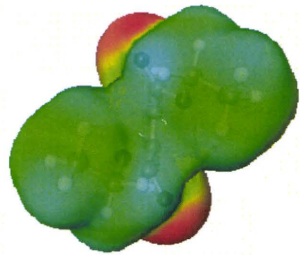


図1 リン酸トリエステル類の Sigma Surface Plot



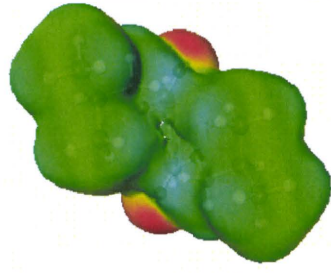
Dimethyl Phthalate



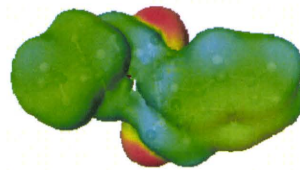
Diethyl Phthalate



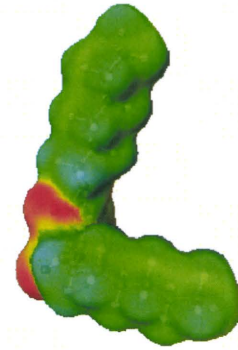
Dibutyl Phthalate



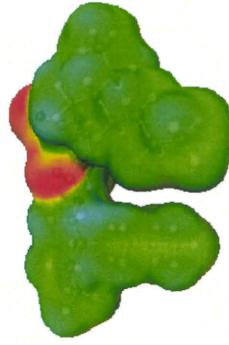
Diisobutyl Phthalate



Benzyl Butyl Phthalate



Di-n-hexyl Phthalate



Bis(2-ethylhexyl) Phthalate

図2 フタル酸エステル類の Sigma Surface Plot

表1 リン酸トリエステル類の物性値 (SRC PhysProp Database)

	CAS No.	Mol Weight	Water Solubility (mg/L)	Log Pow	Vapor Pressure (Pa)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Trimethyl Phosphate	512-56-1	140.08	500000	-0.65	EXT	7.30E-04
Triethyl Phosphate	78-40-0	182.16	500000	0.80	5.24E+01	3.65E-03
Tributyl Phosphate	126-73-8	266.32	280	4.00	1.51E-01	EST
Tris(2-chloroethyl) Phosphate	115-96-8	285.49	7000	1.44	8.17E+00	EST
Tris(1-chloro-2-propyl) Phosphate	13674-84-5	327.57	1200	2.59	EST	EST
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) Phosphate	13674-87-8	430.91	7.0	3.65	EST	EST
Triphenyl Phosphate	115-86-6	326.29	1.9	4.59	EXT	EST
Cresyl Diphenyl Phosphate	26444-49-5	340.32	0.2	4.51	6.27E-04	EST
Tricresyl Phosphate	1330-78-5	368.37	0.4	5.11	EXT	EST
Trixylenyl Phosphate	25155-23-1	410.45	0.9	EST	6.87E-06	EST
Tris(isopropylphenyl) Phosphate	26967-76-0	452.52	(No Data)	(No Data)	(No Data)	(No Data)

EST: Only estimated data is available

EXT: Only extrapolated data is available

表2 リン酸トリエステル類物性値のCOSMOthermによる推定値

	CAS No.	Log Pow	Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Trimethyl Phosphate	512-56-1	0.36	6.59E+01	3.44E-02
Triethyl Phosphate	78-40-0	1.55	4.14E+00	1.31E-02
Tributyl Phosphate	126-73-8	4.87	6.45E-03	4.75E-02
Tris(2-chloroethyl) Phosphate	115-96-8	1.33	1.35E-05	9.94E-07
Tris(1-chloro-2-propyl) Phosphate	13674-84-5	3.22	3.26E-04	6.16E-04
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) Phosphate	13674-87-8	3.38	1.44E-07	4.52E-07
Triphenyl Phosphate	115-86-6	4.95	3.58E-06	4.93E-04
Cresyl Diphenyl Phosphate	26444-49-5	5.49	1.09E-06	4.69E-04
Tricresyl Phosphate	1330-78-5	5.30	1.21E-06	1.97E-04
Trixylenyl Phosphate	25155-23-1	6.95	2.81E-08	1.61E-04
Tris(isopropylphenyl) Phosphate	26967-76-0	9.22	2.83E-10	5.39E-04

