

原著論文

室内空気中の有機リン化合物の測定法の検討と
そのアプリケーションについて松村年郎¹, 浜田実香¹, 伊藤健司², 安藤正典¹, 磯崎昭徳³

[受付 1998.7.28] [受理 1998.10.9]

Determination Method for Organophosphorus Compounds
in Indoor Air and Its Application to Practical MeasurementToshiro MATSUMURA¹, Mika HAMADA¹, Kenji ITO², Masanori ANDO¹, Akinori ISOZAKI³

[Received July 28, 1998] [Accepted Oct. 9, 1998]

Abstract

Organophosphorus compounds, which have toxicity to peripheral nerves, are indicated to exist in the atmosphere and indoor environment. However, actual conditions have not been understood sufficiently. This research has developed analytical methods for clarifying the gaseous and particulate forms of these organophosphorus substances in indoor air. Sampling was carried out employing a combination of a quartz filter and a Disk C18 filter with a flow rate of 10 liters/min for 24 hours. It was proved that the quartz filter used in the first stage effectively particulate substances while the Disk C 18 filter at the second stage collected gaseous substances. The organophosphorus compounds in these filters were extracted using acetone, and then analyzed by GC/FPD.

The minimum detection levels of these organophosphorus compounds were generally in the range of 0.5-5 ng/m³. The described method was applied to determine organophosphorus compounds in indoor air. We found that the indoor levels of particulate matter and gaseous for tributyl phosphate to be 2.5-25.8 ng/m³ and 8.5-20.2 ng/m³, and for tris (2-chloroethyl) phosphate N.D.-6.5 ng/m³ and 4.0-9.8 ng/m³, respectively.

Key word: organophosphorus compounds, determination method, indoor air measurement, GC/FPD

要旨

室内環境内には人体影響が懸念される有機リン化合物の発生源が存在する。例えば、防蟻剤や防虫剤等の農薬類の一部にも当該物質が使用されており、また、内装材の一つであるビニルクロスの中には可塑剤や難燃剤として有機リン酸エステル類が使用されている。このため、これら有機リン化合物が室内に揮散し室内汚染をもたらすことが指摘されている。本研究においてはこれら有機リン化合物の存在形態を明かにする目的で粒子状とガス状の分別測定法の検討を行った。その結果、石英フィルターとEmpore Disk C18 フィルター（以下、Disk フィルター）を重ねて、毎分 10 L の流速で 24 時間試料空気をサンプリングし、粒子状を石英、ガス状物質を Disk フィルターに捕集する。ついで、被検成分をアセトンで抽出後、GC-FPD で分析する方法を確立した。本法を実際の居住環境内の有機リン化合物の実測に適用した結果、トリブチルホスフェート（粒子状 2.5-25.8 ng/m³、ガス状 8.5-20.2 ng/m³）やトリス（2-クロロエチル）ホスフェート（粒子状 N.D.-6.5 ng/m³、ガス状 4.0-9.8 ng/m³）の両物質は粒子状とガス状が常に存在していることが明らかとなった。

更に、ダイアジノン、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、フェニトロチオン等の農薬系有機リン化合物も検出された。

- 1 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1
National Institute of Health Science, 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, JAPAN
- 2 東洋特紙工業株式会社 〒321-0101 宇都宮市江曾島本町 22-7
TOYO TOKUSI Corporation, 22-7, Honcho, Esojima, Utsunomiya-shi, Ibaragi, 321-0101, JAPAN
- 3 日本大学理工学部 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14
Department of industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308, JAPAN

1 結 言

室内環境内における有機リン化合物の発生源のうち、特に、農薬類としては防蟻剤や防虫剤¹⁾が指摘されている。一方、内装材のビニルクロス等には可塑剤や難燃防止剤として有機リン酸エステル類の使用が報告^{2,3)}されている。これら有機リン化合物は一般的には神経毒性、特に、末梢神経毒性を有し、運動障害や歩行障害⁴⁾をもたらすことが報告されている。

上述した有機リン化合物の内、リン酸エステル類はWHOの分類⁵⁾で Semivolatile Organic Compounds (SVOC) や Particulate Organic Matter (POM) に分類される物質で、沸点が高いにも拘らず一部揮散し、室内汚染をもたらすことが報告⁶⁻¹⁰⁾されている。これら高沸点化合物は蒸気圧が低いために凝縮、凝集、或いは粒子状物質に吸着し、一部、粒子状物質としても存在すると考えられる。

