

厚生労働科学研究費補助金  
化学物質リスク研究事業

室内環境中の未規制物質の網羅的解析に関する研究

平成 26 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 雨谷 敬史

平成 27 (2015) 年 5月

目 次

I. 総括研究報告	
室内環境中の未規制物質の網羅的解析に関する研究	1
雨谷敬史	
II. 分担研究報告	
1. 室内環境中の化学物質の分析法の開発と曝露評価に関する研究	13
三宅祐一、雨谷敬史	
2. 室内環境中の未規制物質のハザード評価に関する研究	
— 臭素系難燃材 tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TDBP-TAZTO) の	
反復投与毒性の検討—	35
小川久美子、高須伸二	
3. 室内環境中の未規制物質のハザード評価に関する研究	
— 臭素系難燃材 decabromodiphenyl ether (DeBDE)のin vivo変異原性試験	
の検討—	45
高須伸二、小川久美子	
4. 室内化学物質のライブラリ構築	55
小林 剛	
5. 家庭用品からのエミッション評価	93
久米 一成、小郷沙矢香	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	125
IV. 研究成果の刊行物・別刷	126

## 室内環境中の未規制物質の網羅的解析に関する研究

研究代表者： 雨谷 敬史 静岡県立大学食品栄養科学部

## 研究要旨

本研究は、室内環境中に存在する多種多様な化学物質について、ハザード評価、曝露評価をベースに、安全性が十分でない物質や商品を洗い出すことを目的とする。このために、曝露評価、ハザード評価、化学物質情報処理、エミッション評価の専門家が各サブテーマを遂行すると共に情報交換を行い、網羅的に解析を行った。初年度である平成 26 年度は、カーテンなどに使用されている難燃剤を対象とし、商品への使用情報、ハザード情報、化学物質の物性等の情報などを精査して、評価対象物質を選択した。候補に挙げられた物質の中には、リン酸トリクレジルのように、使用歴が古く、OECD ガイドラインに基づいた手法によるハザード評価結果があるものや、Hexabromocyclododecane のように、ストックホルム条約により既に禁止されているものも含まれているが、現在までに十分な情報がない物質について、本研究で曝露情報やハザード情報を追加することとした。以下、各サブテーマ毎に研究成果の要旨を報告する。

サブテーマ (a) では曝露評価を行うための難燃剤の分析法の開発と曝露評価を行った。LC/MS/MS を用いたカーテンの難燃剤の分析法を確立し、曝露経路を考慮して、アセトン抽出法と 25% 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール/クロロホルム溶液を用いる溶解抽出法により、難燃剤の含有量を調べた。4 種の有機リン化合物、本研究でハザード評価を行っている 2 種の臭素系化合物のうち Tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TDBP-TAZTO) を定量した。一方、ハザード評価を行っているデカブプロモジフェニルエーテル (DeBDE) は、いずれのカーテンからも検出されなかった。検出された化合物はいずれも、アセトン抽出法で得られた量は、溶解抽出法により抽出された量と比べて数%程度であったことから、カーテンの繊維の一部が埃となって曝露される経路が重要と考えられた。

サブテーマ (b) では DeBDE と TDBP-TAZTO のハザード評価を行った。DeBDE はげっ歯類を用いた検討から雄マウスに発がん性を示すことが報告されている。しかし、本研究では、DeBDE はマウス発がん性試験と同一の条件下において小核誘発性を示さないことが明らかとなった。また、同様の条件下において肝臓における遺伝子突然変異誘発性も有さないことが示唆され、マウスにおける発がん性は不明確であるものの、少なくとも腫瘍発生機序に遺伝毒性メカニズムは関与してないと考えられた。一方、TDBP-TAZTO を 6 週齢の雌雄 Slc:SD ラット各群 5 匹に 0.3%、1.2%または 5.0%の濃度で 28 日間混餌投与し、加えて対照群および 5.0%投与群には 14 日間の回復性試験を行った結果、雄の投与群で何れの用量においても肝臓の絶対および相対重量の上昇が認められた。さらに雌の投与群においても肝臓の相対重量が上昇する傾向が認められ、これらの変化は TDBP-TAZTO の投与に起因した変化である可能性が考えられた。

サブテーマ (c) では、室内化学物質ライブラリの構築を行った。初年度は塗料、接着剤、殺虫・防虫剤、プラスチック添加剤に用いられる化学物質について、情報収集し、製品別含有化学物質情報ライブラリワークシートに整理した。また、主要な曝露経路とした「①製品からの室内空気への移行→吸入曝露」、「②製品の接触→経皮曝露 or 経口曝露」、「③製

品からの室内空気への揮発→食品や水への溶解・吸収（濃縮）→経口曝露」について、物性値を用いて移行し易さをランク分けする考え方を検討し、含有情報も考慮して曝露性ランクを仮決定した。更に、各種毒性情報から毒性ランクを仮決定し、各ランクを組み合わせ高懸念物質のスクリーニングを試みた。なお、十分な知見の無い曝露経路③については、スクリーニング結果の妥当性の検証方法も検討し、簡易に濃縮性を評価するための装置を試作した。

サブテーマ (d) では、実際の室内環境でのエミッション評価を行うため、今年度は国内外で生産されている 40 種類の防災カーテンを購入し、難燃剤と使用されている化学物質の定性を行った。生地に難燃剤を染み込ませる後防災のカーテンからは、臭素系難燃剤の TDBP-TAZTO やリン酸トリス(1,3-ジクロロ 2-プロピル)(TDCPP)などのリン系難燃剤を検出した。

研究分担者：

サブテーマ (a)

雨谷 敬史（静岡県立大学食品栄養科学部・准教授）

三宅 祐一（静岡県立大学食品栄養科学部・助教）

サブテーマ (b)

小川 久美子（国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター病理部・部長）

高須 伸二（国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター病理部・主任研究官）

サブテーマ (c)

小林 剛（横浜国立大学大学院環境情報研究院・准教授）

サブテーマ (d)

久米一成（静岡県環境衛生科学研究所・環境科学部長）

#### A. 研究目的

建築物の高気密化により発生する化学物質の問題は、室内空気質ガイドラインの作成によりその一部が解決されたが、室内の化学物質は多種多様であり、原因が解明されない例も報告されている。そこで本研究では、室内に配置されている多種多様な製品に関するハザード・曝露評価を行い、安全性が十分でない物質や商品を洗い出すことを目的とする。

そこで、本研究では以下の 4 つのサブテ

ーマ (a) ～ (d) を設定し、これらを連携して進めることによって、室内環境中に存在する未規制物質の網羅的な解析に努めた。研究初年度の平成 26 年度は、カーテンなどに使用されている難燃剤を対象に、曝露評価、ハザード評価を行うことを目的とした。また、次年度につなげることを念頭に、塗料成分、接着剤成分、殺虫・防虫剤、プラスチック添加剤の情報の収集も行った。

