

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究年度終了報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する  
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発（可塑剤）

研究分担者 齋藤 育江 東京都健康安全研究センター 主任研究員  
研究協力者 大貫 文 東京都健康安全研究センター 主任研究員

研究要旨

可塑剤のフタル酸エステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検討対象物質は、DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP、DINP 及び DIDP の 7 種とした。DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、これらを分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1  $\mu\text{m}$  の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 $m/z$  307 を定量用イオンとして、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品(DINP-1 及び DINP-2) が使用されており、室内環境中におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスタスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25%あった。そこで、DINP の定量は、 $m/z$  297 を定量用イオンとし、ピークの出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランク値を比較した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d<sub>4</sub>、DnBP-d<sub>4</sub>、BBP-d<sub>4</sub> 及び DEHP-d<sub>4</sub> を用いた添加回収試験では、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5%以下と低かった。この結果より、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを空気捕集用サンプラーの候補とし、これらを用いて、室内空気の時測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP については、両者に違いが無かったが、DEP、DiBP 及び DnBP については、AERO カートリッジの方が 30%以上低い傾向がみられたため、最終的に、捕集サンプラーとして、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

A. 研究目的

現在、厚生労働省の室内空気汚染（シックハウス）問題検討会（以下、シックハウ

ス検討会）において、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。シックハウス検討会では、初期リスク評価に基づいて指

針値策定候補物質を選定し、引き続いて対象化合物リストに従って、詳細リスク評価を実施する計画が立てられている。詳細リスク評価には、妥当性が検証された「測定方法」を用いて実態調査を行い、データを得る必要があるが、準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound、SVOC) については、「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況がある。そこで、本研究では、詳細リスク評価をスムーズに進めるため、SVOCのうち可塑剤及び難燃剤について、汎用性のある試験法を整備することを目的とする。平成27年度は、可塑剤として広く使用されているフタル酸エステル類について、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下、GC/MS) を用いた測定方法について検討を行ったので結果を報告する。

## B. 研究方法

### 1. 検討対象物質 (略号)

本研究における検討対象物質は、以下の7物質とした。指針値策定物質として Di-n-butyl Phthalate (DnBP)、Diethylhexyl Phthalate (DEHP)、指針値策定物質の代替物質として Diisononyl Phthalate (DINP)、Diisodecyl Phthalate (DIDP)、室内空気からの検出が報告されている<sup>1)</sup>物質として Diethyl Phthalate (DEP)、Diisobutyl Phthalate (DiBP)及び Benzyl Butyl Phthalate (BBP)。標準試薬は、DINPを除き、和光純薬のフタル酸エステル試験用を用いた。DINPについては、合成の出発原料が異なる2種の製品が存在し、それぞれ、含有する異性体が異なることから、関東化学の環境分析用試薬である DINP-1 及び DINP-2 を使用した。

### 2. GC/MS 分析用カラムの検討

フタル酸エステル類のうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、複数ピークとして検出されるが、その一部は保持時間が重なり、共通のイオンを有するため、分離定量が難しいことが知られている。そこで、この2物質の分離定量を可能とするための分析条件を確立する目的で、カラムの極性、カラムの長さ及び膜厚による比較検討を行った。

カラムの極性による比較では、極性の異なる3種のカラムを用い、無極性カラムとして DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、J&W 社)、微極性カラムとして Inert Cap 5MS/sil (長さ 15m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、GL サイエンス社)、極性カラムとして DB-17ht (長さ 15 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.15  $\mu\text{m}$ 、J&W 社) を用いて、同一の分析条件で DINP-2 及び DIDP を分析し、クロマトグラムの比較を行った。分析条件は、カラム温度: 90 (1 min) -6 /min-280 (7 min)、注入口温度: 280、検出器温度: 260、分析モード: SCAN であった。

カラムの極性を比較した結果、無極性カラムで最も分離が良いと考えられたことから、次に、長さ及び膜厚の異なる無極性カラム4種を用いてクロマトグラムの比較を行った。用いたカラムは、Ultra-1 (長さ 12 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.33  $\mu\text{m}$ 、Agilent 社)、Ultra-1 (長さ 30 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.33  $\mu\text{m}$ 、Agilent 社)、DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 1  $\mu\text{m}$ 、J&W 社)、DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1  $\mu\text{m}$ 、J&W 社) であり、分析条件は、上記と同様であった。

### 3 . GC/MS 分析条件の検討

分析用カラムを選定した後、GC/MS の分析条件について、カラム温度を中心に検討した。初期温度、昇温条件を変えた 5 条件により、DINP-1、DINP-2 及び DIDP を分析し、クロマトグラムを比較した。それぞれのカラム温度は、Method A : 90 ( 3 min ) - 8 /min - 210 ( 5 min ) - 10 /min - 250 ( 5 min ) Method B : 90 ( 3 min ) - 8 /min - 210 ( 5 min ) - 20 /min - 250 ( 5 min ) Method C : 90 ( 2 min ) - 6 /min - 210 ( 5 min ) - 20 /min - 250 ( 5 min ) Method D : 90 ( 3 min ) - 10 /min - 200 ( 10 min ) - 20 /min - 250 ( 8 min ) Method E : 80 ( 2 min ) - 8 /min - 210 ( 5 min ) - 20 /min - 250 ( 5 min ) であった。

また、分析に用いる内需標準物質の検討については、DnBP-d<sub>4</sub>、BBP-d<sub>4</sub> 及び DEHP-d<sub>4</sub> を用いて検量線を作成し、その直線性( R<sup>2</sup> ) を比較した。

### 4 . 妨害物質との分別定量

今回、検討対象としたのは、フタル酸エステル類 7 物質であったが、可塑剤として室内から検出され<sup>2)</sup>、分析の妨害となる可能性のある 2 物質について検討を行った。対象としたのは、Diethylhexyl Terephthalate ( DEHTP ) 及び Di-n-octyl Phthalate( DnOP ) である。いずれもフタル酸エステル類と共通のイオン m/z149 を有し、ピークの保持時間が DINP と近いことから、これらの影響を受けない定量方法を検討した。

### 5 . ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析

室内環境中のフタル酸エステル類は、ハ

ウスダストに吸着していることが知られており、特に分子量の大きい、DINP 及び DIDP については、ハウスダストからの検出率が高い<sup>3)</sup>。DINP については、異性体の異なる DINP-1 及び DINP-2 の 2 製品使用されているが、これらがどのような割合で室内から検出されるかについて情報を得るため、20 軒の住宅で採取したハウスダスト ( n=20 ) を分析した。ハウスダストの採取は、掃除機で床面を吸引して行い、食品、虫、プラスチック片等の異物を除いた後、ガラス試験管に 50 mg を分取した。これにアセトン ( 残留農薬試験用、和光純薬製 ) 1 mL を加え、10 分間超音波抽出後、内部標準として DnBP-d<sub>4</sub> を 1 µg 添加してフィルターろ過し、分析用試料とした。なお、試験に用いる器具は、使用直前にアセトン中で 10 分間超音波洗浄した。

### 6 . 空気捕集材の検討

空気中のフタル酸エステル類を採取するための捕集材として、3 種のサンプラーを用い、ブランク値及び回収率を比較し、同時サンプリングを行った。3 種のサンプラーは、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムである。ろ紙サンプラーは、直径 47 mm の石英繊維フィルター ( 2500QAT-UP、東京ダイレック製 ) 及び直径 47 mm のオクタデシルシリカゲル( ODS ) フィルター ( Empore Disk C<sub>18</sub> Fast Flow、3M 製 ) を用い、石英を前段、ODS を後段として組み合わせ、ろ紙ホルダー ( EMO-47、GL サイエンス製 ) にセットした ( 図 1 )。AERO カートリッジは、市販の製品で ( AERO LE Cartridge SDB400HF、GL サイエンス )、スチレンジビニルベンゼンポリマ

ー400 mg を内径 15 mm、長さ 20 mm のガラスカートリッジに充てんし、その上部にガラス繊維フィルターを配置し、O リングで押さえた構造になっている(図2)。ISO カラムは、ISO/DIS 16000-33 に従って、フロリジル(60/100 メッシュ、SUPELCO 製)を、内径 12 mm 長さ 200 mm のガラスカラム(20 mL エンブティガラスカラム、SUPELCO 製)に、長さ 100 mm となるよう充てんし、フロリジルの前後にグラスウールを詰めて調製した(図3)。

ろ紙サンプラーの調整方法を図4に、ISO カラムの調整方法を図5に示す。ろ紙サンプラーの調整では、石英繊維フィルターは400 で3時間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、あらかじめ、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。ISO カラムの調整では、フロリジルを800 で6時間加熱処理後、フロリジル5 g 当たり蒸留水150 µL を加えて45分間振とうし、ガラスカラムに100 mm 充てんした。この時、フロリジルの充てん量は17 g であった。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

