

平成 16 年度 事業所排出ガス等のフタル酸エステル類調査研究

－事業所排出ガス等のフタル酸エステル類等の濃度調査及び除去処理効率について－

Level and efficiency of the removal of phthalates in exhaust gas

松井 利夫

Toshio MATSUI

要約

福井県内の 6 事業所における排出ガス中のフタル酸エステル類濃度を測定し、さらに、排出ガスの処理方式の違いによる削減・除去の実態を調査した。測定されたフタル酸エステル類は、n-ブチル体、2-エチルヘキシル体であった。処理装置がある 2 事業所における削減・低減効率は、99%以上と推測され、一方、処理装置の無い事業所における建屋内（室内）と排出口の排出ガスの濃度は、いずれの事業所でも概ね同レベルとなり、すなわち、事業所内のフタル酸エステルがそのまま、環境に排出されていた。また、その濃度は、各事業所間でばらつきがあった。

1. 緒言

平成 15-16 年度の有害化学物質削減対策調査の一環として、PRTR 届出状況でフタル酸エステル類^{1) 2)}を排出する事業所を選定し、排出ガス中のフタル酸エステル類濃度を測定し、また、効果的な排出削減対策のための基礎資料に資するため、処理方式の違いによる削減・除去の実態を調査した。

2. 調査と方法

2. 1 調査対象事業所 県内にある 6 事業所で、職種はプラスチック製造業や電子部品製造業などであった。

2. 2 調査期間 平成 16 年 12 月 24 日、27 日、平成 17 年 1 月 20 日、24 日に調査を行った。調査日の天候（気温、湿度他）、吸引大気量他は、別添表 1 のとおりであり、排出ガスなどのサンプリングは、煙道調査専門業者に委託し、分析のみ当所で行った。

2. 3 分析方法

調査方法は、「空気中フタル酸エステル測定法の検討」³⁾および「空気中フタル酸エステル類の分析に関する検討」⁴⁾、フタル酸ジ-n-ブチルの暫定測定方法などを参考に実施した。

2. 3. 1 試薬および装置

(1) 標準物質と内部標準液

混合標準液はフタル酸エステル混合標準液（8 種）（和光純薬）を使用した。個別のフタル酸エステル類のフタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジプロピル (DPP)、

フタル酸ジ-n-ブチル (DnBP)、フタル酸ジヘキシル (DHP)、フタル酸ブチルベンジル (BuBP)、フタル酸ジクロヘキシル (DCyHP)、フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHP)、アジピン酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHA)、フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) d-8 (DEHP-d8) および内部標準液のフルオランテン-d10 は全て関東化学（株）の環境分析用を使用した。

(2) ろ紙類

石英ろ紙には 2500 Q A T-UP 直径 47mm [東京ダイレクト（株）]、ODS ろ紙には Empore Disk C18 直径 47mm (3 M) を用いた。

(3) 溶媒

アセトン（フタル酸エステル試験用）、アセトニトリル（残留農薬試験用（5000 倍濃縮）は関東化学（株）を使用した。

(4) 排出ガス・大気採取装置

サンプリングには、大気採取用ろ紙ホルダ二段階方式 (EMO-47 [GL サイエンス]) を用い、吸引ポンプで吸引した。積算吸引ガス量は、ガスマーテーで測定した。

(5) 事業所屋内大気および排出ガスの採取および抽出液の作成、測定分析

フタル酸エステル除去処理装置（加熱方式）を設置している事業所では、除去処理装置前後の排出ガス中の濃度を測定し、設置していない事業所では、建屋内（室内）および排出ガス出口（排出口・屋外）で、排気ガス（大気）を採取した。操業中に調査した。

A 事業所では、事業所内の製造工程からなる排出ガスをダクトで集中的に集め、「処理装置」を通して、屋外に排出していたので、サンプリングはこのダクト（煙

道) の前後で行った。処理装置の原理はプロパンガス (PG) を燃料とし、バーナーにて約700~800度で直熱燃焼する方式である。

B事業所では、製品製造室の空気を集め、「処理」後、屋外に排出したが、製品製造室への入室は困難なため、室外である廊下にて大気を採取し、処理後の排出ガスは、屋外排出ダクトで採取した。この処理方式は、電気炉(焼成炉)でセラミックスコンデンサーを加熱し、800~1000度で加熱燃焼する方式である。

3事業所は、製品製造場所の空気を、まったく処理せずに、自然換気(排出)もしくは屋上の換気ファンによる強制的に排出し、残り1事業所は、完全密閉系で製品を製造したので、反応釜周辺と屋外出入口で測定した。各事業所の排出ガス(もしくは換気装置を通しての屋外に出された空気)および事業所内建屋内(室内)大気を30分から数時間採取し、その積算量は約150L~約5m³であった。