サブテーマ (a) 曝露・リスク評価では、曝露経路を念頭に置き、カーテンの難燃剤の曝露量推定を目的として、難燃剤成分の定量を行った。有機リン系難燃剤及び臭素系難燃剤とその類縁化合物を対象に、分析法の開発を行った。また、実際のカーテンの調査方法では、アセトン抽出法とカーテン繊維を構成するポリエステルを溶解する溶媒を用いた溶解抽出法を用いて、カーテンに含まれる難燃剤の定量分析を LC/MS/MS を用いて行った。

サブテーマ (b) ハザード評価では、室内に実際に存在する可能性のある化学物質情報をもとに、その化学物質のハザード評価を行うことを目的とした。今年度は臭素系難燃剤に焦点を当て、げっ歯類における臭素系難燃剤の毒性評価を行った。

Decabromodiphenyl ether (DeBDE)は臭素系難燃剤であるが、長期動物実験により雄マウスの肝臓において発がん性を示すことが報告されている。また、いくつかの *in vitro* または *in vivo* 変異原性試験では、陰性を示

すことも報告されているが、実際の生体内において、発がん標的臓器での遺伝子突然変異誘発性は十分に検討されていない。そこで、今年度は、DeBDEのマウス肝発がん遺伝毒性機序が関与しているか否かを明らかにし、詳細なハザード評価に資する知見を得ることを目的に、突然変異検出用のレポーター遺伝子をゲノム中に導入したマウスである *gpt delta* マウスを用いて、発がん性試験と同一の背景系統・用量における発がん標的臓器での DeBDE の *in vivo* 変異原性を検討した。

Tris-(2,3-dibromopropyl)isocyanurate (TDBP-TAZTO) は製品の難燃化を目的に使用されている可能性がある化学物質であるが、その毒性評価はほとんど実施されておらず、特に哺乳動物を用いた検討はごく限られたものしか報告されていない。そこで、本研究では TDBP-TAZTO のハザード評価を行うことを目的に、ラットを用いた TDBP-TAZTO の反復投与毒性の検討を行った。

サブテーマ (c) 室内化学物質ライブラリの構築では、室内に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理と、室内環境での主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の構築を目的とした。初年度は製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理を進めるとともに、比較的高リスクと考えられる物質を選定するためのスクリーニング手法の考え方を検討する。また、これまでに十分な知見の無い曝露経路に関しては、スクリーニング結果の妥当性の検証方法も検討した。なお2年目以降には、より詳細なデータとともに詳細評価の候補物質の情報を他のサブテーマグループに提供することと、更に主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の精度を高めると共に、情報を拡充する。

サブテーマ (d) 室内環境でのエミッション評価では、実際のカーテンから発生する

物質を評価する事を目的とした。カーテンの難燃剤として広く使われていた HBCD が化審法の第一種特定化学物質に指定され、使用禁止となったことから、リン系難燃剤などその他の難燃剤に代替が進んでいる。そこで、難燃剤として使用されている化学物質の現状を把握するため、現在市販されている防災カーテンについて、実態調査を行った。

## B. 研究方法

### サブテーマ (a)

#### カーテン中の難燃剤含有量の調査

カーテンに含まれる難燃剤のスクリーニング調査結果から、リン酸トリス(1,3-ジクロロ 2-プロピル) (TDCIPP)、リン酸トリフェニル (TPhP)、トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)、リン酸トリクレジル (TCsP)、TDBP-TAZTO が主要化合物と推定された。これらの化合物に、室内で広く使用されているデカブロモジフェニルエーテル (DeBDE)を加えた 6 物質について、市販カーテン中の含有量調査を行った。

抽出方法は、スクリーニング調査と同様のカーテンをアセトンにより超音波抽出する方法と、25% 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール/クロロホルム溶液を用いたカーテンを完全溶解後に抽出する方法を検討した。リン系難燃剤の定量には、ガスクロマトグラフ/タンデム質量分析計 (GC/MSMS)、臭素系難燃剤の定量には、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC/MSMS)を用いた。

### サブテーマ (b)

#### DeBDE のハザード評価

6-7 週齢の雄 B6C3F<sub>1</sub> 系 *gpt delta* マウス各群 5 匹に DeBDE を 25000 ppm または 50000 ppm の用量で 28 日間混餌投与した。また、陽性対照として、ethyl methanesulfonate を 100 mg/kg 体重の用量で 1 日 1 回 28 日間強制経口投与した。対照群には基礎食を自由摂取させた。投与終了後、肝臓を摘出し、

レポーター遺伝子変異解析を行った。また、骨髄組織を採取して、骨髄小核試験を実施した。

#### TDBP-TAZTO のハザード評価

ラットを用いた TDBP-TAZTO の 28 日間反復投与毒性試験を実施するための用量設定試験を実施した。6 週齢の雌雄 Slc:SD ラット各群 5 匹に TDBP-TAZTO を 1.0%、2.5% または 5.0% の濃度で 10 日間混餌投与した。対照群には基礎食を自由摂取させた。投与終了後、麻酔下にて採血した後に肝臓、脾臓、腎臓、心臓および肺を摘出し、器官重量の測定を行った。

#### (倫理面への配慮)

本試験は「国立医薬品食品衛生研究所動物実験の適正な実施に関する規定」に基づき、動物実験計画書を作成し、国立医薬品食品衛生研究所動物実験委員会による審査を受けた後、実施した。また、DNA 組み換え動物の使用についても、「国立医薬品食品衛生研究所遺伝子組換え実験安全管理規則」に従い、遺伝子組換え実験計画書を作成し、審査を受けた。

#### サブテーマ (c)

1) 室内に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理

初年度は、室内空気への移行が多いと想定される塗料成分、接着剤成分、殺虫・防虫剤、プラスチック添加剤に着目して情報収集と整理を実施することとした。各製品に含有される物質について、含有情報や取扱量情報、物性情報、毒性情報を収集した。

2) 室内環境での主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の構築

室内環境で考慮すべき主要な曝露経路として、「①製品からの室内空気への移行→吸入曝露」、「②製品の接触→経皮曝露 or 経口曝露」、更にこれまでに十分な知見の無い

「③製品からの室内空気への揮発→食品や水への溶解・吸収(濃縮)→経口曝露(特に油脂および脂肪性食品への気相からの濃縮)」について、収集した有害性情報から毒

性ランクを、製品中含有情報や物性情報から曝露性ランクを分類し、その結果から高懸念となる化学物質のスクリーニング手法を検討することとした。初年度はスクリーニング方法の骨子とランク分け方法を検討し、1) の物質について適用した。また、③の曝露経路に関しては、手法の検証のための実測調査データが殆ど無いことから、推算した Poa による媒体間移行の評価の妥当性を検証するための簡易実験装置について検討した。