ブランク値の確認では、未使用の各サンプラー(n=3)を溶媒で超音波抽出し、抽出液を窒素気流下で濃縮して、検討対象のフタル酸エステル類7種を分析した。抽出及び濃縮操作の概要を表1に示す。ろ紙サンプラー及びAERO カートリッジはアセトン10 mL、ISO カラムはISO/DIS 16000-33 に従い、トルエン25 mL を用いて抽出した。濃縮倍率は、ろ紙サンプラー及びAERO カ-

トリッジでは10倍、ISO カラムでは25倍であり、アセトンの濃縮は30分で完了したが、トルエンの濃縮には4時間を要した。

添加回収試験では、各サンプラーにDEP-d<sub>4</sub>、DnBP-d<sub>4</sub>、BBP-d<sub>4</sub>及びDEHP-d<sub>4</sub>の50 µg/mL 混合溶液を10 µL 添加し(添加量:各50 µg)、室内空気を2 L/min あるいは10 L/min の流速で24時間通気して回収率を求めた。

また、ろ紙サンプラー及びAERO カートリッジを用いて、室内空気の同時測定を行い、2 L/min 及び10 L/min の流速で24時間、室内空気を採取し、両サンプラーの測定値を比較した。

## C. 結果

### 1. GC/MS 分析用カラムの検討

無極性、微極性及び極性の3種のカラムを用い、DINP-2 及び DIDP の標準溶液を別々に分析し、重ね書きしたクロマトグラムを図6に示す。DINP-2 及び DIDP のピークの始りから終わりまでの幅については、無極性カラムがDINP-2:2.3 min、DIDP:3.0 min、微極性カラムがDINP-2:2.5 min、DIDP:3.3 min、極性カラムがDINP-2:2.3 min、DISP:3.2 min であり、両物質の重なり幅については、無極性カラムが1.3 min、微極性カラムが1.4 min、極性カラムが1.5 min であった。一方、DINP-2 のピークの本数は、無極性カラム及び微極性カラムでは、主に7本、極性カラムでは主に11本であった。DINP 及び DIDP は異性体が多いことから、ピークが1本で検出される他のフタル酸エステル類に比べると、同じ濃度でもピーク Height が低くなる。したがって、異性体の分離が悪く、ピーク数が少ない方が、

ピーク Height は高くなると考えられる。実際に DINP-2 の Height の最大値は、無極性カラムが 41 万、微極性カラムが 21 万、極性カラムが 11 万であった。また、DIDP のピーク Height についても、無極性カラムの方が高かったことから、3 種のカラムのうち、DINP-2 と DIDP の重なり幅が小さく、両物質のピーク Height が高い無極性カラムを分析用カラムとして選択した。

次に、長さ及び膜厚の異なる無極性カラムを用い、DINP-2 及び DIDP を別々に分析し、重ね書きしたクロマトグラムを図 7 に示す。長さが長く、膜厚が厚い方がピークの出現幅が広くなり、特に DIDP で、その傾向が顕著に見られた。比較の結果、長さ 15 m、膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  と、長さが短く、膜厚の薄いカラム(図 7、下段)で、ピークの出現幅が狭く、DINP-2 及び DIDP の重なりが少なくなる結果が得られたことから、このカラムを分析用カラムとして選択した。

## 2 . GC/MS 分析条件の検討

膜厚の薄い無極性カラム(長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1  $\mu\text{m}$ )を用い、カラムの昇温条件を変えて、DINP-1、DINP-2 及び DIDP を別々に分析し、重ね書きしたクロマトグラムを図 8 に示す。昇温条件を検討する中で、250 に達するまで、一定の割合で昇温するよりも、DINP-1 のピークが出始める 210 付近で、昇温を一旦止め、5 min 程度温度を維持することにより、DINP と DIDP の分離が改善され、その後、昇温速度を早めると、DIDP のピークの立ち上がりが良くなったことから、そのような条件で、最終的に比較検討した 5 つの Method を例として示した。Method A から Method E まで、

初期温度、昇温速度等を変えてクロマトグラムを比較した結果、3 物質のピークの始めからで終わりまでの幅が狭かったのは、Method B (DINP-1 : 5.0 min、DINP-2 : 4.6 min、DISP : 2.4 min) 及び Method E (DINP-1 : 5.5 min、DINP-2 : 4. min、DISP : 2.3 min) で、これら 2 つの Method は、ピーク Height も高かった。そこでこの 2 つの Method を用い、検討対象とする 7 種のフタル酸エステル類を分析したクロマトグラムを図 9 に示す。図からも明らかのように、Method B では、DEP、DiBP 及び DnBP のピーク Height が、Method E よりも低く、特に DEP では 2 倍程度の差があった。そこで、GC/MS 分析条件としては、ピーク Height が高い Method E を採用することとした。採用した GC/MS 分析条件を表 2 に示す。

DINP と DIDP の分離定量については、DINP-2 は、DIDP と一部ピークがかさなるものの、DINP-2 は DIDP の定量用イオン  $m/z$  307 を有しないため、この 2 物質の分離定量には支障はないと考えられた。一方、DINP-1 は、図 9 に示すように、後半に出現する異性体が  $m/z$  307 を有するため、DIDP の定量の際、妨害となる。そこで、この 2 物質の分離定量について検討を行った。DINP-1 及び DIDP を、濃度を変えて混合し、分析したクロマトグラムを図 10 に示す。上段は、25 ppm の DINP-1 を分析した結果で、 $m/z$  307 を  $m/z$  297 で除した値(307/297 比)は、0.33 であった。また、 $m/z$  307 を用いて DIDP として定量した場合、DIDP のピークの保持時間全体(24.5 min ~ 27.5 min)のピーク面積から求めると 4.2 ppm、DIDP のピークの後半分(26.0 min ~ 27.5 min)から求めると 0.9 ppm 相当となり、ピークの後

半部分の面積を用いて定量することにより、DINP-1 による DIDP への妨害を抑えられると考えられた。図 10 の中段は、DINP-1 及び DIDP をそれぞれ 25 ppm となるよう混合した溶液のクロマトグラムであるが、307/297 比は 1.42 と、DINP-1 のみの場合よりも 4.3 倍大きく、この比を用いれば、DINP-1 と DIDP が混在しているかどうかの判断の目安となると考えられた。また、m/z 307 を用いて、DIDP を定量する際に、ピークの保持時間全体の面積で定量すると、DIDP の濃度は 30.2 ppm と、実際より 1.2 倍高濃度に見積もられたが、ピーク後半部分の面積から求めた場合は、25.7 ppm と影響の程度は約 3%であった。図 10 下段は、DINP-1 が 250 ppm、DIDP が 25 ppm と 10 倍の濃度差がある溶液のクロマトグラムである。307/297 比は 0.46 と、DINP-1 のみを分析した時よりも 1.4 倍大きく、DIDP のピークの保持時間全体の面積で定量した場合は 55.7 ppm、ピーク後半部分の面積から求めた場合は 24.3 ppm となり、DINP-1 が DIDP よりも 10 倍高濃度の場合でも、妨害の程度は、約 3%に抑えられることがわかった。なお、ピーク後半部分の面積は、ピーク中央付近 (26.0 min) の異性体ピークの谷間から垂線を引き、ベースラインとピークの出終わりまでの線で囲まれた面積を用いた。

内部標準物質については、DnBP-d<sub>4</sub>、BBP-d<sub>4</sub> 及び DEHP-d<sub>4</sub> を用いて検量線を作成し、それらの直線性 (R<sup>2</sup>) を比較した結果を表 3 に示す。いずれの物質を用いても、R<sup>2</sup>=0.990 以上で、良好な直線性が得られたが、内部標準は 2 物質以内とし、各検討対象物質において最も R<sup>2</sup> 値が高かった内部標準を考慮した結果、DEP、DiBP、DnBP 及

び BBP の定量については DnBP-d<sub>4</sub>、DEHP、DINP-1、DINP-2 及び DIDP の定量については DEHP-d<sub>4</sub> を用いることとした。

### 3. 妨害物質との分別定量

検討対象の 7 種のフタル酸エステル類及び妨害物質と考えられる DEHTP、DnOP を分析して得られたクロマトグラム及び DEHTP、DnOP のマススペクトルを図 11 に示す。確立した GC/MS 分析条件で、これら 9 物質を分析した結果、DEHTP と DnOP のピークの保持時間は同じであり、DINP の出現時間の範囲と重なることがわかった。しかし、DEHTP 及び DnOP は、DINP の定量用イオン m/z 297 及び確認用イオン m/z 307 を有しないことから、定量用イオンを分けることにより、DINP との分別定量が可能と考えられた。また、DEHTP と DnOP は、保持時間が同じであることから、検出されたピークがどちらの物質であるかについて判断するためには、m/z 261、m/z 279、m/z 167 及び m/z 149 の強度比を確認することにより、どちらの物質か判別が可能と思われた。

