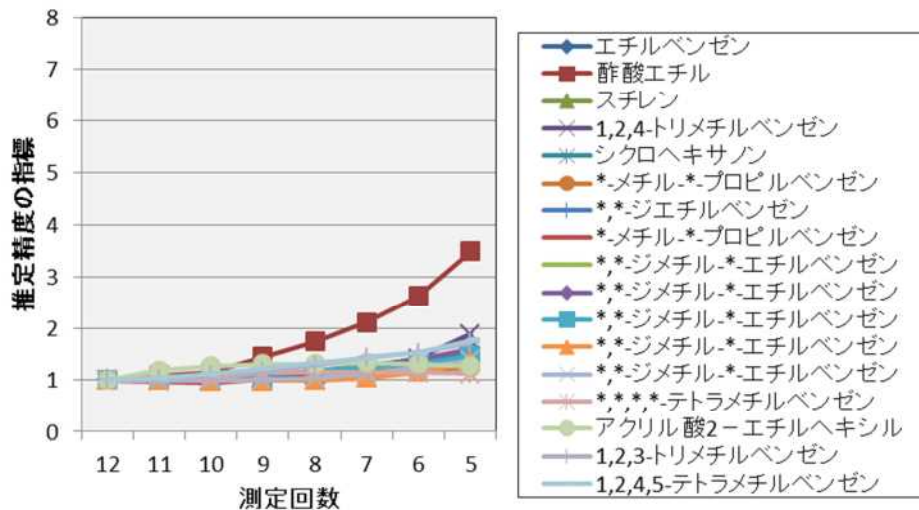


図 10 測定回数と測定精度の関係(テーブル A)

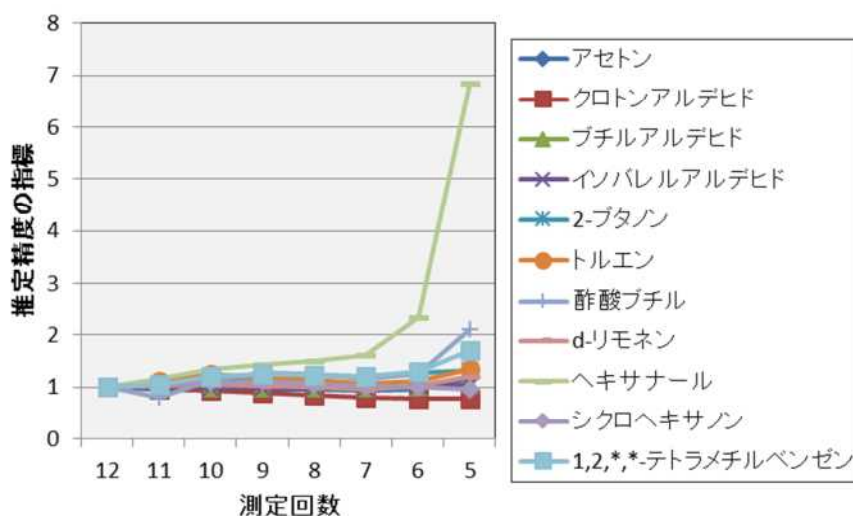


図 11 測定回数と測定精度の関係(テーブル C)

テーブル A、テーブル C とも、測定回数の減少に伴って推定精度が低下(指標が 1 から外れる)していた。テーブル A では、測定回数 8 回まではすべての物質の指標が 1/2~2 の範囲にあったが、測定回数 7 回では酢酸エチルの指標が 2 を若干超えた。テーブル C では、すべての物質の指標が 1/2~2 の範囲にあるのは測定回数 7 回までで、6 回になるとヘキサナールの指標が 2 を越え、5 回では同物質の指標は約 7 となった。

(3)経過時間の検討

「(2)測定回数の検討」に続いて、測定精度の高い経過時間の抽出を検討することとし、測定回数 7 回における測定の組み合わせ 792 パターンの各々について、検出物質の指標の平均と 95%信頼区間を算出し、パターン別に比較した(図 12、図 13)。

テーブル A では、8 時間と 32 時間の 2 点を含むパターンにあって指標が大きい傾向にあり、24 時間と 32 時間に 72 時間又は 96 時間のいずれかを加えた 3 点を含むパターンにおいても同様の傾向となっていた。一方、テーブル C では、8 時間、24 時間、32 時間に 48 時間又は 56 時間のいずれか加えた 4 点を含むパターン、8 時間、24 時間、48 時間の 3 点を含むパターンにおいて、指標が大きくなる傾向にあった。測定回数と同じ 7 回であっても、組み合わせのパターンによって指標が大きく異なることが明らかとなった。

検出物質の指標平均と 95%信頼区間が 1/2~2 の範囲にあるものを、推定精度が高い(高推定精度)と位置づけ、これに該当する測定の組み合わせパターンを図 14、図 15 に示す。ただし、効率的な事故原因調査を念頭に、21 日又は 28 日を含むパターンは対象から除外した。

