

表 1 臭素系難燃剤の LC/MS/MS 分析条件

HPLC:	ACQITY UPLC (Waters社製)		
Column	BEH C18 2.1mm i.d.×150mm、粒径1.7μm (Waters社製)		
Mobile phase	A:Water, B:Methanol		
Gradient program	85% methanol/water(4 min)-100%methanol (4-6 min)-100%methanol(6-15 min)		
Flow rate	0.4 mL/min(10 min)-0.5 mL/min(10-15 min)		
Oven temperature	40°C		
Injection Volume	10 μL		
Mass spectral detector	Triple Quad™ 5500 (AB SCIEX社製)		
Ionization Mode	Negative-APCI-MRM		
Temperature	400°C		
Nebulizer Gas	30 psi		
Nebulizer Current	-4.5 A		
Curtain Gas	10 psi		
Collision Gas	10 Psi (Nitrogen)		
Compounds	Abbreviation	1st MRM	2nd MRM
2,4,6-Tribromophenol	TBPh	330.7/78.9	330.7/80.9
Tetrabromobisphenol A	TBBPA	542.5/78.9	542.5/80.9
2,4,4'- Tribromodiphenyl Ether	BDE-28	342.9/78.9	342.9/80.9
Hexabromocyclododecane	HBCD	640.4/78.9	640.4/80.9
2,2',4,4'- Tetrabromodiphenyl Ether	BDE-47	420.8/78.9	420.8/80.9
2,2',4,4',6- Pentabromodiphenyl Ether	BDE-100	500.6/78.9	500.6/80.9
Hexabromobenzene	HBB	486.4/78.9	486.4/80.9
Tetrabromobisphenol A- bis(2,3-dibromopropyl ether)	TBBPA-BDBPE	975.2/78.9	975.2/80.9
Pentabromophenol	PBPh	486.4/78.9	486.4/80.9
Decabromodiphenyl Ether	BDE-209	894.0/78.9	894.0/80.9
1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)- ethane	BPNPhE	908.1/78.9	908.1/80.9

表2 ハウスダスト、空気、拭取り調査における臭素系難燃剤定量下限値

Compounds	Detection limit		
	House Dust (ng/g)	Wipe Test (ng/cm ²)	Air (ng/m ³)
TBPh	10.0	0.02	0.02
TBBPA	5.0	0.01	0.01
BDE-28	10.0	0.02	0.04
HBCD	20.0	0.03	0.07
BDE-47	10.0	0.02	0.04
BDE-100	5.0	0.01	0.02
HBB	5.0	0.01	0.02
TBBPA-BDBPE	10.0	0.01	0.04
PBPh	20.0	0.03	0.20
BDE-209	20.0	0.03	0.20
BPNPhE	200	0.45	0.60

表3 ハウスダスト中臭素系難燃剤の回収率(n=3)

Compounds	Recovery(%)		
TBPh	89.5	±	3.7
TBBPA	93.4	±	9.8
BDE-28	88.3	±	4.6
HBCD	96.1	±	4.1
BDE-47	93.5	±	5.3
BDE-100	87.7	±	6.6
HBB	96.1	±	11.4
TBBPA-BDBPE	91.8	±	6.4
PBPh	88.3	±	6.5
BDE-209	92.3	±	7.7
BPNPhE	92.8	±	6.7

表4 住宅室内のハウスダスト中臭素系難燃剤濃度 (n=20) ng/g

Compounds	Min.	Max.	Med.	Detection Frequency(%)
TBPh	<10.0	20.6	<10.0	15
TBBPA	<5.0	562	<5.0	40
BDE-28	<10.0	<10.0	<10.0	0
HBCD	<20.0	25,100	158	80
BDE-47	<10.0	24.7	<10.0	15
BDE-100	<5.0	22.0	<5.0	10
HBB	<5.0	15.9	<5.0	25
TBBPA-BDBPE	<10.0	409	85.9	70
PBPh	<20.0	<20.0	<20.0	0
BDE-209	64.0	2,540	176	100
BPNPhE	<200	<200	<200	0

表5 発生源調査の結果 (家電製品、繊維製品の表面拭取り調査)

	BDE-209	HBCD	TBBPA	TBBPA-BDBPE	TBPh
House Dust (ng/g)	2,540	25,100	251	78.8	11.5
Wipe Samples(ng/cm ²)					
Home Appliances					
Refrigerator	nd	nd	nd	nd	nd
Massage Chair Bidy	nd	nd	0.23	0.13	nd
TV set	nd	3.5	0.14	0.10	1.8
Interior Fabrics					
Sofa A	100	nd	0.20	nd	0.02
Sofa B	0.20	nd	nd	nd	nd
Seat of Dining Chair	nd	nd	nd	nd	0.05
Curtain	nd	97	nd	nd	nd

nd: not detected

表 6 住宅室内の空气中臭素系難燃剤濃度 (n=21) ng/m³

Compounds	Min.	Max.	Med.	Detection Frequency(%)
TBPh	0.12	1.4	0.50	100
TBBPA	<0.01	0.21	<0.01	24
BDE-28	<0.04	<0.04	<0.04	0
HBCD	<0.07	0.21	<0.07	10
BDE-47	<0.04	<0.04	<0.04	0
BDE-100	<0.02	<0.02	<0.02	0
HBB	<0.02	0.10	<0.02	33
TBBPA-BDBPE	<0.04	0.15	<0.04	10
PBPh	<0.20	<0.20	<0.20	0
BDE-209	<0.20	0.95	<0.20	14
BPNPhE	<0.60	<0.60	<0.60	0

