

製品からのVOC等放散による 事故原因究明技術の強化について

北陸支所
製品安全技術課
川崎 裕之

1. 製品からのVOC等放散事故とは

製品から放散される化学物質(以下「VOC(Volatile Organic Compounds/揮発性有機化合物)等」という。)を、鼻などの呼吸器からの吸入によって健康被害(めまい、頭痛、吐き気等)に至る事故。

一酸化炭素中毒、製品の燃焼による有害ガス中毒などは含まない。

VOC等

カルボニル化合物

カルボニル基を有する有機化合物

- ・ホルムアルデヒド
- ・アセトアルデヒド
- ・アセトン
- ・イソバレルアルデヒド
- 等

VOCs

沸点が、ヘキサンからヘキサデカンの範囲の揮発性有機化合物

- ・ヘキサン
- ・酢酸エチル
- ・酢酸ブチル
- ・トルエン
- ・スチレン
- 等

TVOC(総揮発性有機化合物):
トルエン等で換算したVOCsの総量値

2. 製品からのVOC等放散事故の発生状況

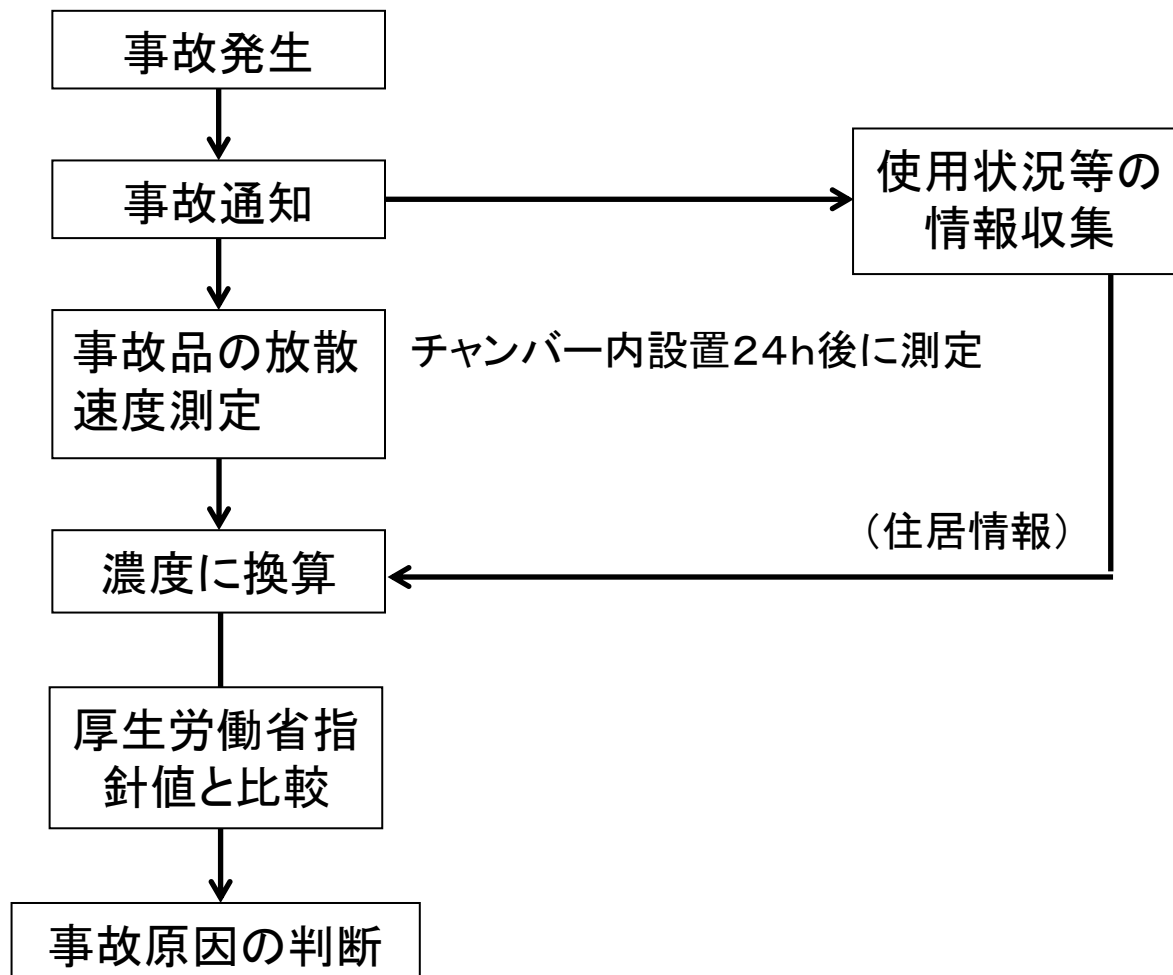
NITEに通知があり、調査を行った事故件数(99件(2000～2015年度))

(ハイライトは北陸支所で放散速度測定を行ったもの)

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
	電気オーブンレンジ	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
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)					

