室内空气中フタル酸エステル類の捕集方法の検討

メリキザット アブラト¹⁾, 堀 雅宏²⁾¹⁾東京工業大学大学院 情報理工学研究科 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1²⁾横浜国立大学 教育人間科学部 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-2

Studies on the sampling method of phthalic acid esters in indoor air

Melikizat ABLAT¹⁾ and Masahiro HORI²⁾¹⁾Graduate School of Information Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan²⁾Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University
79-2, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Japan

要 旨

プラスチックの可塑剤として使われている準揮発性有機化合物(SVOC)であるフタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)およびフタル酸ジエチル(DEP)について室内環境中での存在形態を知るための捕集方法を検討し, ガラス繊維フィルター1枚とC₁₈多孔性フッ素樹脂フィルター2枚を用い, 壁紙のある部屋で実環境測定を行った。DEP, DBPおよびDEHPの室内の総濃度は1 µg/m³のオーダーであったが, 分子量の小さいDEPは99%以上がガス態, 分子量の大きいDEHPは60%以上が粒子態として捕集され, 中間のDBPは大部分ガス態であったが, 低室温では粒子態の存在割合が増加する傾向が見られた。また, 拡散膜を使用せず風防を持つ拡散取り込み速度の大きい自製のSVOC用パッシブサンプラーについてアクティブサンプラーと並行測定を行い, DEP, DBPおよびDEHPの拡散取り込み速度を求めた。さらに拡散係数推算式から求めた拡散係数を用いて算出した理論拡散取り込み速度と比較した。その結果, ガス態のDEPとDBPはほぼ一致したが, 別の測定で気流の拡散取り込み速度への影響も確認されたので, 適用性についてはさらに検討する必要がある。

Abstract

Phthalic acid esters (PAE) are typical substances of semi-volatile organic compounds (SVOC) and are widely used as plasticizers. This study performed fundamental examination on gas-particulate phase percentage in indoor air of three PAEs, namely DBP, DEP and DEHP by employing a glass fiber filter and two C₁₈ porous polyfion filters in a room that wallpaper was used. The mean concentrations of PAE were the order of 1 µg/m³. DEP of small molecular weight was almost gas-phase and more than 60% of DEHP of large molecular weight was particle-phase. On the other hand the greater part of DBP of middle molecular weight was gas-phase, however, when the room temperature was low, the percentage of particulate phase tended to increase.

Authors have made a passive sampler for SVOC, which is large in a sampling rate due to a windbreaker and diffusion-membrane-less sampling face. Parallel measurement with both active and passive sampling was applied to obtain the sampling rates of DEP, DBP and DEHP. In addition, the measured sampling rate was compared with theoretical sampling rate, which was calculated with a sampler dimension and diffusion coefficients. The sampling rates of gas-phase DEP and DBP were almost consistent with the theoretical sampling rates. However, further investigations should be required on the practical application of this passive sampler, because the influence of airflow was significantly found on the sampling rates.

Key words: SVOC(Semi-Volatile Organic Compounds), フタル酸エステル(PAE)(Phthalic Acid Esters), ガス態(Gas Phase), 粒子態(Particle Phase), パッシブサンプラー(Passive Sampler), 拡散取り込み速度(Sampling Rate)

1. はじめに

近年建材・家具・家電製品などに用いられているプラスチックに可塑剤として含まれている準揮発性

有機化合物(SVOC: Semi-Volatile Organic Compounds)の代表的な物質として知られているフタル酸エステル類(以下PAE)はプラスチックに柔軟性を与え, 加工をしやすくするために添加する物質であり¹⁾, その他に化粧品・香水, インク, 接着剤, 塗

受付: 2010年10月15日(Received: 15 October 2010)

受理: 2011年3月22日(Accepted: 22 March 2011)

