

図2 血液バッグから溶出した3種類の化合物のマススペクトル
 およびそれらの同定結果

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

歯科用ポリカーボネート中の BPA の分析

主任研究者： 中澤 裕之
星薬科大学

研究協力者： 本郷 敏雄
東京医科歯科大学

研究要旨

エストロゲン作用を示すとされるビスフェノール A (BPA)を原材料としたポリカーボネート(PC)は生活環境の中で幅広く用いられている。歯科領域においては、テンポラリークラウン、レジン歯、矯正用ブラケット、義歯床などに用いられている。よってこれら歯科材料から BPA が溶出してくることにより、生体に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、BPA の簡便な測定方法として、高速液体クロマトグラフ法(HPLC)にフェノール性水酸基を特異的に検出する電気化学検出器(ECD)を用いた基本的検討を行った。そしてこの分析法を用いて、PC 中に残留している BPA と人工唾液中に溶出する BPA の定量を行った。歯科材料中には残留 BPA が数 $\mu\text{g/g}$ ～数 100 $\mu\text{g/g}$ 確認され、材料からの溶出において多いものでは数 $\mu\text{g/g}$ 単位であった。そして、浸漬することにより PC 中に残留している BPA の増加が確認された。

A. 研究目的

ポリカーボネート(PC)はビスフェノール A(BPA) とジフェニルカーボネート又は塩化カルボニルとの縮合ポリマーである。透明で耐熱性、耐衝撃性に優れており、色素などを加えることにより、歯と類似色調が得られ、またフィラーを加えることにより PC の強化を得られることから、歯科領域では矯正用ブラケット、テンポラリークラウン、レジン歯、義歯床などに用いられてい

る。そして、原材料である BPA は、フェノール基を 2 個有する化合物で、PC の他、Bis-GMA などの原料物質であり、酸化防止剤、安定剤としても使用されている。日本では食品衛生法において食品容器中に残留する BPA 量の残留基準値が設定されているが、歯科材料に対しての基準値は設定されていない。よって歯科材料に対しての評価はなされておらず、歯科材料からの溶出による摂取および人体への影響が危惧さ

れており、歯科材料中の BPA の存在量およびその溶出挙動を解析する必要がある。

BPA の分析例として、ペーパークロマトグラフ法²⁾、ガスクロマトグラフ法^{3,4)}、液体クロマトグラフ法^{5,6)}等が報告されている。しかしこれらの方法は検出限界が高いか、誘導体を用いる必要がある。よって本研究では特異性が高く、高感度の分析が期待される電気化学検出器(ECD)を用いた高速液体クロマトグラフ(HPLC)法を構築した。そして PC 製歯科材料について材質中に残留する BPA 量と人工唾液に浸漬することによる BPA 溶出量の検討を行った。

B. 研究方法

1) 材料及び試薬

PC 製ブラケット 2 種 (クリアブラケット、プラスチックブラケット)、テンポラリークラウン 5 種 (JM-ポリクラウン、ピドクラウン、イオン印、マクロロン、GC-クラウン S)、レジン歯 1 種 (ニューポリカ) は臨床で用いられている市販品を購入した。試薬には残留農薬試験用以上の製品を用いた。BPA 標準品をメタノールに溶解し、1000ppm 濃度の標準原液とした。これを水で希釈し、各種濃度の標準液を調製した。そしてこれを基に絶対検量線法により定量した。

2) HPLC 条件

高速液体クロマトグラフには EPA-310P(ポンプ EP-300、カラムオープン

ATC-300、デガッサー DG-300、電気化学検出器 ECD-300、データプロセッサー EPC-300、データ処理装置 PowerChrom v2.1 EPC-300 以上 Eicom 社製)を用いた。分析カラムには CA-5ODS(内径 2.1mm、長さ 150mm、粒径 5 μ m)、フレイカラムには PREPAKSET(内径 2.1mm、長さ 5mm、粒径 5 μ m いずれも Eicom 社製)を用いた。移動相として 40mM リン酸塩緩衝液(pH6.0) - アセトニトリル(6:4)を用い、流速は 0.23mL/min とした。カラム温度は 30 $^{\circ}$ C とした。作用電極の印加電圧を +800mV に設定し、注入量は 20 μ L とした。本システムを用いることにより BPA の保持時間は 7.6 分となった。またベースラインが安定しており夾雑ピークも見られないことから検出限界は 0.05ppb(1pg)、定量限界は 0.1ppb(2pg)であった。0.1 から 50ppb において相関係数 $r = 0.999$ であった(Fig.1)。

3) 材質試験

材質試験は食品衛生試験法¹⁾に準じたが、歯科材料が少量であるため歯科材料の重量に対しての試薬量として使用した。適量のジクロロメタンに溶解させ、スターラーで攪拌しながらアセトンをゆっくり滴下し、高分子化合物を析出させた。3000rpm で 10 分間遠心分離後、上清液を約 2mL まで減圧濃縮(40 $^{\circ}$ C 以下)した。アセトニトリル 8mL を用いてメスフラスコを洗い込み、精製水で 20mL とした。そして適量をメンブランフィルターでろ過後、HPLC/ECD で測定し

た。

4) 溶出試験

材料を人工唾液中に浸漬させ、37°Cの恒温槽で遮光下静置した。溶出液量は材料の重さを考慮して行った。そして所定の時期に人工唾液を採取して BPA 量を定量した。人工唾液の組成は Arvidson らの組成⁷⁾を改良して用いた。組成は次のとおりである。17.5mM 塩化カリウム、2.5mM リン酸 2 水素カリウム、2.4mM リン酸 1 水素ナトリウム、10mM 塩化ナトリウム、0.15mM 塩化マグネシウム、0.5mM 塩化カルシウム、1.5mM 炭酸 1 水素ナトリウム。

C. 研究結果

歯科材料中の残留 BPA 量及び人工唾液への BPA 溶出

材質試験から各々の歯科材料中に BPA が残留しており、溶出試験から人工唾液中へ BPA が溶出することが確認された。またクロマトグラムから t-ブチルフェノール (t-BuP) とと思われるピークが確認された (Fig.2)。

