

6. 空気の汚染状況に関する調査

6. 1 調査方法

6. 1. 1 採取方法

(1) 試料採取に際し特に注意すべき事項

分析対象のフタル酸エステル類は塩化ビニル樹脂を始め、その他様々なプラスチックに可塑剤に添加されているだけではなく、接着剤、印刷インキ、整髪料、染毛料等にも使用されている。そこでフタル酸エステル類の分析は各操作段階での汚染の恐れを配慮して、できる限り以下の点に留意した。

- ① 全操作を通じて、ビニール手袋等を使用せず、清潔な素手で行う。
- ② プラスティック製品等フタル酸エステル類を含むものを触った場合には、必ず石鹸で手を洗う。
- ③ 器具を使用する必要がある場合には、ガラス製、テフロン製、金属製のもの以外は絶対に使用しない。
- ④ 器具は使用直前にアセトン（残留農薬試験用）若しくはヘキサン（残留農薬試験用）で洗浄する。
- ⑤ 記録用紙等の記入の際には油性マジック、ボールペンは使用せず、鉛筆を使用する。
- ⑥ 粘着テープ等の使用は極力さける。

(2) 試料採取方法

1) 採取機材の設置（詳細は添付資料1を参照）

a) 準備

- ① ろ紙ホルダーは使用前にアセトンで洗浄し、汚染の無い場所に保管する。
- ② 石英繊維フィルター（QF）及び活性炭素繊維フィルター（CF）はソックスレー抽出装置を用いてアセトンで洗浄した後アセトン中に保管する。
- ③ ポンプはろ紙をセットしたろ紙ホルダーを装着した状態で、7～8L/分の吸引速度に調整する。

b) 採取機材の設置

- ① 吸引ポンプとガスメーターを耐圧チューブで接続する。
- ② 三脚(スタンド)をセットする。三脚(スタンド)はプラスチック類が使用されていないものが望ましい。
- ③ 吸引ポンプの吸引側にシールテープを巻きつけ、テフロンチューブを接続する。

- ④ 針金及び麻ひもを利用してテフロンチューブを三脚に固定する。
- ⑤ ポンプのスイッチを入れ動作確認を行う。
- ⑥ ガスメーターのリークチェックを行い、漏れがあれば是正する。
- ⑦ ポンプのスイッチを止め、コンセントからプラグをぬいておく。
- ⑧ テフロンチューブのホルダー接続側は汚染の無いように注意し、アルミホイルでカバーする。
- ⑨ 屋外にポンプを設置する地点については、降雨の恐れのある場合には、ポンプに段ボール(又はコンテナ)をかぶせる。