料等の保留剤としても広く利用されている²⁴⁾が、生殖障害を起こす原因となる内分泌攪乱物質の観点などから汚染物質として注目されている^{5,6)}。PAEは環境空气中にガス態として揮散されるが、蒸気圧が低いために吸着されやすく、ガス・粒子分配が問題になる。これらを扱った研究はあまり多くはないが、PAEの正確な定量が困難であることもその理由のひとつと考えられる⁷⁾。また、室内環境でもPAEの存在形態についての情報は少ない。PAEの室内空气中での滞留時間、化学変化や蓄積を明らかにするためにはPAEの室内環境中での捕集方法を改良することは対策や存在形態の検討と合わせて重要である。現在SVOCの濃度評価のために用いられているサンプリング法はアクティブサンプリングで、ポンプ設置場所、騒音、操作性など実態調査に不向きな点が多いが、パッシブサンプリングについては、SVOCの適応事例がほとんどない。

このような背景のもと、本研究では室内環境中SVOCの捕集方法について基礎的な検討を行うとともに、ガス・粒子態の存在割合について考察した。また、従来VOCや反応性の無機ガスの捕集に使われてきたパッシブサンプラーをSVOCに適用することを検討した。

ここではPAEとして蒸気圧が異なり、よく利用されている3種のフタル酸ジ-*n*-エチル(DEP)、フタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)を取り上げた。

2. 実験方法

2.1 フィルター捕集方法

アクティブサンプリングのフィルター捕集装置をFig.1に示す。ガラス繊維フィルター1枚(以下GF、直径47 mm, GB-100R, ADVANTEC社製)とエムポアディスク(C_{18} 多孔性フッ素樹脂フィルター、直径47 mm, 3M社製)複数枚を重ねてホルダー(EMO-47, GLサイエンス社製)にセットし、ダイアフラムポンプ(柴田科学工業社製)に接続した。捕集装置を三脚架台に取り付け、対象住宅Aの床上1.2 mにおいて、流量9.1 L/minで24時間室内空気を採取し、それを分析用試料とした。採取後、分析試料をアルミ袋に密封し、前処理直前まで冷蔵庫で保管した。

ここで、前段のGFで粒子態のPAE、後段のエムポアディスクでGFを通過したガス態のPAEが捕集されると推定した。さらに、GFに保持された粒子

態のPAEが通気時間の経過とともに揮発する量を測定するために、対象住宅Bにおいて、対象住宅Aと同様な測定条件で24時間サンプリングしたGFを前段に、洗浄済みの未使用のエムポアディスクを後段にセットし、HEPAフィルターと活性炭カートリッジを通した清浄空気を3, 9, 24時間通気後、エムポアディスク上のPAEを定量した。

Fig.1 Proposed sampling method of PAE for the gas-particulate phase partitioning by employing glass fiber and Empore disk filters

2.2 SVOCパッシブサンプラーの検討

2.2.1 実験概要

パッシブサンプラーは分子拡散現象を利用して空気質を捕集する。そのため、アクティブサンプラーにおけるポンプの吸引速度に相当するものは拡散取り込み速度(捕集速度)あるいはサンプリングレート(SR)と呼ばれている。

本研究では、SVOCパッシブサンプラーの拡散面積・拡散距離と拡散係数推算式による求めたDEP, DBP, DEHPの分子拡散係数を用い、拡散理論式によるDEP, DBP, DEHPの拡散取り込み速度を算出する。さらに、アクティブサンプリングとパッシブサンプリングで並行測定を行い、実験からDEP, DBP, DEHPの拡散取り込み速度を求める。そして、理論と実験による拡散取り込み速度を比較し、このSVOCパッシブサンプラーの適用性の検討を行う。

本研究で提案するSVOCパッシブサンプラーは、従来同じ目的に使われるVOC捕集用パッシブサンプラーなどに比べて構造上の工夫点がある。それは、捕集対象物質の吸着や拡散抵抗となる拡散膜を使用せず、拡散面積を広くとりかつ両面から捕集できる構造にしたこと、さらに吸着面に気流が直接当たるのを避けるため吸着面の周辺を囲む風防(ホルダー)を長めにとったことである。サンプラーの構造をFig.2に示す。捕集剤のエムポアディスク1枚を2枚

金網(60メッシュ, 直径46 mm)の中に挟み, 円筒形のアルミホルダー(長さ50 mm, 内径46 mm, 外径50 mm)の中心部に固定させた。それを対象住宅Aの床上1.2 mの高さで, 水平に(サンプリング面が横向き)吊るし, 72時間放置し, 試料を採取した。採取後の保存方法は2.1と同じである。

