

プラスチック製品からのDEHP（フタル酸ジエチルヘキシル）放出速度の測定

京都大学工学研究科 学生員 島田明彦 (株)NTTDoCoMo 矢野英司
 京都大学工学研究科 正員 米田 稔 京都大学工学研究科 フェロー 森澤眞輔

1. 本研究の目的

室内生活環境中には多数のプラスチック製品が存在する。そしてプラスチック製品には可塑剤が含まれており、その可塑剤が空気中へ移行しているという報告がある¹⁾。本研究では大量に普及しているプラスチック添加剤のうち代表的なプラスチック可塑剤であり、環境ホルモンのひとつでもあるDEHP（フタル酸ジエチルヘキシル）に注目し、密閉容器中でのDEHPの放出速度を測定することを目的とする。

2. 測定条件

本研究では、測定装置としてGC/MSを使用した。測定装置と測定条件を表1に示す。また、内標準物質としてDEHPの安定同位体標識化合物(SI)(林純薬工業株式会社製、DEHP-d4)を用いた。

3. 測定方法

本研究では、密閉容器として図1のような容量約270mlのガラス管を用いた。測定試料として厚さ0.5mmの軟質塩化ビニールシート(以下塩ビシートと略す。)14×15cm²、14×7.5cm²、またはコンポジション床タイル(東リ製、「マチコV」)(以下床タイルと略す。)を用いる。

まず、ガラス管を洗剤・水・アセトン(2回)で洗浄し、ガラス管内をTenaxポリマー((株)SUPELCO製、対象物質がフタル酸エステルなどの大気捕集用吸着剤)を通したフタル酸エステルを含まないきれいな空気で満たし、ガラス管の端をふさぎ、密閉状態とする。その後、ガラス管と試料を別々に恒温装置に入れ測定温度になるまで待つ。

ガラス管と試料が測定温度に達したら、試料を素早くガラス管に接しないように入れ、一定温度下で設定時間(0.5、1、3、4.5、6、12、24、48時間)だけ放置した。放置終了後、直ちにA口にTenaxポリマー、B口にあらかじめ洗浄を行った(株)SUPELCO製フタル酸エステル捕集用の多層サンプラーORB0-N5020(以下カートリッジと略す。)を取り付け、カートリッジのもう一方にポンプを設置し流量2L/分で50秒(ガラス管容量の約6倍の量)吸引してガラス管の気相に放出されたDEHPを捕集した。

カートリッジの中身をバイアルに取り出し、トルエン8ml、内標準物質DEHP-SI40 μg/ml溶液1mlを加え、バイアルを30分間振とうさせることによりDEHPを抽出し、遠心分離を行ってから、上澄み液4mlを取り、その溶液を窒素吹きつけにより2mlに濃縮し、この溶液1 μlをGC/MSで分析した。

本研究では、カートリッジでの捕集と同時に、ガラス管の内壁に付着したDEHPにも注目し、定量を行った。カートリッジのポンプ吸引を行ったあと、ガラス管内の測定試料を取り出し、ガラス管の内壁に付着したDEHPをアセトン約40mlで洗い流し、ここにDEHP-SI40 μg/ml溶液1mlを加え、窒素吹きつけにより2mlまで濃縮し、この溶液の1 μlをGC/MSで分析した。測定方法のフローチャートを図2に示す。

4. 測定結果

まず、試料を塩ビシート(14×15cm²)とし、測定温度を25、40、50と変化させたときのガラス管内の気相中DEHP存在量、ガラス管内壁に付着した量、およびこれらの合計(気相中存在量+ガラス管内壁に付着した量)にあたる合計放出量の時間変化を表した図を図3に示す。図3を見ると、塩ビシートから放出されたDEHPは、大部分がガラス管内壁に付着していること、また、合計放出量は、ある程度で飽和に達し、温度が高いほど、飽和に達するま

キーワード：内分泌攪乱物質、DEHP、放出速度、温度変化、ガラス管、塩ビシート

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学工学研究科環境地球工学専攻環境リスク工学講座 075-753-5156

