

原著論文

室内空气中フタル酸エステル類の測定

斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博

[受付 2002.1.9] [受理 2002.4.9]

Determination of Phthalates in Indoor Air

Ikue Saito, Aya Onuki, Hiroshi Seto

[Received Jan 9, 2002] [Accepted Apr 9, 2002]

要 旨

室内空気中のフタル酸エステル類による汚染実態を明らかにする目的で、1999年12月～2000年10月の冬期及び夏期に、東京都内の住宅（46軒，92室），オフィスビル（25棟，50室）の室内空気及び外気（52カ所）のフタル酸エステル類濃度を調査した。

その結果、室内から8種のフタル酸エステル類が検出され、フタル酸ジ-n-ブチル（DnBP）（78.4～7,220 ng/m³）及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP）（10.8～2,380 ng/m³）は他に比べて高濃度だった。室内で高濃度に検出された物質は、フタル酸ジメチル（DMP）、フタル酸ジエチル（DEP）、フタル酸ジイソブチル（DiBP）、DnBP、フタル酸ベンジル（BBP）及びDEHPの6種で、室内と外気とを比較すると、前述の6物質はBBPを除き室内の方が4.3～45.6倍高濃度であった。住宅とオフィスビルを比較すると、DEP、DiBP及びDnBPはオフィスビルの方が有意に高濃度だった。室温と濃度については、DnBP及びDEHPを含む数種のフタル酸エステル類で有意な正の相関がみられ、冬期と夏期の濃度を比較すると、住宅では季節による濃度変動が大きかった。また、室温4.9℃～31.2℃の範囲において、DMPは91%以上がガス状、DEHPは85%以上が粒子状物質として捕集されていた。これに対して、DEP、DiBP、DnBP及びBBPでは、室温の上昇によりガス状の割合が増加する傾向がみられた。

Abstract

The concentrations of indoor air phthalates (10 compounds) were measured. The samples were collected from 92 rooms of 46 houses and 50 offices of 25 buildings in Tokyo during the summer and winter months between December 1999 and October 2000. Air sampling was carried out using a quartz fiber filter and a solid phase extraction disc (EmpoerTM C18) to collect the particle and gas phase compounds, respectively. The air was pumped through the filters and discs at a rate of 10 L/min for 24 hours (14.4 m³). They were extracted separately with acetone and phthalates were analyzed by GC-MS.

The compounds predominantly detected in indoor air were di-n-butyl phthalate (DnBP) and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP). The ranges of concentrations of these two phthalates were 78.4-7,220 ng/m³ and 10.8-2,380 ng/m³, respectively. The six compounds detected in almost all indoor air samples were dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), diisobutyl phthalate (DiBP), DnBP, benzyl butyl phthalate (BBP) and DEHP. The median concentration ratio of indoor to outdoor air concentrations of these 6 compounds varied from 2.1 to 45.6. A comparison concentrations in houses and offices showed that the median of 5 of the 6 compounds (the exception being DEHP) was higher in offices than in houses. However, the maximum of 5 of the 6 compounds (the exception being BBP) was higher in houses. The concentration levels of some phthalates, including DnBP and DEHP, were significantly positively correlated with room temperature in the houses and offices studied. At a room temperature range of 4.9-31.2℃, more than 91.3% of dimethyl phthalate and less than 11.0% of DEHP was in the gas phase. However, the concentration of DnBP in the gas phase increased with increasing room temperature. Below 20℃, only 6.5% of DnBP was in the gas phase, compared to 89.8% in the gas phase above 30℃.

Key words: indoor air, outdoor air, phthalates, seasonal variation, gaseous phase, particle phase

1. 緒言

フタル酸エステル類は添加型可塑剤として主にプラスチック製品に使用され、年間約42万トン生産されている(1999年)。これらの物質はプラスチック製品中

では樹脂に結合していないため、分子運動により樹脂内を移動しており、樹脂表面に浸出したフタル酸エステル類は、プラスチック製品と接触しているものに着あるいは溶解したり、空气中に揮発したりして、

徐々に製品から放出されていく。フタル酸エステル類のうち、数種の物質については内分泌攪乱作用が知られていることから、健康影響評価のためには、人体への摂取量を把握する必要があると考えられる。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの摂取量については、特殊な場合を除き、食物¹⁾あるいは室内空気²⁾からの寄与が大きいことが報告されているが、その他のフタル酸エステル類の摂取量については不明な点も多い。そこで筆者らは、室内空気中のフタル酸エステル類による汚染実態を明らかにする目的で、東京都内の住宅、オフィスビルの室内空気及び外気のフタル酸エステル類濃度を調査した。得られたデータについて、室内と外気、住宅とオフィスビル及び冬期と夏期の濃度比較を行い、室温とフタル酸エステル類の濃度及び形態(ガス状・粒子状)との関連について解析した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 対象物質 (略号)

フタル酸ジメチル(DMP), フタル酸ジエチル(DEP), フタル酸ジイソプロピル(DiPP), フタル酸ジ-n-プロピル(DnPP), フタル酸ジイソブチル(DiBP), フタル酸ジ-n-ブチル(DnBP), フタル酸ブチルベンジル(BBP), フタル酸ジヘキシル(DHP), フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP), 以上10物質

2.2 測定方法

既報³⁾に従い測定を行った。空気の採取は、前段に石英フィルター(400℃, 3時間加熱処理), 後段にODSフィルター(Empore C18, アセトンにより浸漬洗浄済)を用い, 流速10 L/分で24時間行った(14.4 m³)。石英フィルターに捕集されたものを粒子状物質, ODSフィルターに捕集されたものをガス状物質とした。採取後のフィルターはピンセットで筒状に丸めて別々の遠沈管に入れ, アセトン10 mLを加えて10分間超音波抽出した。抽出液は遠心分離(2500 rpm, 10分)後, 上清を濃縮管にとり, 内部標準(フタル酸ジ-n-ブチル-3,4,5,6,-d₄)を加えて窒素気流下で10倍濃縮し, ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)選択イオン検出(SIM)の分析用試料とした。また, 空試験については未使用のフィルターを用いて同様の操作を行った。なお, 試験操作に用いる器具はすべて使用前にアセトン中で10分間超音波洗浄し, 更に清浄なアセトンですすいで風乾した後使用した。

