

# 可塑剤起源の有機酸エステル類による室内空気汚染に関する研究

環境システムコース・環境プロセス工学

96642 大竹 貴光

## 1. 緒言

フタル酸エステル類はプラスチックの可塑剤として至る所に使用されており、リン酸エステル類は難燃剤として使用されている。これら有機酸エステル類を含有する建材が使用されている場合、室内に滲出し、その結果室内空気を汚染することがある。さらに、既往の研究においてフタル酸エステル類は内分泌攪乱などの、リン酸エステル類は運動失調や痙攣などの症状を示すとされるデータがあり、ヒトへの健康影響が懸念されている。

## 2. 目的

有機酸エステル類による室内汚染の現状を明らかにするとともに、室内空気汚染源となる製品(建材)の特定を行うためのフラックス測定用のパッシブサンプラーの開発を行う事を目的とする。分析方法の確立及びその方法による室内空気中有機酸エステル類の分析結果、及びフラックス測定用パッシブサンプラーの開発と室内環境への適用について発表を行う。

## 3. 方法

### 3.1 室内空気中有機酸エステル類の分析基礎実験

室内空気中の有機酸エステル類のサンプリングには、活性炭ガラスチューブ(SK Anasorb CSC Sorbent Sample Tubes) を用いた。この活性炭チューブは 100mg の活性炭を含むサンプリング層と 50mg の活性炭を含む破過層の 2 層から成っている。この活性炭チューブによる有機酸エステル類のサンプリングは、過去に報告がないので回収率、破過量等の基礎的検討を行った。

### 3.2 室内空気中有機酸エステル類の分析方法

活性炭チューブを小型ポンプ(Air Check 2000(SK) with a STANCOR AC adapter)に取り付け、室内空気を約 4.3m<sup>3</sup> 採取した。活性炭チューブに捕捉された目的物質を、内部標準物質が含まれたトルエン溶液 1ml により 10 分間超音波抽出した。遠心分離後、上澄み液 1μl を GC/MS, GC/FPD によって分析した。

### 3.3 一般家屋室内空気の調査

2000 年 4~5 月及び 10~12 月に計 27 件の、新築を含む東京都・神奈川県・千葉県的一般家庭において、3.2 の方法で室内空気のサンプリング及び有機酸エステル類濃度を分析した。

### 3.4 Flux 測定用パッシブサンプラー

室内空気汚染源の特定のためのパッシブサンプラーとして、Fig.1 のような装置を考案した。このサンプラーは、活性炭シート(Empore DISK:糸状の PTFE(テフロン)に充填剤を固定し、厚さ 0.5mm のメンブレンフィルターにしたディスク型固相)を、テフロン板によって高さの調節されたステンレスシャーレにセットしたもので、サンプル(壁、家具等)に付着させ、そこから発生する有機酸エステル類をサンプリングするものである。

### 3.5 Flux 測定の基礎実験

拡散確認実験では、拡散境膜の厚さを本研究で対象とした 1~15mm の間に段階的に設定

し、サンプリング後、活性炭シートを取り出し内部標準物質が含まれたトルエン溶液 3ml 中に 20 分間放置した後、10 分間超音波抽出した。遠心分離後、上澄み液 1 μl を GC/MS, FPD によって分析した。再現性の実験では、拡散境膜が 3mm のサンプラーを使用して 2 つ同時にサンプリングすることで測定を行い、抽出・分析を行った。

なお、物質名の略称は次の通りである。フタル酸ジエチル:DEP、フタル酸ジ-n-ブチル:DBP、フタル酸ベンジルブチル:BBP、フタル酸ジシクロヘキシル:DCHP、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル:DEHP、リン酸トリ-n-ブチル:TBP、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル):TCEP、リン酸トリフェニル:TPP、リン酸トリス(2-ブトキシエチル):TBEP