2.3.2 分析フローチャート

(1) 大気採取準備および抽出液

ろ紙(石英ろ紙およびODSろ紙)は、新しいアセトンで数回浸せきし、フタル酸エステル類など除去し、その後、大気採取用ろ紙ホルダーに取り付け、ホルダーの大気取り入れ口からアセトンを流しながら、ろ紙のフタル酸エステル類などをできるだけ除去した。

(2) ガスクロマトグラフィー質量分析

平成16年度環境中のフタル酸エステル類の調査報告書の「大気中および土壤中のフタル酸エステル類、アジピン酸エステルの実態調査」に記載された従来法⁵⁾で分析した。

(3) 検量線作成

フタル酸エステル類(和光製)標準混合液(10mg/L)をアセトンで希釈し、最終的に0.1~2.0μg/mLの標準系列を作成した。

3.結果と考察

3.1 処理装置のある2事業所(A,B)での削減・低減効率について

A事業所における処理装置前後のフタル酸エステル類の濃度をみたところ、DnBPでは、処理装置前後のそれぞれの濃度は、267μg/m³、1.5μg/m³であり、DEHPでは、処理前後それぞれの濃度は、217,000μg/m³、185μg/m³であり、これらの結果を図1に示した。

図1から明らかなように、処理装置前(入口)におけるDEHPは、DnBPの1000倍弱であり、また、粒子状と気体状の比は、10万対1程度であり、ほとんどがDEHPであった。このことは、製品製造での原料内容と合致する結果であった。

DEHPがどの程度脱臭装置出で削減・低減されるかみたところ、入口濃度に対する出口濃度の割合は、0.1~0.3%であり、このことから、99.%以上の除去されて

いることがわかった。DnBPでも同様の除去効率であり、顕著な「削減・低減」効果が認められた。

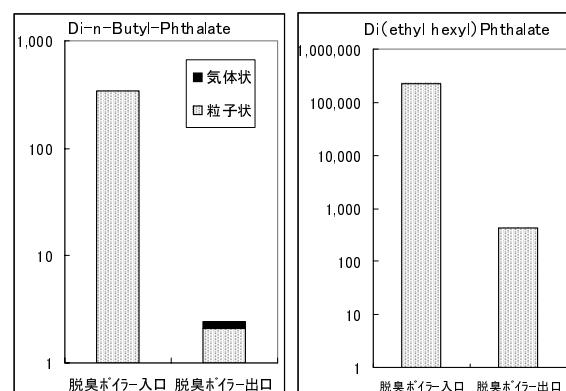


図1 フタル酸エステル類(ジnブチル体、ジエチルヘキシル体)の脱臭装置前、後の濃度(単位 ng/m³)

B事業所では、屋内でのDnBPとDEHPの粒子状の濃度は、それぞれ128.7、43.9ng/m³であり、作業場内空気を集め、処理装置に通気した「排出ガス」を屋上で採取し、DnBPとDEHPの粒子状濃度は、それぞれ73.8、9.1ng/m³であった。これらの結果を図2に示した。この事業所における処理装置前の排出ガスは、調査できなかったが、製造室の濃度はかなり高いと思われる所以、処理装置によって、かなり削減していると推測された。

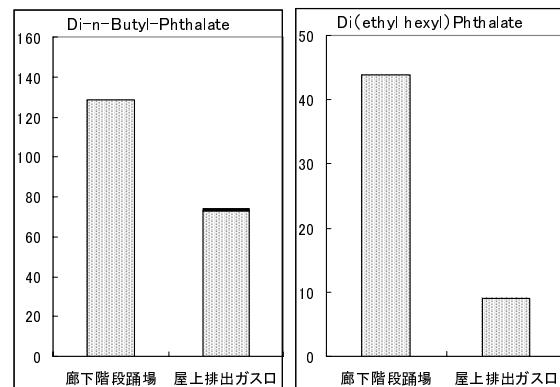


図2 フタル酸エステル類(ジnブチル体、ジエチルヘキシル体)の屋内・排ガス処理後の濃度(単位 ng/m³)

3.2 自然排気・換気による屋内外の濃度について

4事業所は、製品製造室の空気を自然もしくは強制的に排気していた。検出されたフタル酸エステル類は、DnBPとDEHPであり、それ以外のフタル酸エステル類およびアジピン酸エステルは検出されなかった。建屋内(室内)の濃度の範囲は、DnBPとDEHPで、それぞれ24~330ng/m³、54~7,096ng/m³であった。換気装置を通った排出ガスでの濃度範囲は、DnBPとDEHPで、そ

れぞれ $18 \sim 76 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $18 \sim 38,481 \text{ ng}/\text{m}^3$ であった。それぞれの事業所別の結果を表1、表2に示した。