定量計算は, GC-MSクロマトグラムより, 測定対象物質と内部標準のピーク面積比を求め, 別に作成した検量線より, 分析用試料全量中に含まれる物質重量(ng)を算出した。これを採取空気量(m³, 25℃, 1013hPaを基準状態とした)で除した後, 粒子状物質とガス状物質の値を合計して空気中濃度(ng/m³)とした。DnBPとDEHPについてはブランクが検出されたため, 空試験のブランク値を求め(n=6), これが空気量14.4 m³中に存在するとして空気中濃度を計算し, その標準偏差の10倍を定量下限値とした³⁾。その他ブランクのなかった物質については標準液のクロマトグラムよりシグナル対ノイズ比を5(S/N=5)として, 定量下限値を算出した。その結果, 定量下限値はDnBP: 15 ng/m³, DEHP: 10 ng/m³その他の物質は0.10~5.0 ng/m³であった。また, 前段の石英フィルターにフタル酸エステル類10物質を添加し, 後段にODSフィルターをセットして清浄空気を通気(14.4 m³)して回収率を求めたところ, 回収率は84.4~100.8%であった。なお, 分析法の詳細については既報¹⁾を参照。

2.3 対象建築物

1999年12月~2000年10月の冬期(12月~3月)及び夏期(7月~10月)に, 東京都内の住宅延べ46軒(戸建住宅32軒, 集合住宅14軒), オフィスビル延べ25棟(特定建築物22棟, 老人保健施設3棟)において, 1つの建築物につき2ヵ所の室内濃度を測定した。測定は, 住宅では居間及び寝室, オフィスビルでは事務室及び会議室を中心として行った。なお, 住宅はいずれも居住住宅で, 換気は窓の開閉や換気扇により行なわれ, 高気密高断熱住宅は含まれていなかった。オフィスビルもすべて使用中であり, 勤務時間中には空調設備が作動し窓は閉め切りであった(勤務日に採取)。また, 室内測定中は特に条件を設けず通常の生活状態でサンプリングを行った。

なお, リフォームを行った建築物の築年数は, リフォーム後の年数とした。

外気濃度の測定は, 調査対象建築物の約2/3(52ヵ所)で行い, 住宅ではベランダあるいは軒下等, オフィスビルでは屋上あるいは非常階段等で空気を採取した。

なお, 冬期と夏期に同一の場所で調査を行ったのは, 住宅16軒(戸建住宅12軒, 集合住宅4軒), オフィスビル8棟(特定建築物7棟, 老人保健施設1棟)であった。外気は12ヵ所で冬期及び夏期の測定を行った。

3. 結果

3.1 室内のフタル酸エステル類

室内空気中から検出されたフタル酸エステル類のクロマトグラム及び混合標準液(2 ppm)のクロマトグラムの例を Fig.1 に示す。各室内からは、5～8種のフタル酸エステル類が検出されたが、DnBP 及び DEHP の2物質は他に比べて濃度が高く、こうした傾向は多くの室内で共通してみられた。

3.2 統計値

調査結果より得られたフタル酸エステル類の室内濃度及び外気濃度の最大値、最小値、中央値を Table 1 に示す。中央値が高かったのは、DnBP (住宅 471 ng/m³, オフィスビル 684 ng/m³, 外気 27.2 ng/m³) 及び DEHP (住宅 308 ng/m³, オフィスビル 257 ng/m³, 外気 59.4 ng/m³) であった。また、DMP, DnBP 及び DEHP の3物質では、最大値がマイクログラムオーダーに達していた(順に 6.3 µg/m³, 7.2 µg/m³, 2.4 µg/m³)。ただし、室内濃度の指針値(DnBP: 220 µg/m³, DEHP: 120 µg/m³)を超えるケースはみられなかった。

次に、室内空気及び外気における各物質の検出率(%)を Table 2 に示す。室内空気中で検出率が高かつ

た(78%以上)物質は、DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP 及び DEHP の6種であり、DCHP は38～44%, DHP は12～16%の検出率であった。DiPP 及び DnPP は検出されなかった。また、外気で検出率が高かった(69%以上)物質は、DMP, DnBP, BBP 及び DEHP の4種で、DEP 及び DiBP の検出率は低く(17～37%), DiPP, DnPP, DHP 及び DCHP は検出されなかった。

室内で検出率の高かった6物質について中央値を用いた室内濃度/外気濃度比(I/O比)を Table 3 に示す。なお、DEP 及び DiBP については、外気濃度の中央値が定量下限値以下であったため、定量下限値の1/2の値(2.5 ng/m³)を代入してI/O比を算出した。I/O比が最も高かった物質はDEPで(住宅:19.6, オフィスビル:45.6), 次いでDnBPのI/O比が高かった(住宅:17.3, オフィスビル:25.1)。BBPについてはI/O比が2倍程度(住宅:1.6, オフィスビル:2.1)で、室内と外気の濃度差が小さかった。

