

201329019A

厚生労働科学研究費補助金  
化学物質リスク研究事業

室内環境における準揮発性有機化合物の  
多経路曝露評価に関する研究

平成 25 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 神野 透人

平成 26 (2014) 年 3 月

# 目 次

## I. 総括研究報告書

- 室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究 . . . 1  
神野 透人

## II. 分担研究報告書

1. 難燃剤による室内空気汚染と曝露評価 . . . 9  
齋藤 育江
2. 室内空気中の可塑剤分析法の検討 . . . 24  
武内 伸治
3. 防蟻剤・殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価 . . . 74  
上村 仁
4. ネオニコチノイド系殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価 . . . 94  
齋藤 育江
5. ハウスダストを介する準揮発性有機化合物の曝露評価 . . . 104  
一般家庭ハウスダスト中 PCB 濃度の実態調査  
香川(田中) 聡子、神野 透人、田原 麻衣子、川原 陽子、真弓 加織
6. 室内環境中の準揮発性有機化合物放散源探索手法の開発 . . . 136  
金 ヒョンテ

- III. 研究成果の刊行に関する一覧表 . . . 157

## IV. 研究成果の刊行物・別刷

# I. 総括研究報告書

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)  
総括研究報告書

室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究

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 第一室長

研究要旨: 室内は人が日常生活の大半の時間を過ごす空間であり、揮発性有機化合物への曝露という観点から室内空気は食品・飲料水や大気に匹敵する、極めて重要な曝露媒体であると言える。一方、準揮発性有機化合物 (SVOC) と総称される比較的沸点の高い化合物の曝露についても室内環境中の媒体が重要な役割を担っていることが最近の研究で明らかにされつつある。SVOC の場合にはガス状の他に、大部分が浮遊粒子状物質やハウスダストに分配/吸着した状態で存在し、存在形態の差異に依存して異なる経路 (経気道あるいは経口、経皮) で生体に取り込まれると考えられる。そこで、室内環境中の SVOC について、存在形態ごと、換言すれば曝露媒体ごとの濃度を測定し、様々な経路からの SVOC 曝露量を正確に評価するための手法を確立することを主要な目的として本研究を実施した。平成 25 年度は、Multi-Nozzle Cascade Impactor による分別採取法を用いて、21 家庭の室内空気およびハウスダスト中の難燃剤、可塑剤、殺虫剤など計 88 化合物を分析し、室内環境中の SVOC の濃度とその存在形態 (ガス状・粒子状 ( $>10 \mu\text{m}$ 、 $2.5\sim 10 \mu\text{m}$  および  $<2.5 \mu\text{m}$ )・ハウスダスト) について検討を行った。その結果、SVOC の多くが PM 2.5 と呼ばれる  $<2.5 \mu\text{m}$  以下の粒子に吸着した状態で存在していることが明らかになった。また、ハウスダスト中の顔料由来 PCB についても 10 家庭で実態調査を実施し、現行のリスク評価の妥当性を検証した。さらに、家庭用品や建材から室内環境への SVOC 負荷の定量的な評価法としてマイクロチャンバー法の有用性を明らかにした。これらの成果を踏まえ、最終年度である平成 26 年度は、地方衛生研究所と協働で室内環境中 SVOC 濃度の全国規模の調査を実施し、シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において指針値策定を議論するための曝露情報として活用する予定である。

研究分担者: 斎藤 育江 (東京都健康安全研究センター環境保健部・主任研究員)、武内 伸治 (北海道立衛生研究所理化学部・主査)、上村 仁 (神奈川県衛生研究所理化学部・主任研究員)、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)、金 炫兌 (早稲田大学理工学術院・講師)

研究協力者: 小島 弘幸 (北海道立衛生研究所理化学部・主幹)、田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部)、真弓 加織 (国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部)、川原 陽子 (国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部)

研究協力機関 (担当者): 北海道立衛生研究所 (武内 伸治)、宮城県保健環境センター (大倉 靖)、新潟県保健環境科学研究所 (丸山 浩一)、埼玉県衛生研究所 (竹熊 美貴子)、千葉県衛生研究所 (小高 陽子)、千葉市環境保健研究所 (坂元 宏成)、東京都健康安全研究センター (斎藤 育江)、神奈川県衛生研究所 (上村 仁)、横浜市衛生研究所 (田中 礼子)、山梨県衛生環境研究所 (小林 浩)、静岡県環境衛生科学研究所 (久米 一成)、富山県衛生研究所 (出町 幸男)、愛知県衛生研究所 (小島 美千代)、滋賀県衛生科学センター (小林 博美)、京都府保健環境研究所 (中嶋 智子)、

大阪府立公衆衛生研究所 (吉田 俊明)、奈良県保健研究センター (城山 二郎)、神戸市環境保健研究所 (八木 正博)、広島県立総合技術研究所保健環境センター (新井 清)、高知県衛生研究所 (宅間 範雄)、福岡市保健環境研究所 (木下 誠)、熊本市環境総合センター (近藤 芳樹)、沖縄県衛生環境研究所 (城間朝彰)

## A. 目的

「室内」は人が日常生活の大半の時間を過ごす空間であり、揮発性有機化合物 (VOC) への曝露という観点から室内空気は食品・飲料水や大気に匹敵する、極めて重要な曝露媒体であると言える。一方、準揮発性有機化合物 (SVOC) と総称される比較的沸点の高い化合物、すなわち沸点が 240 ないし 260℃～380 ないし 400℃の範囲の化合物への曝露についても、室内環境中の媒体が重要な役割を担っていることが最近の研究で明らかにされつつある。ただし、SVOC の場合にはその物理化学的な性状に応じて、ガス状の他に、大部分が浮遊粒子状物質 (SPM) やハウスダストに分配/吸着した状態で存在し、存在形態の差異に依存して異なる曝露経路 (経気道あるいは経口、経皮) で生体に取り込まれることとなる。その際に、各々の曝露経路の吸収率は必ずしも同等ではないことから、SVOC の精緻なリスク評価を行うためには、経路ごとの曝露量に関する情報、換言すれば存在形態を考慮した室内環境媒体中濃度に関する情報が必要不可欠であると考えられる。しかし、このような複数の室内環境媒体中の SVOC 濃度に関する情報、とりわけ国の行政施策推進に有用な全国規模の情報は極めて限られており、今後 SVOC について室内濃度指針値の策定等を進める上で大きな障害となることが予想される。そこで、本研究では室内濃度指針値の改正をはじめとする化学物質の安全対策に係る行政施策に貢献することを最終的な目標として、室内環境中での曝露媒体ごとの SVOC 濃度の調査、ならびにそれに基づく多経路曝露評価を实