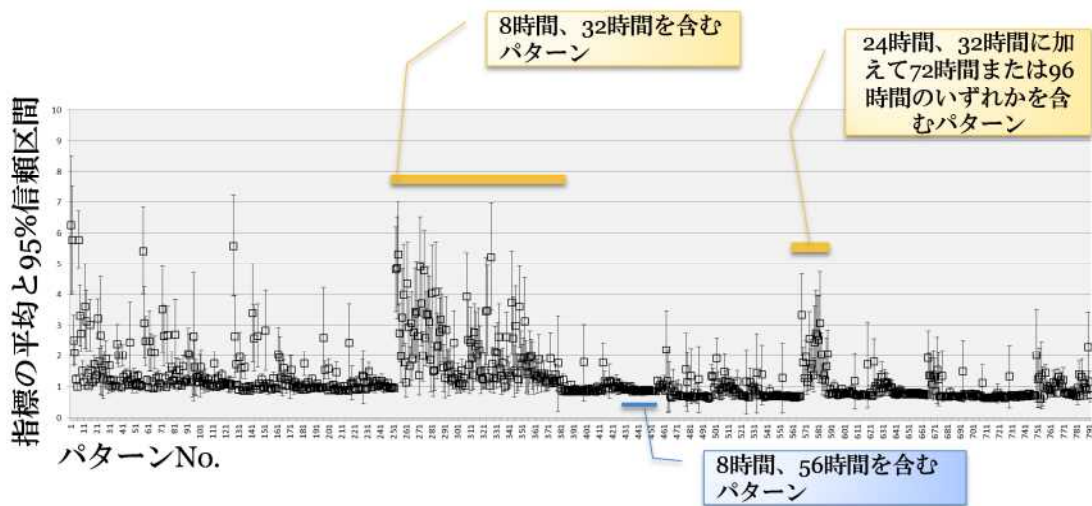


図 12 測定の組み合わせパターン別推定精度(テーブル A)

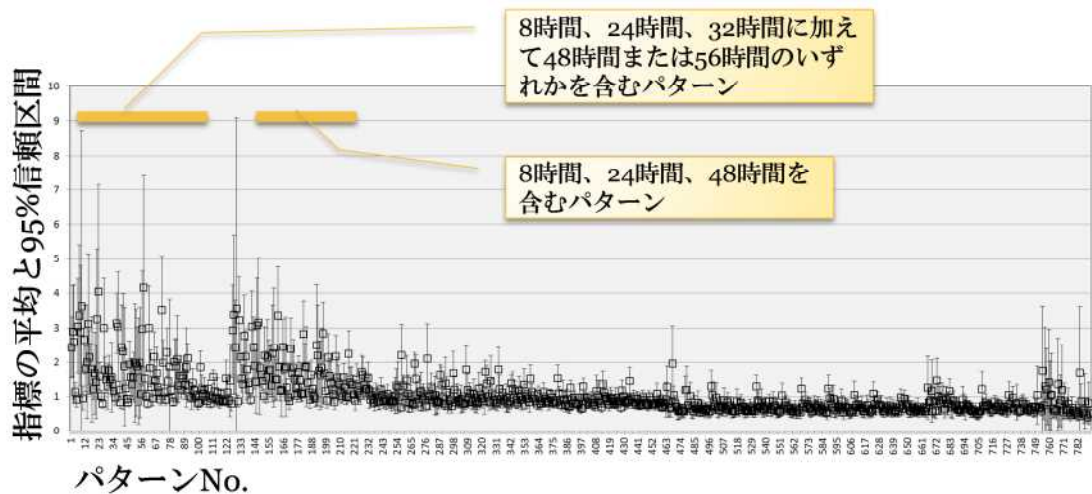


図 13 測定の組み合わせパターン別推定精度(テーブル C)

テーブル A では、高推定精度に該当する測定の組み合わせは 12 パターンあり、このうち 8 時間と 24 時間の 2 点を含むパターンはなかった。また、テーブル C では高推定精度に該当するものは 36 パターンで、このうち 8 時間と 24 時間の 2 点を含むのは 1 パターンのみで、テーブル A と同様に両者は排他的な傾向にあった。

テーブル A 及びテーブル C に共通の、高推定精度に該当する測定の組み合わせ(8 パターン)を表 18 に示す。

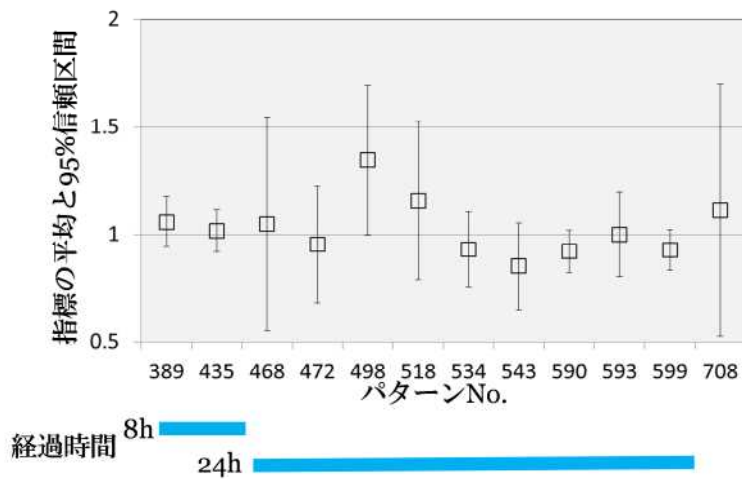


図 14 高推定精度に該当する測定の組み合わせパターン(テーブル A)

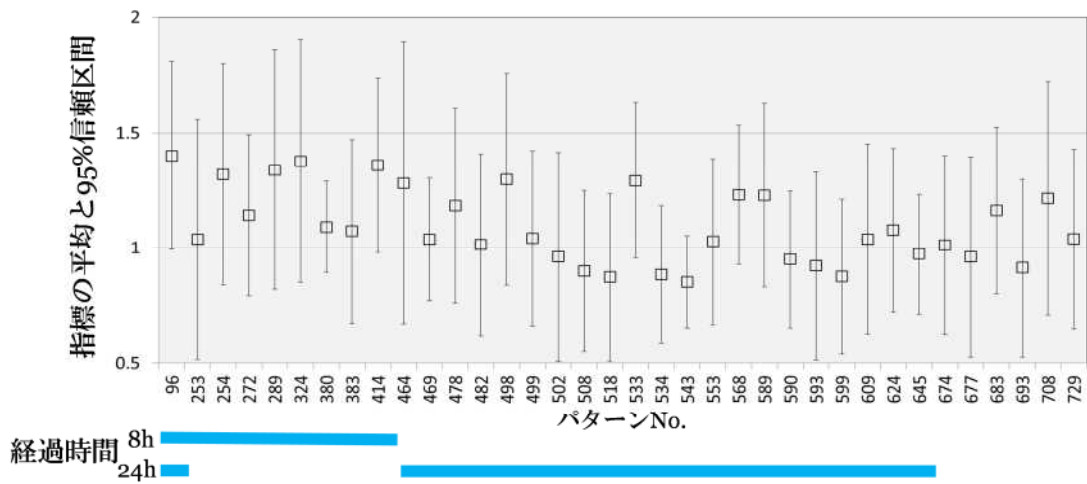


図 15 高推定精度に該当する測定の組み合わせパターン(テーブル C)

