

平成 12 年度厚生科学研究補助金(生活安全総合研究事業)

分担研究報告書

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明
環境大気(室内、屋外)におけるフタル酸エステル等の実態調査

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
北田善三 奈良県衛生研究所大気課長
松浦洋文 奈良県衛生研究所副主幹
植田直隆 奈良県衛生研究所主任研究員
阿井敏通 奈良県衛生研究所主任研究員

研究要旨

住宅や自動車には内分泌かく乱作用を有する疑いのある化学物質や、有害大気汚染物質(HAPs)にリストアップされた化学物質が使用されており、その実態を把握する必要がある。そこで、プラスチック可塑剤であるフタル酸エステル 10 物質(うち HAPs 4 物質)及びアジピン酸エステル 1 物質、並びに揮発性有機化合物 40 物質(うち HAPs 28 物質)について、住宅 14 戸及び自動車 3 台における実態調査を行った。

A. 研究目的

環境庁の調査でリストアップされた内分泌かく乱作用を有する疑いのある化学物質¹⁾のうち、生産量が比較的多く、我々の生活環境で最もありふれたものとしてフタル酸エステル等のプラスチック可塑剤がある。さらに、我々の身の回りにはその他にも様々な化学物質が使用されており、環境基本法では平成 9 年 2 月に大気汚染に関する環境基準物質として新たにベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが追加された。また、平成 9 年 2 月に大気汚染防止法の一部が改正され、継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれのある大気汚染物質として、新たに HAPs が追加され、その中でも健康被害が生ずるおそれがある程度高い物質としてアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム等の揮発性有機化合物(VOCs)を含む 22 物質を優先取組物質に指定した。

このような様々な化学物質について、その実態を調査するために今年度は昨年度のプラス

チック可塑剤に加えて、ベンゼン等の VOCs について、室内、屋外大気中や特殊環境としての自動車内空気中の濃度測定を行った。

B. 研究方法

B・1 測定期間

平成 12 年 4 月～平成 12 年 12 月

B・2 測定対象

(1)住宅

奈良県内の新築住宅(竣工後 6 ヶ月未満のもの)10 戸、及び中古住宅(竣工後 6 ヶ月以上のもの)4 戸を対象とした。表 1 に様式、構造等を示した。

(2)自動車

測定対象とした自動車 3 台の仕様等を表 2 に示した。

B・3 試薬、試料

(1)プラスチック可塑剤

標準試薬:フタル酸エステル及び内標準物質 Fluoranthene d₁₀ は Chem Servis 社製を、ジ-(2-エチルヘキシル)-アジピン酸は関東化学製を

用いた。また、関東化学製プラスチック可塑剤 7 種混合標準液も併用した。なお、調査の対象としたプラスチック可塑剤を表 3 に示した。

標準液: 標準試薬をアセトンで溶解または希釈し、各標準物質が 5,000ng/ml の濃度となるように調製し、使用時にさらに希釈した。

内部標準液: Fluoranthene d_{10} をアセトンで希釈して 2,000ng/ml とし、検量線用の標準液及び GC/MS 測定時の試料液には、それぞれ 200ng/ml となるように添加した。

溶媒: アセトン、ヘキサンは関東化学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 1000 を用いた。

捕集ろ紙: 石英繊維ろ紙(QF)は Whatman 社製 QM-A 47mm を、炭素繊維ろ紙(CF)は東洋紡製 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、アセトンで 24 時間洗浄した後、80℃ で乾燥し、ガラス製デシケーター内に保管した。

(2)VOCs

標準ガス: Scott Specialty Gases 社製 VOC43 成分混合標準ガス(100ppb)を用いた。

ゼロガス: 大阪酸素工業製 99.99999% 窒素ガスを用いた。

内標準ガス: Aldrich 社製 Toluene d_8 を気化させて濃度が 1700ppt になるよう調製した。

B・4 装置及び器具

(1) プラスチック可塑剤

温度・湿度計: 佐藤計量器製作所製 SK-L200TH を用いた。

超音波洗浄装置: BRANSON 社製 5210 型を用いた。

遠心分離器: クボタ製 KC-70 型を用いた。

エバポレーター: Zymark 社製 Tarbo Bap LV を用いた。

GC/MS: Hewlett Packard 社製 HP-5890 、Automass150 を用いた。

ガラス器具: すべて使用前にアセトンで洗浄した。

(2)VOCs

濃縮装置: Entech 社製 7000 型を用いた。

GC/MS: Hewlett Packard 社製 HP-5890/5972 を用いた。

試料採取容器(キャニスター): Entech 社製 6l 容シリコカンキャニスターを用いた。

B・5 測定方法

(1) プラスチック可塑剤

測定方法は昨年度と同様であり、分析フローを図 1 に示した。まず、テフロン製のろ紙ホルダーに QF と CF を重ねて装着し、10l/min で室内の場合は 24 時間、自動車の場合は日中 6 時間空気を捕集した(図 2)。捕集ろ紙を鋏で約 2mm 幅に裁断し、10ml 容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ガス吹き付けにより溶媒を留去した後、アセトン 0.5ml または 1.0ml に転溶し、GC/MS 分析試料とした。

