

高分子素材からなる生活関連製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析及び動態解析  
大気中のプラスチック可塑剤の実態調査

主任研究者 中澤 裕之

星薬科大学 教授

研究協力者 今井 俊介

奈良県衛生研究所 所長

**研究要旨** 大気中のプラスチック可塑剤(フタル酸エステル 10 種、アジピン酸エステル 1 種)を同時に測定する方法を検討し、その屋外、屋内及び特殊環境として駐車中の自動車内空気の実態を調査した。屋外で多く検出されたのはDnBP、DEHPであった。屋内では、検出する濃度、種類は部屋によって少し異なっていた。55℃以上となる夏季の駐車中の車内では、検出する可塑剤の種類も多く、特にDnBP、DEHP は数千 ng/m<sup>3</sup> オーダーで検出された。しかし、車内最高温度 30℃程度の冬季では、濃度は高くなかった

## A. 研究目的

この研究は、内分泌かく乱物質と疑われている化学物質の中でも比較的生産量も多く、我々の生活環境中にはありふれた物質とされているプラスチック可塑剤について、大気中の汚染状況がどの程度のものかを測定する方法を確立し、その濃度が測定地点、気象条件や室内環境等でのどのように変化するかを実態調査することによって、人への暴露影響を評価し、発生を防止するための基礎資料とすることを目的とする。

## B. 研究の方法

### 1. 試薬

調査の対象とした可塑剤は、表-1に示すとおりである。

標準試薬:フタル酸エステル及び内標準物質 Fluoranthene d<sub>10</sub> は Chem Servic 社製を、ジ(2-エチルヘキシル)アジピン酸は関東化学社製を用いた。また、関東化学のプラスチック可塑剤7種混合標準液も併用した。標準液は、各標準物質を5000 ng/ml 含むように調製し、順次希釈して用いた。

内部標準液:Fluoranthene d<sub>10</sub> をアセトンを用いて2000 ng/mlに調製し、検量線用の標準液及びGC/MS測定時の試料液には200ng/mlになるように添加した。

溶媒:アセトン、ヘキサンは関東化学社製のフタル酸エステル測定用を、ジクロロメタンは和光純薬製残留農薬・PCB試験用ジクロロメタン 300 を用いた。

捕集ろ紙:ガラス繊維フィルター(GF)はアドバンテック社製 GB-100R、径 47mm を、石英繊維

フィルター(QF)はWhatman 社製 QM-A φ 47mm を、炭素繊維フィルター(CF)は東洋紡(株)製 KF ペーパー(P-175A)を用いた。各ろ紙はソックスレー抽出器を用い24時間アセトンで洗浄した。

### 2. 装置及び器具

ソックスレー抽出装置:加熱は、コントロール付マントルヒーターを用いた。

超音波洗浄装置:BRANSON社製 5210 を用いた。

遠心分離機:クボタ KC-70 を用いた。

エバポレーター: Zymark 社製 Turbo Bap LV を用いた。

GC/MS:(1) HP-5890 II,HP-5989A

(2) HP-5890 II, Automass150

10ml遠心分離管等のガラス容器:すべて使用前にアセトンで洗浄した。

### 3. 測定方法

測定方法は、図-1に示したように概ね川崎市公害研究所の方法<sup>1)</sup>に準拠した。

#### 3.1 試料捕集方法(図-2参照)

テフロン製のろ紙ホルダーに GF(QF)、CF を重ねて装着し、10 l/min で 24hr (約 14.4m<sup>3</sup>) 2段捕集した。

#### 3.2 GC/MS分析試料の調製

各ろ紙を鋏で二分し、さらに約 2mm 幅に裁断した後、10ml のガラス製遠心分離管に入れ、ジクロロメタン 10ml を正確に加え、超音波で 20 分間抽出した。次に遠心分離器にかけ(3000rpm × 10min)、上澄液 5ml を正確に分取し、内部標準液を加え、エバポレーターを用いて窒素吹き付けにより溶媒を留去した後、アセトン 0.5ml あるいは