表 18 テーブル A・テーブル C 共通の高推定精度パターン

経過時間 パターン No.	24 時間	32 時間	48 時間	56 時間	72 時間	4 日	7 日	10 日	14 日
498	○	○	○		○	○	○	○	
518	○	○	○			○	○	○	○
534	○	○		○	○	○	○		○
543	○	○		○	○		○	○	○
590	○		○	○	○	○	○		○
593	○		○	○	○	○		○	○
599	○		○	○	○		○	○	○
708		○	○		○	○	○	○	○

表 18 から、経過時間 24 時間、72 時間、7 日及び 14 日は 8 パターン中 7 パターンに含まれ、次いで 48 時間、4 日及び 10 日が、6 パターンに含まれていた。これら共通するパタ

ーンの多い経過時間を選択することで、一定の推定精度を有する 7 回測定のリ組み合わせになるといえる。ただし、この考察は特定の試料(テーブル A、C)の測定結果に基づくものであり、一般的な条件として十分とは限らないため、測定対象製品によって測定回数を増やすなどの検討が必要である。

(4) フタル酸エステル類の測定

テレビ等の筐体として用いられる樹脂から、フタル酸エステル類の放散が予測されたことから、テレビ A を試料として当該物質の測定を行った。

分析の結果、フタル酸エステル類のピークはクロマトグラム上で検出されたものの、そのピーク強度はバックグラウンド(図 16)と同等程度であり、テレビ A からフタル酸エステル類の放散は認められなかった。

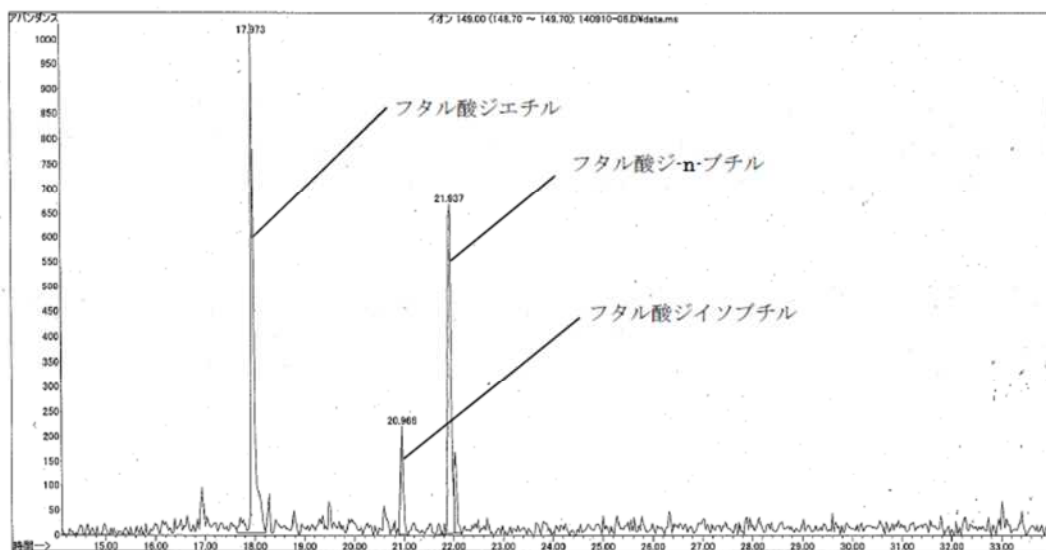


図 16 フタル酸エステル類の GC/MS クロマトグラム(バックグラウンド)

(5) 緩衝材等の測定

開梱時の VOC 等放散事故にあつては、製品のみならず、内部の緩衝材や包装材から放散される物質の暴露も無視できないことから、テレビ A～D に供されていた緩衝材及び包装材を試料として測定を行った。緩衝材等の材料を表 19 に示す。

テレビ A、B 及び D の緩衝材(発泡スチロール)から、スチレン及びイソペンタンが共通して検出されたが、その放散速度は、スチレンが 3.9～74.2 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ 、イソペンタンが 15.8～48.9 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ と、特段高いものではなかった。テレビ C の緩衝材(発泡ポリエチレン)からの放散物質は、検出されなかった。

包装材では、テレビ C で 2 物質、テレビ D で 7 物質のみが検出され、放散速度はいずれも低く、最大値はテレビ D のヘキサデカン 10.2 $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$ であった。

表 19 緩衝材等の材料

試料	緩衝材	包装材
テレビ A	発泡スチロール	高密度ポリエチレン
テレビ B	発泡スチロール	ポリエチレン等
テレビ C	発泡ポリエチレン	ポリエチレン
テレビ D	発泡スチロール	ポリエチレン

8.3.3 測定結果の考察

- (1) 樹脂部品の多いテレビ、パソコンから、樹脂や塗料に含まれる可塑剤、難燃剤、溶剤等の化学物質が運転時の熱によって放散されると予測されたが、各試料で検出された化学物質の放散速度は、VOC、カルボニル化合物ともに低い値であった。

表 20 電子機器試料の放散速度最大値の比較 単位: $\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$

試料	テレビ		パソコン	
	TVOC	個別物質 (トルエン)	TVOC	個別物質 (キシレン)
JIS 制定前	1100	180	966	40.7
A	98.4	19.7	56.2	0.9
B	47.7	ND	163	3.7
C	ND	ND	23.4	0.2
D	ND	ND	—	—