表1 使用測定装置と測定条件

GC/MS	島津製作所 GC14型 GC/MS QP2000A型
使用カラム	SUPELCO社製SPBTM-5
試料導入法	スプリットレス(4.5分)
定量法	内標準法
昇温条件	35 (5分)~(20 /分) ~250 (7分)

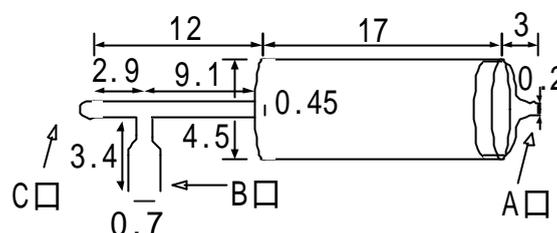


図1 ガラス管図 単位はcm

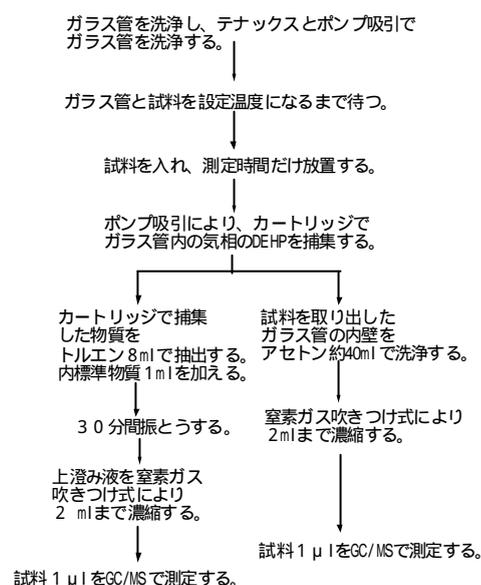


図2 測定フローチャート

での時間が早いということがわかる。

次に試料を塩ビシートとし、シートの大きさを $14 \times 15\text{cm}^2$ と $14 \times 7.5\text{cm}^2$ にし、温度を 40 にしたときの測定結果を図4に示す。図4を見ると、合計DEHP放出量は、飽和に達する速度はシートの表面積が大きい方が早いですが、シートの面積が倍になっても飽和放出量はあまり変わらない。

次に試料を、塩ビシート ($14 \times 15\text{cm}^2$) と床タイル ($3.5 \times 14\text{cm}^2$) とし、測定温度を 40 としたときの測定結果を図5に示す。合計DEHP放出量は、初期放出量は、塩ビシートの方が多いが、24時間後に床タイルと放出量がほぼ等しくなり、48時間後では、床タイルの方が放出量が大きくなる。

全ての測定結果を見ると、放出されたDEHPのほとんどがガラスに付着しており、室内環境などでも空気中に存在するよりもむしろガラス家具などに付着している量が多いと推測される。気相中存在量のデータはほとんどが検出限界付近の値となった。そして、密閉容器中ではDEHP放出飽和量が存在し、飽和に達すると放出が止まると推測される。

5. 放出速度・放出原単位の算定

図3～5を見ると、飽和に達するまでは、放出量は一定に増加していることが分かる。そこで放出量と時間の関係から、塩ビシートと床タイルからのDEHPの放出速度を算出した。図3～5の初期の合計DEHP放出量が一定と思われる時間について回帰直線を求め、その直線の傾きを放出速度として算出し、単位面積当たりのDEHP放出速度(放出原単位)を求めた。ただし、試料は、ガラス管に接しないように放置しているので、面積は試料の大きさの表裏、つまり2倍とする。これらの結果を表2に示す。50の塩ビシートは、25の塩ビシートの11倍、40のシートの2.5倍の放出速度であった。

6. 結論

本研究によって、ビニールシートや床タイルのようなプラスチック製品の放出速度・放出原単位を密閉ガラス管を使って求めることができた。そして、密閉ガラス管の中で、プラスチック製品はDEHPを放出するが、そのほとんどがガラス内壁に付着し、気相にはほとんど存在しないということがわかった。DEHPの暴露を評価する際には、空気中濃度だけでなく、周囲の物質(ガラス等)の表面に付着したDEHPも含めて評価する必要があるだろう。

