

室内環境中における準揮発性有機化合物の実態把握に関する研究

— 分離測定によるガス・粒子・ハウスダスト中の分配特性 —

主査 並木 則和*1

委員 鍵 直樹*2, 大澤 元毅*3, 西村 直也*4

フタル酸ジエチルヘキシルのような準揮発性有機化合物(SVOC)は、喘息だけでなく化学物質過敏症の原因になっている。室内空気中のSVOCは、蒸気圧が低いために単体の分子(ガス相)あるいは、浮遊粉塵上(粒子相)の双方に存在する。しかし、これらの分配係数の測定法が必ずしも確立されているとは言い難い。そこで本研究では、超音波アトマイザで関東ロームの試験浮遊粉塵を発生させて、拡散チューブを用いてガス相および粒子相のDEHPの分離測定を行うことを試みた。その結果の1つとして、特定の条件下においてDEHP蒸気の試験浮遊粉塵への吸着特性はラングミュア型を示すことが示唆された。

キーワード : 1) 準揮発性有機化合物(SVOC), 2) フタル酸ジエチルヘキシル(DEHP), 3) 室内浮遊粉塵, 4) 室内堆積粉塵,
5) 分配係数, 6) 拡散チューブ, 7) ガス相, 8) 粒子相

A FIELD STUDY ON CHARACTERIZATION SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR ENVIRONMENT

— Partitioning of them in gaseous phase and particulate phases for airborne and settled dusts —

Ch. Norikazu Namiki

Mem. Naoki Kagi, Haruki Osawa, Naoya Nishimura

Semivolatile organic compounds (SVOCs) such as di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) have caused not only chemical sensitivity but also asthma. SVOCs in indoor air exist in the form of a single molecule (gaseous phase) and adsorbate on airborne dusts (particulate phase) because of their low vapor pressures. However, their partitioning method was not well-established. This study attempted to quantify the partitioning of DEHP in gaseous and particulate phases using a diffusion tube by generating airborne Kanto loam dusts with an ultrasonic atomizer. As a result, it was suggested that DEHP vapor could be adsorbed on the surface of airborne Kanto loam dusts in the manner of Langmuir-type adsorption isotherm under the specific conditions.

1. 緒言

室内環境中の準揮発性有機化合物(SVOC)は、ごく普通に見られる汚染物質であるが、可塑剤や難燃剤に使用されるSVOCは重大な健康被害を起こすとされている。その1つであるフタル酸ジエチルヘキシル(DEHP)やフタル酸ジブチルの室内濃度に関する我が国のガイドライン値は、シックハウス症候群を防止する観点から設けられている。フタル酸類は、喘息の原因物質の役割も有するとされており¹⁾、子供の喘息やアレルギーの発症率と子供の寝室で捕集された粉塵中のフタル酸類の濃度との間に相関があることが報告されている²⁾。室内におけるフタル酸類の発生源には、ポリ塩化ビニル被覆された壁材・床材、家電製品の筐体等が挙げられている³⁾。また、チャンバ試験による発生源からのフタル酸類の濃

度は、長期間一定の値を示し、顕著に減衰しないことが報告されている⁴⁾。分子量の大きいSVOCは、相対的に蒸気圧が低いため、室内空気中のSVOCはガス分子(蒸気)の状態(ガス相)および浮遊粒子の表面に吸着した状態(粒子相)の両方で存在していると考えられる(図1-1)⁵⁻⁷⁾。さらに、他の存在形態として、堆積粉塵表面に吸着していると考えられる。しかし、ガス相および粒子相のSVOC濃度を正確に測定するのは困難である⁸⁾。具体的には、フィルタで粒子相のSVOCを捕集する場合、ガス相のSVOCもフィルタ繊維層の吸着するため、両相のSVOCの分離捕集法を確立する必要がある。そこで本研究では、拡散チューブ(DT)を用いて粒子相のDEHPの分離捕集を行うことで、ガス相および粒子相のDEHPの分配係数を求めることを目的とする。

*1 工学院大学工学部 准教授

*2 国立保健医療科学院建築衛生部 室長

*3 国立保健医療科学院建築衛生部 部長

*4 芝浦工業大学工学部 准教授

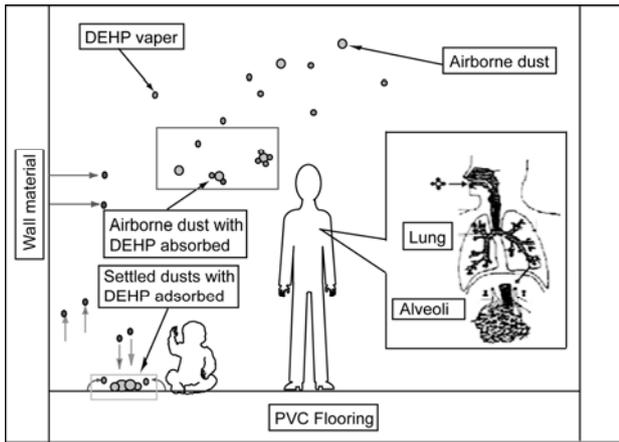


図 1-1 室内環境における SVOC の挙動

2. 各種実験装置の確立

2.1 試験浮遊粉塵発生法の確立

本研究では、試験浮遊粉塵として標準試験粉体である関東ローム(日本粉体工業技術協会:JIS 11 種)を用いた。関東ロームは、関東地方の表層土壌に分布するごくありふれた鉱物粉末である。一方、試験粉塵の発生方法は多くの方法があるが、その中でも発生粉塵を含む空気の流量制御が容易な超音波霧化法を本研究では採用した。図 2-1 に試験粉塵発生装置およびその性能評価装置の概要を示す。超音波霧化器は、超音波発振器(本田電子; HM-303N)および PMMA 製円筒容器から構成され、一定濃度の関東ローム懸濁液を一定の水面まで入れて発振器を作動させることで霧化が可能となる。発生した固体粒子を含む液滴は、ミストセパレータで粗大液滴を分離した上で、 ^{241}Am の α 線照射域で液滴を中和する。さらに、加熱された上で拡散ドライヤを通すことで、乾燥した試験浮遊粉塵が得られる。まず、本粉塵発生装置が長時間安定して一定濃度で粉塵を発生できるかを、WPS (Wide-range Particle Spectrometer, MSP; 1000XP) を用いて個数濃度の経時変化を、フィルタ捕集により質量濃度の経時変化を調べた。

図 2-2 に、超音波霧化器を用いて発生させた試験粒子の総個数濃度の経時変化を示す。図より、時間の経過とともに個数濃度が減少している。これは、懸濁液中の関東ロームが超音波霧化器内で徐々に沈降したためと考えられる。