そこで、本研究においては室内環境内でその使用が指摘されている10種類の有機リン化合物を選定し、その存在形態を明かにする目的で粒子状とガス状の同時測定法の検討を行った。本研究では石英フィルター(上流側)とEmpore Disk C18フィルター(下流側)を重ねてろ紙ホルダーにセットしサンプリングする。サンプリング後、試料フィルターにアセトンを加えて被検成分を抽出後、分析にGC-FPDを用いた方法について検討を行い、10種類の有機リン化合物を精度よく測定する方法を確立した。更に、本法を実際の居住環境内の有機リン化合物の実測に適用した。その結果、トリブチルホスフェートは粒子状で2.5-25.8 ng/m³、ガス状で8.5-20.2 ng/m³、トリス(2-クロロエチル)ホスフェートは粒子状でN.D.-6.5 ng/m³、ガス状4.0-9.8 ng/m³の範囲で検出された。一方、ダイアジノン、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、フェニトロチオン等の農薬系有機リン化合物においても粒子状やガス状物質でそれぞれ存在していることが明らかとなった。

2 実験方法

2.1 試薬

Tributyl phosphate (TBP) : 和光純薬製試薬特級(99%)を用いた。

Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) : 和光純薬製試薬特級(98%)を用いた。

Tris (β -chloroisopropyl) phosphate (TCIPP) : 大八化学工業製試薬1級(99%)を用いた。

Diazinon (DZ) : 和光純薬製試薬特級(99%)を用い

た。

Chlorpyrifos (CP) : ジーエルサイエンス製試薬特級(98%)を用いた。

Chlorpyrifos-methyl (CPM) : ジーエルサイエンス製試薬特級(98%)を用いた。

Fenitrothion (FT) : 和光純薬製試薬特級(98%)を用いた。

Tris (butoxyethyl) phosphate (TBEP) : 東京化成製試薬特級(95%)を用いた。

Tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) : 東京化成製試薬特級(95%)を用いた。

Tricresyl phosphate (TCP) : 和光純薬製試薬特級(98%)を用いた。

標準原液 : 有機リン化合物0.1gを秤り、アセトンに溶かし100mlとし、これを標準原液(1mg/ml)とする。

内部標準液 : 4-tert-butylphenyl phosphate 0.5811gを秤り、アセトンに溶かし100mlとし、これを標準原液とする。ついで、標準原液1mlを取りアセトンで希釈して100mlとし、内部標準溶液とした(1ml=58.11ng)。

石英フィルター : Pallflex 製 2500 QRT-UP

Empore Disk C 18 Filter (以下、Diskフィルターと略記) : 3M 製 47 mm Octadecyl (C18)

2.2 装置

ガスクロマトグラフ : 島津製 GC-14A 型、炎光光度検出器

ガスクロマトグラフ質量分析計 : 島津製 QP-5050 型

超音洗浄器 : SHARP 製 UT-205 型

Low Volume Air Sampler : 柴田製 SL-20 型

2.3 試料の採取

2.3.1 粒子状物質

直径 55 mm の石英フィルターを Low volume air sampler (10 μ m カット) にセットし、毎分 20 L の流速で 24 時間粒子状物質を捕集し、これを分析用試料とした(改築後の集合住宅内の TBP 濃度の経時変化測定用)。

2.3.2 粒子状物質とガス状物質

直径 47 mm の石英フィルターと Disk フィルターを重ねてろ紙ホルダーにセット(石英フィルターを上流側)する。毎分 10 L の流速で 24 時間試料空気を採取し、これを分析用試料とする。石英フィルターを粒子状物質(浮遊粉塵、粒径を考慮していない)の分析用、

Disk フィルターをガス状物質の分析用試料とする。

2.4 分析操作

2.4.1 粒子状物質

分析用試料 (2.3.1 及び 2.3.2 の試料) を細かくちぎり共栓試験管に入れる。これにアセトン 10 ml を加え、20 分間放置後、10 分間超音波抽出を行う。テフロン製ディスパーザルフィルター (島津製、13 mm、0.45 μm) を装着した注射筒に抽出液を入れ、ゆっくりと押し流しろ過する。ろ液 5 ml を濃縮管 (氷水に浸す) に取り、窒素を吹き付け (1 L/min) 溶媒を留去する。ついで、アセトン 500 μl を加えて抽出残渣を溶解した後、内