施した。

平成 25 年度までの 2 年間にわたって、可塑剤、難燃剤および防蟻剤・殺虫剤に着目して研究を行った。平成 24 年度に、室内空気中のガス状および粒子状 SVOC の分別採取・測定方法並びにハウスダスト中の SVOC 測定方法について検討を行い、PM10、PM10-PM2.5 および PM2.5 のサイズの粒子に吸着した SVOC とガス状の SVOC の同時・分別サンプリング法を確立した。平成 25 年度は、本研究で確立した SVOC サンプリング法を用いて、地方衛生研究所の協力の下に 20 家庭で SVOC 濃度の調査を実施し、最終年度の全国規模の実態調査に向けサンプリング手技等の共有を進めた。また、家庭用品や建材から室内環境への SVOC 負荷を定量的に評価して効果的な低減対策に資する目的で、室内環境中の SVOC 放散源探索手法の確立も併せて実施した。

## B. 研究方法

本研究では想定される室内環境媒体中の濃度および定量に必要な分析機器を考慮して、1) 難燃剤による室内空気汚染と曝露評価、2) 可塑剤による室内空気汚染と曝露評価、3) 防蟻剤・殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価、4) ハウスダストを介する SVOC の曝露評価および 5) 室内環境中の SVOC 放散源探索手法の開発および主要放散源の同定、の 5 つの分担研究課題を設定した。分担研究課題ごとの研究方法を以下に記した。

### B-1 難燃剤による室内空気汚染と曝露評価

表 1 に示した臭素系難燃剤 11 化合物を対象とした。あらかじめアセトンで洗浄し、次いで 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 処理を施した石英フィルターおよび ODS フィルターを Multi-Nozzle Cascade Impactor (図 1) にセットし、流速 10 L/min で 24 時間にわたって室内空気を採取した (採取量: 14.4 m<sup>3</sup>)。採取後のフィルターにアセトン 10 mL および内部標準として <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-ヘキサブロモベンゼン 2 ng を加えて 10 分間超音波

抽出した。得られた抽出液の一部 (8 mL) を窒素気流下で濃縮した後にメタノールに転溶して 10 倍濃縮液を調製し、分析用試料とした。臭素系難燃剤の測定には高速液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS/MS) を用い、MRM 法により定量した。

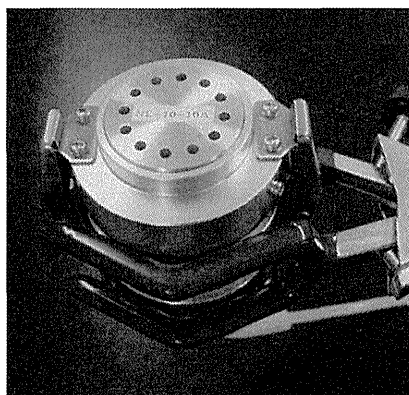


図 1 Multi-Nozzle Cascade Impactor の外観

#### B-2 可塑剤による室内空気汚染と曝露評価

表 1 に示したフタル酸エステル系可塑剤 21 化合物、非フタル酸エステル系可塑剤 16 化合物、リン酸エステル系可塑剤/難燃剤 14 化合物および関連化合物として 2-エチルヘキサノール、1-メチル-2-ピロリドン、テキサノールを加えた計 54 化合物を対象とした。あらかじめアセトンで洗浄した石英フィルターおよび ODS フィルターを Multi-Nozzle Cascade Impactor にセットし、流速 10 L/min で 24 時間にわたって室内空気を採取した (採取量: 14.4 m<sup>3</sup>)。採取後のフィルターにアセトン 10 mL および内部標準としてアントラセン-*d*<sub>10</sub> 1 μg を加えて 15 分間超音波抽出した。得られた抽出液の一部を採って減圧濃縮し、分析試料とした。測定にはガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) を使用し、SIM 法により定量した。

#### B-3 防蟻剤・殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価

表 1 に示したピレスロイド系および類似殺虫剤 9 化合物、ネオニコチノイド系および

類似殺虫剤 11 化合物、その他に関連化合物として家庭用の毒餌式殺虫剤に用いられるヒドラメチルノン、ペットのノミ駆除薬として配合される昆虫成長阻害剤であるピリプロキシフェン、ルフェヌロンを加えた計 23 化合物を対象とした。あらかじめ BHT 処理を施した石英フィルターおよび ODS フィルターをアルミ製ホルダーに積層してセットし、流速 10 L/min で 24 時間にわたって室内空気を採取した (採取量: 14.4 m<sup>3</sup>)。採取後のフィルターにアセトン 10 mL および内部標準としてアセナフテン-*d*<sub>10</sub> 1 μg を加えて 10 分間超音波抽出した。得られた抽出液の一部を採って遠心エバポレーターで濃縮し、1 mL に定容して GC/MS 分析試料とした。LC/MS/MS による測定では、メタノールに転溶して分析試料とした。アレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェントリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルについては GC/MS (SIM 法) および GC/MS/MS (MRM 法) を使用し、チクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フロニカミド、エチプロール、ヒドラメチルノン、フィプロニル、ピリプロキシフェン、ルフェヌロンについては LC/MS/MS (MRM 法) を用いて定量した。

#### B-4 ハウスダストを介する SVOC の曝露評価

ハウスダストについては、上述した難燃剤、可塑剤、防蟻剤・殺虫剤の他に、室内環境中における SVOC の貯蔵庫としての役割を明らかにする目的で、顔料由来の異性体をはじめとする PCB 63 化合物について網羅的な測定を実施した。ハウスダストの採取は、国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部で考案した PTFE 製ハウスダストサンプリングデバイスを充電式ハンディクリーナーに接続し、居間および寝室の床・棚などから偏りのないように採取した。採取したハウスダスト

から粗大な夾雑物を除いた後に重量を精秤し、試料全量をソックスレー抽出（トルエン；16時間還流）した。抽出液の一部を採り、内部標準として<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB混合溶液を加え、硫酸洗浄、DMSO分配、多層シリカゲルで精製した後に分析を行った。測定にはガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（GC/HRMS）を使用し、SIM法により定量した。

#### B-5 室内環境中のSVOC放散源探索手法の開発および主要放散源の同定

PVC製床材について、マイクロチャンバー法（JIS A 1904:2008）による放散試験を実施し、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ビス-2-エチルヘキシルなどのフタル酸エステル類やアジピン酸エステル類、リン酸エステル類の計14物質の放散量を加熱脱離-GC/MSを用いて測定した。また、室内環境中で使用された殺虫剤の床面などからの再放散を把握する目的で、ピレスロイド系殺虫剤であるイミプロトリンおよびフェノトリンを塗布した建材にマイクロチャンバー法を適用し、再放散速度を定量的に評価した。

### C. 結果

#### C-1 難燃剤による室内空気汚染と曝露評価

首都圏の住宅（*n*=20）でハウスダスト中の臭素系難燃剤について調査を行った結果、測定対象の11化合物中、8化合物が検出され、HBCD（25,100 ng/g）、次いでBDE-209（2,540 ng/g）が比較的高濃度で検出されることが明らかになった。また、50%以上の頻度で検出された化合物はHBCD、TBBPA-BDBPEおよびBDE-209の3化合物であり、中央値はそれぞれ158 ng/g、85.9 ng/g、176 ng/gであった。この調査においてHBCDおよびBDE-209は同一の住宅から最高濃度で検出されたため、当該住宅において発生源調査を行った。室内の家電製品や繊維製品の表面を石英フィルターで拭取って分析した結果、HBCDの主要な発生源はカーテン、BDE-209の主要な発生源はビニルレザー製のソファであることが明らかになった。

