

原著論文

溶媒への溶解による発泡ポリスチレンからの
有害物質の放出に関する研究勝山泰郎¹, 斎藤篤志², 熊谷一清¹, 篠原直秀³, 藤井 実⁴, 柳沢幸雄¹

[受付 2003. 8. 1] [受理 2003. 12. 11]

Emission of Pollutants from Polystyrene
by the Dissolution in SolventsYasuro KATSUYAMA¹, Atsushi SAITO², Kazukiyo KUMAGAI¹,
Naohide SHINOHARA³, Minoru FUJII⁴ and Yukio YANAGISAWA¹

[Received Aug 1, 2003] [Accepted Dec 11, 2003]

要 旨

発泡ポリスチレンをトルエンとリモネンの2種類の溶媒にそれぞれ溶解させ、発生した化学物質の定性、定量をTD-GC/MSを用いて行った。その結果、発泡剤として使用されているペンタン、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン、ジクロロエタンや、ポリスチレンの主原料物質であるスチレンが検出された。溶媒の違いや時間経過による変化が見られないことから、これらの物質は反応などによって生成したものではなく、発泡剤によって作られた発泡ポリスチレン内の隙間の中に残留していたものであると考えられた。また放散されるスチレンの量は最大で発泡ポリスチレンあたり 5.07×10^{-2} wt.% と求められ、断熱材として家の外壁等に使用された場合、スチレンの室内濃度は $10.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となることが試算された。

Abstract

The potential emission of chemicals from expanded polystyrene, which is commonly used as insulation in houses, was investigated. Two types of polystyrene were dissolved with toluene and limonene, and the emitted chemicals were analyzed by TD-GC/MS. Emissions of styrene monomer and expanding agents (i.e. pentane, dichloroethane, and 1-chloro-1,1-difluoroethane) were confirmed irrespective of solvents or reaction time. The results suggested that these chemicals were residues contained within the expanded polystyrene, not products from the reaction between the polystyrene and the solvents. The maximum styrene monomer content was 5.07×10^{-2} wt.%. If the emission of styrene monomer residues from expanded polystyrene used as insulation were to occur at a constant rate for 30 years, the estimated indoor steady state concentration would be $10.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Key words: dissolution, expanded polystyrene, solvent, styrene

1. 緒 言

発泡ポリスチレンは隙間の多い構造をしているため、非常に軽量で高い断熱性や衝撃吸収性を有している。食品トレーや緩衝梱包材、建築物の断熱材など、

その利用は多岐にわたり、現代生活の必需品となっている。

発泡ポリスチレンはスチレンモノマーや発泡剤などを原料として製造されており、中には極少量で人体に

-
- 1 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部 5号館化学システム工学科気付 Institute of Environmental Studies, Graduated School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
 - 2 株式会社市進市進学院佐倉教室 〒285-0811 千葉県佐倉市表町 1-3-3 ICHISHIN LTD, Ichiishingakuin, Sakurakyoushitsu, Omote-machi, 1-3-3, Sakura-shi, Chiba 285-0811, Japan
 - 3 独立行政法人産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター 〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 Research Center for Chemical Risk Management, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Onogawa 16-1, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569, Japan
 - 4 独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 Research Center for Material Cycles and Waste Management, National Institute for Environmental Studies (NIES), Onogawa 16-2, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8506, Japan

悪影響を与える物質として室内濃度指針値が設定されているスチレンやエチルベンゼンなどが用いられている¹⁾。主原料物質であるスチレンモノマーの毒性については、動物実験による様々な報告をはじめ、ヒトの短期曝露、長期曝露に対する調査もなされている²⁾。さらに国際がん研究機関 (IARC) により発ガン性 2B が設定されている。職業安全衛生局および米国産業衛生専門家会議は許容濃度 (PEL, TLV) として 50 ppm (215 mg/m³)、短時間曝露許容濃度 (STEL) として 100 ppm (426 mg/m³) を、日本でも日本産業衛生学会より曝露許容濃度として 50 ppm が定められている。スチレンは室内環境中の濃度の低減化を求められている物質の一つである。

一方で発泡ポリスチレンからの有害物質、とくにスチレンの放散についての報告もされ始めている。中田らは食品包装材として用いられているものからスチレンダイマーやトリマーが溶出したことを報告した³⁾。また内山らは断熱材として用いられている発泡ポリスチレン表面からのスチレン、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、ペンタンの放散を報告した⁴⁾。しかし、現時点では発泡ポリスチレンからのスチレンの放散の報告は少ない。