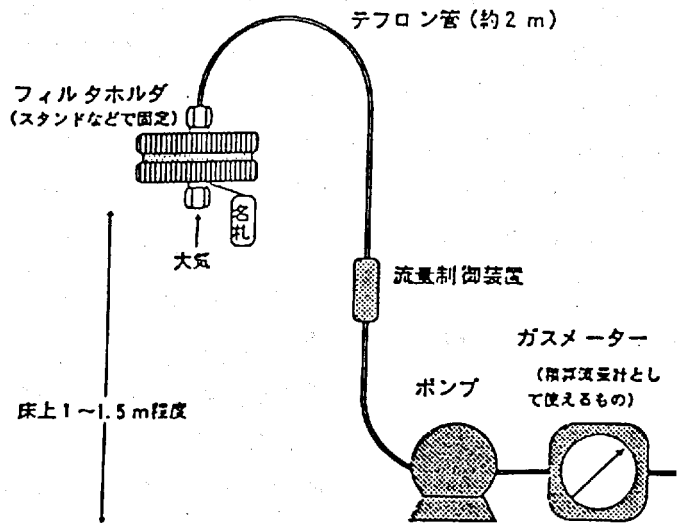


図-6. 1 採取機材設置例

2) 採取手順

- ① ろ紙ホルダーを汚染の無いよう気をつけながら缶から取り出す。
- ② ろ紙ホルダーとテフロンチューブを接続する。
- ③ ろ紙ホルダーを、試料吸引側を下に向け、三脚に麻ひもでくくり付ける。
- ④ ポンプのスイッチを入れガスメーター漏れがないことを確認する。
- ⑤ ろ紙ホルダーの吸入側のプラグをはずしてからポンプのスイッチを入れる。
- ⑥ 7~8L/分の一定流量で採取を開始する。
- ⑦ 開始時刻、開始時の流量、メーター目盛り、温度を記録する。
- ⑧ 24時間後、終了時刻、積算流量、流速、温度を記録する。
- ⑨ ポンプのスイッチをとめる。
- ⑩ 汚染の無いよう注意しながらろ紙ホルダーをテフロンチューブから取り外す。
- ⑪ ホルダーキャップ、栓をし、ろ紙ホルダーを缶に入れる。
- ⑫ 缶をしっかりとし、口をシールテープでふさぐ。

3) 保存方法

分析直前までステンレス缶に保管する。ステンレス缶は汚染の少ない場所に保管すること(極力プラスチックを取り除いた部屋等)。

6. 1. 2 分析方法

(1) 試験操作

ここでは概要を示す。詳細は添付資料2を参照のこと。

1) 試料液の調整

- ① 試料捕集した石英繊維フィルター、活性炭繊維フィルターそれぞれ別の遠沈管に入れる。
- ② ジクロロメタン 8mL を加え 5 分間超音波抽出する。
- ③ ろ紙を取り除いた後、遠心分離(3000rpm, 10 分間)によりろ紙細片を沈降させる。
- ④ 上澄み液を 5mL 分取し、内標準を加えたあと、窒素ガスを吹き付けて 0.2~0.3mL に濃縮、内標準を添加した後、ヘキサンで 1mL に定容し、GC/MS 測定用試験液とする。

2) 空試験液の調整

未使用の QF 及び CF それぞれ 6 枚ずつを用いて上記 1)①~④と同様の操作を行い、6 個の操作ブランク試験液を得る。

3) 標準液の調整

- ① それぞれの標準物質 10mg を精秤し、ベンゼンで 10mL に定容したものを標準原液とする(1000 μ g/mL)。
- ② これらを適量ずつ分取し、ヘキサンで段階的に希釈して混合標準溶液とする(DiNP は他の物質の 10 倍量を用いる)。

(2) 分析条件

1) GC/MS 測定条件

- [GC] カラム ; PTE-5, 0.32mm \times 30m \times 0.25 μ m
 カラム温度; 60 $^{\circ}$ C(1min)-200 $^{\circ}$ C/20 $^{\circ}$ C-300 $^{\circ}$ C/10 $^{\circ}$ C-300 $^{\circ}$ C (5分)
 注入口温度; 280 $^{\circ}$ C
 注入法; スプリットレス
 キャリアーガス; ヘリウム、50kPa、線速度 57.2cm/sec
 注入量 ; 1 μ L
 インターフェース温度; 280 $^{\circ}$ C
- [MS] イオン化法; E I
 イオン化電圧; 70eV
 検出モード; S I M
 定量イオン; 表-6. 1 に示す通り。

表-6. 1 対象物質及び内標準物質の測定イオン

化合物名	定量用イオン (m/z)	確認用イオン (m/z)
フタル酸ジエチル	149	177
フタル酸ジプロピル	149	209
フタル酸ジブチル	149	223
フタル酸ジペンチル	149	237
フタル酸ジヘキシル	149	251
フタル酸ジブチルベンジル	149	206
フタル酸ジシクロヘキシル	149	167
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	149	167
フタル酸イソノニル	293	149
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	129	147
フェナントレン-d10 (I, S)	188	