さらに, 気流の拡散取り込み速度への影響を見るためにはアクティブサンプラーとの並行測定において3個のSVOCパッシブサンプラーを用いた。1個は部屋の中央部に, 他の二つはサンプリング面を互いに90度になるように設置し, それらのパッシブサンプラー表面近傍には小型ファンで0.2 m/sの気流を当てた。気流の大きさは風速計で測定し, 小型ファンの電源電圧を変えて制御した。これらの位置関係はFig.3に示す。

Fig.2 Structure of SVOC passive sampler

Fig.3 Positions of SVOC passive sampler, active sampling device and fan in the measurement room

2.2.2 拡散取り込み速度の算出法

(1) 実験による拡散取り込み速度の算出法

PAEの中でDEP, DBP, DEHPの拡散取り込み速度を式(1)⁸⁾によって求めた。拡散取り込み速度と濃度, サンプルの捕集量の関係は式(1)で示されている。

$$SR = \frac{W}{C \times t} \quad (1)$$

ここで, SR は拡散取り込み速度(ml/min), t は暴露時間(min), C と W はそれぞれ並行測定により求めた室内の濃度(ng/L), パッシブサンプラーの捕集量(ng)である。

(2) 拡散理論式による拡散取り込み速度の算出法

本研究で提案するSVOCパッシブサンプラーの理論拡散取り込み速度を算出するために, DEP, DBP, DEHPの分子拡散係数(cm^2/s)は拡散係数推算式(2)⁹⁾から概略値を求めた。また, 文献値とも比較した。

$$\frac{D}{D_{ref}} \approx \left[\frac{M}{M_{ref}} \right]^{-1/2} \quad (2)$$

ここで, D と M は未知対象物質の気相中の分子拡散係数(cm^2/s)と分子量, D_{ref} と M_{ref} は既知参考物質の気相中の分子拡散係数係数(cm^2/s)と分子量である。

そこで, この実験で用いたSVOCパッシブサンプラーの拡散面積, 拡散距離と式(2)で算出した分子拡散係数の推算値を用い, 式(3)⁸⁾に代入し, 拡散理論による, DEP, DBP, DEHPの理論拡散取り込み速度を求めた。

$$SR = \frac{60 \times A \times D}{Z} \quad (3)$$

ここで, SR は拡散取り込み速度(ml/min), Z は拡散距離(cm), A は有効拡散面積(cm^2), D は空気中における物質の分子拡散係数(cm^2/s)である。

2.3 使用機器と分析条件

PAEの分析には, ガスクロマトグラフィー質量分析計GC-MS(353, GLサイエンス社製)を使用し, 分離カラムには(Cp1301, 30 m×0.25 μm ×1 μm)を用いた。カラムの昇温条件は, 100°Cで2分保持後10°C/minで190°C, 1°C/minで210°C, 5°C/minで260°Cまで昇温させ17分間保持した。キャリアガスはHe(99.9999%), 流速は1 ml/min, インジェクター温度は280°Cである。測定モードはSCAN($m/z=40\sim350$)である。標準物質のマススペクトルと試料のマススペクトル及び保持時間を比較することにより同定した。

サンプリングの時の室内温湿度は、温湿度連続測定器(TR-72Sティ・アンド・ディ社製)により1時間間隔で自動測定し、サンプリング時間数の平均値を算出した。

2.4 抽出操作

試料の抽出は以下のように行った。フィルター捕集方法では採取したGFとエムポアディスクをホルダーから取り出し、それぞれを10 mlの栓付き試験管に移し、アセトンを10 ml加え、20分超音波で抽出を行った(GFとエムポアディスクをサンプリング前の洗浄操作も同様である)。他の操作は以下の通りである。抽出液を遠心分離を行った後、高純度窒素ガスで吹き付けながら0.5 mlまで濃縮した。そのうちの2 μ lをGC-MSに導入し、定量分析を行った。

2.5 試薬(略号)

PAEの標準品：フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)(以上、フタル酸エステル、GLサイエンス社製)

