

(23) 生活環境大気中における DBP, DEHP 濃度とフガシティモデルによるその推定

Concentrations of DBP and DEHP in Surrounding Atmospheres,
and Their Estimation Using Fugacity Model.

米田 稔*, 三井 昌文*, 中山 亜紀*, 森澤 眞輔*

Minoru YONEDA*, Masafumi MITSUI*, Aki NAKAYAMA*, Shinsuke MORISAWA*

ABSTRACT; Gaseous concentrations and particulate ones of DBP and DEHP in some surrounding atmospheres were measured. Then, the concentrations of them in the environment were estimated using the level II fugacity model, and its effectiveness was studied by the comparison of the estimates and measured values. The measurement results showed: the concentrations of DBP and DEHP were usually higher indoors than outdoors; there is considerable volatilization from a plastic processing plant; their concentrations in the atmosphere considerably differ from each other depending on places; the ratio of gaseous concentration and particulate one seemed to be greatly affected by the quality and the quantity of suspended particles and environmental conditions such as temperature and ventilation. The comparison of the concentrations estimated using fugacity model and the measured ones showed that level II fugacity model was effective to estimate the concentration of DBP and DEHP in the environment.

KEY WORDS; DBP, DEHP, atmospheric concentration, measurement, fugacity model

1. はじめに

プラスチックは今や日常生活にはなくてはならない存在である。そして、あらゆるところにプラスチックが使われているために、プラスチック製造の際、大量に配合されるプラスチック添加剤は溶出・揮発し、気圏・水圏を問わずあらゆるところに存在する。プラスチック添加剤の代表的なものとして、フタル酸エステル ジエチルヘキシル・フタレート (DEHP) とジブチル・フタレート (DBP) がある。これらの物質は比較的低濃度ではあるが、広範囲な汚染が明らかにされており、汚染経路・人の摂取方法・複合汚染による有害性などはきわめて多様で、これらの物質に関する環境中の汚染状況や健康及び生態への影響などの知見は未だ十分とは言えない状態である。このためプラスチック添加剤の中ではDEHPが、厚生省制定の水道水基準の監視項目として(指針値0.06mg/l以下)、さらに環境基準項目に準じる位置づけの要監視項目にも同じく0.06mg/l以下で含まれることになった。またDBP・DEHP等のフタル酸エステルは毒性が低いといわれてきたが、内分泌攪乱物質(環境ホルモン)の一つにも数えられており、最近になってその毒性について疑問が投げかけられている。

DBP・DEHPのリスク評価を行うには、この様な有害性の解明だけでなく、環境中に放出されたDBP・DEHPが、水・大気・土壌などの相にどのように分配されるかを知ることが重要であり、環境中の存在量や生物への曝露量の実体を明らかにしなければならないが、そのためのデータはまだ極めて不足している。とりわけ、我々が生きている以上、絶えず吸い続けなければならない大気環境中での残留状況の把握は急務であると考えられる。フタル酸エステルの大気環境中での濃度を測定した研究としてはThurénら²⁾のスウェーデンにおける研究がある。Thurénらは、DEHPとDBPの発生源からの拡散や大気中での濃度変化についての研究を行い、これら

* 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻(Department of Global Environment Engineering, Kyoto University)

の大気中での気体状濃度は、夏に高く冬に低い、湿式降水物と乾式降水物を合わせた全フォールアウト量は冬に高くなると報告している。また、DEHPとDBPは国中に広く分布し、その濃度分布はこれらを使用する工場からの局所的濃度勾配は示すが、国の南部で高く、北部で低いと

DEHP	intermediate product	building material	general film or sheet	agricultural film	others
	22.3%	19.5%	14.4%	11.3%	32.5%
DBP	paint, coating, adhesive gent				others
	71.5%				28.5%

Fig. 1. Uses of DEHP and DBP⁴⁾

いったような広域拡散プロセスの影響は示さないことなどを明らかにしている。しかしプラスチック製品などから揮発すると考えられるDEHPやDBPは、室外環境よりも室内環境において濃度が高いと考えられる。人は80%以上の時間を室内で過ごすと言われ、戸外よりも室内の空気を吸う方がかなり多いと考えられる。そのため適正なリスク評価のためには室外環境だけでなく室内環境の汚染状況も知っておく必要がある。また粒子の大きさによって、鼻腔で止まるものや肺の気管支や肺胞へ沈着するものなどがあり、形態の違いにより人体への影響は様々である。そこで本研究ではまず、我が国におけるDEHPとDBPの使用現状について概観した後、いくつかの地点において、室内及び室外におけるDEHPとDBPの濃度を粒子状とガス状に分けて測定することで、現在の生活環境大気中でのおよその濃度を形態別に知る。また、有機化学物質の環境内分布を求めるため用いられるフガシティーモデルの内、定常平衡モデルであるレベルⅡを用いてDBPとDEHPの環境中での濃度を推定し、これを実測値と比較することにより、DBPとDEHPの環境中濃度推定におけるフガシティーモデルの有効性について検討する。

2. DBP・DEHPの使用現状と性質

塩化ビニル(PVC)に柔軟性を与えるために用いる可塑剤には、原料となる酸とアルコールの組み合わせによって、数多くの種類が存在する。その主なものが、フタル酸を原料とする一群のフタル酸エステル(PAE)で、全可塑剤生産量のうちPAEの占める割合は85.1%である³⁾。PVCは、周りを見回すとあらゆるところに使われており、家庭やオフィスでは、壁紙やビニル床材、家具、塩ビレザー製品、屋外では電線の被覆剤や農業用のビニルハウスに使われている塩ビフィルム、自動車の内装・外装、さらには医療分野の血液バッグ、人工腎臓の血液回路までに及んでいる。そして軟質性のPVCにはPAEが製品重量の約30～60%も含まれている⁴⁾。

PAEの中でも、特にDEHPは性能、経済性ともに優れ、さらに原料用アルコールの供給体制も整っているため、可塑剤の全生産量の半分以上を占める代表的なPAEである。一年間の生産量は日本では約31万トン(1996年)³⁾、約95%がPVC用にプラスチック可塑剤として使用される。DBPは元来は硝化綿ラッカーの可塑剤、PVC用としても利用されていたが、現在では接着剤・塗料向けの需要がほとんどで、PVC用としては雑貨向けPVC製品等に対してが中心である。生産量は約1万7千トン(1996年)³⁾である。DBPとDEHPの用途をFig. 1に示す。