NITE が平成 16～18 年度に行った、JIS C9913 制定のための調査における、テレビ及びパソコンの測定結果と比較（表 20）すると、今回の測定した試料は格段に低い値であった。これは、当該 JIS 制定、業界対策等の効果ととらえることができる。

- (2) 放散速度の挙動については、検出物質のうち約 75%が、2 重 1 次減衰、1 次減衰又は定常のいずれかと合致したことから、当該放散モデル 3 種を適用することで、放散パターンをおおむねカバーできるものと推察する。
- (3) 測定回数と経過時間について、測定回数 7 回以上であれば、一定の測定精度をもって放散パターンを算出できると考えられ、測定回数 7 回の経過時間としては、24 時間、48 時間、72 時間、4 日、7 日、10 日、14 日を選択することが、測定の組み合わせとして然るべきと考える。さらに、誤差の影響をより小さくするために、できるだけ放散初期における測定も有効であることから、これらの経過時間に 8 時間を加えた 8 回測定が望ましいと考える。
- (4) フタル酸エステル類の放散、樹脂製緩衝材・包装材からの VOC 等放散につい

て、本調査の範囲では、健康上懸念される要素は特段認められなかった。

9. 製品からの VOC 等放散事故原因究明手法の強化

当該分野の製品事故原因究明における種々の課題(6.3)に対し、本調査の結果を踏まえて、現状可能な範囲で究明手法の改善を検討した。

主な改善・強化点は、濃度推定工程の拡充と、放散化学物質のリスク評価(有害性評価及び暴露評価)工程の追加である。濃度推定工程の拡充によって、製品からの距離を勘案した、より確からしい暴露濃度を推定すること、化学物質のリスク評価を組み込むことで、化学物質に関する幅広い情報と知見に基づいて原因物質か否かの判断を精緻に行うことを図った。

9.1 原因究明手法

当該分野の製品事故原因究明は、次の工程による。

- (1) 事故通知者からの基礎情報収集
- (2) 放散速度の測定
- (3) 暴露濃度の推定
- (4) 放散物質のリスク評価
- (5) 事故原因の考察

9.1.1 事故通知者からの基礎情報収集

基礎情報として、製品の使用状況や使用環境について、可能な限りの情報収集に努めるが、後の工程に必要となる次の事項はとりわけ重要である。

- ・健康被害の具体的な症状
- ・事故品の使用開始時期及び健康被害が顕在化した時期
- ・事故品設置場所(部屋)の、体積、床面積、気流に影響する機器等の状況
- ・1日当たりの製品使用時間

9.1.2 放散速度の測定

事故品及び同等品の放散速度を測定する。測定回数及び経過時間は、各々次のとおりとし、その他の試験条件は、6.2.4のJIS試験方法及び6.2.5の「基本的な試験条件」に基づく。

- ・事故品:測定回数 1回/経過時間 24時間
- ・同等品:測定回数 8回/経過時間 8時間、24時間、48時間、72時間、4日、7日、10日、14日

なお、これらは原則的な設定であり、測定対象である製品の特性等に応じて、適宜変更を検討する必要がある。

9.1.3 暴露濃度の推定

(1) 同等品放散モデルの選択

同等品の放散速度測定結果(経時データ)に、放散モデル 3 種(表 16)を当てはめ、各経過時間における測定値とモデル式からの算出値の合計残差が最小となる放散モデルを選択^{※14}する。ただし、選択した放散モデルに対する測定値の変動係数が 3.2%^{※15}を超える場合は、放散モデル 3 種のいずれにも合致しないものと判定する。

※15 本調査における、延べ 272 物質の実測データに基づいて仮設定した判定値であり、今後取得されるデータも参考に、随時見直しを図るものとする。

(2) 事故品の初期放散速度の算出

事故品と同等品の放散モデルが同じと仮定して、事故品の放散速度測定値と、選択した放散モデルのモデル式(表 16)から、事故品放散速度の初期値と経時変化を算出する(9.2 参照)。

(3) 室内濃度の推定

事故品から放散される物質の室内濃度を、近接場(NF)及び非近接場(FF)の 2 領域について(9.3 参照)、次式によって各々求める。

$$\text{【NF モデル式】} \quad V_{NF} \frac{dC_{NF}}{dt} = Q_{N \cdot F} C_{FF} - Q_{N \cdot F} C_{NF} + EF$$

$$\text{【FF モデル式】} \quad V_{FF} \frac{dC_{FF}}{dt} = Q_{F \cdot O} C_o - Q_{F \cdot O} C_{FF} + Q_{N \cdot F} C_{NF} - Q_{N \cdot F} C_{FF}$$

ここに、 V : 領域の体積 (m^3)
 C : 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 $Q_{N \cdot F}$: NF・FF 間の換気量 (m^3/h)
 EF : 放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit} \cdot \text{h})$)
 $Q_{F \cdot O}$: FF・室外間の換気量 (m^3/h)

V_{NF} は近接場の体積で、放散源である事故品の体積を半球体と見立て、その半径に 0.8m(9.3 参照)を加えた値を半径とした半球体体積とする。ただし、近接場体積が事故品設置環境の体積以上となる場合や、気流が攪拌されている事故品設置環境であった場合は、近接場領域は考えないものとする。

V_{FF} は非近接場の体積で、事故品設置環境の体積とする。設置環境が不明な場合は、6 畳相当(体積 21m^3 、床面積 8.67m^2)をデフォルト値として用いる。ただし、近接場体積や事故品の面積がデフォルト値を超えるなどの不具合があれば、別途に想定する。

C_o は室外濃度で、 $0\mu\text{g}/\text{m}^3$ とする。

濃度の計算過程で、換気回数($Q_{N \cdot F}/V_{NF}$ 、 $Q_{F \cdot O}/V_{FF}$)が必要となるが、事故品設置環境の換気回数が不明な場合は、建築基準法によって定められた居室の換気回数 0.5 回/h をデ

