

図 2 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるフタル酸エステル類 LogP 値の推定

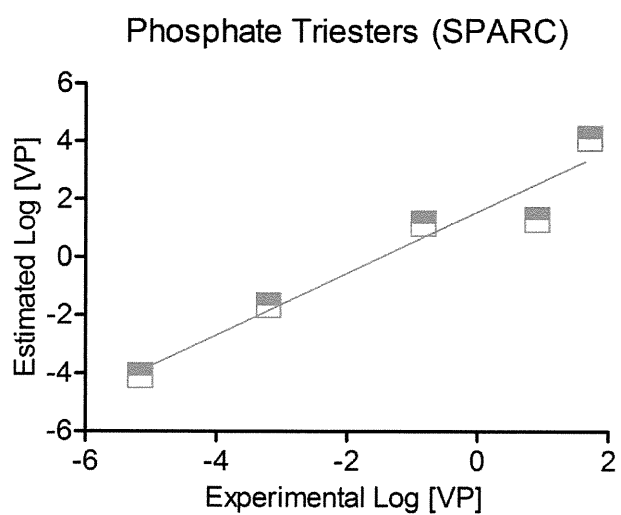
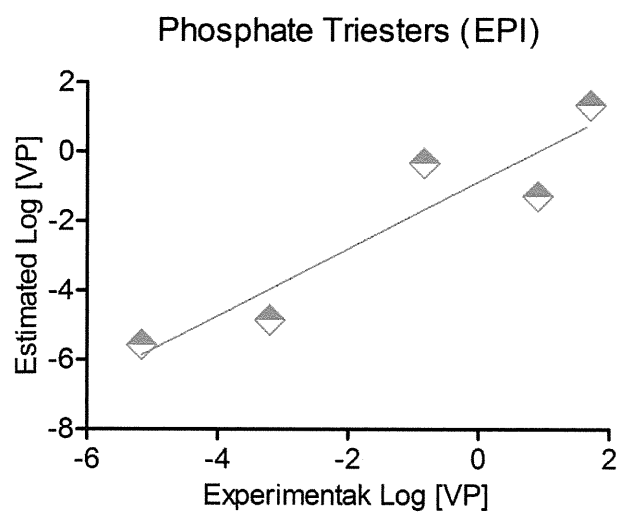
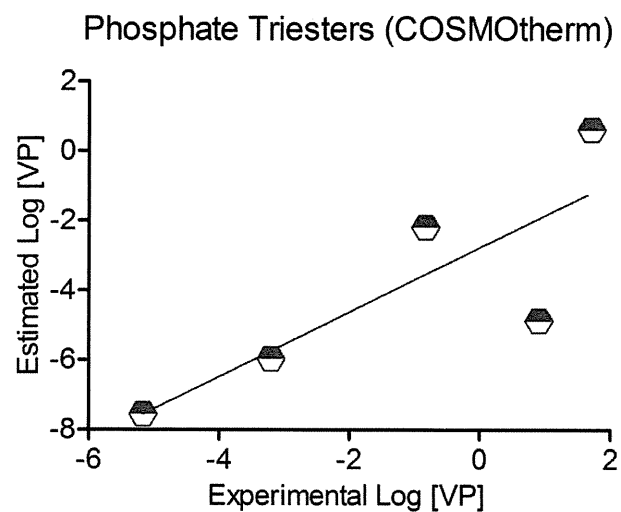