テンポラリークラウン 5 種及びレジン歯の材質中に残留していた BPA 量は 6.4~274.8 µg/g であった。人工唾液浸漬後 6 週間後の材料中の残留 BPA 量は 31.6~285.4 µg/g であり、37°Cで6週間放置した材料中の残留 BPA 量は 31.6~269.4 µg/g であった (Fig.3)。しかし、BPA ピーク付近に夾雑ピークが検出される試料もあり、今後

このような試料に対する分離条件の検討が必要である。溶出試験で1週間に溶出した量は 6.8~129.1ng/g であった。また浸漬 6 週間における人工唾液中への BPA 累積溶出量は 27.5~529.4ng/g であった (Fig.4)。

PC 製ブラケット 2 種の材質中に残留していた BPA 量は各々 38.0 µg/g と 11.0 µg/g であった。ブラケットについては他の歯科材料と異なり臨床使用期間が長いことから人工唾液中への浸漬期間を 12 週間とした。浸漬 12 週間後の材料における残留量は各々 91.4 µg/g と 58.2 µg/g であり、37°Cで 12 週間放置した材質中の BPA 量は各々 45.6、10.2 µg/g であった。そして 1 週間における溶出量は各々 216.0ng/g、288.3ng/g であった。また 12 週間浸漬後の人工唾液中への BPA 累積溶出量は各々 1.3µg/g、11.6µg/g であった (Fig.5)。

D. 考察

人工唾液に浸漬することにより材質中の残留 BPA 量が増加していた。ポリカーボネートは原材料や保管状況により材料中の BPA 量に影響を示すことが知られている。結果から使用前の残留量と 37°Cで静置した残留量の数値にあまり差がなかった。よって人工唾液に浸漬したことによって歯科材料中で BPA 増加したことは人工唾液によるポリカーボネートの劣化が原因でないかと考えられる。ただし、レジン歯については人工唾液に浸漬後の残留 BPA 量に大きな変化は無かった。原因として、レジン歯の形状はテンポラリークラウンと類似し

ているが、テンポラリークラウンは内部が空洞であるのに対し、レジン歯は内部が充填されている。それにより人工唾液がレジン歯の深部にまで浸透することができず、表面のみの浸透だけであったためにポリカーボネートの劣化が抑えられたためだと考えられるが今後検討が必要である。また、材質中の残留量が多い材料からの溶出量の方が高い傾向が見られた。そして、歯科材料からの BPA の溶出量は浸漬期間が長くなるにつれて経過的に減少することが確認された。12 週間の BPA 総溶出量が多かったブラケット 11.6 $\mu\text{g/g}$ において検討した。12 個のブラケットを矯正用に装着したとしてブラケット重量は 216mg である。従って溶出量として 2.5 μg BPA となり、12 週間均等に溶出しているとすると 0.03 $\mu\text{g/day}$ となる。ブラケットを装着する子供の体重を 15kg とすると体重当りでは 2.0ng/kg/day となった。また血液量は約 1.2L であるので、血液量あたり 24.9pg/mL/day となった。vom Saal ら⁹⁾の報告による生体影響が現れた 2.4 $\mu\text{g/kg}$ 投与量と比べてとても少ない値であるため、現時点では溶出による影響はないと思われる。しかし、食器容器からの摂取も考えられ、今後の研究により唾液への溶出を検討する必要性がある。

E. 結論

HPLC/ECD を用いてポリカーボネート中に残留している BPA 量及び人工唾液へ溶出した BPA 量を測定した。人工唾液に浸漬

した材料中の BPA 量は増加していた。また人工唾液中に BPA が溶出していた。以上のことからポリカーボネート製歯科材料中に BPA が残留し、材料から BPA が溶出してくることが確認され、ヒト唾液中への溶出の可能性が示唆された。

F. 参考文献

- 1) 衛生試験法・注解 付追補, 日本薬学会編, 金原出版(株), p.1702 (1995)
- 2) N.H. Reinking, A.E. Barnabeo. *Anal Chem* 37:395-397 (1965)
- 3) H.H. Gill. *Anal Chem* 36:1201-1203 (1964)
- 4) L.E. Brydia. *Anal Chem* 40: 2212-2215 (1968)
- 5) M.L. Henriks-Eckerman, T. Laijoki. *Analyst* 113:239-242
- 6) M. Larroque, L. Vian, A. Blaise, S. Brun. *J.Chromatogr.* 445:107-117 (1988)
- 7) Arvidson K. Johansson E. *Scand.J.Dent.Res.*93:467-473(1985)
- 8) Kimmo P, Jari P. *J.Chromatogr.* 439:375-380 (1988)
- 9) Howdeshell K. Hotchkiss A. Thayer K. Vandenberg J. vom Saal F. *Nature* 401:763-764 (1999)

G. 研究業績

学会発表

矢島 功、清水美希、加藤嘉代子、中澤裕之、本郷敏雄、大槻昌幸、田上順次、西村

ているが、テンポラリークラウンは内部が空洞であるのに対し、レジン歯は内部が充填されている。それにより人工唾液がレジン歯の深部にまで浸透することができず、表面のみの浸透だけであったためにポリカーボネートの劣化が抑えられたためだと考えられるが今後検討が必要である。また、材質中の残留量が多い材料からの溶出量の方が多傾向が見られた。そして、歯科材料からの BPA の溶出量は浸漬期間が長くなるにつれて経過的に減少することが確認された。12 週間の BPA 総溶出量が多かったブラケット 11.6 $\mu\text{g/g}$ において検討した。12 個のブラケットを矯正用に装着したとしてブラケット重量は 216mg である。従って溶出量として 2.5 μgBPA となり、12 週間均等に溶出しているとする 0.03 $\mu\text{g/day}$ となる。ブラケットを装着する子供の体重を 15kg とすると体重当りでは 2.0ng/kg/day となった。また血液量は約 1.2L であるので、血液量あたり 24.9pg/mL/day となった。vom Saal⁹⁾の報告による生体影響が現れた 2.4 $\mu\text{g/kg}$ 投与量と比べてとても少ない値であるため、現時点では溶出による影響はないと思われる。しかし、食器容器からの摂取も考えられ、今後の研究により唾液への溶出を検討する必要性がある。