その他の試薬：環境分析用アセトン(試料抽出の時、和光純薬工業社製)、残留農薬試験用アセトン(フィルターの洗浄の時、和光純薬工業社製)、メタノール(残留農薬試験用、和光純薬工業社製)。高純度窒素ガス、固相ディスク(住友スリーエム社製)エムポアディスクC₁₈を用いた。

2.6 対象住宅

神奈川県内の居住住宅において室内空気中におけるPAEの濃度測定を行った。対象住宅Aは木造、築年数29年のアパート住宅であり、測定した部屋の大きさは6畳の寝室である。測定は2007年2月～11月にかけて5回行った。サンプリング時は換気設備をオフにし、自然換気のための条件とした。一方、GFの保持特性と気流の拡散取り込み速度への影響は対象住宅Bにおいて測定を行った。それは鉄筋コンクリートの集合住宅であり、測定した部屋の大きさは6畳のリビングで、リフォームから1年6ヵ月後に測定した。

2.7 ガス・粒子態の存在割合の計算方法

室内環境中SVOCのガス・粒子態の存在割合について検討を行った。粒子態の存在割合 $R_p(\%)$ 、ガス

態の存在割合 $R_g(\%)$ は式(4)、(5)により算出した。

$$R_p(\%) = \frac{W_p}{W_{total}} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_g(\%) = \frac{W_g}{W_{total}} \times 100\% \quad (5)$$

ここで、 W_p はGFで捕集されたPAEの捕集量(ng)、 W_g はエムポアディスクで捕集されたPAEの捕集量(ng)、 W_{total} は W_p と W_g の合計値(ng)である。

3. 結果および考察

3.1 フィルター捕集方法

3.1.1 フィルターブランクの検討

市販のエムポアディスクを2.4に述べた抽出操作に従って洗浄し、その操作を5回繰り返し行なった。1, 3, 5回目に検出された重量をTable 1に示した。この結果、4回以上洗浄すればPAEの汚染物質はほぼ除去できることが確認された。一方、無機繊維のGFは1回目の洗浄値もTable 1に合わせて示したが、1回洗浄でのブランク値は今回の試料レベルの1/10倍以下になり十分無視できる量であった。

この結果を踏まえて、エムポアディスクとGFは種々の物質で高濃度に汚染されているため、そのまま使用することがなく、エムポアディスクは5回、GFは1回洗浄し、PAEのサンプリングに使用した。また、環境汚染からなるべく防ぐために、この洗浄操作をいつもサンプリングの直前に行った。分析に使用するホルダー、ガラス器具などをアセトンで十分に洗浄した。

試料の保存や運搬による汚染を調べるために、トラベルブランク試験を行った。洗浄済みのフィルターをFig.1のようにセットし、アルミ容器に入れて密封し、サンプリング場所まで移動した。それを試料と同様に前処理し、分析を行い、トラベルブランク値を求めた。それを試料の定量値から差引いた。

3.1.2 フィルターの捕集特性

(1) エムポアディスクの捕集特性

エムポアディスクの捕集特性を検討するために、対象住宅Aにおいて、GF1枚とエムポアディスク3枚で構成されたフィルター捕集方法を用い、2.1.1の同様にサンプリングし、分析した。室内の環境条件は(湿度：67%，室温：15℃，換気回数：0.6回/h)である。結果はFig.4に物質種類別の捕集された絶対量

Fig.4 Collection amount of gaseous PAE on the serially jointed Empore disks

として示した。

エムポアディスク3枚で捕集された全捕集量を100%とすると、エムポアディスクの1段目と2段目で捕集されたDEPとDBPの捕集量が全捕集量の99%、DEHPが90%という高い捕集率を示した。そこで、この結果を踏まえて、これからの室内空气中的PAEの捕集にはエムポアディスク2枚を用いることにした。ただし、DEHPの捕集率の正確度は、DEHPの捕集量がDEPやDBPより少ない上に、それらよりも分析時の汚染の影響も受けやすいために低いと考えられる。PAEの中で特にDEHPについてはトラベルブランク値が高くなりやすく、田部ら¹⁰⁾によれば試料を採取し、実際分析するまでの間の汚染の検討実験では試料の保存期間5日目では1日目と比較してDBPは約3倍、DEHPは約6倍のブランクが検出され、試料を採取後早く分析を行う必要があることが認められている。そこで、筆者らはそれに従い、試料の保存期間を24時間以内で分析した。なお、高橋ら¹¹⁾もPAEの分析ではガラス器具やGC-MS装置用の注入口セプタム、ガス管、カラムインサートからの汚染を指摘している。