3.3 住宅とオフィスビルとの比較

住宅とオフィスビルの濃度を比較すると、DEP, DiBP 及び DnBP の3物質については、オフィスビルの方が有意に高濃度で、中央値の濃度差が最も大き

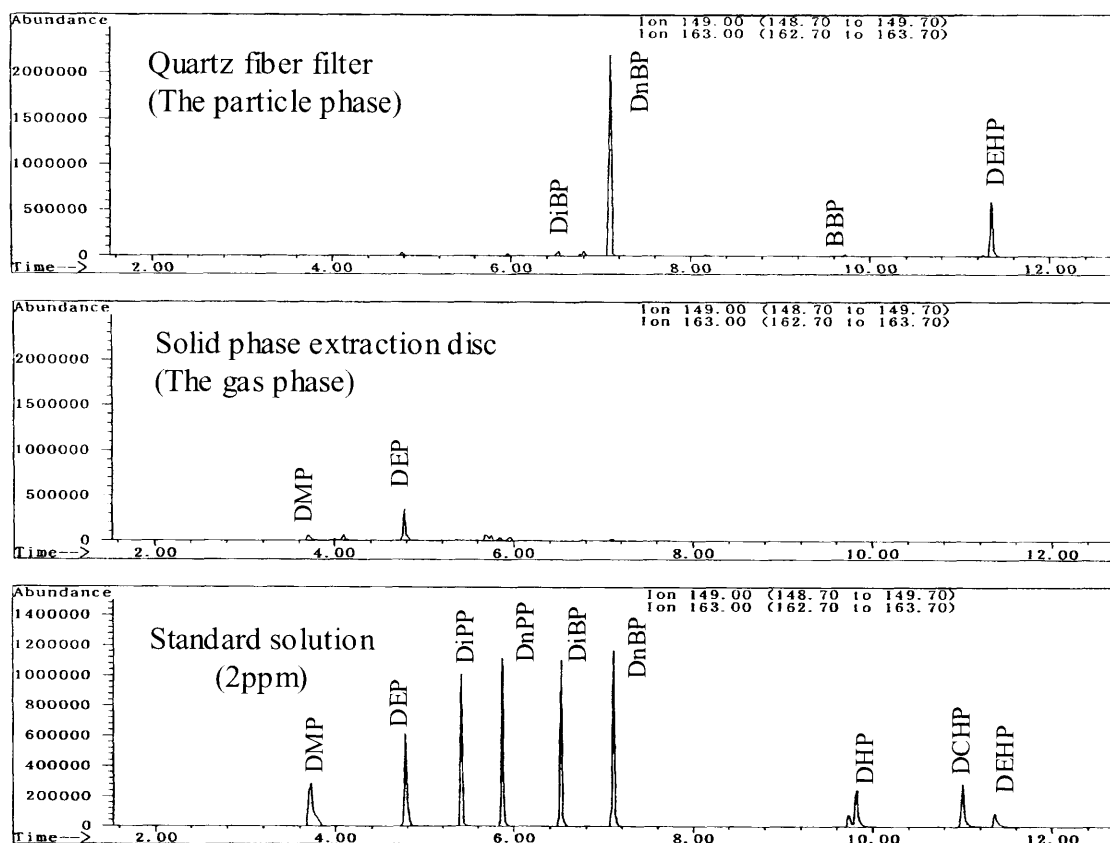


Fig.1 Gas chromatograms of phthalates in indoor air

Table 1. Concentrations of airborne phthalates

unit:ng/m³

Compounds	House(n=92)*			Office(n=50)*			Outdoor(n=52)**		
	Max.	Min.	Median	Max.	Min.	Median	Max.	Min.	Median
DMP	6290	4.3	40.4	2640	7.7	55.4	51.1	<0.50	4.6
DEP	857	<5.0	48.9	334	9.1	114	19.5	<5.0	<5.0
DiPP	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
DnPP	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
DiBP	618	<5.0	18.4	94.6	<5.0	29.1	41.4	<5.0	<5.0
DnBP	7220	78.4	471	4700	170	684	194	<15.0	27.2
BBP	24.3	<1.0	2.2	62.6	<1.0	3.0	26.4	<1.0	1.4
DHP	3.7	<0.50	<1.0	1.4	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
DCHP	3.7	<0.50	<0.50	2.2	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
DEHP	2380	51.6	308	829	10.8	257	547	<10.0	59.4

*:Samples were taken from 46 houses and 25 offices. Air sampling was carried out in two rooms in every structure; thus the number of samples were 92 for houses and 50 for offices.

**::Out door air was sampled at nearly structures.

Table 2. Detection frequency of airborne phthalates

Compounds	House(n=92)		Office(n=50)		Outdoor (n=52)	
	number	(%)	number	(%)	number	(%)
DMP	92	100	50	100	51	98.1
DEP	91	98.9	50	100	19	36.5
DiPP	0	0	0	0	0	0
DnPP	0	0	0	0	0	0
DiBP	85	92.4	49	98.0	9	17.3
DnBP	92	100	50	100	40	76.9
BBP	85	92.4	39	78.0	36	69.2
DHP	11	12.0	8	16.0	0	0
DCHP	40	43.5	19	38.0	0	0
DEHP	92	100	50	100	49	94.2

Table 3. Comparison between indoor and outdoor phthalate concentrations in median

Compounds	House/Outdoor ratio	Office/Outdoor ratio
DMP	8.8	12.0
DEP	19.6*	45.6*
DiBP	7.4*	11.6*
DnBP	17.3	25.1
BBP	1.6	2.1
DEHP	5.2	4.3

*:Since the median of outdoor-DEP and outdoor-DiBP were under the detection limit, the half value of the detection limit (2.5ng/m³) was used for calculation.