次に、空気中の臭素系難燃剤濃度を把握するため、北海道から九州までの21住宅で室内空気の調査を行った。その結果、6化合物が検出され、最大値が最も高かったのはTBPh（1.4 ng/m<sup>3</sup>）、次いでBDE-209（0.95 ng/m<sup>3</sup>）であった。TBPhはすべての空気試料から検出され、中央値は0.50 ng/m<sup>3</sup>であった。検出された6化合物の中で、BDE-209、HBCDおよびTBBA-BDBPEは粒子状のみで検出されたのに対し、TBBPAは粒子状およびガス状の両方で、HBBおよびTBPhはガス状のみで検出された。

#### C-2 可塑剤による室内空気汚染と曝露評価

21住宅において室内空気中の可塑剤/難燃剤濃度について実態調査を行った結果、フタル酸エステル系可塑剤では21化合物中11化合物が検出され、DiBP（0.48 μg/m<sup>3</sup>）およびDBP（0.46 μg/m<sup>3</sup>）が最も高濃度であった。DMPおよびDEPは主にガス状として検出されたのに対し、他のフタル酸エステル系可塑剤の多くは主に2.5 μm以下の粒子状として検出された。非フタル酸系可塑剤および関連化合物では、19物質中14物質が検出され、最も高濃度で検出されたのは2EH（5.1 μg/m<sup>3</sup>）であり、全ての住宅から普遍的に検出された。リン酸エステル系可塑剤/難燃剤では14化合物中で10化合物が検出され、EHDPHPが最も高濃度（0.044 μg/m<sup>3</sup>）かつ高頻度（16/21）で検出された。大部分の化合物は主に2.5 μm以下の粒子状物質として存在していたが、TBPおよびTCMEPについては主要な画分がガス状である場合も認められた。

#### C-3 防蟻剤・殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価

21軒の一般家庭の室内空気の採取し、防蟻剤・殺虫剤の測定を行った。その結果、9軒の家庭の検体から殺虫剤成分が検出された。ネオニコチノイド系殺虫剤ではネオニコチノイド様のエチプロロールが2検体から検出された。検出濃度は0.04 ng/m<sup>3</sup>および0.20

ng/m<sup>3</sup>で、いずれもガス状として ODS フィルターから検出された。その他のネオニコチノイド系殺虫剤は定量下限値未満であった。ピレスロイド系殺虫剤では、アレスリン、トラロメトリン、ペルメトリン、エトフェンプロックス、シラフルオフェンが延べ 12 試料から検出され、検出濃度は 0.41 ng/m<sup>3</sup>~3.05 ng/m<sup>3</sup> の範囲であった。

一方、防蟻剤処理を行った 2 軒の木造戸建住宅 (住宅 A および住宅 B) で室内空気中およびハウスダスト中の殺虫剤濃度について調査を実施した。その結果、住宅 A からはクロチアニジン、住宅 B からはイミダクロプリドが検出された。住宅 A (薬剤処理後 3 年 7 ヶ月) の空気中クロチアニジン濃度は床下: 3.1 ng/m<sup>3</sup>、1 階: 1.1 ng/m<sup>3</sup>、2 階: 0.66 ng/m<sup>3</sup> であった。住宅 B では床下のみからイミダクロプリドが検出され、薬剤処理後 1 ヶ月の冬期は 0.058 ng/m<sup>3</sup>、処理後 6 ヶ月の夏期は 0.81 ng/m<sup>3</sup> と、夏期は冬期に比べ、14 倍高濃度であった。また、ハウスダストでは、処理後 1 ヶ月の住宅 B においてイミダクロプリドが 98,900 ng/g という極めて高い濃度で検出され、薬剤散布前後に何らかの理由で床のフローリングが薬剤で汚染されたことが高濃度の汚染につながったものと推察された。

#### C-4 ハウスダストを介する準揮発性有機化合物の曝露評価

一般家庭で採取したハウスダスト中の、顔料由来の異性体をはじめとする PCB 63 化合物について網羅的な測定を実施した。その結果、全ての家庭から総 PCB 濃度として 0.013 µg/g dust から 0.059 µg/g dust の濃度範囲で PCB が検出された。異性体を個別定量した結果では、有機顔料中に含まれる PCB の主成分である 2 塩素化体・PCB#11 の濃度が全ての検体において最も高く、総 PCB の 13%~76% の濃度で検出され、最高濃度は 0.045 µg/g dust であった。「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会 (厚生労働省、経済産業省、環境省)」でハウスダストを介する経口曝露量推定に採用されている

濃度は 0.022 µg/g dust であるが、一般家庭においてその濃度の約 2 倍の濃度で PCB#11 が、また、約 2.6 倍の濃度で総 PCB が実際に経口曝露される可能性が明らかになった。今回の調査結果に基づいて、ハウスダスト中の総 PCB 濃度 0.059 µg/g dust を採用し、曝露シナリオとして、乳幼児 (体重 8.24 kg : H22 乳幼児調査からのモンテカルロ計算 8.24±0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布) が 1 日あたり 100 mg のハウスダストを摂取 (Exposure to chemicals via house dust, RIVM 2008, 乳幼児の経口摂取量を採用) すると仮定してハウスダスト由来の曝露量を推定すると、 $7.16 \times 10^{-4}$  µg/kg/day となり、TDI 0.02 µg/kg/day と比較すると曝露マージンは 28 となることが示された。

#### C-5 室内環境中の SVOC 放散源探索手法の開発および主要放散源の同定

7 種類の建材について SVOC の放散をマイクロチャンバー法により定量的に評価した。その結果、測定対象とした 14 化合物の中で、2E1H、DEP、C16、DBP、C20、DOA、DEHP および DINP の放散が確認された。可塑剤として幅広く使用されている DEHP の平均放散速度は 2.1 µg/(m<sup>2</sup>・h)、DBP および DINP の平均放散速度はそれぞれ 0.9、0.3 µg/(m<sup>2</sup>・h) であった。

一方、ピレスロイド系殺虫剤を塗布した建材からの殺虫剤成分の再放散量を測定した結果、イミプロトリンおよびフェノトリンのいずれも塗布後 1 時間の試料のみから再放散が認められ、放散量はそれぞれ 66 ng、360 ng であった。また、防蟻剤処理した建材からの活性成分の放散を評価する目的で、防虫建材由来の木屑について表示成分の分析を行った。その結果、活性成分シフェノトリンは不検出であったものの、有機リン系のホキシムが検出された。