DBPおよびDEHPは、ほとんど無色、透明の油状液体である。疎水性であり、水に溶けにくい、ほとんどの有機溶剤に溶ける。DBPとDEHPの物性をTable 1に示す。ただし、粘性が大きいためオクタノール/水分配係数 K_{ow} の測定は難しく、報告されている値は文献によりばらつきがあるが、その常用対数値は、およそ5～10とかなり大きく、土壌や底泥、特に有機分のものには吸着されやすいと考えられる。

3. 生活環境中のDBPとDEHP濃度の測定

3. 1 捕集方法及び測定方法

本実験では、ガス状と粒子状のDBP・DEHPを定量するため、山崎・桑田⁶⁾らとほぼ同じ方法を用いた。これはエアースンプラーに接続した捕集管に、ガラスファイバーフィルター(以下GFと略す)と洗浄済みのボ

Table 1 Physicochemical properties of DBP and DEHP⁵⁾

DBP	DEHP
molecular formula : $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$	molecular formula : $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$
molecular weight : 278.34	molecular weight : 390.54
boiling point : 340℃	boiling point : 385℃
melting point : -35℃	melting point : -50℃
density : 1.05 g/cm ³	density : 0.984 g/cm ³
water solubility : 11.2 g/m ³ (25℃)	water solubility : 0.285 g/m ³ (25℃)
vapor pressure : 0.00230Pa (25℃)	vapor pressure : 2.63×10^{-3} Pa (25℃)
flash point : 157℃	flash point : 215℃
ignition temperature : 402℃	ignition temperature : 350℃
log Kow : 4.72	log Kow : 5.11

Table 2. measurement condition of GC/MS

column : SUPELCO, PTE™-5 (30m x 0.25mm, film 0.25 μm)
injection instrument : Shimadzu, AOC-14A auto-injector
injection volume : 5 μl
injection method : splitless (splitless time 4min)
carrier gas : He
ion source temperature : 250℃
injection temperature : 300℃
oven : 60℃ (4min) $\rightarrow$ 10℃/min $\rightarrow$ 300℃ (6min)
interface temperature : 250℃
measurement method : SCAN
target ion weight : 149

リウレタンフォーム（以下 PUF と略す）を取り付け、GF 上に大気粉塵を、PUF にガス状物質を捕集する方法である。本研究では、内径 9cm、長さ 15cm のステンレス管の先端に GF（ADVANTEC, GB-100R, 直径 11cm, 保留粒子径 0.6 μm ）を 2 枚、管内に厚さ 5cm の PUF（柴田科学器械工業株式会社製）を 4 段設置し、HV エアースンプラー（柴田科学器械工業株式会社製ポリウレタンフォーム サンプラー HVC-500N 型）を用いて流量約 100 L/

min で吸引して大気を捕集した。室内の空気については、大気を大流量で吸引捕集するため、長時間捕集した場合、室内の空気をほとんど捕集してしまう。このため、室内においては、室内の場所の違いによる濃度差は考えないものとした。

捕集した有機物質を捕集剤から抽出するために 5% 石油エーテル含有ヘキサン 600ml を用いて、3 時間ソックスレー抽出を行った。抽出後のヘキサン溶液をエバポレーターで 5ml まで濃縮し、その全量を試験管に入れ、窒素ガス吹き付けにより 2ml まで濃縮した。なお、これらの操作での恒温槽の温度は 40℃ に設定した。濃縮した試料溶液はバイアル瓶に移し、GC/MS（島津製作所 GC-14 型, QP-2000A 型）で、DBP と DEHP の安定同位体を用いた内標準法で定量した。測定条件を Table 2 に示す。

使用前の PUF の洗浄は PUF を水（地下水を水源とする水道水）でもみ洗いし、60℃ で約 5 時間乾燥、そしてアセトンでもみ洗いした後、石油エーテル、ヘキサンに順次浸し、5% 石油エーテル含有ヘキサン 600ml で 10 時間ソックスレー抽出することによって洗浄した。この操作により PUF のバックグラウンドを無視できるレベルに下げられることを確認している。洗浄した PUF は広口瓶中でヘキサンに浸して保存し、使用前にヘキサンを絞り出し、捕集管に設置した。使用前の GF については、PUF のような洗浄操作を行うと、GF が破損してしまうので、できるだけ大気に接しないように密閉することで、汚染を抑えることにした。また箱に入った GF について、箱の上から 1 枚目のものと 2 枚目のもののバックグラウンドを測定すると、上から 1 枚目の GF は上から 2 枚目の GF に比べかなり大きなバックグラウンドが検出された。よって GF は一番上のものは用いず、2 枚目のものから用いることとした。この GF のバックグラウンドは、検出限界を、ブランクの平均値にその標準偏差の 3 倍を足したものとすることで考慮している。ヘキサン溶液での検出限界は DBP で 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 、DEHP で 1.5 $\mu\text{g/ml}$ 程度である。使用する器具は、水、アセトン（2 回）で洗浄した。しかしソックスレー抽出器を水で洗うと、濃縮後に試料が白く濁ってしまうことがあったのでヘキサン、アセトン（2 回）で洗うこととした。また

Table 3. Sampling condition at each place.

location	sampling date & time	temperature (°C)	approximate flow rate (m ³ /hr)	sampled volume (m ³)	features
inside Building A	1998.1.15(14:00)- 16(14:00)	24	6	144	A office type room on the third story of a four-story building with frequent visitors and many plastic products such as personal computers which can be sources of DBP or DEHP. Volume: 202.1m ³
outside Building A	1998.1.19(14:00)- 20(14:00)	7	6	144	On the exterior emergency stairs several meters apart from the above room.
inside House A	1998.1.24(21:00)- 25(8:00)	5	6	68.8	A detached living room with few visitors and a few plastic products. Volume: 101.6m ³
outside House A	1998.1.25(10:00)- 25(22:00)	4	6	75.9	In the open air several meters apart from the above room where the traffic is very light.
inside House B	1998.1.27(8:00)- 27(20:00)	7	6	74.6	A room in a Japanese style wooden house with a few plastic products. Volume of the room is about 40m ³ and that of the house is about 140m ³ .
outside House B	1998.1.26(8:00)- 26(20:00)	6	6	74.9	In a backyard of the above house which is surrounded by rice fields, but is next to a small plastic processing plant.