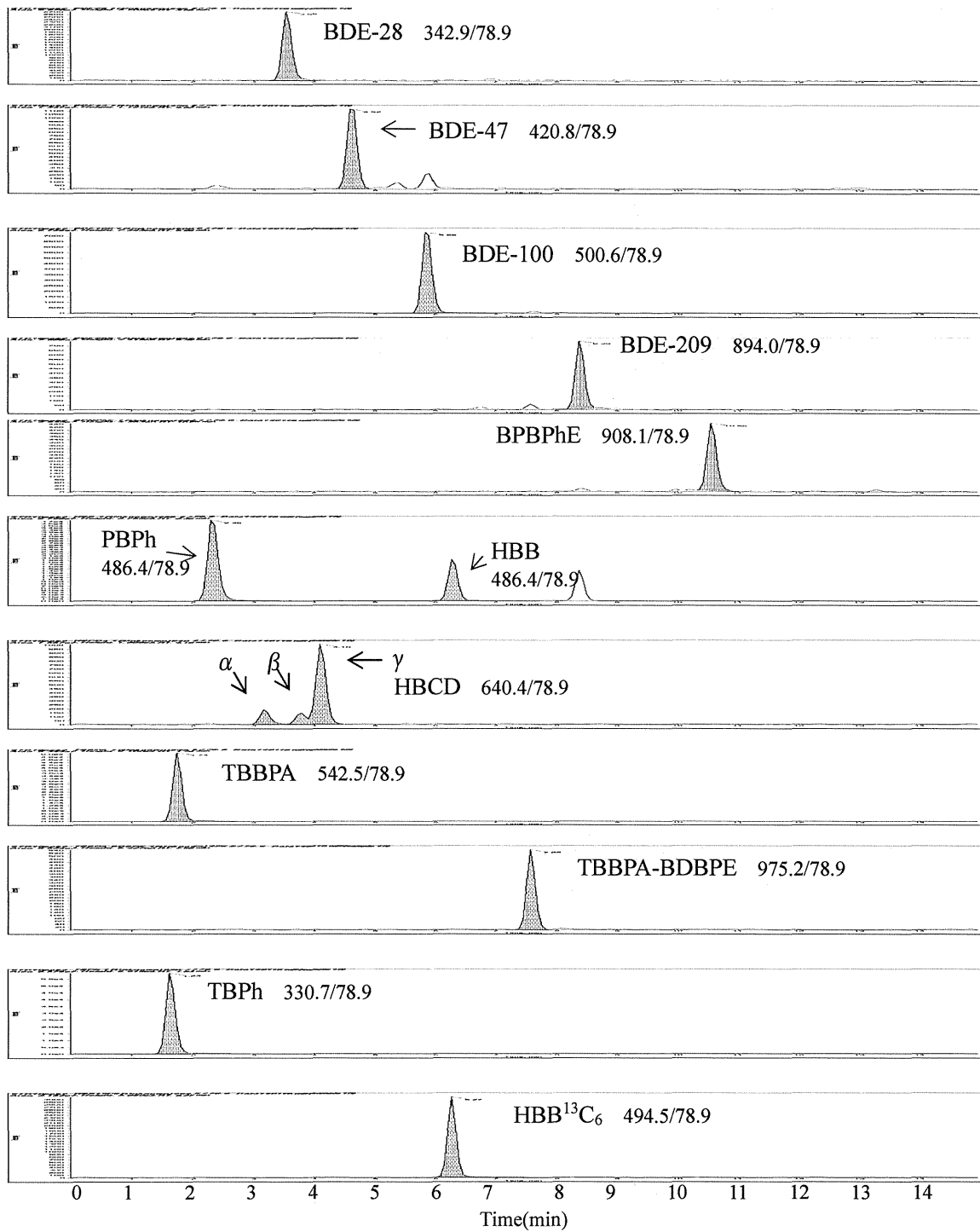


図1 臭素系難燃剤のLC/MS/MS クロマトグラム

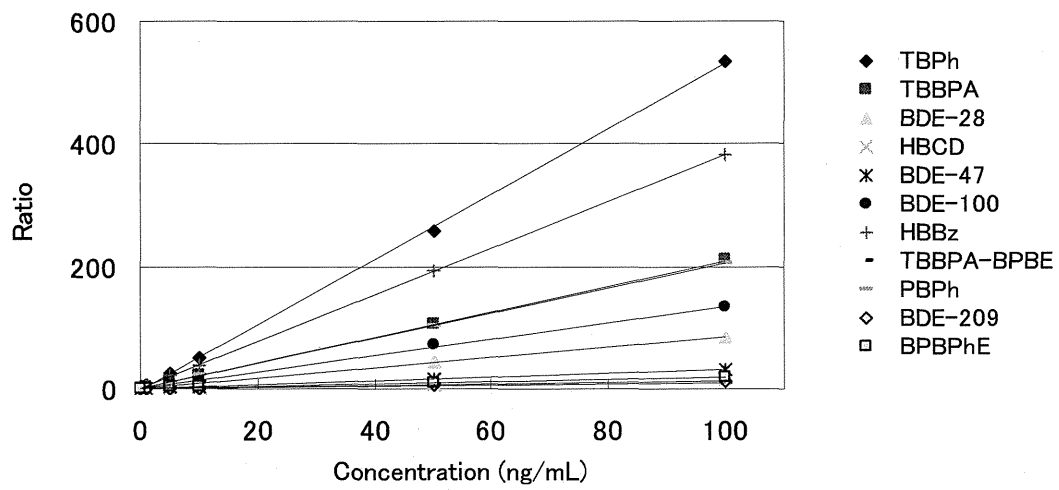


図2 臭素系難燃剤の検量線

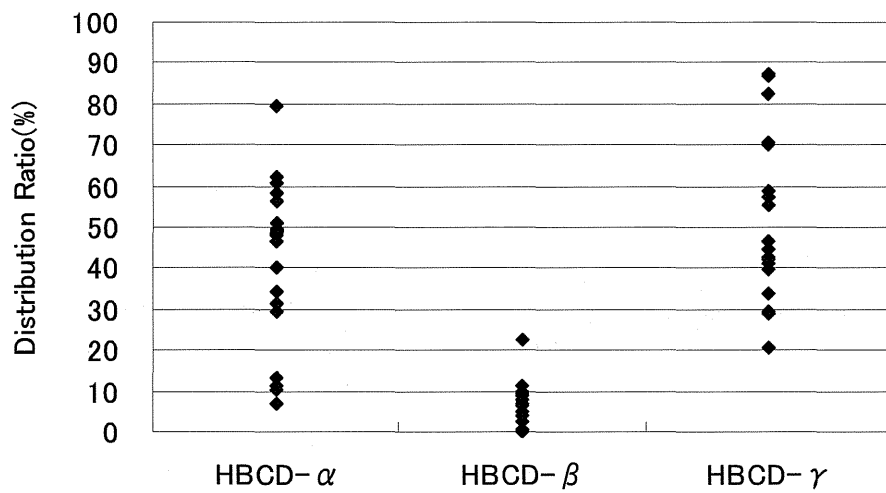


図3 ハウスダスト中のHBCD異性体構成比

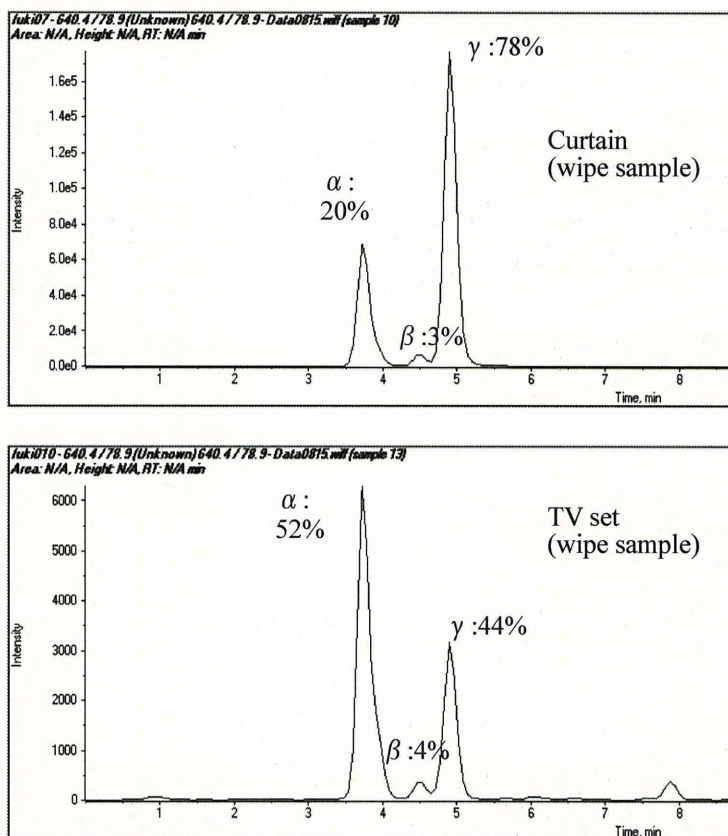


図4 カーテン及びテレビ表面拭取り試料のHBCD異性体構成比

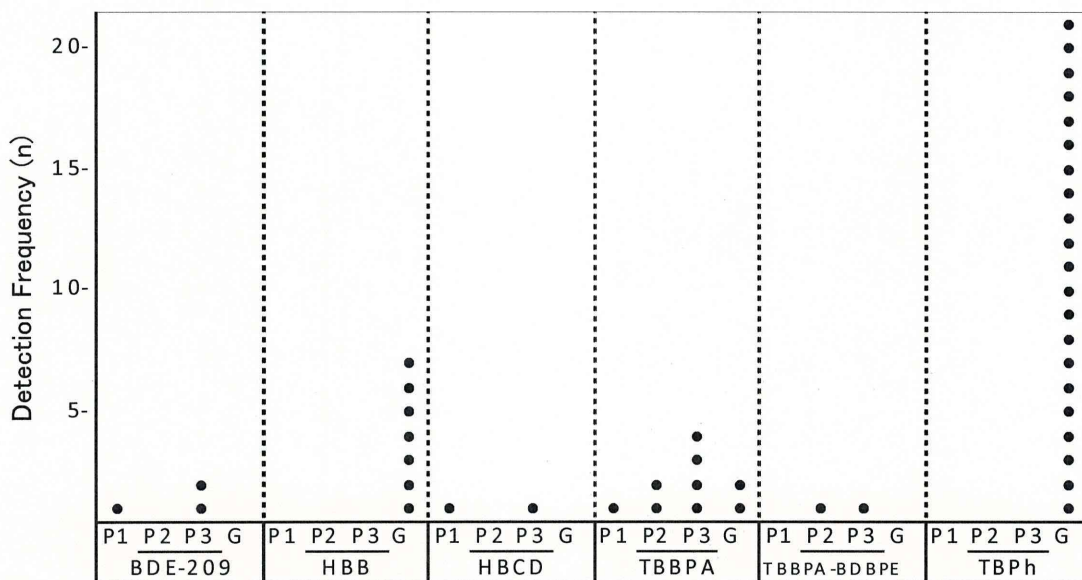


図5 室内空気中から検出された臭素系難燃剤の捕集ステージ別検出数
P:Particle Phase (P1:>10 μ m, P2:10~2.5 μ m, P3:<2.5 μ m), G:Gas Phase

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

室内空気中の可塑剤分析法の検討

研究分担者 武内伸治 北海道立衛生研究所・理化学部薬品保健グループ・主査

研究要旨

難燃剤や可塑剤等は、建材、家具、家電製品等に広く用いられており、住宅の室内空気中からも検出されている。しかしながら、これらの化学物質がどのような存在形態で室内空気中に存在するか、については不明な部分が多い。本研究では、フタル酸系可塑剤 21 物質、非フタル酸系可塑剤 20 物質、有機リン系難燃剤 13 物質の合計 54 物質について、粒径別（ガス及び、0.3-2.5、2.5-10、>10 μm の粒径の粒子）測定法を開発し、21 軒の住宅の室内空気測定を行った。

今回測定を行った 54 物質のうち 37 物質が検出された。フタル酸系可塑剤 21 物質では 11 物質が検出され、これらは全 21 軒の住宅から検出された。非フタル酸系可塑剤 20 物質では 16 物質が検出されたが、2-エチルヘキサノールが最も高濃度（5.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で 21 軒全ての住宅から検出された。有機リン系難燃剤 13 物質では 10 物質が検出されたが、上記可塑剤と比較して相対的に低い濃度で検出された。上述の各グループにおいて、比較的高濃度で検出された化合物の室内空気中での存在形態については、ガス状で存在することが示唆された 2-エチルヘキサノール以外は、粒径 2.5 μm 以下で最も多く存在することが示唆された。粒径 2.5 μm 以下の粒子は、PM2.5 と呼ばれ、肺の奥深くまで到達することが知られている。本研究の結果より、揮発性が低くガス状で存在しない化合物の多くが、PM2.5 に分類される粒子に含有あるいは吸着された状態で、室内空気中に存在していることが推察された。

A. 研究目的

建築物には多量の可塑剤を含む合成樹脂や、難燃剤、接着剤、塗料、殺虫剤、ワックスなどが使用され、多種多様の化学物質が室内空気汚染の原因となっている。これらの化学物質が健康被害を引き起す

シックハウス症候群が大きな問題となったことから、厚生労働省により 1996 年から 2002 年にかけて、13 物質に対して室内濃度の指針値が策定された。それによって、指針値のある化学物質の室内空気中濃度は低下傾向が見られるようになった