3. VOC等放散事故原因調査方法の概要

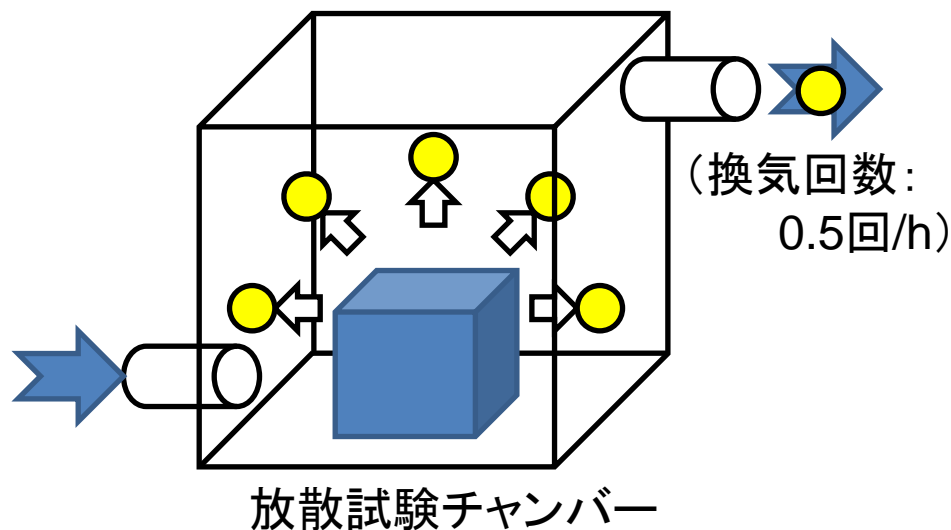
3.1 調査の流れ



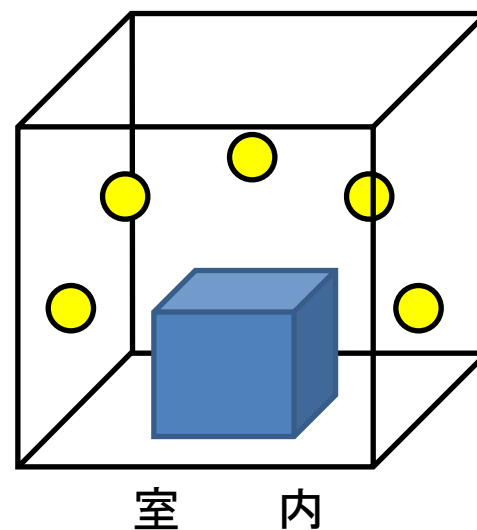
3. VOC等放散事故原因調査方法の概要

3.2 放散速度の測定と濃度の算出

・放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)
単位時間あたりに放散されるVOCs、ホルムアルデヒド、他のカルボニル化合物の質量



・濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
単位体積あたりの空間における化学物質の質量



$$\text{濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{放散速度} (\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})) \times \text{試料個数} (\text{unit})}{\text{空間容積} (\text{m}^3) \times \text{換気回数} (\text{h}^{-1})}$$

3. VOC等放散事故原因調査方法の概要

3.3 厚生労働省 室内空気化学物質濃度指針値との比較

揮発性有機化合物	室内濃度指針値	設定日
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1997. 6. 13
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2002. 1. 22
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 6. 26
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 6. 26
エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 12. 15
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 12. 15
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 6. 26
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2001. 7. 5
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (小児の場合0. 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2000. 12. 15
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2002. 1. 22
ダイアジノン	0. 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2001. 7. 5
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000. 12. 15
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2001. 7. 5
TVOC(暫定目標値)	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	—

※ 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

4. 当該分野の課題と調査研究の目的

当該分野(製品から放散されるVOC等による健康被害)の事故調査において、原因特定に至った件数は極めて少ない。その主な理由を次に示す。

- ① 感受性等、ヒトの個体差の影響が大きい。
- ② 吸入摂取と健康被害との因果関係が不明なVOC等の物質が多い。
- ③ 健康被害を及ぼす可能性のあるVOC等の物質が検出されても被害者本人による再現ができない。
- ④ VOC等の各物質について、放散速度としての基準値、指針値がない。

そこで、様々な製品から放散されるVOC等の放散速度を求め、データを整理・解析するとともに、原因究明手法の技術改善を模索し、将来的に指針値等が策定される際の基礎データとするなど、VOC等の吸入事故における原因物質究明に資することとした。