#### D. 考察

室内環境中の SVOC について、存在形態ごと、言い換えれば曝露媒体ごとの濃度を測



定し、様々な経路からの SVOC 曝露量を正確に評価するための手法を確立することが本研究の主要な目的である。

本年度は、まず、前年度に確立した Multi-Nozzle Cascade Impactor による室内空気中のガス状・粒子状 ( $>10\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\sim 10\ \mu\text{m}$  および  $<2.5\ \mu\text{m}$ ) 成分の分別採取法の適用可能性を実証するために、地方衛生研究所の協力を得て北海道から九州までの 21 家庭で室内空気の採取を行うとともに、同時にハウスダストのサンプリングも実施した。また、粒子状成分の分画による検出感度の低下が懸念される防蟻剤・殺虫剤については、従前の石英フィルターと ODS フィルターの組合せによる室内空気採取法を踏襲することとした。このようにして得られた室内環境媒体中の臭素系難燃剤 11 化合物、フタル酸エステル系可塑剤・リン酸エステル系可塑剤/難燃剤など 54 化合物およびネオニコチノイド系・ピレスロイド系殺虫剤 23 化合物の計 88 化合物について GC/MS、GC/MS/MS、LC/MS/MS による分析を行った。その結果、TBPh (最高濃度  $1.4\ \text{ng}/\text{m}^3$ )、BDE-209 ( $0.95\ \text{ng}/\text{m}^3$ ) などの臭素系難燃剤や DiBP ( $0.48\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DBP ( $0.46\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) などのフタル酸エステル類、EHDPHP ( $0.044\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) などのリン酸トリエステル類が室内空気中から検出され、その多くが PM 2.5 と呼ばれる  $<2.5\ \mu\text{m}$  以下の粒子に吸着した状態で存在していることが明らかになった。したがって、室内空気中の PM 2.5 は、物理化学的な性状から推定される以上に SVOC の空気中の最高濃度を増大させるとともに、肺深部にまで到達可能な状態で SVOC を空気中に存在させる、言わば Carrier としての役割を果たしており、室内外の空気中に存在する PM2.5 の質的な差異も含めて、室内環境中での SVOC/PM2.5 の挙動を詳細に明らかにする必要があると考えられる。

## E. 結論

Multi-Nozzle Cascade Impactor による分別採取法を用いて、21 家庭の室内空気および

ハウスダスト中の難燃剤、可塑剤、殺虫剤など計 88 化合物を分析し、室内環境中の SVOC の濃度とその存在形態 (ガス状・粒子状 ( $>10\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\sim 10\ \mu\text{m}$  および  $<2.5\ \mu\text{m}$ )・ハウスダスト) を明らかにした。また、ハウスダスト中の顔料由来 PCB についても 10 家庭で実態調査を実施し、現行のリスク評価の妥当性を検証した。さらに、家庭用品や建材から室内環境への SVOC 負荷の定量的な評価法として、マイクロチャンバー法の有用性を実証した。最終年度である平成 26 年度は、前年度までに地方衛生研究所 12 機関と協働で実証試験を行ったサンプリング・測定法を用いて全国規模の調査を実施し、シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において指針値策定を議論するための曝露情報として活用する予定である。

## F. 健康危険情報

なし

## G. 研究発表

### 論文発表

- 1) Iwasawa K., Tanaka G., Aoyama T., Chowdhury MM., Komori K., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., Sakai Y.: Prediction of phthalate permeation through pulmonary alveoli using a cultured A549 cell-based *in vitro* alveolus model and a numerical simulation. *AATEX*, 2013, **18**(1): 19-31.
- 2) 達 晃一, 星野邦広, 岩崎貴普, 曾根孝, 何 佳, 神野透人, 加藤信介: プレート吸着による SVOCs 評価法の基礎検討: DEHP の評価方法. *空気調和・衛生工学会論文集*, 2013, **197**: 19-26.
- 3) Zhou Z., Zhao B., Kojima H., Takeuchi S., Takagi Y., Tateishi N., Iida M., Shiozaki T., Xu P., Qi L., Ren Y., Li N., Zheng S., Zhao H., Fan S., Zhang T., Liu A., Huang Y.: Simple and rapid determination of PCDD/Fs in flue gases from various waste incinerators in China using

DR-EcoScreen cells. *Chemosphere*, 2014, **102**: 24-30.

- 4) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H.: Determination of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. *Sci Total Environ*, in press.

#### 学会発表

- 1) 斎藤 育江, 鈴木 俊也, 大貫 文, 保坂 三継, 中江 大: シロアリ駆除剤由来の室内環境中ネオニコチノイド汚染—住宅構造との関連—. 第 22 回日本臨床環境医学会総会 (2013.6)
- 2) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H.: Determination of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. 333rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants and POPs (Dioxin 2013) (2013.8)
- 3) 神野 透人, 岡元 陽子, 真弓 加織, 田原 麻衣子, 香川(田中) 聡子, 五十嵐 良明: カーペットから放散される揮発性・準揮発性有機化合物に関する研究—室内環境への負荷量の予測—. 第 50 回全国衛生化学連絡協議会年会 (2013.11)
- 4) 斎藤 育江, 大貫 文, 神野 透人, 香川(田中) 聡子, 保坂 三継, 中江 大: 住宅ハウスダスト中の臭素系難燃剤. 平成 25 年度室内環境学会学術大会 (2013.12)
- 5) 田原 麻衣子, 岡元 陽子, 香川(田中) 聡子, 真弓 加織, 川原 陽子, 五十嵐 良明, 神野 透人: カーペットから放散される揮発性有機化合物の簡易試験法に関する研究. 平成 25 年度室内環境学会学術大会 (2013.12)
- 6) 武内 伸治, 神 和夫, 佐藤 正幸, 小林 智, 小島 弘幸, 斎藤 育江, 上村 仁,

香川 聡子, 神野 透人: 居住住宅における室内空気中の可塑剤および有機リン系難燃剤の分別定量. 日本薬学会第 134 年会 (2014.3)

- 7) 神野 透人, 岡元 陽子, 真弓 加織, 田原 麻衣子, 川原 陽子, 小島 弘幸, 武内 伸治, 斎藤 育江, 上村 仁, 五十嵐 良明, 香川(田中) 聡子: 化学イオン化 GC/MS/MS によるハウスダスト中準揮発性有機化合物の解析. 日本薬学会第 134 年会 (2014.3)