E. 結論

HPLC/ECD を用いてポリカーボネート中に残留している BPA 量及び人工唾液へ溶出した BPA 量を測定した。人工唾液に浸漬

した材料中の BPA 量は増加していた。また人工唾液中に BPA が溶出していた。以上のことからポリカーボネート製歯科材料中に BPA が残留し、材料から BPA が溶出していることが確認され、ヒト唾液中への溶出の可能性が示唆された。

F. 参考文献

- 1) 衛生試験法・注解 付追補, 日本薬学会編, 金原出版(株), p.1702 (1995)
- 2) N.H. Reinking, A.E. Barnabeo. Anal Chem 37:395-397 (1965)
- 3) H.H. Gill. Anal Chem 36:1201-1203 (1964)
- 4) L.E. Brydia. Anal Chem 40: 2212-2215 (1968)
- 5) M.L. Henriks-Eckerman, T. Laijoki. Analyst 113:239-242
- 6) M. Larroque, L. Vian, A. Blaise, S. Brun. J.Chromatogr. 445:107-117 (1988)
- 7) Arvidson K. Johansson E. Scand.J.Dent.Res.93:467-473(1985)
- 8) Kimmo P, Jari P. J.Chromatogr. 439:375-380 (1988)
- 9) Howdeshell K. Hotchkiss A. Thayer K. Vandenberg J. vom Saal F. Nature 401:763-764 (1999)

G. 研究業績

学会発表

矢島 功、清水美希、加藤嘉代子、中澤裕之、本郷敏雄、大槻昌幸、田上順次、西村

文夫, 佐藤温重、日本内分泌攪乱化学物質
学会第2回研究発表会、p.27、1999

矢島 功、清水美希、加藤嘉代子、中澤裕
之、本郷敏雄、堀江正一、松村英生、日本
薬学会第120年会、要旨集4 p.175、2000

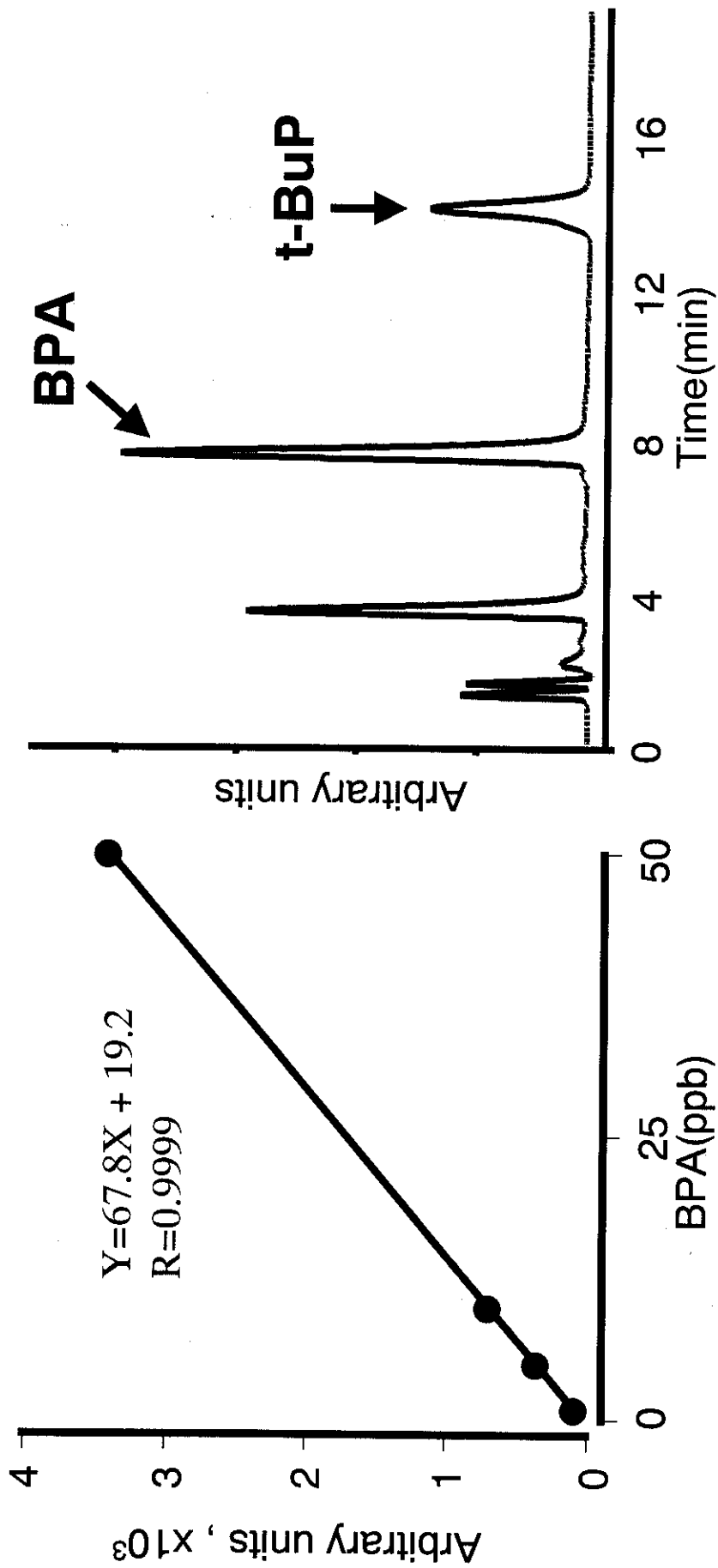


Fig.1 Calibration curve of Bisphenol A (0.1 to 50 ppb)