次に、粉塵の沈降を防ぐために、スターラ(SHIBATA; MG-5)を用いて懸濁液を攪拌しながら粉塵を発生させた。その結果を図 2-3 に示す。図より、攪拌しない場合(図 2-2)に比べて発生濃度は 2 倍程度に増えたものの、90 分以降では逆に関東ローム粉塵の発生粒子個数濃度は徐々に増えている。これは、懸濁液を長時間霧化し続けると、発振器の発熱により懸濁液の液温が上昇し、液の粘度が

低下することで霧化量が増えたためと考えられる。

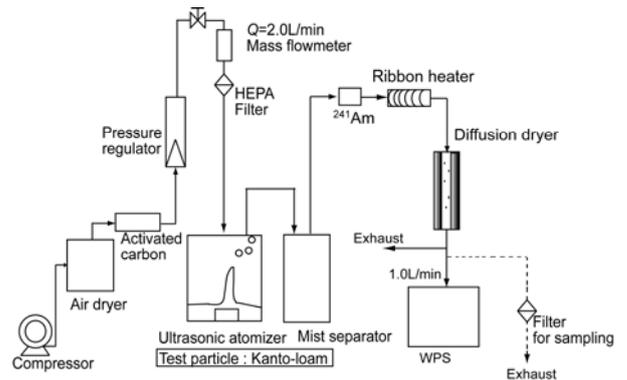


図 2-1 超音波霧化法による試験浮遊粉塵発生装置と性能評価実験装置

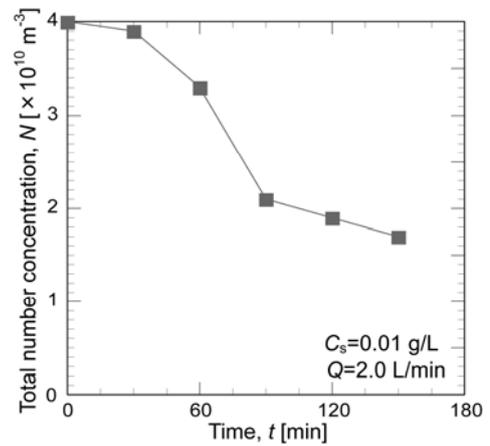


図 2-2 $C_s=0.01 \text{ g/L}$ の関東ローム懸濁液から発生した粉塵の個数濃度の変化

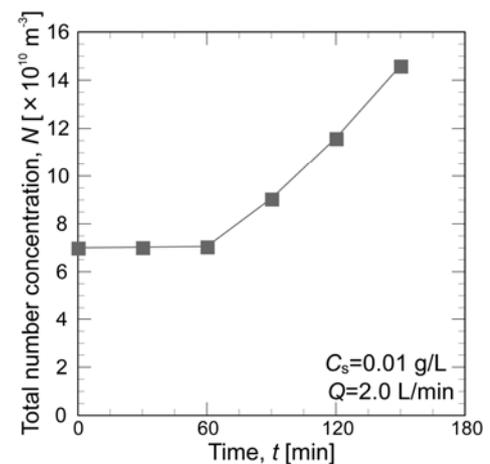


図 2-3 スターラを用いた場合の発生粉塵個数濃度の変化

そこで、懸濁液の液温の上昇を防ぐために、さらに図 2-4 に示すように懸濁液を冷却材入りの水槽で懸濁液を冷却しながら試験粉塵を発生させた。図 2-5 に試験粉塵の

時間ごとの発生濃度の変化を示す。また、図 2-6 に時間ごとの懸濁液ごとの液温の経時変化を示す。これらの図より、液温が一定に維持されることで 60 分間以降の発生量が安定した。

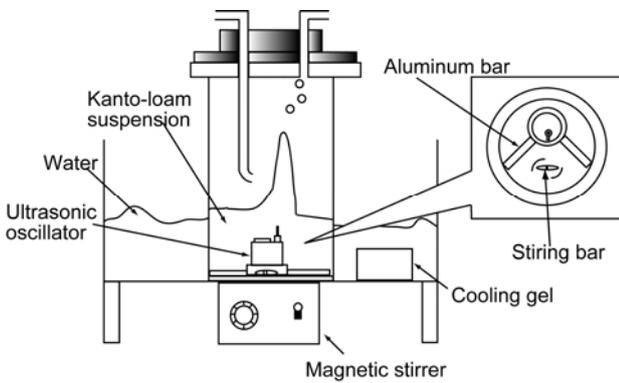


図 2-4 改良された超音波霧化器の概要

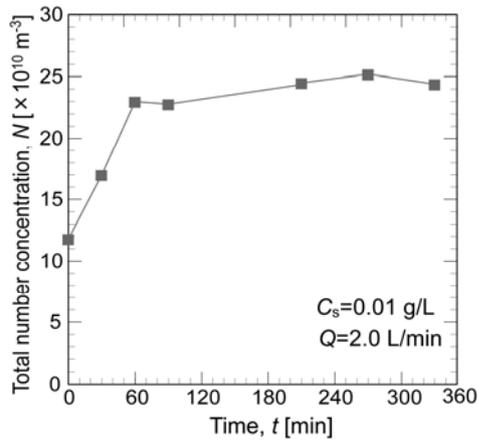


図 2-5 スターラによる攪拌と液の冷却を行った場合の発生粉塵個数濃度の経時変化

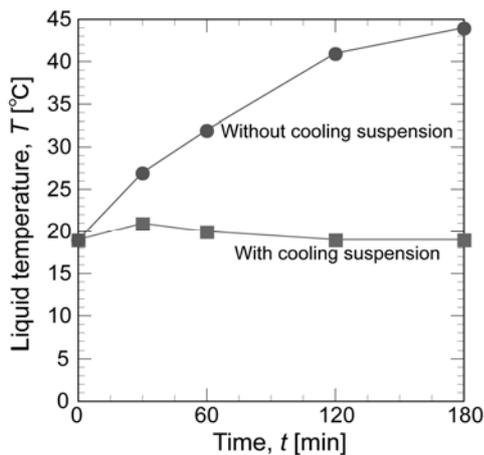


図 2-6 冷却を行った場合と行わなかった場合の懸濁液の温度変化

以上のように、霧化器内の懸濁液を冷却し攪拌すること

で、一定濃度の試験浮遊粉塵を長時間安定して発生させることが可能となった。懸濁液濃度 $C_s=0.01 \text{ g/L}$ の時の代表的な試験浮遊粉塵の粒径別個数濃度分布の例を図 2-7 に示す。図より、ピーク径 90 nm 程度の粒子が発生していることがわかる。次に、関東ローム懸濁液濃度 C_s とフィルタ捕集により求めた浮遊粉塵の質量濃度 C_m の関係を図 2-8 に示す。図より、懸濁液濃度を変化させることで発生粉塵質量濃度を変化させることができる。最後に、フィルタで捕集した関東ローム粒子の SEM 写真を図 2-9 に示す。図より、サブミクロンの大きさ以外にも 100 nm 未満の粒子も見受けられる。これらの粒子は、ミクロンオーダの試験粉体を構成する主要粒子の表面に付着している同組成の微細な鉱物粒子であると推察される。

