

File: RPH201

Date Run: 01-31-2002

Time Run: 09:32:48

Sample: St-20,5ng

Instrument: JEOL GCmate

Run By: T.Tukioka

Inlet: GC/MS

Ionization mode: EI+

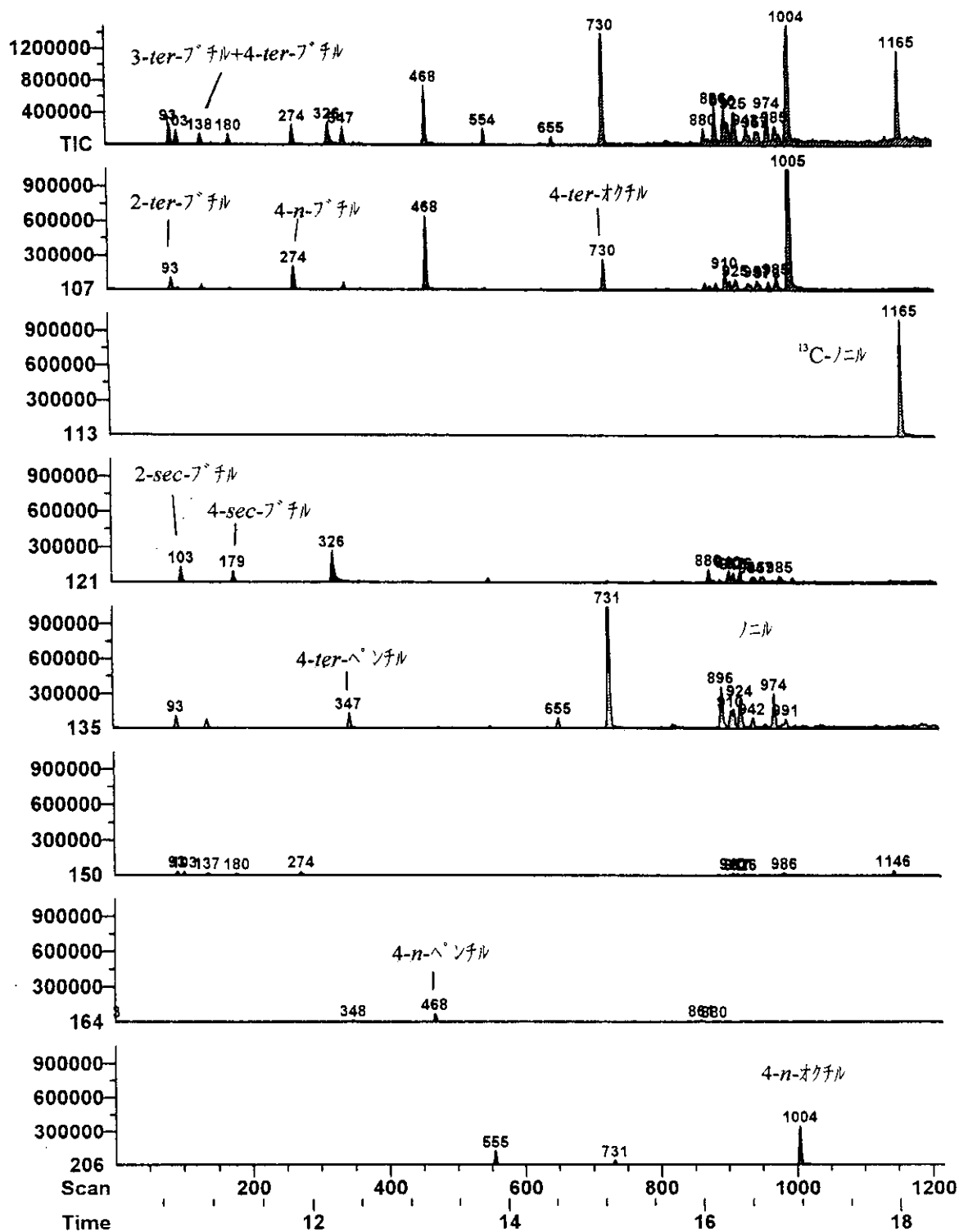


図 8-1 アルキルフェノール類の SIM クロマトグラム

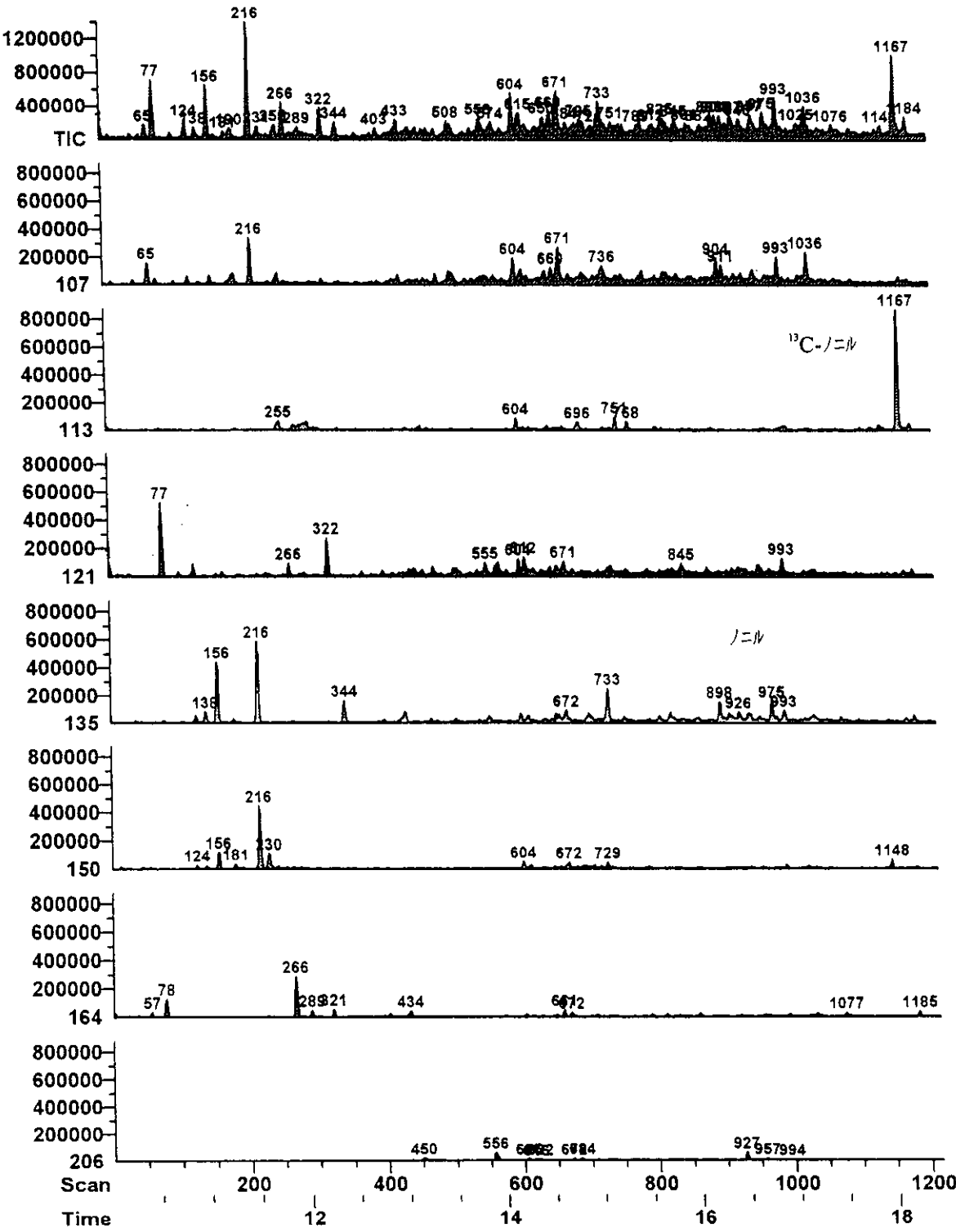


図 8-2 尿試料のアルキルフェノール類の SIM クロマトグラム

File: CREZ045

Date Run: 03-01-2002

Time Run: 19:31:57

Sample: St,100,50,50

Instrument: JEOL GCmate

Run By: T.Tukioka

Inlet: GC/MS