反面、指針値のない未規制の代替物質が使用される傾向が見受けられる¹⁾。また、シックハウス症候群の原因物質が特定されない事例は依然として後を絶たず²⁻⁴⁾、健康被害を防ぐための対策及び指針値の見直しを行っていくためには、室内空気中に含まれる多種類の化学物質について、その存在実態を明らかにしていくことが求められている。

本研究では、建材や室内の家具や生活用品に広く用いられるプラスチック製品や塩化ビニルに広く含まれる可塑剤について、室内空気中の濃度を測定する分析法を開発することを目的とした。可塑剤の多くは準揮発性有機化合物 (SVOC) に分類されている。SVOCは従来シックハウス症候群の主な原因物質とされてきたホルムアルデヒドやトルエンなど揮発性有機化合物 (VOC) よりも沸点が高く揮発性が低いため、SVOCはVOCと比較して、室内空気中濃度は一般的に低いことが想定される。したがって、室内空気中SVOCの実態調査を行うためには、低濃度まで測定できる感度が求められるため、大量の室内空気の採取が必要となる。また、測定対象住宅の居住者の負担の軽減と室内環境の詳細な把握のために、1回の空気採取で多種類の化学物質を測定することも目標とした。

本年度は、昨年度に測定対象とした化学物質 29 物質に、さらに使用量などの観点から室内空気を汚染することが予想される 5 物質 (フタル酸ジベンジル、2-エチルヘキサノール、アジピン酸ジプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、クエン酸アセチルトリブチル) を加え、合計 54 物質

を測定対象とした。また、昨年度は石英フィルターと 2215(FF)固相ディスクを用いることにより、粒子状とガス状で存在する空気中化合物をそれぞれ測定した⁵⁾。本年度はさらに粒子状物質を3段階(>10 µm、2.5-10 µm、<2.5 µm)に分け、石英フィルターのメッシュも昨年 (1 µm) よりも小さいもの (0.3 µm) を用い、より細かい粒子まで測定対象を広げ 21 軒の住宅の室内空気測定を行った。

B. 研究方法

B-1. 測定対象物質及び略号

フタル酸系可塑剤 (21 物質、図 1)：フタル酸ジメチル (DMP)、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジイソプロピル (DiPP)、フタル酸ジアリル (DAP)、フタル酸ジ-*n*-プロピル (DPP)、フタル酸ジイソブチル (DiBP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジ-*n*-ペンチル (DPeP)、フタル酸ジイソヘキシル (DiHP)、ブチルフタルリグリコール酸ブチル (BPPG)、フタル酸ジヘキシル (DHP)、フタル酸ブチルベンジル (BBzP)、フタル酸ジイソヘプチル (DiHPp)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル (DHeP)、フタル酸ジシクロヘキシル (DcHP)、フタル酸ジフェニル (DPhP)、フタル酸ジ-*n*-オクタチル (DOP)、フタル酸ジベンジル (DBzP、本年度新たに追加)、フタル酸ジイソノニル (DiNP)、フタル酸ジイソデシル (DiDP)