図3 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるリン酸トリエステル類 VP 値の推定

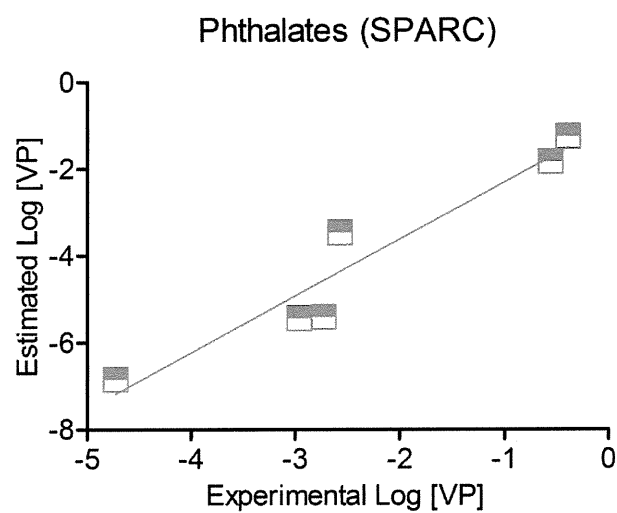
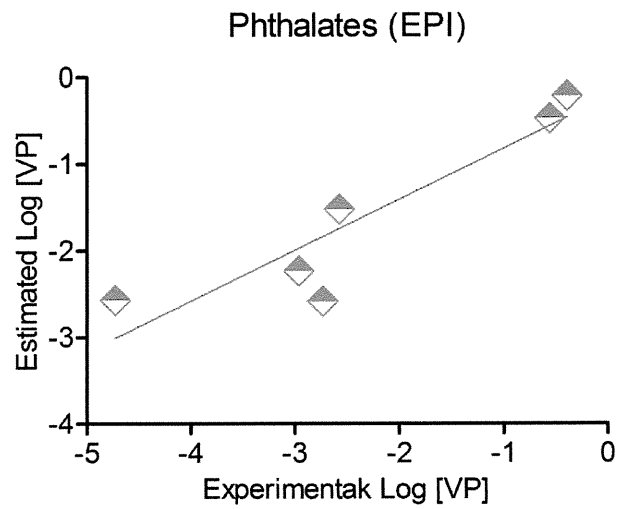
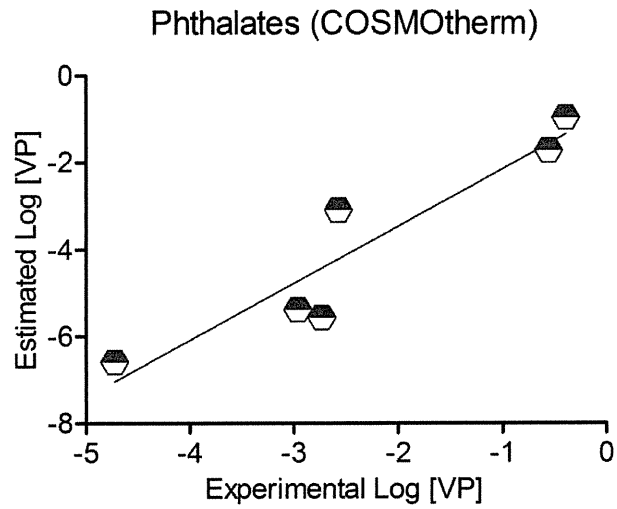


図 4 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるフタル酸エステル類 VP 値の推定

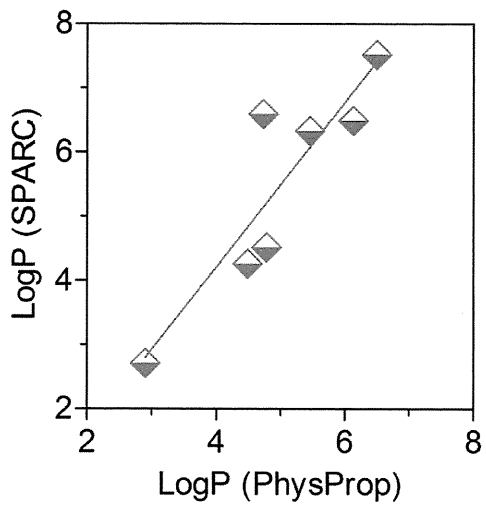
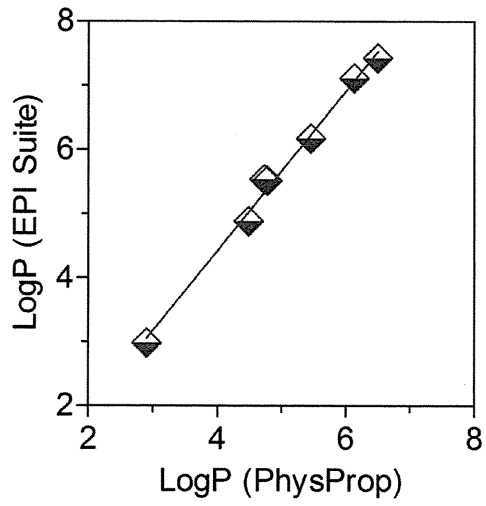
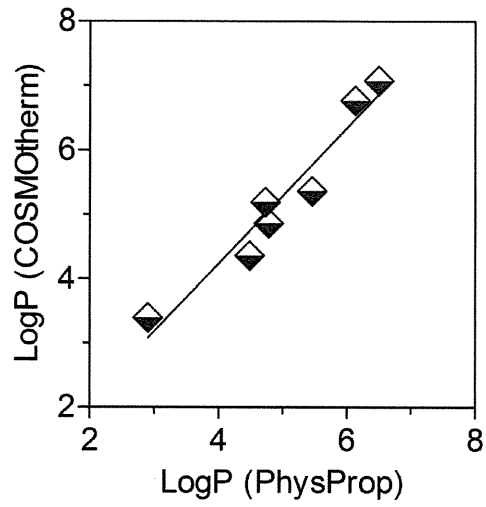