フォルト値とする。

(4) 暴露濃度の推定

製品使用時には、近接場に人(被暴露者)が立ち入っているものとし、製品使用時間で案分した近接場と非近接場の濃度から、次式によって暴露濃度を推定する。

$$E = \frac{t_a C_{NF} + (24 - t_a) C_{FF}}{24}$$

ここに、 E : 暴露濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 t_a : 1日当たりの製品使用時間(h/日)

1日当たりの製品使用時間については、公表されている大規模調査情報^{*16}に基づき、代表的な値を設定する。

^{*16} 公表されている大規模調査情報としては、例えば次のものがある。

- NITE 化学物質管理センター室内暴露にかかわる生活・行動パターン情報
http://www.nite.go.jp/chem/risk/expofactor_index.html
- NHK 生活時間調査
<http://www.nhk.or.jp/bunken/summary/yoron/lifetime/014.html>

上記(1)~(4)の工程については、必要なパラメータを入力することで結果を表示するツール(NITE 作成)を用いて、算出・推定する(図 17)。

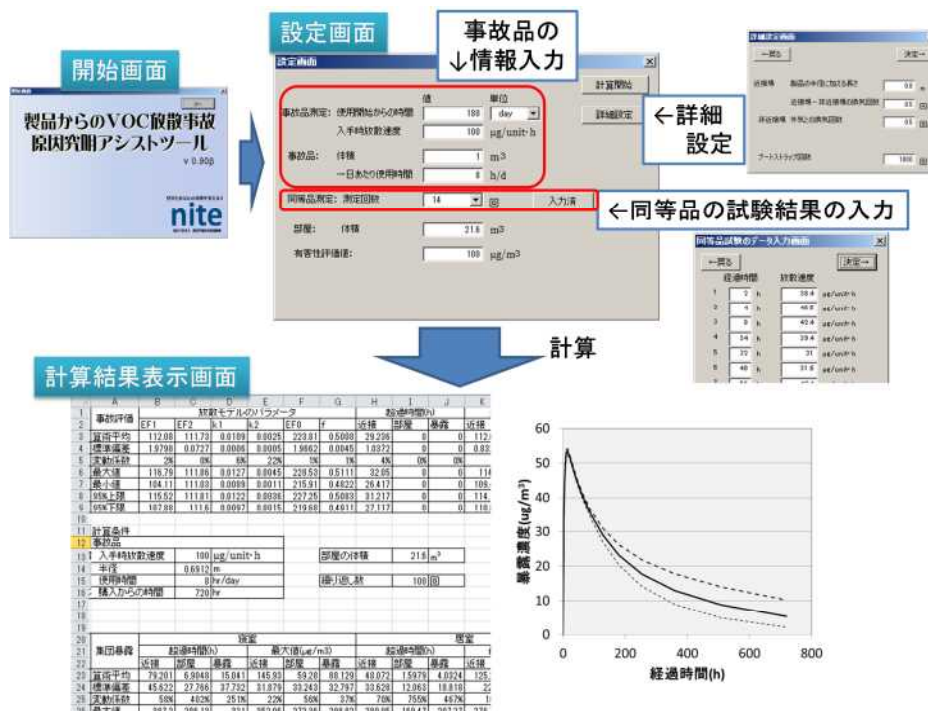


図 17 暴露濃度推定ツールの概要

9.1.4 放散物質のリスク評価(9.4 参照)

以上の工程から得られた、製品の使用状況、使用環境、症状等の情報と、事故品及び同等品の放散速度等の測定・推定結果に基づき、事故原因の可能性のある物質を抽出した後、暴露状況を推定し、当該物質のリスク評価を行う。

リスク評価に必要な有害性等の情報源としては、国内外の製品、労働、環境、農薬、食品等の分野における、一定程度の信頼性が担保されたリスク(又は有害性)評価書、国が定める指針値や基準値(設定理由等も考慮)等を用いる。

有害性の種類については、吸入経路の暴露によって発現する毒性、またその他気相を經由して眼等に暴露する場合も考慮し、「有害性が事故時の症状に合致するか」、「事故時の暴露量が有害性を発現するレベルを超過する可能性があるか」という点に着目する。この着目した有害性から求めた有害性評価値と事故時の推定暴露量とを比較することでリスクを判定する。

なお、当該工程は、NITE 化学物質管理センターとの連携・協議により行う。

9.1.5 事故原因の考察

放散物質のリスク評価の結果、リスクの懸念の有無や、有害性評価値との比較に応じて、事故原因についての判断が分岐することとなる。加えて、製品の表示の適否、その他使用状況等による分岐を含めて考察を進め、製品起因であるか否か等の判断に至る。

これら判断の分岐を、別図 3 に示す。

9.2 事故品の初期放散速度算出方法の検証

9.1.3(2)によって算出した事故品の初期放散速度等の精度を検証した。

同時に購入した同一型式製品 2 個の、一方を仮想事故品、他方を仮想同等品とし、仮想事故品の、実測に基づく初期放散速度(実測値)と、9.1.3(2)の方法によって算出した初期放散速度(算出値)を比較した。比較の手順を図 18~21 に例示する。

試料からの放散が認められた 20 物質の放散速度について、算出値と実測値を比較した結果を別図 4 に示す。また、仮想事故品の、初期放散速度の算出値と実測値を散布図とし、図 22 に示す。図 22 から、両者の比はおおむね 1/2~2 の範囲内であった。1/2~2 の範囲から外れた物質は 7 物質であり、7 物質中 5 物質は、分子量が大きい、沸点が高い、蒸気圧が低い、といった物理化学性状のものであった(表 21)。また、算出値と実測値の比が 1/10~10 の範囲に当てはまらなかった 1 物質には、欠測値が認められた。

以上より、9.1.3(2)の、事故品の初期放散速度の算出方法は、おおむね妥当と判断するが、分子量が大きい等の物理化学性状を有する物質にあつては、算出結果の精度に留意する必要がある。