Table 1 Operating conditions for gas chromatography

GC	Simadzu GC-14A
Detector	Flame photometric detector
Column	0.25 mm (i. d.), 30 m (length), 0.25 μm (film thickness) of DB-1
Carrier gas	He, 2.5 kg/cm ²
Make up gas	N ₂ , 0.25 kg/cm ²
Hydrogen pressure	1.0 kg/cm ²
Air pressure	1.0 kg/cm ²
Injection temp.	270°C
Detector temp.	270°C
Column temp.	120°C (2 min) 10°C/min → 280°C (10 min)
Injection volume	1 μl

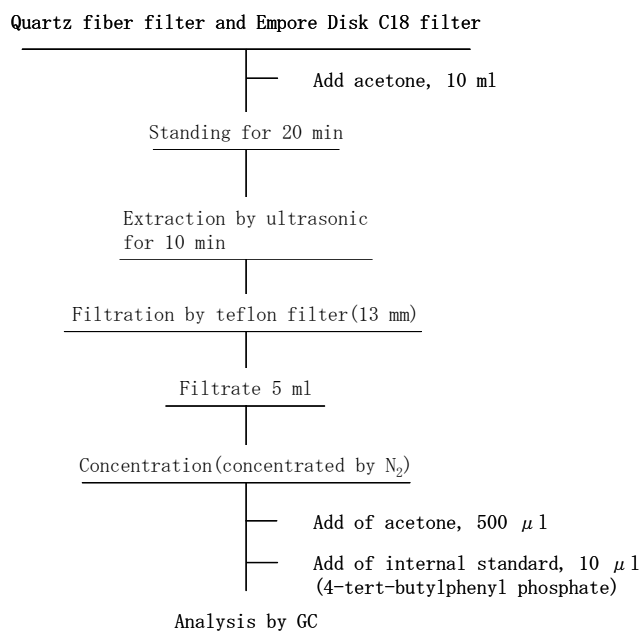


Fig. 1 Sample preparation scheme for determination of airborne organophosphorus compounds

部標準液を 10 μl を添加、混合後、その 1 μl を GC-FPD に導入し分析を行う。Fig. 1 に分析操作の概要を示した。

2.4.2 ガス状物質

ガス状物質の分析用試料について 2.4.1 に準じて分析操作を行う。

2.5 分析条件

分析条件を Table 1 に示す。また、今回、対象とした 10 種類の有機リン系化学物質の標準液のガスクロマトグラムの一例を Fig. 2 に示した。



Fig. 2 Typical gas chromatograms of organophosphorus compounds

- ① Tributyl Phosphate
- ② Tris (2-chloroethyl) phosphate
- ③ Tris (β-chloroisopropyl) phosphate
- ④ Diaznon
- ⑤ Chlorpyrifosmethyl
- ⑥ Fenitrothion
- ⑦ Chlorpyrifos
- ⑧ Tris (butoxyethyl) phosphate
- ⑨ Tris (2-ethylhexyl) phosphate
- ⑩ Tricresyl phosphate
- ⑪ 4-tert-butylphenyl phosphate (Int. Standard)

3 結果及び考察

3.1 フィルターブランク

今回使用した石英フィルターについて、測定対象物質のブランク試験を行った。試験方法は前処理(電気炉加熱処理 (800°Cx6 hr), 溶媒洗浄処理 (アセトン洗浄))を行ったフィルターと未処理フィルターについて所定の分析操作を行い、被検成分が検出されるか否かの試験を行った。その結果、処理及び未処理フィルターとも対象成分の検出は認められなかった。また、Disk フィルターも同様にブランクは認められなかった。よって、市販の石英フィルター及びDisk フィルターをそのままサンプリングに使用出来ることが判った。