図5 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるピレスロイド系殺虫剤 LogP 推定値と実験

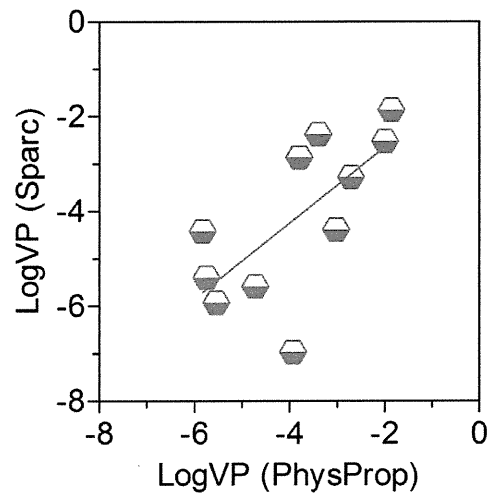
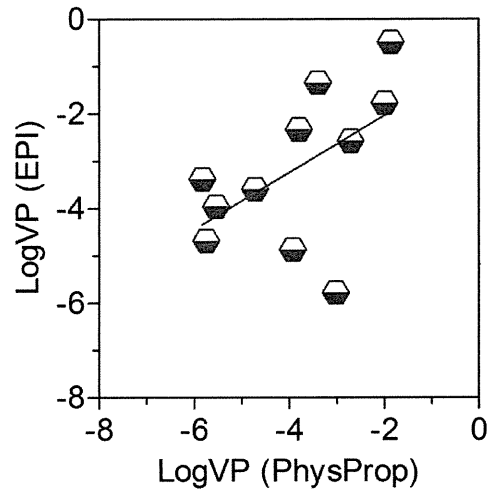
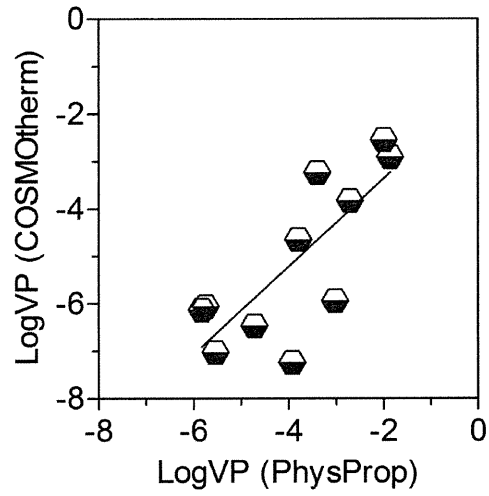


図6 COSMOtherm、EPI Suite 及び SPARC によるピレスロイド系殺虫剤 Vapor Pressure (VP) 推定値と実験値の相関

$r = 0.9709$, Slope = 1.299 ± 0.103

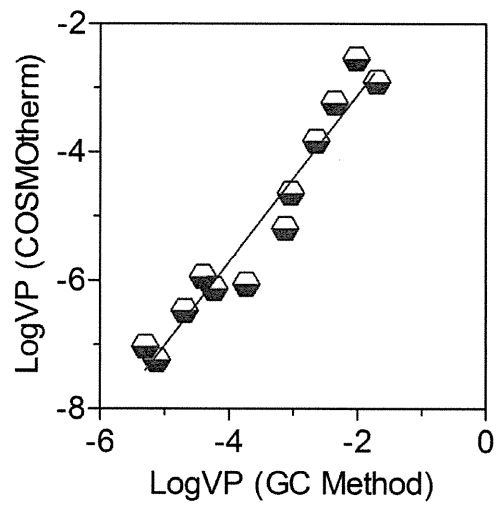


図7 COSMOtherm によるピレスロイド系殺虫剤 Vapor Pressure (VP) 推定値と GC/MS 法による推定値の相関

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)

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

DART-TOFMS による繊維製品中の難燃剤のスクリーニング

研究代表者	神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部
研究分担者	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
研究協力者	古川 容子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部
研究協力者	大田 悠紀子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部

研究要旨：Hexabromocyclododecane (HBCD) は発泡ポリスチレン並びに繊維製品、特にポリエステル繊維用の難燃剤として汎用されてきた。HBCD は化審法の第一種監視化学物質に指定され、REACH 規則の高懸念物質 (Substance of Very High Concern) リストにも収載されたことから、今後、消費者製品への使用が大幅に制限／縮小されることが予想される。本研究では HBCD 等の難燃剤について DART (Direct Analysis in Real Time)-飛行時間型質量分析計 (TOFMS) による測定法を確立し、カーテンをはじめとする繊維製品中に含まれる難燃剤の迅速なスクリーニングが可能であることを示した。DART-TOFMS では繊維製品中の HBCD を極めて迅速に同定することが可能であり、蛍光 X 線による臭素原子の簡易スクリーニングと GC/MS 等による確認試験を補完する検査方法として有用であると考えられる。