(2) GFに捕集されたPAEの保持特性

室内で24時間通気してPAEを捕集したGFに清浄空気を通気させ、後段のエムポアディスクを定量分析した結果、エムポアディスクで検出されたDEP、DBP、DEHPの量は検出下限値以下であった。なお、清浄空気通気後にGFに保持された粒子態PAEを定量したところ、捕集量はそれぞれDEP：300 ng、DBP：840 ng、DEHP：3330 ngであった。このことはGF上のPAEの再揮発は無視できるほど小さいことを意味する。また、DEP、DBP、DEHPがGFに安定に保持されていることから、エムポアディスクで捕集されたPAEは全てガス態であると考えられ

た。

3. 1. 3 PAEの種類別実測濃度

対象住宅AにおいてDEP、DBP、DEHPが多く検出された。なお、日本はDEPを700トン未満、DBPを12万トン、DEHPを27万トン生産した¹²⁻¹⁴⁾。このことから推測されるが、この測定結果でもPAEの中でDEP、DBP、DEHPがよく使われていることが改めて分かった。これ以外のPAEは定量下限値以下であった。結果はTable 2に示した。これは5回測定結果の平均値を取った結果である。今回の測定結果ではDBPとDEHPの濃度はトータル濃度の56%を占めた。この3種類のPAE平均濃度の範囲は1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後であった(順に1.04, 0.78, 0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。Table 2に示すように濃度は蒸気圧(DEP： 9×10^{-2} Pa, DBP： 1.5×10^{-3} Pa, DEHP： 1.9×10^{-5} Pa)¹⁵⁾の高い順位になった。

今回の濃度レベルは厚生労働省の指針値(DBP：220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, DEHP：120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)¹⁶⁾の約1/100～1/200であり、かなり低いことが分かった。DEHPより使用頻度が少ないDEPの濃度平均値はDEHPとDBPより高く検出された。一方、筆者らが築年数5年の一戸建て住宅において、壁紙とフロリングで内装された床面積16 m^2 の非居住寝室で2007年10月と12月に測定した結果、室内空气中DEP、DBP、DEHPの濃度はそれぞれ0.1, 0.25, 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これは今回対象にした部屋が化粧品・香水が置いた女性の寝室であったためと推察される。また、壁紙の可塑剤に添加剤として最も多く(56%)用いられているDEHP⁹⁾よりDBPの濃度が高かったのはDBPとDEHPの蒸気圧の差が100倍以上異なるためと考えられ、またDEPやDBPは添加剤以外に相溶剤や保留剤に使われているので、その製品群もPAEの濃度に大きく寄与していると考えられる。なお、これらに関しては斎藤ら¹⁷⁾も同様な考察を行っている。

Table 1 Effect of washing on the clearance of PAE in the blank filters

	DEP	DBP	DEHP
First washing of Empore	946	60	44
Third washing of Empore	18	7	29
Fifth washing of Empore	N.D.	N.D.	N.D.
First washing of GF	N.D.	8	10

Unit: ng, N.D.: Not detected

Table 2 Indoor air concentrations of gaseous, particulate and total PAE measured at the residence in Kanagawa, Japan

Analyte	Gas-phase	Particle-phase	Total
DEP	1.04 (0.50-2.36)	0.002>	1.04
DBP	0.75 (0.10-1.53)	0.03 (0.01-0.05)	0.78
DEHP	0.29 (0.07-0.59)	0.23 (0.09-0.39)	0.52

Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean (Minimum, Maximum), ($n=5$)