発泡ポリスチレンからスチレンなどの有害物質が環境中に放出される可能性として、他の化学物質に接触することに起因する状態の変化や化学変化などが考えられる。例えば発泡ポリスチレンは有機溶媒に溶解することが知られており、リモネンを用いて発泡ポリスチレンを溶解させ、回収およびリサイクルする装置が開発されている⁵⁾。

そこで本研究では発泡ポリスチレンの溶解により、実験的にどのような物質がどの程度放散されるかを定性的および定量的に測定し、室内環境中に存在する発泡ポリスチレン由来の化学物質が居住空間内に最大限どの程度の濃度になるか評価することを目的とし、以下のような実験を行った。

2. 実験

2.1 対象物質

発泡ポリスチレンは押し出し法とビーズ法の2種類の発泡法によって製造されているので、測定対象試料として、両製造法によるポリスチレンを選択した。これに溶媒としてトルエン、リモネンの2種類を選択した。リモネンは緒言に記載の通り発泡ポリスチレンを溶解させる物質であり、トルエンは溶剤として一

般的に使用され、居住空間内にも日常的に存在する物質である。ポリスチレンは市販のもの (断熱材用、密度 42.3 kg/m³) を用い、実験に用いるまでは購入時のままビニール袋の中に密閉、保管した。

2.2 捕集

本研究で使用したサンプラーは吸着剤として、低沸点成分 (C2 ~ C5) 用の Carboxen 564 (スペルコ社製)、中沸点成分 (C5 ~ C12) 用の Carbotrap B (スペルコ社製)、高沸点成分 (C12 ~ C20) 用の Carbotrap C (スペルコ社製) の3種類の吸着剤を用い、それぞれ 0.080 g, 0.071 g, 0.42 g 秤量してステンレス捕集管に詰めた。吸着剤の間にガラスウールを挿入して仕切りを作り、また両端には金属製のガーゼを入れ、中身が外側にもれないようにした。捕集管は2個直列に接続することにより、捕集部と破過部を設けた。

2.3 実験方法

Fig.1a に示すような実験装置を用いて発泡ポリスチレンから発生する化学物質の捕集を行った。洗浄ビン (250mL ガス洗浄ビン, 円筒フィルター, 柴田科学機械工業製) の中で発泡ポリスチレン (ビーズ法発泡ポリスチレン (白色) は 60 cm³, 押し出し法発泡ポリスチレン (青色) は 30 cm³) を溶媒 30 mL に溶解させた。発泡ポリスチレンから発生する全量を測定するため、サンプリングは気相と液相の両方を行った。気相については実験開始から2時間後、ポンプ (MP-15CF, 柴田科学製) を用いて洗浄ビン内の気相を吸引 (捕集流量 120 ml/min, 捕集時間 20 min) し、含まれる化学物質を捕集管に吸着させた。実験は室温 (エアコンによりおおよそ 20 °C に設定) 条件下で行った。また液相については時間経過によりポリスチレンのポリマー鎖が切れてモノマーが発生する可能性がある。よって実験開始から2時間後及び24時間後の液相 30 μ L をパストゥールピペットを用いてサンプリングした。サンプリングした液相中には鎖状の長いポリマーが存在しており、GC/MS のカラムを詰まらせてしまう可能性があるため、サンプリングした液相をガラス管の中に詰め込んだガラスウールに打ち込み、ポンプを用いて吸引し、蒸発した化学物質を捕集管に吸着させた (Fig.1b 参照)。

2.4 分析方法

分析は微量分析が可能な TD-GC/MS 法を用いた。

分析条件を Table1 に示す。

2.5 解析方法

検出物質の定性は National Institute of Standards and Science (NIST) のライブラリによる検索により、適合率が 80% 以上になるものを同定物質とした。適合率が条件を満たすものでも実験データのマススペクトルとライブラリのマススペクトルを比較し、確認を行った。また、検出が予め予想されていたスチレンモノマーについてはスチレンモノマー標準溶液 (シグマアルドリッチ社製) によって作成した検量線を用いて定量を行った。スチレンの定量下限値及び検出下限値はそれぞれ $8.95 \times 10^{-1} \text{ ng}$ 及び $2.68 \times 10^{-1} \text{ ng}$ であっ

た (室内大気分析用 VOC 混合標準溶液 (52 種) を用いた場合)。その他の同定物質についてもスチレンモノマー検量線の値を用いて、検出されたアバンダンスからスチレン換算値として定量を行った。