表3 リン酸トリエステル類物性値のEPI Suiteによる推定値

	CAS No.	Log Pow	Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Henry's Law Constant (m ³ . Pa/mol, 25°C)
Trimethyl Phosphate	512-56-1	-0.60	5.53E+01	2.52E-02
Triethyl Phosphate	78-40-0	0.87	2.20E+01	5.91E-02
Tributyl Phosphate	126-73-8	3.82	4.65E-01	3.23E-01
Tris(2-chloroethyl) Phosphate	115-96-8	1.63	5.21E-02	2.58E-03
Tris(1-chloro-2-propyl) Phosphate	13674-84-5	2.89	7.52E-03	6.04E-03
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) Phosphate	13674-87-8	3.65	3.81E-05	2.64E-04
Triphenyl Phosphate	115-86-6	4.70	6.29E-05	4.03E-03
Cresyl Diphenyl Phosphate	26444-49-5	5.25	1.39E-05	4.45E-03
Tricresyl Phosphate	1330-78-5	6.34	1.61E+00	5.42E-03
Trixylenyl Phosphate	25155-23-1	7.98	2.75E-06	7.29E-03
Tris(isopropylphenyl) Phosphate	26967-76-0	9.07	2.75E-06	2.97E-02

表4 リン酸トリエステル類物性値のSPARCによる推定値

	CAS No.	Log Pow	Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Trimethyl Phosphate	512-56-1	1.81	2.67E+05	1.16E+05
Triethyl Phosphate	78-40-0	3.88	1.28E+04	8.43E+04
Tributyl Phosphate	126-73-8	6.20	1.46E+01	2.67E+04
Tris(2-chloroethyl) Phosphate	115-96-8	3.95	2.02E+01	1.31E+02
Tris(1-chloro-2-propyl) Phosphate	13674-84-5	5.54	1.98E+01	7.87E+03
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) Phosphate	13674-87-8	5.41	1.50E-01	4.32E+01
Triphenyl Phosphate	115-86-6	5.60	4.96E-02	2.22E+02
Cresyl Diphenyl Phosphate	26444-49-5	6.02	2.17E-02	2.55E+02
Tricresyl Phosphate	1330-78-5	6.66	4.74E-03	3.60E+02
Trixylenyl Phosphate	25155-23-1	8.21	8.24E-05	3.20E+02
Tris(isopropylphenyl) Phosphate	26967-76-0	9.32	7.34E-06	6.69E+02

表5 フタル酸エステル類の物性値 (SRC PhysProp Database)

	CAS No.	Mol Weight	Water Solubility (mg/L)	Log Pow	Vapor Pressure (Pa)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Dimethyl Phthalate	131-11-3	194.19	4000	1.60	4.11E-01	2.00E-02
Diethyl Phthalate	84-66-2	222.24	1080	2.42	2.80E-01	EST
Dibutyl Phthalate	84-74-2	278.35	11	4.50	2.68E-03	1.83E-01
Diisobutyl Phthalate	84-69-5	278.35	6.2	4.11	EST	EST
Benzyl Butyl Phthalate	85-68-7	312.37	2.7	4.73	1.10E-03	EST
Di-n-hexyl Phthalate	84-75-3	334.46	0.05	6.82	1.87E-03	EST
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	117-81-7	390.57	0.27	7.60	1.89E-05	EST

EST: Estimated Data

表6 フタル酸エステル類物性値のCOSMOthermによる推定値

	CAS No.	Log Pow	Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Dimethyl Phthalate	131-11-3	1.75	1.07E-01	4.93E-03
Diethyl Phthalate	84-66-2	2.59	1.88E-02	4.41E-03
Dibutyl Phthalate	84-74-2	4.87	8.10E-04	1.47E-02
Diisobutyl Phthalate	84-69-5	4.32	1.69E-03	1.66E-02
Benzyl Butyl Phthalate	85-68-7	4.45	4.14E-06	1.27E-04
Di-n-hexyl Phthalate	84-75-3	7.04	2.72E-06	1.57E-02
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	117-81-7	8.02	2.55E-07	1.25E-02

表7 フタル酸エステル類物性値のEPI Suiteによる推定値

	CAS No.	Log Pow	Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Dimethyl Phthalate	131-11-3	1.66	6.16E-01	2.27E-02
Diethyl Phthalate	84-66-2	2.65	3.39E-01	3.99E-02
Dibutyl Phthalate	84-74-2	4.61	3.04E-02	1.24E-01
Diisobutyl Phthalate	84-69-5	4.46	3.21E-01	1.24E-01
Benzyl Butyl Phthalate	85-68-7	4.84	5.87E-03	4.28E-03
Di-n-hexyl Phthalate	84-75-3	6.57	2.63E-03	3.85E-01
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	117-81-7	8.39	2.71E-03	1.20E+00

