

# 環境大気中フタル酸エステルのガス状及び粒子状濃度について

山口県環境保健研究センター

梅本 雅之・藤本 貴行\*・弘中 博史\*\*

杉山 邦義・竹林 健二

## Determination of Gaseous and Particulate Phthalates in Ambient Air

Masayuki UMEMOTO, Takayuki FUJIMOTO, Hiroshi HIRONAKA

Kuniyoshi SUGIYAMA, Kenji TAKEBAYASHI

*Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health*

### はじめに

Colbornらの著書『Our Stolen Future』(邦題:奪われし未来)により一躍クローズアップされた環境ホルモン問題について、近年大きな関心が寄せられている。

内分泌攪乱作用があると考えられている化学物質のうち、フタル酸エステル及びアジピン酸エステルはプラスチック可塑剤として大量に生産、使用されており、大気、水質、底質、魚類、雨水など環境中からの検出例が報告されている<sup>1)</sup>。

しかしながら、プラスチック可塑剤がどのような過程を経て大気中へ移行するのか、またどのような機構で土壤に沈着したり水質に取り込まれるのかといった、大気中の挙動についてはほとんど不明である。

そこで、プラスチック可塑剤の大気中での挙動を解明する端緒として、フタル酸エステルを粒子状とガス状に分けてサンプリングすることを試みた。

### 方 法

#### 1 調査対象物質

環境省の環境ホルモン戦略計画(SPEED'98)に疑わしい物質として掲載されている65種の化学物質のうち、プラスチック可塑剤9種全てを対象とした。

#### 2 調査地点及び調査期間

試料採取は、山口県環境保健研究センター大歳庁舎(山口市)の3階ベランダ(地上高9.0m)で行った。

1999年9月6日(月)~10日(金)にかけて計4検体を採取した。

#### 3 採取方法及び分析方法

大気環境中のフタル酸エステル等の採取方法につい

ては、小塚ら<sup>2,3)</sup>が石英繊維製ろ紙と活性炭繊維製ろ紙を組み合わせた方法を開発しており、これに従った。

図1に示すように、粒子状物質として存在するものを前段の石英繊維製ろ紙(ADVANTEC QR-100)で捕集し、ガス状物質として存在するものは後段の活性炭繊維製ろ紙(東洋紡績 KFペーパーP-175A)により吸着捕集する。

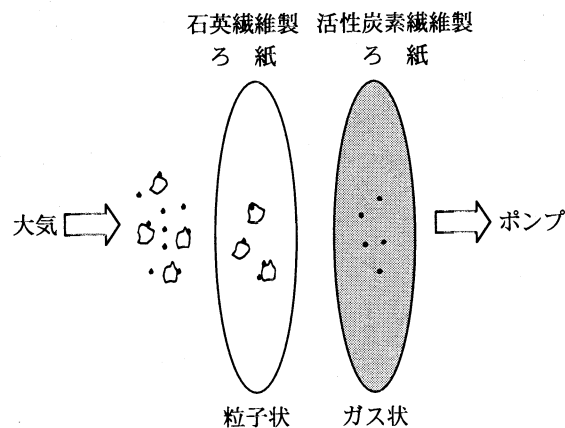


図1 フタル酸エステルの採取方法

テフロン製ホルダーに2枚のろ紙を装着し、吸引速度15L/minで約24時間吸引し、約21m<sup>3</sup>の大気試料を採取した。

各々のろ紙について、別個に30%トルエン含有アセトン10mLで10分間超音波抽出し、遠心分離(3000rpm, 10min)により粒子成分を沈降させた後、上澄液5mLを分取してN<sub>2</sub>吹付けにより10倍濃縮し、GC/MS(SIM)分析に供した。GC/MSの分析条件を表1に示す。