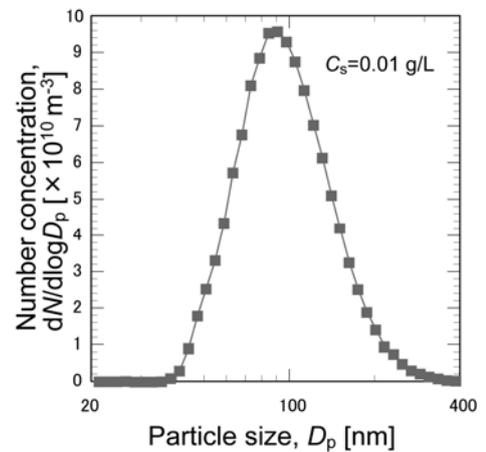


図 2-7 試験浮遊粉塵の粒径別個数濃度分布の例

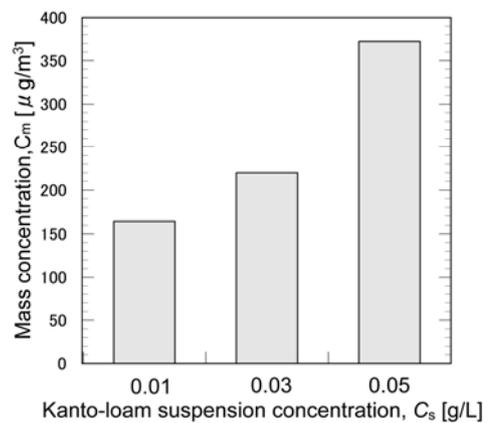


図 2-8 懸濁液濃度と発生浮遊粉塵質量濃度の関係

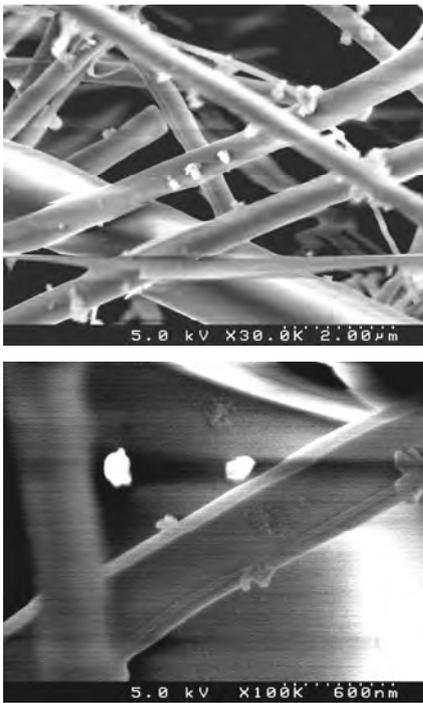


図 2-9 フィルタに捕集された発生浮遊粉塵の SEM 写真

2.2 DT を用いた粒子相の SVOC の分離捕集方法の確立

従来から SVOC を含む粒子状物質の捕集装置として、インパクトやフィルタが代表的である。しかし、これらの捕集装置では、SVOC はガス相および粒子相の両相に存在するため、捕集媒体表面に粒子相の SVOC と共にガス相のそれも吸着するため、粒子相の SVOC のみを厳密の定量できない欠点がある。従来からこのようなガス相の共存物質を除去するためにデニューダが用いられている。デニューダは、アンモニアや NO_x 等の比較的反応性の高いガス状物質に対しては確立されているが、SVOC に対しては適切なデニューダが無いのが現状である。そこで本研究では、ガス相の SVOC を除いて粒子相の SVOC のみを捕集するために、DT を用いた手法を開発した。DT は拡散係数の違いを利用して物質を分離する装置であり、水分を含む粒子の乾燥に使用する拡散ドライヤや微小粒子の分級に用いる拡散バッテリーも同様の原理を用いたものである。

図 2-10 に示すように、長さ L の円管内で完全に発達した層流(流量 Q)中を物質が輸送される場合、物質は拡散(拡散係数 D)により壁面へ移動し、完全吸収壁である円管内壁で消失するとした時の透過率 P は、Gormley & Kennedy の式⁹⁾によって解析解として次式で求められている。

$$P = \frac{\bar{C}(x)}{C_{in}} = 0.8191 \exp(-3.657\mu) + 0.0975 \exp(-22.3\mu) + 0.0325 \exp(-57\mu) + \dots$$

$$(\mu \geq 0.0312)$$

$$P = \frac{\bar{C}(x)}{C_{in}} = 1 - 2.56\mu^{2/3} + 1.2\mu + 0.177\mu^{4/3} + \dots$$

$$(\mu < 0.0312)$$

(1)

ここで、 $\mu (= \pi DL/Q)$ は沈着パラメータと呼ばれる。

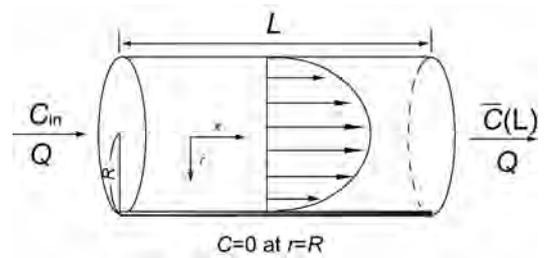


図 2-10 DT の原理

図 2-11 に、本研究で使用した DT の詳細図を示す。本 DT は、中心にある金網の内筒(内径 $\phi 14$)と PMMA 樹脂製の外筒(内径 $\phi 80$)との間に粒状活性炭(和光純薬)が充填されている。

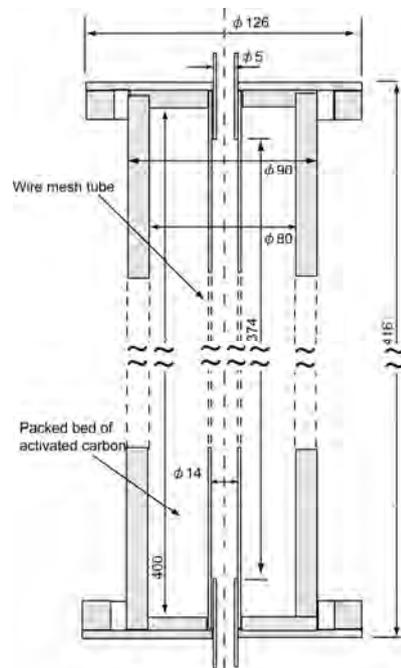


図 2-11 使用した DT の詳細図

次に、図 2-12 に示す実験装置を用いて DEHP 蒸気の透過特性を調べた。クリーンチャンバ内に DEHP 原液の入ったシャーレを入れたステンレス容器を設置した。そして、クリーンチャンバの空気を直接 TENAX 捕集管で捕集した場合の DEHP 濃度 (C_{in}) と、DT を通して捕集した場合のそれ (C_{out}) の測定することで透過率 P を求めた。なお、DT への供給流量 Q は、0.5~3 L/min の範囲で変化させた。