#### H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

特許取得

なし

実用新案登録

なし

表 1 本研究で対象とした可塑剤、難燃剤および防蟻剤・殺虫剤

<p>[臭素系難燃剤]</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 2,4,6-Tribromophenol</li> <li>2) Tetrabromobisphenol A</li> <li>3) 2,4,4'-Tribromodiphenyl Ether</li> <li>4) Hexabromocyclododecane</li> <li>5) 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether</li> <li>6) 2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl Ether</li> <li>7) Hexabromobenzene</li> <li>8) Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl) Ether</li> <li>9) Pentabromophenol</li> <li>10) Decabromodiphenyl Ether</li> <li>11) 1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl) Ethane</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>17) 1-Methyl-2-pyrrolidone</li> <li>18) 2-Ethyl-1-Hexanol</li> <li>19) Texanol</li> </ol>
<p>[フタル酸エステル系可塑剤]</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Dimethyl Phthalate</li> <li>2) Diethyl Phthalate</li> <li>3) Diisopropyl Phthalate</li> <li>4) Diallyl Phthalate</li> <li>5) Di-<i>n</i>-Propyl Phthalate</li> <li>6) Diisobutyl Phthalate</li> <li>7) Dibutyl Phthalate</li> <li>8) Di-<i>n</i>-Pentyl Phthalate</li> <li>9) Diisohexyl Phthalate</li> <li>10) Butyl Phthalyl Butyl Glycolate</li> <li>11) Dihexyl Phthalate</li> <li>12) Benzyl Butyl Phthalate</li> <li>13) Diisopentyl Phthalate</li> <li>14) Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate</li> <li>15) Di-<i>n</i>-Heptyl Phthalate</li> <li>16) Dicyclohexyl Phthalate</li> <li>17) Diphenyl Phthalate</li> <li>18) Di-<i>n</i>-Octyl Phthalate</li> <li>19) Diisononyl Phthalate</li> <li>20) Diisodecyl Phthalate</li> <li>21) Dibenzyl Phthalate</li> </ol>	<p>[リン酸トリエステル系可塑剤/難燃剤]</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Trimethyl Phosphate</li> <li>2) Triethyl Phosphate</li> <li>3) Tripropyl Phosphate</li> <li>4) Tributyl Phosphate</li> <li>5) Tris(2-Ethylhexyl) Phosphate</li> <li>6) Tris(Butoxyethyl) Phosphate</li> <li>7) Triphenyl Phosphate</li> <li>8) Cresyl Diphenyl Phosphate</li> <li>9) 2-Ethylhexyl Diphenyl Phosphate</li> <li>10) Tricresyl Phosphate</li> <li>11) Trixylenyl Phosphate</li> <li>12) Tris(2-Chloroethyl) Phosphate</li> <li>13) Tris(2-Chloroisopropyl) Phosphate</li> <li>14) Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) Phosphate</li> </ol>
<p>[非フタル酸エステル系可塑剤・関連化合物]</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Bis(2-Ethylhexyl) Telephthalate</li> <li>2) Dimethyl Adipate</li> <li>3) Diethyl Adipate</li> <li>4) Dipropyl Adipate</li> <li>5) Diisopropyl Adipate</li> <li>6) Dibutyl Adipate</li> <li>7) Diisobutyl Adipate</li> <li>8) Bis(2-Ethylhexyl) Adipate</li> <li>9) Diisononyl Cyclohexane-1,2-dicarboxylate (Hexamoll DINCH)</li> <li>10) Tris(2-Ethylhexyl) Trimellitate</li> <li>11) Dibutyl Sebacate</li> <li>12) Bis(2-Ethylhexyl) Azelate</li> <li>13) Di-<i>n</i>-Octyl Azelate</li> <li>14) Bis(2-Ethylhexyl) Sebacate</li> <li>15) Isopropyl Myristate</li> <li>16) Acetyl Tributyl Citrate</li> </ol>	<p>[防蟻剤・殺虫剤]</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Acrinathrin</li> <li>2) Allethrin</li> <li>3) Tralomethrin</li> <li>4) Bifenthrin</li> <li>5) Phenothrin</li> <li>6) Permethrin</li> <li>7) Phthalthrin</li> <li>8) Ethofenprox</li> <li>9) Silafluofen</li> <li>10) Thiachloprid</li> <li>11) Acetamidprid</li> <li>12) Nitenpyram</li> <li>13) Dinotefuran</li> <li>14) Imidacloprid</li> <li>15) Clothianidin</li> <li>16) Flonicamid</li> <li>17) Ethiprole</li> <li>18) Chlorfenapyr</li> <li>19) Fipronil</li> <li>20) Thiamethoxam</li> <li>21) Pyriproxyfen</li> <li>22) Lufenuron</li> <li>23) Hydramethylnon</li> </ol>

## II. 分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究

難燃剤による室内空気汚染と曝露評価

研究分担者 齋藤育江 東京都健康安全研究センター 主任研究員

研究要旨

臭素系難燃剤による室内環境の汚染実態調査を行うため、ハウスダスト中の臭素系難燃剤測定法を検討し、首都圏の住宅で調査を行った(n=20)。また、ハウスダストからヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)等が最も高濃度に検出された住宅において発生源調査を行った。次に、空气中濃度を把握するため、北海道から九州にかけての住宅で室内空気の調査を行った(n=21)。ハウスダストの測定法では、ハウスダスト 50 mg にメタノール 1 mL を加えて超音波抽出し、メンブレンフィルターでろ過後 LC/MS/MS(Negative-APCI モード)により分析したところ、測定対象 11 物質の定量下限値は 5.0 ng/g～200 ng/g であった。ハウスダストからの各測定対象物質の回収率は 88.3%～96.1%と求められた。首都圏の住宅調査では、ハウスダストから 8 物質が検出され、最も高濃度だったのが HBCD (25,100 ng/g)、次いでデカブロモジフェニルエーテル(BDE-209) (2,540 ng/g)の濃度が高かった。また、測定対象物質の検出率は、BDE-209 が 100%、HBC が 80%と高かった。ハウスダスト調査の結果、HBCD 及び BDE-209 の最大値が同一の住宅から検出されたため、当該住宅において発生源調査を行った。室内の家電製品や繊維製品の表面を拭取って分析した結果、HBCD の発生源はカーテン、BDE-209 の発生源はビニルレザー製のソファであることが判明した。次に室内空気の調査では、6 物質が検出され、最大値が最も高かったのはトリブロモフェノール (1.4 ng/m<sup>3</sup>)で、すべての住宅の室内空気から検出された。

A. 研究目的

臭素系難燃剤のヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は、2013年7月に化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)の第一種特定化学物質に指定された<sup>1)</sup>。国内でのHBCDの用途は、住宅建材や土木建材などに用いられる発泡ポリスチ

レン樹脂に約8割、ポリエステル製難燃カーテンなどに約2割が使用されている<sup>2)</sup>。HBCDを含む臭素系難燃剤の国内需要量は年間約7万t前後で推移しており<sup>3)</sup>、そのうち最も多いのがテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)で約3万t<sup>3)</sup>、一方、HBCDは約3千tの需要がある<sup>3)</sup>。本研究

では、臭素系難燃剤による室内環境の汚染程度を把握するため、国内で使用されている主な臭素系難燃剤 11 種について、首都圏近郊住宅 16 軒でハウスダスト中濃度を測定し、そのうち HBCD などの濃度が高かった住宅において発生源調査を行った。また、北海道から九州にかけての住宅 21 軒において室内空気中の難燃剤濃度を調査した。