2) 定量下限値

定量下限は表-6. 2に示す通りである^{*)}。

表-6. 2 定量下限一覧

化合物名	定量下限値 (ng/m ³)		
	石英繊維フイ ルター (QF)	活性炭繊維フ ィルター(CF)	QF+CF
フタル酸ジエチル	3	3	5
フタル酸ジプロピル	2	2	2
フタル酸ジブチル	1	1	2
フタル酸ジペンチル	1	1	1
フタル酸ジヘキシル	20	20	20
フタル酸ジブチルベンジル	6	6	6
フタル酸ジシクロヘキシル	6	6	6
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	40	120	130
フタル酸イソノニル	70	70	70
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	3	3	3

注釈 1) 定量下限の算出に関しては以下の通りである。

- i) 石英繊維フィルター及び活性炭繊維フィルターを洗浄したのち、実試料と同様にジクロロメタンによる抽出、濃縮をし、操作ブランク試験液とした。操作ブランク試験液を GC/MS で分析したとこと、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジエチルヘキシルが検出された。この3項目については、この繰り返し測定から求めた標準偏差の10倍を定量下限とした(表-6. 3(1),(2)参照)。
- ii) 操作ブランクで検出されなかったフタル酸ジプロピル、フタル酸シクロヘキシル等の7項目に関しては、低濃度標準液の繰り返し測定から求めた標準偏差の10倍を定量下限とした(表-6. 3(3)参照)。
- iii) 定量下限値はフィルター毎でまず検討し、それを合算(QF+CF)した。合算は、低濃度標準液の繰り返しより求められた定量下限値は、フィルターに起因しないためその値をそのまま用い、操作ブランク試験液より検出されたフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジエチルヘキシルについては、それぞれ下限値の二乗の和の平方根($\sqrt{a^2+b^2}$)とした。

表-6. 3(1) 定量下限の算出(石英フィルター)

	1 ^{※注1)} (ng)	2 (ng)	3 (ng)	4 (ng)	5 (ng)	σ (ng)	10 σ (ng)	定量下限 ^{※注2)} (ng/m ³)	定量下限 (ng/m ³)
フタル酸ジエチル	0	0.004	0	0	0.004	0.002	0.022	2.92	3
フタル酸ジプロピル									
フタル酸ジ-n-ブチル	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.001	0.007	0.94	1
フタル酸ジ-n-ペンチル									
フタル酸ジヘキシル									
フタル酸ジブチルベンジル									
フタル酸ジシクロヘキシル									
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.148	0.129	0.108	0.073	0.108	0.028	0.280	37.3	40
フタル酸イソノニル									
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)									

操作ブランク測定によって検出されたフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)については、測定値より求めた標準偏差の10倍を定量下限とした。

注1) GC/MSへの注入試料中の絶対量(ng)で示す。

注2) 定量下限値=(GC/MSへの注入試料中の絶対量)/(注入量)×(最終液量)/(抽出液から分取した量)×(抽出液量)/(大気吸引量)
ここでは、注入量;1 μ l、最終液量;1ml、抽出液から分取した量;5ml、抽出液量;8ml、大気吸引量;12m³を用いて算出した。

表-6. 3(2) 定量下限の算出(活性炭フィルター)

	1 ^{※注1)} (ng)	2 (ng)	3 (ng)	4 (ng)	5 (ng)	σ (ng)	10 σ (ng)	定量下限 ^{※注2)} (ng/m ³)	定量下限 (ng/m ³)
フタル酸ジエチル	0.005	0	0.005	0.003	0.005	0.002	0.022	2.92	3
フタル酸ジプロピル									
フタル酸ジ-n-ブチル	0.001	0	0	0.001	0	0.001	0.005	0.73	1
フタル酸ジ-n-ペンチル									
フタル酸ジヘキシル									
フタル酸ジブチルベンジル									
フタル酸ジシクロヘキシル									
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	0	0.038	0	0.098	0.215	0.090	0.903	120	120
フタル酸イソノニル									
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)									