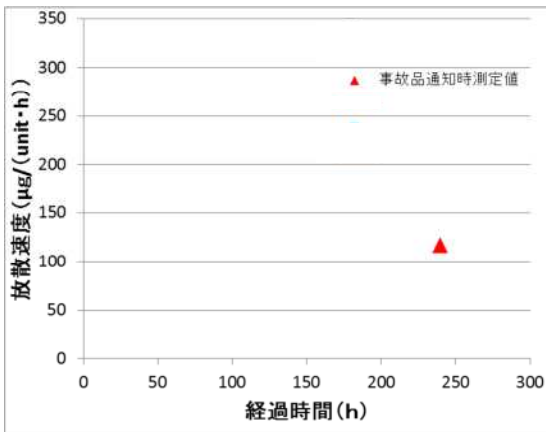


図 18 仮想事故品の放散速度
(事故後の測定を想定)

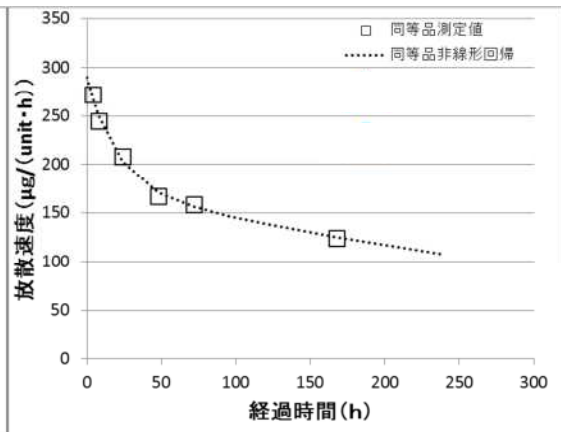


図 19 仮想同等品の実測放散速度と放散
モデルの当てはめ

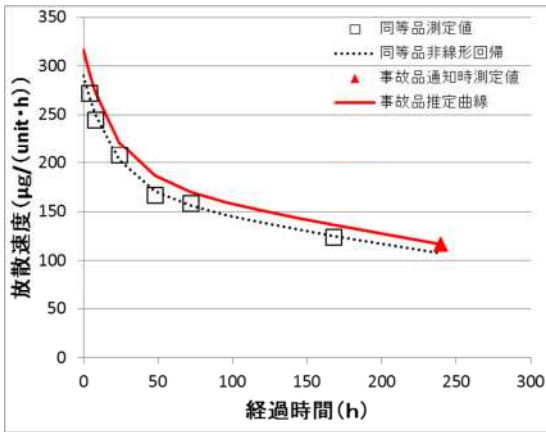


図 20 仮想事故品の算出値

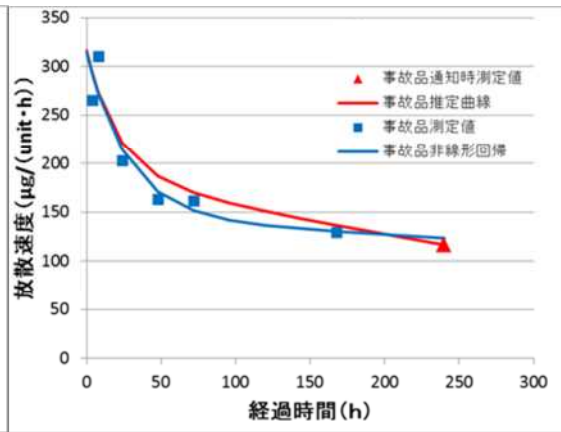


図 21 仮想事故品の算出値と実測値の比較

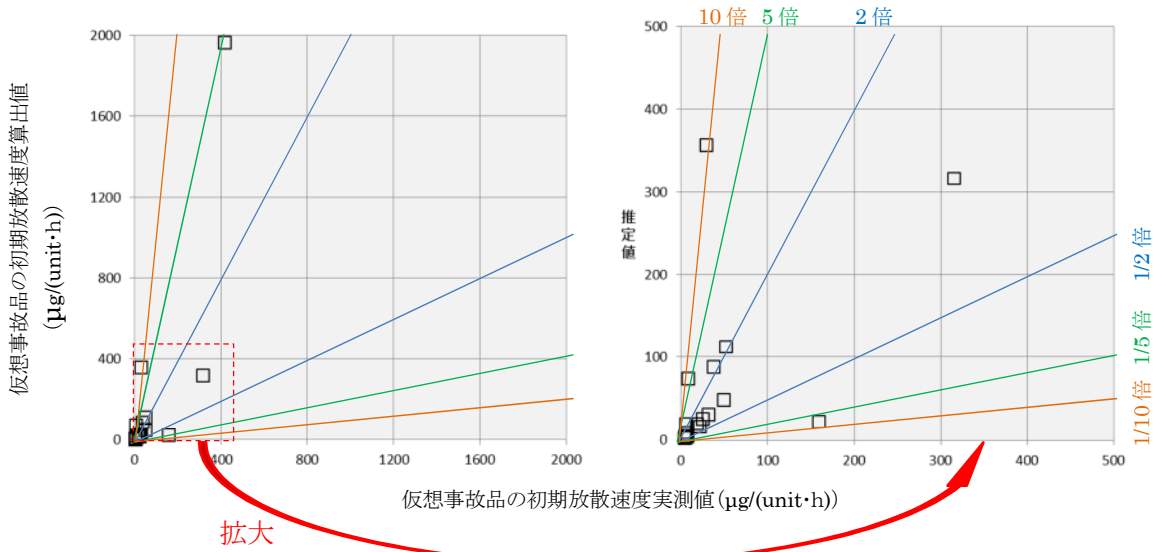


図 22 算出値と実測値の散布図

表 21 検証用試料からの放散物質と物理化学性状

放散物質	算出値と 実測値の比	分子量	沸点(°C)	蒸気圧(mmHg @25°C)
アセトン	2.2	58	57	230
イソプロピルアルコール	1.1	60	83	45
酢酸メチル	1.0	74	57	214
クロトンアルデヒド	1.0	70	68	155
2,3-ブタンジオン	1.3	86	88	57
2-ブタノン	1.0	72	80	96
酢酸エチル	1.0	88	77	93
イソブチルアルコール	1.0	72	108	11
1-ブタノール	0.1	74	118	7.1
n-バレルアルデヒド	0.6	86	103	34
トルエン	0.8	92	111	28
n-ヘキサナール	0.7	100	131	11
キシレン	0.6	106	144	6.6
スチレン	0.7	104	146	6.4
シクロヘキサノン	1.0	98	156	5.0
ジイソブトキシメタン	4.7	160	166	2.5
ジブトキシメタン	12.2	160	179	1.3
2-エチルヘキサノール	9.6	130	185	0.1
リモネン	3.8	136	176	1.6
クロロメチルイソブチルエステル	2.4	151	167	1.7