3.2 添加回収率

未使用の石英フィルター (直径 47 mm) と粒子状物質を捕集 (10 L/minx24 hr=14.4 m³) した石英フィルターに各物質の標準液 200 ng を添加し、所定の分析操作を行い回収率の実験を行った。その結果、Table 2 に示したように未使用のフィルターは 94.7-102.6%の範囲の回収率が得られた。一方、粒子状物質を捕集したフィルターの回収率は未使用のフィルターに比較し、若干の低い値を示したが実用上支障 (88%以上の回収率) のない値であった。

3.3 破過試験

Disk フィルターを 2 枚重ね、1 枚目に各物質の標準液を添加する。一方、石英フィルターと Disk フィルターを重ね、1 枚目の石英フィルターに標準液を添加する。これらのフィルターをそれぞれろ紙ホルダーにセットし、浄化空気を 10 L/min で 24 時間通気した時、1 枚目の Disk フィルター及び石英フィルターにおける各物質の回収率を求めた。その結果、Table 3 及び Table 4 に示したように Disk フィルターは 1 枚目で殆ど 100% (96.3-111.9%) 近い回収率が得られた。一方、石英フィルターの場合、回収率はクロルピリホスが 56%、クロルピリホスメチルが 0%で、この 2 物質は 14 m³程度のサンプリング量で破過が起こっていることが判った。その他は 80%以上の回収率でガス状物質と粒子状物質の同時測定が可能であった。

3.4 検量線

10 種類の有機リン化合物の検量線を作成した。その結果、TBP は 30-400 ng/500 μl, TCEP は 30-350 ng/500 μl, TCIPP は 30-300 ng/500 μl, DZ は 15-260 ng/500

μl, CP は 7-170 ng/500 μl, CPM は 30-250 ng/500 μl, FT は 30-250 ng/500 μl, TBEP は 30-400 ng/500 μl, TEHP は 30-400 ng/500 μl, TCP は 15-450 ng/500 μl の範囲でそれぞれ直線性が認められた。また、10 種類の混合標準液 (0.4 ng/μl) 1 μl を GC-FPD に導入し、繰り返し測定 (n=5) を行った。その結果、各物質とも変動係数は 5%以下であった。

Table 2 Extraction efficiencies of organophosphorus compounds spiked on quartz fiber filter (spiked 200 ng each)

Organophosphorus compounds	Extraction efficiencies (%)	
	New quartz fiber filter ^{a)}	Used quartz fiber filter ^{b)}
Tributyl Phosphate	102.0	94.2
Tris (2-chloroethyl) phosphate	102.6	107.9
Tris (β-chloroisopropyl) phosphate	94.7	90.1
Diazinon	97.2	88.3
Chlorpyrifos	98.3	89.3
Chlorpyrifosmethyl	101.5	90.3
Fenitrothion	97.3	90.5
Tris (butoxyethyl) phosphate	102.5	105.7
Tris (2-ethylhexyl) phosphate	98.2	89.1
Tricresyl phosphate	102.3	106.9

a) quartz fiber filter:Pallflex 2500 QRT-UP, 47 mm in diameter

b) 14.4 m³ of air was drawn through the quartz fiber filter before spiking (n=5)

Table 3 Overall recoveries of organophosphorus compounds on Empore Disk C18 filter

Organophosphorus compounds	Recoveries (%) ^{a)}
Tributyl Phosphate	102.1
Tris(2-chloroethyl)phosphate	102.0
Tris(β-chloroisopropyl)phosphate	111.9
Diazinon	96.8
Chlorprifos	96.3
Chlorpyrifosmethyl	96.5
Tris(butoxyethyl)phosphate	108.5
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	97.7
Tricresyl phosphate	97.8
Fenitrothion	107.2

a) Calculated by total amount found in a first Empore Disk C18 filter and a second Empore Disk C18 filter after passed through at 10 l/min for 24 hr (air temperature was 22-24°C and relative humidity was 50-55%). Previously, 200 ng of each organophosphorus compound was added to a first Empore Disk C18 filter. Average values of 5 determinations

Table 4 Overall recoveries of organophosphorus compounds

Organophosphorous compounds	Recoveries (%) ^{a)}
Tributyl Phosphate	95.3
Tris(2-chloroethyl)phosphate	105.7
Tris(β -chloroisopropyl)phosphate	107.3
Diazinon	85.1
Chlorprifos	55.8
Chlorpyrifosmethyl	0
Tris(butoxyethyl)phosphate	111.5
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	89.7
Tricresyl phosphate	107.1
Fenitrothion	80.3

a) Calculated by total amount found in a first quartz fiber filter and a second Empore Disk C18 filter after air passed through at 10 l/min for 24 hr (air temperature were 20-22°C and relative humidity were 49-52%). Previously, 200 ng of each organophosphorus compound was added to a first quartz fiber filter. Average of 5 determinations