### 4. ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析結果

住宅のハウスダスト 20 件を分析した結果、DINP はすべての試料から、DIDP は、96%の試料から検出された。分析によって得られたクロマトグラムの例を図 12 に示す。検出された DINP が、DINP-1 か DINP-2 かについての内訳をみると、DINP-1 が検出された試料が 1 件 (例: ハウスダスト 1)、DINP-2 が検出された試料が 14 件 (例: ハウスダスト 2)、DINP-1 及び DINP-2 が混在していると考えられた試料が 5 件 (例: ハ

ウスダスト3及び4)であった。なお、2種のDINPが混在している試料について、DINP-1とDINP-2の濃度比は算出できなかったが、ピーク形状から推察すると、いずれもDINP-1よりもDINP-2の方が多く含まれていると考えられた。両物質は、定量用イオンを $m/z$  297とし、ピークの出始めからで終わりまでの面積を用いて定量計算することが適当と考えられた。しかし、保持時間の範囲内に、標準物質のピークとは明らかに異なるピークを含む場合は、それらのピークを除いて面積値を算出することが必要であった。そのような試料は、今回調査したハウスダスト20件中では1件見られた。DINP-1とDIDPの分離定量については、 $m/z$  307を持たないDINP-2が主に検出されたこともあり、 $m/z$  307で、DIDPのピーク後半部分の面積を用いることで妨害なく定量が可能であった。また、ハウスダスト3のように、DEHTPが検出された試料も散見された。

DINP-1及びDINP-2の検量線を図13に示す。 $m/z$  297でピークの出始めからで終わりまでのピーク面積を比較すると、DINP-1の面積はDINP-2に比べて約 $2/3$ と小さく、DINPの濃度を正確に定量するためには、DINP-1及びDINP-2の両方の標準物質を用いる必要があると考えられた。しかし、ハウスダストの分析結果からもわかるように、DINP-1が主に検出される割合は低く、DINP-1及びDINP-2が混在している場合でも、DINP-2が主であったことから、DINP-2を標準物質として用いることで、ほぼ問題なくDINPの定量が可能であると考えられた。ただし、ピーク形状からDINP-1が主に検出されたと判断される場合に、DINP-2を

標準物質として濃度を算出した際には、DINP-1とDINP-2の面積比を考慮し、算出した濃度に係数(1.5)を掛け合わせ、DINP-1の濃度を補正する必要があると考えられた。

## 5. 空気捕集材の検討

ろ紙サンプラー、AEROカートリッジ及びISOカラムの3種のサンプラーについて、それぞれのブランク値を表4に示す。検討対象のフタル酸エステル類7物質のうち、DINP及びDIDPはいずれのサンプラーからも検出されなかった。ブランク値が最も低かったのは、AEROカートリッジであり、サンプラー1個あたりDEP、DnBP及びDEHPが1.3~13.7ng検出された。次にブランク値が低かったのは、ろ紙サンプラーでDEP、DnBP及びDEHPが2.0~23.6ngと、AEROカートリッジの約2倍であった。これに対して、ISOカラムはDnBP及びDEHPのブランクが高く、DnBPが181ng、DEHPが213ng検出された。

添加回収試験の様子を図14に、結果を表5に示す。通気の流速が2L/minの場合、ろ紙サンプラーでの回収率は91.8%~95.5%、AEROカートリッジの回収率は88.1%~93.3%といずれも良好であったが、ISOカラムでは3.5%~5.0%と低い値であった。通気の流速を10L/minとした場合は、ろ紙サンプラーの回収率は92.8%~100.1%、AEROカートリッジの回収率は85.9%~94.6%と、いずれも良好であった。なお、ISOカラムについては、通気流速が10L/minまで上がらなかったため、10L/minでの試験を行うことができなかった。

検討対象物質のうち、ブランクが検出された物質については、ブランク値の3倍、

ブランクが検出されなかった物質については、クロマトグラムの S/N=5 から、定量下限値を算出した。結果を表 6 に示す。ISO カラムは、10L/min では通気できなかったため、2L/min における定量下限値のみを算出した。DINP 及び DIDP については、ブランクは検出されなかったが、異性体ピークが多いことから、それぞれのピーク Height が小さくなるため、定量下限値は、その他の物質に比べて 10 倍～100 倍大きい値であった。以上の結果から、空气中フタル酸エステル類の捕集材としては、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジが適当と考えられた。

次に、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムを用いて、室内空気的同时測定を行った結果を表 7 に示す。ISO カラムについては、回収率が悪かったため、サンプラーとしては適切ではないと考えられたが、参考として、同時測定を行った。ろ紙サンプラーと AERO カートリッジから求めた濃度を比較すると、DEHP 以外については、ろ紙サンプラーよりも AERO カートリッジの方が濃度が低い傾向がみられた。2 種のサンプラーを用いて求めた濃度に 30%以上の差があったのは、流速 2 L/min の場合は、DEP で 55%、流速 10 L/min の場合は、DEP で 40%、DiBP 及び DnBP で 32% のであり、いずれも AERO カートリッジから求めた濃度が低値を示した。この結果から、フタル酸エステル類用の捕集材としては、ろ紙サンプラーが最も適切と判断した。また、ISO カラムについては、10L/min では通気できなかったため、2L/min 及び 5L/min で空気を捕集したが、求められた測定値は AERO カートリッジよりも更に低く、ろ紙

サンプラーに比べると、約 1/2 以下の結果であった。

#### D. 考察

今回、検討対象としたフタル酸エステル類は、年間で約 20 万 t (2015 年) 生産され<sup>4)</sup>、可塑剤として広く使用されている。物質別にみると、年間生産量のうち 59%を DEHP が占めており、次いで DINP が約 34%、DIDP が 2.4%の順となっている<sup>4)</sup>。DINP は、合成の出発材料が異なる 2 種の製品が主に使用されており、DINP-1 は、オクテンを出発材料とし、異性体の成分として、3,4-、3,5-、3,6-、4,5-、4,6-及び 5,6-ジメチルヘプタノールを 95%以上の割合で含む<sup>5)</sup>。一方、DINP-2 は、n-ブテンを出発材料とし、異性体の成分としては、主にメチルオクタノール及びジメチルヘプタノールを含有している<sup>5)</sup>。これら 2 種の製品は、商業的用途においては、特に区別することなく使用されているが、ハウスダストの測定結果から、室内環境においては、DINP-2 が主に使用されている住宅の割合が高いと考えられた。しかし、同調査で、DINP-1 と DINP-2 が混在した試料が 25%検出されていることから、定量の際には、m/z 297 を定量用イオンとして、DINP の出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。

ISO では、現在、フタル酸エステル類測定法の標準化が進められており、DIS ステージにある (ISO/DIS 16000-33 Indoor air – Part 33: Determination of phthalates with GC/MS)。なお、DIS とは Draft International Standard の略で、照会段階にある ISO 国際規格案を指す。そこで、本研究においても、ISO/DIS 16000-33 に従って、フタル酸エス



テル類捕集用のカラムを作成し、添加回収試験を行ったが、回収率は5%以下と、悪い結果であった。また、ろ紙サンプラー、AEROカートリッジ及びISOカラムを用いて、同時に室内空気測定を行った結果では、ISOカラムで得られた測定値は、ろ紙サンプラーで得られた測定値よりも40%以上低かった。ISOカラムにおいて、回収率及び空气中濃度の測定値が他のサンプラーよりも低くなった一因として、カラム調製時にフロリジル不活性化のために、蒸留水を添加することが考えられた。ISOカラムの抽出にはトルエンを用いるが、水とトルエンの相溶性は極めて低く、フタル酸エステル類がフロリジル中の水分に溶け込んだ場合、抽出効率は低下する可能性が考えられる。また、ISOカラムから抽出した試料のクロマトグラムは、ピークの半値幅が広く、ピークトップが割れた状態であったことから、少量の水分がトルエンに混入し、分析を妨害していることが予想された。カーボンディスクを吸着剤として用いた場合、抽出溶媒はアセトン：トルエン=7:3が最も抽出効率が良いとの報告<sup>6)</sup>もあることから、トルエンに親水性の溶媒を混合することで、回収率が向上する可能性が考えられる。

ISOカラムのブランクについては、他のサンプラーに比べてDnBP及びDEHPのブランクが高かった。これについては、ISOカラムを調製する際に使用したグラスウールに起因する可能性が考えられる。グラスウールは、シラン処理済のものを使用した。使用前にアセトンで洗浄したところ、アセトンの揮発に伴って温度が下がり、空气中の水分がグラスウール表面に結露する状況が観察された。したがって、結露した