Fig.2 Chromatogram of residual substances from dental polycarbonate

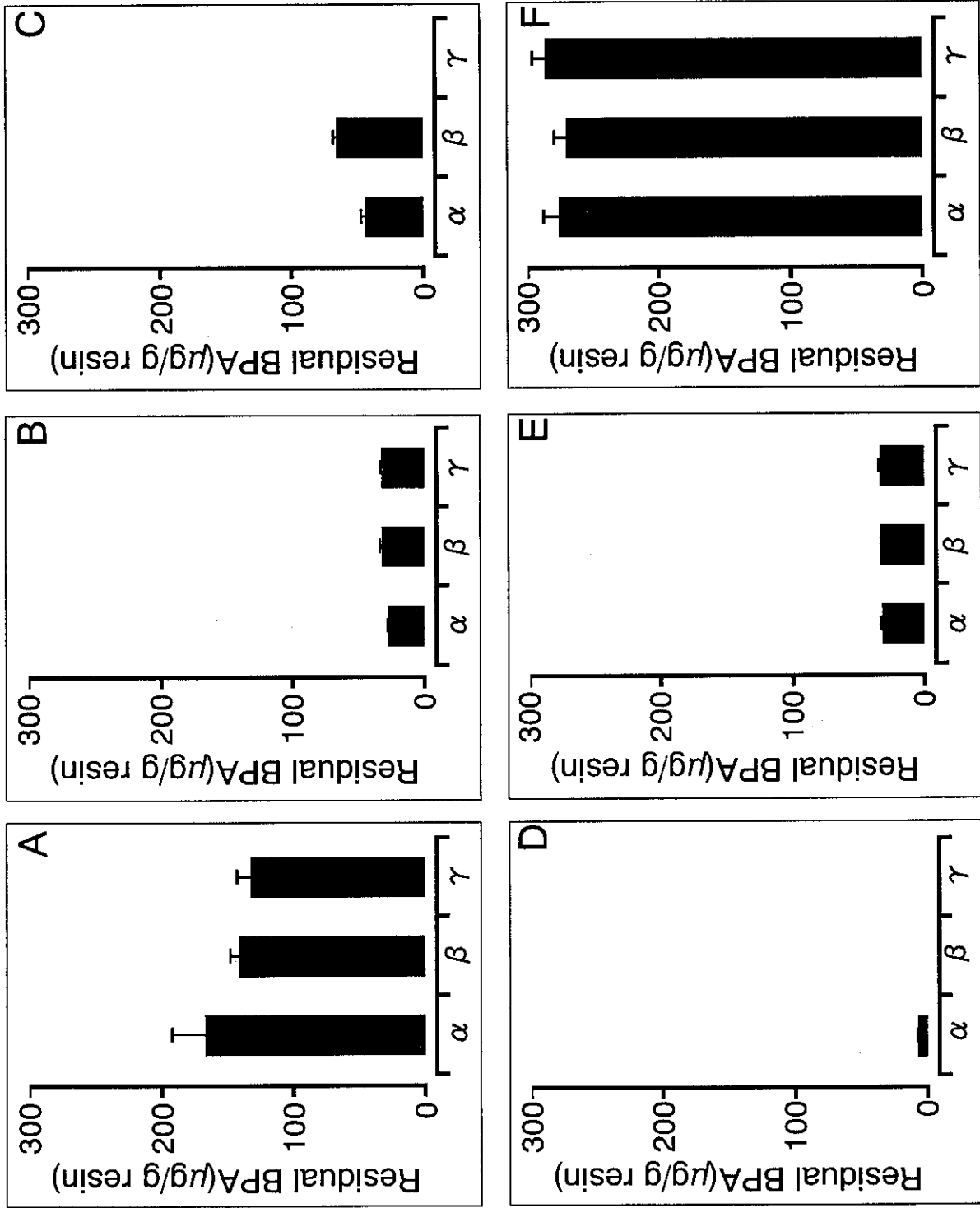


Fig.3 Levels of residual BPA in teeth resin(A) and temporary crown(B-F) under various conditions. Polycarbonates were left to stand for 6wks at RT(α) and at 37°C(β) and in artificial saliva for 6 wks at 37 °C(γ).