A. 研究目的

Hexabromocyclododecane (HBCD, Fig. 1) は発泡ポリスチレン並びに繊維製品、特にポリエステル繊維用の難燃剤として汎用されてきた。HBCD は化審法の第一種監視化学物質に指定され、REACH 規則の高懸念物質 (Substance of Very High Concern) リストにも収載されたことから、今後、消費者製品への使用が大幅に縮小あるいは制限されることが予想される。本研究では消費者製品中に含まれる HBCD 等の難燃剤の迅速なスクリーニング法を確立する目的で、DART (Direct Analysis in Real Time) -飛行時間型質量分析計 (TOFMS) による測定法について検

討を行った。

B. 研究方法

B.1 調査試料

本研究では市販のカーテン 30 製品について DART-TOFMS による測定を行った。30 製品のうち防災の表示のあるものが 23 製品であり、さらにその中の 5 製品は繊維原糸の製造段階で共重合あるいは練り込み難燃成分を組み込んだ「素材難燃」のカーテン、それ以外の 18 製品は繊維製造後の工程段階で難燃剤を付与した「後加工難燃」製品に分類された。

B.2 測定方法

DART は放電によって生じたヘリウム

準安定励起原子/分子の衝突によるイオン化、すなわちペニングイオン化を利用した大気圧下でのイオン化法である。装置の概観を Fig.2 に示した。Table 1 に示した条件で、ネガティブモードで質量分析を行った。Lithocholic Acid を TOFMS のドリフト補正用の標準物質とした。HBCD 及び Lithocholic Acid を Acetone に溶解し、約 5 mm 幅のシリカゲル薄層クロマトグラフィー用プレートに添加して風乾したものを標準試料とした。繊維製品試料については適宜裁断したのちに 50 mm × 50 mm 四方のガラス板に装着し、カード式サンプラーに固定して DART イオン源と TOF/MS の間にかざして質量分析を行った。

C. 研究結果

C.1 DART-TOFMS による HBCD の検出

本研究ではまずネガティブモードで使用する質量分析計ドリフト補正用の標準物質について検討を行い、Lithocholic Acid の単量体イオン([M-H]⁻; m/z, 375.290) 及び二量体イオン([2M-H]⁻; m/z, 751.588)がドリフト補正に利用できることを確認した。Fig. 3A は TLC に含浸させた HBCD のマススペクトルである。HBCD では [M+Br]⁻イオンに相当する 7 個の臭素原子を含む化合物に特徴的な安定同位体パターンが観察された。

C.2 市販カーテン中の HBCD の検出

市販のカーテン 30 製品について DART-TOFMS による測定を行った。測定

結果の一例を Fig. 3B に示す。防災カーテン (素材難燃及び防災加工) 23 製品では、難燃素材を使用した 5 製品を除く 18 製中 12 製品で HBCD が検出された。このうち No. 3 は素材難燃 (ハイム) とペットボトル再生ポリエステル (エコールクラブ) の混紡製品であった (Fig. 4)。

C.3 DART-TOFMS によるリン酸エステル難燃剤の検出

HBCD 不検出の防災カーテン No. 8 及び No.12 では m/z 249.032、No. 10 及び No.13 では m/z 271.050 に特徴的なイオンが観察された (Fig. 5)。組成推定の結果から、前者は Resorcinol bis (diphenylphosphate)、後者は Cyclic Phosphonate Ester 骨格を持つ難燃剤 (例えば Antiblaze NT) に由来する可能性があるかと推察される。

D. 考察

現在、家庭用品からの放散化学物質の定性的及び定量的評価手法として、シックハウス対策のために建材・施工材からの汚染化学物質の放散量を測定する JIS 規格である小形チャンバー法や大形チャンバー法を流用している。しかし、試験に要する時間や費用等の面から、種々の家庭用品について評価するには問題が多い。本研究では家庭用品から放散する化学物質を特定し放散速度を迅速に評価するための手法を確立するための研究の一環として、DART (Direct Analysis in Real Time) -飛行時間型質量分析計 (TOFMS)

による測定法について検討を行った。その結果、化学物質の放散量を正確に評価するには今後の検討が必要であるが、質量数精度を向上させて組成式決定が可能になれば、家庭用品中の化学物質を簡便・迅速に特定し、スクリーニングする方法として極めて有用であると考えられる。

E. 結論

Hexabromocyclododecane (HBCD) 等の難燃剤について DART (Direct Analysis in Real Time)- 飛行時間型質量分析計 (TOFMS) による測定法を確立し、カーテンをはじめとする繊維製品中に含まれる難燃剤の迅速なスクリーニングが可能であることを示した。DDART-TOFMS では繊維製品中の HBCD を極めて迅速に同定することが可能であり、蛍光 X 線による臭素原子の簡易スクリーニングと GC/MS 等による確認試験を補完する検査方法として有用であると考えられる。