表8 フタル酸トリエステル類物性値のSPARCによる推定値

	CAS No.	Log Pow	Vapor Pressure (Pa, 25°C)	Henry's Law Constant (m ³ · Pa/mol, 25°C)
Dimethyl Phthalate	131-11-3	1.32	5.70E-02	1.57E-03
Diethyl Phthalate	84-66-2	2.41	1.50E-02	3.94E-03
Dibutyl Phthalate	84-74-2	4.46	3.43E-04	1.06E-02
Diisobutyl Phthalate	84-69-5	4.07	5.08E-04	7.01E-03
Benzyl Butyl Phthalate	85-68-7	4.83	3.68E-06	4.32E-04
Di-n-hexyl Phthalate	84-75-3	6.29	3.94E-06	1.16E-02
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	117-81-7	7.38	1.43E-07	7.69E-03

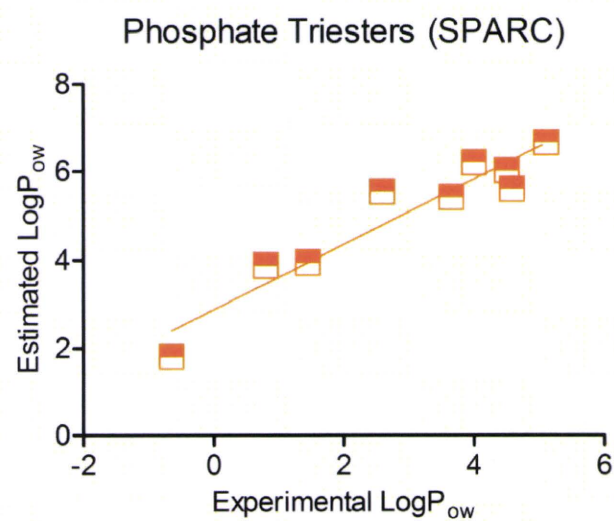
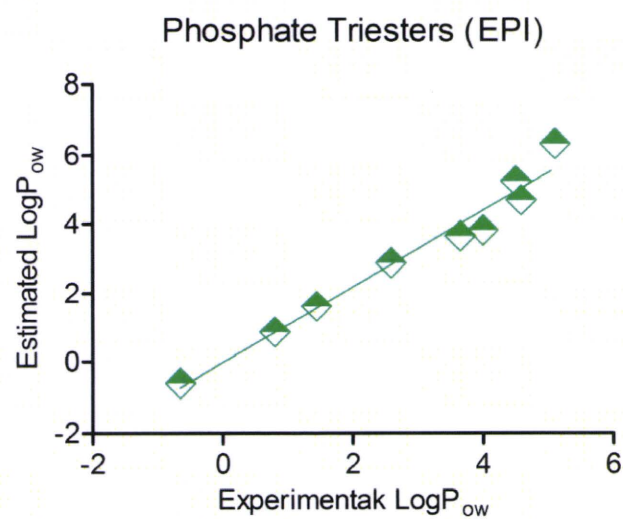
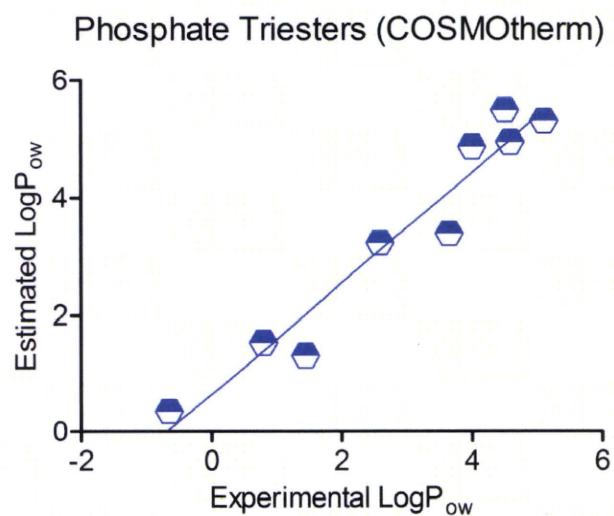
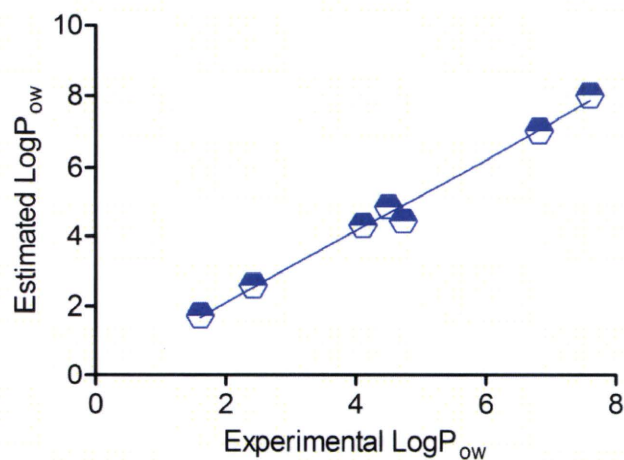
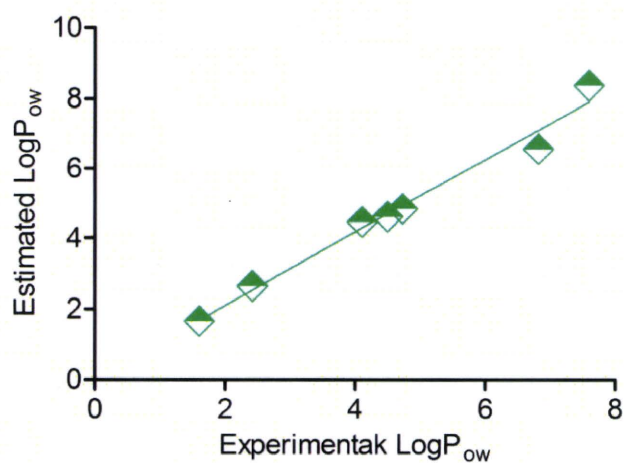