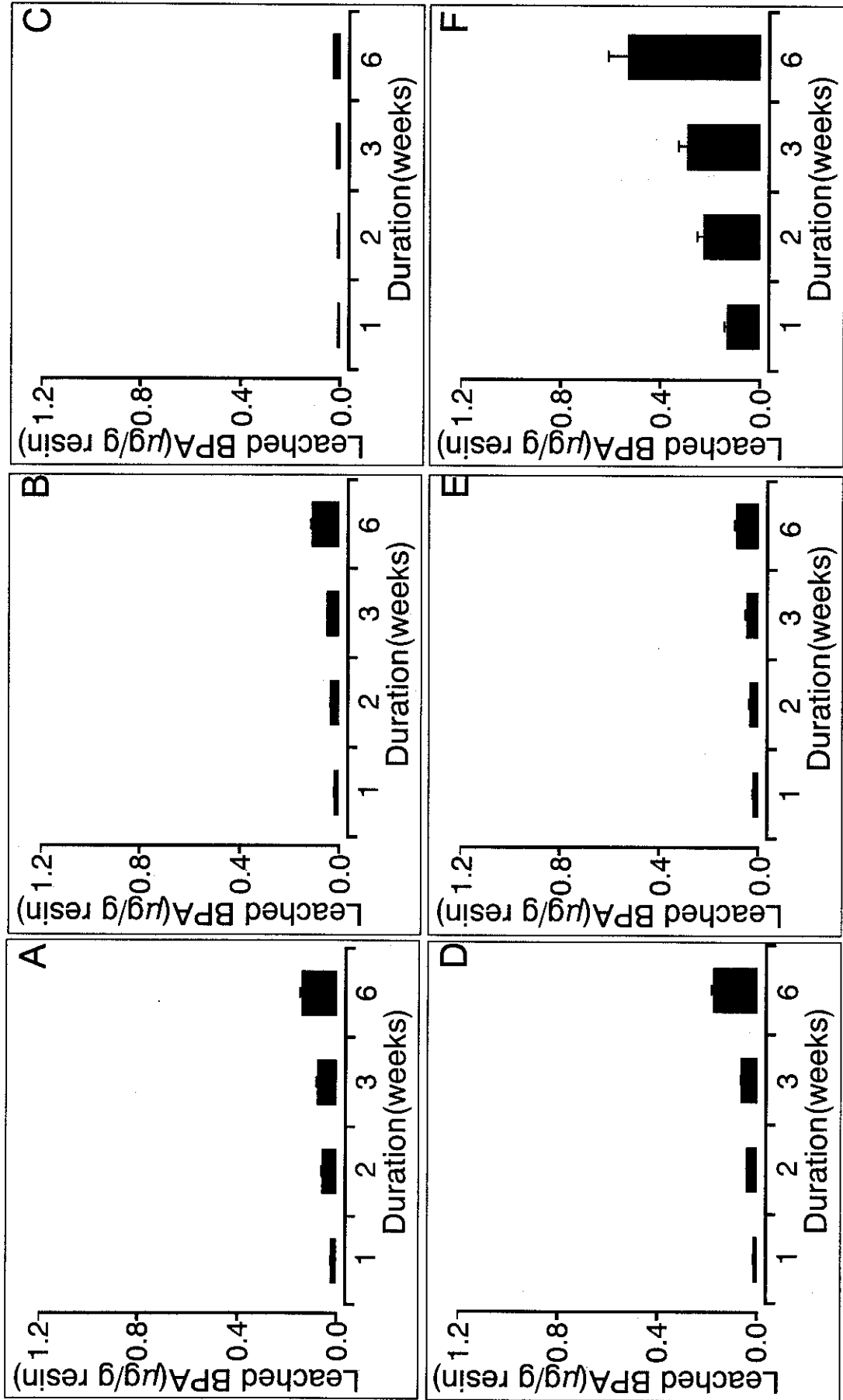


Fig.4 Duration-dependent changes in levels of BPA leached from teeth resin(A) and temporary crown(B-F) immersed in artificial saliva

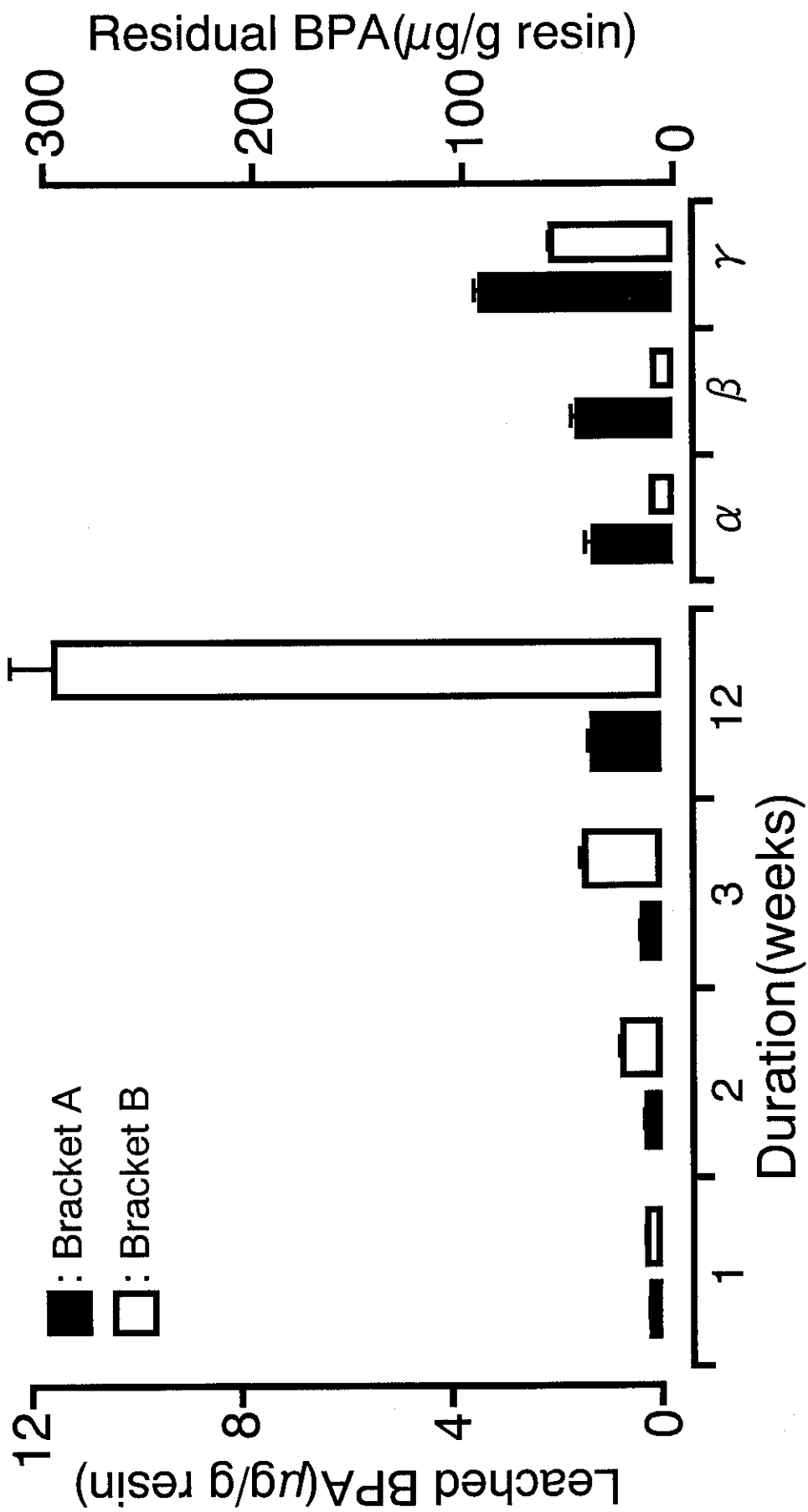


Fig.5 Duration-dependent changes in levels of BPA leached from orthodontic plastic bracket(A,B) immersed in artificial saliva(Left) and residual BPA(Right). Polycarbonates were left to stand for 12 wks at RT(α) and at 37°C(β) and in artificial saliva for 12 wks at 37 °C(γ).