F. 引用文献

なし

G. 研究発表

G.1 論文発表

なし

G.2 学会発表

- 1) 古川容子, 香川(田中) 聡子, 大田悠紀子, 神野透人, 西村哲治: DART-TOFMS による繊維製品中の難燃剤のスクリーニング. 平成 21 年度室内環

境学会総会・研究発表会 2009.12)

- 2) Jinno, H., Furukawa, Y., Tanaka-Kagawa, T. and Nishimura, T. Screening of Flame Retardants in Textiles by DART-TOFMS. The 2nd Korea-Japan Symposium on Environmental Chemistry, Seoul, Korea, Nov. 2010.

H. 知的所有権の取得状況

H.1 特許取得

なし

H.2 実用新案登録

なし

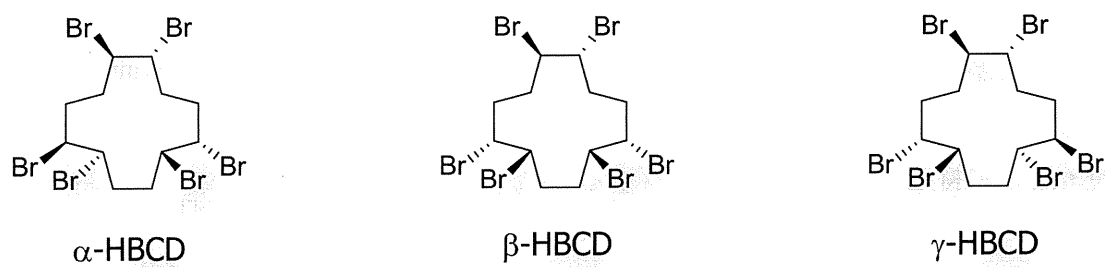


Fig. 1 Chemical Structure of Hexabromocyclododecane (HBCD).

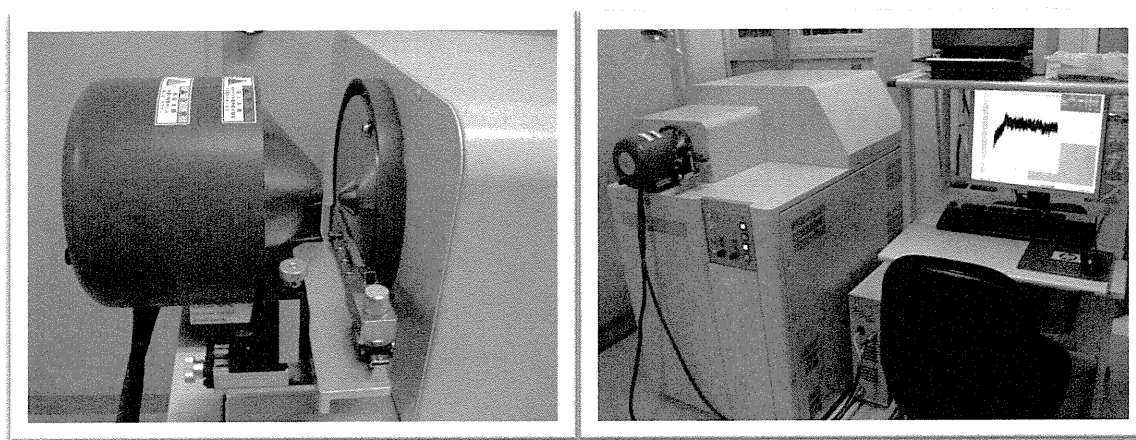


Fig. 2 Appearance of DART-TOFMS.