検出された各化学物質について、捕集管の破過部から定量された値が捕集部の 10% を超えた場合、破過が生じていると考え、定性のみを行うこととした。

3. 結果

3.1 ビーズ法発泡ポリスチレンからの発生

ビーズ法発泡ポリスチレンのトルエンおよびリネンへの溶解によって検出された化学物質のポリスチレン 1.00 g あたりの発生量を Table2, 3 に示す。ペンタン、スチレンの 2 種類の物質が検出された。ペンタンは発泡剤として、スチレンは発泡ポリスチレンの原料として使用されている物質である。また、ペンタ

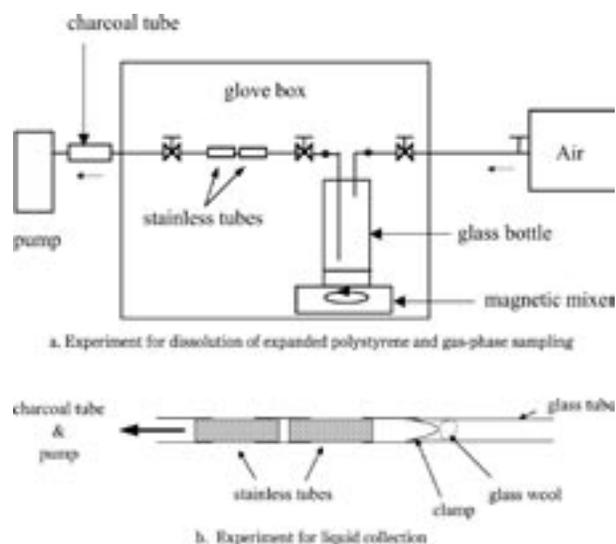


Fig. 1 Experiment

Table 1 Condition of TD-GC/MS

Instrument	ATD400 (Perkin Elmer Japan)
Primary desorption	320 °C, 10 min
Secondary desorption	300 °C, 10 min
Ratio of primary split	None
Ratio of secondary split	1:10 ~ 1:15
Inlet pressure	13 ~ 14 psi
Temperature of transfer line	225 °C
Purge time	1.0 min
GC	HP6890Series (Hewlett Packard)
Column	HP5-MS
Condition of warm-up of Column	50 °C (5 min) → (2.5 °C /min) → 170 °C → (15 °C /min) → 280 °C
MS	HP5973Series (Hewlett Packard)

Table 2 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (beads method) into toluene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (beads method) into toluene per 1.00 g of the polystyrene.

(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
Pentane	7.09×10^2	7.80×10^2	1.49×10^3	1.10
Styrene	3.83×10^2	41.4	4.25×10^2	0.11

(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
Pentane	8.36×10^4	4.50×10^4	1.29×10^5	0.54
Styrene	9.91×10^5	2.10×10^4	1.01×10^6	0.02

(c) Compounds contained in liquid phase after 24 hours

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
Pentane	1.08×10^5	1.29×10^5	2.37×10^5	1.20
Styrene	7.37×10^5	N.D.	7.37×10^5	0.00

ンでは全ての場合において、スチレンでも実験開始2時間後の場合において破過部/捕集部比が10%を超え、破過が確認された。

3.2 押し出し法発泡ポリスチレンからの発生

押し出し法発泡ポリスチレンのトルエン、リモネンへの溶解によって検出された化学物質のポリスチレン 1.00 g あたりの発生量を Table4, 5 に示す。HCFC-142b, ジクロロエタン, スチレンの3種類の物質が検出された。HCFC-142b, ジクロロエタンについては発泡剤として, スチレンについては発泡ポリスチレンの原料として使用されている物質である。また, HCFC-142b 及びジクロロエタンについては破過の発生などにより定量出来なかった。スチレンはトル

エンに溶解させたとき実験開始2時間後の気相の値に破過が確認されたが, それ以外では破過は確認されなかった。

4. 考察

4.1 製法の違いによる発生物質の比較

ビーズ法と押し出し法の2つの製法による発生物質を Table2~5 に示す。溶媒がトルエン, リモネンのどちらの場合においても, ペンタンはビーズ法発泡ポリスチレンからのみ発生しており, 逆に HCFC-142b とジクロロエタンは押し出し法発泡ポリスチレンから発生していることが確認できる。これらの物質は発泡ポリスチレンの発泡剤として使用されている物質である。

Table 3 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (beads method) into limonene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (beads method) into limonene per 1.00 g of the polystyrene.

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours				
Pentane	1.26×10^4	52.6	1.27×10^4	0.004
Styrene	1.19×10^3	N.D.	1.19×10^3	0.00
(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours				
	Collection	Breakthrough	Total	Breakthrough / Collection
Pentane	9.36×10^5	N.D.	9.36×10^5	0.00
Styrene	5.06×10^5	N.D.	5.06×10^5	0.00

Table 4 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (extrusion method) into toluene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (extrusion method) into toluene per 1.00 g of the polystyrene.