非フタル酸系可塑剤 (19 物質、図 2)：2-エチルヘキサノール (2EH、本年度新たに追加)、1-メチル-2-ピロリドン (1M2Pd)、アジピン酸ジメチル (DMA)、アジピン酸

ジエチル (DEA)、テキサノール (Txol)、アジピン酸ジイソプロピル (DiPA)、アジピン酸ジブチル (DPA、本年度新たに追加)、アジピン酸ジブチル (DBA)、アジピン酸ジイソブチル (DiBA)、ミリスチン酸イソプロピル (iPMs、本年度新たに追加)、セバシン酸ジブチル (DBSb)、クエン酸アセチルトリブチル (AcTBCt、本年度新たに追加)、アジピン酸ジエチルヘキシル (DEHA)、アゼライン酸ビス(2-エチルヘキシル) (BEHAz)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル (DINCH)、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル) (BEHSb)、アゼライン酸ジオクチル (DOAz)、テレフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHTp)、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート (TEHTm)

リン系難燃剤 (14 物質、図 3)：リン酸トリメチル (TMP)、リン酸トリエチル (TEP)、リン酸トリブチル (TBP)、リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル) (TCMEP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)、リン酸トフェニル (TPhP)、リン酸(2-エチルヘキシル)ジフェニル (EHDPPhP)、リン酸(クレジル)ジフェニル (CsDPPhP)、リン酸トリクレジル (TCsP)、リン酸トリキシレニル (TXP)

B-2. 装置及び分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ (GC/MS) は、島津製 QP-2010 を用いた。測定条件を以下に示す。

キャピラリーカラム: アジレント製 DB-5MS (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μ m)

内部標準物質: アントラセン- d_{10}

注入口温度: 250°C

イオン源温度: 220°C

インターフェース源温度: 280°C

キャリアーガス: He, 72 kPa

イオン化法: EI

注入量: 2 μ L (スプリットレス法)

本年度に追加した測定対象物質の保持時間、定量イオン、参照イオン

DBzP: 16.38, m/z 91 (m/z 107, 149)

2EH: 6.07, m/z 70 (m/z 69, 83)

DPA: 9.53, m/z 111 (m/z 121, 171)

iPMs: 10.60, m/z 228 (m/z 185, 211)

AcTBCt: 12.23, m/z 185 (m/z 129, 259)

B-3. 空気採取カートリッジとサンプリング (図 4)

空気採取用カートリッジは東京ダイレック製特注アンダーセン型サンプラーを用いた。固相ディスクは、東京ダイレック製石英ディスク 47 mm (0.3 μ m メッシュ)、スリーエム EmporeTM 2215 (FF) ディスクを用いた。上記のカートリッジを、SP-208 10 L 吸引ポンプに接続し、空気を 24 時間吸引した。別に 1 セットのカートリッジをトラベルブランクとして空気採取現場に携行し、化学物質測定時にはサンプリングに用いたカートリッジと同様に抽出、分析操作を行い、空気採取試料の測定値からトラベルブランクの値を差し引いて室内空气中化学物質の濃度の算出に用いた。

B-4. 固相の溶媒抽出

固相ディスクに吸着捕集した化学物質

の抽出は以下のように行った。10 mL 栓付き試験管に固相ディスクを細長く折りたたんで挿入し、アセトンを 10 mL 加え、内部標準物質 (100 µg/mL のアントラセン-d₁₀ をとして 10 µL) を添加した。15 分間超音波処理した後、溶液を別の試験管に移し、遠心分離 (1,000 rpm) を 5 分間行った。上澄液を一定量採取し、0.5 mL に減圧濃縮し、GC/MS で分析を行った。定量下限値は、トラベルブランクで検出される化合物については、最も高い濃度で検出されたトラベルブランクの値を 2 倍した濃度とした。一方、トラベルブランクで検出されなかった化合物については、GC/MS の定量イオンにおける SIM モード測定において、クロマトグラムベースラインの幅の 3 倍を超えるピークを示す濃度とした。これらの濃度を空気採取量で換算し、室内空气中化学物質の定量下限値を算出した。

B-5. 測定対象住宅

11 都道府県に跨る居住住宅 21 軒の各居間において、上述の手法を用いて室内空气中化学物質の採取を行った。

21 軒の住宅の竣工年は、最古のものが築 44 年、最新のものが築 3 年、不明が 5 軒であり、中央値が 17.5 年であった。測定記録シートに、フタル酸エステルが発生源となる「塩化ビニル製壁紙等の使用」が記されている住宅は 7 軒であった。壁紙の張り替え等、内装のリフォームに関しては、住宅は 2 軒 (いずれも 2006 年、外装のリフォームは 3 軒) で記載が認められた。また、喫煙の項目では、2 軒で「喫煙する」が選択されていた。

B-5. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 結果

C-1. フタル酸系可塑剤の測定

ディスクからのアセトン抽出操作及び、分析に用いる密閉状態で販売されているバイアルのブランク値を測定した (表 1) ところ、島津 GLC 製バイアル (C4010-17AW) からは、DEP が、アジレント製バイアル (5182-0556) からは、DMP と DEP が微量ながら検出された (表 1)。アセトン洗浄したガラス器具を用い、10 mL のアセトンを上記の抽出及び濃縮操作を行い、島津 GLC 製バイアルに入れた「抽出ブランク」からはバイアル由来と考えられる DEP の他に DBP と DEHP が検出された。

空気採取カートリッジに組み込む化学物質捕集ディスクのブランク値「ディスクブランク」を測定したところ、21 物質中 10 物質がブランクディスクから検出された (表 2)。空気採取カートリッジに組込んだ状態でサンプリングに携行した「トラベルブランク」の化学物質捕集ディスクを測定したところ、21 物質中 8 物質が検出された (表 3)。

21 住宅におけるフタル酸系可塑剤の測定では、21 物質中 11 物質が検出された (表 4, 5) が、最も高濃度で検出されたのは、ほぼ同じ濃度で、DiBP (0.48 µg/m³) と DBP (0.46 µg/m³) であった。粒径別の各捕集ディスクの分析結果から (表 6)、DMP、DEP は、ガス状物質を捕集する C₁₈ ディスクから主に検出されたが、他の化合物の

多くは、 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を主に捕集するディスクから比較的多く検出された。

C-2. 非フタル酸系可塑剤の測定

ディスクからのアセトン抽出操作及び、分析に用いる密閉状態で販売されているバイアルのブランク値を測定した (表 7) ところ、島津 GLC 製バイアル、アジレント製バイアル共に、2EH と Txol が微量ながら検出された (表 7)。アセトン洗浄したガラス器具を用い、10 mL のアセトンを上記の抽出及び濃縮操作を行い、島津 GLC 製バイアルに入れた「抽出ブランク」からはバイアル由来と考えられる 2EH と Txol が検出された。

空気採取カートリッジに組み込む化学物質捕集ディスクのブランク値「ディスクブランク」を測定したところ、19 物質中 12 物質がブランクディスクから検出された (表 8)。空気採取カートリッジに組込んだ状態でサンプリングに携行した「トラベルブランク」の化学物質捕集ディスクを測定したところ、21 物質中 13 物質が検出された (表 9)。