\*山口県健康福祉部業務課: 山口市滝町1-1

\*\*岩国健康福祉センター: 岩国市三笠町1-1-1

表1 GC/MSの分析条件

GC/MS	HP 6890 / JEOL MS -- 700D		
カラム	SPB -- 1 30m×0.32mm 膜厚0.25 μm		
カラム温度	60℃ (1min) → 20℃/min → 200℃ → 10℃/min → 300℃		
注入口温度	250℃		
インターフェース温度	250℃		
イオン源温度	200℃		
イオン化電圧	70V		
イオン化電流	300 μA		
	物質名	定量	確認
	フタル酸ジエチル	149	177
	フタル酸ジ--n--プロピル	149	209
	フタル酸ジ--n--ブチル	149	223
	フタル酸ジ--n--ペンチル	149	237
モニターイオン	フタル酸n--ブチルベンジル	149	206
	フタル酸ジ--n--ヘキシル	149	251
	アジピン酸ジ--2--エチルヘキシル	129	279
	フタル酸ジシクロヘキシル	149	249
	フタル酸ジ--2--エチルヘキシル	149	259
	フルオランテン d <sub>10</sub> (内部標準)	212	--

## 結果と考察

測定結果を表2に、試料採取時の気象状況を表3に示した。

表2 環境大気中におけるフタル酸エステル及びアジピン酸エステルの測定結果

(単位: ng/m<sup>3</sup>; 20℃, 1気圧換算)

化合物名 (分子量, 沸点)	状態	試料採取日				平均値	定量 下限値
		'99. 9. 6 ~ 9. 7	'99. 9. 7 ~ 9. 8	'99. 9. 8 ~ 9. 9	'99. 9. 9 ~ 9.10		
フタル酸ジエチル (222. 24, 296 -- 298℃)	粒子状	7.2	1.8	2.0	1.8	3.2	1.7
	ガス状	22	21	19	29	23	1.7
フタル酸ジ--n--プロピル (250. 29, 304 -- 305℃)	粒子状	ND	ND	ND	ND	ND	1.3
	ガス状	ND	ND	ND	ND	ND	1.3
フタル酸ジ--n--ブチル (278. 34, 340℃)	粒子状	290	240	260	230	260	3.3
	ガス状	55	24	3.6	44	32	3.3
フタル酸ジ--n--ペンチル (306. 40, 324℃)	粒子状	ND	ND	ND	ND	ND	1.8
	ガス状	ND	ND	ND	ND	ND	1.8
フタル酸n--ブチルベンジル (312. 37, 370℃)	粒子状	ND	ND	ND	ND	ND	1.7
	ガス状	ND	ND	ND	ND	ND	1.7
フタル酸ジ--n--ヘキシル (334. 45, 350℃)	粒子状	ND	ND	ND	ND	ND	2.3
	ガス状	ND	ND	ND	ND	ND	2.3
アジピン酸ジ--2--エチルヘキシル (370. 57, 208 -- 335℃)	粒子状	ND	ND	ND	ND	ND	1.9
	ガス状	ND	ND	ND	ND	ND	1.9
フタル酸ジシクロヘキシル (330. 42, 融点61℃)	粒子状	ND	ND	ND	ND	ND	2.7
	ガス状	ND	ND	ND	ND	ND	2.7
フタル酸ジ--2--エチルヘキシル (390. 56, 290 -- 390℃)	粒子状	28	44	31	20	31	1.8
	ガス状	ND	2.1	ND	7.6	2.9	1.8

表3 試料採取時の気象

採取日	天候	平均気温 (最高, 最低) ℃	主風向	平均風速 (最大, 最小) m/s
'99. 9. 6~ 9. 7	雨~曇	26.1 (28.7, 24.8)	N, SW	1.0 (2.2, 0.1)
'99. 9. 7~ 9. 8	曇~晴	26.5 (30.4, 23.2)	S	1.2 (3.9, 0.2)
'99. 9. 8~ 9. 9	晴	26.1 (32.6, 21.2)	SW, NW	1.2 (3.3, 0.1)
'99. 9. 9~ 9.10	晴~曇	26.0 (32.0, 22.4)	SW, NW	1.0 (2.8, 0.2)

対象とした9種の可塑剤のうち、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの3物質のみが検出され、4日間の平均濃度はそれぞれ26ng/m<sup>3</sup>、290ng/m<sup>3</sup>、34ng/m<sup>3</sup>であった。