#### (倫理面の配慮)

本申請研究により得られた特定の個人・企業等の情報は、許可無く個人・企業等が特定されないような配慮の上で、研究発表等を行う。また、毒劇物等、高圧ガス等の取り扱いについて、法令や学内管理規則等の遵守を徹底する。

#### サブテーマ (d)

##### 1. 調査試料

市販されているカーテン品(レースカーテンも含む)から防炎加工表示のある 40 試料(国内産: 36 試料、外国産: 4 試料)を選んだ。

##### 2. 測定対象物質

①臭素系難燃剤: 2,4,6-トリブロモフェノール(TBP)、テトラブロモビスフェノール A(TBBP-A)、1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、トリス(2,3ジブロモプロピル)イソシアネート(TDBP-TAZTO)、ヘキサブロモベンゼン(HBB)、テトラブロモフタル酸無水物、1,2,5,6-テトラブロモシクロオクタン、1,2-ジブロモ-4-(1,2-ジブロモエチル)シクロヘキサン(TBECH)、1,1-[エチレンビス(オキシ)]ビス(2,4,6-トリブロモベンゼン)(BTBPE)の 9 物質

②リン系難燃剤: リン酸トリメチル(TMP)、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリプロピル(TPP)、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-エチルヘキシル)(TEHP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBEP)、リ

ン酸トリス(1,3-ジクロロ 2-プロピル)(TDCPP)、リン酸-2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPHP)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸トリクレジル(TCsP)、リン酸クレジルジフェニル(CsDPHP)、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)(TCPP)、リン酸トリスプロピル(TIBP)の 14 物質

### 3. 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS) :

Agilent 社製 6890N/日本電子社製 JMS Q1000GC K9

カラム : J&W 社製 DB-5MS

(0.25mmφ×30m, 0.25µm)

カラム温度 : 40°C(2min) - 8°C/min - 310°C (5min)

注入口温度 : 250°C

イオンソース温度 : 200°C

インターフェース温度 : 300°C

注入法 : スプリットレス (パージオフ時間 : 1min)

注入量 : 2µL

イオン化法 : EI

MS 測定条件 : Scan

### 4. 試験溶液の調整

カーテン 1g を約 5mm 片に細切し、50ml の遠沈管に入れアセトン (残留農薬・PCB 試験用 5000) 50ml を正確に加えて、20 分間超音波抽出した。3000rpm で 5 分間遠心分離した後、上澄み液 0.5mL をアセトンで 2 倍希釈し、GC/MS で分析した。

## C. 結果

### サブテーマ (a)

#### カーテン中の難燃剤含有量の調査

カーテン中の難燃剤含有量の例を表 1 に示す。全溶解抽出した場合は、アセトンによる超音波抽出した場合と比較して 12~650 倍 (平均: 130 倍) 高濃度となっていた。アセトン抽出では、全量の数%程度しか抽出できていないことを示しており、カーテン中の含有量を調査する際には、カーテンを全溶解して抽出する必要があることが示された。

また、今回調査したカーテン中の難燃剤含有量は、TDCIPP が 267~3,620 µg/g、TPhP が 113~128 µg/g、TPPO が 368~1,560 µg/g、TCsP が ND~4,490 µg/g、TDBP-TAZTO が 7,040~16,000 µg/g であった。なお、DeBDE は検出下限値以下であった。各カーテンの主要化合物は、カーテン 10 では TDCIPP と TDBP-TAZTO、カーテン 12 では TPPO と TDBP-TAZTO、カーテン 19 では TCsP と TDBP-TAZTO であった。全てのカーテンにおいて、TDBP-TAZTO が最も高濃度であり、カーテン中に 1%程度含有していた。TDBP-TAZTO は、平成 26 年 5 月に化審法の第一種特定化学物質に指定されたヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の代替物質であると考えられ、HBCD に代わり市販カーテンに高濃度で存在していることが明らかになった。この TDBP-TAZTO の室内での曝露性や有害性および汚染実態については情報がほとんどなく、今後、これらの情報を調査する必要があると考えられる。

今後、カーテンの種類や分析対象物質を増やしていくことで、より詳細な調査を行う予定である。

### サブテーマ (b)

#### 1. DeBDE

DeBDE を 25000 ppm または 50000 ppm の用量で投与した結果、投与終了後の最終体重において何れの投与群も統計学的に有意な差は認められなかった。25000 ppm または 50000 ppm 投与群における肝臓の絶対重量および相対重量は、対照群と比較して統計学的に有意な高値を示した。

#### 2. TDBP-TAZTO

投与期間中、雌雄いずれの群においても死亡動物は認められなかった。また、10 日間の各群における摂餌量において、顕著な差は認められなかった。投与終了後の最終体重において、雄の 1.0% 投与群で有意な高値を示した。器官重量では、雄の TDBP-TAZTO 投与群で何れの用量においても肝臓の絶対重量の高値が認められた。さ

らに肝臓の相対重量は雌雄とも何れの用量のTDBP-TAZTO投与群においても、対照群に比較して統計学的に有意な高値を示した。また、雄の1.0%投与群における脾臓、腎臓、心臓の絶対重量の有意な高値および雌の5.0%投与群における心臓の相対重量の有意な高値が認められた。

#### サブテーマ (c)

##### 1) 室内に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理

塗料、接着剤、殺虫・防虫剤、プラスチック添加剤に用いられる化学物質の含有情報として、CAS番号とともに、含有の有無、含有形態(用途)情報を収集し、製品別含有化学物質情報ライブラリワークシート(Excelファイル)に整理した。また、含有物質について、書籍や業界情報、CHRIP等のデータベースなどから、国内の取扱量、物性情報(蒸気圧や沸点、Pow、Henry定数など)、毒性情報も収集して、ワークシートにまとめた。

##### 2) 室内環境での主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の構築

室内環境で考慮すべき主要な曝露経路とした「①製品からの室内空気への移行→吸入曝露」、「②製品の接触→経皮曝露or経口曝露」、「③製品からの室内空気への揮発→食品や水への溶解・吸収(濃縮)→経口曝露」について、収集した物性値を用いて、移行経路毎に移行し易さをランク分けする考え方を整理した。例えば、常温(25℃付近)で気体の物質は、ガスとして揮散し、呼吸により取り込まれる経路と食品に付着して取り込まれる経路などが考えられる。一方、常温で蒸気圧が0.76Torr以下の液体又は固体、常圧で沸点が220℃を越える液体は、手に付着して食品に移行する経路や接触により取り込まれる経路などが考えられる。このように、各物質の含有情報と曝露経路を考慮して、曝露性ランクを仮決定した。また、毒性情報として作業環境基準やNOA

EL等の情報から、各々、10倍毎にランクを変化させた、毒性ランクを仮決定した。

各製品毎(4製品)、各曝露経路毎(3経路)に、含有情報が得られた物質について、毒性ランクと曝露性ランクの分類を行い、リストを作成することができた。また、各々のリストで、ランクが高く、高懸念と考えられる物質を仮選定することができた。