試薬はいずれもナカライテスク株式会社製、残留農薬試験用特製試薬を使用することにより試薬からの汚染は無いことを確認した。捕集後のGFとPUFは直ちに抽出操作を行ったが、しばらく保存を必要とした場合はヘキサンの入った広口瓶に保存し、そのまま抽出操作に用いた。

本研究では、一般的な生活環境におけるDBP・DEHPの濃度及び存在形態について検討するため、人通りが多く、室内ではDBP・DEHPの排出源であるプラスチック製品が多数存在する典型的なオフィスビルディング（ビルA）と、交通量や人通りが比較的少ない郊外にある家の、プラスチック製品がそれほど多くない離れ（住宅A）を選び、それぞれ室内及び室外における濃度を測定した。また特別な例としてプラスチック工場と隣接した場所（住宅B）についての室内及び室外における濃度を測定した。各地点での測定条件をTable 3に示す。

3. 2 測定結果および考察

DEHPとDBPのGFとPUFへの捕集効率については、GFの1段目と2段目への捕集量、PUFの1段目から4段目までの各段への捕集量を比較することにより検討した。ビルA室外での測定サンプルをGFごと、各PUFごとに抽出し分析した結果、GFについては全粒子状DBP捕集量の内、92%が1段目のGFに、PUFについては全ガス状DBP捕集量の内83%が1段目のPUFに捕集されていた。このことからDBPについてはGF 2段、PUF 4段ではほぼ全量が捕集されていると仮定して濃度を算出した。しかし上記の場合にDEHPについては、全粒子状捕集量の内、1段目のGFに捕集されていたのは84%、全ガス状捕集量の内、1段目のPUFに捕集されていたのは約30%であり、4段目のPUFからも約30%が検出された。このことから、特にガス状のDEHPの捕集効率はDBPに比べると低く、全量が捕集されていると仮定するとガス状濃度を過小評価する可能性がある。しかしGF、PUFともに捕集場所によって捕集量に大きな差が見られたことから、おおよその濃度の大小比較を行うには十分な量が捕集されていると考え、濃度の算出では捕集効率を100%と仮定し、測定値の有効数字を一桁程度として解析した。

測定結果をTable 4に示す。ビルAと住宅Aにおいては、DBP、DEHPともに室外よりも室内において高い濃度を示しており、一般的な生活環境中では室内は室外に比べるとかなり汚染されている可能性がある。また住

Table 4. Measurement results.

		particulate	gaseous	particulate/gaseous	total	total DEHP / total DBP
concentration in air inside Building A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	DBP	3×10^{-1}	2×10^0	2×10^{-1}	2×10^0	5×10^0
	DEHP	9×10^0	2×10^{-1}	5×10^1	9×10^0	
concentration in air outside Building A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	DBP	2×10^{-2}	1×10^{-1}	2×10^{-1}	1×10^{-1}	1×10^1
	DEHP	1×10^0	3×10^{-1}	3×10^0	1×10^0	
concentration in air inside House A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	DBP	6×10^{-2}	1×10^{-2}	6×10^0	7×10^{-2}	4×10^1
	DEHP	4×10^{-1}	3×10^0	1×10^{-1}	3×10^0	
concentration in air outside House A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	DBP	9×10^{-3}	4×10^{-3}	2×10^0	1×10^{-2}	4×10^1
	DEHP	2×10^{-1}	2×10^{-1}	1×10^0	4×10^{-1}	
concentration in air inside House B ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	DBP	4×10^{-2}	5×10^{-2}	8×10^{-1}	9×10^{-2}	9×10^1
	DEHP	1×10^{-1}	8×10^0	1×10^{-2}	8×10^0	
concentration in air outside House B ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	DBP	8×10^{-2}	6×10^{-2}	1×10^0	1×10^{-1}	4×10^2
	DEHP	3×10^1	7×10^0	4×10^0	4×10^1	

宅Bの室外濃度がDEHP濃度の最大値を示したことから、隣接するプラスチック工場からDEHPのかんりの量が空気中へ揮散していることが推測される。DBPとDEHPのそれぞれで、測定値の最小値と最大値には2桁の差があり、測定地点によってDBP、DEHPの空気中濃度は大きく異なることが推測される。またビルA室内のDBP全量濃度はプラスチック工場が存在する住宅B室外のDBP全量濃度と比べても、10倍以上も高い濃度を示しており、DBPに関してかなりの発生源があると考えられる。

すべての地点においてDBPの全量濃度よりもDEHPの全量濃度が高くなっており、DEHPの生産量がDBPの生産量よりも約20倍程度多いということを反映している。しかし、ビルAにおけるDEHP/DBP全量存在比は、室内においては約5、室外においては約10であり、住宅Aの室内、室外におけるDEHP/DBP全量存在比は、ともに30～40程度と、存在量比にも部屋の環境の違いなどによって差があることがわかる。また住宅BにおいてはDEHP/DBP全量存在比が室内で約100、室外で約300もの値になるが、これは住宅Bに隣接するプラスチック工場が主としてDEHPを使用していることによると考えられる。

粒子状とガス状の存在比についてはChenとPrestonらが大气中の化学物質azaareneについて示しているように、空気中浮遊物質濃度と気温に左右されることが考えられる⁷⁾。測定結果から、ビルA室内においてDBPはほとんどがガス状で存在し、DEHPはほとんどが粒子状で存在していると考えられる。このためビルA室内では、DBPは空気中の粒子に吸着しにくく、DEHPは粒子に吸着しやすいという性質を持っていると考えられる。住宅Aや住宅BではDEHPはガス状のものの方が高い濃度を示している。ビルA室内でDEHPの粒子状濃度が特に高い原因としては、ビルA室内は人の出入りが激しいためほこりが舞い上がりやすく、またサンプル捕集時にガストープを使用していたため、空気中に燃焼由来の粒子状物質が多かったと考えられることから、DEHPが吸着できる粒子が多く存在したことが考えられる。また、逆に住宅Aや住宅BではDEHPはガス状のものの方が高い濃度を示した原因としては、ビルA室内に比べDEHPが吸着できる粒子が少なかったことなどが関係している可能性もあるが、粒子状として捕集されるDEHPの形態なども未知であり、はっきりしたことはわからない。