Ionization mode: EI+Printed by: NAGANO EISEI KOUGAI

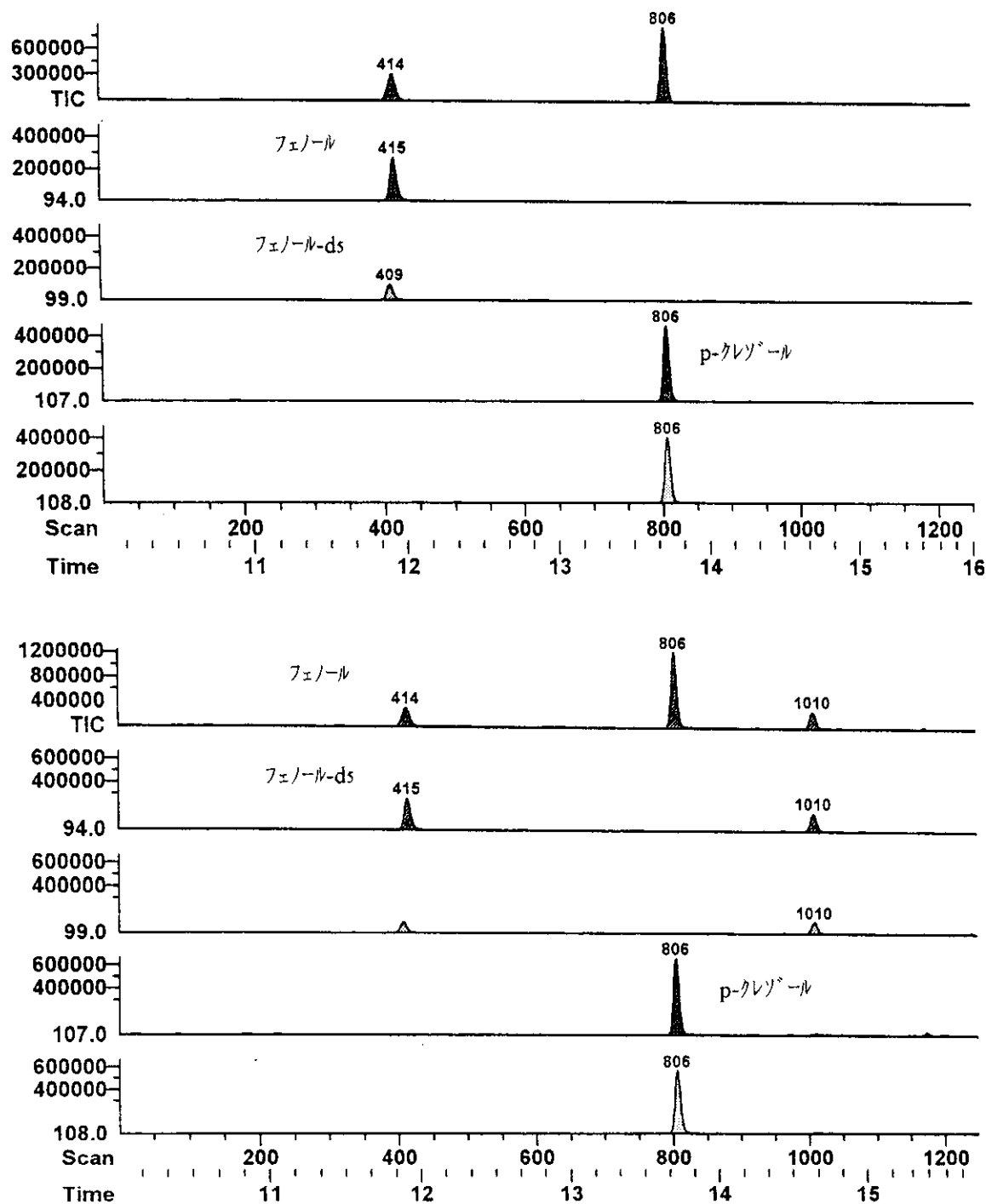


図9 フェノール、クレゾールのSIMクロマトグラム(上段 標準、下段 尿試料)

File: DCP302

Date Run: 03-02-2002

Time Run: 12:52:34

Sample: St-20,20

Instrument: JEOL GCmate

Run By: T.Tukioka

Inlet: GC/MS

Ionization mode: EI+Printed by: NAGANO EISEI KOGAI

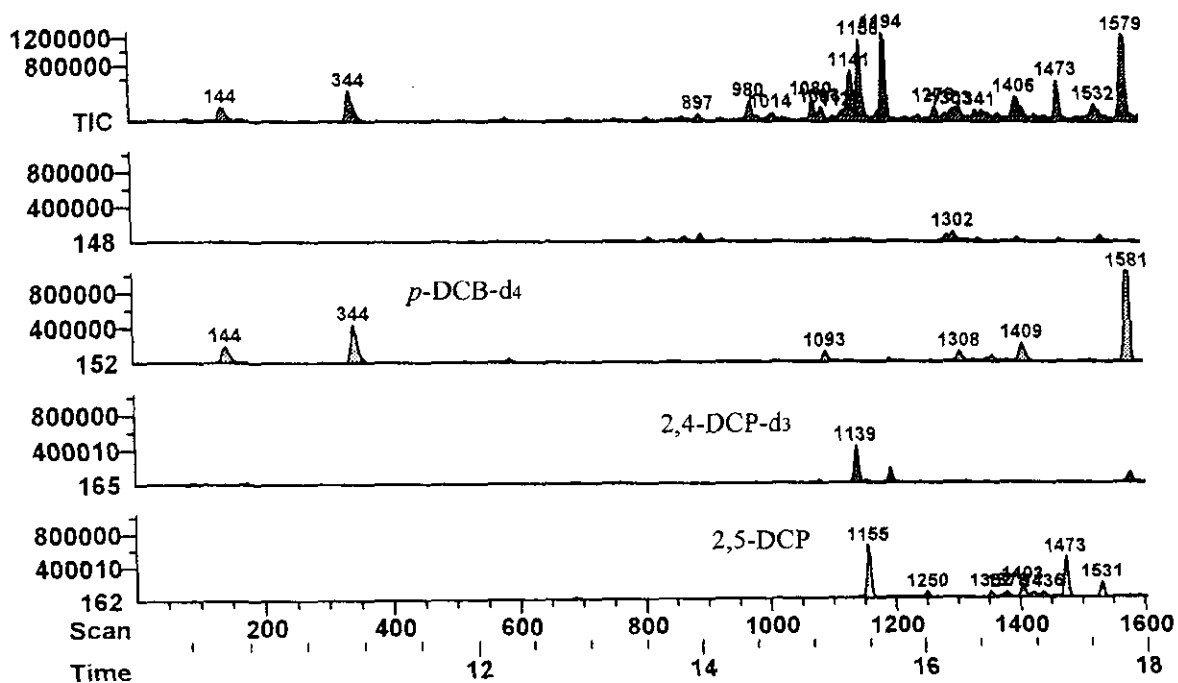
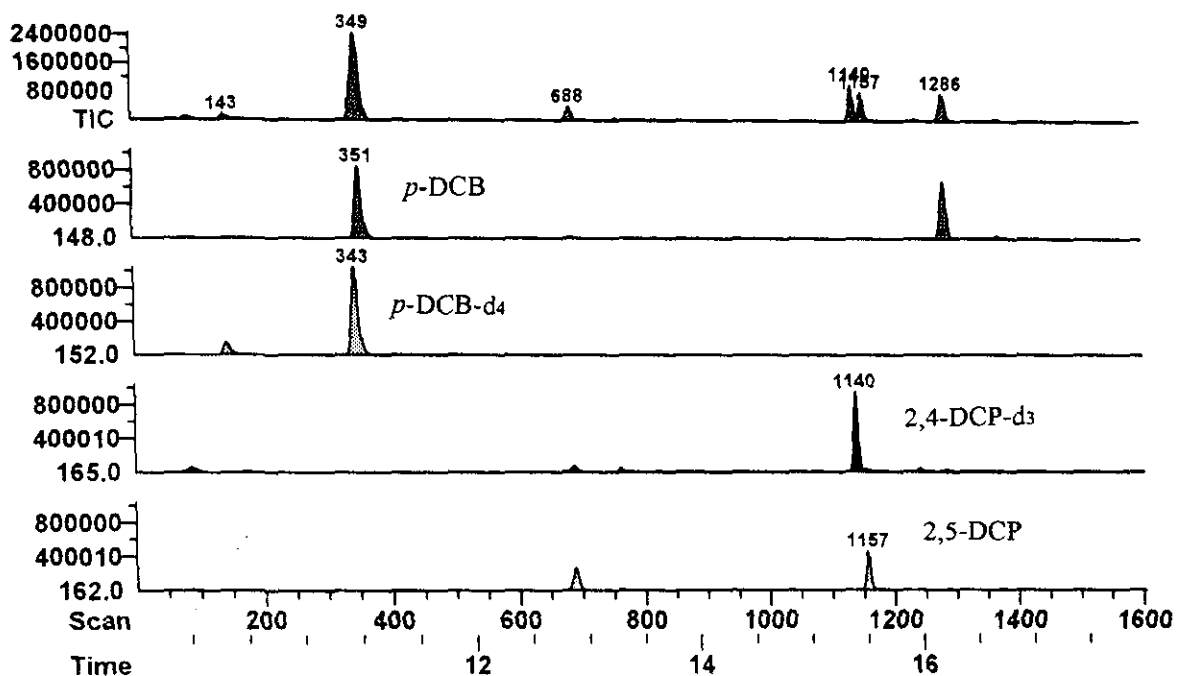


図 10 2,5-DCP の SIM クロマトグラム(上段 標準、下段 尿試料)