## B. 研究方法

### B-1. 測定対象物質

2,4,6-トリブロモフェノール(TBPh)、テトラブロモビスフェノール A(TBBPA)、2,4,4'-トリブロモジフェニルエーテル(BDE-28)、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、2,2',4,4'-テトラブロモジフェニルエーテル(BDE-47)、2,2',4,4',6-ペンタブロモジフェニルエーテル(BDE-100)、ヘキサブロモベンゼン(HBB)、テトラブロモビスフェノール A ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)(TBBPA-BDBPE)、ペンタブロモフェノール(PBPh)、デカブロモジフェニルエーテル(BDE-209)、1,2-ビス(2,3,4,5,6-ペンタブロモフェニルエタン)(BPBPhE)。

### B-2. ハウスダスト中難燃剤の測定法

ハウスダストの採取は、掃除機にダストサンプラー(シントーファイン社製)を装着し、1 部屋の床全面を吸引して行った。採取したハウスダストは、ガラス試験管に入れて密栓し、分析直前まで冷凍保存(-20℃)した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、食品、プラスチック片、紙等を除き均一になるよう混合した。そ

の後、試験管中に 50 mg を秤り取り、メタノール 1 mL 及び内部標準として HBB<sup>13</sup>C<sub>6</sub> を 2 ng 加えて 20 分間超音波抽出後、メンブレンフィルター(孔径 0.2 μm)でろ過して分析用試料とした。

### B-3. 発生源調査方法

室内の家電製品及び繊維製品について、表面のホコリを除去した後、メタノール 1 mL を添加した石英フィルター(2500QAT-UP、東京ダイレック製)で製品表面 5cm×5cm を拭き取った。拭取りはフィルターをピンセットでつまみ、縦方向に 5 回、横方向に 5 回とした。その後、フィルターを試験管に移し、メタノール 1 mL 及び内部標準として HBB<sup>13</sup>C<sub>6</sub> を 2 ng を加えて 20 分間超音波抽出し、メンブレンフィルター(孔径 0.2 μm)でろ過して分析用試料とした。

### B-4. 空気中難燃剤の測定法

空気の採取には、4 段インパクター(東京ダイレック製)を用い、粒子状物質は粒径により 3 段に区分して捕集し、ガス状物質はバックアップのフィルターにより捕集した。3 段区分の粒径範囲は、1 段目(P1 ステージ)：10 μm 以上、2 段目(P2 ステージ)：10~2.5 μm、3 段目(P3 ステージ)：2.5 μm 以下である。P1~P3 には直径 47 mm の石英フィルター(2500QAT-UP、東京ダイレック製)を用い、P1 及び P2 では、石英フィルター中心部分を直径 18 mm のポンチで打ち抜いて使用した。ガス状物質の捕集には直径 47 mm のオクタデシルシリカゲル(ODS)フィルター(Empore Disk C<sub>18</sub> Fast Flow、3M 製)を用いた(G ス

テージ)。使用前の処理として、石英フィルター及びODSフィルターはアセトンにより浸漬洗浄後、風乾した。次に、フィルターを 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT) 500 ppm 含有メタノール溶液に浸漬し、風乾後、インパクターにセットした。空気は流速 10 L/min で 24 時間採取した(空気量:14.4 m<sup>3</sup>)。採取後のインパクターは、アルミ箔に包んでアルミ製バッグに入れ、分析直前まで冷蔵保存(4℃)した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、アセトン 10 mL 及び内部標準として HBB<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 2 ng を加えて 10 分間超音波抽出した。次に得られた抽出液のうち 8 mL を濃縮管に分取し、窒素気流下で乾固直前まで濃縮した後、メタノールに転溶して 10 倍濃縮液を調整し、分析用試料とした。なお、試験操作に用いる器具はすべて使用直前にアセトン中で 10 分間超音波洗浄し、更に清浄なアセトンですすいで風乾した後に使用した。また、インパクターの輸送は宅配便により行い、アルミ箔に包んでアルミ製バッグに入れた状態で梱包し、測定対象住宅と当センターの間を行き来した。なお、空気採取用のインパクターと同時に、未使用のインパクターを各住宅に輸送し、トラベルブランクとした。

#### B-5. LC/MS/MS 分析条件及び定量計算

分析装置には、高速液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS/MS)を用いた。LC/MS/MS の分析条件を表 1 に示す。測定対象物質の同定については、プレカーサーイオン(1st MRM)及びプロダクトイオン(2nd MRM)のピークが標準物質の保

持時間±5 秒以内に出現し、かつ両者の相対強度が標準物質の±20%以内であることにより行った。定量は、測定対象物質と内部標準物質のピーク面積比を求めて、別に作成した検量線より、下記の式を用いて定量計算を行なった。

ハウスダスト中濃度の計算式

$$Cd = \frac{(As - At) \times E}{c \times W}$$

Cd:ハウスダスト中濃度(ng/g)、As:試料中の物質濃度(ng/mL)、At:トラベルブランクの物質濃度(ng/mL)、E:抽出溶液量(mL)、c:抽出溶液の濃縮倍率(倍)、W:抽出に用いたハウスダスト重量(g)

空気中濃度の計算式

$$Ca = \frac{(As - At) \times E \times 1000}{c \times V \times 298 / (273 + t) \times P / 1013}$$

Ca:25℃における空気中濃度(ng/m<sup>3</sup>)、As:試料中の物質濃度(ng/mL)、At:トラベルブランクの物質濃度(ng/mL)、E:抽出溶液量(mL)、c:抽出溶液の濃縮倍率(倍)、V:ガスメーターで測定した空気捕集量(m<sup>3</sup>)、t:空気採取時の平均気温(℃)、P:空気採取時の平均大気圧(hPa)

混合標準溶液を分析して得られたクロマトグラムを図 1 に示す。LC/MS/MS クロマトグラムにおいて、HBCD は、主に 3 個の異性体ピーク(α、β、γ)に分かれて検出されたため、異性体ごとに定量を行い、3 ピークの合計値から HBCD 濃度を算出した。また、HBB および PBPh

については、Negative CIモードにより、いずれも  $C_6Br_5O^-$  が生成することから、1st MRM 及び 2nd MRM とともに同じ質量数で検出されるが、ピークの保持時間が異なるため(HBB:6.2 min、PBPh:2.3min)、両者を区別して定量することが可能であった。

#### B-6. 検量線

混合標準液をメタノールで希釈し、1.0 ng/mL~100 ng/mL の標準系列を調整し、10  $\mu$ L を LC/MS/MS に注入した。得られたピーク面積を内部標準物質ヘキブロモベンゼン  $^{13}C_6$ (HBB $^{13}C_6$ ) のピーク面積で除して比を求め、この比と標準系列の溶液濃度より検量線を作成した。

#### B-7. 定量下限値

定量下限値の算出では、空試験のブランク値を求め(n=6)、ブランクの無い物質については、標準溶液のクロマトグラムより、ノイズの 5 倍のシグナル強度(S/N=5)に相当する溶液濃度を求め、ブランクのある物質については、標準偏差の 10 倍を用いて定量下限値を算出した。この濃度を用いて定量下限値を算出した。なお、異性体の存在により、ピークが複数検出される物質については、最もピーク高の高いピークを用いて定量下限値を算出した。

