

201428017A

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 26 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 神野 透人

平成 27 (2015) 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	・・・	10
斎藤 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	・・・	47
上村 仁		
4. ネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価	・・・	73
斎藤 育江		
5. 空気中の粒子状およびガス状準揮発性有機化合物に関する研究		
-室内と屋外の比較	・・・	82
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	・・・	102
金 炫兌		
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	・・・	129
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 26 年度は、前年度までに確立した粒子状 (PM10、PM10-PM2.5 および PM2.5) およびガス状の SVOC の同時・分別サンプリング法を用いて、地方衛生研究所の協力の下に 50 家庭で室内空気中 SVOC 濃度に関する全国規模の実態調査を実施した。また、室内空気のサンプリングと同時期に同一の家庭においてハウスダストの採取を実施し、ハウスダスト中に存在する SVOC についても調査を行った。さらに、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についても併せて検討を行った。その結果、室内空気中から Dimethyl Adipate (最高濃度  $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、Di-isopropyl Adipate ( $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、Dibutyl Phthalate ( $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、Diisobutyl Phthalate ( $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、Bis(2-ethylhexyl) Phthalate ( $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) および DBA ( $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) などのフタル酸エステル類およびアジピン酸エステル類が比較的高濃度で検出された。また、ピレスロイド系殺虫剤であるが、Phthalthrin などのピレスロイド系殺虫剤や 2,4,6-Tribromophenol および HBCD などの臭素系難燃剤も室内空気中から検出されたが、いずれも  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下の濃度範囲であった。本研究において検出された SVOC の多くが PM 2.5 と呼ばれる  $<2.5 \mu\text{m}$  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 PM2.5 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いると考えられる。また、多様な SVOC がハウスダストに吸着して室内環境中に存在することが明らかになったことから、ハウスダストを媒体とした経口曝露量の評価手法を確立し、食品や飲料水などからの寄与も考慮に入れた精緻なリスク評価が今後必要になるものと考えられる。

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・課長補佐)、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)、達 晃一 (株式会社いすゞ中央研究所)、内藤 敏幸 (株式会社いすゞ中央研究所)

研究協力機関: 北海道立衛生研究所、宮城県保健環境センター、新潟県保健環境科学研究所、埼玉県衛生研究所、千葉県衛生研究所、千葉市環境保健研究所、東京都健康安全研究センター、神奈川県衛生研究所、横浜市衛生研究所、山梨県衛生環境研究所、静岡県環境衛生科学研究所、富山県衛生研究所、愛知県衛生研究所、滋賀県衛生科学センター、京都府保健環境研究所、大阪府立公衆衛生研究所、奈良県保健研究センター、神戸市環境保健研究所、広島県立総合技術研究所保健環境センター、高知県衛生研究所、福岡市保健環境研究所、熊本市環境総合センター、沖縄県衛生環境研究所

## 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°C ~ 380 ないし 400°C 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実施した。

本研究の最終年度である平成 26 年度は、前年度までに確立した粒子状 (PM10、PM10-PM2.5 および PM2.5) およびガス状の SVOC の同時・分別サンプリング法を用いて、地方衛生研究所の協力の下に 50 家庭で室内空气中 SVOC 濃度に関する全国規模の実態調査を実施した。また、室内空気のサンプリングと同時期に同一の家庭においてハウスダストの採取を実施し、ハウスダスト中に存在する SVOC についても調査を行った。さらに、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 分散源探索手法の確立についても併せて検討を行った。

## 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 分散源探索手法の開発および主要分散源の同定、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

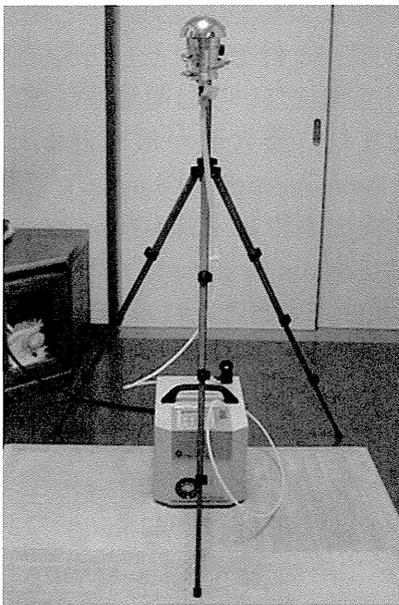
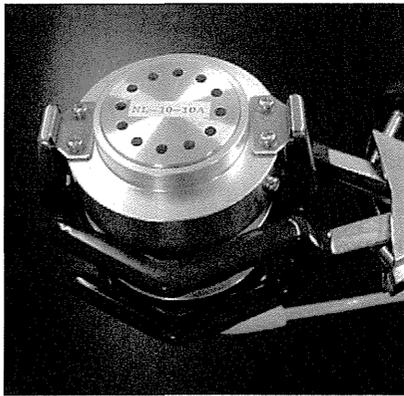


図1 Multi-Nozzle Cascade Impactor (上図) を用いる室内空気中の粒子状物質のサンプリング (下図)