更に、③の曝露経路に関しては、スクリーニング手法検証のための調査データがほとんど無く、空気から油への移行を考慮できる物性値として $P_{OA}$ (オクタノール-空気分配係数)を想定しているが、研究も少なく実測値はほとんど収集できなかった。ヘンリー定数とPowを用いて推算することの妥当性を評価するために、気相から油分への移行を実測・検証できる装置(定流量ポンプ、標準ガス発生装置、ガス捕集部から成る)を試作し、予備試験(当面はオクタノール)を行った。室内汚染物質としては、現在注目されており、測定も容易なベンゼンを用いた。ベンゼンの標準ガスを発生させ、チャンバーに導入した。このチャンバー内にオクタノールを入れた吸光度測定用のセルを設置し、吸光度の時間変化を観察した。この結果、通気開始80 h程度でほぼ気液平衡状態に到達し、ガス濃度とオクタノール中の濃度との関係から、ベンゼンの $P_{OA}$ は630と算出された。この値は、Powから計算で求めた値590よりやや大きな値となったが、温度による変化も考えられ、開発した手法の妥当性が確認された。本法は、オクタノールの代わりに食用油を使用することにより、これまで知られていなかった、油類の吸収による経口曝露量の評価に応用しうると考えられた。

#### サブテーマ (d)

用いた市販のカーテンは、家具点やDIYショップなどにあるカーテンから、防災加工表示のある40試料(国内産36試料、外国産4試料)を選んだ。

カーテンの難燃処理方法としては、カー



テンを製造してから難燃加工する「後加工」と、カーテンを織るための糸を難燃加工する「難燃糸」を用いた製造法があり、24試料が後加工カーテン、16試料が難燃糸カーテンであった。

カーテン40試料中、臭素系難燃剤のTDBP-TAZTOが10試料から検出され、検出率はカーテン試料の25%であった。またリン系難燃剤のTDCPPが2試料、TPhPが4試料、TCsPが1試料からそれぞれ検出されたが、その他の測定対象とした難燃剤は検出されなかった。

測定対象以外の難燃剤としては、リン酸エステルではないが、トリフェニルホスフィンオキシド(TPPO)が5試料から検出された。また、今回定性までは至らなかったが、5試料から1種類のリン系難燃剤の使用が推定された。

難燃剤以外にも、紫外線吸収剤のブメトリゾールが3試料から検出された。また難燃糸カーテン群から、染色キャリアとして使用されていると考えられた安息香酸エステル類が2検体、染料の合成原料ベンジルクロリドが2検体、酸化防止剤のジブチルヒドロキシルエン(BHT)が1検体、ノルマルアルカン(C22~C33)が6試料から、マススペクトルにより使用が推定された。

含有難燃剤の実態調査でTDBP-TANZO等の難燃剤が検出されたカーテンNo.13とNo.19を用いた放散量測定を行った。試料はバッグに入れ、60℃、28℃で放置したところ、両温度条件ともバック内の空気中の濃度は、No.13及びNo.19すべて定量下限値未満であった。一方、バックの内壁洗浄溶液から、No.13はTDCPPのみが両温度条件で、No.19はTCsPのみが両温度条件で検出された。TDCPP及びTCsPについては、放散されたが気相中にほとんど存在せず、バック表面に吸着されたと考えられた。

一方、TDBP-TANZOは揮発性の低さから放散されず、TPhPについてはカーテン中の含有量が少ないため、検出下限値以下となったと推測された。

## D. 考察

### サブテーマ (a)

カーテンの難燃剤の曝露経路としては、吸入、経皮、手に付いた物質を舂める事による摂取、カーテンの繊維がほつれて埃となり吸入あるいは経口曝露する経路などが考えられる。これまでの研究から、難燃剤に関しては、揮発して吸入曝露する量や手について口に入る量は少なく、埃の中に含まれる難燃剤が大きいことが報告されている。今回の実験でも、アセトンで抽出した場合にほとんど出てこなかった結果は、これまでの報告と一致した結果となった。これらのことから、難燃剤は、ハウスダストに入って曝露する経路を主要曝露経路として、今後検討を行う予定である。

### サブテーマ (b)

室内環境中の化学物質に起因する健康被害を予防するうえで、室内に実際に存在する可能性のある化学物質の毒性を詳細に解析することは重要である。DeBDEは広く利用されている臭素系難燃剤であり、これまでに発がん性や*in vitro*または*in vivo*での変異原性が検討され、雄マウスの肝臓において発がん性を示すことや*in vitro*または*in vivo*変異原性試験では陰性を示すことなどが報告されている。

本研究は、DeBDEのさらなる詳細なハザード評価を行うことを目的に、突然変異検出用のレポーター遺伝子をゲノム中に導入したマウスである*gpt delta*マウスを用いて、発がん性試験と同一の背景系統・用量における発がん標的臓器でのDeBDEの*in vivo*変異原性を検討した。

その結果、25000 ppmまたは50000 ppm DeBDE投与群における肝臓の絶対重量および相対重量は、対照群に比較して統計的に高値を示した。しかし、肝臓を用いたレポーター遺伝子変異解析および骨髄小核試験結果からは、DeBDE投与群における有意な影響は見られなかった。

TDBP-TAZTOは、臭素系難燃剤の1つであるが、これまでにその毒性影響に関する報告はほとんどない。

今回、TDBP-TAZTOのハザード評価を行うことを目的に、ラットを用いたTDBP-TAZTOの反復投与毒性の検討を行うための用量設定試験を実施した。TDBP-TAZTOを1.0%、2.5%または5.0%の濃度で10日間混餌投与した結果、投与期間中の死亡動物は認められず、また、TDBP-TAZTOを餌中に混じることによる顕著な忌避や体重増加抑制も認められなかった。器官重量では、雄のTDBP-TAZTO投与群において、雄のTDBP-TAZTO投与群で何れの用量においても肝臓の絶対重量の高値が認められ、肝臓の相対重量は雌雄とも何れの用量のTDBP-TAZTO投与群でも高値を示した。今後、病理組織学的検索を行い、TDBP-TAZTO投与の影響を詳細に解析する予定である。加えて、血清生化学的な解析による精査が必要と考えられた。

#### サブテーマ (c)

化学物質の含有情報を整理したが、特に含有率に関する情報が非常に少なく、用途情報等からおおよその含有量ランクを設定するなどの代替手法を考える必要性が示唆された。また、毒性情報や物性情報についても、情報が得られない物質が少なくなく、例えば、蒸気圧や沸点でさえも情報が無い物質が多く見られた。推定方法があるものについてはその不確実性を把握して推算を行ったり、性状や取り扱い方等の定性情報から、ランク分けを行ったりするなど、可能な限りスクリーニング評価から漏れない工夫を検討する必要性が示唆された。