DCP

	Total	Free
2	522	40
5	64	1.1
6	122	5.2
11	338	11
12	87	3.7
13	590	49
16	58	6
18	648	60
19	244	7.2
21	200	19
23	1040	49
27	636	41
30	69.6	1.3
33	52.6	3.1
36	49.9	1.9
37	114	6.5
38	1480	177
40	68.5	7
41	51.8	3.3
46	48.8	1.3
47	54.9	1.9
48	116	10
58	81.1	3.8
45	4650	158

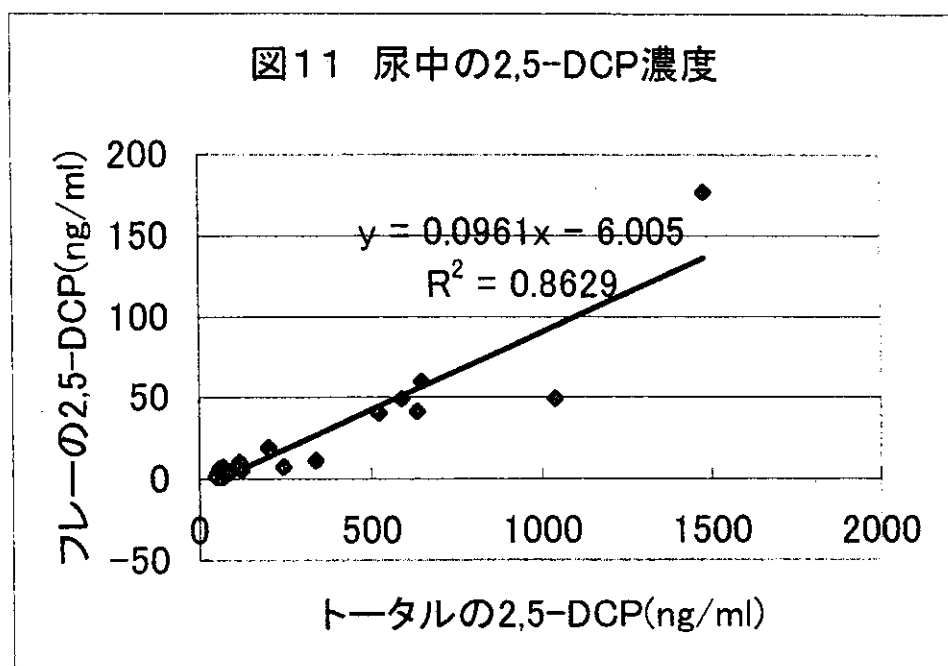


図26 アルキルフェノール類の尿への排泄

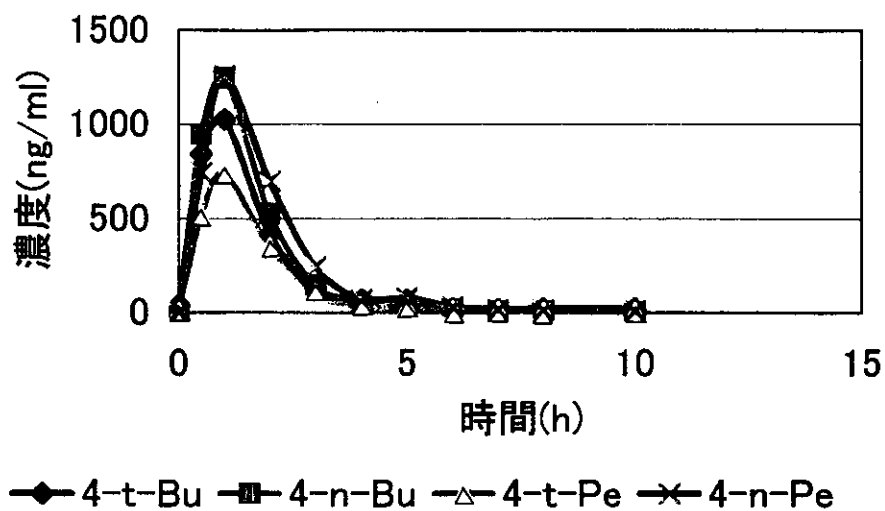


図27 アルキルフェノール類の尿への排泄

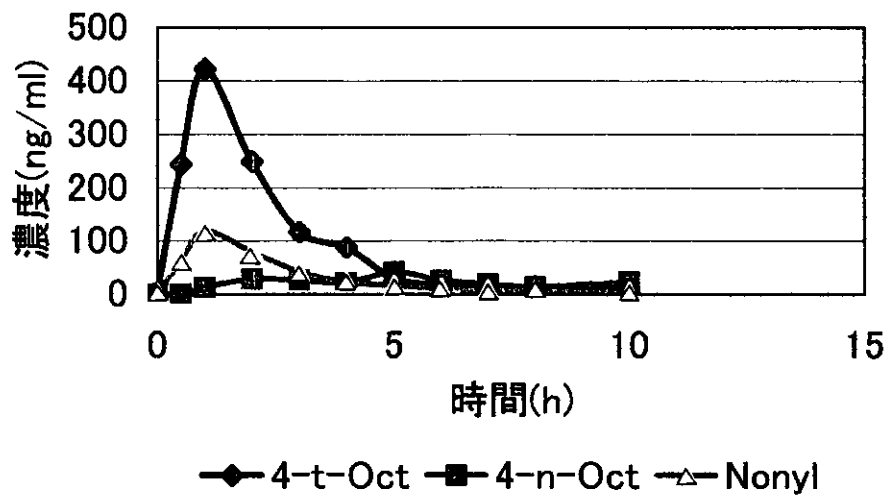


表1 一時尿の分析結果

表1 一時尿の分析結果										
NO	採取日	BPA ng/ml	butylphenol ng/ml	octylphenol ng/ml	nonylphenol ng/ml	phenol μg/ml	p-Cresol μg/ml	p-DCB ng/ml	2,5-DCP ng/ml	
1	9月25日	1.04	<0.1	<0.1	<0.1	0.28	1.2	55.3	0.04	30
2	9月26日	1.88	<0.1	<0.1	<0.1	2	29.4	28.8	0.11	522
3	9月26日	0.34	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.5	0.06	0.04	5.6
4	9月26日	1.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.86	4.4	2.1	0.05	49
5	9月26日	1.27	<0.1	<0.1	<0.1	0.72	1.1	0.15	0.05	64
6	9月26日	1.22	<0.1	<0.1	<0.1	0.29	28.1	3.1	0.05	122
7	9月26日	0.62	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.62	1.18	0.05	30
8	9月26日	0.68	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	4.01	0.04	20	20
9	9月26日	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.64	0.17	0.04	15
10	9月26日	0.99	<0.1	<0.1	<0.1	0.21	9.5	165	0.04	46
11	9月26日	0.17	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.8	0.35	0.29	338
12	10月2日	0.19	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	8.9	0.52	0.06	87
13	10月2日	1.17	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	6.5	23.9	0.27	590
14	10月2日	0.46	<0.1	<0.1	<0.1	0.22	6.5	19.4	0.06	16
15	10月2日	0.44	<0.1	<0.1	<0.1	0.58	1.7	7	0.03	7.3
16	10月2日	0.65	<0.1	<0.1	<0.1	0.48	7.3	37.1	0.03	58
17	10月2日	0.87	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.8	12.4	0.07	6.6
18	10月2日	0.98	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	5.3	144	0.13	648
19	10月2日	0.46	<0.1	<0.1	<0.1	0.63	4.2	12.6	0.15	244
20	10月2日	0.67	<0.1	<0.1	<0.1	0.32	1.7	30.8	0.02	2.4
21	10月2日	1.15	<0.1	<0.1	<0.1	0.36	5.3	0.7	0.08	200
22	10月2日	1.42	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	7	12.9	0.04	5.4
23	10月2日	1.12	<0.1	<0.1	<0.1	0.62	4.4	32.7	0.3	1040
24	10月2日	0.68	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	14.8	6.18	0.08	16.4
25	10月9日	0.14	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.2	0.85	0.14	21.5
26	10月9日	0.51	<0.1	<0.1	<0.1	0.31	2.3	63.9	0.11	11.9
27	10月9日	0.67	<0.1	<0.1	<0.1	0.32	3	2.33	0.35	636
28	10月9日	1.12	<0.1	<0.1	<0.1	0.25	2.7	35.8	0.13	34.2
29	10月9日	1.96	<0.1	<0.1	<0.1	0.63	4.5	3.12	0.09	26.4
30	10月9日	0.56	<0.1	<0.1	<0.1	0.27	2.2	4.97	0.15	69.6
31	10月9日	0.16	<0.1	<0.1	<0.1	0.23	6.3	8.88	0.18	47.7
32	10月9日	0.29	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.6	5.32	0.11	6.4
33	10月9日	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.27	6.4	1.05	0.13	52.6
34	10月9日	0.32	<0.1	<0.1	<0.1	0.29	2.4	17.1	0.11	6.5
35	10月9日	0.97	<0.1	<0.1	<0.1	0.58	3.7	21.5	0.11	14.6
36	10月9日	0.24	<0.1	<0.1	<0.1	0.51	1.8	3.49	0.13	49.9
37	10月15日	0.78	<0.1	<0.1	<0.1	0.51	7.1	49.5	0.21	114
38	10月15日	0.32	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	18.4	36.8	0.95	1480
39	10月15日	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	2.9	22.3	0.2	23.4
40	10月15日	0.81	<0.1	<0.1	<0.1	1	8.7	0.65	0.19	68.5
41	10月15日	1.04	<0.1	<0.1	<0.1	0.39	10.9	18.9	0.17	51.8
42	10月15日	1.24	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	1.4	16.5	0.16	13.1
43	10月15日	0.95	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	10.3	0.74	0.19	36.7
44	10月15日	0.23	<0.1	<0.1	<0.1	0.44	3.4	16.4	0.19	10.1
45	10月15日	3.19	<0.1	<0.1	<0.1	0.38	2.5	41.4	1.26	4650
46	10月15日	0.76	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	12.7	44.7	0.21	48.8
47	10月15日	1.85	<0.1	<0.1	<0.1	0.73	4.4	25.8	0.21	54.9
48	10月15日	1.13	<0.1	<0.1	<0.1	0.35	11	7.13	0.25	116
49	10月15日	5.47	<0.1	<0.1	<0.1	0.33	3.1	49.8	0.22	28.5
50	10月19日	0.37	<0.1	<0.1	<0.1	0.25	1.7	8.24	0.37	21.1
51	10月22日	0.18	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	12.9	9.29	0.39	45.3
52	10月22日	1.6	<0.1	<0.1	<0.1	0.36	10.7	47.2	0.38	7.2
53	10月22日	0.16	<0.1	<0.1	<0.1	0.25	4.1	5.96	0.36	8.4
54	10月22日	0.75	<0.1	<0.1	<0.1	0.23	1.6	9.3	0.38	19.7
55	10月22日	0.56	<0.1	<0.1	<0.1	0.27	5.6	1.44	0.41	27
56	10月22日	0.55	<0.1	<0.1	<0.1	0.24	2.7	2.07	0.37	5.5
57	10月22日	0.32	<0.1	<0.1	<0.1	0.25	9.7	0.2	0.38	10.1
58	10月22日	0.47	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	25.7	3.47	0.41	81.1
平均		0.87	<0.1	<0.1	<0.1	0.38	5.87	20.4	0.54	208