3.5 検出限界

通気量を 14.4 m³ (10 L/min x 24 hr), 測定対象物質の S/N を 5 とした時の検出限界は 0.5-5 ng/m³ のレベルであった。この際, TCP は 4 個の異性体ピークがあるが 3 (o,m,p) ピークの合計を定量に用いた。

3.6 サンプル試料の保存安定性

粒子状物質を捕集 (10 L/min x 24 hr) した石英及び Disk フィルターに混合標準液 (200 ng) を添加し, -20°C の冷暗所に保管した場合の試料の安定性を検討した。その結果, -20°C の冷暗所に 1 週間保管した場合に 90% 以上の回収率が得られた。従って, サンプル後, 直ちに抽出ができない場合は, -20°C で保管すれば 1 週間後にも分析は可能であることを認めた。

Table 5 Indoor levels of various organophosphorus compounds in residences

Object of measurement	Date	Particulate (P) or gaseous (G)	Concentration (ng/m ³)							
			TBT	TCEP	TCIPP	DZ	CP	CPM	FT	TCP
Apartment house ^{a)}	June. 13-14, 1997	P	11.4	3.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.5
		G	20.2	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Wooden house ^{a)}	Feb. 10-11, 1998	P	25.8	3.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.2
		G	15.4	6.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Wooden house ^{b)}	Mar. 5-6, 1998	P	19.4	3.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.1
		G	8.5	7.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Apartment house ^{b)}	Mar. 18-19, 1998	P	8.5	6.5	N.D.	N.D.	5.6	N.D.	N.D.	N.D.
		G	14.3	9.8	N.D.	N.D.	10.5	N.D.	N.D.	N.D.
Wooden house ^{c)}	Mar. 25-26, 1998	P	2.5	N.D.	3.7	1.8	4.1	N.D.	N.D.	N.D.
		G	10.6	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	10.0	N.D.

a) renewal house b) 6 months after built c) 10 months after built

N.D.: not detected

TBT: Tributyl Phosphate

TCIPP: Tris(β -chloroisopropyl)phosphate

CP: Chlorprifos

FT: Fenitrothion

TCEP: Tris(2-chloroethyl)phosphate

DZ: Diazinon

CPM: Chlorpyrifosmethyl

TCP: Tricresyl phosphate

3.7 室内空気中の有機リン化合物の実測結果

住居内の有機リン化合物は、Table 5 に示したように、8 種類の有機リン化合物が検出 (GC/MS で確認) されているが、中でも、TBP と TCEP が粒子状とガス状で検出された。すなわち、TBP は粒子状が 2.5-25.8 ng/m³ の範囲、ガス状が 8.5-20.2 ng/m³ を示し、粒子状とガス状の比 (P/G) は 0.98 (平均値) で殆ど差は認められなかった。一方、TCEP は粒子状が 3.5-6.5 ng/m³、ガス状が 4.0-9.8 ng/m³ の範囲を示し、P/G は 0.56 (平均値) でガス状物質が高い傾向を示していた。一方、戸建て住宅 (E) の場合、DZ, CP, CPM, FT 等の農薬関係の有機リン化合物が検出され、防虫シートの使用 (畳など) 等が示唆されると共に、リン酸エステル類も検出された。Fig. 3 には改築を行った集合住宅内の粒子状 TBP 濃度 (10 μm カット) の経時変化を示した。下地工事後約 2 カ月半で 1/6 程度まで減少することを認めた。

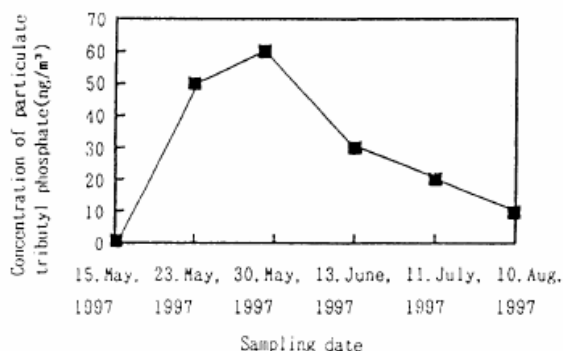


Fig. 3 The time course of particulate tributyl phosphate concentration (PM 10) in a residence