かったのは DEP (2.3 倍) だった。しかし、最大値をみると、BBP を除く 5 物質で住宅の方が高い傾向がみられた。

住宅及びオフィスビルの DnBP、DEHP 濃度のヒストグラムを Fig. 2 に示す。各物質の濃度分布について対数正規分布への適合度の検定を行なったところ、住宅の DMP、オフィスビルの DMP 及び DEP を除いて、「対数正規分布に適合する」という帰無仮説は棄却されなかった ($p > 0.05$)。住宅の DMP、オフィス

ビルの DMP 及び DEP については、少数の非常に高濃度な測定点が含まれていたため適合度が低かったが、サンプル数を増やせば対数正規分布に近づくものと考えられた。そのため、各物質の濃度分布は対数正規分布に近似するとみなして以下の解析を行った。

3.4 築年数との相関

調査対象建築物の築年数は、住宅が 0.1 ~ 20 年 (平均 3.0 年)、オフィスビルが 0.5 ~ 39 年 (平均 9.9 年)

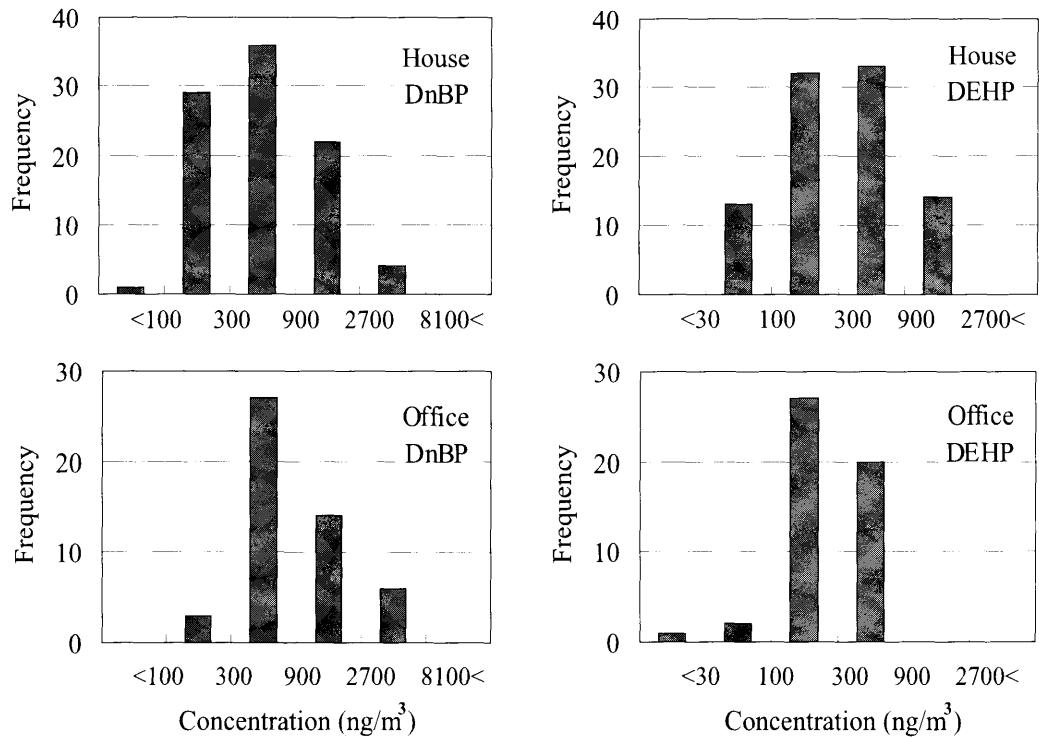


Fig.2. Histograms of indoor air phthalates

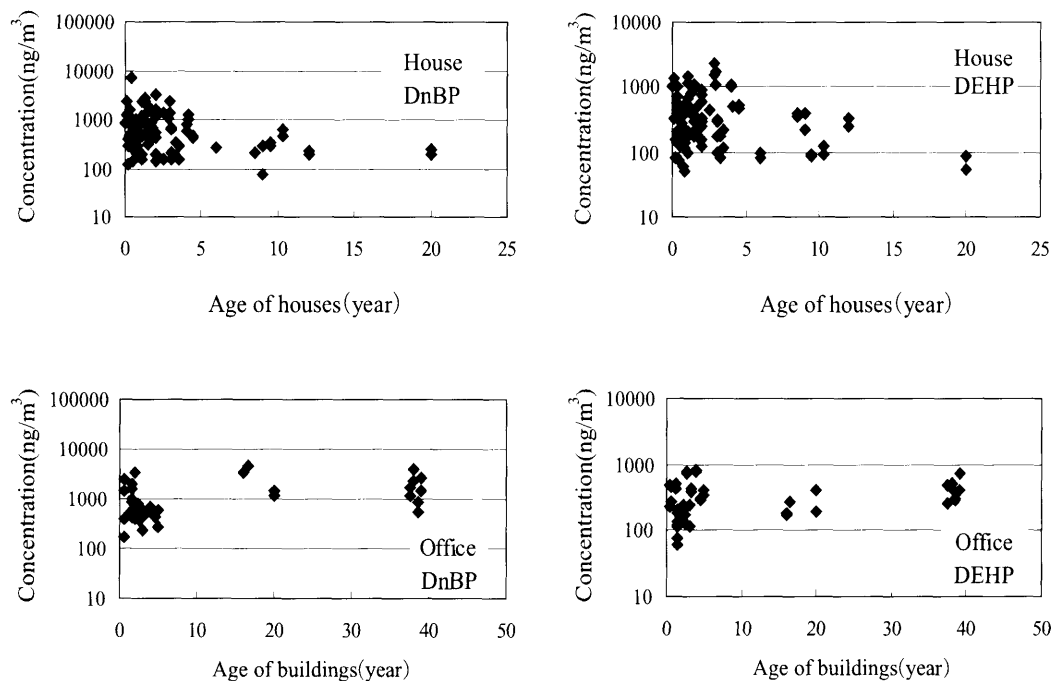


Fig.3. Relationship between concentrations of phthalates and age of houses and buildings