住宅A室内・室外における全量濃度は、他の測定地点に比べてかなり低く、DBP・DEHP等のプラスチック

による汚染が少ないことを示しているが、住宅A室内におけるDEHPガス状濃度のみがやや高い値を示しており、比較的大きなDEHPの放出源の存在が示唆される。

住宅Bの室外は近くにプラスチック工場が存在するため、DEHPの全量濃度は住宅A室外のDEHP濃度の約100倍も汚染されており、人体などへの影響が危惧される。

住宅B室外におけるDEHPは、ほとんどが粒子状で存在している。しかし住宅B室内におけるDEHPはガス状のものが多く、住宅B室内と住宅B室外における、DBPとDEHPのガス状濃度はほぼ同じ値を示しており、和風木造構造で室内と室外との換気率もよいと考えられることから、ガス状のDBPとDEHPについては室内外での拡散混合が大きく、ほぼ同じ値となったものと考えられる。一方、住宅B室外で非常に粒子状濃度が高濃度となった原因としては、室外においては住宅B室内にほとんど存在しないような粒子にDEHPの多くが吸着していた可能性などが考えられる。いずれにせよ、粒子状濃度とガス状濃度の関係を明らかにするには、空气中浮遊物質濃度を実測するとともに、粒子状濃度を形成するDBPとDEHPの存在形態を明らかにする必要があると考えられる。

本研究での測定地点の内、最も局所的汚染源から離れていると考えられる住宅A室外濃度を、Thurénらの1984～1985年におけるSwedenでの空气中ガス状濃度の測定結果DBP: $2.3 \times 10^{-4} \sim 4.99 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$, DEHP: $2.8 \times 10^{-4} \sim 7.70 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると、DBPはThurénらの測定結果の範囲内にあるが、DEHPはThurénらの測定結果の最大値より3倍程大きな値となっている。また環境庁が1985年に測定した結果では、大気中濃度としてDBP: N.D. ($5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-2}$) $\sim 3.7 \times 10^{-1}$, DEHP: N.D. ($5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$) $\sim 7.9 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$ という値が得られており、これと本研究での住宅A室外での大気中全量濃度を比較すると、DBPは環境庁調査でのN.D. 値に近く、DEHPは測定結果の範囲内に入っている。よって本研究での住宅A室外での測定結果は他の測定結果に比べて大きく変わるものではない。しかしビルA室内濃度などはこれらの他の測定結果の最大値に比べてもかなり大きな値となっている。

今、どの程度のDBPやDEHPが室内のプラスチック製品などから放出されているかを推定するため、以下のような計算を行った。まず、室内のプラスチック製品から放出されるDBP, DEHPの量と、室外へ出ていくDBP, DEHPの量は釣り合っており、定常状態にあるとする。このとき反応による減少などを無視すると、室内での放出速度は次式で与えられる。

$$N_p = G \cdot (C_{in} - C_{out}) \quad (1)$$

ここで N_p : 放出速度(g/h)、 G : 空気交換速度(m^3/h)、 C_{in} : 室内での総空气中濃度(g/m^3)、 C_{out} : 室外での総空气中濃度(g/m^3)である。空気交換速度は部屋の体積(m^3)と換気回数(回/h)の積として求められる。換気回数としては部屋の構造から判断して、ビルAの部屋については1.5回/h、住居Aの部屋については0.5回/hという値⁹⁾を用いた。住居Bについては屋外の方が空气中濃度が高いので、ここでは検討しない。Table 3に示した部屋の体積と、Table 4に示した測定結果から求めた放出速度をTable 5に示す。オフィス型のビルAの部屋からは住宅Aの部屋からのDEHPで約20倍、DBPで約200倍もの放出速度があることがわかる。実際にどのような製品からどのくらいのDBPやDEHPが放出されているかについては、今後の研究課題である。

4. フガシティーモデルによる環境中濃度の推定

4. 1 フガシティーモデル・レベルII

3章で示したようなDBPやDEHPの環境中濃度レベルを、フガシティーモデルを用いて理論的に推定可能かどうかの検討を行った。フガシティーモデルはMackayらが、環境中での有機化合物の移行分配を予測するために提案したモデルで、モデルの構築にあたって、化学物質が各相の外に出ようとする傾向を表す指標として

Table 5. Emission rate of DBP and DEHP at Building A and House A

	Building A	House A
DBP ($\mu\text{g}/\text{h}$)	6×10^2	3×10^0
DEHP ($\mu\text{g}/\text{h}$)	2×10^3	1×10^2

フガシティーを導入している。このモデルには分配平衡モデルのレベルⅠ及びレベルⅡと、速度論モデルのレベルⅢ、Ⅳとがある⁹⁾。レベルⅠは環境中に放出された化学物質が、分解・代謝などの変換を受けないと仮定した場合のモデルで各相内で、化学物質は変換を受けず、安定に存在する。また環境は、いくつかの相より構成される閉鎖系であり各相間で化学物質は熱力学的な平衡に達していると仮定する。レベルⅡは化学物質の各相内での反応および各相間での流入・流出を考慮に入れた定常平衡モデルである。レベルⅢは各相間での化学物質の移行速度を考慮した平衡モデル、レベルⅣはレベルⅢの非定常・非平衡状態のモデルである。Rebecca¹⁰⁾はPAHの環境内濃度をレベルⅢを用いて推定しているが、ここではレベルⅢ、レベルⅣを使えるほど十分な、DBPやDEHPに関する環境データがないため、レベルⅡのモデルを用いてDBP・DEHP濃度の推定を行うことにした。以下にMackayらの方法⁹⁾による計算方法を示す。