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours				
HCFC-142b	4.18×10^2	5.39×10^2	9.57×10^2	1.29
Dichloroethane	81.3	57.3	1.38×10^2	0.70
Styrene	6.24×10^2	1.01×10^2	7.25×10^2	0.16
(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours				
	Collection	Breakthrough	Total	Breakthrough / Collection
HCFC-142b	N.D.	N.D.	N.D.	—
Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	—
Styrene	1.07×10^6	3.37×10^4	1.11×10^6	0.03
(c) Compounds contained in liquid phase after 24 hours				
	Collection	Breakthrough	Total	Breakthrough / Collection
HCFC-142b	N.D.	N.D.	N.D.	—
Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	—
Styrene	8.79×10^5	N.D.	8.79×10^5	0.00

Table 5 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (extrusion method) into limonene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (extrusion method) into limonene per 1.00 g of the polystyrene.

(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours				
	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
HCFC-142b	4.36×10^4	4.48×10^4	8.84×10^4	1.03
Dichloroethane	2.77×10^3	3.03×10^3	5.80×10^3	1.10
Styrene	4.27×10^2	19.8	4.47×10^2	0.05

(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours				
	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
HCFC-142b	4.43×10^4	6.69×10^4	1.11×10^5	1.51
Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	—
Styrene	2.62×10^5	N.D.	2.62×10^5	0.00

4.2 溶媒の違いによる発生物質の比較

溶媒がトルエンおよびリモネンの場合の発生物質を Table2~5 に示す。溶媒の違いによる発生する物質に違いが無いことが確認できる。また2時間経過後で両者を比較した場合、溶媒によって発生量はやや異なっているが、大きな違いは見られない。したがって発生物質は反応等のプロセスによって生じたものではなく、単に発泡ポリスチレンの中に残留していたものであると示唆された。

4.3 時間の経過による液相のスチレン量の変化

ビーズ法発泡ポリスチレンと押し出し法発泡ポリスチレンをそれぞれトルエンに溶解させて2時間後と24時間後の液相に存在するスチレンを Fig.2 に示す。いずれの発泡ポリスチレンもトルエンに対しては10分程度で溶解するのに対し、24時間後のトルエン中のスチレン量に直線的な増加が見られず、かつ発生量も全ポリスチレン量に比べて1000分の1以下であることから、スチレンの発生の大部分はポリスチレンの鎖が切れたことによって生じたものではなく、単に発泡ポリスチレン内に残留していたスチレンであることが示唆された。

5. スチレンの室内濃度の試算

前述のように、有機溶媒（リモネン、トルエン）がポリスチレンと反応して有害な物質であるスチレンを生成するような反応はその寄与が小さいか、あるいは起こっておらず、発生したスチレンの大部分はポリスチレン内部に含まれていたものが溶出したものであると考えられる。従って、実験に使用した発泡ポリスチレンからは、スチレンが時間の経過とともに徐々に環

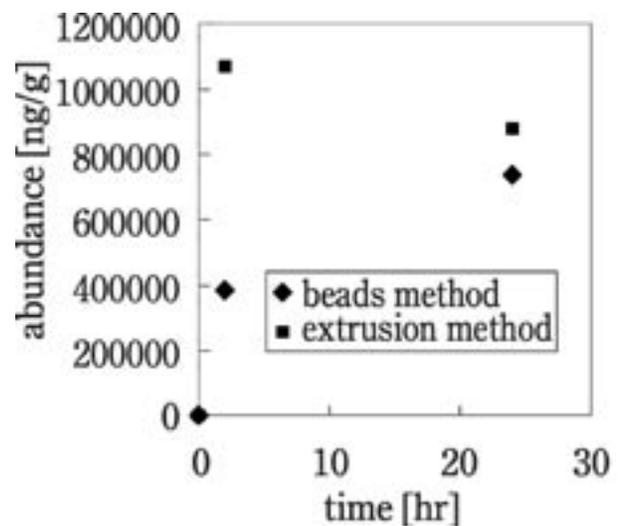


Fig. 2 Changes in abundance of chemicals from expanded polystyrene by reaction time. A linear increase of styrene abundance was not observed.