5. 調達試料※の測定

5.1 試料と試験条件

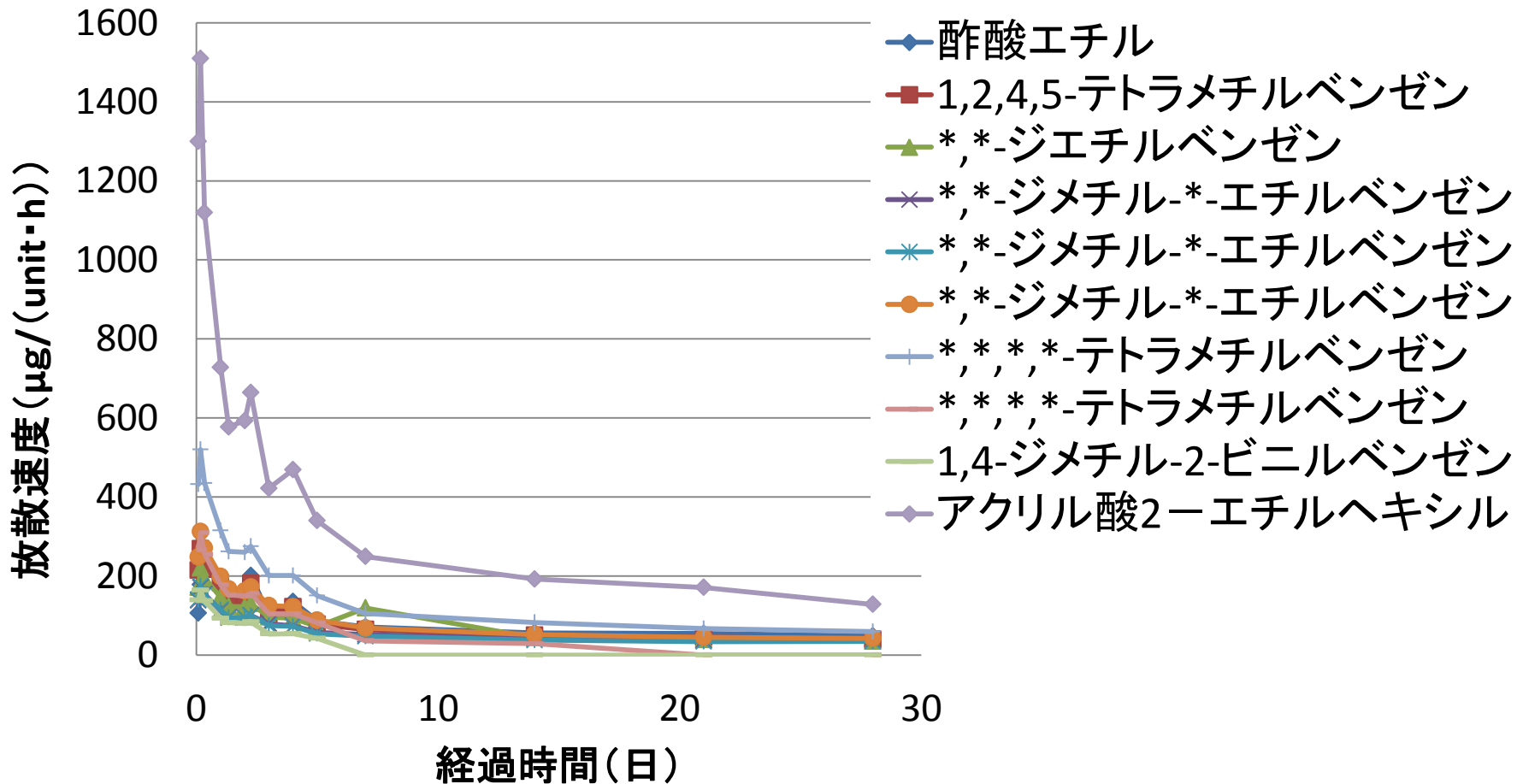
品名	銘柄数	測定期間	備考
電磁調理器	4	7時間	連続運転。
木製たんす	4	7日間	
カーペット	4	7日間	
木製ベッドフレーム	4	7日間	
樹脂製玩具	4	7日間	銘柄毎に玩具種が異なる。
木製テーブル	3	28日間	
木製本棚	3	28日間	
テレビ(液晶)	4	28日間	連続運転。
パソコン	3	28日間	連続運転。1m ³ チャンバー使用。

基本試験条件

チャンバー容量：21m³、温度：28℃、相対湿度：50%、換気回数：0.5回/h
空気捕集(サンプリング)は、試料をチャンバーに設置後、測定期間中に適宜行った。

5. 調達試料の測定

5.2 測定結果の例(木製テーブルのVOCs)



5. 調達試料の測定

5.3 得られた知見(概要)

本調査において取得された測定データに基づき、検討を重ねた結果、次のような事項が明示された。

- ① 木質製品にあっては、ホルムアルデヒドの放散速度が高い製品が比較的多かった。
- ② 放散の減衰について、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、低減効果が認められた。
- ③ たとえば軟質樹脂材料では、可塑剤由来とみられる化学物質の放散が確認されるなど、樹脂の種類に応じた放散傾向の知見が得られた。
- ④ 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。
- ⑤ 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。
など。

6. 技術的な課題の抽出と対応策

課題(再掲)

- ① 感受性等、ヒトの個体差の影響が大きい。
- ② 吸入摂取と健康被害との因果関係が不明なVOC等の物質が多い。
- ③ 健康被害を及ぼす可能性のあるVOC等の物質が検出されても被害者本人による再現ができない。
- ④ VOC等の各物質について、放散速度としての基準値、指針値がない。