水分に空气中のDnBP及びDEHPが吸着された可能性があることから、アセトンで洗浄する場合は、結露が起らないよう、減圧乾燥などの手法を用いる必要があると考えられた。

AEROカートリッジは、ブランク値及び添加回収率は良好であったが、室内空气の同時測定においては、DEHP以外の物質の測定値が、ろ紙サンプラーよりも低い傾向が見られた。DEHPは、空气中でほとんどすべてが粒子状として存在していると考えられ<sup>1)</sup>、ろ紙サンプラー及びAEROカートリッジは、前段に、それぞれ、ガラス繊維フィルター及び石英繊維フィルターを有する構造であることから、この前段のフィルターによりDEHPが効率良く捕集され、両サンプラーにおける測定値が同程度だったと考えられる。一方、他の検討対象物質については、一部がガス状として存在していると推察され<sup>1)</sup>、ろ紙サンプラー及びAEROカートリッジの値を比べると、空気採取流速が大きい方が、2つのサンプラーの測定値に差のある物質数が多かった。したがって、AEROカートリッジでは、ガス状フタル酸エステル類の捕集効率が十分ではない可能性が考えられる。なお、今回の実験で用いたAEROカートリッジは、スチレンジビニルベンゼンポリマーを400mg含有するものであり、800mg含有の製品も販売されていることから、ポリマー量の多い製品を使用すれば、ガス状フタル酸エステル類の捕集効率が上がる可能性が考えられる。

## E. 結論

可塑剤のうち、フタル酸エステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。

検討対象物質は、DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP、DINP 及び DIDP の 7 種とした。これらのうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、両者を分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1  $\mu\text{m}$  の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 $m/z$  307 を定量用イオンとし、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であることがわかった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品 (DINP-1 及び DINP-2) が使用されていることから、室内環境におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスダスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25%検出された。そこで、DINP の定量は、 $m/z$  297 を定量用イオンとし、ピークの出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。フタル酸エステル類の分析の際に、妨害物質となる可能性が高い、DEHP 及び DnOP については、DINP のピークの出現範囲内に検出され、両物質は保持時間が同じであることがわかった。DINP の定量用イオンは  $m/z$  297 であり、DEHP 及び DnOP はこのイオンを持たないため、DINP の定量には支障が無いと考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランクを検討した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d<sub>4</sub>、DnBP-d<sub>4</sub>、BBP-d<sub>4</sub> 及び DEHP-d<sub>4</sub> を用いた添加回収試験の結果では、ろ紙サンプラー及

び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5%以下と低かった。この結果より、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを捕集用サンプラーの候補とし、これらを用いて、室内空気の同時測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP については、両者に差が無かったが、DEP、DiBP 及び DnBP については、AERO カートリッジの方が 30%以上低い傾向がみられ、最終的に捕集サンプラーとしては、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

#### 文献

- 1) 斎藤育江、大貫 文、瀬戸 博：室内空气中フタル酸エステル類の測定、室内環境学会誌、**15**(1)、p13-22、2002
- 2) 島津製作所 分析計測事業部：GC-MS を用いた玩具中のフタル酸エステルの分析 Technical Report No.4  
<http://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/support/lib/pdf/c146-0274.pdf>
- 3) Abb M., Heinrich T., Sorkau E., Lorenz W.: Phthalate in house dust, *Environ. Int.*,**35**(6) 965-970,2009
- 4) 可塑剤工業会：生産・出荷統計データ  
<http://www.kasozai.gr.jp/data/>
- 5) 食品安全委員会 器具・容器包装専門調査会：器具・容器包装評価書 フタル酸ジイソノニル(DINP)
- 6) 巴義和、磯崎明德、松村敏郎、濱田実香、今中努志：室内空气中のフタル酸エステル類の測定法の検討とそのアプリケーション、室内環境学会誌、14(1)、p62-63、2001

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 斎藤育江, 大貫 文, 鈴木俊也, 栗田雅行: シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染. 東京都健康安全研究センター研究年報, 2015; 66: 225-233.
- 2) 斎藤育江, 大貫 文, 鈴木俊也, 栗田雅行: ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分、温湿度及び粒子状物質の影響. 臨床環境医学, 2015; 24(1): 37-47.
- 3) 大貫 文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 保坂三継, 中江 大: 線香等から放出される揮発性有機化合物類, アルデヒド類及び有機酸の調査. 室内環境, 2015; 18(1): 15-25.

### 2. 学会発表

- 1) 斎藤育江, 菱木麻佑, 大貫 文, 香川(田中) 聡子, 武内伸治, 上村 仁, 神野透

人, 鈴木俊也, 栗田雅行: 居住住宅における室内空气中臭素系難燃剤の粒径別測定. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)

- 2) 大貫 文, 角田徳子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行: シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染について - ヒドロキシルアミンの測定 - . 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 3) 角田徳子, 大貫 文, 大久保智子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行: シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染について - 2 ブタノンオキシムの測定 - . 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)

## G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし

表 1 各サンプラーの抽出及び濃縮操作の概要

サンプラー	抽出溶媒		分取液量 (mL)	分析試料 液量(mL)	N <sub>2</sub> パージ条件 温度・時間	相当空気量* (m <sup>3</sup> /mL)
	種類	液量(mL)				
ろ紙サンプラー	アセトン	10mL	5 mL	0.5 mL	50 ・ 30min	2.88m <sup>3</sup> /mL
AERO カートリッジ	アセトン	10mL	5 mL	0.5 mL	50 ・ 30min	2.88m <sup>3</sup> /mL
ISO カラム	トルエン	25mL	5 mL	0.2 mL	70 ・ 240min	2.88m <sup>3</sup> /mL

\* : 2 L/min で 24 時間採取した場合の(採取空気量 : 2.88 m<sup>3</sup>)、分析試料 1 mL あたりの空気量

表 2 フタル酸エステル類の GC/MS 分析条件

Gas Chromatograph	GC-2010	
Mass spectral detector	GCMS-QP2010	
Column	DB-1 15 m×0.25 mm i.d.×0.1 μm	
Oven temperature	80°C(2 min)-8°C /min-210°C(5 min) - 20°C /min-250°C (5 min)	
Carrier gas	Helium, 50 kPa(constant pressure mode)	
Inlet temperature	280°C	
Injection volume	1μL, splitless mode (purge on time 3 min)	
Detector temperature	260°C	
Acquisition mode	SIM	
Compounds	Quantification Ion	Confirmation Ion
DEP	149	177
DiBP	149	223
DnBP	149	223
BBP	149	206
DEHP	149	167
DINP-1	297	307
DINP-2	297	149
DIDP	307	149
DOP	279	261
DEHTP	261	279
DnBP-d <sub>4</sub>	153	-
BBP-d <sub>4</sub>	153	-
DEHP-d <sub>4</sub>	153	-

表3 3種の内部標準を用いた内部標準法による検量線の直線性(R<sup>2</sup>)比較

Compounds	内部標準物質		
	DnBP-d <sub>4</sub>	BBP-d <sub>4</sub>	DEHP-d <sub>4</sub>
DEP	0.9953	0.9900	0.9891
DiBP	0.9995	0.9993	0.9992
DnBP	0.9997	0.9990	0.9987
BBP	0.9991	0.9993	0.9987
DEHP	0.9985	0.9987	0.9989
DINP-1	0.9835	0.9935	0.9955
DINP-2	0.9959	0.9960	0.9960
DIDP(全体)	0.9989	0.9994	0.9994
DIDP(後半)	0.9975	0.9975	0.9999

濃度範囲 0～5 µg/mL : DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP

0～25 µg/mL : DINP、DIDP

表4 各サンプラーあたりのフタル酸エステル類ブランク値(ng)

サンプラー	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP
ろ紙サンプラー	2.0±0.10	<1.0	23.6±3.0	<5.0	23.0±5.6
AERO カートリッジ	1.3±0.20	<1.0	10.1±1.5	<5.0	13.7±2.8
ISO カラム	5.1±3.6	4.0±1.4	<b>181±78.5</b>	<5.0	<b>213±162</b>
アセトン	<1.0	<1.0	11.2±3.1	<5.0	11.6±1.7

DINP-1、DINP-2 及び DIDP は、各捕集材ともに不検出

表5 24時間通気後のフタル酸エステル類回収率(%)

サンプラー	DEP-d <sub>4</sub>	DnBP-d <sub>4</sub>	BBP-d <sub>4</sub>	DEHP-d <sub>4</sub>
2 L/min×24 h				
ろ紙サンプラー	95.5±1.9	94.8±4.7	93.1±1.5	91.8±3.4
AERO カートリッジ	93.3±8.6	88.1±10.8	91.0±6.8	89.7±6.6
ISO カラム	4.1±1.1	5.0±1.3	4.1±0.93	3.5±0.86
10 L/min×24 h				
ろ紙サンプラー	96.5±2.6	98.6±3.9	92.8±4.2	100.1±5.0
AERO カートリッジ	94.6±4.2	93.8±2.8	92.3±5.8	85.9±4.5