図 3 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるリン酸トリエステル類 LogPow 値の推定

Phthalates (COSMOtherm)



Phthalates (EPI)



Phthalates (SPARC)

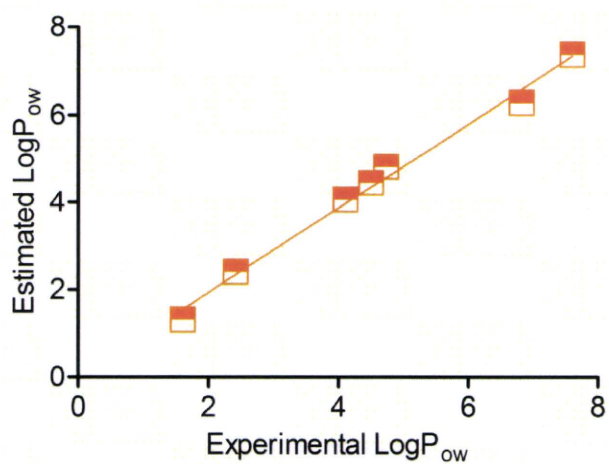


図 4 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるフタル酸エステル類 LogPow 値の推定

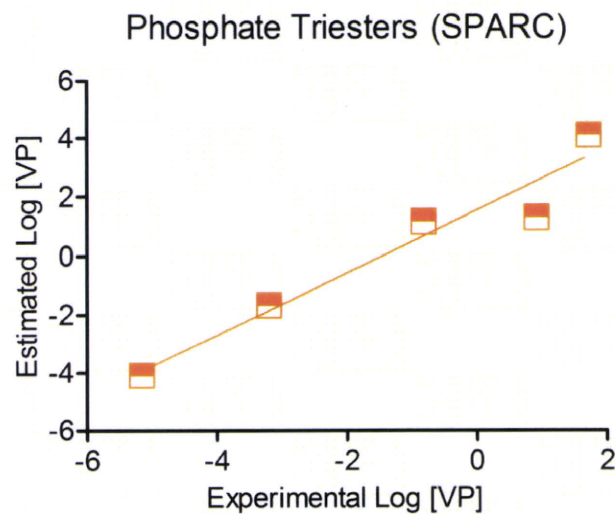
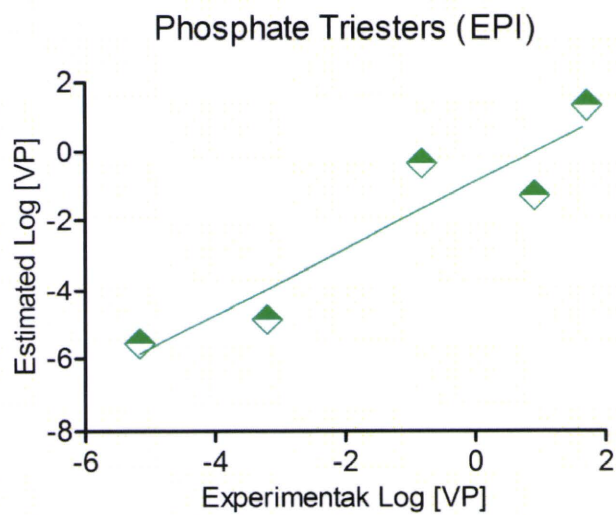
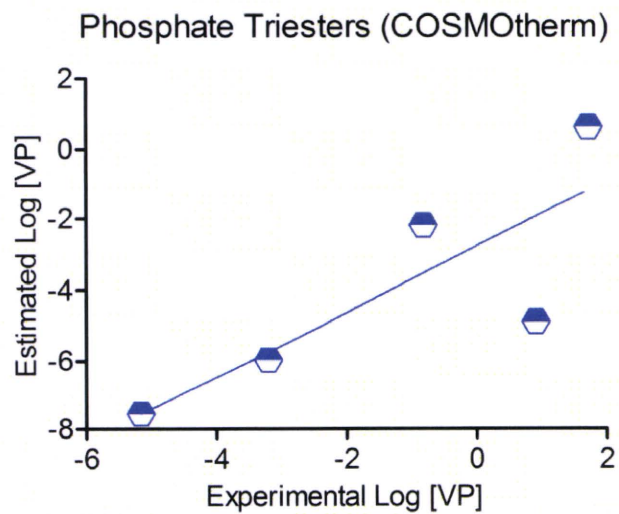