であった。築年数と室内濃度との相関の例を Fig.3 に示す。住宅では、比較的新しい家で濃度が高いケースがみられ、各物質の最大値を示した住宅の築年数は1.5年～3.3年であった。また、築年数、室内濃度及び室温を変数に用いて偏相関分析を行ったところ、DMP ($r=-0.286$), DnBP ($r=-0.300$) 及び DEHP ($r=-0.306$) については有意な負の相関($p<0.01$)が

みられ、築年数を経るにつれて濃度が低下する傾向がみられた。しかし、オフィスビルでは、新しい建物で濃度が高いという傾向はみられなかった。

3.5 温度及び湿度と濃度との相関

室温と室内濃度との相関の例を Fig. 4 に示す。室温の分布については、住宅とビルで範囲が異なり、住

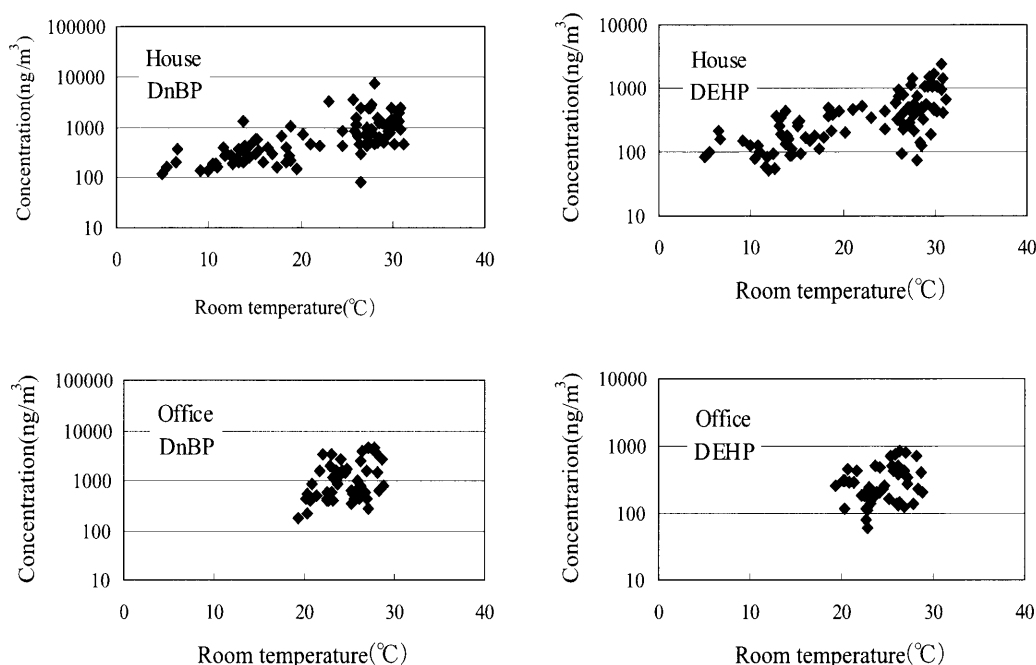


Fig.4. Relationship between concentrations of phthalates and room temperature

Table 4. Partial correlation coefficient for air condition and indoor air phthalates

Compounds	House		Office	
	Temp.	Humidity	Temp.	Humidity
DMP	0.334**	0.209*	0.402**	0.186
DEP	0.470**	0.315**	0.210	-0.215
DiBP	0.518**	0.478**	0.175	-0.143
DnBP	0.696**	0.507**	0.376**	-0.132
BBP	0.268*	0.110	-0.108	0.198
DEHP	0.702**	0.487**	0.088	0.306*

*:p<0.05, **:p<0.01

宅で4.9～31.2℃(平均21.3℃)であったのに対し、オフィスビルでは19.4～28.8℃(平均24.5℃)と、住宅に比べ分布範囲が狭かった。

室内の温度または湿度と物質濃度について、築年数を変数に含めた偏相関分析を行った結果をTable 4に示す。住宅では、BBPを除き、温度、湿度ともに室内で検出率の高かった6物質との間に有意な正の相関がみられた($r=0.209\sim0.702$)。一方、オフィスビルにおいては、温度とDMP($r=0.402$)及びDiBP($r=0.376$)、湿度とDEHP($r=0.306$)との間にのみ有意な正の相関がみられた。

3.6 住宅の窓開け時間と濃度との相関

換気については、空気採取中(24時間)の平均換気量を測定するのが望ましいが、現在、簡便な測定機器が無く計測は煩雑である。そこで、換気の目安として測定中の住宅の窓開け時間を調査した。その結果、住

宅の窓開け時間は室温と有意な正の相関($r=0.499$, $p<0.01$)がみられ、冬期と夏期の窓開け時間を比較すると、冬期には平均68分(中央値0分)であったのに対し、夏期には平均601分(中央値465分)と、夏期の方が平均で約9倍窓開け時間が長かった。窓開け時間との室内濃度と関連を解析するために、測定値の温度による補正を行った。藤本ら⁵⁾はプラスチック素材から発生するDnBP及びDEHPガスと温度との関係式を示しており、この関係式から室内濃度の基準温度(25℃)への一般的な換算式⁶⁾は、

$$C_{25} = C_t \times 10^a \left(\frac{1}{273+t} - \frac{1}{298} \right)$$

(C_{25} : 25℃における補正濃度, C_t : t ℃における実測濃度, 係数値 $a=2,700$)

と表される。この換算式により室内濃度を補正し、窓

Table 5. Correlation between concentrations of indoor air phthalates

House	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP
DMP						
DEP	0.277**					
DiBP	0.298**	0.418**				
DnBP	0.574**	0.558**	0.452**			
BBP	0.188	0.097	0.089	0.050		
DEHP	0.378**	0.399**	0.340**	0.562**	0.241*	