環境は、いくつかの相より構成される閉鎖系であり各相間で化学物質は熱力学的な平衡に達していると仮定する。また環境は、大気相 (a)・エアロゾル相 (aero)・水相 (w)・土壌相 (so)・生物相 (b)・懸濁質相 (ss)・底質相 (bs) より構成される閉鎖系であり、各相の間で化学物質は熱力学的な平衡に達しているとする。以上の条件から、化学物質は各相の間で平衡関係にあり、各相のフガシティー f (Pa) は等しいとすることができる。すなわち次の式が成り立つ。

$$C_i = f \cdot Z_i \quad (2)$$

ここで C_i は第 i 相での化学物質の濃度 (mol/m³)、 Z_i は第 i 相のフガシティー容量 (mol/m³ Pa) である。フガシティー容量は、温度・圧力・物質の性質・そしてその物質が存在する環境条件によって決まり、次式によって求めることができる。

$$Z_a = \frac{1}{RT} \quad (3)$$

$$Z_{aero} = \frac{Z_a \cdot 6 \times 10^6}{P_L^s}$$

$$Z_w = \frac{1}{H} = \frac{C^s}{P^s} \quad (5)$$

$$Z_{bs} = Z_w \cdot \rho_{bs} \cdot \phi_{bs} \cdot K_{OC} / 1000 \quad (6)$$

$$Z_{ss} = Z_w \cdot \rho_{ss} \cdot \phi_{ss} \cdot K_{OC} / 1000 \quad (7)$$

$$Z_{so} = Z_w \cdot \rho_{so} \cdot \phi_{so} \cdot K_{OC} / 1000 \quad (8)$$

$$Z_b = Z_w \cdot \rho_b \cdot L \cdot K_{OW} / 1000 \quad (9)$$

ここで、

R = ガス定数 (8.314 J/mol K)

T = 絶対温度 (K)

C^s = 水への溶解度 (mol/m³)

P^s = 蒸気圧 (Pa)

H = ヘンリー一定数 (Pa·m³/mol)

P_L^s = 液体蒸気圧 (Pa)

K_{OW} = オクタノール - 水分分配係数

K_{OC} = 有機炭素 - 水分分配係数 (= 0.41 K_{OW})

ρ_i = 第 i 相の密度 (kg/m³)

ϕ_i = 第 i 相中の有機炭素質質量存在比 (g/g)

L = 魚体中脂肪存在比

ただしここでは生物相として魚のみを考えている。

定常状態を仮定し、DBP、DEHPの放出速度 M (mol/h) が⁸⁾、反応および移流によるDBP、DEHPの減少率の和とつり合っているとすると、次式が成り立つ。

$$M = \sum f \cdot D_r + \sum f \cdot D_a \quad (10)$$

ここで D_r および D_a は物質の移動を表すパラメーターである。各相のフガシティーが等しいので、フガシティーは次式で計算できる。

$$f = \frac{M}{\sum D_r + \sum D_a} \quad (11)$$

D_r および D_a は以下のようにして求める。

D_r は反応による物質の減少を表すパラメーターであり、生物分解、酸化反応、光分解反応などが想定される。第 i 相内でのそれらの反応定数の和をとることで、第 i 相内での総括的な一次反応定数 K_i (1/h) が得られる。 K_i を用いると、第 i 相での D_r の値 D_{ri} (mol/h·Pa) は次式で与えられる。

$$D_{ri} = K_i \cdot Z_i \cdot V_i \quad (12)$$

ここで V_i は第 i 相の体積 (m³) である。なお、一次反応定数は、反応半減期 $t_{half,i}$ と次式の関係にある。

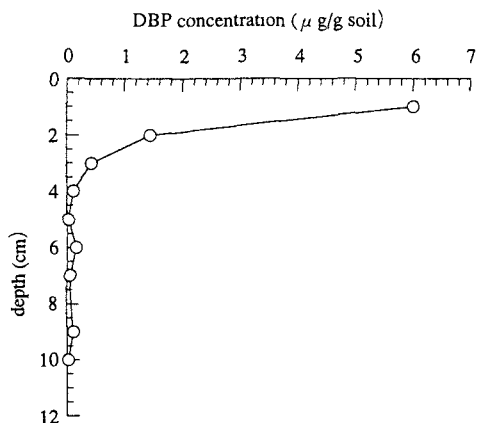


Fig. 2. Vertical distribution of DBP in soil.

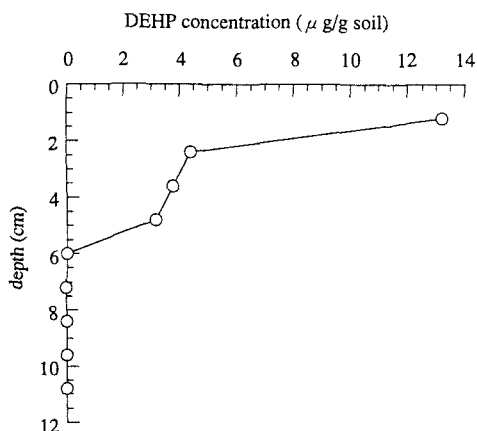


Fig. 3. Vertical distribution of DEHP in soil.

$$K_i = \frac{0.693}{t_{\text{half}, i}} \quad (13)$$

D_i は移流による物質の減少を表すパラメーターであり、第*i*相での D_i の値 D_w (mol/h·Pa)は次式で与えられる。

$$D_{ai} = \frac{Z_i \cdot V_i}{T_i} \quad (14)$$

ここで T_i は第*i*相での移流滞留時間(h)である。

各相の体積は次式で求める。

$$V_a = (\text{領域面積}) \times (\text{空気相高さ}) \quad (15)$$

$$V_{wa} = (\text{水相面積}) \times (\text{底質相厚さ}) \quad (17)$$

$$V_b = V_w \times (\text{魚の体積存在比}) \quad (19)$$

$$V_{aero} = V_a \times (\text{エアロゾルの体積存在比}) \quad (21)$$

$$V_w = (\text{水相面積}) \times (\text{水相深さ}) \quad (16)$$

$$V_{ss} = V_w \times (\text{懸濁質の体積存在比}) \quad (18)$$

$$V_{so} = (\text{土壌相面積}) \times (\text{土壌相厚さ}) \quad (20)$$

各相の体積、フガシティー容量、一次反応定数、移流滞留時間の値を用いて (12), (14) 式より求めた D_i および D_a の値を (11) 式に代入することによりフガシティー*f*が求められる。この様にして求めた*f*と Z_i を (2) 式に代入することにより各相での化学物質の濃度が求められる。