15. May, 1997: The day after dismantlement work
 23. May, 1997: The day after substratum work
 30. May, 1997: The day after interior finish work
 13. June, 1997: 15 day after interior finish work
 11. July, 1997: 43 day after interior finish work
 10. Aug., 1997: 73 day after interior finish work
 Room area: 15 m²
 Room volume: 38 m³
 Air change rate: 0.22 hr⁻¹

4 まとめ

GC-FPD を用いて粒子状とガス状の有機リン系化合物 (10 種類) の同時測定法の開発を行った。更に、本法を居住環境内の実測に適用した。その結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) 本法の定量下限界 (S/N=5, 採気量を 14.4 m³ とした場合) は TBEP (5 ng/m³) を除いて 2 ng/m³ 以下である。
- (2) 本法の繰り返し精度は各物質 (10 種類) とも変動係数で 5% 以下であった。
- (3) 添加回収率 (試料空気を捕集したフィルター (10 L/min x 24 hr) に標準液を添加した場合は、石英フィルターで 88-108%, Disk フィルターで 96-112% の範囲で実用上支障のないことが明らかとなった。
- (4) 本サンプリングシステム (一段目に石英フィルター二段目に Disk フィルター) を用いた場合、農薬関係のクロロピリホスとクロロピリホスメチルは 14 m³ の通気で破過が認められたがリン酸エステル類は破過は起こらなかった。よって、有機リン酸エステル類に関しては粒子状とガス状の同時測定が可能であることが判った。
- (5) 本法を室内空気中の有機リンの実測に適用した。その結果、TBP と TCEP はガス状と粒子状で存在する場合の多いことが判った。特に、TBP と TCEP について粒子状とガス状 (P/G) の比についてみると、TBP は 0.98 で粒子状とガス状が同程度存在していることが示唆された。TCEP は P/G が 0.56 でガス状が高い傾向を示していた。

謝 辞

本研究の一部は公害健康被害補償予防協会、生活環境中の粒子状汚染物質等のキャラクターゼーションと汚染実態の把握に関する研究費 (研究代表者; 松下秀鶴) によって行われたものである。

参考文献

- 1) 植村振作, 山崎昌子: 家庭にひそむ農薬, 三省堂, p.124 (1989).
- 2) 菅沼一夫, 田辺 薫: プラスチック添加剤 DEHP, TCEP, TBXP について, 環境と測定技術, 20(3), 32-43 (1993).
- 3) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.48, Tris (2-chloroethyl) phosphate, Lyon, p.109-120 (1989).
- 4) 環境庁化学物質研究会編: 環境化学物質要覧, 丸善株式

- 会社, p.546-563 (1988).
- 5) World Health Organization: Indoor Air Quality, Organic Pollutants, Report on WHO-meeting, Euro Report and Studies III, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (1989).
- 6) 松村年郎, 大林真人: 室内空気中の有機リン系化合物の定量法の検討と実測への適用, 第1回室内環境学会講演要旨集, p.46 (1995).
- 7) 大前壽子: 内装材の難燃性可塑剤による室内空気汚染について, 第32回全国衛生化学技術協議会年会講演要旨集, p.106-107 (1996).
- 8) Hakan Carlsson, Ulrika Nilsson, Gerhard Becker, Conny Ostman: Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers in the Indoor Environment, Analytical Methodology and Occurrence. Environ. Sci. Technol. 31, 2931-2936 (1997).
- 9) 松村年郎, 大塚健次: 化学物質による室内汚染 (23) トリス (2-クロロエチル) ホスフェートの放散量及び室内濃度の測定結果について, 第38回大気環境学会年会講演要旨集, p.475 (1997).
- 10) 松村年郎, 浜田実香, 関田 寛, 安藤正典, 平野純子: 室内空気中の有機リン系化合物の測定法の検討とそのアプリケーションについて, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会講演要旨集, p.341-342 (1997).