図 5 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるリン酸トリエステル類 VP 値の推定

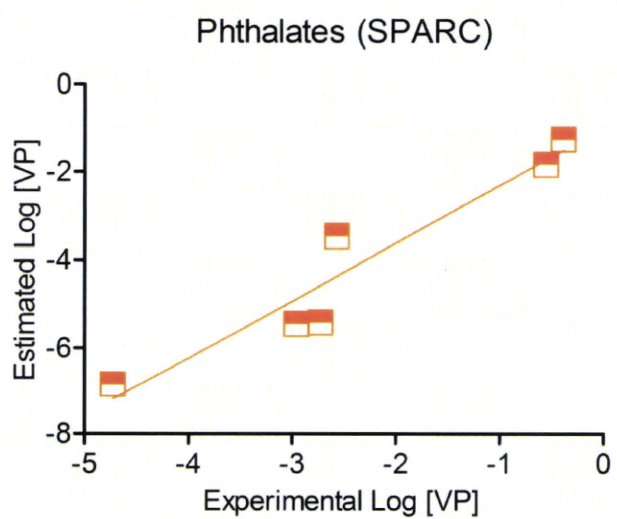
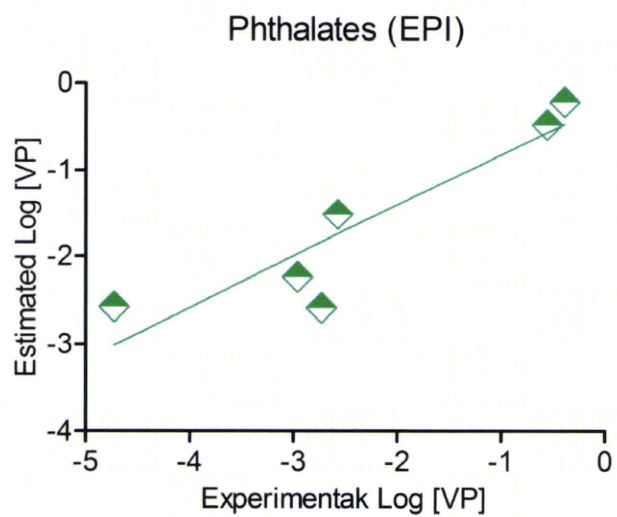
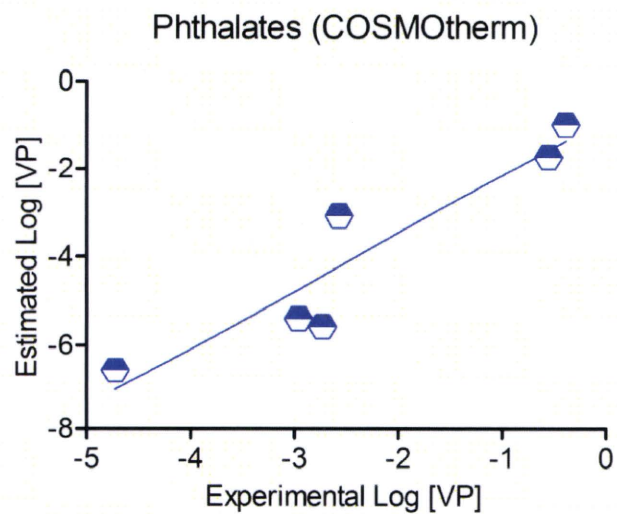


図 6 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるフタル酸エステル類 VP 値の推定

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)

分担研究年度終了報告書

家庭用品に由来する化学物質の多経路暴露評価手法の開発に関する研究

家庭用品から放散する化学物質の定量的・速度論的評価手法の開発に関する研究

研究分担者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第一室長
研究分担者 野崎 淳夫 東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 教授
研究協力者 香川 (田中) 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官