技術的課題の抽出

・事故発生時点の、放散速度や濃度は測定不能。



I 未使用同等品の測定結果から、事故品の初期放散速度を推量できないか。

・一定の室内における均一濃度としてのみ暴露状況を設定している。



II 製品と呼吸域との距離を層別するなどして、暴露状況をより精緻に設定できないか。

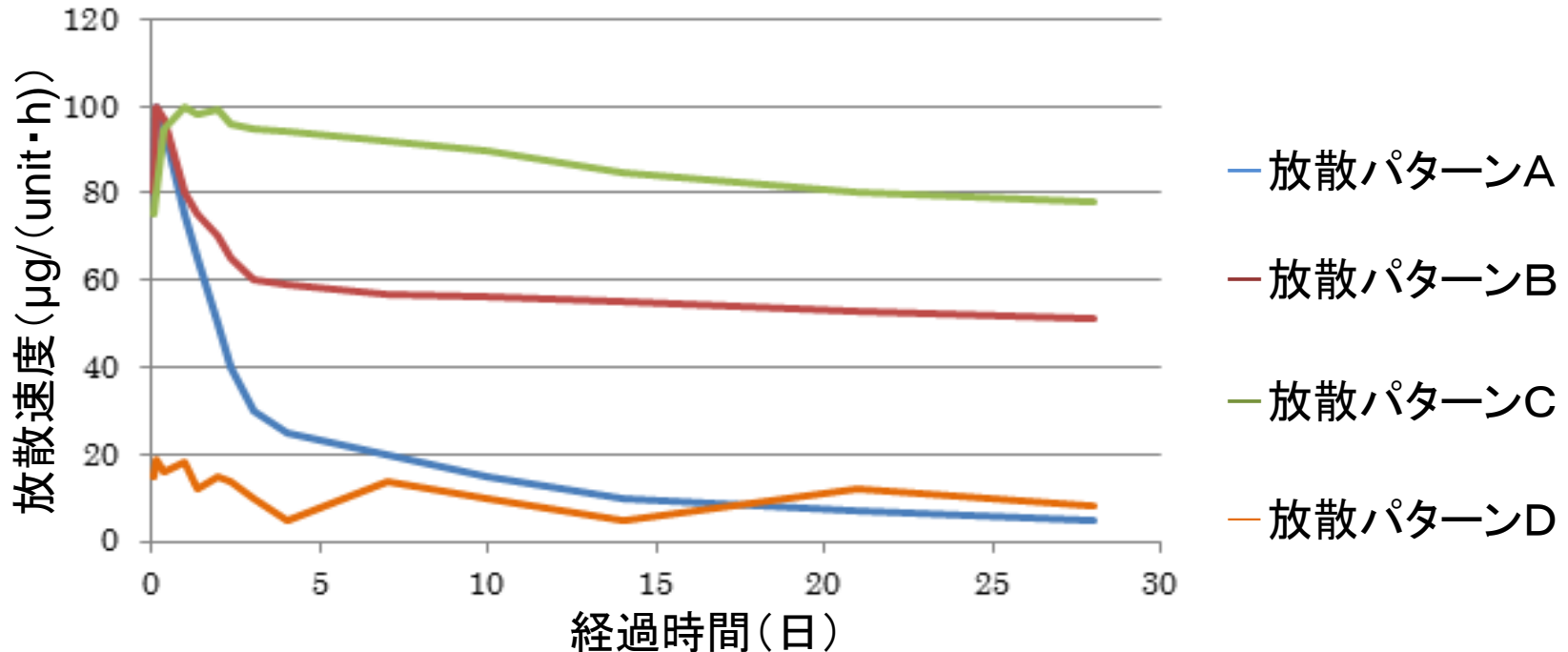
・厚生労働省の指針値以外に、比較参照する明確な基準値等がない。



III 豊富な情報源から、信頼性の高いデータに基づいた、事故原因の判断ができないか。

7. 事故品初期放散速度の推量

7.1 28日間測定した調達試料の放散パターン