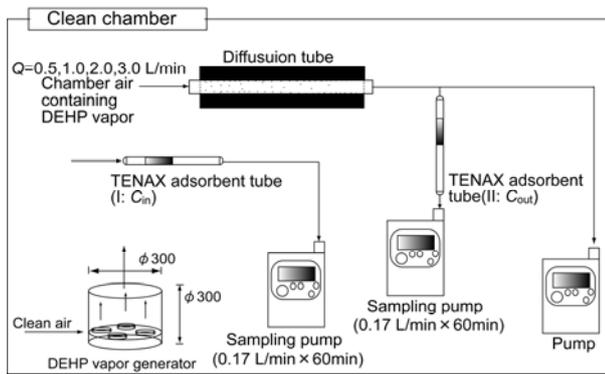


図 2-12 DT の DEHP 蒸気透過特性を調べるための実験装置

その測定結果を図 2-13 に示す。また図には、(1)式に DT の有効長 ($L=0.374$ m) を入れて求めた粒径 $D_p=1, 10, 100$ nm の粒子の透過率の計算線を載せている。計算線より、粒径 10 nm 以上では透過率が 90% を超えており、大半の粒子が透過することがわかる。一方、DEHP 蒸気の実測値は、拡散係数 $D=8.0 \times 10^{-5}$ m²/s の線とほぼ一致しており、DEHP の D の文献値 (4.0×10^{-5} m²/s) より 2 倍ほど高くなった。また、 $Q=3$ L/min で計算線から外れる理由として、金網内筒の凹凸により局地的な気流の乱れが生じて吸着が促進されたと考えられる。

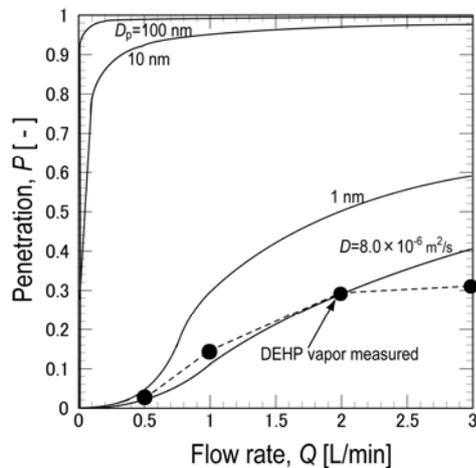


図 2-13 各粒径における透過率の理論線と DEHP 蒸気透過率の測定値

次に、試験浮遊粉塵を用いて透過率を調べた結果を図 2-14 に示す。図より、全体として理論線に比べるとやや低くなっているが、これは円筒金網側面での気流の乱れにより沈着が促進されたためと考えられる。しかし、全体として透過率が 80% 以上であることから、本実験では $Q=0.5$ L/min で DT に空気を流すことで DEHP 蒸気と浮遊粉塵の分離が可能であると判断した。

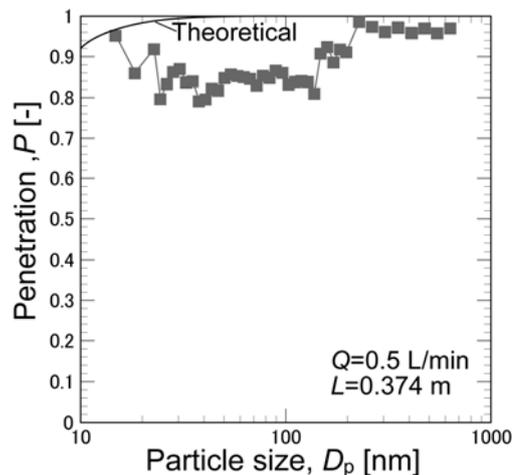


図 2-14 DT への試験浮遊粉塵の部分透過率

3. 試験浮遊粉塵への DEHP 蒸気の曝露実験

3.1 実験装置の概要および各部位の性能評価

図 3-1 に、DEHP 蒸気を試験浮遊粉塵に曝露させる実験装置の概要を示す。図 3-2 の詳細図に示す曝露チャンバは、内径 $\phi 415$ mm、高さ 450 mm のステンレス製の円筒容器であり、容積は 60 L である。内部には、底部から高さ 100 mm の所にあるパンチング板上に、DEHP 原液を入れたシャーレが設置されている。粒子発生部で発生させた試験浮遊粉塵を含む空気は、曝露チャンバの側面下方の 4 カ所から供給され、頂部から排気される。

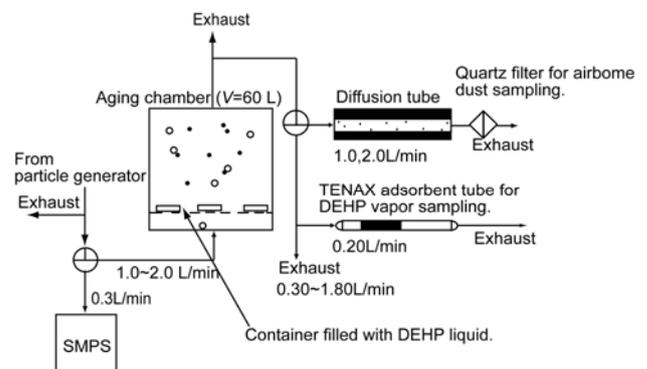


図 3-1 試験浮遊粉塵への DEHP 蒸気の曝露実験装置

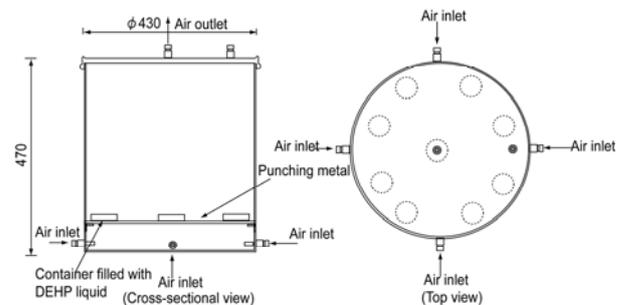


図 3-2 曝露チャンバの詳細図

まず、曝露チャンバおよび配管系の浮遊粉塵沈着特性を調べるために、各部位に 2 LPM で通気した場合の入口および出口の粒径別個数濃度を SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI; Model 3936) を用いて測定した。図 3-3 に試験浮遊粉塵をチャンバに供給する PTFE 管の透過特性を示す。図より、従来の PTFE 管では超微粒子域で 50% 以上の損失が見られるが、導電性チューブを用いてことでかなりの改善が見られた。