D事業所では、DEHPの屋内濃度は非常に高く、同時に屋外へも高濃度 ($38,481 \text{ ng}/\text{m}^3$) で排出され、建屋内濃度は、屋外への排出ガス濃度に比べ、5倍程度高かった。この理由として考えられるのは、製品製造室での「原料」の取り扱い(開放系)によると思われる。その他の事業所では、屋内外の濃度差は顕著ではなかった。

F事業所は、DEHPをやや高い濃度 ($463 \text{ ng}/\text{m}^3$) で排出していた。CおよびE事業所の濃度は非常に低く、概ね、当センターの室内実験室のレベルであり、環境大気レベルよりは高かった。以上のことから、一部の事業所を除き、屋内(室内)と排出口の排出ガスの濃度は、いずれの事業所でも概ね同レベルとなり、事業所内のフタル酸エステルがそのまま、環境に排出され、また、その濃度は、各事業所間でばらつきがあった。

表1 フタル酸ジブチルの屋内外濃度

調査地点	屋内	屋外	単位(ng/m^3)	
			屋外 ÷ 屋内 (%)	
C	330	18	5.5%	
D	24	20	83.3%	
E	172	30	17.4%	
F	97	76	78.4%	

表2 フタル酸ジエチルヘキシルの屋内外濃度

調査地点	屋内	屋外	単位(ng/m^3)	
			屋外 ÷ 屋内 (%)	
C	54	18	33.3%	
D	7,096	38,481	542.3%	
E	425	107	25.2%	
F	555	463	83.4%	

4. 結論

処理装置のある2事業所における削減・低減効率は、非常に良好で、99%以上を除去していた。自然排気・換気による屋内外の濃度について、一部の事業所で、ビス(2-エチルヘキシル)体の屋内濃度は非常に高く、屋外へも高濃度 ($38,464 \text{ ng}/\text{m}^3$) で排出され、建屋内濃度は、屋外への排出ガス濃度に比べ、5倍程度高かつたが、他の事業所では、環境に排出され、また、その濃度は、各事業所間でばらつきがあった。

5. 謝辞

調査のための場所提供などにご協力いただきました関係各位に感謝いたします。

本研究は、平成14・15年度地域科学技術振興研究事業(特別電源所在県科学技術振興事業補助)により実施した。

6. 参考文献

- 環境保健クライテリア Environmental Health Criteria 131 フタル酸ジエチルヘキシル
- フタル酸エステルの昨今 一ベトナム戦争輸血パックから環境ホルモンまでー、片瀬隆雄、合同出版、2004、東京
- 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(9)、p 64-72 (2000)
- 田部井昭子、根津豊彦、仲山伸次：空気中フタル酸エステル類の分析に関する検討、日本環境センター所報、28、p63-69 (2001)
- 松井利夫：平成16年度環境中のフタル酸エステル類の調査研究、環境大気中および土壤中のフタル酸エステル類・アジピン酸エステルの濃度調査、福井県衛生環境研究センター所報、4、p 84-92 (2005)

参考資料 表1 調査対象企業の調査期日・場所・採取状況

調査地點	調査期日	調査場所	調査地点の説明	吸引時間(分)	積算吸引流量(L)	調査地点温度(°C)	調査地点湿度(%)	ガスマータ温度(°C)	天候	
									気温(°C)	風向
A	12月27日	室内	脱臭ボイラー入口	30	150	12.0~12.4	99~100	20	小雨 曇り	8.2~8.8 NW
		屋外排気部	脱臭ボイラー出口	30	150	8.2~8.8	38~35	1.2		湿度(%) 風速
										68~70 1.5~1.7
B	1月20日	室内	廊下階段踊り場	359	1,781	9.0	90	8	雨 曇り	気温(°C) 風向
		屋外排気部	屋上排出ガス出口	379	3,573	4.2	86	8		4.2 SW
										湿度(%) 風速
C	12月24日	室内	2階屋内反応釜横	389	2,954	7.6~9.0	64~67	9	霧 曇り	気温(°C) 風向
		屋外	2階階段出口外	379	3,095	5.0~5.8	86~89	6		5.0~5.8 無風
										湿度(%) 風速
D	1月20日	室内	製造機側	253	1,396	4.8	74	8	雨 雪	8.3~8.8 風向
		屋外排出部	屋根の排出ファン	242	2,900	3.8	73	7		3.8 SW
										湿度(%) 風速
E	1月24日	室内	製造機側	406	4,691	16.0	37	20	晴れ 曇り	気温(°C) 風向
		屋外排出部	外壁の排出ファン	406	5,059	9.6	44	22		9.6 NW
										湿度(%) 風速
F	1月24日	室内	製造機横	325	4,525	15.2	39	18	晴れ 曇り	44 0.5
		屋外排出部	屋根の排出ファン	303	4,505	9.2	37	1.6		9.2 E
										湿度(%) 風速
										37 1.2