(2)VOCs

平成 9 年 2 月に環境庁が示した「有害大気汚染物質測定マニュアル」²⁾中の容器採取-GC/MS 法を用いた(図 3)。なお、空気の捕集は室内の場合 24 時間、自動車の場合車内温度が十分高くなる午後 2 時~3 時の間に瞬間的に行った。試料前処理条件は次の通りである。

Trap1: Glass Beas Trap -150 、Desorb 20

Trap2: Tenax Trap -10 、Desorb 180

Forcuser: Trap -160 、Desorb 100

B・6 GC/MS 分析条件

(1) プラスチック可塑剤

Column: HP-5、30m × 0.25mm i.d.、0.1µm film

Oven: 60 (3min) (20 /min) 200 (8

/min) 280 (15 /min) 300

hold(0.1min)

Inject: 2µl, split: 5:1, purge on time: 1.5min、280

Carrier: He、1.0ml/min

Interface Temp.: 210

Ion Source Temp.:230
Ionize Voltage:70eV
Ionize Mode:EI
(2)VOC
Column:HP-1、60m × 0.32mm i.d.、1.0 μ m
thickness
Oven: 40 (4min) (5 /min) 140 (15
/min) 240 hold(1min)
Column Pressure:15psi(0.3min)
(-11psi/min) 4psi
Carrier:He、1.0ml/min、splitless
Injection Temp.:220
Outlet Temp.:260
Mass Temp.:160
Ionize Voltage:70eV
Ionize Mode:EI

C. 研究結果と考察

C・1 プラスチック可塑剤濃度

C・1・1 室内濃度

環境庁が、内分泌かく乱作用を有する疑いがあるとしてリストアップした化学物質の中にはフタル酸エステル8物質(DEP、DnPP、DnBP、DnAP、DnHP、BBP、DcHP、DEHP)及びアジピン酸エステル1物質(DEHA)が含まれている¹⁾。また、平成9年2月の大気汚染防止法一部改正の際に環境庁が示したHAPsの中にフタル酸エステル4物質(DMP、DEP、DnBP、DEHP)が含まれている。今回、これらの物質にDnOPを加えた11物質について実態調査を行った。

対象住宅はI~Nの6戸で、いずれも様式は戸建、構造は木造であり、築後経過年数はモデル住宅として2年以上経過したIを除いて6ヶ月未満であり、居住についてはLのみが既住居であった。

室内からは図4に示したようにDMP、DEP、DnPP、DnBP、DEHP及びDEHAの6物質が検出され、中でもDnBPはすべての住宅で厚生省の室内濃度指針値(220 μg/m³)³⁾を越えていた。また、屋外との比較ではそれぞれの中央値を図5に

示したが、いずれも屋外に比べて高い値であり、特にDnBPでは屋外の約30倍の濃度が検出された。Iはモデル住宅として竣工後2年以上経過しているにも関わらず、各物質とも高濃度であった。このように、室内と屋外との比較から、各物質の室内での高値は住宅自体に要因があると考えられた。

C・1・2 自動車内濃度

図6に自動車内の可塑剤濃度を示したが、DMP、DEP、DnPP、DnBP、BBP、DEHP及びDEHAの7物質が検出され、その濃度は一部を除いて屋外を大きく上回る結果であったことから、自動車内の高値は自動車自体に要因があると考えられた。次に室内との比較では、室内で検出されないか或いは低値であったBBPとDEHAが自動車内から検出され、それ以外の可塑剤もほとんど自動車内の方が高い値であった。また、自動車間の比較では、製造から6年3ヶ月経過したCcが、検出したすべての物質でBcを上回り、DMP、DEP、DnPP及びDEHAでは3車の中で最も高濃度であった。

C・2 VOCs 濃度

C・2・1 室内濃度

近年、化学物質によるシックハウス症候群や化学物質過敏症など健康に関する問題が指摘されるようになり、厚生省⁴⁾では地方衛生研究所の協力のもと平成9年、10年に全国の一般家屋における実態調査を実施するなど、多くの調査結果が報告されている^{5)~13)}。これらの結果に基づき、厚生省では平成12年6月にトルエン、キシレン及びp-ジクロロベンゼン等について、また同年9月にはエチルベンゼン、スチレン、DnBP等について室内濃度指針値を策定した^{3,14)}。