- ・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。

7. 事故品初期放散速度の推量

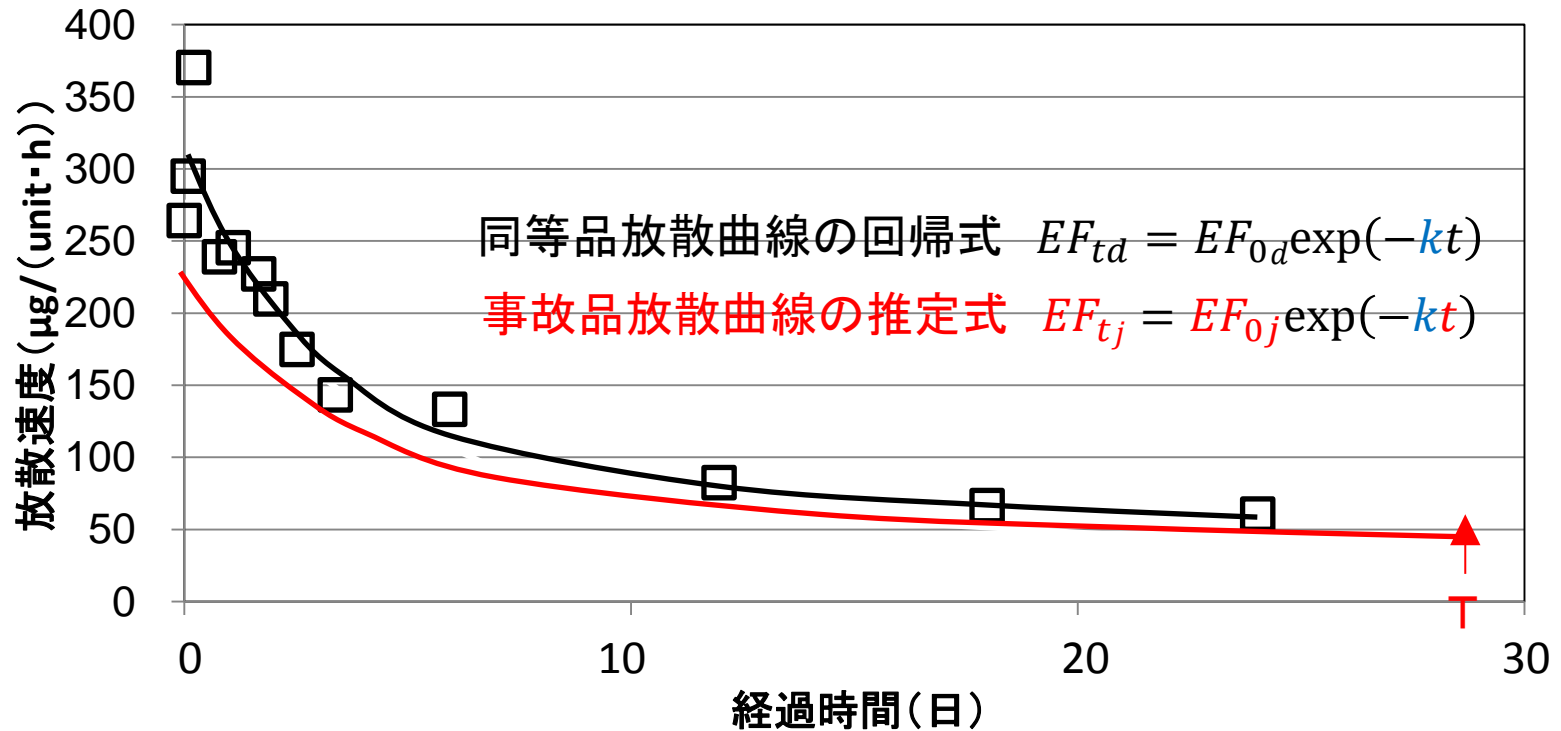
7.2 放散パターンのモデル式化

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			

28日間測定の調達試料から検出された、のべ287物質中212物質(73.9%)が、上記モデル式のいずれかに合致した。

7. 事故品初期放散速度の推量

7.3 同等品測定データからの推量手順



▲ : 事故品測定値 (経過時間T)

□ : 同等品測定値

— : 同等品放散速度の回帰曲線
(モデル式化)