また、スクリーニング結果で特に曝露ランクが高い物質については、室内で検出されている物質が多い傾向が示唆されており、手法の妥当性が示唆された。毒性ランクも高く、検出実態についての情報のない物質については、その妥当性について、調査や確認が必要と考えられ、更に実測データ等

の情報を調査する。

#### サブテーマ (d)

今回調査した防炎加工のカーテンは、生地に難燃剤を染み込ませる後防炎と、難燃剤を糸に練りこみ（難燃糸）糸自体に難燃性能を持たせる素材防炎の2種類の難燃加工法が施されていたが、素材防炎したカーテンは、この抽出方法では難燃剤は抽出されなかった。なお、難燃剤を検出できなかったカーテンについては今回対象とした難燃剤以外の物質が使用されていると考えられる。

カーテンからの難燃剤の放散量測定で、バッグ内の空気から難燃剤を検出できなかったことは、難燃剤は沸点が低いため、想定される室内環境では、気体で存在する可能性は低い。

一方、バッグの内壁から60℃、28℃の両温度条件で難燃剤が検出されたことから、カーテンから難燃剤が一旦揮散し、その後壁面へ吸着したことが推測されたが、特に28℃でも揮散していたことから、過酷な条件でない室内環境中ではほこり等ダストへの吸着が推測され、健康被害への懸念も想定された。

#### E. 結論

サブテーマ (a) カーテンの難燃剤を、GC/MS及びLC/MS/MSを用いた分析法を確立し、曝露経路を考慮して、アセトン抽出法とカーテン繊維を溶解する抽出法により、難燃剤の含有量を調べた。有機リン化合物、臭素系化合物を対象としたところ、現在までに3種のカーテンから、4種の有機リン化合物を検出・定量した。臭素系化合物としては、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート (TDBP-TAZTO)が検出され、主要な難燃剤と考えられたが、デカブロモジフェニルエーテル (DeBDE)は、いずれのカーテンからも検出されなかった。検出された化合物はいずれも、アセトン抽出法で得られた量は、溶解抽出法により抽出された量

と比べて数%程度であった。これらの結果から、カーテンを触ることにより曝露される難燃剤より、カーテンの繊維の一部が埃となって曝露される経路が重要と考えられた。

サブテーマ (b) DeBDE の詳細なハザード評価を行うことを目的に、*gpt delta* マウスを用いて発がん性試験と同一の背景系統・用量における標的臓器での *in vivo* 変異原性を検討した。肝臓を用いたレポーター遺伝子変異解析および骨髄小核試験を行ったところ、DeBDE の *in vivo* 変異原性はないと判断された。

ラットを用いたTDBP-TAZTOの反復投与毒性試験の実施にあたり、投与用量を設定するための試験を実施した。また、ラットを用いたTDBP-TAZTOの28日間反復投与毒性試験を行い、病理組織学的検索や血清生化学的検索をさらに進めるべきと判断した。

サブテーマ (c) 製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理を進め、高リスクが懸念される物質を選定するためのスクリーニング手法の骨子を検討し、適用することができた。現時点での高懸念候補物質に関する情報は、3月までに他のサブテーマに提供する。また、評価結果の妥当性についても、一部実測データを用いて確認を行った。十分に情報の無い物質については、どのように取り扱うかを整理して、次年度以降の検討に資することとした。

サブテーマ (d) 家庭用品から室内環境中の化学物質のエミッション評価を行うため、国内外で生産されている40種類の防炎カーテンを購入し、難燃剤と使用されている化学物質の定性を行った結果、生地に難燃剤を染み込ませる後防炎のカーテンからは、臭素系難燃剤TDBP-TAZTOが試料の25%から検出され、今回の調査で最も高い使用率であった。またTDCPPなどのリン系難燃剤も検出した。今後は、検出された化学物質についてサンプリングバック等を使用したカーテンからの難燃剤放出量調査を

行い、室内環境へのエミッション評価を実施していく予定である。

各サブテーマからは、以上の結論が得られたが、全体としてみると、カーテン難燃剤の曝露評価、ハザード評価を行うにあたって、評価対象となる化学物質を選び、班員全員で協議しながら、ハザード評価が十分行われていない臭素系の2物質を選び、そのうちの1物質がエミッション評価、曝露評価により新たに評価されたことは、本研究班の大きな成果の1つと考えられる。難燃剤については、これらの物質を含めて網羅的なライブラリを構築することが今後の研究成果になると期待される。

## F. 健康危険情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 雨谷敬史, 三宅祐一, 室内環境中の未規制物質の問題, 環境科学会誌, 27, 339-401 (2014)
- 2) Takasu, S., Ishii, Y., Matsushita, K., Kuroda, K., Kijima, A., Kodama, Y., Ogawa, K., Umemura, T., No effect of high fat diet-induced obesity on spontaneous reporter gene mutations in *gpt delta* mice. *Asian Pac J Cancer Prev*. 15:7149-52, 2014.
- 3) Onami, S., Cho, Y.-M., Toyoda, T., Mizuta, Y., Yoshida, M., Nishikawa, A. and Ogawa, K. A 13-week repeated dose study of three 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in F344 rats. *Arch. Toxicol.*, 88: 871-880, 2014.
- 4) Toyoda, T., Cho, Y.M., Mizuta, Y., Akagi, J., Ogawa, K. A 13-week subchronic toxicity study of ferric citrate in F344 rats. *Food Chem Toxicol.* 74:68-75, 2014.

2. 学会発表
- 1) 雨谷敬史, 室内環境中の未規制物質へのアプローチ, 環境科学会2014年会(つくば市)(2014年9月).【シンポジウム講演】
  - 2) 中山勇人, 三宅祐一, 雨谷敬史, 室内環境中に含まれるリン酸エステル類の測定手法とその応用, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2014(富士市)(2014年11月)
  - 3) 中山勇人, 三宅祐一, 雨谷敬史, 室内環境中に含まれるリン酸エステル類の測定手法とその応用, 平成26年度室内環境学会学術大会(東京)(2014年12月)
  - 4) 小川久美子: 毒性病理学的評価の果たす役割とその事例について. 第41回日本毒性学会、(神戸)(2014年)
  - 5) 三村貴弘、姫旭、山下裕太、小林剛、亀屋隆志、藤江幸一, 一般環境大気中有害金属類濃度の測定と季節変動・粒径別分布の解析, 環境科学会2014年会, p.31(2014)
  - 6) 小林剛、有害化学物質取り扱い時等の周辺環境の安全管理、内閣府 遺棄化学兵器処理事業に関する研究会(2014年7月)
- H. 知的財産権の出願・登録状況
1. 特許取得  
なし
  2. 実用新案登録  
なし
  3. その他  
なし