今回測定した住宅14戸、延べ20件の結果を表4に、奈良盆地北東部にある当研究所(商業地域)で測定した屋外の結果を表5に、また室内、屋外それぞれの比較を表6に示した。室内と屋外の中央値を比較したI/O値では、ベンゼンを除く芳香族炭化水素、アクリロニトリル、

1,3-ブタジエン、塩化エチル及び塩化ビニルモノマーが高い値を示し、発生源が住宅にある可能性が示唆された。中でも芳香族炭化水素の m,p-キシレン、o-キシレン及びスチレンでは 1/0 値が 9 を越え、発生源が住宅にあることが明らかであった。

1/0 値が高く発生源が住宅にあることが示唆された物質の中で、室内の最大値が平均値の 10 倍を越えた物質はトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、4-エチルトルエン、p-ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン及びフロン 11 の 7 物質であった。この中で p-ジクロロベンゼンを除く 6 物質について最高濃度を検出した住宅は、いずれも竣工後測定まで 1 ヶ月前後の新築で B が鉄筋造の集合、K、M は木造の戸建であった。一方、p-ジクロロベンゼンが $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を示した C、D、F はいずれも中古住宅であり、特に C 及び F では厚生省が示した室内濃度指針値 ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を越えていた。p-ジクロロベンゼンは多くの報告^{4) - 12)}でみられるように、家庭で使用する防虫剤や消臭剤が原因と考えられる。また、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びスチレンについて厚生省が示した室内濃度指針値と比較したとき、トルエンでは A、E、K、M のいずれも築 6 ヶ月以内の新築住宅で指針値 ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を越える値が検出され、同じくスチレンでも新築住宅 2 戸 (A、E) で指針値 ($225 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を越える値が検出された。これに対し、キシレン及びエチルベンゼンではいずれも指針値 ($870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3,800 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を下回っていた。

次に、ベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの室内濃度を環境基本法で設定された環境基準値と比較すると、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはいずれも基準値を下回ったが、ベンゼンでは E、F、I-3、J-3 及び M が基準値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を越えていた。ベンゼンについては 1/0 値も 1.7 と 1 を越え、発生源が室内に存在する可能性もあるが、

他の芳香族炭化水素の 1/0 値に比べてはるかに小さい値であり、外気からの寄与も大きいと考えられる。

全国調査⁴⁾との比較では、トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン、o-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼンの平均値が全国調査を上回った。これらの物質は住宅建設の際、塗装工事、内装工事、断熱・防露・防音工事等ほとんどの工程で使用されており⁶⁾、しかも今回これらの物質が高濃度であった住宅はいずれも築 1 ヶ月前後で、全国調査に比べて築後年数の短い住宅が多かったために、全国平均を上回ったと考えられる。なお、ベンゼンは全国平均 ($7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を下回った。また、WHO において空気質ガイドライン値が示されているトルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及びテトラクロロエチレンと比較すると、平均値ではトルエンだけがガイドライン値 ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を上回っていた。また、スチレン及びクロロホルムでガイドライン値を越える事例がみられた。

室内における平均濃度の大きかった上位 10 物質について、築後 6 ヶ月未満の新築住宅とそれ以上の中古住宅を比較した (図 7)。その結果 p-ジクロロベンゼンを除くすべての物質で新築住宅の方が明らかに高濃度であった。その他、様式 (集合、戸建)、構造 (鉄骨・鉄筋、木造)、部屋の用途等での比較は例数が少なく困難であった。

塗装工程で使用するキシレン溶剤やガソリン燃料車排ガス中には、エチルベンゼン、o,m,p-キシレンの C8 芳香族が含まれており、これら化合物が環境でも同様の挙動を示すことが知られている¹⁵⁾。そこで今回、これら C8 芳香族に同じ炭素数のスチレンと、溶剤としてよく使用されるトルエンを加えた 5 物質について、室内及び屋外での物質間の相関を調べた。結果を表 7 に示したが、相関係数 0.6 以上の高い相関を示したのは、室内ではエチルベンゼン

と m,p-キシレン、m,p-キシレンとスチレン、m,p-キシレンと o-キシレン、屋外ではエチルベンゼンと m,p-キシレン、エチルベンゼンと o-キシレン、m,p-キシレンとスチレン、m,p-キシレンと o-キシレン、スチレンと o-キシレンであった。内山ら⁵⁾は、エチルベンゼンとキシレンについては高い相関があるが、スチレンでは相関性はないと報告している。今回、室内でスチレンがキシレンと高い相関を示した原因としては、キシレン系の溶剤と同時にスチレンが溶剤等として使用され、しかもスチレンが高濃度検出された住宅はいずれも築後 1 ヶ月前後であることから、使用された溶剤等が充分揮散しない時点で測定したことが考えられる。

今回、3 戸の住宅(F、I、J)について経日変化を調べたが、夏季に測定した 2 回目の値が 11 月に測定した 3 回目の値より低い物質も多く、時間とともに減衰していくなどの傾向はみられなかった。