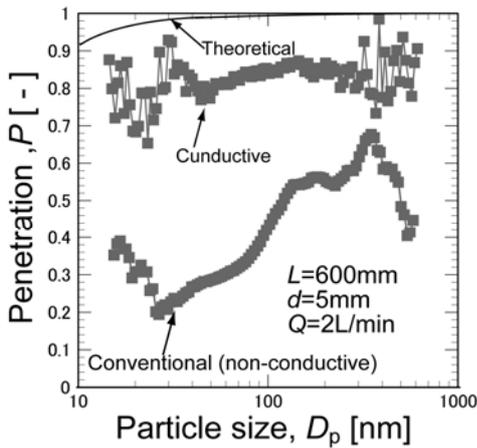


図 3-3 PTFE 管への試験浮遊粉塵の部分透過率

同様に、曝露チャンバ本体の接地の有無による透過率の比較を図 3-4 に示す。図より、導電性のステンレス製のチャンバであるが、確実に接地することで粉塵の損失を抑えることができる。これは、超音波霧化器で発生させた試験浮遊粉塵が中和器で除電を行った後も帯電していることを示しており、配管及びチャンバの確実な接地が必要であることが示された。なお、60 nm 未満では接地した場合でも損失が顕著である理由として、拡散による壁面沈着以外に何らかの機構が作用していると考えられるが、詳細は不明である。

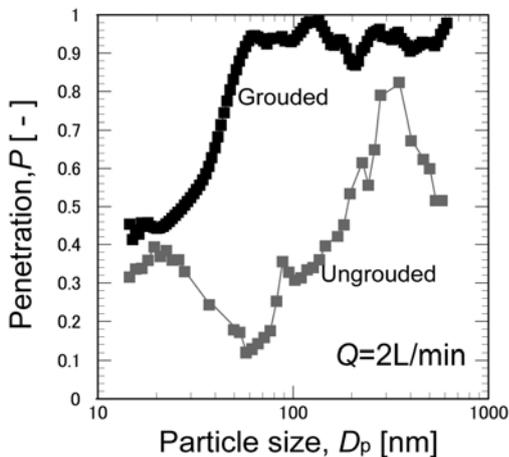


図 3-4 曝露チャンバへの試験浮遊粉塵の部分透過率

次に、チャンバ内の気流状態を調べるため、試験浮遊粉塵の総個数濃度の時間変化を調べた。その結果を図 3-5、6 に示す。一般に、ある空間 (容積 V) に入口濃度 C_{in} 、流量 Q で流入し、混合状態が完全混合である場合には、ある時間 t による容器内の物質濃度は次式で示される。

$$C = C_{in} \left[1 - \exp\left(-\frac{Q}{V}t\right) \right] = C_{in} [1 - \exp(-R_A t)] \quad (2)$$

ここで、 R_A は換気回数である。図には、それぞれ $N_{in} = 14 \times 10^{10}$ 、 $47 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ として (2) 式でフィティングを行った計算線も併せて示す。図より、測定値はほぼ計算線と同様の傾向を示しており、チャンバ内の気流状態は見かけ上完全混合に近いと言える。

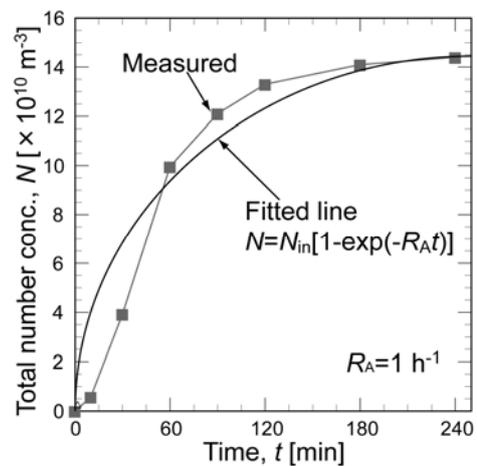


図 3-5 $R_A = 1 \text{ h}^{-1}$ における曝露チャンバ内の試験浮遊粉塵総個数濃度の時間変化

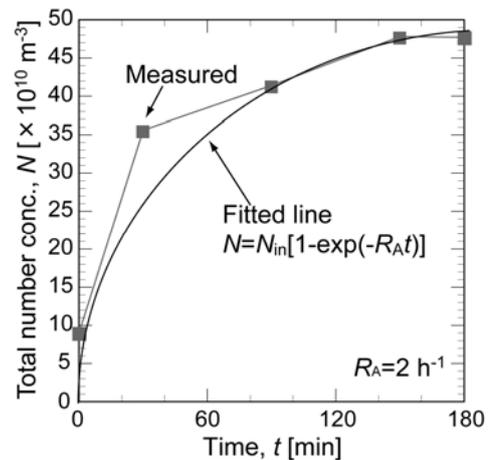


図 3-6 $R_A = 2 \text{ h}^{-1}$ における曝露チャンバ内の試験浮遊粉塵総個数濃度の時間変化

3.2 試験浮遊粉塵への曝露実験の方法および手順

以上のように、実験装置の構成部位の性能評価が行った結果、試験浮遊粉塵を用いた曝露実験を行うことが可能であると判断された。以下に図 3-1 に示す実験装置を

用いた曝露実験の手順を述べる。

まず、チャンバ内の DEHP 蒸気濃度 C_{DEHP} を $0.50 \sim 7.0 \text{ g/m}^3$ の範囲で調製するため、チャンバ内に入れる DEHP 原液の充填されたシャーレの枚数を変えた。そして、清浄乾燥空気を供給した後、TENAX 捕集管に 0.2 L/min で 2 時間捕集して、 C_{DEHP} を求めた。次に、超音波霧化器に充填する懸濁液の濃度を变化させて浮遊粉塵濃度 C_m を設定した上で、発生した試験浮遊粉塵を含む空気を、あらかじめ DEHP 蒸気を一定濃度に充填させた曝露チャンバに流量 $Q=1$ または 2 L/min ($R_A=1$ または 2 h^{-1} に相当) で供給した。そして、その下流で DT に流量 0.5 L/min の試料空気を通して、石英フィルタに 2 時間粉塵の捕集を行った。