*:p<0.05, **:p<0.01

Office	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP
DMP						
DEP	0.062					
DiBP	-0.350*	0.530**				
DnBP	0.203	0.199	0.014			
BBP	0.132	0.177	0.186	-0.050		
DEHP	0.209	0.028	-0.094	-0.150	0.515**	

*:p<0.05, **:p<0.01

開け時間と築年数を変数に用いて偏相関分析を行ったところ、DMP ($r = -0.448$), DEP ($r = -0.245$), DiBP ($r = -0.229$), DnBP ($r = -0.229$) の4物質について、室内濃度と窓開け時間との間に有意な負の相関がみられ、窓開け時間が長いほど濃度が低い傾向がみられた。

3.7 物質間の濃度の相関

室内で検出率の高かった6物質間の濃度(自然対数変換値)の相関を Table 5 に示す。住宅ではBBP以外の物質で相互に有意な正の相関がみられた。しかし、オフィスビルでは有意な正の相関がみられた組合せは、DEPとDiBP及びBBPとDEHPの2通りのみであった。またDMPとDiBPの間には有意な負の相関がみられた。

3.8 冬期と夏期の比較

冬期及び夏期に同一の場所で測定した住宅(16軒, 32室), オフィスビル(8棟, 16室), 外気(12カ所)について、季節別の濃度中央値を Fig. 5 に示す。住宅では、室内で検出率の高かった6物質すべてについて冬期よりも夏期の方が有意に濃度が高く、6物質の夏期中央値/冬期中央値(S/W)比は平均で2.7(1.6~3.6)だった。一方、オフィスビルでは有意差がみられたのはDMPのみで、6物質のS/W比は平均で1.4(0.7~1.9)と、住宅よりも季節による差が小さかった。

季節別に住宅とビルの室内濃度を比較すると、DMP, DEP及びDiBPでは冬期, 夏期ともにビルの方が濃度が高い傾向がみられた。しかし、DnBP及びDEHPについては、冬期にはビルの方が濃度が高かつ

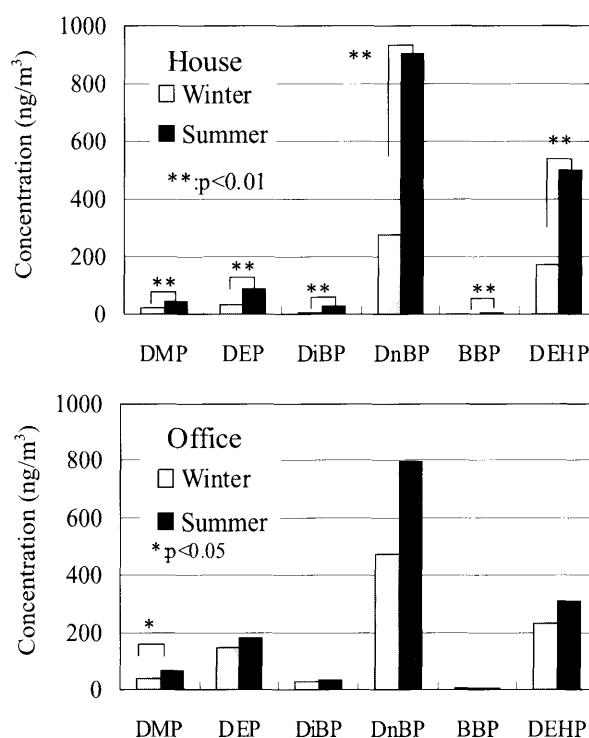


Fig.5. Seasons variation of indoor air phthalates

たが、夏期には住宅の方が高濃度だった。

また、図には示さなかったが、外気においても冬期より夏期の方が濃度が高い傾向がみられ、前述の6物質のS/W比は平均で3.3(2.1~5.7)であった。

3.9 室温と形態(粒子状・ガス状)

各物質の空気中における形態を明らかにするために、住宅の測定値を用いて、粒子状とガス状合計値に占めるガス状物質の割合について解析を行った。室内で検出率の高かった6物質について、室温とガス状物質の割合(%)との関係を Fig.6 に示す。室温4.9℃~31.2

℃の範囲において、DMPは室温にかかわらず、91%以上がガス状物質として捕集されていた。一方DEHPについては85%以上が粒子状物質として捕集されていた。これに対して、分子量がこれらの間にあるDEP, DiBP, DnBP及びBBPでは、室温の上昇により粒子状・ガス状の割合が変化する傾向がみられた。DEPはガス状物質として捕集される割合が高いが、低温では粒子状物質の割合が増加し、室温12℃で最大61%以上が粒子状として捕集された。DiBP及びDnBPは温度による粒子状・ガス状の変化率が大きく、DiBPでは室温15℃以下、DnBPでは20℃以下で、粒子状物質の割合がそれぞれ平均88.7%, 93.5%であったが、室温30℃以上では、それぞれ平均95.3%, 89.8%がガス状として捕集された。BBPは粒子状物

質として存在する割合が高いが、室温の上昇とともに徐々にガス状物質の割合が増加し、30℃で最大50%がガス状として捕集された。

4. 考察

室内空气中で検出されたフタル酸エステル類のうち、最も高濃度だったDnBPの生産量は1.2万t(1998年)、次いで濃度の高かったDEHPの生産量は26万t(1998年)で、両物質ともに建材に広く使用されている⁷⁾。一方、両者の25℃における蒸気圧を比較するとDnBP 2.1×10^{-5} mmHg に対し DEHP 7.2×10^{-8} mmHg と、約300倍の差がある。したがって、生産量の多いDEHPよりも、DnBPの方が室内空气中から高濃度に検出されるのは、蒸気圧が大きく違うために、DnBP