操作ブランク測定によって検出されたフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)については、測定値より求めた標準偏差の10倍を定量下限とした。

注1) GC/MSへの注入試料中の絶対量(ng)で示す。

注2) 定量下限値=(GC/MSへの注入試料中の絶対量)/(注入量)×(最終液量)/(抽出液から分取した量)×(抽出液量)/(大気吸引量)
ここでは、注入量;1 μ l、最終液量;1ml、抽出液から分取した量;5ml、抽出液量;8ml、大気吸引量;12m³を用いて算出した。

表-6. 3(3) 定量下限の算出

	1 ^{※注1)} (ng)	2 (ng)	3 (ng)	4 (ng)	5 (ng)	σ (ng)	10 σ (ng)	定量下限 ^{※注2)} (ng/m ³)	定量下限 (ng/m ³)
フタル酸ジエチル									
フタル酸ジプロピル	0.007	0.005	0.005	0.005	0.006	0.001	0.009	1.19	2
フタル酸ジ-n-ブチル									
フタル酸ジ-n-ペンチル	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.000	0.004	0.596	1
フタル酸ジヘキシル	0.034	0.023	0.045	0.021	0.024	0.010	0.101	13.4	20
フタル酸ジブチルベンジル	0.028	0.020	0.027	0.021	0.018	0.004	0.044	5.92	6
フタル酸ジシクロヘキシル	0.017	0.013	0.021	0.012	0.012	0.004	0.039	5.25	6
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)									
フタル酸イソノニル	0	-0.030	0.080	-0.020	0.060	0.049	0.492	65.6	70
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.014	0.016	0.011	0.014	0.015	0.002	0.019	2.49	3

操作ブランク測定によって検出されたフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)以外の項目については、低濃度の標準試料の繰り返し測定より求めた標準偏差の10倍を定量下限とした。

注1) GC/MSへの注入試料中の絶対量(ng)で示す。

注2) 定量下限値=(GC/MSへの注入試料中の絶対量)/(注入量)×(最終液量)/(抽出液から分取した量)×(抽出液量)/(大気吸引量)
ここでは、注入量;1 μ l、最終液量;1ml、抽出液から分取した量;5ml、抽出液量;8ml、大気吸引量;12m³を用いて算出した。

6. 1. 3 試薬・器具

(1) 試薬・ろ紙

- ・対象物質：市販標準試薬
- ・内標準物質（フェナントレン d-10）：市販標準試薬
- ・有機溶媒（ジクロロメタン、ヘキサン、アセトン）；残留農薬試験用又は被験物質の測定を妨害しないもの
- ・石英繊維ろ紙；47mmφ、東京ダイレック（株）製 2500QAT-UP
- ・活性炭繊維ろ紙；47mmφ、東洋紡績製 P-175A、予めブランクチェックを行い汚染度の高いものは使用しない。

(2) 器具及び装置

1) 採取用

- ・ろ紙ホルダー；テフロン製、使用前にアセトンで洗浄し汚染の無い場所で保管したもの
- ・ステンレス缶；ろ紙ホルダー保存用。シールテープでシールできるもの。
- ・吸引ポンプ（DA-30D）
- ・ガスメーター
- ・三脚（スタンド）；プラスチックを含まないものが望ましい
- ・テフロンチューブ
- ・耐圧チューブ
- ・シリコンチューブ
- ・アルミホイル
- ・麻ひも
- ・テーブルタップ、延長コード
- ・記録紙一式

2) フィルター準備、分析用

- ・遠沈管；10ml、使用直前にアセトン及びヘキサン（2回）で洗浄したもの
- ・超音波洗浄機
- ・遠心分離機
- ・ソックスレー抽出装置一式
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）