図 3-7 に示すように、粉塵を捕集したフィルタを短冊状に切断した後、捕集管に充填し、加熱脱着装置 (Gastel; TDSA) を用いてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS, Agilent Technologies; GC/MSD 5973) に揮発成分を導入し、DEHP の定量を行った。

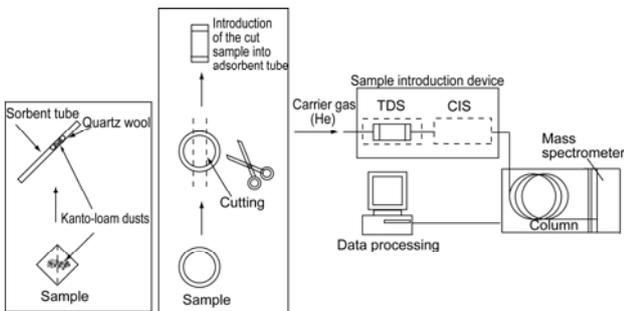


図 3-7 GC/MS による DEHP 定量分析のための試料の処理の手順

3.3 試験堆積粉塵への曝露実験の方法および手順

本研究では、試験浮遊粉塵への吸着特性との比較を行うため、試験堆積粉塵への DEHP 蒸気の吸着特性も同様に調べた。

まず、様々な床材の表面に堆積させた場合の実験方法について述べる。本実験で用いた床材として、畳および MDF (Medium density fiber board) 複合床材、カーペット (表地および裏地)、P タイルを選択した。また、参照試験材料としてアルミ板を用意した。具体的な手順として、まず関東ロームを目開き $75 \mu\text{m}$ の篩に通した後加熱処理を施したものを試験粉塵として用いた。次に、試験粉塵 20 g を各床材試料に均一に堆積させ、1 週間温湿度一定 ($21 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH}50 \%$) のクリーンルームに放置した。その後、家庭用掃除機 (東芝; VC-S6D) の吸引ノズルの先端に濾紙を装着した状態で試験堆積粉塵を捕集した。捕集した粉塵を再度篩い (目開き $63 \mu\text{m}$) に通すことで凝集した粗大粉塵を取り除いた上で秤量を行った。その後、一定量の粉塵を捕集管に石英ウールに挟み込む形で充填し、同様に DEHP の定量を行った。

次に、空気中の DEHP 蒸気の試験堆積粉塵への曝露実験の方法および手順を述べる。篩い (目開き $75 \mu\text{m}$) を用いて粗大粉塵を取り除いた後に加熱処理を施した関東ロームを試験粉塵としてシャーレ上に堆積させた後、DEHP 蒸気の充填しているクリーンチャンバ ($C_{\text{DEHP}}=2.75 \text{ g/m}^3$) 内にそのシャーレを設置した。その後、1, 2, 7, 14 日後にそれぞれ試験堆積粉塵のサンプリングを行い、前述と同様の方法で DEHP 濃度を定量した。

4. 実験結果および考察

4.1 試験浮遊粉塵への吸着

図 4-1 に、 $R_A=2 \text{ h}^{-1}$, $C_{\text{DEHP}}=1.21 \mu\text{g/m}^3$ のときの試験浮遊粉塵の質量濃度 C_m を变化させた場合のガス相と粒子相の DEHP の分配係数を示す。図より、 $C_m=109 \mu\text{g/m}^3$ までは C_m が増加すると粒子相の DEHP の分配係数は増加するが、それ以上ではほぼ同じ割合になっている。

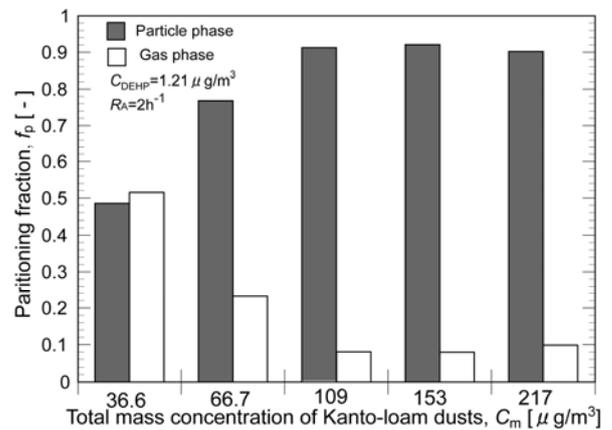


図 4-1 試験浮遊粉塵の質量濃度によるガス相および粒子相の分配係数の変化

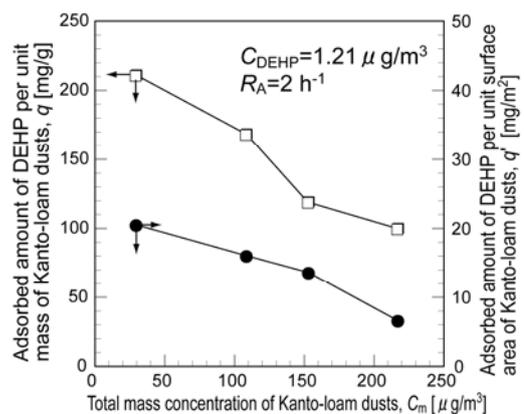


図 4-2 試験浮遊粉塵の質量濃度による粉塵単位重量および単位表面積あたりの吸着量の変化

次に、同じデータを C_m に対する試験浮遊粉塵の単位質量および単位表面積あたりの DEHP 吸着量の形でプロットしたものを図 4-2 に示す。図より、 C_m の増加と共に吸着

量は減少しているものの、単純な反比例関係にはならなかった。これは、シャーレからの DEHP 蒸気発生量に限界があり、 C_m が大きくなると空气中的 DEHP 蒸気濃度が時間とともに徐々に低下するためと考えられる。

次に、 $R_A=2 \text{ h}^{-1}$ 、 $C_m=40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ において C_{DEHP} を変化させた時の DEHP 吸着量 q の変化を図 4-3 に示す。図より、 C_{DEHP} の増加と共に q が一定値に近づくような変化をしている。このような吸着特性を示す吸着等温線として、以下に示す Langmuir 型が有名である。

$$q = \frac{q_s b C}{1 + b C} \quad (3)$$

ここで、 q_s は飽和吸着量、 b は平衡定数である。(3)式を用いてフッティングを行った線を図中の実線で示している。この時の各パラメータの値は、 $q_s=253.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $b=0.896 \text{ m}^3/\mu\text{g}$ となり、相関係数 $R=0.999$ と良好の相関が得られた。