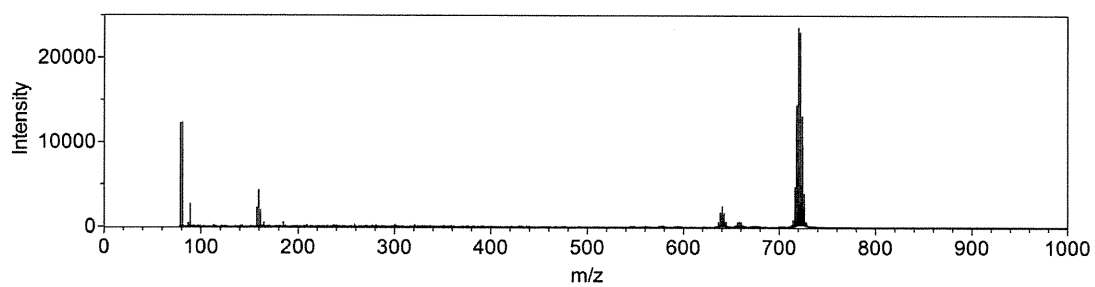
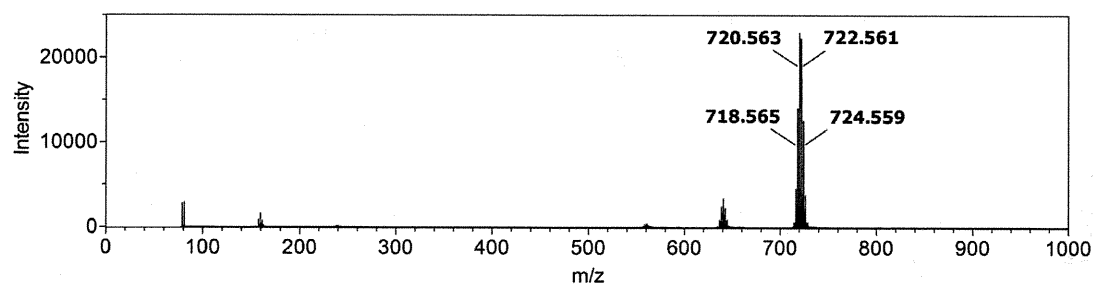


Fig. 3 Mass Spectra of HBCD Standard (A) and HBCD in Textile (B).

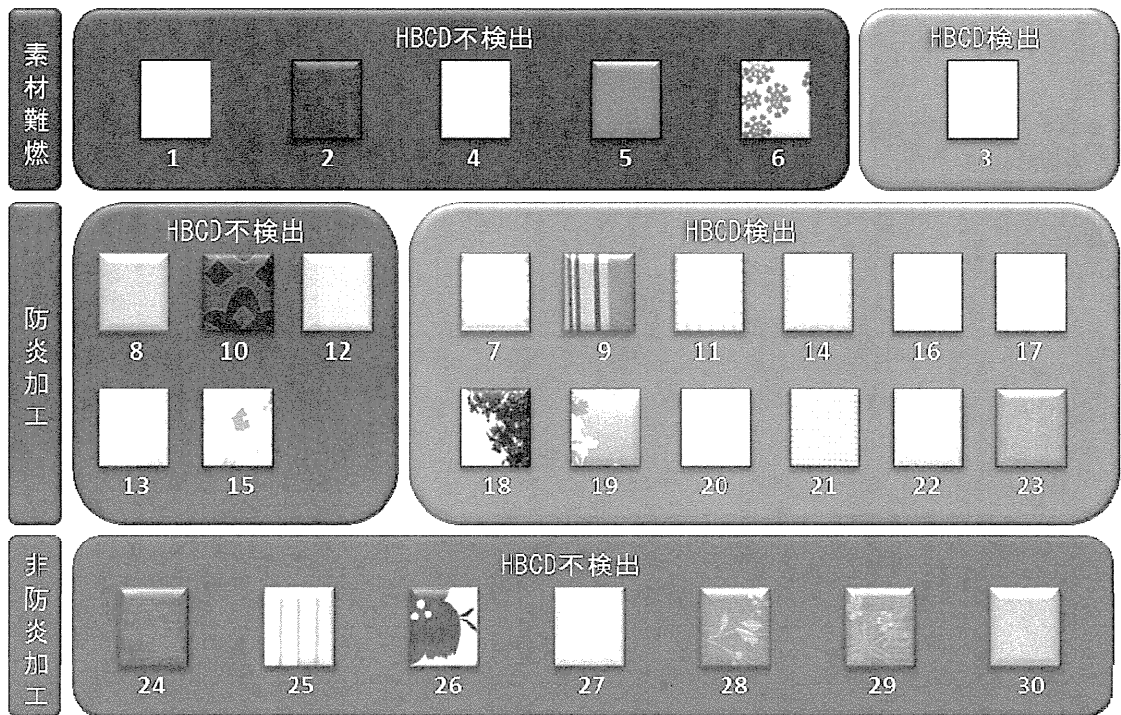


Fig. 4 Results of Screening for HBCD in Textile Products by DART-TOFMS.