6. 2 調査結果

6. 2. 1 基礎実験

フタル酸エステル類はプラスチックの可逆剤として生活を取り巻く身近な物質に多岐に渡って利用されている。この事からもあらゆる環境媒体中に存在しており、測定に使用する試薬、実験器具類等にも不純物として存在する。従って、大気中のフタル酸エステル類の分析を行う際には、如何にコンタミネーションを防止し、かつ一定幅内にブランク値を管理するかが重要となる。ここでは、実際の環境モニタリング調査を行うにあたり事前に行くつかのチェックを実施した結果を示す。

(1) GC/MS チェック

GC/MS を用いた測定では、注入口セプタムやキャリアーガス配管からの汚染が指摘されている。そのため以下の様なチェックを行った。

1) 配管等からの汚染チェック

GC/MS を測定条件に設定し、2~3 度オープンを昇温した後、注入口にマイクロシリンジを挿入しない状態で測定を行い、分析目的物質の応答ピークの確認を行った。これを 3 回繰り返した。2 度目の測定値が大きくなる場合には、配管系からの汚染が考えられるが、当社の装置ではこの様な現象は認められていない。

2) GC セプタムのチェック

オートサンプラーにセプタムを装着しない空バイアル（溶媒はヘキサン 1000）をセットし、繰り返し測定をおこない、得られた値と上記 1) で得られた値の比較を行うことで GC セプタムからの汚染を調べた。（本測定ではバイアルの中に溶媒ヘキサンを入れていることから、ここで得られた値は溶媒のブランクも含んでいる。）

この結果は表-6. 4、図-6. 2 に示す。ここで示すセプタムブランク値とは 1 回の GC/MS 分析操作で検出されるフタル酸エステルの量 (ng) である。セプタムを交換した直後のデータではフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジエチルヘキシルが検出され、一番高い時でそれぞれ、0.016ng、0.071ng、1.2ng、0.093ng であった。この値と実際のサンプルを比較すると表-6. 5 に示す通りとなり、特にフタル酸ジエチルヘキシルとアジピン酸ジエチルヘキシルは実際の分析でのセプタムブランクの影響が大きいと言える。これが 2、3 回溶媒による洗浄を繰り返すことである程度（定量下限以下）減少した。従って、GC セプタムの交換後は少なくとも 2、3 回溶媒による通常通り分析を行い洗浄をしてから使用する必要がある。

表-6.4 セプタムブランク値 (ng) ※注1)

分析日	3/17				3/19			3/20			3/26		
繰り返し回数	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	1	2	3
フタル酸ジエチル	0.006	0.007	0.007	0.005	0.008	0.004	0.005	0.007	0.005	0.005	0.016	0.004	0.003
フタル酸ジプロピル													
フタル酸ジ-n-ブチル	0.071	0.010	0.003	0.002	-0.003	-0.004	-0.004	0.001	0.000	0.002	0.016	-0.002	-0.003
フタル酸ジ-n-ペンチル													
フタル酸ジヘキシル													
フタル酸ジブチルベンジル													
フタル酸ジシクロヘキシル													
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	1.2	0.37	0.20	0.19	0.072	0.006	0.013	0.040	0.048	0.14	0.22	0.038	0.033
フタル酸イソノニル													
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.093	0.047	0.027	0.047							0.068		

注1) 1回の分析(ヘキササン1 μ l注入)で検出されるフタル酸エステル類及びアジピン酸エステル類の絶対量(ng)を示す。但し、厳密にはここで示す絶対量には溶媒ブランクも含まれているが、ここでは「セプタムブランク値」とした。