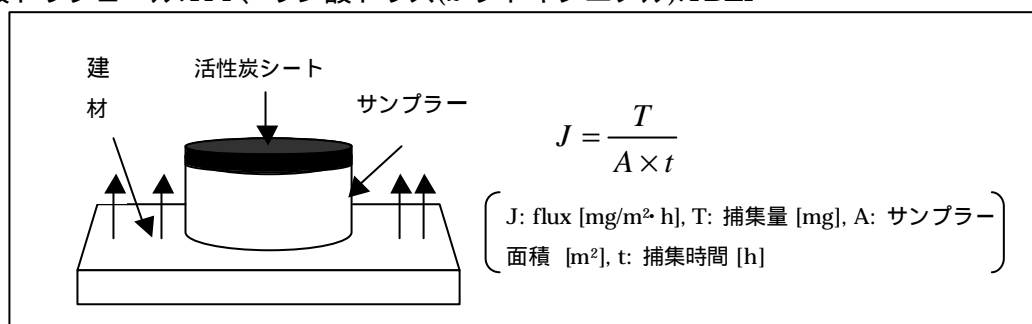


Fig.1 パッシブサンプラーの概略

#### 4. 結果及び考察

##### 4.1 有機酸エステル類の分析基礎データ

**直線性:**フタル酸エステル類のうち、DEP は 0.005-10 μg/ml(以後、前処理した最終溶液濃度のことを示す)、他は 0.01-10 μg/ml の範囲で直線となった。リン酸エステル類のうち、TBEP は 0.05-10 μg/ml、他は 0.02-10 μg/ml の範囲で直線となった。**再現性:**0.1, 1, 10 μg/ml の標準溶液を使って実験を行った結果、ほとんどの物質に対し RSD は 10%以下となった。**定量限界:**フタル酸エステル類のうち、DEP は 2.5pg、他は 5pg となった。リン酸エステル類は 10pg となった。**回収率**活性炭からの回収率はフタル酸エステル類:94-115%、リン酸エステル類:19-80%となった。室内空気マトリックスからの回収率はフタル酸エステル類:68-102%、リン酸エステル類:84-100%となった。以上から、活性炭からのフタル酸エステル類の回収率はどの物質でもほぼ 100%となったが、リン酸エステル類の方はフタル酸エステル類に比べて回収率が悪く、特に TBEP の回収率が悪かった。これは、TBEP のガラスに対する強い吸着性が原因だと考えられる(1)。これより、室内空気中の有機酸エステル類を正確に分析できることが示された。**破過試験**実験の結果、破過層に目的物質は検出されなかった。従って、現在使用している活性炭チューブで 100 μg まで捕集できることが示された。

##### 4.2 有機酸エステル類の分析方法のまとめ

4.1 の結果、本研究において確立した分析方法においては、 $0.6 \times 10^{-3} \sim 23.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲で、ほとんどの物質に対し 10%以下の精度で正確に分析できることが示された。本研究で確立した分析方法は、既往の方法(1)と比較しても早く、感度が良く、精度が良い等の利点が多いことから、ルーチン分析方法として十分優れたものであると結論できた。

##### 4.3 室内空気中有機酸エステル類の分析結果

室内空気中有機酸エステル類の測定例は非常に限られており、また既往の方法では分析手順が煩雑である。従って、本研究では 4.2 で述べた方法により、日本における室内空気中有機酸エステル類の現状を調査した。3.2 で述べた分析方法によって、実際の室内中のフタル酸エステル類・リン酸エステル類を分析した結果を、ボックスプロットにしてそれぞれ Fig.2, 3 に示す。

これまで有機酸エステル類の主要な曝露経路は、食品等の経口曝露であると言われてきた。本研究の結果(Fig.2)を用いた室内空気からの経気曝露量の比較を行った。室内空気中フタル酸・リン酸エステル類の最大値・中央値・平均値を使って計算すると、経気曝露量は次のようになった。ただし、一日当たりの室内空気摂取量を 15m<sup>3</sup>と仮定した。