Detection limit: DEP: 2 ng/m^3 , DBP: 1 ng/m^3 , DEHP: 1.5 ng/m^3

3.1.4 ガス・粒子態の存在割合と室温の影響

PAE存在形態の研究はPAEの室内環境汚染で重要な意味を持っている。対象住宅Aの測定値を用いて、粒子・ガス態合計値に占めるガス・粒子態物質の割合について解析を行った結果はFig.5に示す。

Fig.5には室温条件とガス態の割合の関係を示した。室温12℃～34℃の範囲において、沸点298℃、分子量(222)が小さいDEPが室温の変化にかかわらず、すでに99%以上がガス態として捕集された。沸点340℃、分子量(278)のDBPはガス態として捕集される割合(63%～96%)は高いが、低温では粒子態の割合が増加する傾向が見られ、最大で37%粒子態として捕集された。沸点390℃、分子量(390)が大きいDEHPの粒子態の割合(51%～84%)は高いが、室温28℃以上ではガス態としての割合が増加し、60%以上がガス態として捕集されていた。

この結果からはフタル酸エステルの存在形態と分子量の間では高い依存性があることが考えられる。また、室温とガス・粒子態の存在割合の間に相関関係が見られた。なお、Wangら⁷⁾の研究では分子量<252(フタル酸ジメチルとフタル酸ジエチル)がほとんどガス態であり、分子量>252は粒子態の可能性が大きく、フタル酸エステルのガス・粒子分配はPAHなど他の有機化合物と同様に分子量と高い依存性があることとされている。また、Xie¹⁸⁾らの研究ではDEPの粒子態の割合は2%、DEHPは78%であり、本研究の測定結果の最大値とほぼ一致した。

なお、粒子態のPAEとは、空気中にエアロゾル粒子として存在するPAEであり、粒子状PAE自体あるいはエアロゾル粒子に吸着した状態のものが想定される。

本研究ではGFで捕集された成分を粒子態として評価したが、PAEの蒸気圧が低く($10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa)¹⁵⁾、吸着性が高い物質であるので、ガス態の一部は粒子

態として計測した可能性がある。GF上でのガス吸着率はさらに検討されなければならないが、DEHPについてはガスが前段で拡散捕集される拡散スクライバーを用いた方法¹⁹⁾によって40%が粒子態であることが鍵らによって確認されている。

Fig.5 Relationship between room temperature and percentage of phthalates in the gas phase

3.2 SVOCパッシブサンプラーの検討

3.2.1 拡散取り込み速度

(1) 実験による拡散取り込み速度の算出法

パッシブサンプラーの暴露時間、捕集量とアクティブサンプリング法で求めたガス濃度からSVOCパッシブサンプラーの拡散取り込み速度を式(1)より算出した。このSVOCパッシブサンプラーのDEP及びDBPに対する拡散取り込み速度はそれぞれ34, 35 ml/min であった(Table 3)。一方、DEHPは52 ml/min であり、ばらつきが大きく、DEPとDBPより大きかった。

(2) 拡散理論式による拡散取り込み速度の算出法

この実験で用いたSVOCパッシブサンプラーの拡散距離(Z)は25 mm であり、有効拡散面積(A)は16.6 cm^2 である。ここで、分子拡散係数推算式(2)から求めたDEP, DBP, DEHPの分子拡散係数は順に0.053, 0.048, 0.042 cm^2/s となった。

そこで、拡散理論式(3)に従ってDEP, DBP, DEHPの理論拡散取り込み速度を求めた。結果は順にTable 3に示すように42, 38, 32 ml/min になった。

(3) 拡散理論による算出した拡散取り込み速度と実験による拡散取り込み速度の比較

理論と実験により得られた拡散取り込み速度を比較した結果、DEPとDBPに対しては、それぞれ19%, 8%の違いであった。光崎ら⁸⁾は、実験と拡散理論式による拡散取り込み速度が等しいならば、拡散理論に従って算出した拡散取り込み速度は正しいもので

あると考えた。また、比較する場合は操作・分析誤差及び拡散係数の推算値と実測値の差異があるため、20%以内であれば一致しているとみなしてよいとしているが、この判断基準を援用すれば筆者らの場合も一致していると言える。その上、3.1.4のフィルター捕集法によって明らかになったようにDEPとDBPの存在形態はほとんどガス態であるためにSVOCパッシブサンプラーが適用できる可能性があると考えられた。