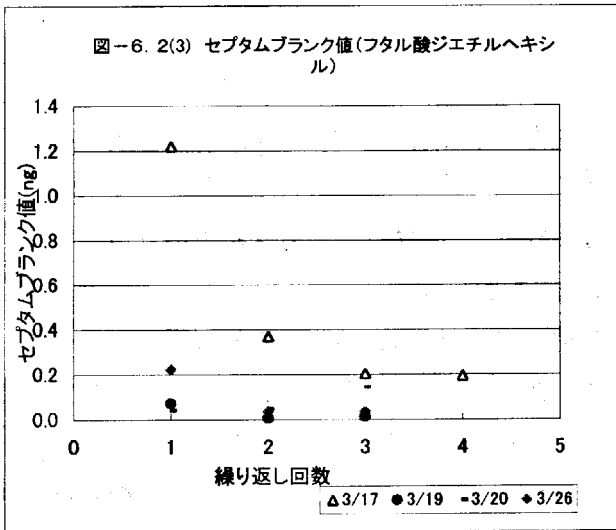
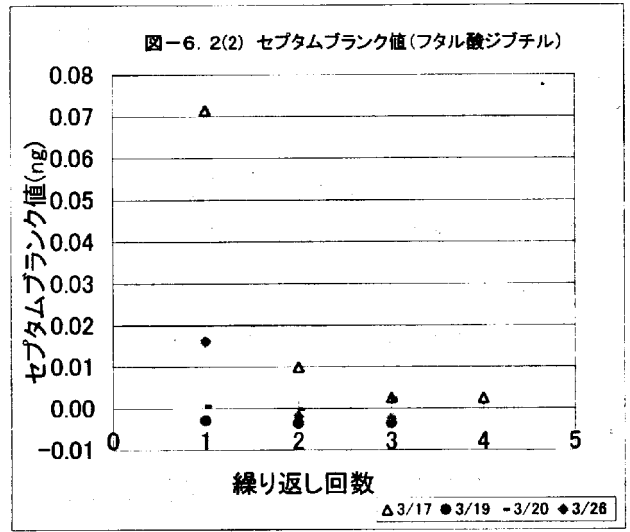
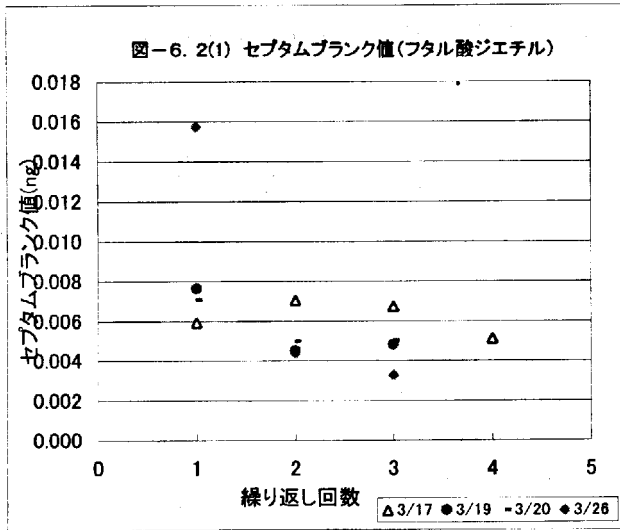


表-6. 5 実試料の分析とセプタムブランクの比較 ※注1)

	セプタムブランク (ng)	実試料※注2)分析時の GC/MS 注入量(ng)※注3)		
	最大値	最小値※注4)	最大値	平均値
フタル酸ジエチル	0.016	0.021	1.3	0.12
フタル酸ジブチル	0.071	0.010	4.2	0.52
フタル酸ジエチルヘキシル	1.2	0.28	1.3	0.30
アジピン酸ジエチルヘキシル	0.093	0.010	0.045	0.022

注1) ここではセプタムブランクとして検出された4項目についてのみ示す。

注2) 実試料とは、本調査内で実施した5地点(10ヶ所)の室内環境大気及び一般環境大気モニタリング調査時の試料である。この結果は6. 2. 2で示している。

注3) 6. 1で示した分析方法を行い最終試料液をGC/MSに1 µl注入した場合の絶対量(ng)を示す。

注4) フタル酸ジエチル、フタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジエチルヘキシルについては、定量下限値を最小値として示している。