#### B-8. ハウスダストの難燃剤添加回収試験

実際の住宅室内から採取したハウスダストをアセトン 10 mL で超音波洗浄後、風乾したものを試料とした。洗浄済ハウスダスト 50 mg を試験管に量り取り、測

定対象物質 2 ng を添加し、風乾した後、メタノール 1 mL 及び内部標準として HBB $^{13}C_6$  を 2 ng 加えて 20 分間超音波抽出後、メンブレンフィルター(孔径 0.2  $\mu$ m)でろ過して分析用試料とした(n=3)。

#### B-9. 住宅のハウスダスト調査

2012年7月~2013年8月に首都圏の住宅 16 軒 20 室からハウスダストを採取した。一戸建住宅の場合は、1 階の部屋で採取を行い、4 軒の住宅では、1 階及び 2 階のそれぞれ 1 室で調査を行った。試料の採取は、各家庭が所有する掃除機に、ダストサンプラーを装着して行った。

#### B-10. 発生源調査

ハウスダスト中の BDE-209 及び HBCD が最も高濃度で検出された住宅において、2013年8月~9月に拭取りによる発生源調査を行った。室内の家電製品(冷蔵庫、テレビ、マッサージチェア)、繊維製品(ソファ A、ソファ B、椅子座面、カーテン)について、表面のホコリを除去した後、メタノール 1mL を添加した石英フィルターで調査対象製品の表面を拭き取った。

#### B-11. 住宅の室内空気調査

2013年10月~2014年1月に、北海道から九州にかけての全国の住宅 21 軒 21 室で室内空気を採取した。空気採取用のインパクターはアルミ箔に包んでアルミ製バッグに入れ、空気採取前日までに宅配便により調査対象住宅に送付した。空気採取後のサンプラーはアルミ箔に包んでアルミ製バッグに入れ、宅配便によって冷蔵で返送された。



## C. 結果

### C-1. 検量線

臭素系難燃剤の検量線を図 2 に示す。

1.0 ng/mL～100 ng/mL の濃度範囲で、それぞれの測定対象物質について  $r=0.9980$  以上の良好な直線性が認められた。

### C-2. 定量下限値

測定対象物質の定量下限値を表 2 に示す。ハウスダスト中臭素系難燃剤の定量下限値は、5.0 ng/g～200 ng/g であった。BPBPhE については、メタノールからブランクが検出されたため、標準偏差の 10 倍を用いて定量下限値を算出した。空气中臭素系難燃剤の定量下限値は、0.01 ng/m<sup>3</sup>～0.60 ng/m<sup>3</sup> であった。PBPh、BDE-209、BPBPhE については、フィルター抽出液からブランクが検出されたため、標準偏差の 10 倍を用いて定量下限値を算出した。

### C-3. ハウスダストの難燃剤添加回収試験

アセトン洗浄済ハウスダストを用いて、測定対照物質 11 種の回収率を求めた。結果を表 3 に示す。測定対象物質の回収率は 88.3%～96.1% と良好な結果が得られた。

### C-4. 住宅のハウスダスト調査

住宅におけるハウスダスト調査の結果を表 4 に示す。測定対象 11 物質中、8 物質が検出され、最も高濃度だったのは HBCD (25,100 ng/g)、次いで BDE-209 (2,540 ng/g) の濃度が高かった。また、検出率では、BDE-209 がすべてのハウスダストから検出され、HBCD の検出率は 80% であった。検出率が 50% 以上を示した物質は HBCD、TBBPA-BDBPE 及び

BDE-209 の 3 物質であり、それぞれの中央値は、158 ng/g、85.9 ng/g、176 ng/g であった。

HBCD については、異性体別に定量を行ったことから、HBCD 濃度に占める各異性体の割合を算出した。結果を図 3 に示す。ハウスダスト試料では、 $\beta$  体の構成比が 22% 以下と少ないことは共通していたが、 $\alpha$  体及び  $\gamma$  体の異性体の構成比は試料によるばらつきが大きかった。

また、測定を行った 16 軒の住宅のうち、4 軒の住宅では 1 階と 2 階で調査を行ったが、同じ住宅でも部屋が異なると検出される難燃剤の種類や濃度が異なっていた。同じ住宅の 1 階と 2 階で同一物質が検出された場合について、両者の濃度差をみると、最大で 66 倍の差がみられ、1 階が高い場合と 2 階が高い場合がほぼ半々の割合であり、一定の傾向は見られなかった。

### C-5. 発生源調査

HBCD 及び BDE-209 がともに最大値を示した住宅では、TBBPA、TBBPA-BDBPE、TBPh も検出されていたため、これらの物質を対象として調査を行った。発生源調査の結果を表 5 に示す。高濃度の臭素系難燃剤が検出された製品は、ビニルレザー製のソファ A から BDE-209 (100 ng/g)、カーテンから HBCD (97 ng/g) という結果であり、それぞれが、室内における主な発生源と推察された。TBPh についてはテレビ表面の拭取り濃度が最も高く (1.8 ng/g)、テレビが発生源の一つと考えられた。また、カーテンの HBCD 及びソファの BDE-209 の拭取り濃度は同程度であ

ったが、ハウスダストでは、HBCD (25,100 ng/g)の方がBDE-209(2,540 ng/g)よりも約10倍高濃度だった。

#### C-6. HBCDの異性体構成比

発生源調査を行った室内では、カーテン付近にテレビが設置されており、HBCDはカーテン(97 ng/g)及びテレビ(3.5 ng/g)から検出されていた。HBCDは、加工温度の関係から、家電製品の難燃化には用いられないため、テレビから検出されたHBCDはカーテンからの移染と考えられたが、両者から検出されたHBCDでは、異性体構成比が大きく異なっていた。カーテン及びテレビから検出されたHBCDのクロマトグラムを図4に示す。カーテンでは、 $\gamma$ 体が78%と最も多かったのに対し、テレビでは、 $\alpha$ 体が52%と最も多かった。なお、ハウスダスト中の異性体構成比は $\alpha$ 体：49%、 $\beta$ 体：4%、 $\gamma$ 体：47%であった。

#### C-7. 住宅の室内空気調査

4段インパクターのすべての段を合計して得られた濃度を表6に示す。測定対象11物質のうち、室内空気から6物質が検出された。濃度最大値が最も大きかったのは、TBPh (1.4 ng/m<sup>3</sup>)、次いでBDE-209(0.95 ng/m<sup>3</sup>)の濃度が高かった。TBPhはすべての空気試料から検出され、濃度中央値は0.50 ng/m<sup>3</sup>であった。その他の臭素系難燃剤については、検出率が10%~33%であった。空気採取は4段のインパクターで行ったことから、室内から検出された6物質が、インパクターのどのステージから検出されたかについて比