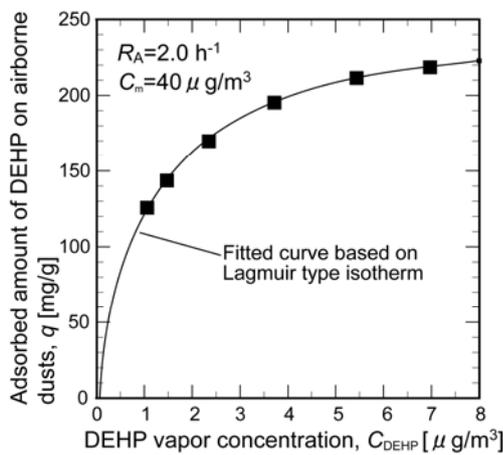


図 4-3 DEHP 蒸気濃度による試験浮遊粉塵への吸着量の変化

そこで、実際に q が平衡吸着量に達しているかどうかを調べるため、 $R_A=1 \text{ h}^{-1}$ の条件で同様に吸着量を調べた。図 4-4 に、 $R_A=2 \text{ h}^{-1}$ の時の結果と比較して示す。2 条件の DEHP 蒸気濃度において、換気回数を 2 h^{-1} から 1 h^{-1} に下げると吸着量が増加していることがわかる。このことから、図 4-3 に示した $R_A=2 \text{ h}^{-1}$ の条件では平衡吸着量に到達していないと考えられる。しかし、平衡吸着量に達していないものの、同じ換気回数においては Langmuir 型吸着等温線のような吸着特性を示すことが示された。

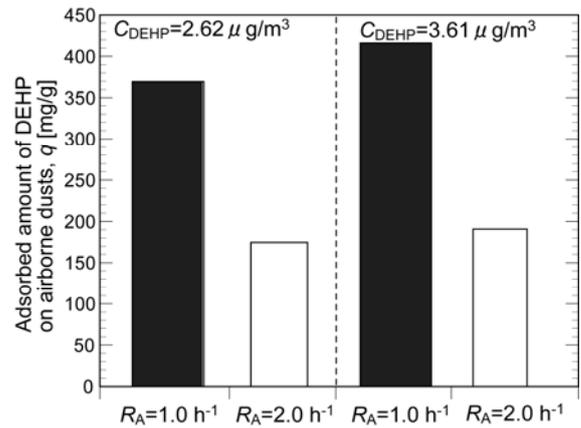


図 4-4 異なる DEHP 蒸気濃度における換気回数ごとの試験浮遊粉塵への吸着量の比較

次に、試験浮遊粉塵と室内浮遊粉塵の吸着量を比較した。図 4-5 は、実験室(国立保険医療科学院内)の室内浮遊粉塵を曝露チャンバに導入し、 $R_A=2 \text{ h}^{-1}$ で DEHP を吸着させた場合と、先ほどの試験浮遊粉塵の結果を比較している。図より、粒子濃度 C_m が比較的に近い値にもかかわらず試験浮遊粉塵の吸着量が室内浮遊粉塵に比べて 4 倍程度大きいことがわかる。

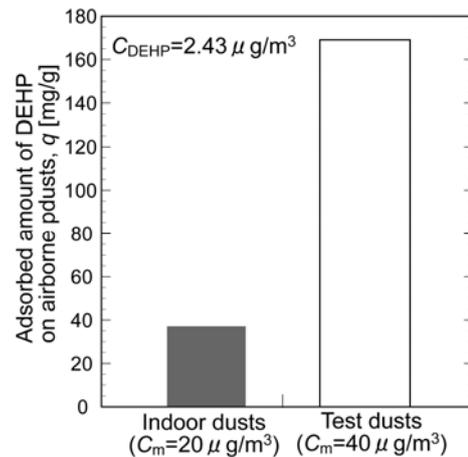


図 4-5 曝露チャンバに室内浮遊粉塵を入れた場合と試験浮遊粉塵を入れた場合の吸着量の比較

また、図 4-6 に室内浮遊粉塵の実測値と、図 4-3 の関係から推定される試験粉塵の吸着量の比較を示す。図より、同じ DEHP 蒸気濃度にもかかわらず、試験粉塵が実際の室内粉塵に比べて約 10 倍吸着量が多かった。両図の結果より、実際の室内粉塵には一般に水溶性の粒子が多く含まれており、固体のケイ酸化合物からなる関東ローム粒子に比べて DEHP を吸着しにくいと考えられる。しかし、同様の組成を有する土壌由来の粒子には同程度吸着することが予想される。

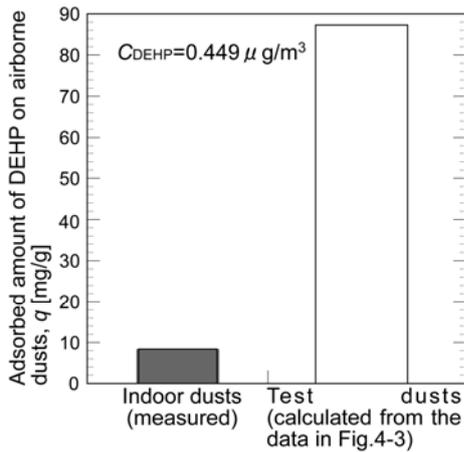


図 4-6 室内空气中の室内浮遊粉塵の吸着量の実測値と図 4-3 から推測される試験浮遊粉塵への吸着量の比較

4.2 試験堆積粉塵への吸着

床材上に堆積させた試験粉塵への DEHP 吸着量の結果を述べる。図 4-7 に、床材ごとの試験堆積粉塵に吸着した DEHP 濃度の比較を示す。図より、P-タイルに堆積させた試験粉塵の DEHP 濃度は約 8.4 mg/g、カーペットの裏地では 1.2 mg/g になった。一方、P-タイルはポリ塩化ビニル樹脂が使用されているため、高濃度の DEHP が検出された。また、カーペットについては、表地がポリエステル繊維であり、裏地にポリ塩化ビニル樹脂の基材が使用されているため、カーペットの表地の試料には高濃度の DEHP が吸着されずにカーペットの裏地の試料に高濃度の DEHP が検出されたと考えられる。なお、ブランク試料であるアルミ板上の試料が 0.00818 mg/g と低いため、空気中からの DEHP の寄与は堆積粉塵に対してはほとんど無視できることがわかる。

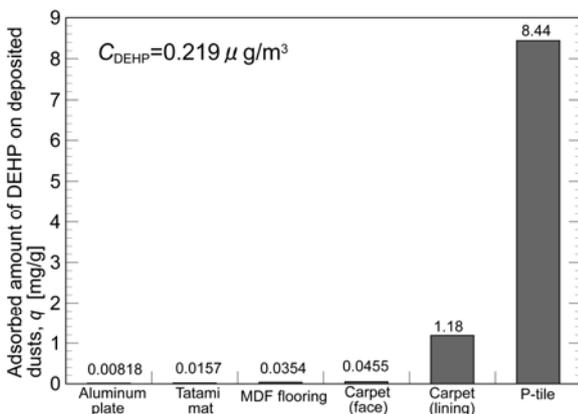


図 4-7 異なる床材に堆積させた試験粉塵への吸着量の比較

次に、図 4-8 に、高濃度の DEHP 蒸気を含む空気をアルミ板上の試験堆積粉塵に暴露させたときの DEHP の経時変化を示す。図では、DEHP 吸着量を粉塵の単位質量および単位表面積あたりで表している。図より、時間が経