また、この分析結果のうち 3/17 は何も前処理を行わないセプタムを使用し、それ以降は事前に加熱処理をしたセプタムを使用している。このことからセプタムは事前に加熱処理を行う方がフタル酸ジブチル及びフタル酸ジエチルヘキシルを低減させることができると思われる。

今後の課題としては、同一ロットのセプタムを使用しているが、セプタム間のばらつきが見られていることから、更に検体数を増やし傾向を見る必要がある。また、今回使用したセプタムはフタル酸エステル類の影響が少ないと言われている SUPELCO Thermogreen™ LB-2 (Lot. 781-084) であるが、他のメーカーのセプタムについても確認が必要である。

セプタムの前処理として、今回は分析を行っている間 GC のオープン内で 20 回以上の昇温 (60℃→300℃) 条件下に放置して加熱処理を行ったが (この理由は加熱処理後の保存中による再汚染を防ぐためと、作業の簡便性を考慮して)、セプタムの耐熱温度から考えると 300℃までの加熱は避ける方が望ましい。従って、250℃~280℃で 1~2 時間加熱処理を行った場合についても、除去効果があるか確認する必要がある。また、その場合には使用直前までの保存方法についても要注意である。更にセプタムの前処理として溶媒に 1~2 時間程度浸しその後加熱処理を行った方がよりコタミを低減させられるという意見もあるが、これについても確認が必要である。

3) オートサンプラー用バイアルセプタムチェック

オートサンプラー用バイアルセプタムのチェックとして、バイアルに溶媒 (ヘキ

サン 1000) を入れ 30 分ごと (30 分後、60 分後、90 分後……) にフタル酸エステル類の応答確認を行ったが 15 時間後までは変化が見られなかった。従って、抽出・濃縮・定容した試験液をバイアルに分取しても一晩程度なら影響がないと言える。

但し、ここでは新しいセプタムを用いた実験を行ったため、同一のセプタムを繰り返し用いた場合の影響については更に確認する必要がある。特に通常使用する場合は溶媒に接する面はテフロンコーティングされているが、一度シリンジが通過して穴が空いたセプタムからフタル酸エステルが溶出することも考えられることから、注意が必要である。

今回のバイアルセプタムは島津製作所製を使用した。その他のセプタムについても今後検討が必要である。

(2) アルミホイルからの汚染チェック

溶媒で洗浄したはさみを用いてアルミホイルを 5cm² に切り取り、抽出・濃縮を行いアルミホイルからの汚染を調べた。その結果フタル酸エステルは確認されなかった。

今回は使用中のアルミホイル (開封後約 2 週間) を用いて行った。このアルミホイルは通常使用しないときはポリエステルが極力存在しない部屋で保管をしていた。またその取扱いには金属のピンセットを使用した。従って、保管や取扱いに気を配ることによって、アルミホイルからの汚染は無視できる状態となり、フタル酸エステル類の分析に使用することができると思われる。

(3) 採取用フィルターの洗浄

今回の試料採取で使用する同一ロットの石英フィルター及び活性炭フィルターについて、それぞれ 1 枚のフィルターに含まれるフタル酸エステル類の量とソックスレー抽出装置による洗浄時間との関係を調べた。

ソックスレー抽出装置にはそれぞれ 50 枚のフィルターを入れ、アセトンを用いて洗浄を行った。また開始後 48 時間後、72 時間後のフィルターを分取した後、洗浄用のアセトンの交換を行った。24 時間後については洗浄中に減少したアセトン量の補充を行った。

使用したフィルターは下記の通りである。

- 石英繊維フィルター；東京ダイレック (株) 2500QAT-UP
- 活性炭繊維フィルター；東洋紡績(株) P-175A

結果は表-6. 6、表-6. 7、図-6. 3、図-6. 4に示す。

これより、洗浄前の石英フィルターにはフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルが多く含まれ、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジブチルヘキシル、アジピン酸ジエ