21 住宅における非フタル酸系可塑剤の測定では、21 物質中 14 物質が検出された (表 10, 11) が、最も高濃度で検出されたのは、2EH ($5.1\mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、21 軒全ての住宅から検出された。粒径別の各捕集ディスクの分析結果から (表 12)、2EH、1M2Pdn、DMA、Txol は、ガス状物質を捕集する C_{18} ディスクから主に検出されたが、他の化合物の多くは、 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を主に捕集するディスクから比較的多く検出された。ただし、DBSb、AcTBCt、DEHA は、住宅によっては、ガ

ス状物質を捕集する C_{18} ディスクから主に検出された。

C-3. 有機リン系難燃剤の測定

ディスクからのアセトン抽出操作及び、分析に用いる密閉状態で販売されているバイアルのブランク値を測定した (表 13) ところ、島津 GLC 製バイアル、アジレント製バイアル共に、有機リン系難燃剤は検出されなかった。アセトン洗浄したガラス器具を用い、10 mL のアセトンを上記の抽出及び濃縮操作を行い、島津 GLC 製バイアルに入れた「抽出ブランク」からも、有機リン系難燃剤は検出されなかった。空気採取カートリッジに組み込む化学物質捕集ディスクのブランク値「ディスクブランク」を測定したところ、14 物質中 TBP が C_{18} ブランクディスクからのみ検出された。空気採取カートリッジに組込んだ状態でサンプリングに携行した「トラベルブランク」の化学物質捕集ディスクを測定したところ、21 物質中 2 物質 (TBP 及び TCMEP) が検出された (表 14, 15)。有機リン系難燃剤 13 物質では 10 物質が検出されたが、EHDPHP が最も高濃度 ($0.044\mu\text{g}/\text{m}^3$) で 16 軒の住宅から検出された。粒径別の各捕集ディスクの分析結果から (表 16)、ほとんどの化合物は、 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を主に捕集するディスクから比較的多く検出されたが、TBP 及び TCMEP は、住宅によっては、ガス状物質を捕集する C_{18} ディスクから多く検出された。

C-4. 室内空気試料の定性分析

測定対象とした 54 物質以外にも室内空气中に高濃度で化合物が存在する可能性があるため、SCAN モードでの測定も行

った。21 軒の住宅の室内空気測定により粒径別に捕集した各ディスクを、アセトン抽出した後 GC/MS 分析で得られたクロマトグラムを示した (図 5~25)。測定対象とした 54 物質の定量を優先し、定量分析を行った後に SCAN モードで測定を行ったため、バイアル或いは注入口のセプタム由来と考えられる環状シロキサン等 (後述の通りクロマトグラム中に Sx と表示) のピークが見られたものの、複数の家から検出される化合物がいくつか認められた。可塑剤、リン系難燃剤以外では、ニコチン (1 軒のみ)、テルペン類 (メントール、カンファー、カジネンなど)、アルカン類、アルデヒド類、セプタムとは別の由来と考えられるシロキサン類などのピークが観察された。

以下に、測定対象 54 物質以外で、SCAN モードで認められた化合物の略号と名称を記す。

AMP: 4-アミノ-4-メチル-2-ペンタノン
AT-d₁₀: アントラセン-d₁₀ (内部標準物質)
BD: 1,3-ブタンジオール
BEE: 2-(2-ブトキシエトキ)-エタノール
BEEAc: 2-(2-ブトキシエトキ)-エチルアセテート
BzAEH: 安息香酸 2-エチルヘキシル
Bzol: ベンジルアルコール
Cn: 鎖長 n のノルマルアルカン (例えば、C₁₄: n-テトラデカン)
Cnal: 鎖長 n の直鎖アルデヒド (例えば、C_{9al}: 1-ノナナール)
Cnol: 鎖長 n の直鎖アルコール (例えば、C_{12ol}: 1-ドデカノール)

DDEOH: 2-(ドデシロキシ)エタノール
DMPFF: 1,4-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)テトラヒドロ-1H,3H-フロ[3,4-c]フラン
EEE: 2-(2-エトキシエトキシ)エタノール
HD: ヘキサンジオン
HMN: 2,2,4,4,6,8,8-ヘプタメチルノナン
HPP: 2-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-プロパノール
MBA: 3-メチルブタチルアセテート
MEBOBP: 1,1'-[(1-メチル-1,2-エタンジニル)ビス(オキシ)]ビス-2-プロパノール
MF: 4-エチルモノフォリン
MMB: 3-メチル-3-メチルブタノール
MPA: 1-メチル-2-プロピルアセテート
OBH: 7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン (1-メチル-4-(20 メチロキシラニル)-)
OBP: 1,1'-オキシビス-2-プロパノール
Sin: n 員環ジメチルシロキサン
Si_x: シロキサン類などシリコン系化合物 (例えば、Si₄: オクタメチルシクロテトラシロキサン)
TXIB: 2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジイソブチル
THDN: 1,2,3,4-テトラヒドロ-1,6-ジメチル-4-(1-メチルエチル)ナフタレン

D. 考察

トラベルブランクとディスクブランクでは、検出される化学物質、濃度共に全体的に同様の傾向が認められた。ただし、9 物質 (DBP、DEHP、DiNP、2EH、Txol、DiBA、iPMs、TBP、TCMEP) の濃度がトラベルブランクでやや高い傾向が認めら

れ (表 2, 3, 8, 9, 13)、カートリッジの脱着時にこれらの化合物に汚染する可能性が考えられた。しかしながら、これら 9 物質の濃度は室内空気中から検出される濃度と比較すると 2~3 桁は低く、測定上はほとんど無視できるレベルと考えられた。

フタル酸系可塑剤では、21 物質中 11 物質が検出された (表 4, 5) が、最も高濃度で検出されたのは、ほぼ同じ濃度で、DiBP ($0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と DBP ($0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。ただし DiBP が高濃度であった住宅は数軒のみで、ほとんどの住宅では DBP が最も高濃度のフタル酸系可塑剤であった (表 4)。なお、これらは 21 軒全ての住宅から検出された。住宅によっては DEHP が DBP に次いで高濃度で検出される事例がしばしば見受けられた。測定記録シートに「塩ビ」の壁紙 (クロス) 使用と記載されていたのは、21 軒中 7 軒のみであったが、DBP 濃度と「塩ビ」の記載には、特に顕著な相関は認められなかった。DMP と DEP はほとんどの住宅から検出され、住宅によっては DBP と同じオーダーで検出されていた。築年数が 5 年以下の住宅が 3 軒存在した (表 4) が、いずれもフタル酸系可塑剤の濃度は相対的に低めであり、フタル酸系可塑剤低減化対策が取られていることが推察された。近年多く使用されている DiNP については、1 軒の住宅から検出されたのみであった。DiNP のような低揮発性の化学物質の室内空気中濃度は高くなりにくいことに加え、ピークが多数に分かれることにより定量下限値が上昇すること、さらに、粒子状物質を 3 段階に分けたことによる個々のディスク捕集量が下がったことが検出率の低下

に影響したと考えられる。フタル酸ビス (2-メトキシエチル) は、今年度は測定対象に加えていなかったが、可塑剤として用いられているため、来年度は分析を検討する予定である。