この結果を1998年度に環境庁が実施した環境ホルモン緊急全国一斉調査の結果と比較すると、フタル酸ジエチル及びフタル酸ジ-n-ブチルが、それぞれ全国での検出範囲がND~18ng/m<sup>3</sup>及びND~160ng/m<sup>3</sup>であったのに対して今回のデータの平均値はこれより高い値を示した。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、全国における検出範囲内(ND~360ng/m<sup>3</sup>)であった。

連続4日間の測定期間中、平均気温はほとんど変わらなかった。また、主風向や平均風速もほとんど変化がなかった。天候は、雨、曇り、晴れと変化した。検出された3物質の濃度に大きな変化は認められなかった。

今回検出された3種類のフタル酸エステルは、非常に広範囲に使用されている<sup>4)</sup>。フタル酸ジエチルは、酢酸セルロース、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、ポリスチレン樹脂といった、塩化ビニル以外の可塑剤として用いられているほか、香料の保香剤としても使用されている。フタル酸ジ-n-ブチルは、塩化ビニル等のプラスチック可塑剤として大量に使用されているほか、ラッカー、接着剤、レザー、印刷インキ、安全ガラス、セロハン、染料、殺虫剤の製造、織物用潤滑剤等、さまざまな用途に用いられている。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、フタル酸ジ-n-ブチルと同様、塩化ビニル樹脂用可塑剤として大量に用いられており、製品の軟質塩化ビニルは、シート、レザー、電線被覆材、農業用塩化ビニルフィルム等に用いられている。

1998年における国内生産量は、フタル酸ジエチル約700トン、フタル酸ジ-n-ブチル11,516トン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル約26万トンである<sup>5)</sup>。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの生産量が圧倒的に多く、フタル酸ジ-n-ブチルがこれに次いでいるが、今回得られた大気中濃度の測定結果では逆にフタル酸ジ-n-ブチルの濃度が最も高く、生産量と大気中濃度の関係は特に認められなかった。

次に、検出された3物質について、それぞれガス状と粒子状の濃度を積み上げ棒グラフに表し、図2に示した。

フタル酸ジエチルでは、ガス状が全濃度の75~94%とほとんどを占めており、粒子状がわずかであった。これに対してフタル酸ジ-n-ブチルでは粒子状が全濃度の84~99%、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルでは

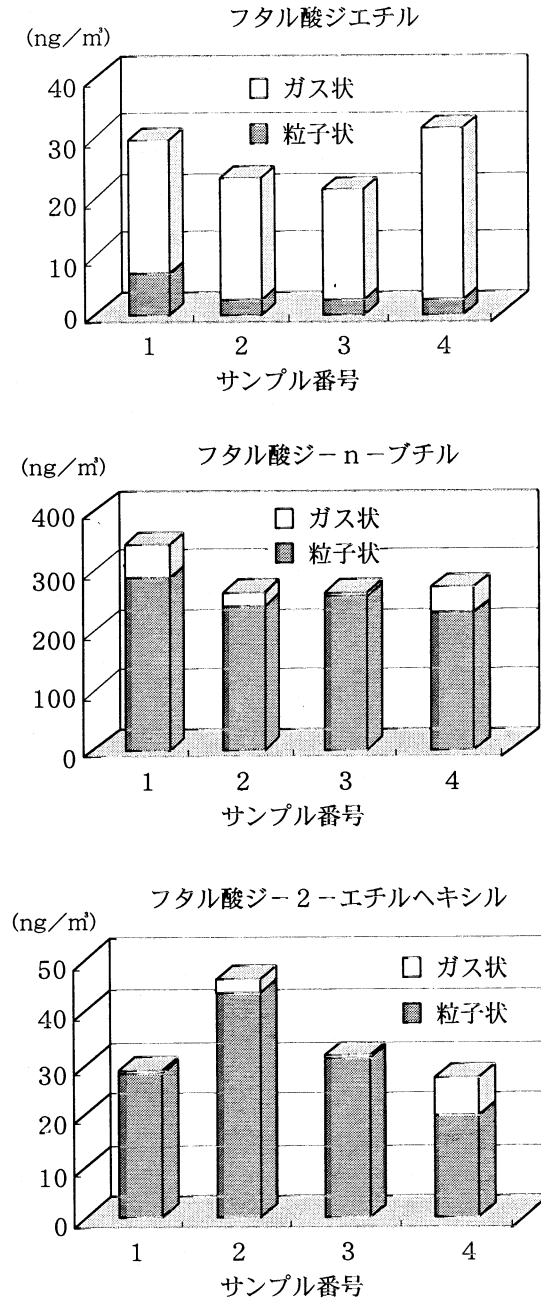


図2 フタル酸エステルのガス状/粒子状濃度

粒子状が全濃度の72~97%と、全く逆の様相を示した。

大気中のダイオキシン類における蒸気/粒子分配においてよく知られているように、塩素数が少ないダイオキシン類はその蒸気圧が高く、蒸気相への分配が大きくなり、塩素数が多くなるにしたがって蒸気圧は低くなるため、逆に粒子相の占める割合が多くなる。

今回の結果も同様に、分子量が小さく揮発性が比較的高いフタル酸ジエチルではガス状の占める割合が高くなり、フタル酸ジ-n-ブチルやフタル酸ジ-2-エチルヘキシルのように分子量が大きく揮発性の低い物質では粒子状の占める割合が多くなるため、このよう

な差が生じたものと考えられた。

また、ダイオキシン類の蒸気/粒子分配では、気温と連動して、気温が高くなるにつれてガス状の割合が増加することが知られている<sup>6)</sup>。フタル酸エステルについても同様な挙動を示すことが予想されるが、今回のデータは比較的気温の高い時期に限定されているうえに、山口市での観測データもこれまで皆無のため、現在のところ比較検討が不可能である。したがって、今後は季節的な変動についても解析を進めていきたい。

一方、環境大気中でのプラスチック可塑剤対策を講じるうえで発生源データは不可欠であるものの、どのようなメカニズムで大気中へ排出されているのか現在のところほとんど分かっていない。発生源としては、プラスチック製造工程での揮散、身の回りのプラスチック製品からの揮散、廃棄物処理場等での機械的破碎による飛散などが想定される。一般住宅の室内における実測調査<sup>7)</sup>ではフタル酸ジエチルで最高470ng/m<sup>3</sup>、フタル酸ジ-n-ブチルで最高4000ng/m<sup>3</sup>、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルで最高1400ng/m<sup>3</sup>と、今回のデータの10倍以上の値も観測されており、これが大気環境へ影響していることも考えられる。種々の発生源の環境への寄与を算定するためには、今後の調査で地域特性を把握するとともに、発生源データについても蓄積していく必要がある。

## まとめ

環境ホルモン作用があると疑われている環境大気中のフタル酸エステル及びアジピン酸エステルを、山口市で測定した結果、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチ

ル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの3物質が検出された。これら3物質の連続4日間の平均濃度はそれぞれ26ng/m<sup>3</sup>、290ng/m<sup>3</sup>、34ng/m<sup>3</sup>であり、天候の変化にもかかわらず、日間変動は小さかった。

2段階紙法を用い、ガス状及び粒子状に分別して測定し、その比率を求めた結果、フタル酸ジエチルではガス状の割合が高かったのに比べ、フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルでは粒子状の割合が高く、物質によってガス状/粒子状比率の違いがみられた。このことは、物質によって大気中における挙動が異なることを示唆している。

本調査は、環境保健研究センター1999年度調査研究事業として実施した。

## 文 献

- 1) 門上希和夫：外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書，78～99 (1997)
- 2) 小塚義昭，鈴木 茂：川崎市公害研究所年報，23，10～15 (1997)
- 3) 小塚義昭，鈴木 茂：川崎市公害研究所年報，22，19～22 (1996)
- 4) 村田徳治：資源環境対策，34(1)，103～109 (1998)
- 5) 愛媛県立衛生環境研究所：環境に影響を与える化学物質情報 No. 14，(2000)
- 6) 吉岡秀俊，佐々木裕子：第41回大気環境学会年会講演要旨集，309 (2000)
- 7) 田中美恵，皆川直人，安藤正典：第41回大気環境学会年会講演要旨集，538 (2000)