— : 同等品の回帰式から、事故品の初期放散速度 (EF_{0j}) を推量

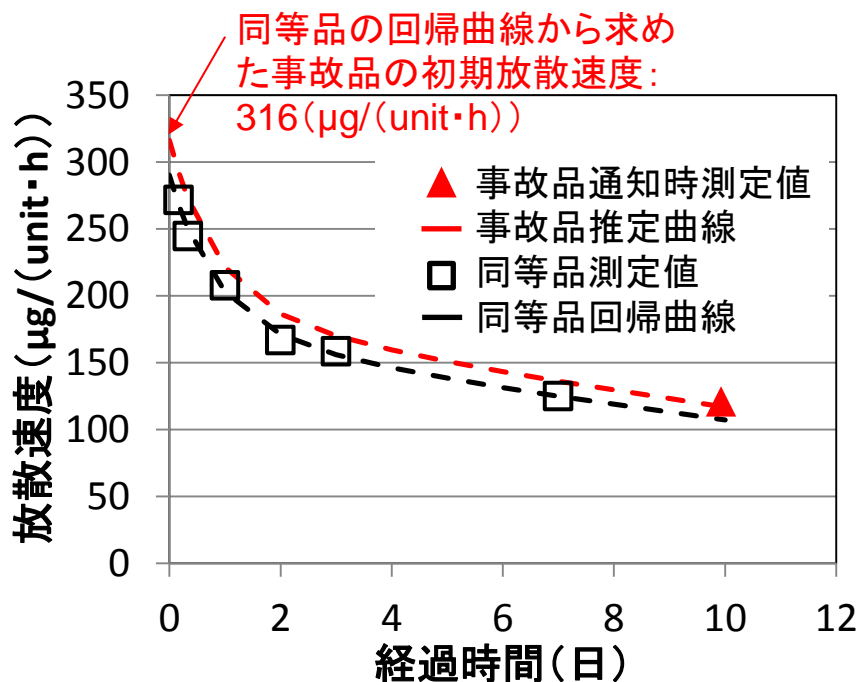
7. 事故品初期放散速度の推量

7.4 同一型式製品2個を用いた推量結果の検証①

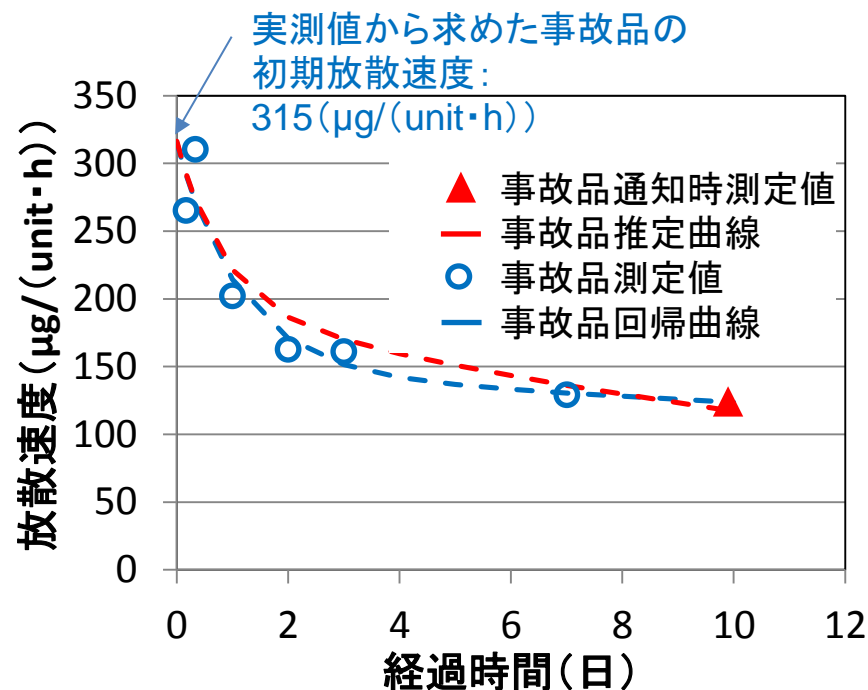
仮想事故品及び仮想同等品の放散速度の経時データ(イソブチルアルコール)

($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)

	4h	8h	1日	2日	3日	7日	10日
事故品の放散速度(通知時)							117
事故品の放散速度(検証用)	265	310	202	163	161	129	
同等品の放散速度	272	244	208	167	158	125	



事故品の初期放散速度推量



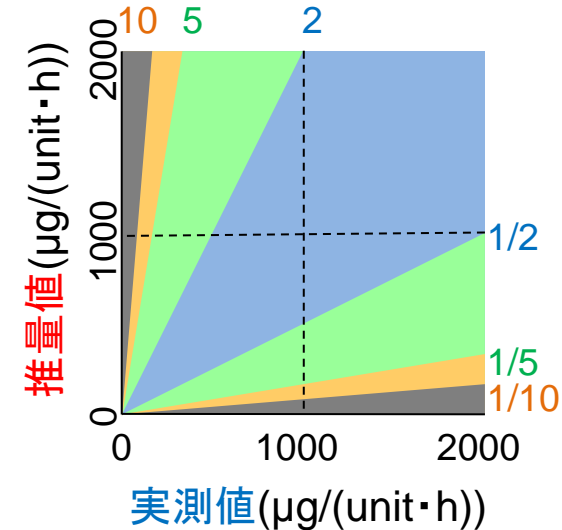
事故品放散曲線の実測と推量の比較

7. 事故品初期放散速度の推量

7.4 同一型式製品2個を用いた推量結果の検証②

検出物質ごとの、事故品初期放散速度の実測値と推量値の比較

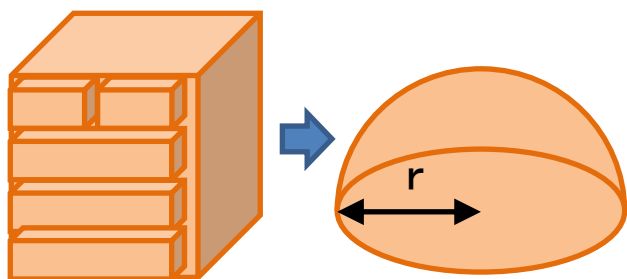
検出物質	初期放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)		推量値 実測値
	実測値	推量値	
アセトン	51.8	113	2.18
イソプロピルアルコール	18.3	19.4	1.06
酢酸メチル	4.6	4.7	1.02
クロトンアルデヒド	5.2	4.9	0.94
2,3-ブタンジオン	7.0	9.1	1.30
2-ブタノン	31.4	31.2	0.99
酢酸エチル	24.9	26.0	1.04
イソブチルアルコール	315	316	1.00
1-ブタノール	60	22.2	0.14
n-バレルアルデヒド	5.8	3.4	0.59
トルエン	4.3	3.6	0.84
n-ヘキサナール	21.8	16.3	0.75
キシレン	3.8	2.2	0.58
スチレン	7.3	5.1	0.70
シクロヘキサノン	49.3	48.9	0.99
ジイソブトキシメタン	419	1960	4.68
ジブトキシメタン	29.3	357	12.2
2-エチルヘキサノール	7.7	73.7	9.57
リモネン	5.1	19.5	3.82
クロロメチルイソブチルエーテル	37.1	87.8	2.37



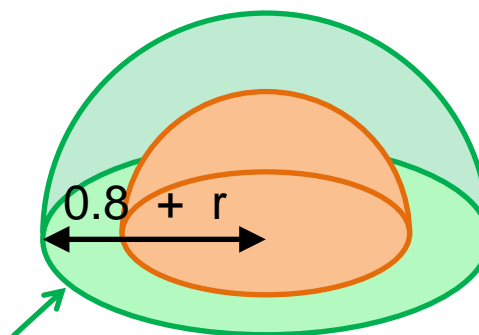
当該推量方法は、おおむね妥当と判断するが、分子量が大きい等の物理化学性状を有する物質にあっては、推量結果の精度に留意する必要がある。