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/m³ 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 d₁₀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 d₁₀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¹⁾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 14.4m³) 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 × 0.25mm ID, 0.32μm film

Oven : 100°C (0.3min) → (25°C/min) → 180°C
→ (5°C/min) → 280°C

Inject : cool on (3μl) 100°C (0.2min) → 280°C

Carrier: He, 0.9ml/min

Interface Temp.: 300°C

Ion source Temp.: 250°C

Ionize Voltage: 70eV

分析条件 2

Instrument: HP-5890 II, Automass150

Column: HP-5, 30m × 0.25mm ID, 0.1μm film

Oven : 60°C (3min) → (20°C/min) → 200°C →
(8°C/min) → 280°C → (15°C/min) →
300°C hold (0.1min)

Inject: 2μl split 5:1,

purge on time 1.5min, 280°C

Carrier: He, 1.0ml/min

Interface Temp.: 210°C

Ion source Temp.: 230°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¹⁾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°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²⁾。

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、ガラス繊維ろ紙捕捉試料及び活性炭素繊維ろ紙捕捉試料の各 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/m³) で表示する場合は吸引量 14 (m³) 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 μl (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 CF2 枚の計 3 枚のろ紙を重ねて、温度 25°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 では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/m³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、空气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℃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/m³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℃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、比較的低分子量の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)

表-1 測定対象可塑剤

	化学名	略称	分子式	分子量	融点(°C)	沸点(°C /760mmHg)	外観	生産量 (t/y)'(95)	用途
1	フタル酸ジメチル	DMP	C10H10O4	194.19	0	282	無色油状液体	1,500	アセテートセルロース等
2	フタル酸ジエチル	DEP	C12H14O4	222.24	-3	298	無色油状液体	700	酢酸セルロース酢酸ビニル
3	フタル酸ジプロピル	DnPP	C14H18O4	250.29	<25	304	無色油状液体	無(国内)	
4	フタル酸ジブチル	DnBP	C16H22O4	278.35	-35	340	無色油状液体	12,888	ラッカー、接着剤、レザン、インキ
5	フタル酸ジアミル	DAP	C18H26O4	306.44	-55	342	無色油状液体		
6	フタル酸ジヘキシル	DnHP	C20H30O4	334.50	-58	350	無色油状液体	無(国内)	
7	フタル酸ブチルベンジル	BBP	C19H20O4	312.37	-35	370	無色透明液体	3,000	床壁タイル塗料、人造皮革
8	アジピン酸ジエチルヘキシル	DEHA	C22H42O4	370.22	-65	335	無色透明液体	25,400	塩化ビニルレザン、フィルム、シート(耐油性)
9	フタル酸ジシクロヘキシル	DcHP	C20H26O4	330.42	62-65	340	白色結晶粉末	100	防湿セロソ、アクリルラッカー
10	フタル酸ジエチルヘキシル	DEHP	C24H38O4	390.56	-55	386	無色透明液体	297,681	塩化ビニル、ニトロセルロース
11	フタル酸ジオクチル	DnOP	C24H38O4	390.56	-25	220/4	無色透明液体		

表2 可塑剤のモニターイオン質量

No	可塑剤	定量m/z	確認m/z
1	DMP	163	194
2	DEP	149	177
3	DnPP	149	209
4	DnBP	149	223
5	DAP	149	237
6	DnHP	149	
7	BBP	149	206
8	DEHA	129	259
9	DcHP	149	249
10	DEHP	149	279
11	DnOP	149	279
12	フルオランテンd10	212	

表-3 定量下限値 (空気濃度として)
ng/m³

可塑剤	a	b	$\sqrt{(a^2+b^2)}$
	QF	CF	QF+CF
DMP	1.8	2.3	2.9
DEP	2.3	2.3	3.2
DnPP	2.8	6.5	7.1
DnBP	35	20	40
DAP	1.7	1.7	1.7
DnHP	1.3	1.3	1.3
BBP	1.3	1.3	1.3
DEHA	6.8	13	15
DcHP	1.4	1.4	1.4
DEHP	45	39	60
DnOP	3.3	3.3	3.3

表-4 検出下限値 (空気濃度として)
ng/m³

可塑剤	a	b	$\sqrt{(a^2+b^2)}$
	QF	CF	QF+CF
DMP	0.53	0.70	0.88
DEP	0.68	0.68	0.97
DnPP	0.85	2.0	2.1
DnBP	11	5.9	12
DAP	0.50	0.50	0.50
DnHP	0.39	0.39	0.39
BBP	0.38	0.38	0.38
DEHA	2.0	3.9	4.4
DcHP	0.42	0.42	0.42
DEHP	14	12	18
DnOP	0.98	0.98	0.98

表-5 回収率

n=5

可塑剤	回収率(%)	C.V.(%)
DMP	120.2	0.49
DEP	93.5	4.40
DnPP	90.6	4.58
DAP	105.8	2.66
DnHP	103.8	0.74
BBP	102.0	0.86
DcHP	78.0	6.38
DEHP	130.3	7.98
DnOP	73.5	5.06

表-6 屋外大気中の測定結果

		夏季 気温: 25.6~32.7°C(ave29.2) 湿度: 53.1~99.6%(ave74.2) ng/m3			冬季 気温: 7.5~13.7°C 湿度: 19.9~99.5% ng/m3		
	可塑剤	GF	CF	GF+CF	QF	CF	QF+CF
1	DMP	<1.8	9.6	10	<1.8	<2.3	<2.9
2	DEP	<2.3	14	14	<2.3	<2.3	<2.3
3	DnPP	<2.8	<6.5	<7.1	<2.8	<6.5	<7.1
4	DnBP	<35	80	80	43	<5.9*	46
5	DAP	<1.7	5.5	5.5	<1.7	<1.7	<1.7
6	DnHP	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
7	BBP	<1.3	5.4	5.4	<1.3	<1.3	<1.3
8	DEHA	<2.0*	16	16	<2.0*	<3.9	<4.4
9	DcHP	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4
10	DEHP	(22)	95	120	(34)	<12*	(44)
11	DnOP	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3

(): 検出下限値以上の数値、*: 検出下限

表-7 屋内の空気の測定結果

		A室内空気 ng/m3			B室内空気 ng/m3		
	可塑剤	GF	CF	GF+CF	GF	CF	GF+CF
1	DMP	<0.53*	40	40	<0.53*	18	18
2	DEP	<2.3	110	110	5.6	110	120
3	DnPP	<2.8	<6.8	<7.1	<2.8	<6.8	<7.1
4	DnBP	7.5	69	77	14	72	86
5	DAP	<1.7	2.3	2.3	<1.7	13	13
6	DnHP	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
7	BBP	13	22	35	<1.3	180	180
8	DEHA	(3.7)	6.5	6.5	(2.8)	20	23
9	DcHP	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4
10	DEHP	190	140	330	84	180	260
11	DnOP	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3	<3.3