しかし、DEHPに対しては全く一致しなかった。DEHPは前述のように分析時の汚染の影響も考えられるが、今回はSVOCパッシブサンプラーで捕集された絶対量が多いので、寄与率が低いと考えて考察を試みる。DEHPの分子拡散係数はDEPやDBPより小さいので、拡散取り込み速度が大きい結果は逆で説明がつかない。また、状態分析の結果約50%が粒子態であるDEHPは粒子状拡散係数が極端に小さく、分子拡散係数の1/100あるいはそれ以下¹⁹⁾であるので、見かけ状の拡散取り込み速度は小さくなるはずであるが、結果は平均52 ml/minで、逆である。この原因として考えられるのは、このSVOCパッシブサンプラーに使用した捕集剤の素材は帯電性の最大のフッ素樹脂(PTFE)が使われていて、ガス吸着の他に微粒子の捕集の可能性がないわけではないので、仮に、多量の分子が凝縮されている粒子が捕集されれば、その影響は大きいと推察される。いずれにしてもDEHPに関してはこのSVOCパッシブサンプラーの正確度は低く適用できないと考えられた。

3.2.2 気流の拡散取り込み速度への影響

SVOCパッシブサンプラーの適用性の検証を兼ねて時と場所を変え(対象住宅B)、気流の影響を見た。測定結果をTable 4に示す。測定対象の部屋は窓などを閉鎖した時の気流は0.03 m/sであり、並行して測定したアクティブサンプリングによる72時間平均濃度はDEP: 0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ DBP: 0.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DEHP:

0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。気流が0.03 m/sのところと0.2 m/sのところの気流に対して捕集量を比較した結果をTable 4に示した。なお、0.03 m/sはほとんど肌で感じないが、0.2 m/sは明確に感じられる風速である。

ここではガス態の DEP、DBPについてみると、P1とP3の捕集量の差はそれぞれ18%、11%であった。一方、0.2 m/sにおける気流の向きではP2とP3差は14%、15%であった。ここで、20%を基準に判断しても0.03と0.2 m/s及び気流の向きの差は大きいものとは言えない。一方、この結果をもとに算出した拡散取り込み速度はDEP: 280 ml/min、DBP: 160 ml/minであり、前節の数値と一致せず、いずれの成分もかなり高い値になった。このことは風防内で移流拡散の寄与が大きかったためと推察される。このことは今回の0.03 m/sと一桁異なる0.2 m/sの間で20%以下の差であった事実と矛盾する。前節の測定は密閉時の自然換気による気流のみであったのに対し、今回のP1サンプラーはファンから70cm以上離れ(Fig.3)かつ気流が0.03 m/sであっても気流が風防周辺および風防内の移流拡散に寄与したためと推測される。このことは気流がある程度あれば、少なくとも0.2 m/s以下の範囲では気流の影響を受けないともいえるが、室内で受ける実際の気流大きさや気流の幅と関係を含めて適用性の判断には更なる検討が必要である。

Table 3 Measured sampling rate and theoretical sampling rate

PAE	DEP	DBP	DEHP
Measured sampling rate *	34 (30-38)	35 (32-38)	52 (34-70)
Theoretical sampling rate	42	38	32

*Mean, n=2; Unit: ml/min

Table 4 Comparison of amount of PAE collected in several wind speed conditions

Wind speed (m/s)	Angle of sampling face to wind direction	SVOC passive sampler No.	Collection amount of PAE (ng)		
			DEP	DBP	DEHP
0.03	Parallel	P1	140	109	708
0.20	Facing	P2	101	143	419
0.20	Parallel	P3	115	121	456