濃度に応じ 1.0ml に転溶しGC/MS分析試料とした。

### 3.3 GC/MS分析条件

#### 分析条件 1

Instrument:HP-5890 II ,HP-5989A

Column:HP-5,25m×0.25mmID,0.32 $\mu$ m film

Oven :100 $^{\circ}$ C(0.3min) $\rightarrow$ (25 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 180 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (5 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C

Inject :cool on(3 $\mu$ l) 100 $^{\circ}$ C(0.2min) $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C

Carrier:He,0.9ml/min

Interface Temp.:300 $^{\circ}$ C

Ion source Temp.:250 $^{\circ}$ C

Ionize Voltage:70eV

#### 分析条件 2

Instrument:HP-5890 II ,Automass150

Column:HP-5 ,30m×0.25mmID,0.1 $\mu$ m film

Oven :60 $^{\circ}$ C(3min) $\rightarrow$ (20 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (8 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (15 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C hold(0.1min)

Inject:2 $\mu$ l split 5:1,

purge on time 1.5min, 280 $^{\circ}$ C

Carrier:He,1.0ml/min

Interface Temp.:210 $^{\circ}$ C

Ion source Temp.:230 $^{\circ}$ C

Ionize Voltage:70eV.

## C. 研究結果と考察

### 1. 測定方法の検討

川崎市の方法<sup>1)</sup>では、抽出溶媒に 30%トルエン含有アセトンを用いていたが、フタル酸エステルとアジピン酸エステルについてはジクロロメタンで十分抽出され、しかも留去処理が容易なため、今回はジクロロメタンを用いた。また、GC/MS へのクールオンの注入では、トルエンを用いた時テーリングが生じ、良好な結果が得られなかった。

捕集ろ紙について、今回川崎市同様 GF を用いたが、GF と同程度の性能を持つ QF についても、1000 $^{\circ}$ C 近く耐熱性があり、加熱によるコンタミの除去が期待できることから捕集ろ紙として使用した<sup>2)</sup>。

表・2 に可塑剤のモニターイオンを、図・3 に GC/MS で分析した標準試料、ガラス繊維ろ紙捕集試料及び活性炭素繊維ろ紙捕集試料の各 TIC を、また図・4 に各物質の検量線をそれぞれ示した。GC/MS の分析条件について2つの条件を検討したが、いずれも分析に必要な分離能と感度が得られた。

### 2. 定量下限値

定量下限値は、操作ブランク測定を 5 回繰り返して、得られた操作ブランク値の標準偏差(S)の 10 倍、低濃度の標準液の 5 回繰り返して測定した標準偏差の 10 倍のいずれか大きい数値を定量下限

値とした。また、検出下限値は標準偏差の 3 倍とした。

定量下限値及び検出下限値を空気中の濃度 (ng/m<sup>3</sup>) で表示する場合は吸引量 14 (m<sup>3</sup>) で割って算出した。GF(QF)+CF (含量) の下限値は、各下限値の二乗の和の平方根とした。なお、操作ブランク値としては、洗浄した各ろ紙を実試料と同様に処理し、GC/MS 分析で得られた値を用いた。

GF (QF) には粒子状物質とガス状物質が同時に捕捉されており、一方 CF には ガス状物質が捕捉されていると考えられるが、今回測定対象としたどの可塑剤がどちらのろ紙に捕捉されるか厳密に区別出来ない。そこで、GF(QF) と CF とを別々に分析した。各物質の定量下限値を表・3 に、検出下限値を表・4 に示した。

実試料の測定値は、その都度操作ブランクを同時に測定し、そのブランク値を差し引いた値から算出した。なお、DnBP、DEHP はブランク値が高く、その原因については今後検討を行う。

### 3. 添加回収実験

ハイボリュームサンプラーを用いて 10 l/min で 24hr 大気を捕集し、浮遊粒子を付着させた 20.3cm×25.4cm の QF を径 47mm に打ち抜いて円形ろ紙を作成、そこに各可塑剤の濃度が 5000ng/ml の標準液 100  $\mu$ l (可塑剤として 500ng) を含浸させた後風乾し、標準添加ろ紙とした。