4. 2 推定条件と推定結果

ここでは京都市を対象として、DBP, DEHP の濃度推定を試みる。まず各 V_i の値を求めるために以下の値を用いた。

領域面積 = $6.102 \times 10^8 \text{ m}^2$

水相面積 = 領域面積 $\times 0.02$

底質相厚さ = 2 cm

魚の体積存在比 = 1×10^{-6}

土壌相厚さ = 2 cm

空気相厚さ = 1000 m

水相深さ = 1 m

懸濁質の体積存在比 = 5×10^{-6}

土壌相面積 = 領域面積 - 水相面積

エアロゾルの体積存在比 = 1.9×10^{-11}

ここで、領域面積としては京都市の面積を用いた。空気相厚さとしては、京都盆地を囲む山の中で最高標高のものが1000m程度であることから、1つの空気塊として空気相厚さを1000mとした。水相面積は地図より主要な河川湖沼の面積を計算し決定した。水相深さには代表的な河川水位を用いた。底質相厚さとしては土壌相厚さを援用した。懸濁質の体積存在比と魚の体積存在比はMackayらが例として挙げた値¹¹⁾をそのまま用いた。土壌相厚さを推定するには、筆者らが京都市内の土壌をアセトニトリルで抽出して求めた京都市中心部での土壌中DBP, DEHP濃度分布¹²⁾を用いた。その測定結果をFig. 2とFig. 3に示す。DBP, DEHPともに深さ2cmでは、

1cmでの濃度の約30%程度に減少してしまうことから、DBP、DEHPの吸着に関する土壌相厚さを2cmとした。エアロゾルの体積存在比は、平成4年度における浮遊粒子状物質（SPM）濃度¹³⁾（一般局の内、昭和49年度以降の継続測定局39局における年平均値）0.038 mg/m³を、エアロゾル密度で割って求めた。エアロゾル密度としては、エアロゾルの主要成分である土壌粒子の密度が2.4g/cm³、すすの密度が1.8～2.0g/cm³、水の密度が1.0g/cm³であること¹⁴⁾から、2.0g/cm³を用いた。

D_a を計算するために必要となる T_i の値としては以下の値を用いた。

$$T_a = 3 \text{ h} \quad T_w = 11 \text{ h} \quad T_{ss} = T_w \quad T_{aero} = T_a \quad T_{bs} = T_b = T_{so} = \infty$$

ここで T_a は京都市の地形と平均風速3 m/sec程度で空気が移流すると考えて求めた値、 T_w は平均流速0.5 m/sec程度で河川の水が流れるときの滞留時間である。なお、京都市外からのDBPとDEHPの流入は無視している。

D_i を計算するために必要となる K_i の値は(13)式から求めた。 $t_{half,i}$ の値としては、Mackayらがサーベイした環境中での半減期の値¹⁵⁾を参考に、以下の値を採用した。

DBPについて

$$\begin{aligned} t_{half,a} &= 18 \text{ hr} & t_{half,w} &= 168 \text{ hr} \\ t_{half,bs} &= 120 \text{ hr} & t_{half,ss} &= t_{half,w} \\ t_{half,b} &= 72 \text{ hr} & t_{half,so} &= 120 \text{ hr} \\ t_{half,aero} &= t_{half,a} \end{aligned}$$

DEHPについて

$$\begin{aligned} t_{half,a} &= 15 \text{ hr} & t_{half,w} &= 120 \text{ hr} \\ t_{half,bs} &= 120 \text{ hr} & t_{half,ss} &= t_{half,w} \\ t_{half,b} &= 288 \text{ hr} & t_{half,so} &= 120 \text{ hr} \\ t_{half,aero} &= t_{half,a} \end{aligned}$$

Z_i の計算で必要となる値としては、以下の値を用いた。

$$\begin{aligned} \rho_{bs} &= 2400 \text{ kg/m}^3 & \phi_{bs} &= 0.04 & \rho_{ss} &= 1500 \text{ kg/m}^3 & \phi_{ss} &= 0.2 \\ \rho_{so} &= 2400 \text{ kg/m}^3 & \phi_{so} &= 0.02 & \rho_b &= 1000 \text{ kg/m}^3 & L &= 0.05 \end{aligned}$$

これらの値もMackayらが例として挙げた値をそのまま用いている。またDBPとDEHPに関する他の物理化学的定数値については、Table 1の値を用いた。また温度 $T = 25^\circ\text{C}$ とした。

DBP、DEHPの放出速度 M (mol/h)は以下のように仮定して推定した。まずDBPやDEHPを用いた製品からすぐにこれらが放出されるわけではないので、初期においてはDBPやDEHPの工場や製品などからの大気中への揮散、あるいは製品からの溶出による環境中への放出速度は、生産速度に比べると小さかったと考えられる。しかしDBPやDEHPが多く用いられるようになったこの20年程の間に、DBPやDEHPを含む新旧様々な製品が多量に環境中に蓄積したことによって、DBPとDEHPは生産速度と環境中への放出速度がほぼ平衡状態に達していると仮定した。そして以下のように、DBPとDEHPそれぞれの1996年の年間生産量に、京都市人口比（京都市人口/日本総人口）を乗じた値を京都市でのそれぞれの放出速度とした。

$$\text{京都市人口} = 1,500,000 \text{ (人)} \quad \text{日本総人口} = 120,000,000 \text{ (人)} \quad \text{よって、京都市人口比} = 0.0125$$

$$\text{DBP 年間生産量} = 17,000 \text{ ton} \quad \text{京都市 DBP 放出速度} = 87.1 \text{ mol/h}$$

$$\text{DEHP 年間生産量} = 310,000 \text{ ton} \quad \text{京都市 DEHP 放出速度} = 1130 \text{ mol/h}$$

DBP・DEHPの各相での濃度と質量存在比の計算結果をそれぞれTable 6, Table 7に示す。共にほとんどが土壌と底質とに分配されることがわかる。また実測値との比較をそれぞれTable 8, Table 9に示す。ここで実測値としては、エアロゾル状空气中濃度とガス状空气中濃度には今回の測定結果の内、ビルA室外と住宅A室外での値を、土壌中濃度には筆者らが京都市内で1996年1月に測定した値¹²⁾を、他の値については環境庁による調査結果¹⁶⁾を示した。ここで比較のための空气中濃度として室外濃度を用いたのは、ビルAや住宅Aの内部は発生源に近く、環境全体との平衡濃度に比べて高濃度となっている可能性が高いためである。また、住宅Bは隣がプラスチック工場という特殊な環境なので、比較できないと考えた。また推定値を実測値と比較しやすいように、空气中粒子状濃度については、エアロゾルの体積存在比をかけることにより、実測値と同じように単位空気量当たりの値として、また水中濃度については、水そのものに含まれる分と懸濁質の分を合わせた値を水中濃度として示している。Table 8, Table 9の結果よりフガシティーモデルによる濃度の推定値は、実測値の範