表2 一日尿分析結果

No	採取日	採取量 g	BPA ng/ml	butylphenol ng/ml	pentylphenol ng/ml	octylphenol ng/ml	nonylphenol ng/ml	phenol μg/ml	p-cresol μg/ml	2,5-DCP ng/ml
1	1月18日	1567	0.36	<0.1	<0.1	<0.1	1.54	2.61	87.3	27.6
2	1月21日	1832	1.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.69	6.75	15.6	109
3	1月20日	1846	0.57	<0.1	<0.1	<0.1	2.46	1.58	1.56	24.2
4	1月21日	1030	1.17	<0.1	<0.1	<0.1	1.41	3.03	31.5	10.2
5	1月21日	1910	0.64	<0.1	<0.1	<0.1	1.63	3.06	3.01	341
6	1月21日	2271	0.27	<0.1	<0.1	<0.1	0.67	21.7	19.6	32.7
7	1月21日	2125	0.58	<0.1	<0.1	<0.1	0.98	1.44	0.61	50.4
8	1月21日	2586	1.28	<0.1	<0.1	<0.1	0.81	30.5	68.8	9.8
9	1月22日	1296	0.37	<0.1	<0.1	<0.1	0.85	3.56	18.1	34.4
10	1月22日	2293	0.24	<0.1	<0.1	<0.1	0.29	4.88	9.97	5.8
11	1月27日	2137	0.82	<0.1	<0.1	<0.1	0.84	4.55	44.1	10.3
12	1月28日	1146	0.8	<0.1	<0.1	<0.1	0.33	4.86	25.5	14.7
13	1月28日	2664	0.43	<0.1	<0.1	<0.1	0.82	2.16	5.04	265
14	1月29日	1903	2.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.95	4.46	17.1	7.7
15	1月29日	2800	1.57	<0.1	<0.1	<0.1	1.08	4.23	1.52	55
16	1月30日	2120	1.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.17	14.2	4.75	76.6
17	1月31日	1950	0.93	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	4.12	16.8	8.9
18	1月31日	1843	0.45	<0.1	<0.1	<0.1	0.59	4.45	4.29	22.6
19	2月2日	1460	0.62	<0.1	<0.1	<0.1	2.1	3.16	81.4	11.4
20	2月2日	1490	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.85	2.16	59.6	21.8
21	2月3日	3060	1.48	<0.1	<0.1	<0.1	1.2	5.15	2.4	89
22	2月3日	3900	0.34	<0.1	<0.1	<0.1	0.43	7.74	8.54	165
平均		2055	0.81	<0.1	<0.1	<0.1	1.02	6.38	23.9	63.3

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

溝渕 脩彦 奈良県衛生研究所大気課長

松浦 洋文 奈良県衛生研究所大気課副主幹

植田 直隆 奈良県衛生研究所主任研究員

井上 ゆみ子 奈良県衛生研究所主任研究員

研究要旨

内分泌かく乱作用を有する疑いのある物質で、我々の生活環境中至る所で見いだされるフタル酸エステル等のプラスチック可塑剤 11 種について、その大気中の濃度の現状を把握するため、2 地点の一般環境屋外空気の毎月の年間調査、数件の室内空気及び季節毎の3 台の自動車内空気の調査を行った。また、近年室内空気汚染等で注目されている揮発性有機化合物(VOC)についても屋外空気、自動車内空気について併せて調査を行った。

A. 研究目的

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、プラスチック可塑剤として用いられるフタル酸エステル(PAE)等は、特に生産量が多く、我々の生活環境のあらゆる所で見いだされている。しかし、現在その大気中の実態を調査した文献²⁾³⁾は少なく不明な点が多い。そこで、我々は、その現状を把握するため、①一般環境屋外空気、②室内空気、③自動車内空気中のそれらの実態調査を行った。また、近年室内汚染物質として注目されているトルエン等の揮発性有機化合物(VOC)も併せて調査した。

B. 研究方法

B-1 調査対象化合物及び調査場所

調査対象とした可塑剤を表1に、VOCを表2に示した。

屋外空気の調査は、大気汚染の常時監視局である当所内の奈良局(N 地点)と天理市丹波市町にある天理局(T 地点)について行った。

室内空気は、当所 3F の1 室(RE)と一般居住住宅木造1 戸建ての洋室(RM-1)と和室

(RM-2)を対象とした。

調査対象とした自動車は、すべて4 ドアセガンの普通乗用車で、それぞれの製造年月及び排気量は、次のとおりである。

車(A)：H6('94)3 月、1500cc

車(B)：H11('99)11 月、2500cc

車(C)：H12('00)11 月、1500cc

車(D)：H3('91)7 月、2500cc

車(E)：H7('95)9 月、2000cc

B-2 試薬、試料

B-2-1 可塑剤

標準試薬：各フタル酸エステル及び Fluoranthene d₁₀ は、Chem Service 社製を用いた。また、関東化学製の可塑剤の混合標準試薬も併せて用いた。

溶媒：アセト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の残留農薬・PCB 試験用ジクロロメタン 2000 を用いた。

標準溶液：標準試薬をアセトンで希釈して各化合物が 5 µg/ml となるように調整し、使用時さらに 10～1000ng/ml の範囲に希釈した。

内部標準物質：Fluoranthene d₁₀をアセトンで希釈して2 μ g/mlとし、GC/MS分析時の検量線用の標準溶液及び測定試料溶液には、それぞれ200ng/mlとなるように添加した。

捕集ろ紙：石英繊維ろ紙(QF)はADVANTEC社製QR-100 47mmを、活性炭繊維ろ紙(CF)は東洋紡製KFペーパーP-175Aを用いた。不純物を除くため、QFは使用前に電気炉で600℃で6時間以上加熱し、CFはソックスレー抽出器を用いてアセトンで24時間洗浄して用いた。

B-2-2 VOC

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：大阪酸素工業製超高純度窒素ガス(99.99999%)を用いた。