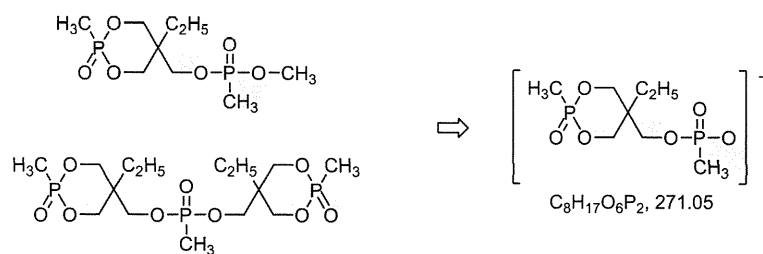
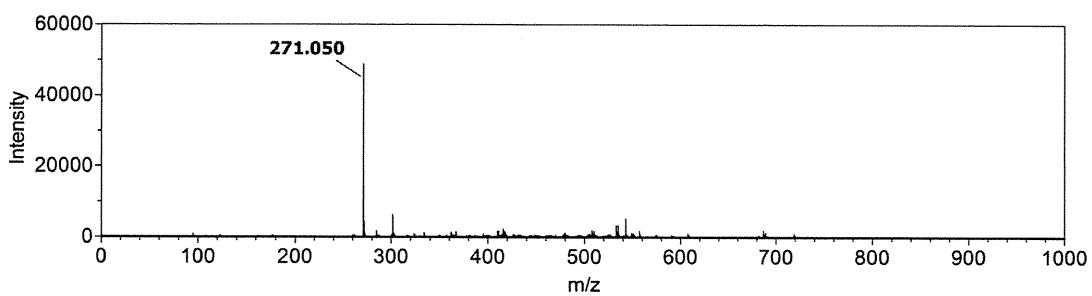
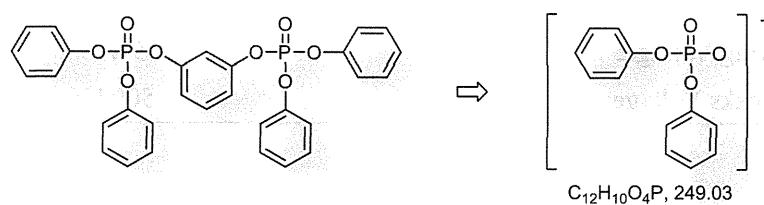
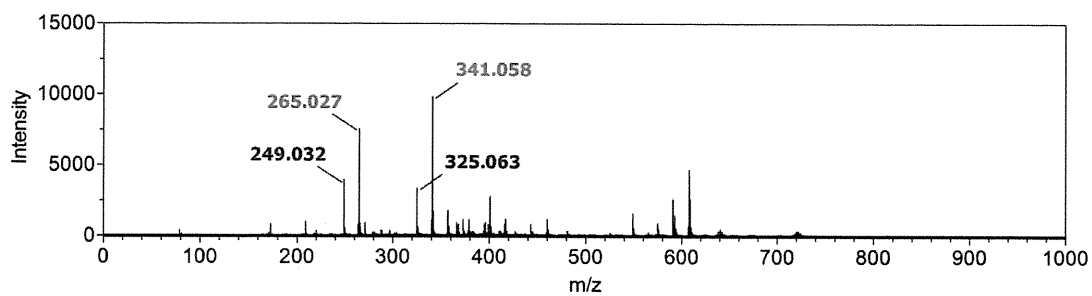


Fig. 5 Tentatively Identified Flame Retardants in Textile Products.

Table 1 Analytical Conditions for DART-TOFMS

Ion Source Temperature:	250°C
DART Gas:	He, 2.0 L/min
Discharge Electrode:	-150 V
Grid Electrode:	-350 V
Orifice 1 Voltage:	-15 V
Orifice 2 Voltage:	-5 V
Ring Voltage:	-5 V
Peaks Voltage:	500 V

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)

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

μ -CTE による準揮発性有機化合物のスクリーニング

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 $50\text{-}100^\circ\text{C} \sim 240\text{-}260^\circ\text{C}$ 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、ブロモジフェニルエーテル類など沸点 $240\text{-}260^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 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 $200\text{-}220^\circ\text{C}$ 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: 家庭用品からの準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.
- 2) Jinno, H., Furukawa, Y., Nishimura, T., and Tanaka-Kagawa, T. Screening of semi-volatile organic compounds (SVOCs) emission from household products by micro-chamber/thermal extractor method. Indoor Air 2011, Austin, TX, USA, Jun. 2011.
- 3) 岡元陽子, 香川(田中)聡子, 田中研次, 古川容子, 神野透人: 家庭用品から放散する準揮発性有機化合物のスクリーニング試験に関する研究. 平成 23 年度室内環境学会学術大会, 2011 年 12 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