注) ハイライトは、算出値と実測値の比が、1/2～2 倍の範囲を超えたもの。

9.3 近接場/非近接場モデル濃度領域の設定

暴露濃度は、放散源である製品との距離等に応じて変化するものであり、化学物質濃度の室内空間分布の推定に際しては、数値流体力学(CFD)等が広く用いられている。しかしながら、製品事故の原因究明にあつては、対象者の生活パターンや製品使用方法の多様性など、多くの不確実性が含まれることから、CFD を用いての室内濃度・暴露濃度の推定は困難と予想された。

そこで本手法では、作業環境^{*17, 18, 19} や、一般的な室内環境下^{*20} における濃度推定でも用いられる、近接場/非近接場モデル(図 23)を準用することとした。これは、放散源である製品からの距離に応じ、放散源に近い領域(近接場: NF)と放散源から遠い領域(非近接場: FF)の2領域に分けた空間を想定し、各領域内の濃度を求める考え方である。

近接場領域の濃度推定にあつては、放散源である製品の体積を半球体と見立て、その半径に 0.8m を加えた値を半径とした半球体体積を、近接場領域とした。製品体積半径に加えた 0.8m は、放散源から当該の距離程度まで離れた位置では、完全混合モデルと近接場/非近接場モデルの濃度推定値に差がみられないとの報告^{*17} を参考に設定した。これは、放散源から 0.8m 以上離れた位置では、換気による希釈効果によって、均一な混合状態との差がなくなることの意味しており、国内の作業環境下等の濃度推定モデル^{*21} においても、近接場/非近接場

の境界となる半径として採用されている。

なお、事故品設置環境で、換気扇、サーキュレータ等によって気流が攪拌されていた場合には、近接場/非近接場モデルは適用できない。

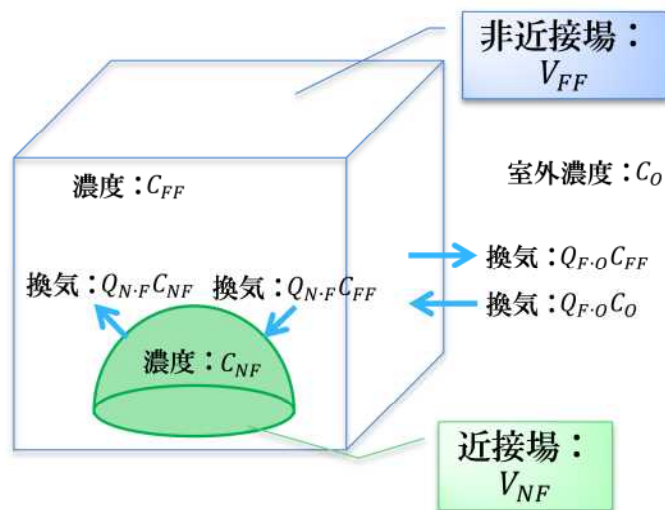


図 23 近接場/非近接場の概念

- ※17 E.J. Furtaw, et al.: J Air Waste Manage Assoc, 46, 861-868 (1996)
- ※18 R. Persoons, et al.: Ann. Occup. Hyg, 55, 421-435 (2011)
- ※19 E. Hofstetter, et al.: Ann. Occup. Hyg, 57, 210-220 (2013)
- ※20 W. Steiling, et al.: Toxicology Letters, 227, 41-49 (2014)
- ※21 一般社団法人日本化学工業協会: 化学物質のリスク評価システム Risk Manager (2005)

9.4 化学物質のリスク評価

(1) 製品事故調査における化学物質リスク評価の考え方

製品事故に対する化学物質管理は、避けたい事象及び原因となる化学物質を明確にした後、評価対象となる化学物質の「有害性(ハザード)の種類」に着目した「悪影響を起こす量(有害性評価値)」と、「製品の使用状況や使用環境」を推定した「暴露量」とを比較することでリスクを評価することである。リスク削減が必要となった場合には、リスク評価の結果を踏まえ、ハザードの低減(含有物質⇌有害性の代替)又は暴露量の削減によってリスクを管理する(図 24)。