最大値：6.18 μg/m<sup>3</sup> (House 19, DBP) × 15 m<sup>3</sup> = 92.7 μg

中央値：0.39 μg/m<sup>3</sup> (DBP) × 15 m<sup>3</sup> = 5.85 μg

平均値：0.75 μg/m<sup>3</sup> (DBP) × 15 m<sup>3</sup> = 11.3 μg

一方、経口曝露に関しては日本でのデータが存在しないため、カナダにおける研究で見積もられた1日当たりの平均摂取量から計算を行った(2)。ただし、日本人の平均体重を 60kgと仮定した。

7 μg/ kg body weight × 60kg = 420 μg

この結果を比較すると、経気曝露量の最大値は経口曝露量の約 27%に達することがわかる。本研究は環境ホルモン作用をもつ DBP の曝露量に対し、室内空気の寄与が無視しえないことを初めて明らかにしたものである。

最も多く目的物質が検出された House 19 の室内データに関して述べる。サンプリングを行ったのは、千葉県の新築一戸建て(入居前)であり、DBP が 6.18 μg/m<sup>3</sup> 検出されたのは、1F のキッチン(13.9m<sup>3</sup>, 床面積: 5.8m<sup>2</sup>)であった。ここでは、床はフローリング仕様、天井と壁はビニールクロス仕様となっている。従って、DBP の発生源はビニールクロスであると考えられることから、今後は本研究で開発中のパッシブサンプラーを使用して検証する必要がある。

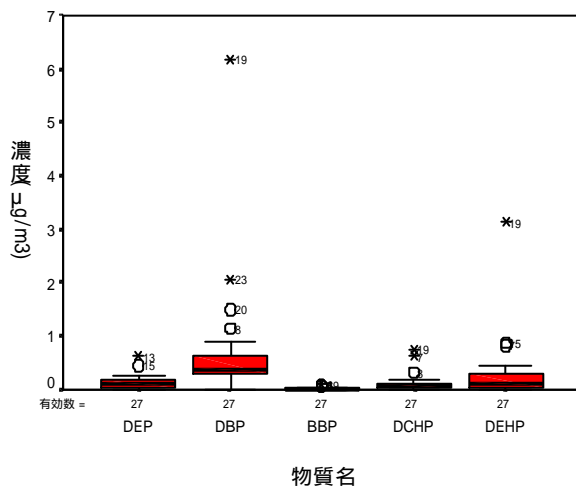


Fig.2 室内空気中フタル酸エステル類の分析結果のボックスプロット(n=27)

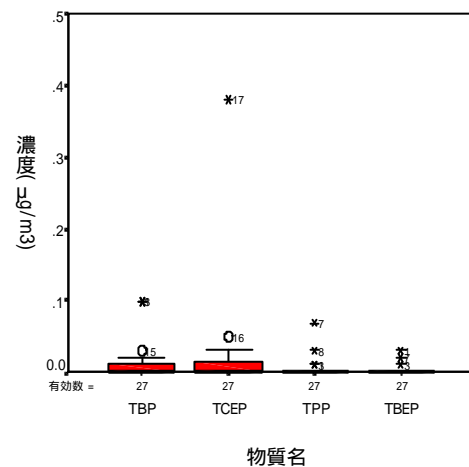


Fig.3 室内空気中リン酸エステル類の分析結果のボックスプロット(n=27)

#### 4.4 パッシブサンプラーによる flux 測定の最適化

3.5 の実験により、捕集材に用いるのはブランク値の低い活性炭シートと決定し、抽出時間、方法を最適化した。サンプリングの再現性を示す相対標準偏差(RSD)は 10.30%となった。さらに、サンプラー内を拡散支配で物質が移行していることを確認するための実験として行った、拡散確認実験の結果を Fig.4, 5 に示す。目的物質のうち、検出されたのは DEHP のみであった。再現性のデータを考慮すれば、拡散境膜の逆数に対し、flux がほぼ直線となることが示された事から、サンプラー内を DEHP が拡散支配で移行していることが示さ