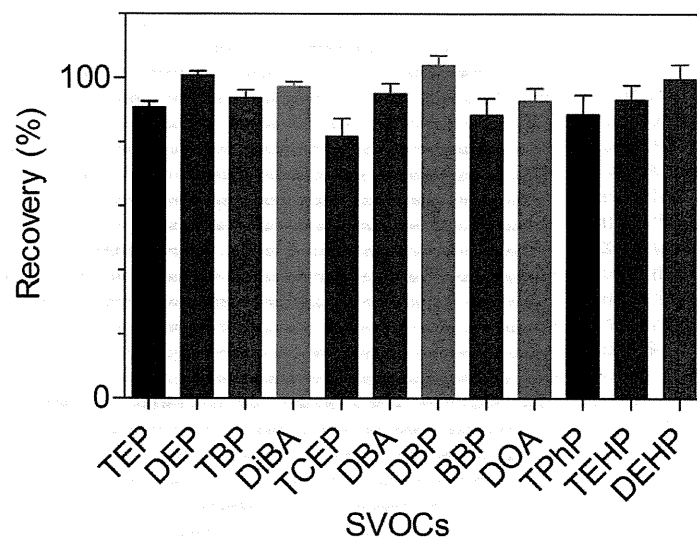


図1 μ-CTE チャンバーからの SVOC 回収率

VOC

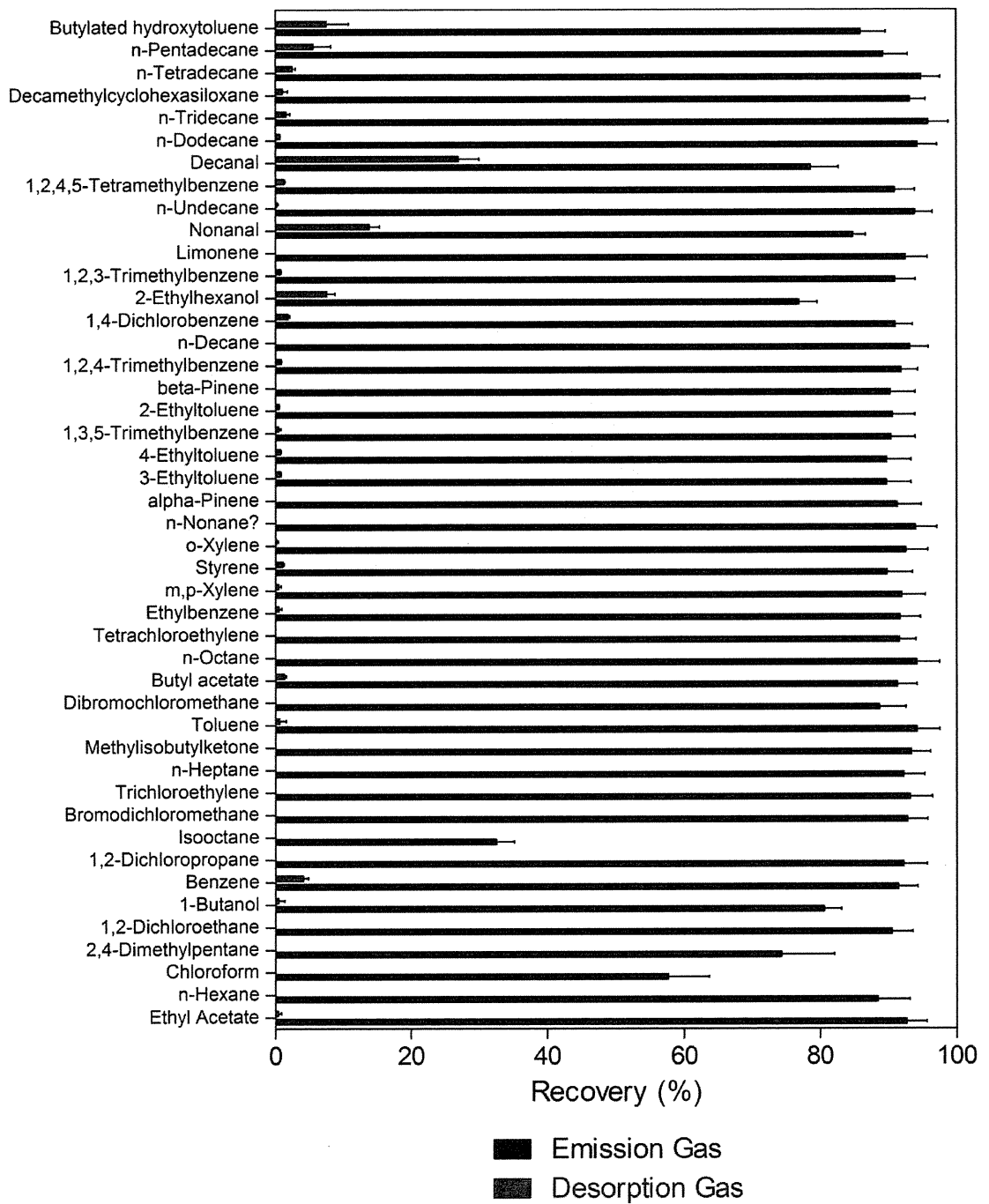


図2 μ-CTE チャンバーからの VOC 回収率