4. まとめ

本研究ではSVOCフィルター捕集法と存在形態について基礎的な検討を行うとともに、SVOCパッシブサンプラーへの適用を検討し、以下の結論を得た。

- ① フィルター捕集方法を用いてエムポアディスクの捕集特性を検討した結果、フィルター捕集実験でGF1枚とエムポアディスク2枚を用いることにした。また、GFの保持特性はよく、GFに捕集された粒子態のPAEの再揮発は無視できることが分かった。
- ② フィルター捕集方法を用い、フタル酸エステルの存在状態について基礎的な検討を行い、フタル酸エステルの存在形態と分子量の間に高い依存性があることが確認された。
- ③ 壁紙のある部屋で実測し、存在状態に対する室温の影響について検討を行った結果、濃度は1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーで厚生労働省の指針値よりかなり低い値であったが、室温12℃～34℃の範囲において、DEPは室温の変化と関係なく、ほぼガス態として捕集された。DBPには室温上昇するとともにガス・粒子態の割合に変化が見られた。DEHPは低室温では粒子態の割合が増加し、高室温では低下する傾向が見られた。
- ④ 拡散取り込み面に拡散膜を用いない風防だけのSVOCパッシブサンプラーについて、DEP、DBP、DEHPについてそれぞれの実験と拡散理論式による拡散取り込み速度を求め、比較した。その結果、DEPとDBPに関してほぼ一致したが、気流の影響(移流拡散)による拡散取り込み速度への影響が認められ、適用性についてはさらに検討が必要である。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、藤井修二教授と諏訪好英客員教授(東京工業大学情報理工学研究科)に有益なご助言をいただきました。ここに記して厚く御礼を申し上げます。

引用文献

- 1) Wensing M., Uhde E. and Salthammer T.: Plastics additives in the indoor environment-flame retardants and plasticizers, *Science of the Total Environment*, 339, 19-40 (2005).
- 2) 化学工業日報社, 13599の化学商品, 1027(1999).

- 3) US Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA, *Toxicological profile for di-n-butyl phthalate*, 157 (1993).
- 4) Canadian Environmental Protection Agency, Canada, Priority Substances List, Environmental Supporting Document, Butyl benzyl phthalate, October (1998).
- 5) 片瀬隆雄: 例えば, 医学のあゆみ, 83, 17 (1972)/科学, 42, 349(1972).
- 6) 池本庸, 小寺重行, 桂井清人, 稲葉善雄, 町田豊平, 田中彰: 日本不妊学会雑誌, 28, 159 (1983).
- 7) Wang P., Wang S. L. and Fan C. Q.: Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China, *Chemosphere*, 72, 1567-1572 (2008).
- 8) 光崎純, 中井里史, 白砂裕一郎, 平野耕一郎: 拡散型サンプラーにおける理論的拡散取り込み速度の算出法の検討, 室内環境学会誌, 9, 1-15(2006).
- 9) 川本克也, 環境有機化学物質論, 共立出版, 141, p.204-206(2006).
- 10) 田部井昭子, 根津豊彦, 仲山伸次: 大気中フタル酸エステル類の分析に関する検討, 日環セ所報, 28, 63-69(2001).
- 11) 高橋哲夫, 平間祐志, 兼俊明夫, 藤本啓, 桂英二: 食品中のフタル酸エステル類の分析について, 道衛研所報, 49, 119-122(1999).
- 12) フタル酸ジエチル, 2011年1月14日18:00, http://www.env.go.jp/chemi/report/h16-01/pdf/chap01/02_2_17.pdf
- 13) フタル酸ジ-n-ブチル, 2011年1月14日18:00, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/30.pdf>
- 14) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, 2011年1月14日18:00, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/29.pdf>
- 15) Wescher C. J., Salthammer T. and Fromme H.: Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments, *Atmospheric Environment*, 42, 1449-1460 (2008).
- 16) 厚生労働省, 報道発表資料, 2002年2月, 「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中

間報告書—第8回～第9回のまとめについて」.

- 17) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博: 室内空气中フタル酸エステルの測定, 室内環境学会誌, 5, 13-22 (2002).
- 18) Xie Z.Y., Ebinghaus R., Temme C., Caba A. and Ruck W.: Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in North Sea (German

Bight), *Atmospheric Environment*, 39, 3209-3219 (2005).

- 19) 鍵直樹, 並木則和: 室内環境中におけるガスと粒子のSVOC分離測定の基礎研究, 第27回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, 129-131 (2009).