ろ紙ホルダーに標準添加ろ紙と CF 2 枚の計 3 枚のろ紙を重ねて、温度 25 $^{\circ}$ C の室内空気を分析フローに従い、10 l/min で 24hr 捕集し、測定した。同時に無添加のものを同様に処理、測定した値を添加したものより差し引いて回収率を求め、その結果を表・5 に示した。

DcHP、DnOP では若干低く、逆に DMP、DEHP では高い結果となったが、その他はほぼ良好な回収率が得られた。DnBP、DEHA はブランク値が高かったため検量線を超過し、データが得られなかった。

2 枚目の CF の測定値は、洗浄後の CF とほとんど変わらず、1 枚目の CF でほぼ定量的に回収されていた。

QF と CF の捕捉量については、ガス状の CF への移行量が DMP>DEP>DnPP と分子量の低い順に多くなる傾向が見られ、DAP 以上の大きな分子量のものは、ほとんど QF に留まっていた。(図・5 参照)

### 4. 環境空気の実態調査

各種環境空気中の可塑剤の実態については 2 年目に当たる平成 12 年度に本格的に実施

する予定であり、今回はその予備調査として、屋外、屋内自動車内について可塑剤の濃度を測定した。

#### 4.1 屋外大気の調査

当所屋上での大気を測定した。その結果、表-6に示したようにDEHP、DnBPが比較的高濃度で検出された。冬季の測定結果は、夏季に比べ低い傾向が見られた。

#### 4.2 屋内空気の調査

当所のA室及びB室の測定を行った。測定結果を表-7に示したが、屋外濃度より高く、DEHP濃度で約300ng/m<sup>3</sup>であった。また検出した可塑剤の種類が部屋により若干異なっていた。これは、部屋に置かれている備品等の材質が異なるためと思われる。

#### 4.3 駐車中の自動車内空気の調査

駐車中の車内は、夏季にはかなり高温になり、内装に使われている高分子材料から可塑剤が、空気中に放出されるものと推定されるため、その濃度を測定した。

測定結果を表-8に示した。

夏季の車内温度は、温度計が55°Cまでのものだったためそれ以上は測定できなかったが、実際はさらに高くなっているものと思われる。DEP、DnBP、DEHPは数千ng/m<sup>3</sup>の高濃度で検出され、DMP、DnPP、DEHAも比較的高い濃度で検出された。

一方、冬季は車内最高気温が30°C程度で、車外気温も低く、夏季に比べてかなり低い値であった。

### D. 結論

大気中のプラスチック可塑剤(フタル酸エステル10種及びジ(2-エチルヘキシル)アジピン酸)の分析法を検討したところ、回収率に多少の高低はあったものの、ほとんどの物質について良好な結果が得られた。ただ、DnBP、DEHPではブランク値が高く、その原因について今後調査が必要である。

捕集ろ紙による違いについては、比較的分子量のDMP、DEP等はCFに多く捕捉され、分子量の大きなDEHP、DnOP等はGF(QF)に捕捉される傾向が見られた。

大気中の実試料について、屋外、屋内及び特殊環境として、駐車中の自動車内の各空気について測定を行った結果、DMP、DEP、DnBP、DEHA、DEHPが夏季に高濃度で検出された。濃度は温度に影響され、夏季の車内気温は高温になり、可塑剤も多種高濃度に検出されたのに対し、冬季はかなり低い値であった。

### E. 文献

- 1) 小塚義昭, 鈴木 茂:大気中のフタル酸エステル,アジピン酸エステル,リン酸エステルの同時分析法,川崎市公害研究所年報,23,10-15(1997)
- 2) 川田邦明:Simple GC and GC/MS Determination of Herbicides In Air By using Quartz Fiber Filter and Activated Carbon Fiber Filter for Sampling,環境化学,2(2), 181-186(1992)