内部標準ガス：Aldrich社製Toluene d₈を気化させて濃度が1700pptとなるように調整した。

B-3 装置及び器具

B-3-1 可塑剤

電気炉：SHINYO製CA-1200型を使用した。

温度・湿度計：佐藤計量器製作所製SK-L200THを使用した。

エアポンプ：真空機工製DA-30Sを使用した。

ガスメーター：品川製DC-1型を使用した。

超音波洗浄器：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を使用した。

GC/MS：Hewlett Packard社製HP-5890Series II/HP-5989Aを使用した。

ガラス器具：すべて使用前にアセトンで洗浄した。

B-3-2 VOC

試料採取容器：Entech社製6L容シリコンカンステンレスキャニスターを用いた。

濃縮装置：Entech社製7000型を用いた。

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

B-4 測定方法

B-4-1 可塑剤

分析法は、川崎市²⁾の方法に準拠し、その分析フローを図1に示した。すなわち、テフロン製ろ紙ホルダーにQFとCFを重ねて装着し、10L/minでポンプ吸引し24hr(車の場合は日中6hr)空気を採取した。捕集ろ紙は、鋏で裁断しそれぞれ10mlの遠心分離用試験管に入れ、ジクロロメタンを正確に10ml加え超音波洗浄器で30min抽出した。次に、遠心分離器にかけ(3000rp×10min)、上澄み液5mlを正確に分取し、内部標準液を加えた。エバポレーターを用いて窒素ガス吹付けによって溶媒を留去した後、アセトン1mlに転溶し、GC/MS分析試料液とし、その2 μ lを注入してGC/MS分析した。

B-4-2 VOC

VOCの測定方法は、環境庁が示した「有害大気汚染物質測定マニュアル」⁴⁾を用いた。

試料採取は、通常24時間行った。車の場合は、車内温度が最高になる14～15時に約5分間減圧容器が常圧になるまで行った。その時の外気も同様に採取した。

B-5 GC/MS及び濃縮装置分析条件

B-5-1 可塑剤

GC: HP-5890 Series II

Column: HP-5(30m×0.25mm i.d., 0.25 μ m)

Oven temp.: 60℃(1min)→20℃/min→200℃→8℃/min→280℃(4min)→30℃/min→300℃(1min)

Injection mode: splitless(1min)

Sample volume: 2 μ l

Carrier gas: He 1.0 ml/min

MS: HP-5989A

Interface temp.: 280℃

Ion source temp.: 200℃

Ionize voltage: 70eV

Ionization mode: EI

MS mode: SIM

B-5-2 VOC

濃縮装置

Trap1 : Glass Beads Trap -150℃、
Desorb 20℃

Trap2 : Tenax Trap -10℃, Desorb 180℃

Focuser : Trap -160℃, Desorb 100℃

GC/MS

Column : HP-1(60m×0.32mm i.d., 1.0 μm)

Oven : 40℃(4min)→5℃/min→140℃→
15℃/min→240℃(1min)

Inject Temp. : 220℃

Carrier gas : He 1.0 ml/min

MS temp. : 160℃、MS mode: SIM

Ionize Temp. : 70eV、Ionize mode : EI

C 研究結果と考察

C-1 屋外空気中の可塑剤

表3に2地点の屋外空気中の可塑剤濃度の年間平均値、最小値及び最大値を示した。

主に DnBP と DEHP が検出され、それぞれの年平均値は 82-95、36-46 ng/m³ であった。その他に DMP、DEP、DiBP、DEHA、BBP が検出され、中でも DMP、DEP は数十 ng/m³ 検出されることがあったが、他は 10 ng/m³ 以下であった。このように DnBP と DEHP が他に比べ高かったのは、表1に示したように生産量（使用量）が他より多いことに相応していると思われる。DnBP より生産量では約 20 倍多い EHP の方が検出量が低くなっているのは、分子量や蒸気圧に基づく放散性の差に起因しているものと推定される。

図2に年間の経月変化を示した。DnBP は、夏季に高く冬季に低くなっていることから、屋外空気中の濃度は、気温の影響を受けていることが明らかであり、正の相関が確認された（図3、図4）。これは、温度の上昇と共に、様々の発生源からの DnBP の放散が増大するためと考えられる。

C-2 室内空気中の可塑剤

厚生労働省が示した室内空氣の測定マニュアル⁷⁾によると、居住住宅については、日常の状態を調べるため、通常的生活状態で 24hr 測定することになっている。今回対象とした築 20 年以上の住居については、日

常の生活状態で測定したが、換気はほとんどされなかった。その冬季の調査結果を図5に示した。DnBP は、屋外濃度 20 ng/m³ の 10 倍近い約 200 ng/m³ を検出したが、DEHP は 32~70 ng/m³ と、屋外濃度 30 ng/m³ との差は少なかった。他に DMP、DEP、DiBP、DEHA、BBP が検出した。

室温が可塑剤濃度に及ぼす影響をみるため、部屋(RE)の夏季(32℃、27.4℃)と冬季(13℃)の比較を図6に示した。気温との相関を示した屋外空氣と異なり DnBP は夏季、冬季とも約 200 ng/m³ であり温度による顕著な変化は認められなかったが、一方 DEHP は冬季 70 ng/m³、夏季に約 200 ng/m³ と室温の影響がみられた。

C-3 自動車内空気中の可塑剤

自動車の内装には多くのプラスチック製品が使用されており、車内温度は夏季にはかなり高温になることから、車内空氣の可塑剤濃度は高くなることが予想されるため、その実態を調査した。

車内空氣中の可塑剤の季節変化を、図7に示した。検出した化合物の比率は車種により異なるが、夏季には、DBP、DEHP は 1000 ng/m³ を超え、DMP、DEP、DEHA も数百 ng/m³ を超える高い濃度が検出された。しかし最高値でも厚生労働省が示した室内濃度指針値 DnBP 220 μg/m³、DEHP 120 μg/m³ の 1/10 を超えるものはいなかった。

車(B)の DnBP 及び DEHP 濃度と車内温度との関係を図8に示した。両物質とも有意な相関を示し、特に DnBP はきわめて高い相関性 (R²=0.99) が確認された。このことは車内に使用されている材質からのこれらの放散量が、車内の温度変化に強く影響される事を示している。これらの放散量は、通常、製造後の年数に伴い減少すると考えられるが、製造後 10 年経過した中古車でも新車と同様に可塑剤が放散され、製造後の年数による顕著な差は認められなかった（図9）。これは軟質塩ビ等のプラスチック材には大量（20~40%）の可塑剤が使用

されていることによると思われる。

C-4 粒子状物質とガス状物質

大気中の可塑剤が、ガス状あるいは粒子状で存在しているのかという点について調べるため、全ての検体は QF と CF を別々に分析した。その結果、分子量の比較的小さい、沸点 304℃以下の DMP、DEP、DnBP は、ほとんどが QF を抜け CF に捕獲されていることからガス状で存在しているものと思われる。DnBP については、QF と CF の両方のろ紙で捕獲され、しかも比率が一定ではないため、その存在形態は一義的に決められない。DEHA、DEHP については QF の方が CF に比べ圧倒的に多いことから、ほとんどが粒子状で存在していると考えられる。(図 10)

C-5 屋外空気中 VOC

屋外空気中の VOC の N 地点の年間の測定結果のうち $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上検出した物質を表 4 に示した。平均で $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上検出した物質は、自動車の排気ガス、塗料等が発生源とみられるベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、防虫剤等に用いられる p-ジクロロベンゼン、溶剤等に使用されるジクロロメタンそしてオゾン層破壊で問題視されているフロン類(11,12,113)であった。これらのうち、最高値を示したのは、トルエンで年平均値は $18.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらの結果は、国立医薬品食品衛生研究所が、平成 9、10 年に行った全国調査⁶⁾とほぼ一致していた。フロン類は、屋外、屋内、自動車内の空気に顕著な濃度差はなく、大気全体に拡散しているものとみられた。

C-6 自動車内空気中 VOC

外気より車内空気中濃度が高くなった VOC を表 5 に、外気濃度(O)に対する車内濃度(I)の比(I/O)を表 6 に示した。I/O 値が高いことは、車内に発生源があることを示している。このうち、I/O 値が 10 以上になったのは、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、1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロエタンであった。季節変化では、概して夏季が冬季より高い値を示していた。

D 結 論

1. 屋外大気中のプラスチック可塑剤の年間調査を行った結果、主に DnBP と DEHP が検出し、それぞれの年平均値は、 $95(4.8\sim 250)$ 、 $46(12\sim 81)\text{ng}/\text{m}^3$ であった。

DnBP の濃度は、夏季に高く、冬季には低くなり気温と有意の相関性があった。

2. 室内空気の調査では、DnBP は、冬季に外気より 10 倍近い約 $200\text{ng}/\text{m}^3$ を検出した。

DEHP は、夏季には約 $200\text{ng}/\text{m}^3$ 、冬季では $30\sim 70\text{ng}/\text{m}^3$ と室温の影響がみられた。

3. 自動車内空気中の可塑剤の季節毎の調査を行った結果、車種により検出成分比は異なるが車内温度が 50°C を超える夏季には、DnBP、DEHP は共に $1000\text{ng}/\text{m}^3$ を超え、DEP、DMP、DEHA も数 $100\text{ng}/\text{m}^3$ を超える外気に比べ遙かに高い濃度を検出した。冬季には検出濃度は低くなり、車内温度との関係を見ると DnBP には高い正の相関関係($R^2=0.99$)が確認され、DEHP についても有意な相関がみられた。製造後の経年変化では、10 年以上経過した車でも新車と同様検出する事がわかった。