8. 暴露濃度の層別

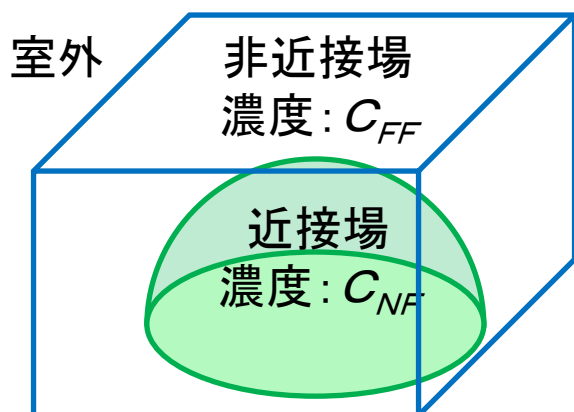
8.1 近接場／非近接場モデルを用いた濃度の層別



製品体積を半径 r (m)の半球に換算



近接場: 半径 $0.8 + r$ (m)の半球領域



近接場／非近接場モデルの
評価空間の概念図

0.8m: 放散源から当該距離の位置では、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見られないとの報告を参考とした。

(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))

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。

8. 暴露濃度の層別

8.2 近接場／非近接場への滞在時間割合

近接場／非近接場に滞在する時間割合によっても、暴露状況が変化すること
ため、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から、暴露濃度を推定する。

製品カテゴリー	製品	1日当たりの製品 使用時間(h/日)	備考	出典
電気製品	テレビ	4.0	居室の平均	NITE※
電子機器	パソコン	2.7	居室の平均	
調理用 加熱器具	こんろ等	1.0	平日の最頻値	
家具	ベッド	7.4	平均睡眠時間	NHK※※

※: NITE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>)

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

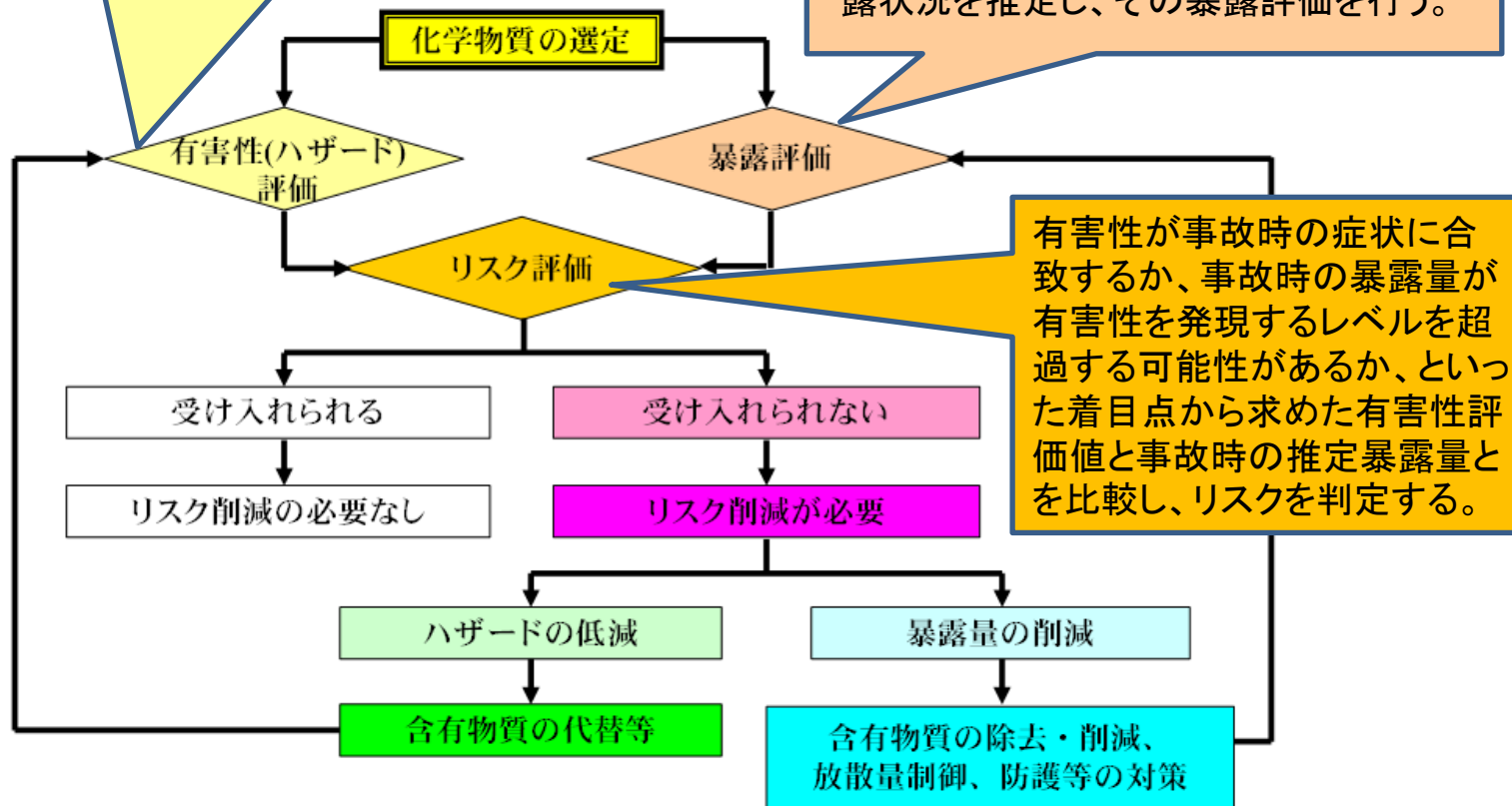
E : 暴露濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

t_a : 1日当たりの製品使用時間(h/日)