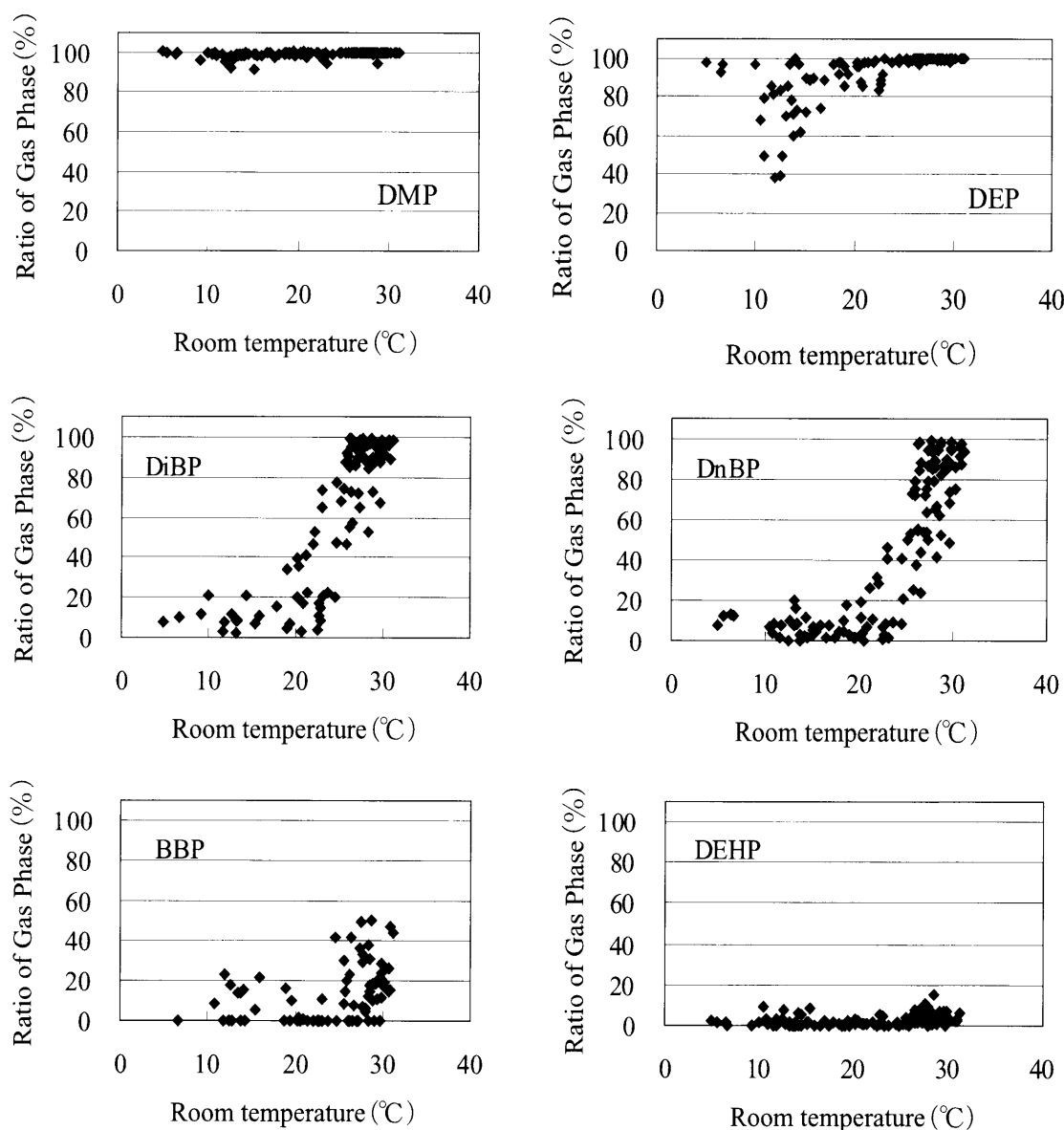


Fig.6. Relationship between room temperature and ratio of phthalates in the gas phase

の方が気体あるいはエアロゾルとして存在する割合が高いためと考えられた。

DEP は建材としての用途は比較的少なく、無臭であるため香料の保留剤や化粧品原料として使用されている⁷⁾。発生源確認のため、香水等 6 品目、化粧水等 9 品目中の DEP 含量を分析したところ、香水 4 品目 (1.6 ~ 13.7 mg/mL)、及び化粧水 2 品目 (0.02 及び 3.3 mg/mL) から DEP が検出された。住宅とオフィスの濃度中央値を比較すると、最も差が大きかったのは DEP であり、オフィスビルでの測定が事務室や会議室などの人が多い場所で行われたことを考え合わせると、その発生源として香水等化粧品の寄与が示唆された。

BBP については、検出率は高かったが濃度は低く、室内と外気の濃度差が小さかった。本物質の用途としては、床壁用タイルや人工皮革が挙げられているが⁷⁾、室内で特に高濃度になるケースはみられず、他の物質との相関も低かった。発生源として、炊事用の塩化ビニル製手袋に多量に含まれていたケースが判明しているが¹⁾、その他の発生源については、今後の調査が必要と考えられた。

住宅とオフィスの室内濃度を比較すると、中央値ではオフィスビルの方が高いが、最大値では住宅の方が高い傾向がみられた。また、両者を季節別に比較すると、住宅では冬期に比べて夏期の濃度が有意に高かったのに対し、オフィスビルでは季節による有意な濃度差はほとんどみられなかった。今回調査を行なったオフィスビルの多くは、壁がビニルクロス、床が絨毯あるいはリノリウムという内装で、事務机、ソファ、OA 機器等、いずれも樹脂を構成要素に持つ製品が室内で多く使用されていた。また、換気は空調システムにより勤務時間中 (約 10 時間)、一定の換気回数で連続的に行われていた。したがって、オフィスビル室内にはフタル酸エステル類の発生源が多く存在するために中央値は高いが、勤務時間中は機械換気により濃度が低く抑えられ、室温も一定に保たれているため、濃度分布の幅は狭いものと推察された。これに対し、住宅の換気は窓開けや換気扇によって行われ、季節による室温変化が大きいいため、室内に発生源がある場合、個々の住まい方により室内濃度に大きな差が生じると推察された。