しかし、これらの最高値でも厚生労働省が示した室内空気濃度指針値の 1/10 以下であった。

4. 大気中では DMP、DEP はガス状で、DEHA、DEHP はほとんど粒子状で存在し DnBP はガス、粒子の両方の状態で存在することがわかった。

5. 屋外空気中の VOC で最も高い濃度を示したのはトルエンで、次にベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、p-ジクロロベンゼン、フロン類が高かった。

6. 自動車内の空気が外気より高い値を示した VOC は、スチレン、1,3,5-トリメチルスチルベン、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、1,3-ブタジ

エン、1,2-ジクロロエタンでこれらは車内に発生源があるものとみられた。

E 参考文献

- 1) 環境庁：外因性内分泌かく乱化学物質問題への環境庁の対策方針について(1998)
- 2) 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)
- 3) 山崎裕康、桑田一弘：大気中のフタル酸エステルの測定、大気汚染学会誌、16(6)、417～421(1981)
- 4) 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 p20-30 (平成9年2月)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 厚生労働省医薬局長：室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等、医薬発第828号 p20-22 (平成13年7月25日)

表1. 測定対象可塑剤

No	化合物名	略称	分子量	沸点/mmHg (°C)	融点 (°C)	生産量 (t/y)	年	室内空気指数値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	急性毒性 $\text{LD}_{50}(\text{mg}/\text{kg})$ ラット
1	Dimethyl phthalate	DMP	194.19	282	0	1,500	'95		6,800
2	Diethyl phthalate	DEP	222.24	296	-40	700	'95		8.6
3	Di-n-propyl phthalate	DnPP	250.29	304		(国内)0	'95		L_0 1,251
4	Di-iso-butyl phthalate	DiBP	278.35						-
5	Di-n-butyl phthalate	DnBP	278.35	340	-35	17,631	'97	220	8,000
6	Di-n-pentyl phthalate	DAP	306.44	342	-55	(国内)0	'95		-
7	Di-n-hexyl phthalate	DnHP	334.50	350/735	-58	(国内)0	'95		29,600
8	Benzyl butyl phthalate	BBP	312.37	370	-35	7,100	'97		2,330
9	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	370.57	417	-65, -57.8	33,282	'97		9,110
10	Dicyclohexyl phthalate	DcHP	330.42	340	61	100	'95		-
11	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	390.56	386	-55	309,719	'97	120	30,600

表2 測定対象VOC

分類	No	化合物名	分子量	環境基準値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室内空気濃度指数値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
芳香族炭化水素	1	Benzene	78.1	3	
	2	Toluene	92.1		260
	3	Ethylbenzene	106.2		3800
	4	m,p-Xylene	106.2		
	5	o-Xylene	106.2		870
	6	Styrene	104.2		220
	7	1,3,5-Trimethylbenzene	120.2		
	8	1,2,4-Trimethylbenzene	120.2		
	9	4-Ethyltoluene	120.2		
芳香族ハロゲン化合物	10	Chlorobenzene	112.6		
	11	o-Dichlorobenzene	147.0		
	12	m-Dichlorobenzene	147.0		
	13	p-Dichlorobenzene	147.0		240
	14	1,2,4-Trichlorobenzene	181.4		
脂肪族化合物	15	Acrylonitrile	53.1		
	16	1,3-Butadiene	54.1		
脂肪族ハロゲン化合物	17	Dichloromethane	83.9	150	
	18	Chloroform	119.4		
	19	Tetrachloroethane	153.8		
	20	Methylbromide	94.9		
	21	Ethylchloride	64.5		
	22	Vinylchloride	62.5		
	24	1,2-Dichloroethane	99.0		
	25	1,1-Dichloroethene	96.9		
	25	1,1-Dichloroethane	99.0		
	26	cis-1,2-Dichloroethene	96.9		
	27	1,1,1-Trichloroethane	133.4		
	28	1,1,2-Trichloroethane	133.4		
	29	Trichloroethylene	131.4	200	
	30	Tetrachloroethylene	165.9	200	
	31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	167.9		
	32	1,2-Dibromoethane	187.9		
	33	1,2-Dichloropropane	113.0		
	34	cis-1,3-Dichloropropene	111.0		
	35	trans-1,3-Dichloropropene	111.0		
フロン類	36	Hexachlorobutadiene	260.8		
	37	Freon11	137.4		
	38	Freon12	120.9		
	39	Freon113	187.4		
	40	Freon114	170.9		

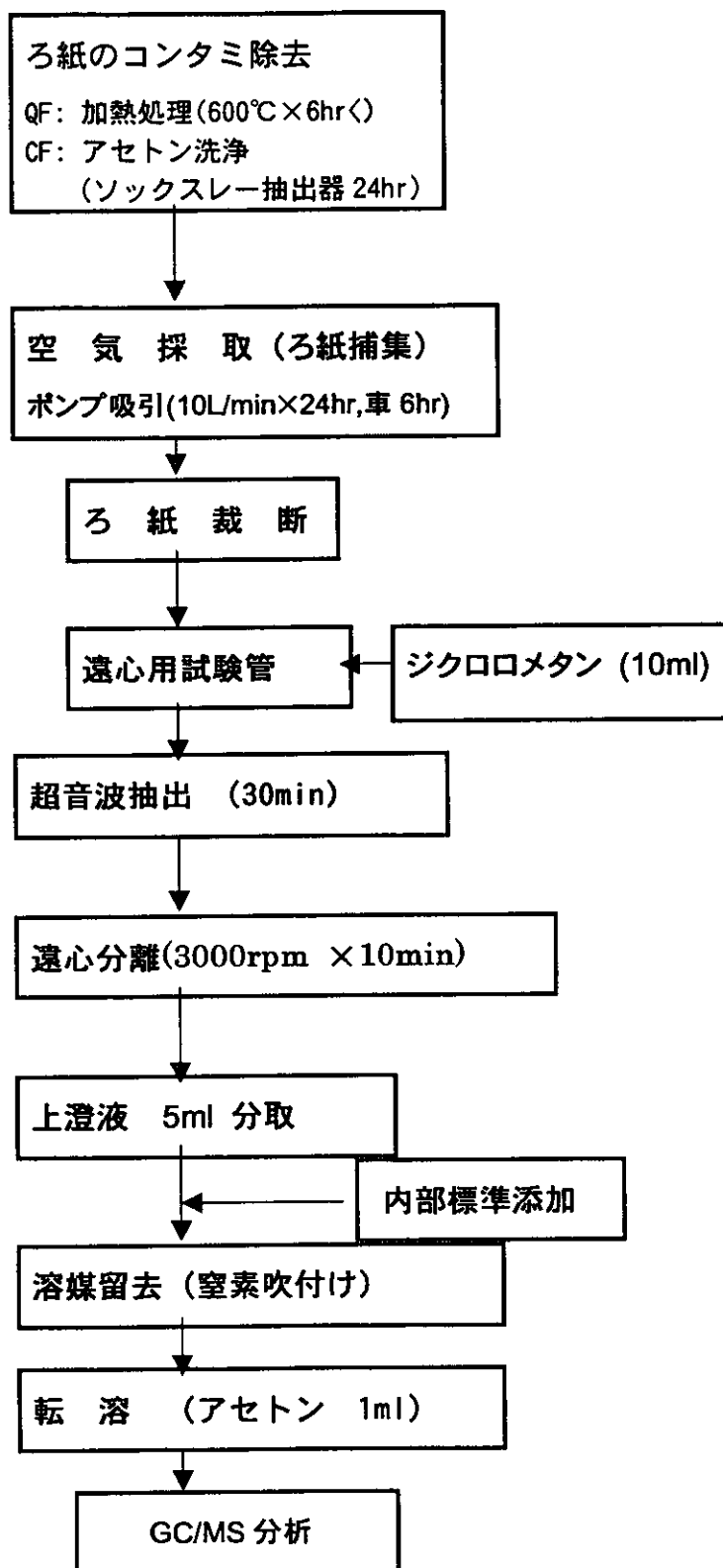


図 1 大気中可塑剤の分析フロー

表3 屋外空気中の可塑剤年間測定結果

No	化合物	N地点('01.3-'02.1)			T地点('01.3-'02.1)		
		平均	最小	最大	平均	最小	最大
1	DMP	7.2	0.0	20	6.9	0.0	15
2	DEP	5.7	0.0	22	10	0.9	47
3	DnPP	0.4	0.0	4.0	0.4	0.0	3.6
4	DiBP	3.1	0.4	8.9	2.8	0.0	6.2
5	DnBP	95	4.8	250	82	6.5	190
6	DAP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	DnHP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	BBP	0.7	0.0	1.8	2.4	0.0	7.4
9	DEHA	2.8	0.9	6.3	3.8	0.0	12
10	DcHP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	DEHP	36	15	82	46	12	81