9. 化学物質リスク評価の導入 (NITE化学物質管理センターとの連携)

国内外の製品、労働、環境、農薬、食品等の分野における信頼性がある程度担保されたリスク(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、有害性の情報源として用いる。

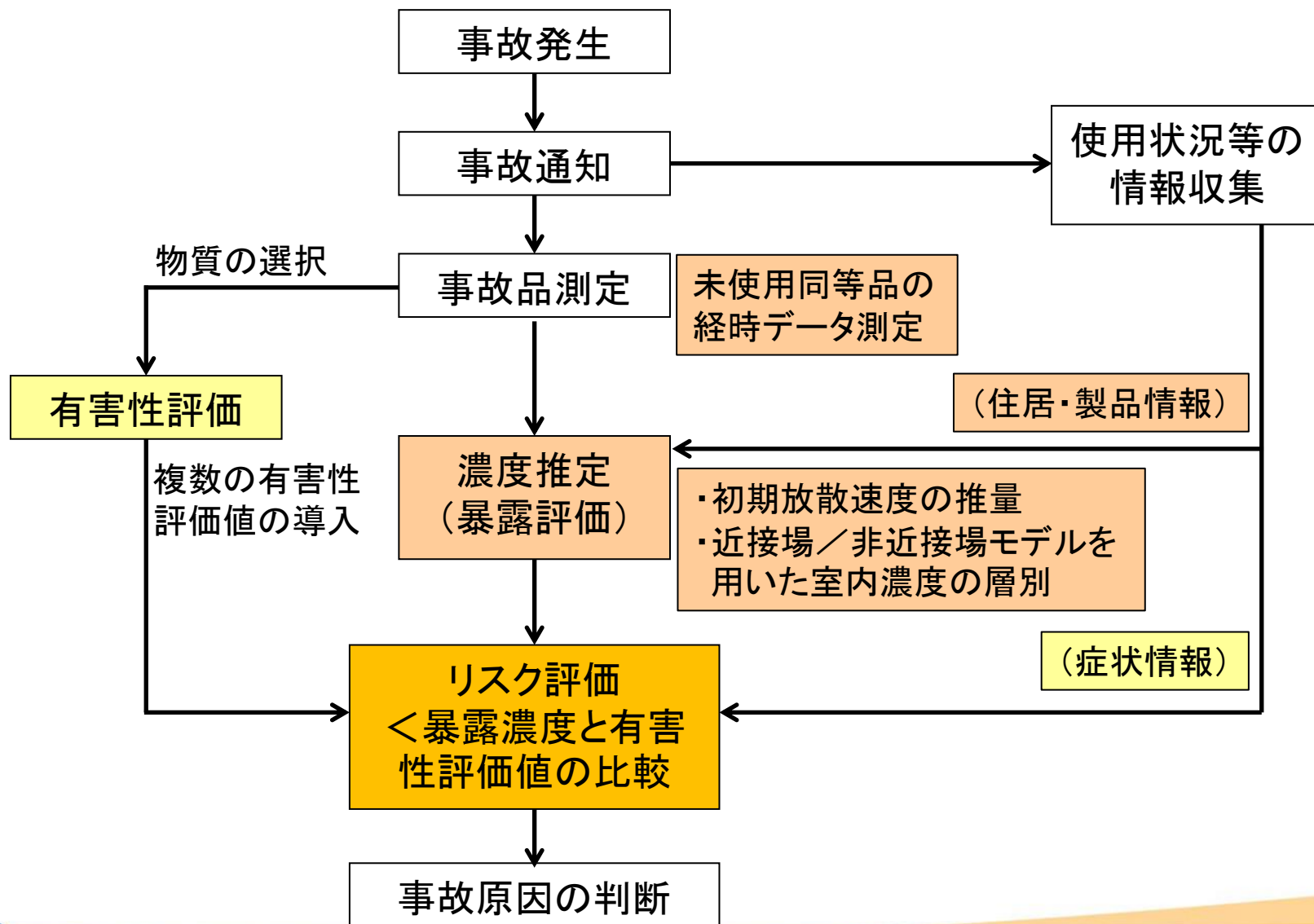
測定された放散速度、被害者の症状、事故時の使用状況等を踏まえ、事故の原因である可能性を持つ化学物質の暴露状況を推定し、その暴露評価を行う。



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、といった着目点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し、リスクを判定する。

10. まとめ

(当該分野における事故原因究明技術強化のポイント)



詳細報告書は、次のURLからダウンロードできます。

<http://www.nite.go.jp/jiko/report/other/printedlist.html>