#### 別添 4

### 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

#### 室内環境中の未規制物質の網羅的解析に関する研究

#### 室内環境中の化学物質の分析法の開発と曝露評価

#### 研究分担者：

三宅 祐一 静岡県立大学食品栄養科学部

雨谷 敬史 静岡県立大学食品栄養科学部

#### 研究要旨

LC-MS/MS を用いたカーテンに使用されている難燃剤の一斉分析法を確立した。カーテン中の難燃剤による曝露経路を考慮して、アセトン抽出法と 25% 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール/クロロホルム溶液を用いる溶解抽出法により、難燃剤の含有量を調べた。有機リン化合物、臭素系化合物を対象としたところ、現在までに 3 種のカーテンから、リン酸トリス(1,3-ジクロロ 2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリフェニル (TPhP)、トリフェニルホスフィンオキシド (TPhPO)、リン酸トリクレジル (TCsP)、トリス(2,3-ジブromoプロピル)イソシアネート (TDBP-TAZTO)が検出された。ハザード評価を行っている 2 種の化合物の内、TDBP-TAZTO が 3 種のカーテンとも主要な難燃剤と考えられたが、デカブromoジフェニルエーテル (DeBDE)は、いずれのカーテンからも検出されなかった。検出された化合物はいずれも、アセトン抽出法で得られた量は、溶解抽出法により抽出された量と比べて数%程度であった。これらの結果から、カーテンを触ることにより曝露される難燃剤より、カーテンの繊維の一部が埃となって曝露される経路が重要と考えられた。

#### A. 研究目的

建築物の高気密化により発生する化学物質の問題は、室内空気質ガイドラインの作成によりその一部が解決された。しかし、室内で使用されている化学物質は多種多様であり、ヒトへの安全性の懸念はあるが規制対象外の化学物質の使用が多く報告されている。特に、電気電子製品やカーテンなどの難燃化のために使用されていたデカブromoジフェニルエーテル (DeBDE) やヘキサブromoシクロドデカン (HBCD) 等が使用禁止または使用制限されることとなり、その代替物質が使用され始めている。代替物質としては、リン酸エステル類や臭素系化合物が考えられるが、現在市場においてどのような物質が主に使用されているかは

明らかになっていない。

そこで本研究では、現在使用されている難燃剤の一斉分析法を開発し、使用されている代替難燃剤をスクリーニング調査することとした。スクリーニング調査によって同定された難燃剤について、カーテン中の含有量を調査することと、室内環境中への排出量および室内濃度を推計する。主要な難燃剤に関しては、in vitro のハザード評価も行い、ヒト健康に対する初期リスク評価を行う。

今年度は、曝露経路を念頭に置き、カーテンの難燃剤の曝露量推定を目的として、難燃剤成分の定量を行った。有機リン系難燃剤及び臭素系難燃剤とその類縁化合物それぞれ十数種を対象に、分析法の開発を行

った。また、実際のカーテンの調査方法では、アセトン抽出法とカーテン繊維を構成するポリエステルを溶解しうる溶媒を用いた溶解抽出法を用いて、カーテンに含まれる難燃剤の定量分析を LC/MS/MS を用いて行った。

## B. 研究方法

### B-1 測定対象物質

デカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) やヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の代替物質として使用されている可能性がある臭素系・リン系難燃剤の中で、生産量が多く、かつ標準物質が入手可能な物質を選定した (表 1、2)。

①臭素系難燃剤：2,4,6-トリブロモフェノール (2,4,6-TBPh)、テトラブロモビスフェノール A (TBBPA)、1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)、ヘキサブロモベンゼン (HBBz)、ペンタブロモフェノール (PBPh)、1,2-ビス(2,3,4,5,6-ペンタブロモフェニル)エタン (DBDPE)、2,2-ビス[3,5-ジブロモ-4-(2,3-ジブロモプロポキシ)フェニル]プロパン (TBBPA-BDBPE)、2,2-ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン (TBBPA-BAE)、2,4,6-トリス(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン (TTBP-TAZ)、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート (TDBP-TAZTO)、テトラデカブロモ-1,4-ジフェキシベンゼン (4'-PeBPOBDE208)、テトラブロモフタル酸無水物 (TEBP-Anh)、リン酸トリス(トリブロモネオペンチル) (TTBNPP)、1,2-ジブロモ-4-(1,2-ジブロモエチル)シクロヘキサン (DBE-DBCH)、1,2,5,6-テトラブロモシクロオクタン (TBCO)、1,1'-[エチレンビス(オキシ)]ビス(2,4,6-トリブロモベンゼン) (BTBPE)、アクリル酸=2,3,4,5,6-ペンタブロモベンジル (PBB-Acr)、2,2'-エチレンビス(4,5,6,7-テトラブロモフタルイミド) (EBTEPI) の 18 物質を対象とした。

②リン系難燃剤：リン酸トリメチル(TMP)、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリプロピル(TPP)、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリイソブチル(TIBP)、リン酸トリス (2-エチルヘキシル) (TEHP)、リン酸トリス (2-ブトキシエチル) (TBOEP)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸クレジルジフェニル (CsDPhP)、リン酸-2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)、リン酸トリクレジル(TCsP)、リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス (1-クロロ-2-プロピル) (TCPP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ 2-プロピル) (TDCPP)、トリフェニルホスフィンオキシド (TPhPO) の 15 物質を対象とした。

### B-2 難燃剤の分析方法

LC-MS/MS 装置は、Ultimate3000 を質量検出器 TSQ Endura (いずれも Thermo Scientific 製) に接続したものを、イオン化部のみをエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) と大気圧化学イオン化法 (APCI) の 2 種類のイオン源を交互に使用して比較した。分離カラムは Phenomenex 製の Kinetex C18 カラム(50 mm × φ2.1 mm × 1.3 μm)を使用し、カラムオープン温度は 50°C とした。LC や MS/MS の詳細な条件は表 3 に示す。いずれの化合物もまず、SCAN モードで各物質の最適なイオン化法と検出イオン m/z を確認し、一斉分析が可能か検討した。

### B-3 カーテン中の難燃剤含有量の調査

カーテンに含まれる難燃剤のスクリーニング調査結果から、リン酸トリス(1,3-ジクロロ 2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリフェニル (TPhP)、トリフェニルホスフィンオキシド (TPhPO)、リン酸トリクレジル (TCsP)、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート (TDBP-TAZTO) が主要化合物と推定された。これらの化合物に、室内で広く使用されているデカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) を加えた 6 物質について、市販カーテン中の含有量調査を行った。

抽出方法は、スクリーニング調査と同様

のカーテンをアセトンにより超音波抽出する方法と、25% 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール/クロロホルム溶液を用いたカーテンを完全溶解後に抽出する方法を検討した。リン系難燃剤および臭素系難燃剤の定量には、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC-MS/MS)を用いた。