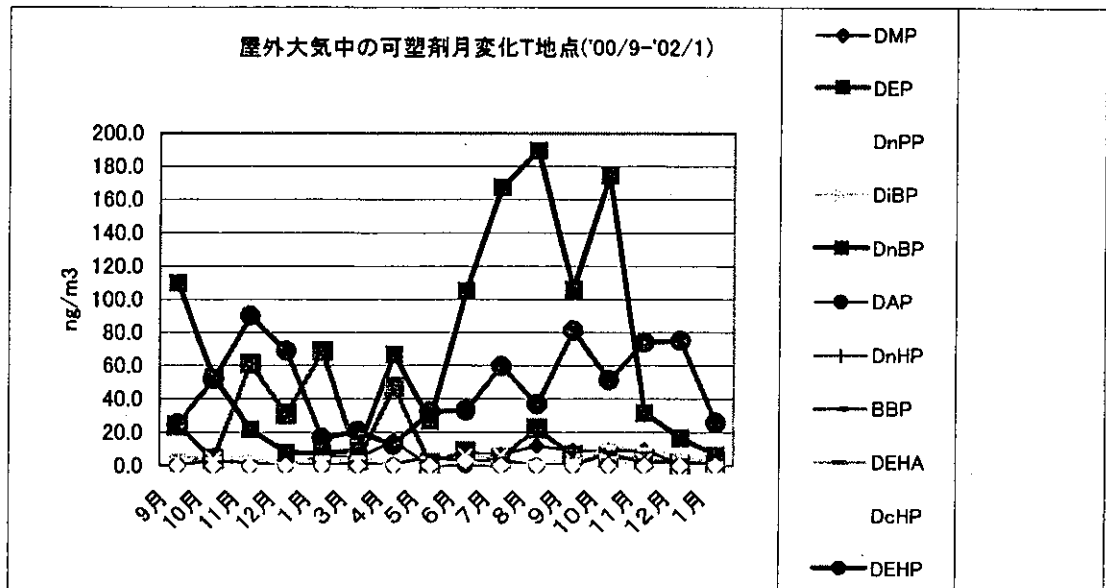
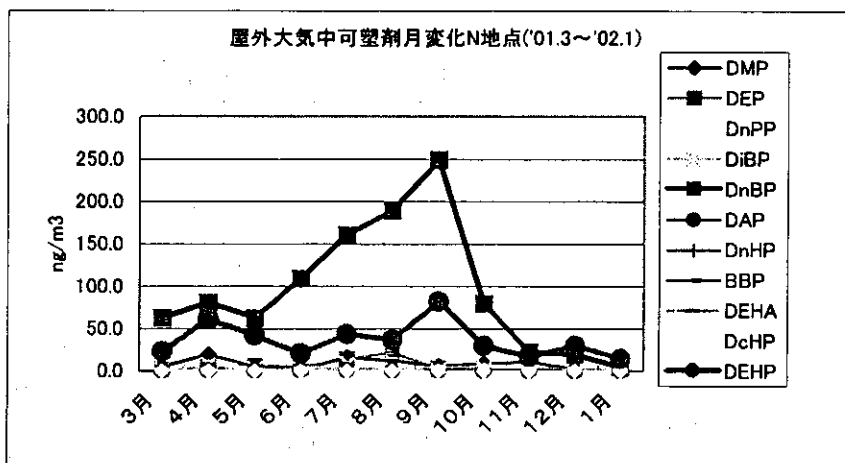