参考文献

1) 米田稔他: 生活環境におけるDBP、DEHP濃度とフガシティモデルによるその推定、環境工学研究論文集、第35巻、pp205-216、1998年、土木学会

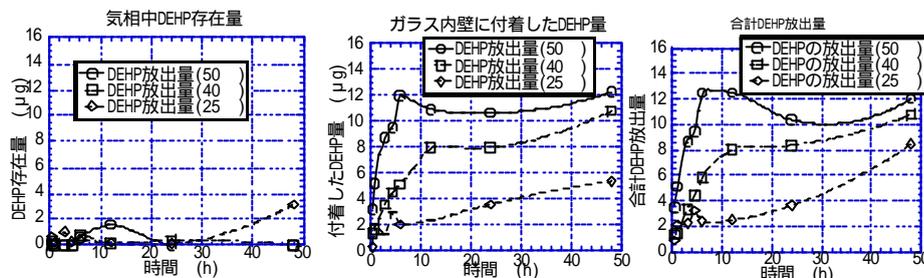


図3 温度を変化させたときの時間ごとの気相・ガラス内壁・合計のDEHP放出量

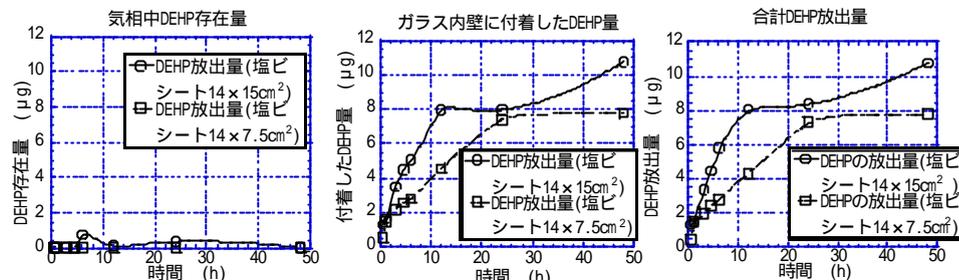


図4 面積を変化させたときの時間ごとの気相・ガラス内壁・合計のDEHP放出量

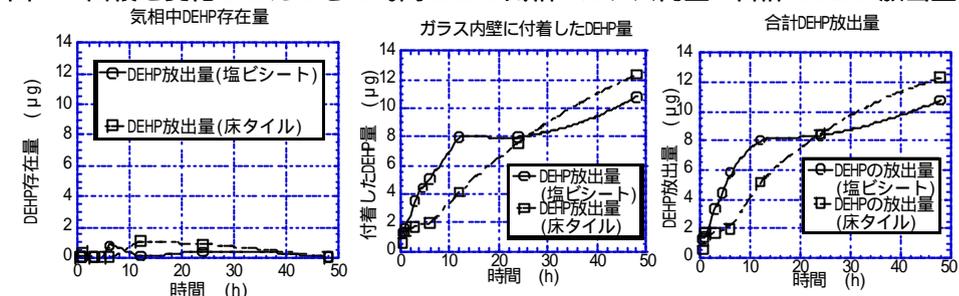


図5 試料を変えたときの時間ごとの気相・ガラス内壁・合計のDEHP放出量

表2 各試料の放出速度及び放出原単位

試料	温度 ()	一定速度時間	回帰直線	相関係数	放出速度 ($\mu\text{g}/\text{h}$)	放出原単位 ($\text{ng}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$)
塩化ビニールシート $14 \times 15\text{cm}^2$	25	0.5h ~ 48h	$y=1.55+0.132x$	0.9450	0.13	0.32
	40	0.5h ~ 12h	$y=1.36+0.604x$	0.9766	0.60	1.44
	50	0.5h ~ 6h	$y=3.27+1.53x$	0.985	1.53	3.63
塩化ビニールシート $14 \times 7.5\text{cm}^2$	40	0.5h ~ 24h	$y=1.00+0.270x$	0.9999	0.27	1.29
床タイル $14 \times 3.5\text{cm}^2$	40	0.5h ~ 24h	$y=0.75+0.325x$	0.9835	0.33	3.32