4種のd体混合溶液(50 µg/mL)を各サンプラーに10 µL添加後(添加量:各0.5 µg)、通気した

表6 空气中フタル酸エステル類濃度の定量下限値(ng/m<sup>3</sup>)

サンプラー	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP	DINP-1	DINP-2	DIDP
2 L/min×24 h								
ろ紙サンプラー	5.0	1.0	50.0	5.0	50.0	1,500	500	500
AERO カートリッジ	3.0	1.0	20.0	5.0	25.0	1,500	500	500
ISO カラム	13.0	10.0	360	5.0	470	1,500	500	500
10 L/min×24 h								
ろ紙サンプラー	1.0	0.2	10.0	1.0	10.0	300	100	100
AERO カートリッジ	0.5	0.2	5.0	1.0	5.0	300	100	100

表7 各種サンプラーを用いた室内空気的同时測定結果

空气中濃度(ng/m <sup>3</sup> )	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP
2 L/min×24 h					
ろ紙サンプラー	8.0	2.6	ND	ND	67.6
AERO カートリッジ	3.6	2.4	20.1	ND	70.5
ISO カラム	2.5	ND	14.2	ND	35.2
10 L/min×24 h					
ろ紙サンプラー	29.6	6.5	71.9	4.1	118
AERO カートリッジ	17.9	4.4	48.8	3.4	124
ISO カラム*	8.0	1.9	23.8	2.1	52.4

DINP 及び DIDP は定量下限値未満

\* : ISO カラムは、流速が 10 L/min には上がらなかったため、5 L/min で通気した

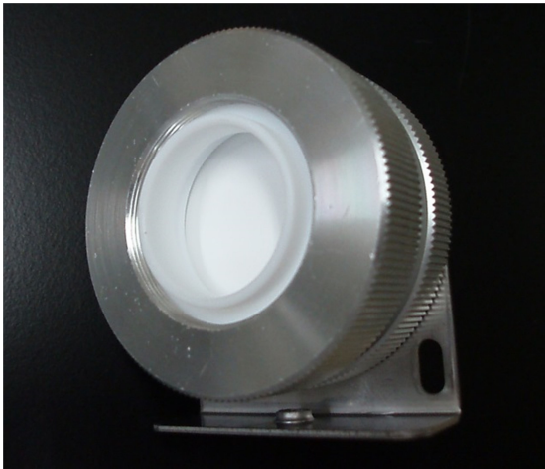


図1 石英繊維フィルター及び ODS フィルター  
をセットしたろ紙サンプラー

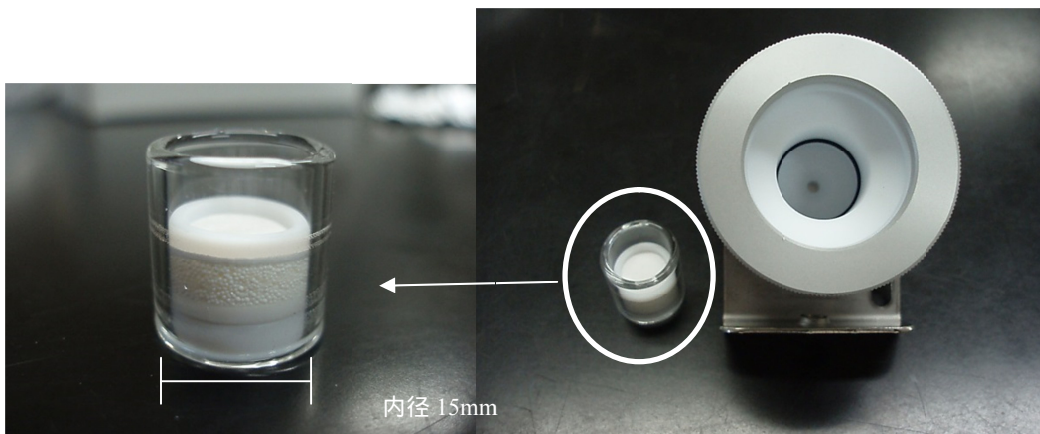



図2 AERO カートリッジ(左図)及びホルダー(右図)



図3 ISO/DIS 16000-33 に従って調整した ISO カラム

石英繊維フィルター                      ODS フィルター

加熱処理                                      アセトンにより浸漬洗浄  
(400℃、3 h 加熱処理)                      (アセトンを取り変えて 5 回)



ろ紙ホルダー(アセトン洗浄済)にセット  
(前段：石英繊維フィルター、後段：ODS フィルター)

図 4 石英繊維フィルター及び ODS フィルターを用いた  
フタル酸エステル類測定用サンプラーの調製方法

フロリジル(60/100 メッシュ)

加熱処理 (800℃、6 h)

蒸留水添加  
(150  $\mu$ L/フロリジル 5 g)

45 分間振とう

ガラスカラムに充填

[ カラム：内径 10 mm~12 mm  
          長さ 200 mm  
充填量：100 mm ~ 130 mm ]

図 5 ISO/DIS 16000-33 によるフタル酸エステル類  
測定用サンプラーの調製方法



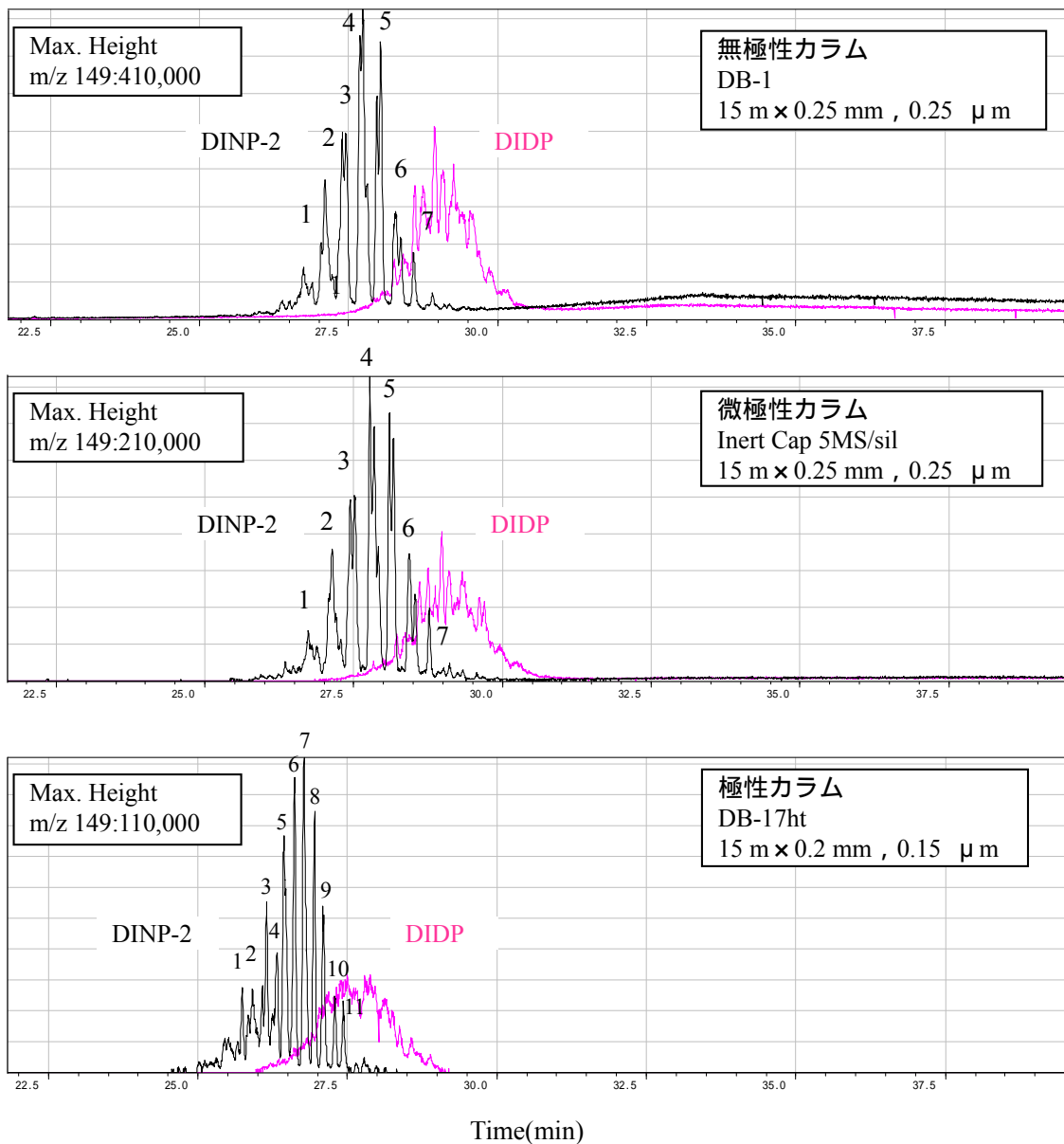


図6 極性の異なるカラムによる DINP-2 及び DIDP の GC/MS クロマトグラム比較

カラム温度 : 90 (1 min) - 6 /min - 280 (7 min)