C・2・2 自動車内濃度

車内濃度及び屋外との比(1/0 値)を表 8 に示した。1/0 値が 1 より大きければ車内に発生源のある可能性が考えられるが、中でも 1/0 値が 10 を越えたものはエチルベンゼン、m,p-キシレン、o-キシレン、スチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、4-エチルトルエン、p-ジクロロベンゼン、アクリロニトリル及び 1,2-ジクロロエタンの 10 物質であり、Ac ではこれら 10 物質すべてが 1/0 値 10 以上であった。これに対し Bc では 1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン及び 1,2-ジクロロエタンの 3 物質が、Cc ではアクリロニトリル及び 1,2-ジクロロエタンの 2 物質がそれぞれ 1/0 値が 10 を越えていた。特に Ac で検出されたアクリロニトリルは、室内で検出された最高値のさらに約 9 倍の濃度であった。

今回の測定結果を、吉田らがワンボックス型車を用いて測定した納車翌日の結果¹⁶⁾と比べ

たとき、Ac では製造から 1 年近く経過しているにも関わらず、p-ジクロロベンゼン及び 1,2-ジクロロエタンが高濃度で検出された。

自動車間の比較では、プラスチック可塑剤と異なり、ほとんどの物質の濃度が Ac、Bc、Cc の順に低下し、製造年月の順と一致した。

D. 結論

今回、住宅及び自動車内空気中のプラスチック可塑剤及び VOCs 濃度を測定し、屋外の一般環境大気中濃度と比較した。その結果、プラスチック可塑剤では室内から DMP、DEP、DnPP、DnBP、DEHP 及び DEHA が検出され、中でも DMP、DnBP、DEHP が屋外に比べて高い濃度で検出された。車では DMP、DEP、DnPP、DnBP、BBP、DEHP 及び DEHA がいずれかの車から検出され、室内との比較ではほとんど自動車内の方が高濃度であった。

次に、VOCs では室内からベンゼンを除く芳香族炭化水素、p-ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン及びフロン 11 が高濃度で検出され、中でもスチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、4-エチルベンゼンでは 1/0 値が 100 を越えた。厚生省が示した室内濃度指針値と比較したとき、キシレン及びエチルベンゼンではいずれの住宅も指針値を下回っていたが、トルエンでは 4 戸の新築住宅が、スチレンでは同じく 2 戸の新築住宅が、p-ジクロロベンゼンでは 2 戸の中古住宅が指針値を越えていた。また、環境基本法で設定された環境基準値と比較したとき、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンはいずれも下回っていたが、ベンゼンでは 5 戸が基準値を越えていた。この原因として 1/0 値(1.7)だけからみれば、室内に発生源が存在することも考えられるが、中古住宅からも検出されており、外気からの寄与が大きいと考えられる。今回は特に竣工直後の新築住宅を中心に、建材や施工材に使用された VOCs が充分揮散しない状態を知ることを目的の一つとし

て測定したため、多くの VOCs が高濃度で検出された。

一方、車内からはエチルベンゼンなど 10 物質が、I/O 値 10 以上の高濃度で検出され、特に、製造後 1 年近く経過した国産高級乗用車 Ac から多くの物質が高い濃度で検出された。

E. 参考文献

- 1) 環境庁：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について(1998)
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 9 年 2 月)
- 3) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室：室内空気汚染に係るガイドライン案について(2000.9.25)
- 4) 安藤正典：平成 9、10 年度暴露評価研究揮発性有機化合物の全国実態調査報告 (1999)
- 5) 内山茂久ら：千葉市環境保健研究所年報、5、89～96 (1998)
- 6) 内山茂久ら：千葉市環境保健研究所年報、5、97～103 (1998)
- 7) 八木正博ら：尼崎市立衛生研究所報、25、29～46 (1998)
- 8) 斉藤育江ら：東京都立衛生研究所年報、49、225～231 (1998)
- 9) 斉藤育江ら：東京都立衛生研究所年報、50、235～239 (1999)
- 10) 鈴木行夫：神戸市環境保健研究所報、28、47～55 (2000)
- 11) 寺倉宏美ら：滋賀県衛生環境センター所報、35、61～63 (2000)
- 12) 青柳由美子ら：新潟県保健環境科学研究所年報、15、119～125 (2000)
- 13) 近藤文雄ら：愛知県衛生研究所報、50、7～12 (2000)
- 14) 厚生省生活衛生局長：生衛発第 1093 号、平成 12 年 6 月 30 日
- 15) 田中敏之：資源と環境、5(1)、27～35 (1996)
- 16) 吉田利明ら：平成 12 年度室内環境学会総会講演集、3(2)、52～55 (2000)