Table 6. DBP concentration and distribution in each environmental media estimated by fugacity model.

	air	aerosol	water	soil	fish	suspended sediment	sediment
concentration (kg/m ³)	6.9x10 ⁻¹²	1.8x10 ⁻²	3.0x10 ⁻⁷	3.1x10 ⁻⁴	7.9x10 ⁻⁴	1.9x10 ⁻³	6.2x10 ⁻⁴
distribution of mass (%)	0.10	0.0054	0.094	95.9	0.00025	0.0031	3.9

Table 7. DEHP concentration and distribution in each environmental media estimated by fugacity model.

	air	aerosol	water	soil	fish	suspended sediment	sediment
concentration (kg/m ³)	3.2x10 ⁻¹¹	7.3x10 ⁰	2.2x10 ⁻⁶	5.6x10 ⁻³	1.4x10 ⁻²	3.5x10 ⁻²	1.1x10 ⁻²
distribution of mass (%)	0.028	0.12	0.039	95.9	0.00025	0.0031	3.9

Table 8. Comparison of estimated values and measured values of DBP concentration.

	estimated value (kg/m ³)	measured value (kg/m ³)
gas-phase conc. in air	6.9x10 ⁻¹²	4x10 ⁻¹² - 1x10 ⁻¹⁰ (1998)
aerosol-phase conc. in air	3.4x10 ⁻¹³	9x10 ⁻¹² - 2x10 ⁻¹¹ (1998)
total conc. of air	7.2x10 ⁻¹²	1.7x10 ⁻¹¹ - 3.7x10 ⁻¹⁰ (1985)
water	3.1x10 ⁻⁷	6.0x10 ⁻⁸ - 1.6x10 ⁻⁶ (1982)
soil	3.1x10 ⁻⁴	7.2x10 ⁻⁵ - 1.4x10 ⁻² (1996)
fish	7.9x10 ⁻⁴	1.3x10 ⁻⁵ - 2.0x10 ⁻³ (1974)
sediment	6.2x10 ⁻⁴	9.7x10 ⁻⁶ - 1.4x10 ⁻⁴ (1982)

Table 9. Comparison of estimated values and measured values of DEHP concentration.

	estimated value (kg/m ³)	measured value (kg/m ³)
gas-phase conc. in air	3.2x10 ⁻¹¹	2x10 ⁻¹⁰ - 3x10 ⁻¹⁰ (1998)
aerosol-phase conc. in air	1.4x10 ⁻¹⁰	2x10 ⁻¹⁰ - 1x10 ⁻⁹ (1998)
total conc. of air	1.7x10 ⁻¹⁰	3.8x10 ⁻¹¹ - 7.9x10 ⁻¹⁰ (1985)
water	2.4x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁷ - 8.0x10 ⁻⁷ (1982)
soil	5.6x10 ⁻³	8.2x10 ⁻⁴ - 1.2x10 ⁻¹ (1996)
fish	1.4x10 ⁻²	1.0x10 ⁻⁵ - 1.9x10 ⁻² (1974)
sediment	1.1x10 ⁻²	9.0x10 ⁻⁶ - 3.5x10 ⁻³ (1982)

囲に近く、離れている場合でも1桁の差にとどまっていることがわかる。計算に用いた定数値などについても、Mackayらのサーベイした値の中で1桁ぐらいの幅でばらつきがあり、またこれらの値は温度などの環境の違いで、かなり変わることが予想されることを考慮すると、レベルIIのフガシティーモデルを用いた推定結果はかなり実測値に近いと考えられる。このことはDBPとDEHPの環境中での移行速度や分配速度が比較的速く、また環境半減期が比較的短いため、環境への定常的な入力に対して平衡状態に達するのが早く、速度論を無視した平衡モデルであるレベルIIでもかなり良い推定ができたものと考えられる。よってDBPとDEHPについては、レベルIIのフガシティーモデルを用いて、環境中での各相のおおよその濃度を推定することが可能であると期

待できる。

(2)式から各相での濃度 C_i はフガシティー f とフガシティー容量 Z_i の大きさに決定される。フガシティー容量を決定するパラメーターは、化学物質の種類と温度が決まったとき、(3)式～(9)式より有機炭素質量存在比を除けば、そう大きくは変化しないと考えられる。よって各相のフガシティー容量があまり変化しないと仮定すると、各相の濃度は主にフガシティーの値で決定される。またフガシティーの値への影響は(11)式より、排出速度が一定のとき各相のD値(D_i および D_a)の値が大きい程大きいことがわかる。Table 10に本研究で推定した各相でのD値の値を示す。Table 10よりDBP、DEHP共に $D_{r,so}$ の影響が最も大きいことがわかる。このことからフガシティーの値を決定する各パラメーターの影響としては、 $D_{r,so}$ の値を決定する土壌相での反応半減期、土壌相の体積、土壌相の有機炭素質量存在比、オクタノール-水分配係数などのパラメーターの影響が最も大きく、DBPやDEHPの環境中濃度を推定するにはこれらのパラメーターを特に正確に推定する必要があると考えられる。またDEHPについては $D_{r,bs}$ と $D_{a,aero}$ の影響も比較的大きい。よってDEHPの環境中濃度の推定には底質相とエアロゾル相の体積や、底質相での反応半減期や有機炭素質量存在比なども正確に求める必要があると考えられる。