非フタル酸系可塑剤では、21 物質中 14 物質が検出された (表 10, 11) が、最も高濃度で検出されたのは、2EH ($5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、21 軒全ての住宅から検出された。この $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という濃度は、本研究全体を通して最高の濃度であった。また、Txol 及び iPMs も最高濃度が $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えており (2.14 及び $2.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、DBP や DiBP の最高濃度の 4 倍以上高い濃度であり、検出頻度もほぼ 100% と高いものであった。DEHP の代替え物質として近年使用が増加している DEHTm や DINCH も一部の住宅で検出されたが、築年数が古い住宅からも検出されていた。したがって、これらの化合物の発生源は、住宅建材由来に限らず、家具や生活用品由来であることが推察された。また、これらの化合物は揮発性が低く、DiNP と同様に粒径別測定が検出率の低下に影響した可能性も考えられる。

本研究では、SCAN モードでの測定も行い、測定対象 54 物質以外の物質についても探索を行った。その結果、SCAN モードでピークが確認された化合物がいくつか存在した。そのうち可塑剤として使用される TXIB などについては、本研究の対象となることから、今後の測定対象として分析条件などの検討を行っていく必要があると考える。また、環状シロキサンの頻りに検出されたが、フタル酸系可塑剤、非フタル酸系可塑剤、有機リン系難燃剤

をGC/MSのSIMモードで分析した後で、SCANモード分析を行ったため、バイアルビンや注入口のセプタム由来の環状シロキサンが検出されたと考えられる。ただし、Si5(デカメチルシクロペンタシロキサン)が、ガス状物質として、いくつかの住宅試料から比較的大きなピークで検出された(図5~20, 23~25)。Si5と他の環状シロキサン類のクロマトグラムのピークの高さを比較することにより、Si5の方が桁違いに高かった。したがって、Si5と他の環状シロキサン類は、由来が異なることが推察され、Si5は室内空気中に存在したものと考えられた。Si5は、クリーニングの溶剤や化粧品に用いられていることが知られていることから、これらが発生源と考えられる。

有機リン系難燃剤では、14物質中11物質が検出された(表14,15)が、最も高濃度で検出されたEHDPHPでも $0.044 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、全体的に可塑剤と比較しても低濃度であった。21軒全ての住宅から検出されたのはTEPであったが、最高でも $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった(表14,15)。ただし、検出頻度は、14物質中8物質が10を超えており、様々な有機リン系難燃剤が身の回りに存在していることが明らかとなった。

粒径別定量では、有機リン系難燃剤は、主にガス状で存在していることが示唆されたTBPを除いては、ほとんどの化合物が $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子として存在していることが示唆された(表16)。ただし、TBPやTCEPは一部の住宅では、それらの存在形態の逆転が見られた。さらに、TCEP、TBEP、EHDPHP、TPhPでは、 $10 \mu\text{m}$ 以上

の粒子や $2.5\sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を捕集するディスクからもそれぞれある程度検出されていた住宅が存在していた(表16)。これらのことから、有機リン系難燃剤は、室内空気中で可塑剤とは異なった挙動をしていることが推察された。

今回の測定は、2013年の10~12月に全国11都道府県において21軒の住宅の居間において空気の採取を行った。測定対象54物質のうち、37物質が検出されたが、空気採取を今回とは異なった季節に行えば、化学物質の種類、濃度、存在状態(粒径)等も変化することが予想される。本研究で得られた知見を来年度の調査に生かせば、より多くの知見が得られ、室内空気中化学物質による健康被害の防止に役立つことが期待される。

E. 結論

室内空気中化学物質の可塑剤および有機リン系難燃剤54物質の測定を、3段階の粒径に分別した粒子状物質とガス状物質を別々に定量する手法を確立した。この手法を用いて、全国11都道府県における21軒の住宅の居間において、室内空気中の可塑剤、有機リン系難燃剤の測定を行ったところ、最も高濃度で検出されたのは、2EH($5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、21軒全ての住宅から検出された。全体的に濃度の高い順に並べると、非フタル酸系可塑剤>フタル酸系可塑剤>有機リン系難燃剤の順になる大まかな傾向が認められた。今回の研究対象物質のうち、一部の分子量の低い化合物はガス状として存在することが示唆されたが、他の大部分の化合物は $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子として存在するこ

とが示唆された。TEMTet など分子量が大きい一部の化合物は、2.5 μ m 以上の粒子として存在することが示唆されたが、検出頻度が低かった。これらの低揮発性の化合物については分別定量による定量下限値の上昇が検出率の低下に影響を与えた可能性も考えられた。SCAN モード分析の併用により、TXIB など、今回測定の対象ではなかった複数の化合物が高い検出頻度で検出されたことから、これらの化合物についても、今後測定対象に加えることを検討していく必要があると考える。

文献

- 1) 小林智、武内伸治、小島弘幸、高橋哲夫、神和夫、秋津裕志、伊佐治信一、室内環境、13(1): 39-54 (2010)
- 2) 武内伸治、小島弘幸、小林智、神和夫、道衛研所報、54: 31-36 (2004)
- 3) 武内伸治、小林智、小島弘幸、神和夫、道衛研所報、55, 7-14 (2005)
- 4) 武内伸治、小林智、小島弘幸、神和夫、道衛研所報、57, 29-34 (2007)
- 5) 神野透人、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 24 年度 総括・分担研究報告書、23-72 (2013)

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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.

2. 学会発表

- 1) 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. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants and POPs (Dioxin 2013) (2013. 8, 韓国大邱)
- 2) 武内伸治, 神和夫, 佐藤正幸, 小林智, 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及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, 熊本)