境中に放散される可能性があり、本実験は結果的にこの加速試験を行ったものであると位置づけることができる。そこで、発泡ポリスチレンが家屋の断熱材として使用された場合を想定し、実験において発生したスチレンの全量がある期間をかけて一定速度で室内に放散されると仮定して、室内空気にどのような影響を与えるかを検討した。スチレン溶出量は実験間にそれほど大きな差はないが、ここでは得られた結果の範囲の最悪ケースを想定する為、ビーズ法発泡ポリスチレンをリモネンで溶解させた場合の実験結果を採用した。この場合発泡ポリスチレン重量比 $5.07 \times 10^{-2} \%$ のスチレンが放散されると試算される。この値を用いて、ある平均的な一戸建て家屋から断熱材として用いられていた発泡ポリスチレンから一般的に建物の寿命である30年間一定の放散量で放散された場合、室内濃度

がどの程度になるかの試算を行った。今回は断熱材として使われているもののみを仮定しているため、部屋を仕切る壁は考慮しないこととした。

まず、外壁の中に存在する発泡ポリスチレンの質量を求めた。平成11年度における住宅の総床面積を全国の住宅戸数で割ると⁶⁾、1戸あたりの床面積97.5 m²が算出され、1辺の長さは9.87 mとなる。天井までの高さを2.40 mとすると、室内空間の容積は2.34 × 10² m³、表面積(壁, 床, 天井)は2.90 × 10² m²となる。断熱材の厚さを50.0 mmとし、壁, 床, 天井に入れるとすると、その体積は14.5 m³と計算される。発泡ポリスチレンの密度を実験で用いた試料の値42.3 kg/m³とすると、質量は6.13 × 10² kgとなる。

続いて発泡ポリスチレンから放散されるスチレンの量を試算した。この発泡ポリスチレンから質量比5.07 × 10⁻² %のスチレンが30年間一定の速度で放散されるとすると、その放散速度は4.08 μg/m²/hとなる。また室内空間を完全混合状態とし、換気回数を0.50/hとすると、室内のスチレンの定常状態における濃度は10.1 μg/m³となる。旧厚生省の平成10年度における居住空間中の揮発性化合物の全国実態調査によると、スチレンの室内濃度の平均値は4.9 μg/m³となり⁷⁾、試算された定常状態における濃度より低い値となっているが、スチレンの室内濃度の指針値は220 μg/m³であるため、定められた指針値よりは20分の1以下と、非常に低濃度であるといえる。

だがこの濃度の試算値は過大評価または過小評価をしている可能性がある。過大評価をしている場合としては、実際建物を解体する際に断熱材の構造が崩壊されていることは確認されているが、完全に消失してしまっていることは無いため、発泡ポリスチレン内部のスチレンが全て放散されているということは考えにくい。また過小評価をしている場合としては、今回の試算においてはスチレンが一定の速度で放散されるとしたが、実際には初期段階では高い放散速度となり、時間経過とともに減衰していく過程が考えられ

る。よって新築時やリフォーム直後などは試算濃度より高くなっている可能性がある。

6. 結論

ビーズ法発泡ポリスチレンと押し出し法発泡ポリスチレンをトルエンまたはリモネンに溶解させて、そこから発生する化学物質の定性及び定量を行った。その結果発泡剤として用いられていることが予測できるペンタン, HCFC-142b, ジクロロエタン, ポリスチレンの原料であるスチレン, さらにスチレンの原料と考えられるエチルベンゼンの発生が確認された。定量されたスチレンの量に、時間の経過による直線的な増加が確認されないことから、発生したスチレンの大部分は発泡剤によって作られた発泡ポリスチレンの隙間の中に残留していたものであることが示唆された。また、居住環境中に断熱材として発泡ポリスチレンを使用した場合、発泡ポリスチレンから放散されるスチレンの室内空气中濃度は10.1 μg/m³と推定された。

文 献

- 1) 厚生省, シックハウス(室内環境汚染)問題に関する検討会中間報告書-第4回~第5回のまとめについて,(2000)。
- 2) Clayton, George D. and Clayton, Florence E., 化学物質毒性ハンドブック, II, 丸善株式会社,(2000)。
- 3) 中田有紀, 阪井麻里, 日向正文, 鈴木照雄: ポリスチレン製食品容器のスチレンモノマー, ダイマー, トリマー溶出量及び含有量のガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量, 分析化学, 49(10), 775-780, (2000)。
- 4) 内山茂久, 秋元孝之, 田辺新一: 発泡プラスチック系断熱材から放散する化学物質の同定と放散速度の測定, 日本建築学会計画系論文集, 544, 25-30, (2001)。
- 5) 今井茂博, リモネンによる発泡スチロール再生回収装置, プラスチックス, 47(8), 83-86, (1996)。
- 6) 建設省建設経済局調査情報課監修, 建築統計年報-平成12年度版,(2000)。
- 7) 厚生省, 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について,(1999)。