5. まとめ

本研究ではオフィス型の部屋、郊外の一般的な住宅、プラスチック工場に隣接する住宅の3ヶ所で、ガラスファイバーフィルターとポリウレタンフォームを用いて、粒子状とガス状の存在形態別に空気中のDBPとDEHPの濃度を測定した。ビルAと住宅Aにおいては、DBP、DEHPともに室外よりも室内において高い濃度を示しており、一般的な生活環境中では室内は室外に比べるとかなり高濃度である可能性があること、住宅Bの室外濃度がDEHP濃度の最大値を示したことから、隣接するプラスチック工場からDEHPのかんりの量が空气中へ揮散していること、場所の違いによって測定値が2桁ほど異なっていたことから、測定地点によってDBP、DEHPの空气中濃度は大きく異なることなどがわかった。またビルA室内のDBP全量濃度はプラスチック工場が存在する住宅B室外のDBP全量濃度と比べても、10倍以上も高い濃度を示しており、ビルA室内にはDBPに関してかなりの発生源があると考えられる。また、すべての地点においてDBPの全量濃度よりもDEHPの全量濃度が高くなっており、DEHPの生産量がDBPの生産量よりも約20倍程度多いということを反映していると考えられる。また、粒子状とガス状との存在割合には、その場所での粒子の量や質、温度や換気条件などの環境が大きく影響していると考えられる。

また、どの程度のDBPやDEHPが室内のプラスチック製品などから放出されているかの推定も行った。その結果、ビルAの部屋についてはDBPで約500 μ g/h、DEHPで約2500 μ g/h、住宅AではDBPで約3 μ g/h、DEHPで約100 μ g/hという推定値を得た。よってオフィス型のビルAの部屋からは住居型の住宅Aの部屋からの、DEHPで約20倍、DBPで約200倍もの放出速度があることがわかった。

またフガシティーモデルの内、定常平衡モデルであるレベルIIモデルを用いて、本研究の測定結果を含む環境中各相でのDBPとDEHPの実測濃度が、理論的に推定可能かどうかについても検討した。その結果、質量存在比という点では、DBPとDEHP共にほとんどが土壌と底質とに分配されることがわかった。また実測値と比較すると、フガシティーモデルによる各相濃度の推定値は、実測値の範囲に近く、離れている場合でも1桁の

Table 10. D values estimated in this study.

D値	DBP (mol/h·Pa)	DEHP (mol/h·Pa)
Dr,a	9.5x10 ⁶	1.1x10 ⁷
Dr,aero	4.7x10 ⁵	4.9x10 ⁷
Dr,w	8.8x10 ⁵	2.0x10 ⁶
Dr,so	1.2x10 ⁹	4.9x10 ⁹
Dr,b	5.4x10 ³	5.2x10 ³
Dr,ss	2.8x10 ⁴	1.6x10 ⁵
Dr,bs	5.1x10 ⁷	2.0x10 ⁸
Da,a	8.2x10 ⁷	8.2x10 ⁷
Da,aero	4.1x10 ⁶	3.6x10 ⁸
Da,w	1.9x10 ⁷	3.1x10 ⁷
Da,so	0	0
Da,b	0	0
Da,ss	6.3x10 ⁵	2.4x10 ⁶
Da,bs	0	0

差にとどまっていた。計算に用いた定数値などの不確定性を考慮すると、レベルⅡのフガシティーモデルを用いた推定では、実測値にかなり近い値が得られたと考えられる。これはDBPとDEHPの環境中での移行速度や分配速度が比較的速く、また環境半減期が比較的小さいため、環境への定常的な入力に対して平衡状態に達するのが早く、速度論を無視した平衡モデルであるレベルⅡでもかなり良い推定ができたものと考えられる。よってDBPとDEHPについては、レベルⅡのフガシティーモデルを用いて、ある程度環境中での各相の濃度を推定することが可能であると期待できる。また、フガシティーを用いた環境中濃度の計算式と各パラメーターのおおよその値から推定して、DBPやDEHPの環境中濃度を推定するには、土壌相のD値を決定する土壌相での反応半減期、土壌相の体積、土壌相の有機炭素質量存在比などのパラメーターを特に正確に推定する必要があると考えられる。またDEHPの環境中濃度の推定には底質相とエアロゾル相の体積や、底質相での反応半減期や有機炭素質量存在比なども正確に求める必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 環境庁リスク対策検討会監修「環境ホルモン・外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告」pp.82-83, 環境新聞社, 1997
- 2) Thurén A. and Larsson P.: Phthalate esters in the Swedish atmosphere: Environ. Sci. Technol., Vol.24, 554-559, 1990
- 3) 通商産業大臣官房調査統計部編「平成8年・化学工業統計年報」通商産業調査会出版部, 1997
- 4) 可塑剤工業会編「暮らしの豊かさを支える可塑剤—フタル酸エステルの性質と働き」可塑剤工業会, 1993
- 5) 国立衛生試験所化学物質情報部「化学物質の安全性評価第1集及び第2集」化学工業日報社, 1997
- 6) 山崎裕康, 桑田一弘: ポリウレタンフォームプラグによる大気中のフタル酸エステルの捕集: 分析化学, 26巻6号, 1-5, 1978
- 7) Chen H.Y. and Preston M.R.: Gas/particle partitioning behaviour of azarenes in an urban atmosphere: Environmental Pollution, Vol.97, No.1-2, 169-174, 1997
- 8) リチャード A. ワッテン, ピーター A. シェフ, 日本建築学会訳「室内空気汚染 —解析・予測・対策と人体影響データ—」井上書院, p.104, 1990
- 9) 金澤純「農薬の環境科学 —農薬の環境中動態と非標的生物への影響—」合同出版, 44-51, 1992
- 10) Rebecca L. et al.: A model of the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Saguenay Fjord, Canada: Environmental Toxicology and Chemistry, Vol.17, No.2, 331-341, 1998
- 11) Mackay D., Shiu W.Y., and Ma K.C.: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals IV: Lewis Pub., New York, p.20, 1995
- 12) 中山亜紀, 米田稔, 井上頼輝: 表層土壌中におけるプラスチック添加剤の分布動態に関する研究: 土木学会第51回年次学術講演会講演概要集7, 544-545, 1996
- 13) 環境庁編「環境白書 平成6年版 総説」大蔵省印刷局, p.286, 1994
- 14) 日本化学会編「季刊化学総説 No.10: 大気の化学」学会出版センター, pp.130-136, 1990
- 15) Mackay D., Shiu W.Y., and Ma K.C.: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals IV: Lewis Pub., New York, 653-667, 1995
- 16) 環境庁編「平成8年版化学物質と環境」環境庁環境保健部環境安全課, 1996