較を行った。結果を図5に示す。図中の点は、各測定対象物質が検出されたステージのn数を表す。P1ステージ~P3ステージの粒子状のみで検出されたのは、BDE-209、HBCD及びTBBA-BDBPE、粒子状及びガス状の両方で検出されたのはTBPA、ガス状のみで検出されたのはHBB及びTBPhであった。

#### D. 考察

臭素系難燃剤のうち最も国内需要が多いのはTBPAで、臭素系難燃剤全体の約1/2を占めている。しかし、室内環境におけるTBPAの検出率は、ハウスダストで40%、室内空気で24%と比較的低い割合であった。この原因としては、TBPAが主に反応型難燃剤として使用されている<sup>4)</sup>ことが考えられる。反応型難燃剤は、樹脂に添加後、樹脂の分子鎖と反応して重合するため、難燃加工した製品中で移動することがない。そのため、樹脂の分解が少ない状況で使用されている限りは、TBPAは室内環境中に放出されにくいものと考えられた。

HBCDについては、それを含有する難燃加工製品の種類ごとに、異性体構成比が異なることが知られている<sup>2)</sup>。製品の種類別に最も含有割合の高い異性体をみると、繊維製品では $\gamma$ 体：50%~85%、発泡ポリスチレンのうち、ビーズ式では $\gamma$ 体：60%~80%、押出製法では $\alpha$ 体：60%~70%と報告されている<sup>2)</sup>。今回調査したハウスダストは、試料により $\alpha$ 体及び $\gamma$ 体の構成比が大きく異なっていたが、その比率は住宅に使用されている難燃加工品中のHBCD異性体構成比を反映すると

考えられた。

発生源調査を行った住宅において BDE-209 と HBCD の濃度を比較すると、発生源調査では、ソファの BDE-209 は  $100 \text{ ng/cm}^2$ 、カーテンの HBCD は  $97 \text{ ng/m}^2$  と同程度であったが、ハウスダスト中濃度では、BDE-209 は  $2,540 \text{ ng/g}$ 、HBCD は  $25,100 \text{ ng/g}$  と、HBCD の方が約 10 倍高濃度だった。この原因としては、BDE-209 発生源のソファと HBCD 発生源のカーテンでは、カーテンの方が表面積が大きいことが一因と考えられた。また、蒸気圧では、BDE-209 :  $4.67 \times 10^{-12} \text{ mmHg}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>5)</sup> に対し、HBCD :  $4.72 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$  ( $21^\circ\text{C}$ )<sup>6)</sup> と、HBCD の方が蒸気圧が高いことから、BDE-209 よりも HBCD の方が室内環境に放出されやすいと考えられた。

HBCD の異性体構成比では、発生源調査でカーテンから検出された HBCD は  $\gamma$  体が最も多かったのに対し、カーテン付近のテレビから検出された HBCD は  $\alpha$  体が最も多かった。HBCD の 3 種の異性体の蒸気圧は、 $\alpha$  体 :  $7.9 \times 10^{-11} \text{ mmHg}$ 、 $\beta$  体 :  $4.4 \times 10^{-11} \text{ mmHg}$ 、 $\gamma$  体 :  $6.3 \times 10^{-13} \text{ mmHg}$  (各  $25^\circ\text{C}$ )<sup>7)</sup>、また、水への溶解度は、 $\alpha$  体 :  $48.8 \mu\text{g/L}$ 、ベータ体 :  $14.7 \mu\text{g/L}$ 、 $\gamma$  体 :  $2.1 \mu\text{g/L}$ <sup>2)</sup> と、 $\alpha$  体が最も蒸気圧が高く、水溶性も高い。したがって、カーテン中の  $\alpha$  体がより多くテレビに移染した原因としては、カーテンからの  $\alpha$  体の放出が他の異性体より多かった、あるいはカーテンに吸着した水分が揮発する際、水溶性のより高い  $\alpha$  体を運搬した可能性が推察された。

室内空気の調査では、TBPh の濃度が最

も高く、検出率も 100%であった。この理由としては、TBPh は蒸気圧が  $3.03 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>8)</sup> と、他の臭素系難燃剤に比べて高く、揮発性しやすいためと考えられた。

## E. 結論

臭素系難燃剤による室内環境の汚染実態調査を行った。ハウスダストについては首都圏の住宅で調査を行い ( $n=20$ )、HBCD 及び BDE-209 が最も高濃度に検出された住宅で発生源調査を行った。また、室内空気では、北海道から九州にかけての住宅で調査を行った ( $n=21$ )。ハウスダストの調査では、8 物質が検出され、高濃度だったのが HBCD ( $25,100 \text{ ng/g}$ )、BDE-209 ( $2,540 \text{ ng/g}$ ) であり、それぞれの検出率は、BDE-209 : 100%、HBC : 80%であった。また、発生源調査の結果、HBCD の発生源はカーテン、BDE-209 の発生源はビニルレザー製のソファと判明した。室内空気の調査では、6 物質が検出され、最大値が最も高かったのはトリプロモフェノール ( $1.4 \text{ ng/m}^3$ ) で、検出率は 100%であった。

## 文献

- 1) 中央環境審議会：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく追加措置及び同法第 14 条第 2 項の規定に基づく判定について (第一次答申)、中環審第 725 号、平成 25 年 7 月 5 日
- 2) 環境省 平成 22 年度第 1 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会、平成 22 年度化学物質審議

会第2回安全対策部会、第102回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会 配布資料参考資料3-1、平成22年9月3日

[https://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-102-1/ref03\\_1.pdf](https://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-102-1/ref03_1.pdf)

- 3) 環境省 水・大気環境局総務課 ダイオキシン対策室：平成17年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書、参考資料4、平成19年12月

[http://www.env.go.jp/air/report/h19-05/15\\_ref4.pdf](http://www.env.go.jp/air/report/h19-05/15_ref4.pdf)

- 4) 日本難燃剤協会：難燃剤データ集 主要難燃剤解説 テトラブロモビスフェノールA

<http://www.frcj.jp/data/index.html>

- 5) US EPA: Estimation Program Interface (EPI) Suite. Ver.3.12. Nov 30, 2004. Available from, as of Oct 10, 2008

- 6) ECHA: European Chemicals Agency. SHVC Support Document. Substance name: Hexabromocyclododecane (HBCDD) and all major diastereoisomers identified. EC number: 246-148-4 and 221-605-9. Available from, as of Feb 23, 2009

- 7) EPA: Flame Retardant Alternatives for Hexabromocyclododecane (HBCD), September 2013

- 8) US EPA: Estimation Program Interface (EPI) Suite. Ver.3.12. Nov 30, 2004. Available from, as of Oct 1, 2008

#### F. 研究発表

1. 論文発表 なし

2. 学会発表

斎藤育江、大貫 文、神野透人、香川

(田中) 聡子、保坂三継、中江 大：  
住宅ハウスダスト中の臭素系難燃剤、  
平成25年度室内環境学会学術大会講演要旨集、p60-61、2013年12月(佐世保)

#### G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし

2. 実用新案登録 なし

3. その他 なし