研究要旨: 家庭用品から室内環境中へ放散される準揮発性有機化合物 (SVOC) の定量的な評価法を確立する目的で、加熱脱着機能を備えた小型 4 連チャンバー装置 (Micro-Chamber/Thermal Extractor; μ -CTE) による放散速度試の試験方法について検討を行った。まず、フタル酸エステル 4 化合物、アジピン酸エステル類 3 化合物及びリン酸トリエステル類 5 化合物についてチャンバーからの回収率を検討した結果、いずれの SVOC についても 80%以上でほぼ定量的に回収されることが明らかになった。次に、デスクマット及び合成皮革計 20 製品から放散される SVOC を μ -CTE 法で測定した結果、デスクマット 5 製品と合成皮革 6 製品で $10 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ を超える bis(2-Ethylhexyl) Phthalates (DEHP) の放散が認められ、最も高い製品の DEHP 放散速度はそれぞれ 250、140 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であった。また、一部の製品で Dioctyl Adipates や Triphenyl Phosphate の放散が認められた。 μ -CTE 法では VOC 及び SVOC の放散速度を一連の操作で同時に測定することが可能であり、家庭用品から室内環境中に放散される化学物質の迅速な評価法として有用であると考えられる。

A. 研究目的

家庭用品から室内環境中へ放出される化学物質として、沸点が $50\text{-}100^\circ\text{C}$ ~ $240\text{-}260^\circ\text{C}$ の揮発性有機化合物 (VOC) に加えて、フタル酸エステル類やリン酸トリエステル類、プロモジフェニルエーテル類など沸点 $240\text{-}260^\circ\text{C}$ ~ 400°C の準揮発性有機化合物 (SVOC) に対する関心が高まっている。これらの SVOC はごく僅かな部分がガス状あるいは粒子状として空気中に存在するものの、大部分はハウスダストに吸着した状態で存在しており、“Hand-to-Mouth”行動などによ

り経口暴露されることが知られている。SVOC の暴露に関しては、このような室内環境中でのハウスダストを介した経口暴露の寄与が従来想定されたよりも遙かに大きいことが明らかにされつつあり、室内環境中での主要な SVOC 発生源の同定や放散速度の定量的な解析が重要な課題となっている。

SVOC 放散速度の定量的な評価方法として、建築材料については既にマイクロチャンバー法 (JIS A 1904:2008) が策定されている。この方法は、試験片から放散されて表面処理ガラス製マイクロチャンバー (内径 82 mm、

容積 630 mL) の内壁に吸着した SVOC を 200-220°C で加熱脱着し、Tenax TA 等の吸着管に捕集して加熱脱離-GC/MS で定量するものである。一方、家庭用品から放散される SVOC については JIS A 1904:2008 法のように十分に検証された方法は現在のところ存在しない。製品の形態によっては JIS A 1904:2008 法の準用も可能ではあるが、多種多様な家庭用品からの SVOC 放散を評価するためにはハイスループットな試験法の開発・確立が望まれる。そこで、本研究では Micro-Chamber/Thermal Extractor (μ -CTE) と呼ばれる加熱脱着機能を備えた小型 4 連チャンバー装置を用いて、家庭用品から放散される SVOC の定量的な評価手法について検討を行った。

B. 実験方法

B-1 試薬

フタル酸エステル 4 化合物 (Diethyl Phthalate (DEP)、Dibutyl Phthalate (DBP)、Benzyl Butyl (BBP) 及び bis(2-Ethylhexyl) Phthalates (DEHP))、アジピン酸エステル類 3 化合物 (Diisobutyl Adipate (DiBA)、Dibutyl Adipate (DBA) 及び Dioctyl Adipate (DOA))、リン酸トリエステル類 5 化合物 (Triethyl Phosphate (TEP)、Tributyl Phosphate (TBP)、tris(2-Chloroethyl) Phosphate (TCEP)、Triphenyl Phosphate (TPhP) 及び tris(2-Eethylhexyl) Phosphates (TEHP)) は和光純薬工業あるいは東京化成工業から入手した。

B-2 μ -CTE による放散試験

直径 64 mm の円形に裁断した検体を μ -CTE250i の不活性処理ステンレス製チャ

ンバーに入れ、高純度 He ガスを定圧 (流速約 50 ml/min) で流しながら室温で 1 時間、VOC を Tenax TA 吸着管に捕集した。ついで、検体を除いた後に超高純度 He ガスを約 50 ml/min の流速で流しながらチャンバーを室温から 200°C まで 1 時間にわたって加熱し、チャンバー内の蓋部分に吸着した SVOC を脱着して Tenax TA 吸着管に捕集した。回収率に関する実験では、サンプリングポートを通して SVOC 標準溶液 (20 μ g/mL, 2.5 μ L) を室温のチャンバーに直接滴下した後に、直ちに温度を 200°C に設定して 1 時間にわたって加熱し、揮散した SVOC を Tenax TA 吸着管に捕集した。

B-3 加熱脱離-GC/MS による SVOC の定量

Tenax TA 吸着管に捕集した SVOC は、加熱脱離-GC/MS (Shimadzu TDTS-2010 及び GCMS-2010) で定量した。主要な測定条件を以下に記した。