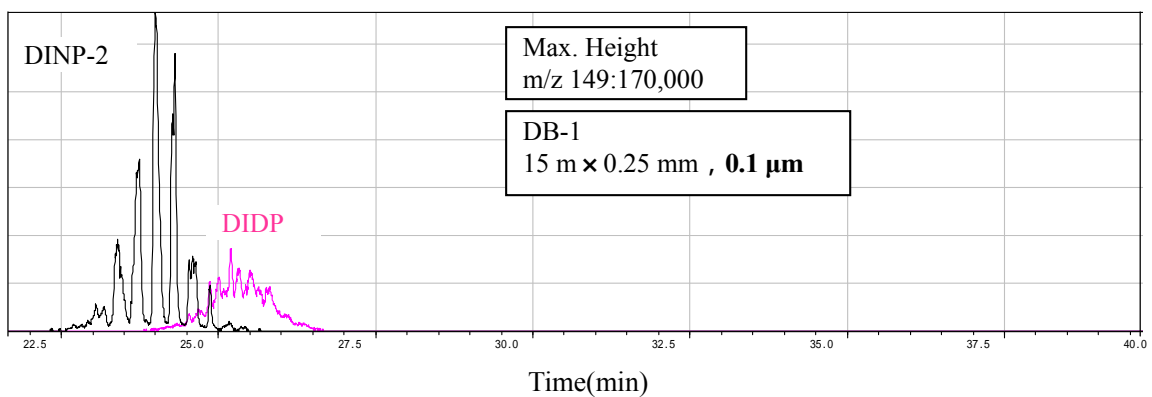
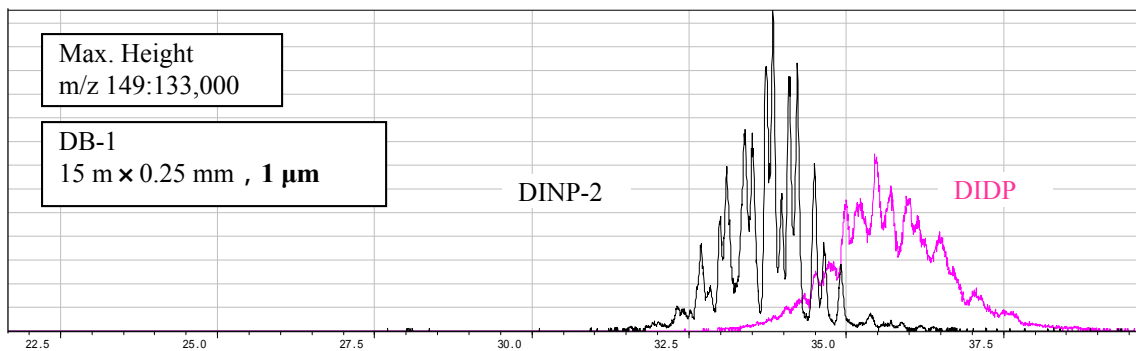
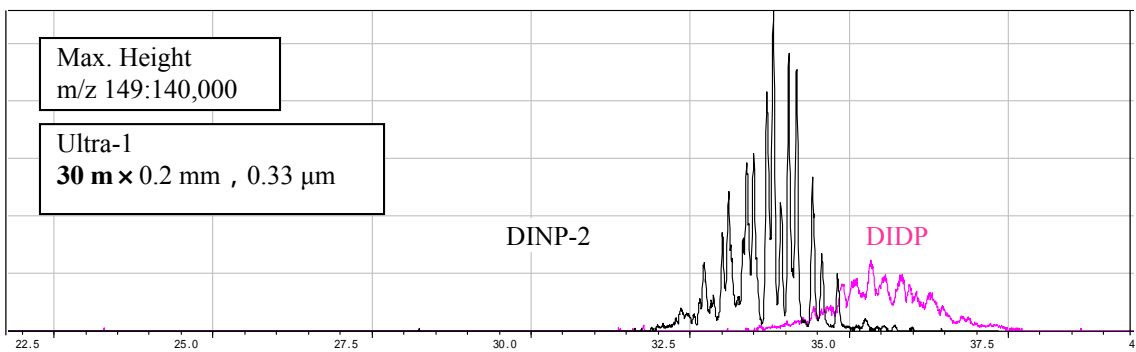
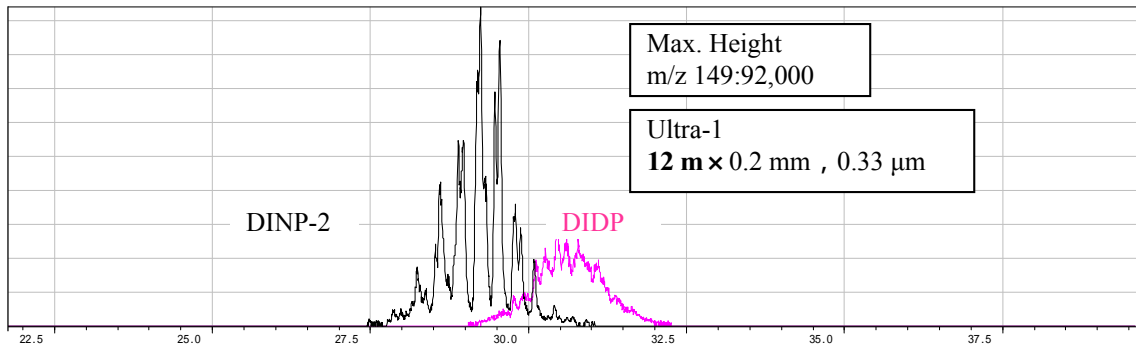


図7 長さ及び膜厚の異なる無極性カラムにより分析した DINP-2 及び DIDP のクロマトグラム比較

カラム温度：90 (1 min) - 6 /min - 280 (7 min)