## C. 結果

### C-1 難燃剤の分析方法の開発

LC-MS/MS における臭素系難燃剤およびリン系難燃剤の最適なイオン化法とモニターイオンを表 5、6 に示し、クロマトグラムを図 1、2 に示す。

リン系難燃剤は、ESI 法、APCI 法のどちらの手法でも検出できた。一方、臭素系難燃剤は APCI 法では、シクロアルカン類である DBE-DBCH と TBCO 以外の物質を検出できたが、ESI 法では 4 種類 (2,4,6-TBPh、TBBPA、HBCD、TDBP-TAZTO) のみが検出できた。また、APCI 法におけるリン系難燃剤のプリカーサーイオンは、Positive モードであるために分子量+1 [M+1] の値で検出できた。また、臭素系難燃剤においては、Negative モードであるため、分子量-1 [M-1] もしくは、分子量-臭素+酸素 [M-Br+O] の値で検出できる特徴があった。また、APCI 法において、プロダクトイオンもリン系難燃剤はリン酸と考えられる  $m/z=99$ 、臭素系難燃剤においても臭素である  $m/z=79$ 、81 で検出できる利点があった。

表 7 に示したように、リン系難燃剤の検出下限値は TPhPO の 2.2 pg が最も小さかった。GC-MS (EI 法) による検出下限値と比較したところ、ほとんどの物質において 100 倍ほど感度が上がっており、リン系難燃剤においては LC-MS の方が優れていることが示された。

### C-2 カーテン中の難燃剤含有量の調査

カーテン中の難燃剤含有量の例を表 8、9 に示す。全溶解抽出した場合は、アセトンによる超音波抽出した場合と比較して 12~

650 倍 (平均:130 倍) 高濃度となっていた。アセトン抽出では、全量の数%程度しか抽出できていないことを示しており、カーテン中の含有量を調査する際には、カーテンを全溶解して抽出する必要があることが示された。

また、今回調査したカーテン中の難燃剤含有量は、TDCPP が 267~3,620  $\mu\text{g/g}$ 、TPhP が 113~128  $\mu\text{g/g}$ 、TPhPO が 368~1,560  $\mu\text{g/g}$ 、TCsP が ND~4,490  $\mu\text{g/g}$ 、TDBP-TAZTO が 7,040~16,000  $\mu\text{g/g}$  であった。なお、DeBDE は検出下限値以下であった。各カーテンの主要化合物は、カーテン 10 では TDCPP と TDBP-TAZTO、カーテン 12 では TPhPO と TDBP-TAZTO、カーテン 19 では TCsP と TDBP-TAZTO であった。全てのカーテンにおいて、T TDBP-TAZTO が最も高濃度であり、カーテン中に 1%程度含有していた。TDBP-TAZTO は、平成 26 年 5 月に化審法の第一種特定化学物質に指定されたヘキサブROMシクロドデカン (HBCD)の代替物質であると考えられ、HBCD に代わり市販カーテンに高濃度で存在していることが明らかになった。この TDBP-TAZTO の室内での曝露性や有害性および汚染実態については情報がほとんどなく、今後、これらの情報を調査する必要があると考えられる。

今後、カーテンの種類や分析対象物質を増やしていくことで、より詳細な調査を行う予定である。

## D. 考察

カーテンの難燃剤の曝露経路としては、吸入、経皮、手に付いた物質を舂める事による摂取、カーテンの繊維がほつれて埃となり吸入あるいは経口曝露する経路などが考えられる。これまでの研究から、難燃剤に関しては、揮発して吸入曝露する量や手について口に入る量は少なく、埃の中に含まれる難燃剤が大きいことが報告されている。今回の実験でも、アセトンで抽出した場合にほとんど出てこなかった結果は、これまでの報告と一致した結果となった。こ

これらのことから、難燃剤は、ハウスダストに入って曝露する経路を主要曝露経路として、今後検討していきたいと考える。

#### E. 結論

LC/MS/MSを用いたカーテンの難燃剤の分析法を確立した。曝露経路を考慮して、アセトン抽出法とカーテン繊維を溶解する抽出法により、難燃剤の含有量を調べた。有機リン化合物、臭素系化合物を対象としたところ、現在までに3種のカーテンから、4種の有機リン化合物を検出・定量した。臭素系化合物としては、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート (TDBP-TAZTO)が検出され、主要な難燃剤と考えられたが、デカブロモジフェニルエーテル (DeBDE)は、いずれのカーテンからも検出されなかった。検出された化合物はいずれも、アセトン抽出法で得られた量は、溶解抽出法により抽出された量と比べて数%程度であった。これらの結果から、カーテンを触ることにより曝露される難燃剤より、カーテンの繊維の一部が埃となって曝露される経路が重要と考えられた。

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

- 1) 雨谷敬史, 三宅祐一, 室内環境中の未規制物質の問題, 環境科学会誌, 27, 339-401(2014)
- 2) 三宅祐一, 孫 琿玢, 雨谷敬史, ピネン類の個人曝露/室内外濃度とその初期リスク評価, 環境科学会誌 (2015) 印刷中

##### 2. 学会発表

- 1) 雨谷敬史, 白敏, 三宅祐一, パッシブサンプラー/HPLCを用いたニコチン曝露量の測定法, 第23回環境化学討論会(京都市)(2014年5月).
- 2) Amagai T., Bai H. and Miyake Y., Analysis of nicotine exposure by the passive sampler/HPLC method. The 11th Japan-China

International Symposium on Health Sciences, p 13, Shizuoka, Nov. 5-6, 2014.

- 3) Amagai T, Bai H, Miyake Y, An Analytical Method for Personal Exposure to Nicotine by Using a Passive Sampler and HPLC Methods, International Conference on Asian Environmental Chemistry 2014, Thailand, Nov.24-26, 2014.
- 4) 雨谷敬史, 室内環境中の未規制物質へのアプローチ, 環境科学会2014年会(つくば市)(2014年9月).【シンポジウム講演】
- 5) 中山勇人, 三宅祐一, 雨谷敬史, 室内環境中に含まれるリン酸エステル類の測定手法とその応用, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2014(富士市)(2014年11月)
- 6) 白敏, 三宅祐一, 雨谷敬史, ニコチンパッシブサンプラー/HPLC法による環境中たばこ煙(ETS)の曝露量測定法, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2014(富士市)(2014年11月)
- 7) 王志偉, 王齊, 直井知之, 三宅祐一, 雨谷敬史, 吸着剤による室内汚染物質の吸脱着能の評価, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2014(富士市)(2014年11月)
- 8) 羅習文, 王齊, 直井知之, 三宅祐一, 雨谷敬史, DNPHを用いたアルデヒド分析における問題点, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2014(富士市)(2014年11月)
- 9) 中山勇人, 三宅祐一, 雨谷敬史, 室内環境中に含まれるリン酸エステル類の測定手法とその応用, 平成26年度室内環境学会学術大会(東京)(2014年12月)
- 10) 白敏, 三宅祐一, 雨谷敬史, ニコチンパッシブサンプラー/HPLC法による環境中タバコ煙(ETS)の曝露量測定法, 平成26年度室内環境学会学術大会(東京)(2014年12月)
- 11) 羅習文, 王齊, 直井知之, 三宅祐一, 雨谷敬史, DNPHパッシブサンプラーを用いたホルムアルデヒドの捕集後保管方法,