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
2. 実用新案登録
3. その他

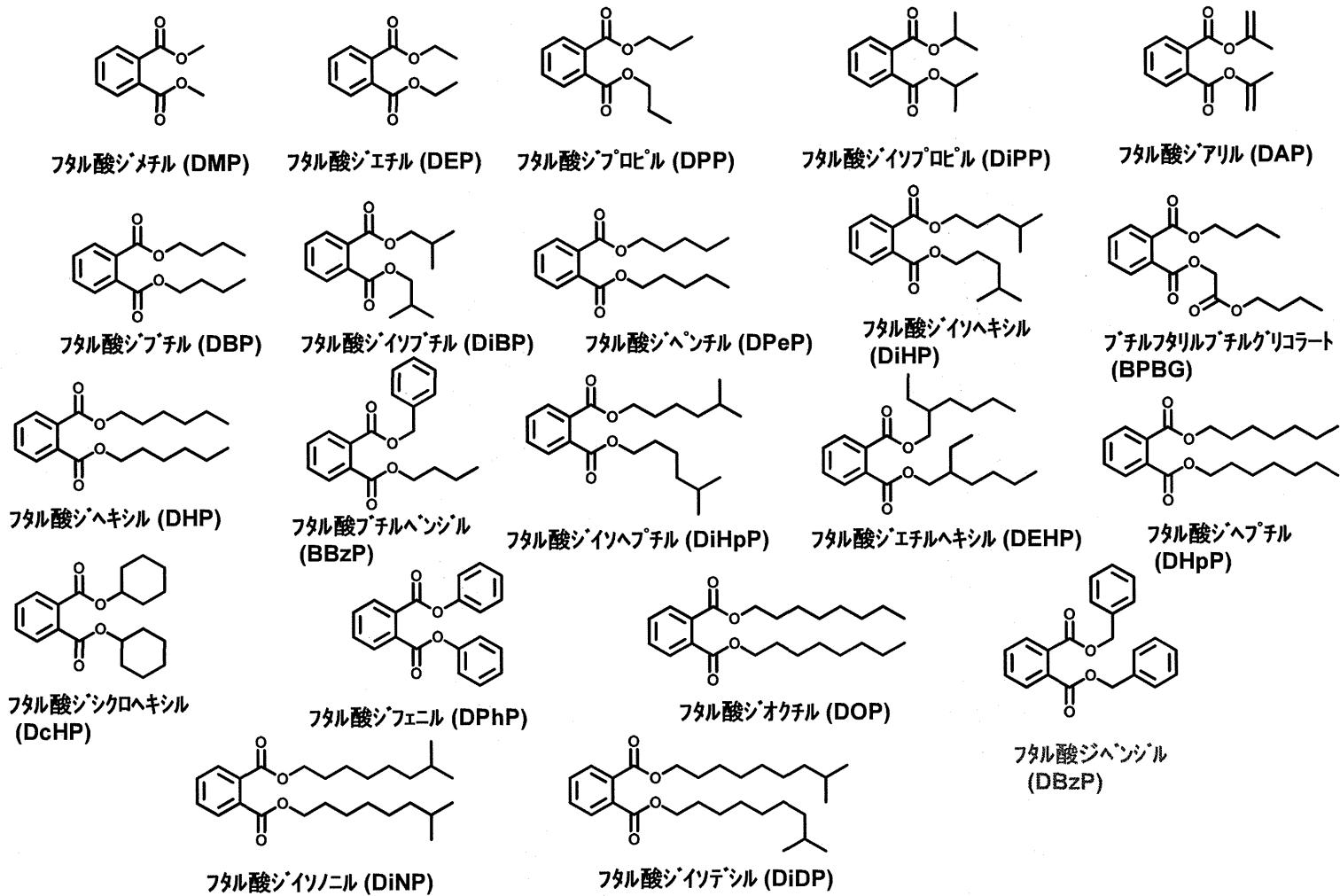


図1 フタル酸エステル系可塑剤 21 物質の化学構造 (本年度追加した化合物を赤字で示した)

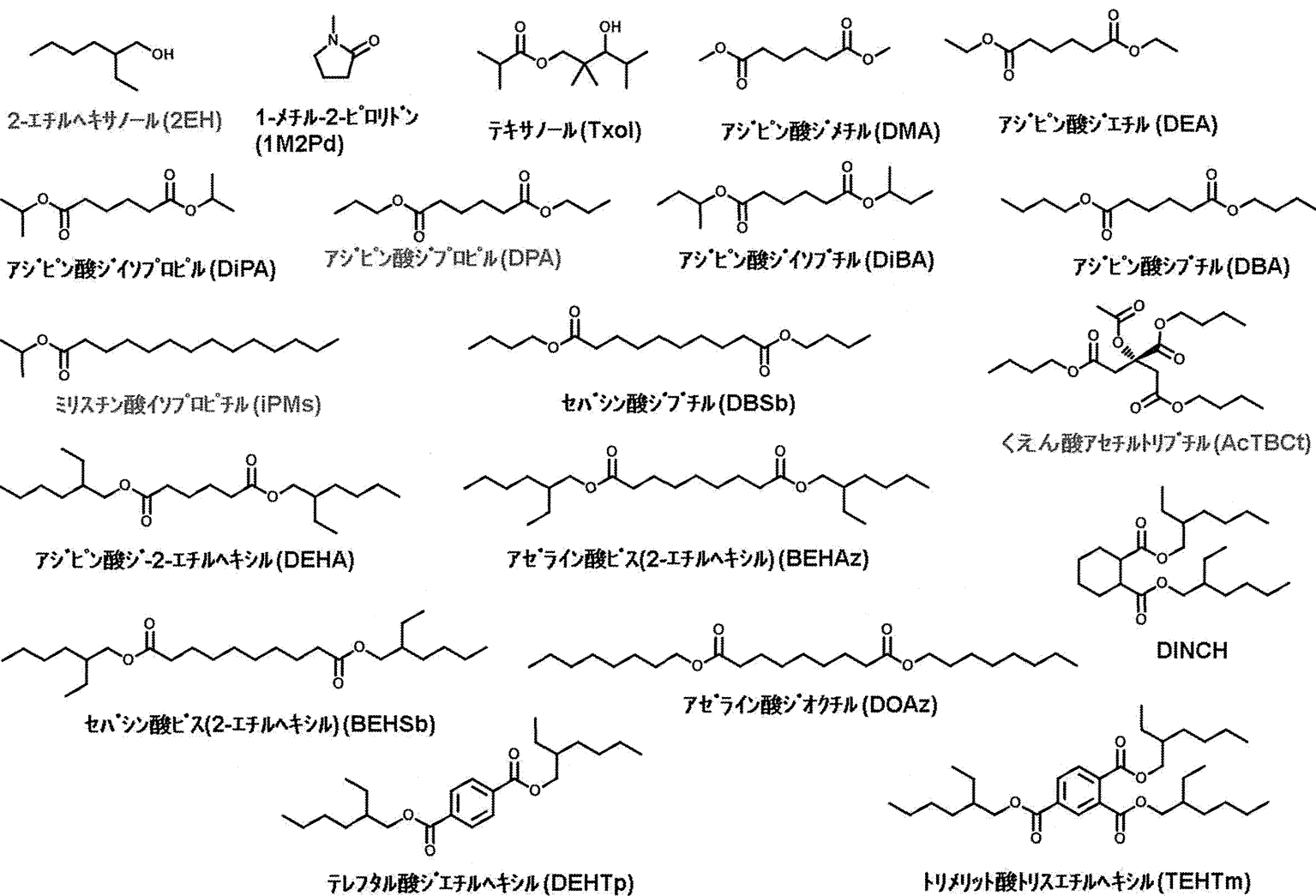


図2 非フタル酸エステル系可塑剤 19 物質の化学構造 (本年度追加した化合物を赤字で示した)