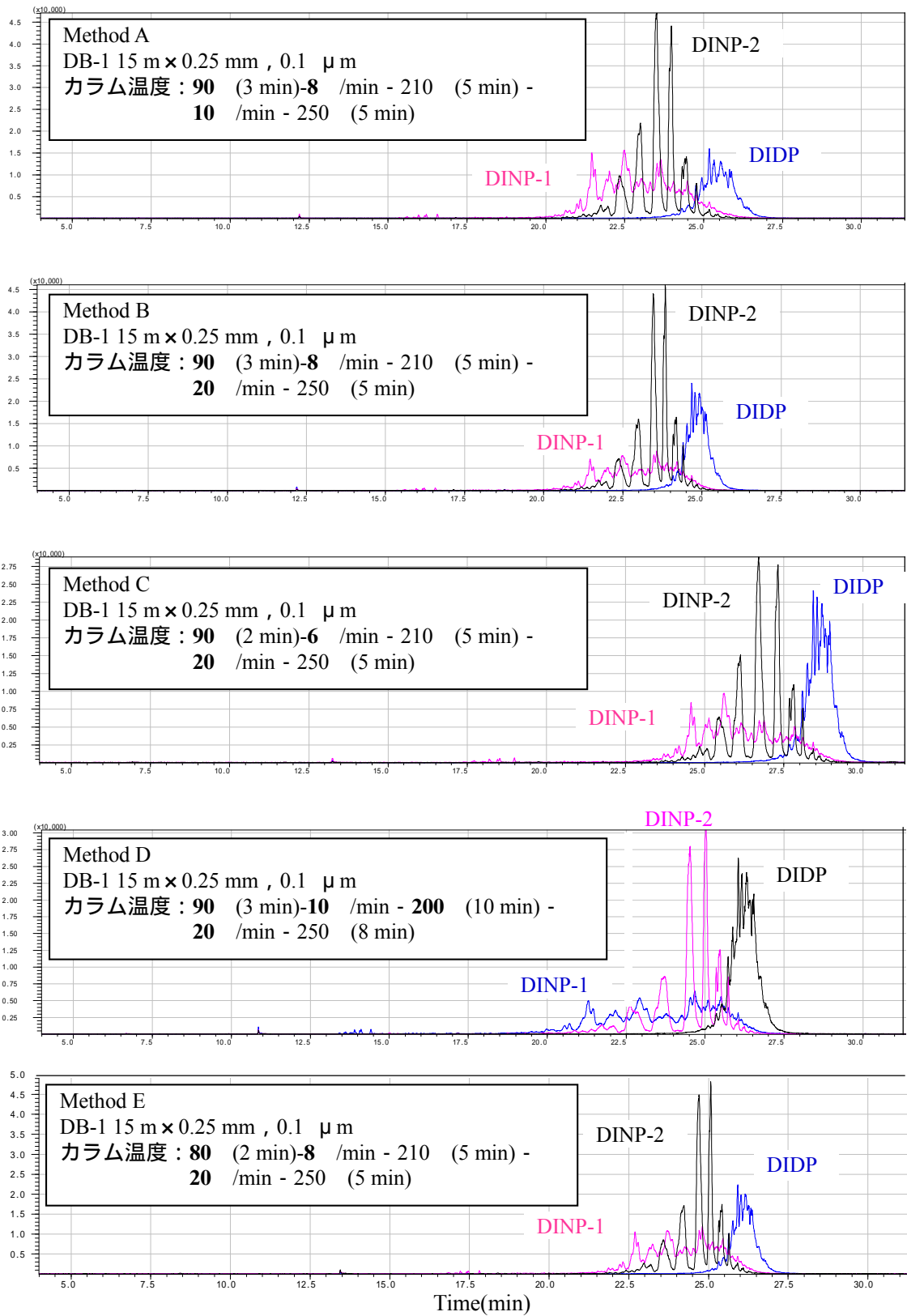


図 8 カラム温度の違いによる DINP-1、DINP-2 及び DIDP のクロマトグラム比較

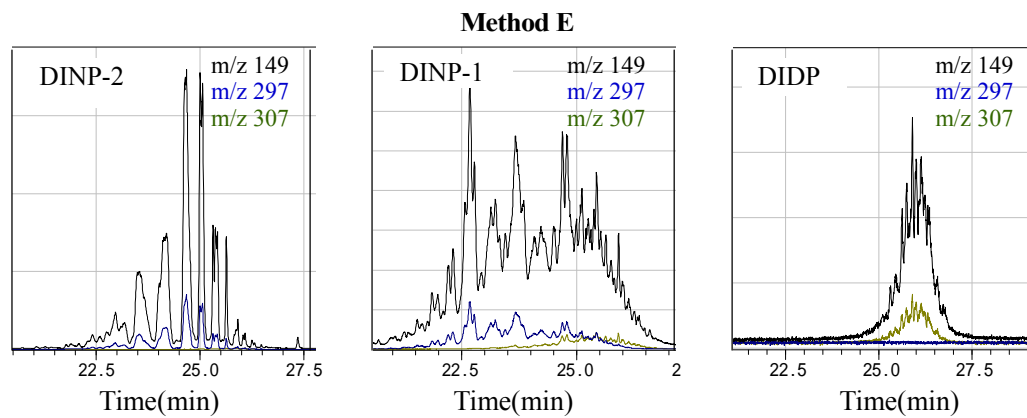
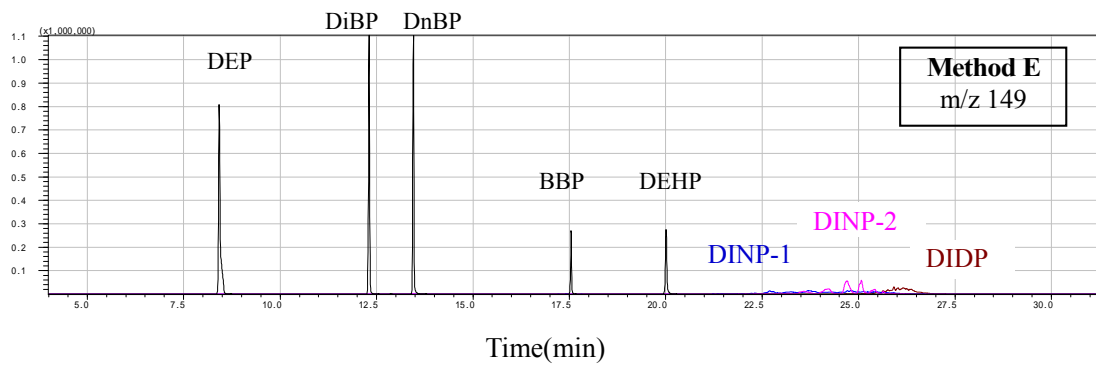
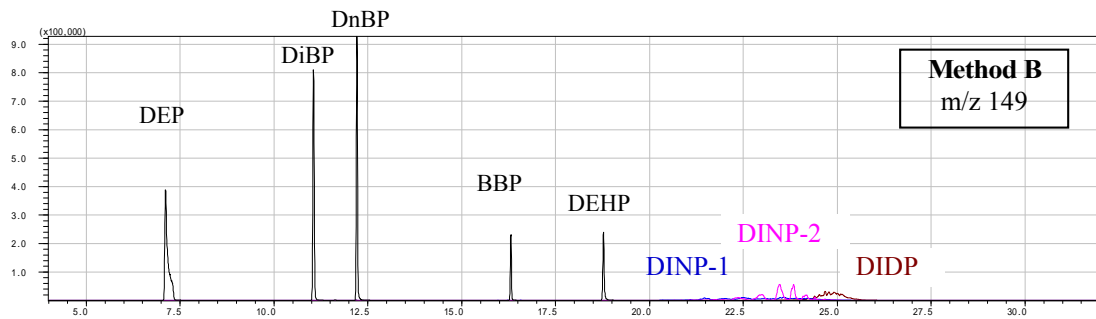


図9 測定対象フタル酸エステル類の GC/MS クロマトグラム

DEP: Diethyl Phthalate, DiBP: Diisobutyl Phthalate, DnBP: Di-n-butyl Phthalate,  
 BBP: Benzyl Butyl Phthalate, DEHP: Diethylhexyl Phthalate, DNP: Diisononyl Phthalate, DIDP:  
 Diisodecyl Phthalate

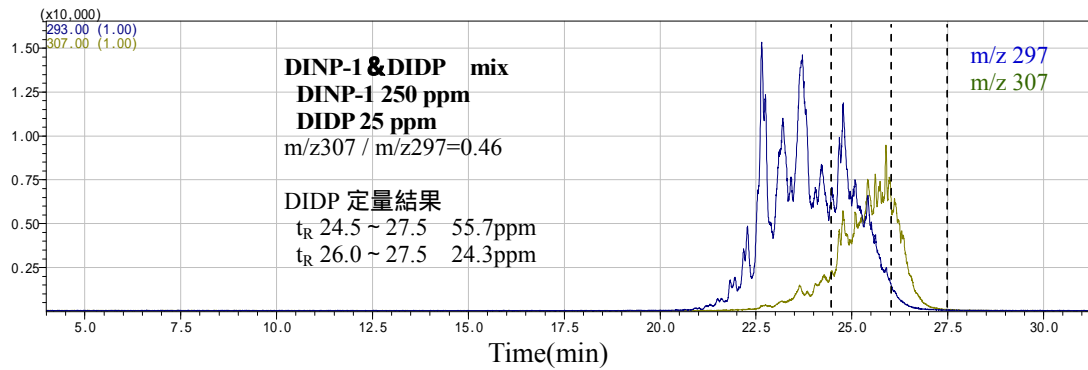
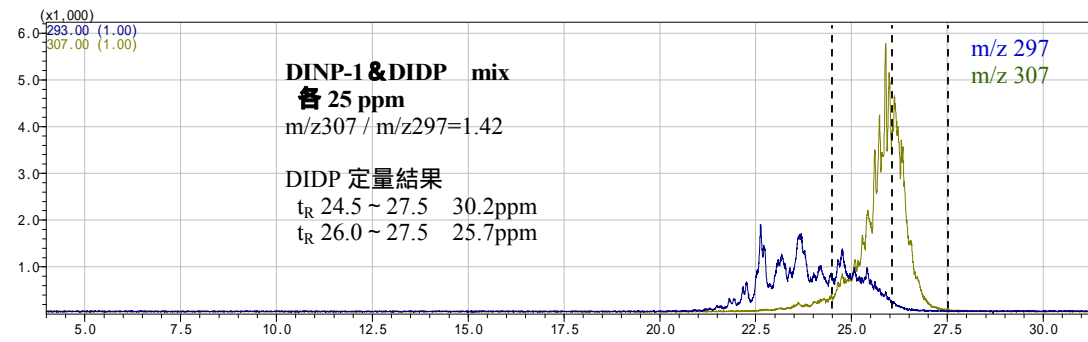
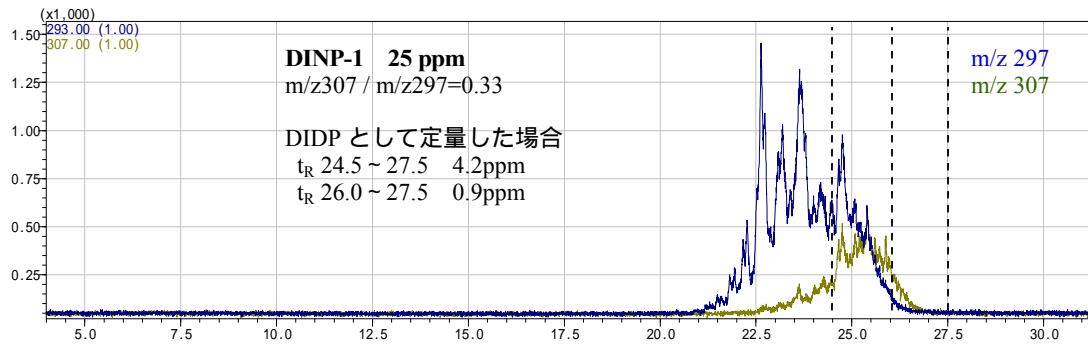