[Thermal Desorption]

Desorption: 300°C, 10 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -10°C

Trap Desorption: 300°C, 10 min

Line and Valve Temp.: 300°C

[GC]

Column: Rtx-1 (0.32 mm x 60 m, 1 μ m)

Carrier Gas: He, 30cm/min

Split Ratio: 1:20

Oven Temp: 80°C (5 min) - 20°C/min - 320°C (13 min)

[MS]

Interface Temp.: 250°C

Ion Source Temp.: 230°C

Monitor Ions: TEP (99, 155), DEP (149, 177), TBP (99, 155), DiBA (129, 185), TCEP (249, 251), DBA (129, 185), DBP (149, 223), BBP (149, 206), DOA (129, 147), TPhP (326, 325), TEHP (99, 113), DEHP (149, 279)

C. 結果と考察

まず、12種のSVOCについて、200℃の加熱脱着によるチャンバーからの回収率について検討を行った。その結果、図1に示したように最も回収率の低いTCEPが4回の平均で $83.6 \pm 4.6\%$ 、ついでTPhP ($87.0 \pm 3.7\%$) とBBP ($89.1 \pm 3.9\%$) の回収率が若干低いものの、これ以外のSVOCについてはいずれも90%以上でほぼ定量的に回収されることが明らかになった。

また、VOC 46成分(各50 ng)のチャンバーからの回収率についても検討を行った結果(図2)、Emissionガス中のChloroformとIsooctaneの回収率がそれぞれ $58 \pm 6.0\%$ 、 $32 \pm 2.7\%$ と極端に低く、これら2化合物はDesorptionガス中で検出されないことから、Tenax TAの破過を生じている可能性が示唆された。Nonanal、Decanal及びn-HexadecaneについてはDesorptionガス中への残存が認められた(それぞれ $14 \pm 1.5\%$ 、 $27 \pm 3.1\%$ 、 $17 \pm 9.2\%$)。これらの結果は、検体から放散したVOCが吸着・残存することを意味するものではないが、ChloroformとIsooctaneの破過に関しては放散ガス採取量(時間)を含め、さらに条件の最適化を行う必要があると考えられる。

本法をデスクマット8製品及び合成皮革12製品に適用した。表1及び表2にそれぞれの製品群の情報をまとめた。デスクマットは塩ビ製のものが5製品、オレフィン系のものが3製品であった。一方、合成皮革については塩化ビニル製であることが明示されているものが4製品であった。これらの製品についてSVOC放散速度を測定した結果、デスクマット5製品と合成皮革6製品で $10 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ を超えるDEHPの放散が認められ、

最も高い製品のDEHP放散速度はそれぞれ250、 $140 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ であった(図3)。また、その他のSVOC成分として合成皮革3製品及びデスクマット1製品からDOAが、合成皮革1製品からTPhPの放散が確認された。さらに、室温での放散ガス中のVOC成分として、Butylated Hydroxytoluene、2-Butoxyethanol、1-(2-Butoxyethoxy) ethanol、Cyclohexanone、N,N-Dimethylformamide、2-Ethylhexanoic acid、2-Ethylhexanol、p-Hydroxyphenyl Phosphonic Acid、Methoxypropanol Acetate、Methyl Isobutylketone、1-Methyl-2-pyrrolidinone、Phenol及びTolueneが暫定的に同定された。

D. 結論

本研究では、家庭用品から室内環境中へ放散されるSVOCの定量的評価法として μ -CTE法の諸条件を確立し、デスクマット及び合成皮革の計20製品について放散速度を測定した。 μ -CTE法では小型の装置でVOC及びSVOCの放散速度を一連の操作で同時に測定することが可能であり、家庭用品から室内環境中に放散される化学物質の迅速な評価法として有用であると考えられる。

謝辞: 本研究を実施するにあたり貴重な助言をいただきました達 晃一氏(いすゞ中央研究所)、星野 邦広氏(日本電子)並びに岩崎 貴普氏(GLサイエンス)に深謝いたします。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 神野透人, 香川 (田中) 聡子, 古川容子, 西村哲治: 家庭用品からの揮発性有機化合物の放散に関する研究. 日本薬学会第 131 年会, 2011 年 3 月.

G. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

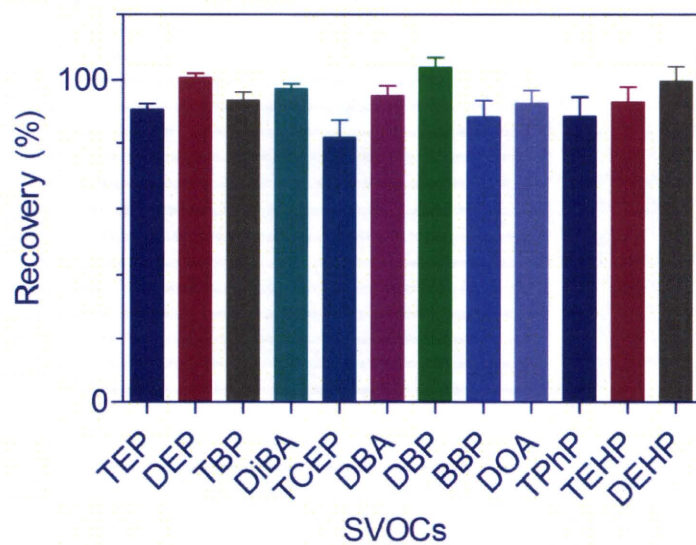


図1 μ-CTE チャンバーからの SVOC 回収率

VOC

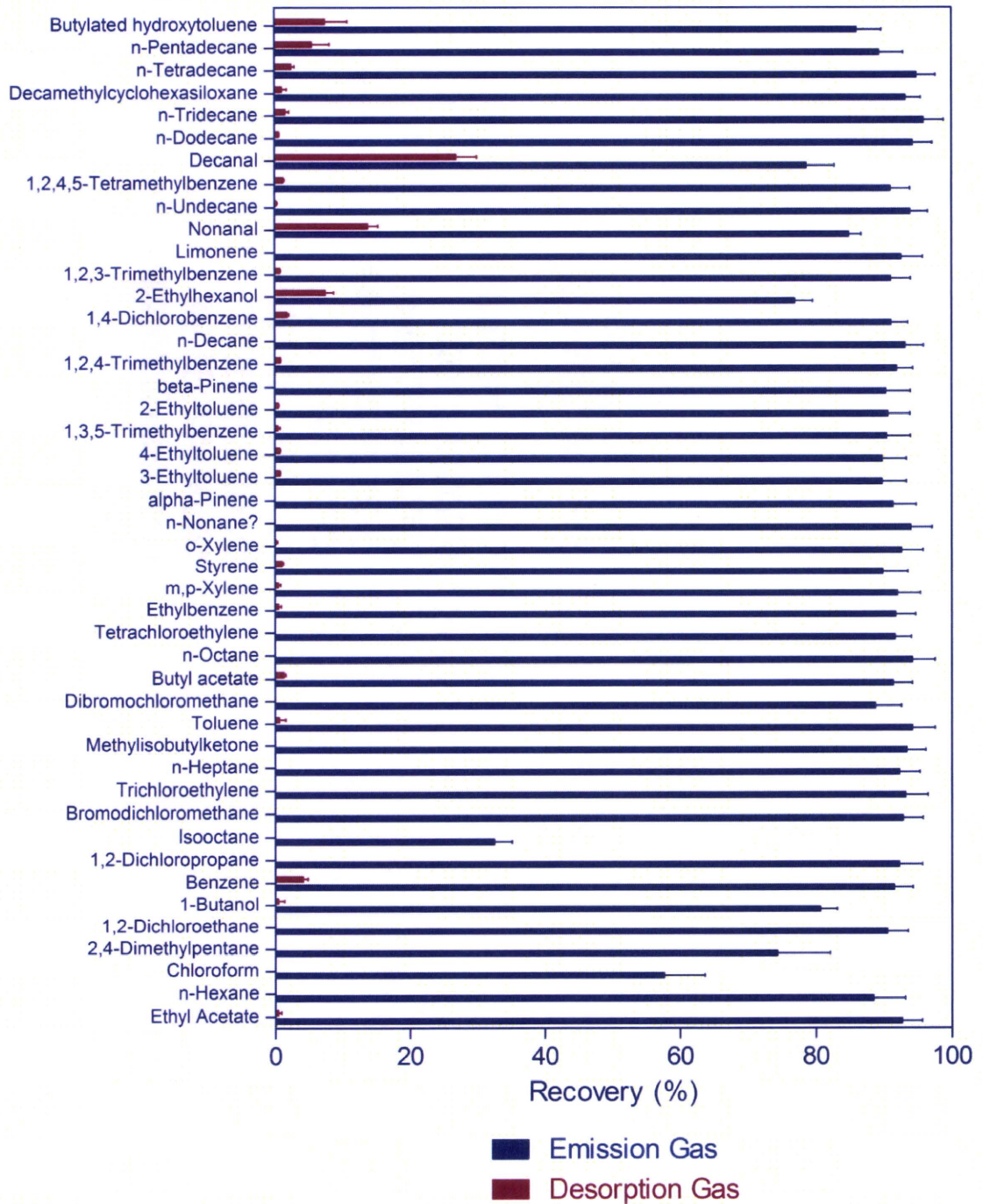


図2 μ-CTE チャンバーからの VOC 回収率