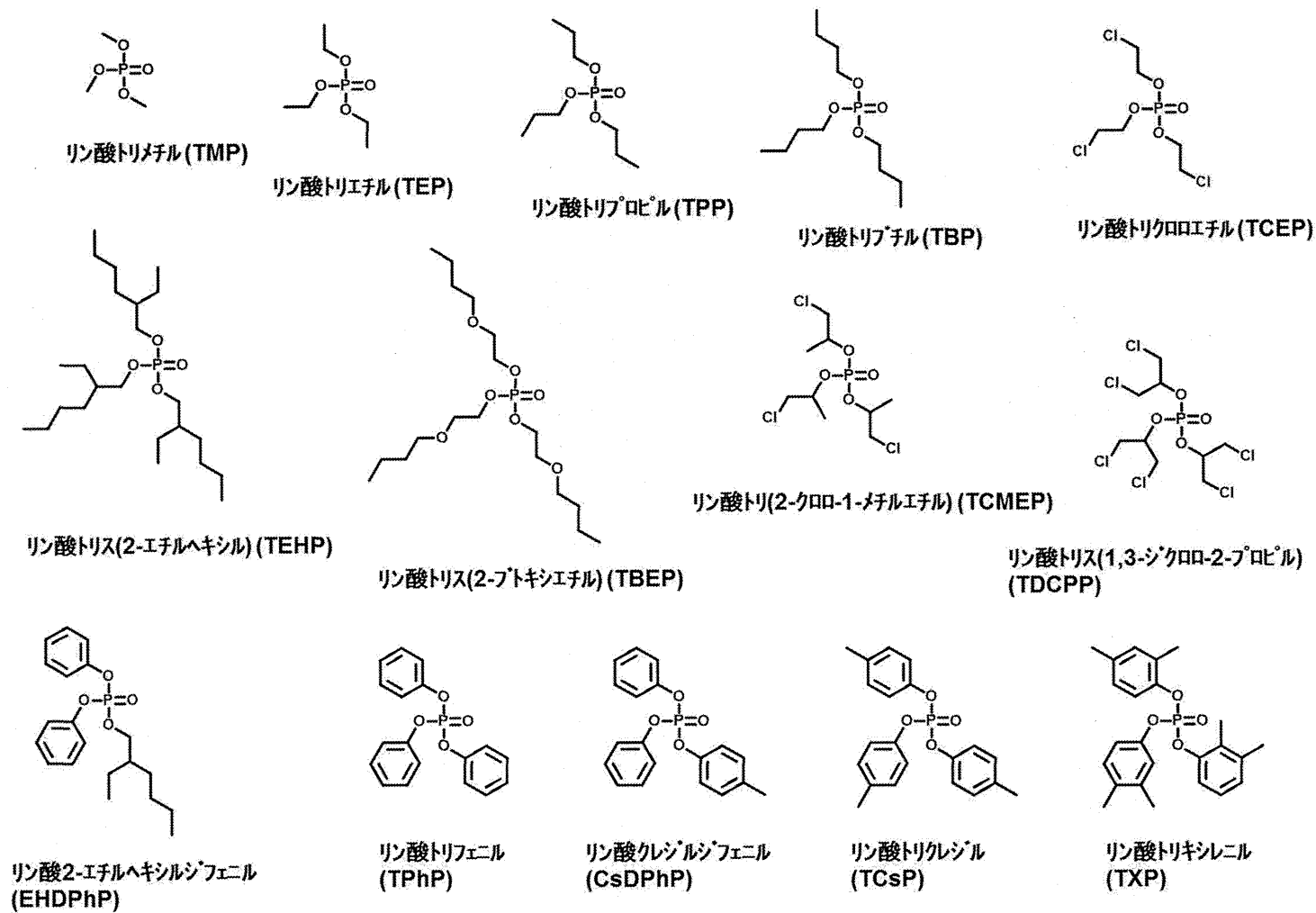
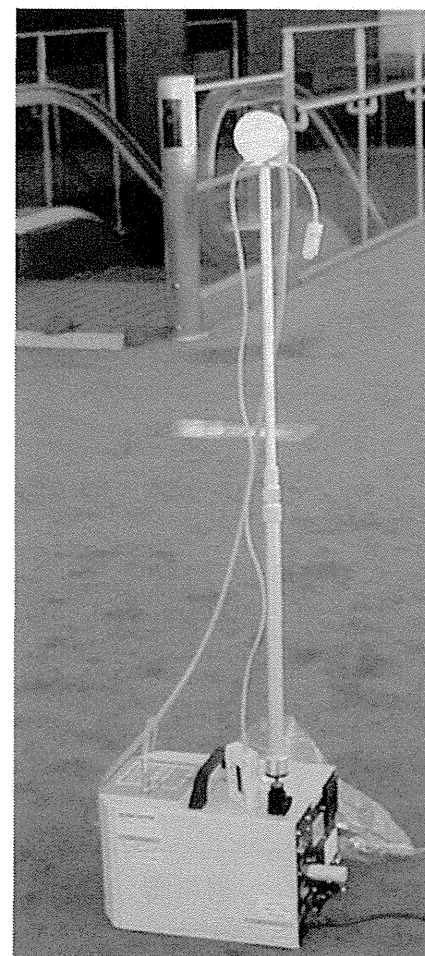
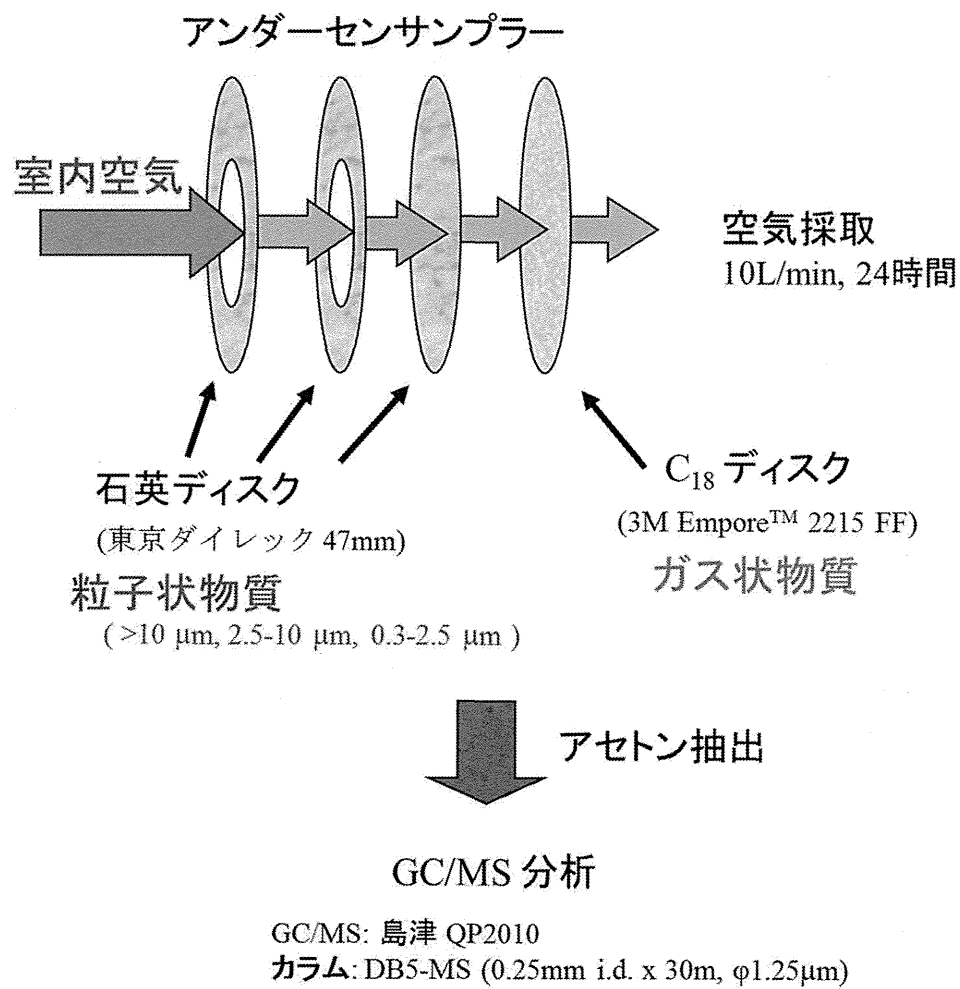


図3 有機リン系難燃剤類 14 物質の化学構造



SP-208 10 L ポンプ

図4 室内空気中の準揮発性化合物の捕集及び分析