建築物の築年数と室内濃度との関係については、化学物質が建材に含まれている場合、ホルムアルデヒドや揮発性有機化合物と同様に、フタル酸エステル類に

ついても、新築時に濃度が高く、築年数を経るにつれて濃度が低下すると考えられる。しかしその濃度低下速度等については明らかになっておらず、今後の継続調査により実態を解明することが必要と考えられた。

物質間の濃度の相関において、オフィスビルで DMP と DiBP との間に有意な負の相関がみられたことについては原因は不明であり、より多くの建築物について調査を行ない傾向を把握することが必要と考えられた。

室温と形態 (粒子状・ガス状) において、DEP では室温 12℃ でガス状の割合が最も低下していた (約 40%)。通常、室温が低いほどガス状の割合は低くなると考えられるが、DEP では室温 10℃ 以下でガス状の割合が 90% を越える測定点がいくつかみられた。この原因としては、DEP の発生源が室温の高い近隣の部屋であった可能性が考えられた。室温が 10℃ 以下であった部屋は、いずれも冬期に測定されたもので、客間や納戸など測定中全く使用していない部屋であった。冬期における住宅の室温平均値が 13.8℃ であったことを考慮すると、室温の高い近隣の部屋で発生した DEP ガスが低温の部屋に流れ込んだために、室温とガス状の割合が必ずしも対応しないケースがあったのではないかと推察された。

今回行った空気採取方法における線速度は 9.6 cm/s で、使用した石英フィルター (東京ダイレック製、2500 QAT-UP) で、粒径 0.3 μm の粒子を 99.8% 捕集できることが判明している。Warner ら⁸⁾ は平均線速度 168 cm/s で大気を捕集した場合、石英フィルターに捕集された半揮発性有機化合物のうち 41 ~ 59% が通気により気化し、ガス状物質に移行することを報告している。したがって、本研究で得られたフタル酸エステル類のガス状物質の割合は、通気による増加分を含めた数値と考えられるが、その増加割合については今後の研究により明らかにしていく予定である。

外気については、環境庁が⁹⁾昭和 60 年及び平成 8 年度に 2 物質 (DnBP, DEHP) の濃度を調査している。それらの検出範囲は DnBP: 10 ~ 370 ng/m³, DEHP: 8 ~ 790 ng/m³ で、本調査で得られた結果と大きな差はなかった。

5. まとめ

1999 年 12 月 ~ 2000 年 10 月の冬期及び夏期に、東京都内の住宅 (46 軒, 92 室)、オフィスビル (25 棟, 50 室) の室内空気及び外気 (52 カ所) のフタル酸エステ

ル類濃度を調査した。

- (1) 室内から8種のフタル酸エステル類が検出され、DnBP(78.4~7,220 ng/m³)及びDEHP(10.8~2,380 ng/m³)は他に比べて高濃度だった。
- (2) 室内空気中で高頻度に検出された(検出率78%以上)物質は、DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP及びDEHPの6種だった。
- (3) 室内濃度と外気濃度を比較すると、前述の6物質は、BBPを除き室内濃度の方が4.3~45.6倍高濃度であった。
- (4) 住宅とオフィスの室内濃度を比較すると、DEP, DiBP及びDnBPはオフィスの方が有意に高濃度だった。
- (5) 室温と室内濃度について偏相関分析を行ったところ、DnBP及びDEHPを含む数種のフタル酸エステル類で有意な正の相関がみられ、室温の上昇に伴って室内濃度も高くなる傾向がみられた。
- (6) 冬期と夏期の室内濃度を比較すると、住宅では、前述の6物質すべてについて有意差がみられ、季節による濃度変動が大きかった。
- (7) 室温4.9℃~31.2℃の範囲において、DMPは91%以上がガス状物質として捕集され、DEHPについては85%以上が粒子状物質として捕集されていた。これに対して、分子量がこれらの間にあるDEP, DiBP, DnBP及びBBPでは、室温の

上昇により粒子状・ガス状の割合が変化する傾向がみられた。

参考文献

- 1) NTP-CERHR Expert Panel Report, DEHP (Di (2-Ethylhexyl) Phthalate), October (2000).
- 2) Rossi, M., et al.: Neonatal Exposure to DEHP and Opportunities for Prevention in Europe, Health Care Without Harm, October 23 (2000).
- 3) 厚生労働省医薬局審査管理課, 室内空気中化学物質の室内指針値及び標準的測定方法等について, 医薬発第828号, 平成13年7月25日.
- 4) 斎藤育江, 瀬戸 博: 空気中フタル酸エステル測定法の検討, 環境と測定技術, 27, 64-72 (2000).
- 5) 藤本武利, 竹田菊男, 野中辰夫ら: クリーンルーム構成材料および樹脂材料の発生ガス試験, エアロゾル研究, 14(4), 348-356 (1999).
- 6) 石丸 章: 木造住宅におけるホルムアルデヒド気中濃度の温度及び湿度依存性, 平成13年度室内環境学会総会講演集, 192-193 (2001).
- 7) 化学工業日報社: 13700の化学商品, p.1036-1038 (2000).
- 8) Warner, K. S. and Eatough, D. J.: Determination of Fine Particulate Semi-Volatile Organic Material at Three Eastern U.S. Sampling Sites, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 1302-1308 (2001).
- 9) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成11年度化学物質と環境, 488-490 (1999).