平成26年度室内環境学会学術大会（東京）  
（2014年12月）

- 12) 王志偉, 王齊, 直井知之, 三宅祐一, 雨谷敬史, 福島靖弘, 鈴木義浩, 榎本孝紀,  
チャンバーを用いたパッシブサンプラー  
の性能評価—温度、湿度、気流の影響,  
平成26年度室内環境学会学術大会（東京）  
（2014年12月）

- 13) 三宅祐一, 臭素系難燃剤HBCDのリスク  
低減のための焼却技術開発と燃焼副生成  
物質の網羅的把握, 鉄鋼環境基金助成研  
究 研究討論会（東京）（2015年3月）【依  
頼講演】

G. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得  
なし
2. 実用新案登録  
なし
3. その他  
なし

表1 測定対象とした臭素系難燃剤

	CAS number	Name	物質名
2,4,6-TBPh	118-79-6	2,4,6-Tribromophenol	2,4,6-トリプロモフェノール
TBBPA	79-94-7	Tetrabromobisphenol A	テトラプロモビスフェノールA
HBCD	3194-55-6	Hexabromocyclododecane	ヘキサプロモシクロドデカン
HBBz	87-82-1	Hexabromobenzene	ヘキサプロモベンゼン
PBPh	608-71-9	Pentabromophenol	ペンタプロモフェノール
DBDPE	84852-53-9	1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromo-phenyl) Ethane	1,2-ビス(2,3,4,5,6-ペンタプロモフェニル)エタン
TBBPA-BDBPE	21850-44-2	2,2-Bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)phenyl]propane	2,2-ビス[3,5-ジプロモ-4-(2,3-ジプロモプロポキシ)フェニル]プロパン
TBBPA-BAE	25327-89-3	2,2-Bis(4-allyloxy-3,5-dibromophenyl)propane	2,2-ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン
TTBP-TAZ	25713-60-4	2,4,6-Tris(2,4,6-tribromo-phenoxy)-1,3,5-triazine	2,4,6-トリス(2,4,6-トリプロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン
TDBP-TAZTO	52434-90-9	Tris(2,3-dibromopropyl) Isocyanurate	イソシアヌル酸トリス(2,3-ジプロモプロピル)
4'-PeBPOBDE208	58965-66-5	Tetradecabromo-1,4-diphenoxybenzene	テトラデカプロモ-1,4ジフェキシベンゼン
TEBP-Anh	632-79-1	Tetrabromophthalic Anhydride	テトラプロモフタル酸無水物
TTBNPP	19186-97-1	Tris(Tribromoneopentyl) Phosphate	りん酸トリス(トリプロモネオペンチル)
DBE-DBCH	3322-93-8	1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)cyclohexane	1,2-ジプロモ-4-(1,2-ジプロモエチル)シクロヘキサン
TBCO	3194-57-8	1,2,5,6-Tetrabromocyclooctane	1,2,5,6-テトラプロモシクロオクタン
BTBPE	37853-59-1	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	1,1'-[エチレンビス(オキシ)]ビス(2,4,6-トリプロモベンゼン)
PBB-Acr	59447-55-1	Pentabromobenzyl Acrylate	アクリル酸=2,3,4,5,6-ペンタプロモベンジル
EBTEBPI	32588-76-4	2,2'-Ethylene-bis(4,5,6,7-tetrabromophthalimide)	2,2'-エチレンビス(4,5,6,7-テトラプロモフタルイミド)

表2 測定対象としたリン系難燃剤

	CAS number	Name	物質名
TMP	512-56-1	Trimethyl Phosphate	リン酸トリメチル
TEP	78-40-0	Triethyl Phosphate	リン酸トリエチル
TPP	513-08-6	Tripopyl Phosphate	リン酸トリプロピル
TBP	126-73-8	Tributyl Phosphate	リン酸トリブチル
TIBP	126-71-6	Tris(isobutyl) Phosphate	リン酸トリエイソブチル
TEHP	78-42-2	Tris(2-Ethylhexyl) Phosphate	リン酸トリス(2-エチルヘキシル)
TBOEP	78-51-3	Tris(Butoxyethyl) Phosphate	リン酸トリス(2-ブトキシエチル)
TPhP	115-86-6	Triphenyl Phosphate	リン酸トリフェニル
CsDPhP	26444-49-5	Cresyl Diphenyl Phosphate	リン酸クレジルジフェニル
EHDPhP	1241-94-7	2-Ethylhexyl Diphenyl Phosphate	リン酸2-エチルヘキシルジフェニル
TCsP	1330-78-5	Tricresyl Phosphate	リン酸トリクレジル
TCEP	115-96-8	Tris(2-Chloroethyl) Phosphate	リン酸トリス(2-クロロエチル)
TCPP	13674-84-5	Tris(2-chloroisopropyl) Phosphate	リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)
TDCPP	13674-87-8	Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) Phosphate	リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)
TPhPO	791-28-6	Triphenyl Phosphine Oxide	トリフェニルホスフィン=オキシド

表3 臭素系難燃剤のLC-MS/MS分析条件

<b>HPLC:</b>		
<b>Instrument</b>	UltiMate 3000 LC Systems (Thermo Fisher Scientific Inc.)	
<b>Column</b>	Kinetex C18 50 mm × φ2.1 mm, 1.3 μm (Phenomenex)	
<b>Mobile phase</b>	Solvent A: water Solvent B: 20% acetonitrile/methanol	
<b>Flow rate</b>	0.3 mL/min	
<b>Column oven temperature</b>	50°C	
<b>Injection volume</b>	5 μL or 10 μL	
<b>Gradient</b>	<b>Time (min)</b>	<b>B (%)</b>
	0	10
	1.8	10
	2.0	80
	5.0	80
	6.0	100
	11.0	100
	11.5	10
	15	10
<b>MS/MS:</b>		
<b>Instrument</b>	TSQ Endura (Thermo Fisher Scientific Inc.)	
<b>Ionization mode</b>	APCI Negative	ESI Negative
<b>Sheath Gas (Arbitrary unit)</b>	50	50
<b>AUX Gas (Arbitrary unit)</b>	15	15
<b>Sweep Gas (Arbitrary unit)</b>	0	0
<b>Ion Transfer Tube Temp</b>	250°C	250°C
<b>Vaporizer Temp</b>	300°C	400°C
<b>Pos Ion Discharge Current</b>	4 μA	-
<b>Neg Ion Discharge Current</b>	4 μA	-