れた。これにより、このパッシブサンプラーが一般的な室内環境へ適用できることも示された。

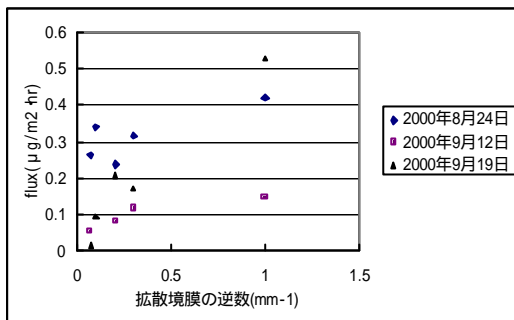


Fig.4 拡散境界と flux の関係  
(サンプル:断熱材)

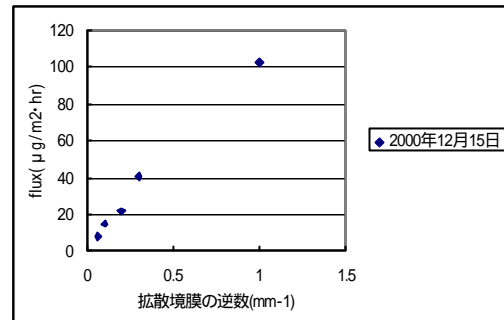


Fig.5 拡散境界と flux の関係  
(サンプル:粘着シートフィルム)

#### 4.5 パッシブサンプラーの実際の室内への適用

Fig.2 において DBP が 2 番目に高く検出された(2.05 μg/m<sup>3</sup>) House 23 に、パッシブサンプラーを用いて発生源の特定を試みた。測定を行ったのは、東京都のマンション(築約 20 年)であり、DBP が 2.05 μg/m<sup>3</sup> 検出されたのは、子供部屋(21.8m<sup>3</sup>, 床面積: 9.92m<sup>2</sup>)であった。壁・天井・机・タンスにサンプラーを 1 個ずつ、3 日間セットした。それぞれの flux は Table 1 に示す結果となった。但し、DBP と DEHP のみが検出された。

Table 1 House 23 における発生源特定のための flux 測定値

部位	flux of DBP (μg/m <sup>2</sup> ·hr)	flux of DEHP (μg/m <sup>2</sup> ·hr)
壁	(<0.0017)	(<0.0017)
天井	0.67	(<0.0017)
机	0.74	(<0.0017)
タンス	1.02	9.06

Table 1 から、DBP は天井・机・タンスから、DEHP はタンスのみが高い flux をもつことが判明した。これは、これら家具、建材に使用されている接着剤や塗料中に含有されている可塑剤に由来するものと推測される。

拡散境界の厚さは、本研究において 3mm と設定した。これは、一般的な室内空気流速を考慮すると 10mm 前後が適当であると考えられるが、サンプリング時間を考慮したためである。従って flux を多少過大評価してしまうが、拡散確認実験で直線性が得られている事から、これにより補正できるため問題ない。

Flux の測定方法における既往の研究には、FLEC(Field and Laboratory Emission Cell)がある(3)。これは、建材から発生する化学物質の測定や評価を行うための装置であり、取扱いが比較的容易であることや、再現性が高いなどの利点があるが、一方で揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法しか開発されていない、現場実測に用いるには大がかりである、値段が高いなどの欠点が存在する。従って、本研究では VOCs 以外の物質も測定でき、さらに簡便かつ安価であり、拡散を利用したパッシブサンプラーを開発するために、上記のような検討を行った。このサンプラーと測定方法を確立するためには、FLEC との比較実験を行う、フラックスの測定結果と室内空気中の濃度の関係を評価するという事が今後必要になってくると考えられる。

#### 5. 参考文献

- (1) Thuren A. and Larsson P. (1990), Environ. Sci. Technol., 24, 554-559
- (2) WHO (1997), Environmental Health Criteria 189
- (3) Wolkoff P. et. al (1991), Healthy Buildings '91, 160-165