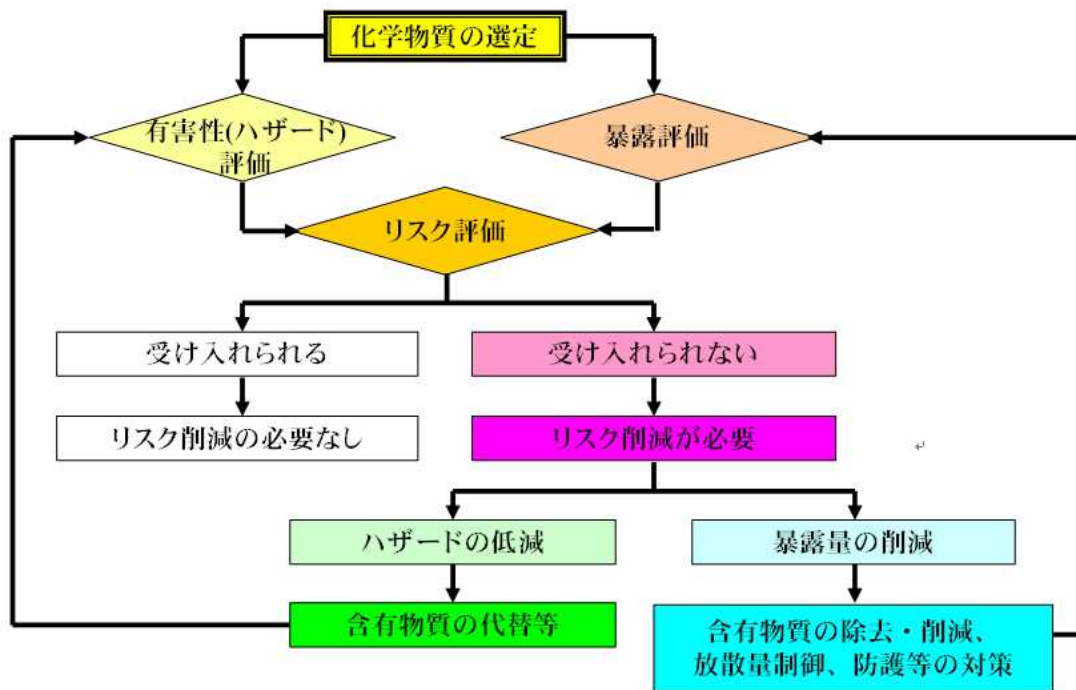


図 24 化学物質のリスク評価と管理

なお、評価対象である製品の製造・輸入・販売が終了しておらず、以後も継続的に市場流通する場合に、一般的な使用環境等において、他に同様の事故が生じる可能性や、その他慢性的な有害性によるリスクがあり得るかについても、波及効果の観点からこれを検討する。

(2) リスク評価結果に対する留意点

リスク評価には、情報不足等によって不確実性が伴う。

「有害性」では、事故原因の可能性がある化学物質の抽出及びその有害性評価値の設定において、物質ごと、毒性ごとの動物試験等の情報が得られないなどの「既知見不足のため懸念不明」である場合、リスク評価の対象とすることができない。

また、動物試験等の結果を用いる場合、「動物を用いた試験の人への外挿」、「人の感受性の違い」、「試験の信頼性」、「有害性の種類」などに不確実性がある。これらの不確実性については、安全側となるよう考慮して有害性評価値を設定することとなるが、化学物質の感受性や「におい」に対する感応性などについて、個人の感受性をどこまで考慮すべきかに関する情報が、現時点では十分ではないため、被害者の症状に応じた有害性評価値を確定できず、定性的な判断とならざるを得ない場合がある。

「暴露量」については、事故通知者から得られる基礎情報の項目や精度が一定でなく、使用環境・状況を想定するための情報が少ない場合には、製品使用時間が最大となるシナリオを採用するなど、過大(安全側)な暴露量の推定となることもある。また、一般消費者を対象とした評価では、「室内暴露評価にかかわる生活・行動パターン情報」や関連の統計情報等を踏まえ、代表的な使用環境等を想定しつつ、安全側となる暴露シナリオで暴露量を推定す

る。

このため、事故原因区分、必要な措置等の判断の際には、これらの不確かさを認識した上でリスク評価結果を参考とすべきである。

10. まとめ

本調査において取得された測定データに基づき、委員会で検討を重ねた結果、次の事項が明示された。

- ① 電磁調理器の測定結果では、厚労省指針値物質の放散は認められないか、又は微量の放散であった。反面、健康被害への影響は不明ながら、個別の製品によっては、TVOCなどで高い放散速度を示すものもあり、定量的な評価・管理が望まれる。
- ② 木質製品にあつては、ホルムアルデヒドの高い放散速度を示す製品が比較的多く、優先的な取組が望まれる。また、木質製品に限らず、ホルムアルデヒドを含むカルボニル化合物の高い放散速度が散見され、健康被害への直接的な影響は不明ながら、快適性阻害への影響が懸念される。
- ③ 放散の減衰については、製品個別に程度の違いはあるものの、数日間の放散措置を行うことで、一定の効果が期待できるものがある。一方、放散速度自体は低い値であっても、放散の減衰がゆるやか、又はほぼ平衡状態である場合は、慢性的なばく露の影響に対する配慮は欠かせない。
- ④ 樹脂製品は、その材料である樹脂の種類に応じた化学物質放散の傾向が一定程度明らかとなった。とりわけ、EVA や軟質 PVC にあつては、種々の化学物質が比較的高い放散速度を示す場合が多いことから、当該樹脂を材料として供する場合は、特段の配慮が求められる。
- ⑤ 製品サイズと使用時の呼吸域との距離については、関係性を明確にするには至っていない。これに加え、梱包材を解く際などの急性的なばく露評価、生活環境におけるトータルのなばく露評価などについて、さらなる調査研究が望まれる。
- ⑥ テレビ及びパソコンからの放散速度は、過去の測定結果(平成 16～18 年度)と比較して格段に低い値となっており、JIS 試験方法の制定、業界対策等による改善効果が認められた。
- ⑦ 放散モデルの当てはめには、2重1次減衰、1次減衰又は定常の3種類を適用することで、おおむねカバーすることが可能である。
- ⑧ 同等品について、経過時間 8 時間、24 時間、48 時間、72 時間、4 日、7 日、10 日、14 日の 8 回測定を行うことで、一定の精度をもって事故品の初期放散速度を算出できる。
- ⑨ フタル酸エステル類の放散、樹脂製緩衝材・包装材からの VOC 等放散について、本調査の範囲では、健康上懸念される要素は特段認められなかった。

このほか、委員会における検討事項を、別表 3 に示す。

製品からの VOC 等放散の実態について、本調査によって一定程度明らかになった部分を踏まえ、当該製品事故原因究明の強化につながる究明手法の改善を図るに至った。その一方で、事故発生時点の多い開梱時の暴露評価のあり方など、確立されていない課題もあることから、今後も継続的に手法開発の改善に取り組む必要がある。