図2 屋外大気中の可塑剤の経月変化

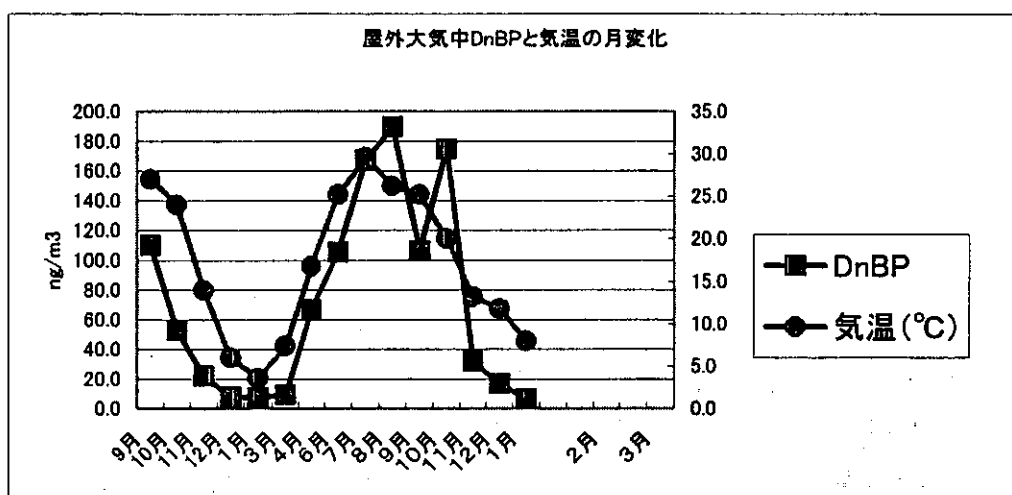


図3 屋外大気中 DnBP と気温の経月変化

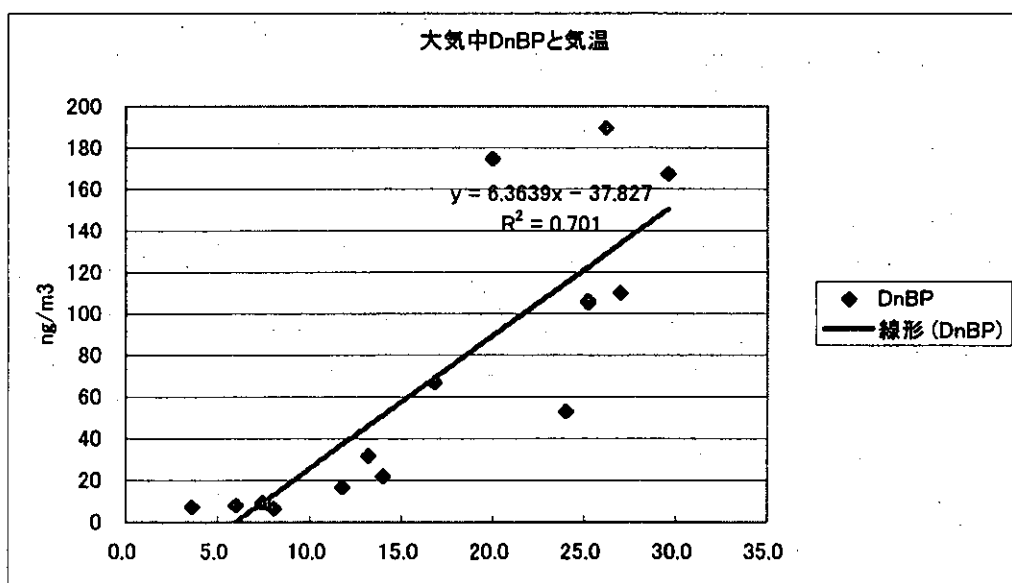


図4 屋外大気中 DnBP と気温の関係

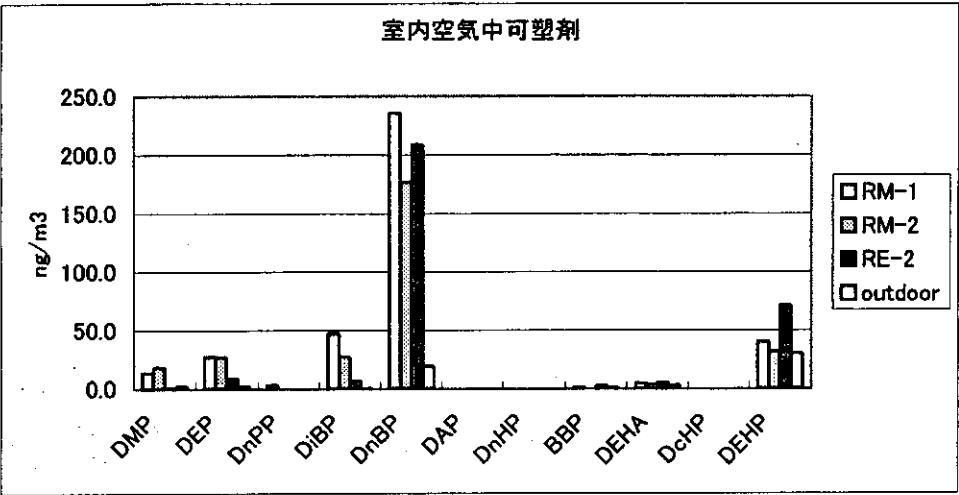


图5 室内空气中可塑剂（冬季）

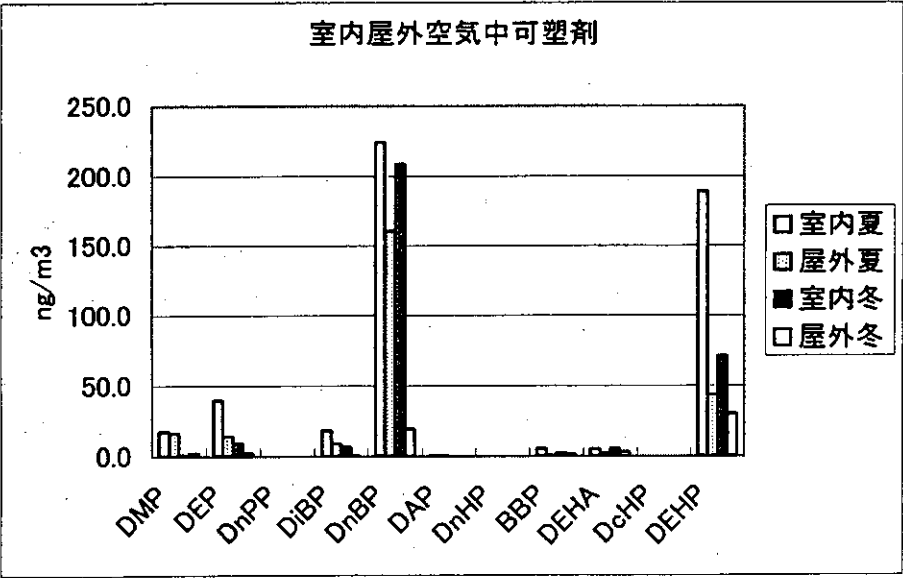
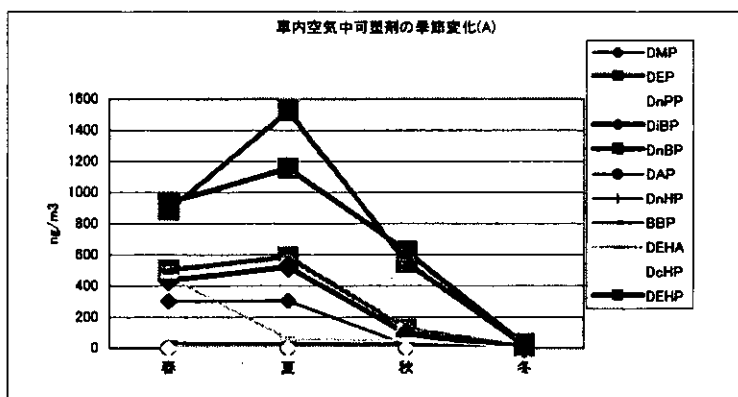
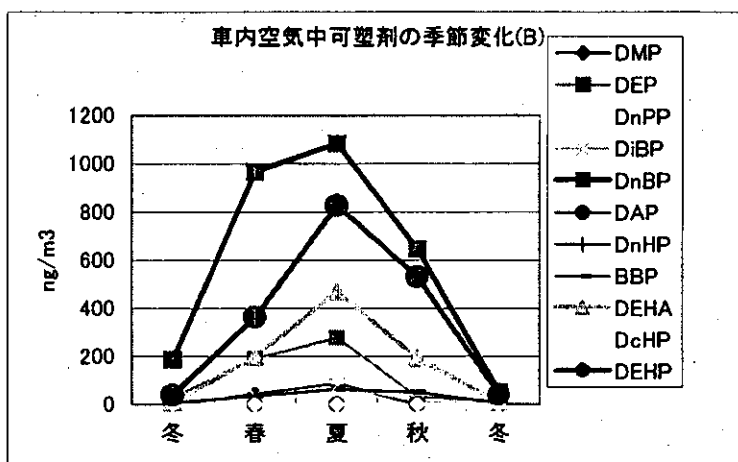


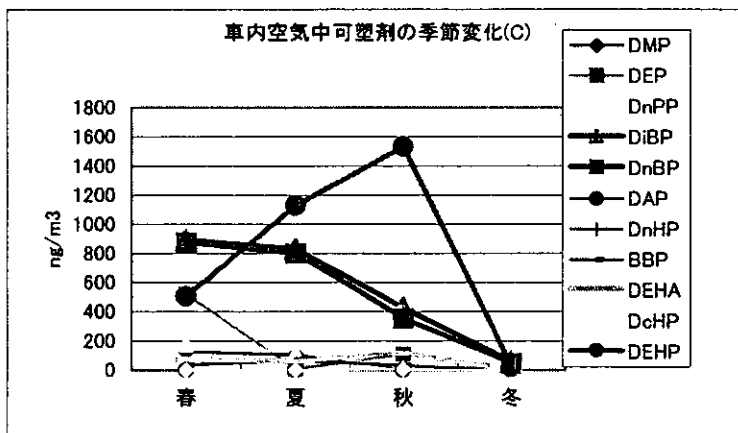
图6 室内空气中可塑剂（夏季と冬季）



車(A)



車 (B)



車 (C)

図7 車内空气中可塑剤 (季節変化)

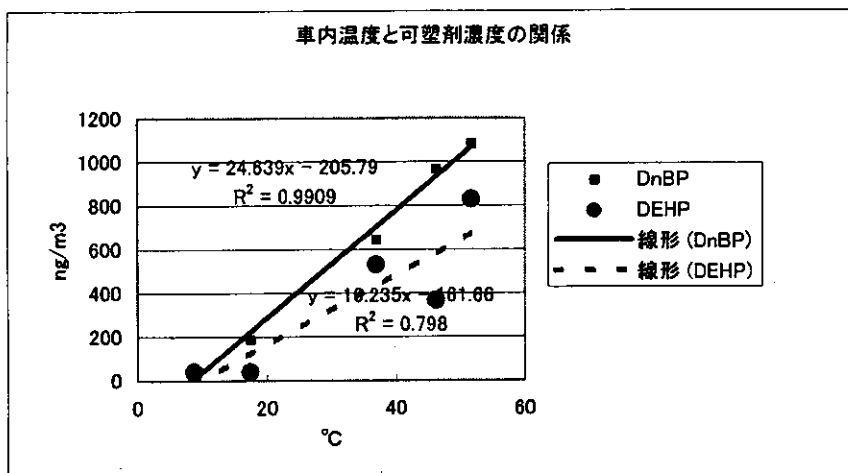
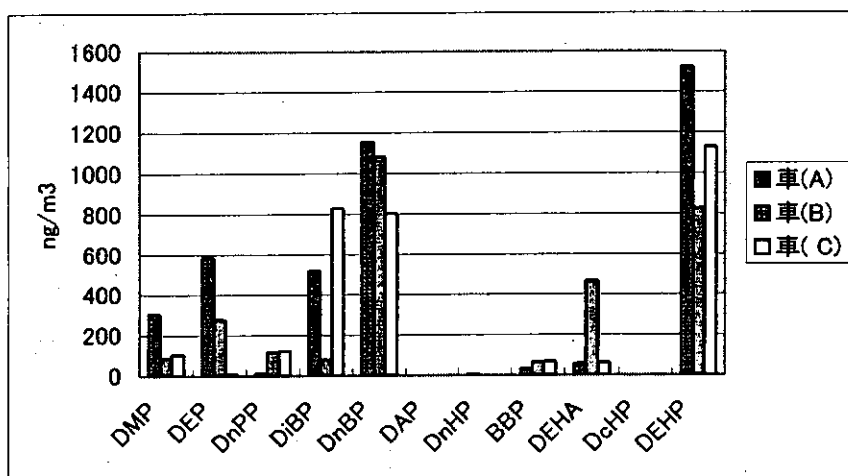
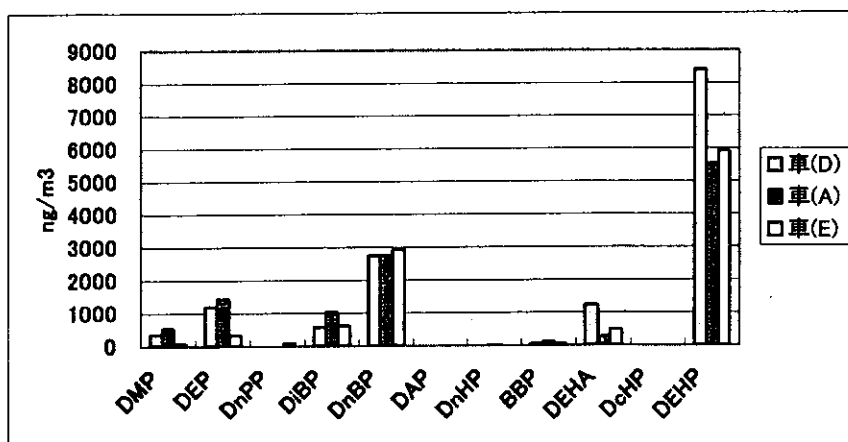


図 8 車内空气中 DnBP,DEHP と車内温度との関係(車 B)



2001.7.3 測定 平均車内温度:車(A)50.0℃、車(B)51.7℃、車(C)53.0℃



2001.8.15 測定 平均車内温度 全車 60℃以上

図 9 夏季の車内空气中可塑剤 (製造年比較)