*: 検出下限, (): 検出下限値以上の値

表-8 駐車中の自動車内の空気の測定結果

	可塑剤	夏 季			冬 季		
		G	C	G+C	Q	C	Q+C
1	DMP	<0.53*	550	550	3.1	6.2	9.3
2	DEP	13	2000	2000	4.6	<2.3	4.7
3	DnPP	1.9	95	97	<2.8	<2.0*	<7.1
4	DnBP	160	2700	2900	82	(4.6)	82
5	DAP	<1.7	<1.7	<1.7	<1.7	<1.7	<1.7
6	DnHP	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
7	BBP	3.3	4.8	8.1	<1.3	<1.3	<1.3
8	DEHA	210	29	240	8.2	<3.9*	8.2
9	DcHP	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4	<1.4
10	DEHP	2200	300	2500	73	<12*	73
11	DnOP	9.1	<3.3	9.4	<3.3	<3.3	<3.3
	車内気温	29~55℃			9.7~34.7℃		
	車外気温	30.9~33.9℃			1.5~5.6℃		
	車内湿度	22~65%			18~66%		
	車外湿度	49.6~66.8%			29.5~53.9%		

*: 検出下限, (): 検出下限値以上の値

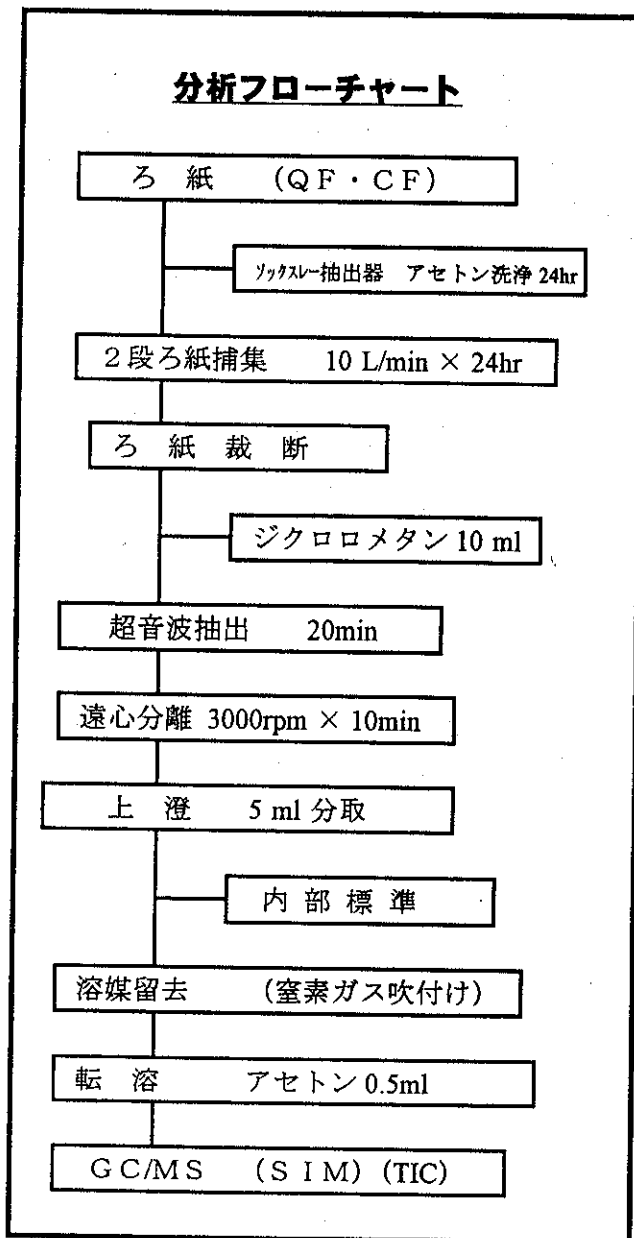


図-1 分析フロー

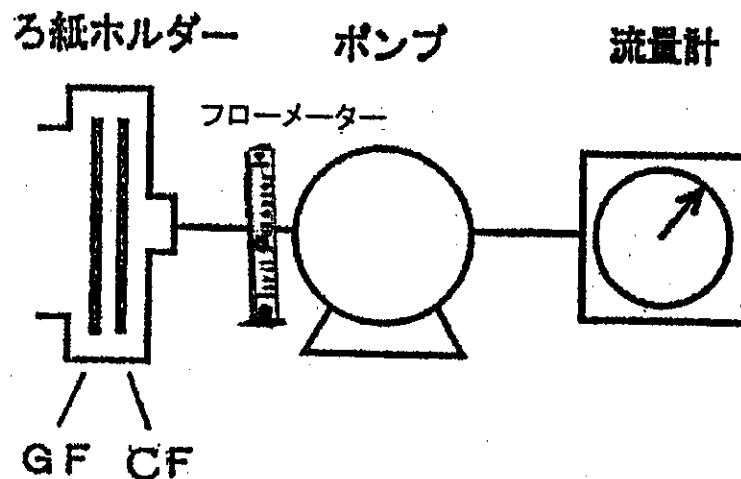
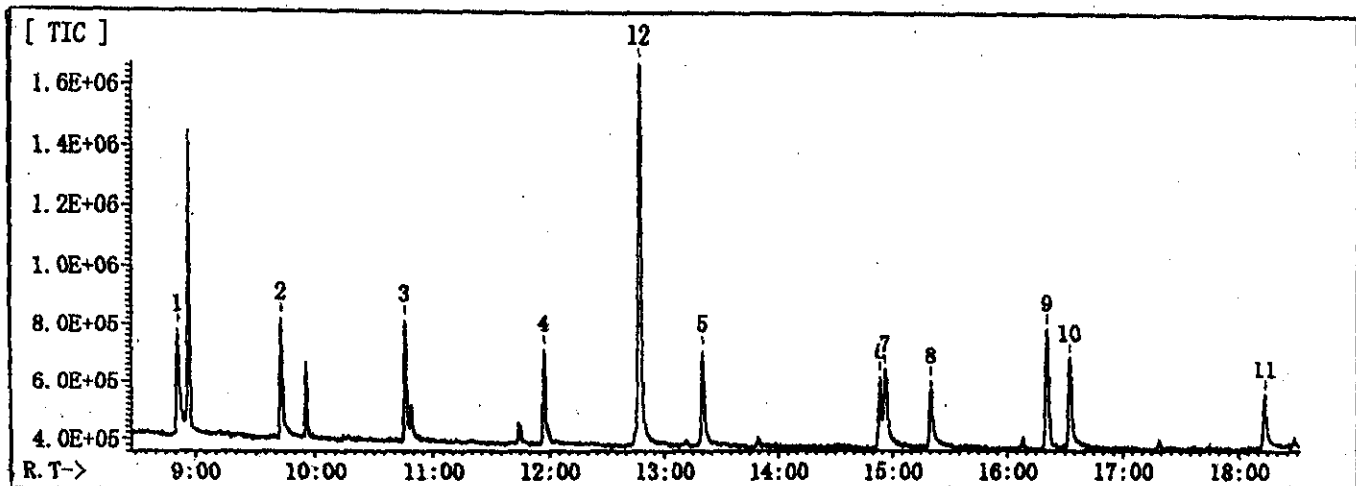
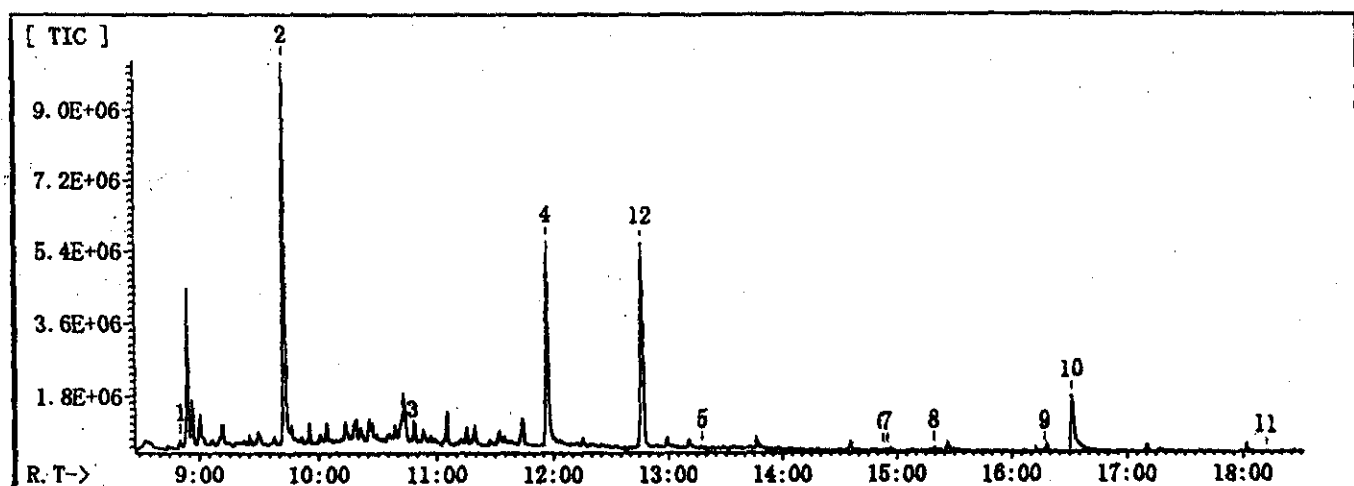


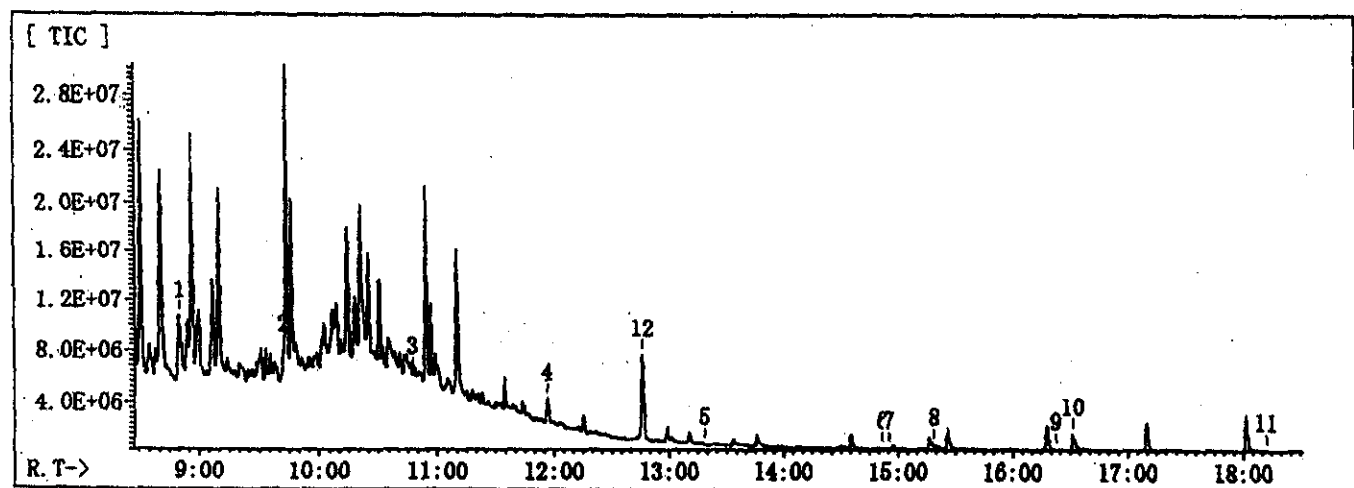
図-2 試料捕集装置



標準試料 100ng/ml



石英繊維ろ紙(QF)捕捉試料



炭素繊維ろ紙(CF)捕捉試料

図-3 可塑剤のトータルイオンクロマトグラム