図 10 DINP-1 及び DIDP 混合標準液の GC/MS クロマトグラム

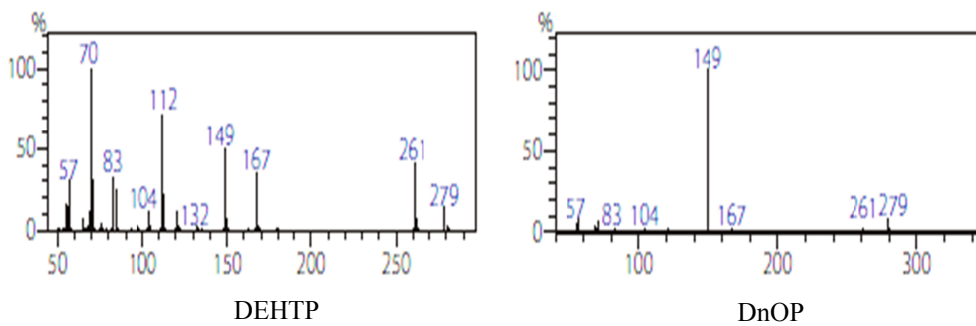
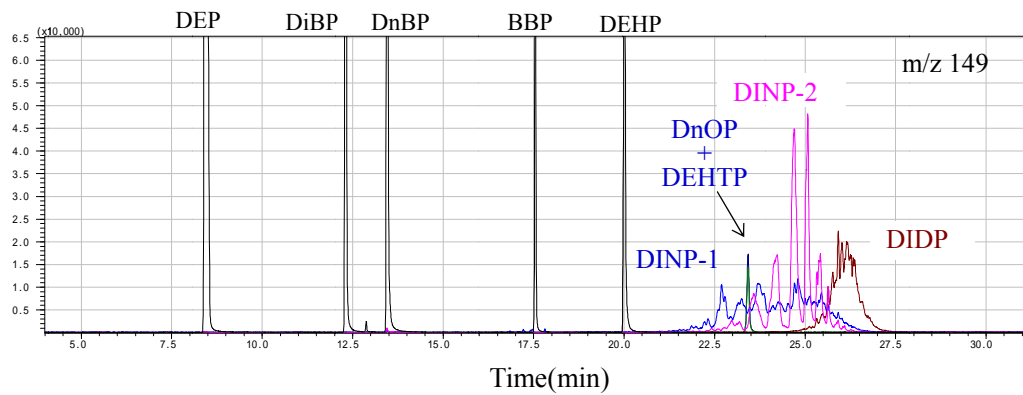


図 11 DEHTP 及び DnOP のクロマトグラム及びマススペクトル  
 DnOP: Di-n-octyl Phthalate、 DEHTP: Diethylhexyl Terephthalate

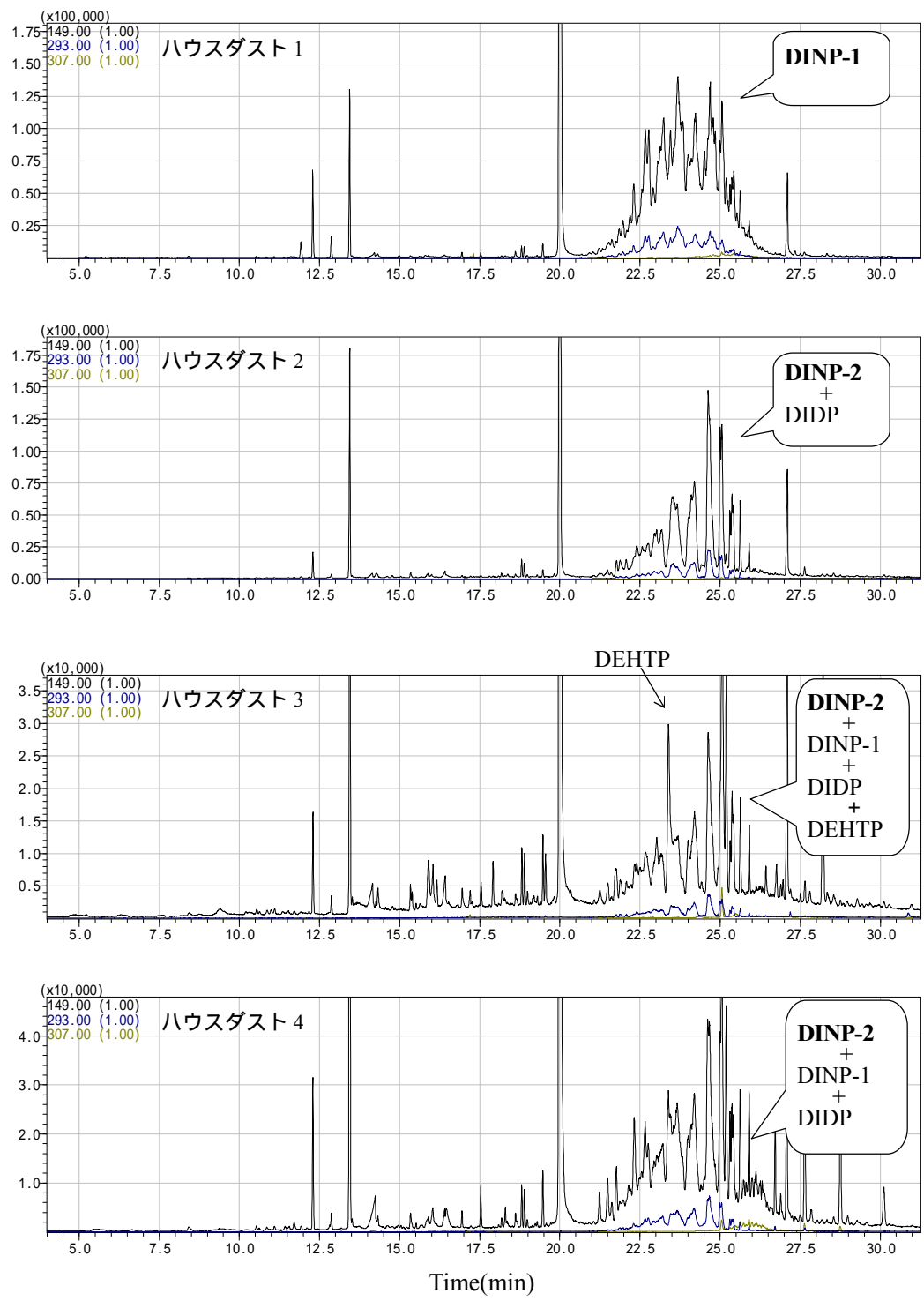


図 12 ハウスダスト抽出液の GC/MS クロマトグラム

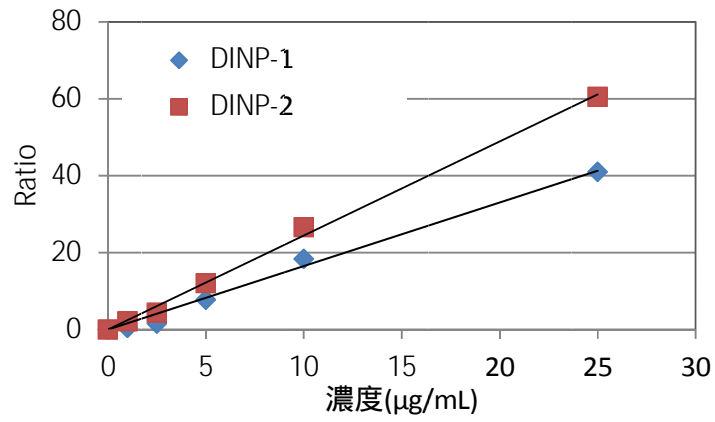


図 13 DINP-1 及び DINP-2 の検量線



図 14 各種サンプラーを用いた添加回収試験の様子 (流速 2 L/min)