つにつれて試験堆積粉塵への吸着量が増加し、一定値に漸近する傾向にある。先ほどの床材曝露の結果と比較すると、カーペットの裏地の試料の 1/3 程度となり、空気中の DEHP 濃度が高い場合には、空気中からの吸着も無視できないことがわかった。また、図 4-2 の試験浮遊粉塵の結果と比較すると、浮遊粉塵は堆積粉塵に比べて 400 倍以上の吸着能力を有することがわかる。

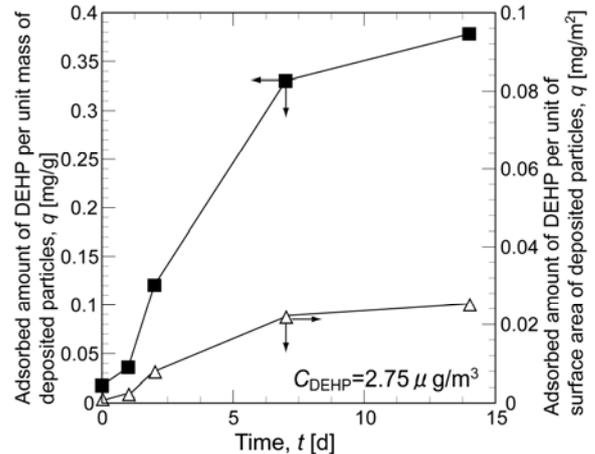


図 4-8 アルミ板上に堆積させた試験粉塵の吸着量の経時変化

5. 結論

本研究では、試験用粉体 11 種の関東ローンを試験粉塵とし、試験粉塵と DEHP 蒸気の吸着挙動を把握することを試みた。 $R_A=2.0h^{-1}$ の試験浮遊粉塵と DEHP 蒸気の曝露実験を基準に大気中の DEHP 蒸気濃度 C_{DEHP} 、試験浮遊粉塵 C_m 、換気回数 R_A の条件ごとに試験浮遊粉塵と DEHP 蒸気の曝露実験を行った。また、DEHP 蒸気の室内浮遊粉塵への曝露実験を行い、試験浮遊粉塵と室内浮遊粉塵の DEHP 吸着量 q の比較および一般オフィス内での浮遊粉塵への DEHP 吸着量 q を求めるために比較を行った。次に、床材に含まれる DEHP がどの程度堆積粉塵に曝露するか調べるために、各床材の上に試験堆積粉塵の試料を設置し DEHP を曝露させ、大気中の DEHP 蒸気が試験堆積粉塵にどの程度曝露するか調べた。以下に得られた知見を述べる。

- (1) 保冷材を入れた水道水による懸濁液濃度の冷却およびスターラを用いた懸濁液の攪拌を行うことにより、超音波霧化法で試験浮遊粉塵を長時間安定に発生できる。
- (2) $R_A=2 h^{-1}$ での大気中の DEHP 蒸気濃度 C_{DEHP} ごとの試験浮遊粉塵への DEHP 吸着量は一定値に近づく。試験浮遊粉塵発生濃度が $C_m=109 \mu g/m^3$ 以上になると、粒子相およびガス相の DEHP の分配係数はほぼ同じ割合になる。しかし、 $R_A=2.0 h^{-1}$ での試験浮遊粉塵への DEHP 蒸気の吸着は平衡状態に達していない。

- (3) 同じ DEHP 蒸気濃度において室内浮遊粉塵と試験浮遊粉塵の DEHP 吸着量を比較すると、約 4 倍試験浮遊粉塵の方が高い。また、実際の室内浮遊粉塵への DEHP 吸着量に比べると試験浮遊粉塵は 10 倍も吸着量が多い。これは、固体のケイ酸化合物からなる関東ローム粒子に比べて、一般の浮遊粒子には水溶性物質を多く含んでいるためと考えられる。一方、同様の組成を有する土壌由来の粒子には同程度吸着する可能性がある。
- (4) 各床材に堆積させた試験粉塵から高濃度の DEHP が検出された試料は、塩化ビニル樹脂を含む P-タイルとカーペット(裏地)であった。また、空気中の DEHP 濃度が高い場合には、堆積粉塵への空気中からの吸着も無視できない。しかし、大気中の DEHP 濃度が低濃度であっても、単位質量あたりの試験浮遊粉塵への吸着量は堆積粉塵に比べて高い値を示すことから、呼吸による DEHP が吸着した浮遊粉塵の人体曝露は粒子の組成によっては無視できない可能性がある。

<参考文献>

- 1) Oie, L., Hersoug, L.G., Madsen, J. O.: Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 105, pp. 972-978, 1997
- 2) Bornehag, C.G., Sundell, J., Weschler C. J., Sigsgaard, T., Lundgren B., Hasselgren M.: The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 112, pp. 1393-1397, 2004
- 3) Uhde, E., Bednarek, M., Fuhrmann, F., Salthammer, T.: Phthalic esters in the indoor environment- test chamber studies on PVC-coated wall coverings, *Indoor Air*, Vol. 11, pp. 150-155, 2001
- 4) Clausen, P.A., Hansen, V., Gunnarsen, L., Afshari, A.: Emission of di-2-ethylhexyl phthalate from PVC flooring into air and uptake in dust: emission and sorption experiments in FLEC and CLIMPAQ, *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, pp. 2531-2537, 2004
- 5) Weschlerr, D. J, Nazaroff, W. W.: Semivolatile organic compounds in indoor environments, *Atmospheric Environment*, Vol. 42, pp. 9018-9040, 2008
- 6) Weschler, C. J., Salthammer, T., Fromme, H.: Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments, *Atmospheric Environment*, Vol. 42, pp. 1449-1460, 2008
- 7) Schripp, T., Fauck, C. Salthammer, T: Chamber studies on mass-transfer of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEH) and di-n-butylphthalate (DnBP) from emission sources into house dust,

Atmospheric Environment, Vol. 44, pp. 2840-2845, 2010

- 8) Turpin, B. J., Saxena, P., Andrews, E.: Measurement and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 2983-3013, 2000.
- 9) Gormley, P.G., Kennedy, M.: Diffusion from a stream following through a cylindrical tube, *Proceedings of Royal Irish Academy*, Vol. 52, pp. 163-169, 1949