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。粒子状 3 段区分の粒径範囲は、1 段目 (P1 ステージ) :  $>10 \mu\text{m}$ 、2 段目 (P2 ステージ) :  $10 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、3 段目 (P3 ステージ) :  $<2.5 \mu\text{m}$  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 C18 Fast Flow、3M 製) を用いた (G ステージ)。各フィルターはアセトンによ

り浸漬洗浄後、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 :  $14.4 \text{ m}^3$ )。空気採取後のフィルターは、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 0.5 mL とし、分析用試料とした。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、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) およ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  $\pm 5$  秒以内に出現し、かつ両者の相対強度が標準物質の  $\pm 20\%$  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算出し、別に作成した検量線を用いて定量計算を行なった。

### B-2 可塑剤による室内空気汚染と曝露評価

本年度は合計 58 物質を測定対象とした。3 段階 ( $>10 \mu\text{m}$ 、 $2.5\text{-}10 \mu\text{m}$ 、 $<2.5 \mu\text{m}$ ) の粒子状物質およびガス状物質を分別捕集可能できる 4 段インパクターを用いて、50 軒の住宅の居間において室内空気を 24 時間採取した。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  $\mu\text{g}$  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

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:  $14.4 \text{ m}^3$ )。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、ピフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフェン、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 室内外のガスおよび粒子中準揮発性有機化合物に関する研究

Multi-nozzle cascade impactor を用いる粒子状 (PM<sub>10</sub>、PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub> および PM<sub>2.5</sub>) 及びガス状 SVOC の同時・粒径別分別サンプリング法を確立した。一般家庭 10 軒を調査対象としてあらかじめアセトンで洗浄した ODS フィルターおよび加熱処理した石英フィルターを 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及び室外空気を採取した (採取量: 14.4 m<sup>3</sup>)。採取後のフィルターにアセトン 2 mL および内部標準として Benzophenone-d<sub>10</sub> 10 µg を加えて 15 分間超音波抽出して得られた抽出液を分析試料とした。定量にはガスクロマトグラフ/タンデム質量分析計 (GC/MS/MS, Shimadzu GCMS-TQ8030) を用い、多重反応モニタリング (MRM) モードで検出を行った。

#### 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

居住住宅 50 軒を対象とした実態調査の結果、室内空気については臭素系難燃剤 5 物質が検出され、最大値が最も高かったのは 2,4,6-Tribromophenol (10.8 ng/m<sup>3</sup>) であった。また、検出率では 2,4,6-Tribromophenol が 100%、Hexabrombenzene が 68%と高く、それぞれの濃度中央値は 0.93 ng/m<sup>3</sup>、0.03 ng/m<sup>3</sup> であった。その他の 3 物質については、検出率は 6%~14%の範囲であった。

一方、ハウスダスト中からは難燃剤 8 物質が検出され、最大値が高かったのは TBBPA (7,510 ng/g)、HBCD (5,940 ng/g) であった。また、検出率が 50%以上の難燃剤は、BDE-209 (100%)、TBBPA-BDBPE (77%)及び HBCD (75%)の 3 物質であり、それぞれの中央値は 225 ng/g、124 ng/g および 406 ng/g であった。

#### C-2 可塑剤による室内空気汚染と曝露評価

50 軒の居住住宅の居間について、室内空気中のフタル酸系可塑剤を測定した結果、対象とした 21 物質中 9 物質 (DMP、DEP、DiBP、DBP、DHP、BBzP、DEHP、DOP および DiNP) が検出された。最も高濃度で検出されたのは DBP (3.6 µg/m<sup>3</sup>) であり、それに続いて DiBP (3.0 µg/m<sup>3</sup>) および DEHP (1.3 µg/m<sup>3</sup>) が比較的高濃度で検出された。存在形態に関しては、粒径別の各捕集ディスクの分析結果から DMP および DEP は主にガス状物質を捕集する C<sub>18</sub> ディスクから検出されたのに対し、他の化合物の多くは、PM<sub>2.5</sub> 画分に比較的多く存在する傾向がみられた。

一方、非フタル酸系の可塑剤として、DMA

(最大濃度  $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DiPA ( $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DBA ( $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DiBA ( $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) および DEHA ( $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) などが検出された。また、測定対象とした有機リン系可塑剤/難燃剤 14 物質の中で 9 物質が検出され、TCMEP が最も高濃度 ( $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) かつ高頻度 (100%) で検出された。ほとんどの有機リン系可塑剤/難燃剤は主に PM2.5 で多く検出されたが、TBP および TCEP については主要な存在形態がガス状である住宅も存在した。

### C-3 防蟻剤・殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価

33 軒の居間の室内空気中から、測定対象としたいずれかの殺虫剤成分が検出された。

ネオニコチノイド系の殺虫剤では、ジノテフランが 4 軒から、ニテンピラムが 1 軒から検出された。ジノテフランとニテンピラムはいずれも粒子状として検出され、ジノテフランの最大濃度は  $0.20 \text{ng}/\text{m}^3$  であった。ネオニコチノイド系殺虫剤では、エチプロールが 3 軒、フィプロニルが 2 軒で検出され、これらの 2 物質も粒子状として検出され、最大検出濃度はエチプロールの  $0.86 \text{ng}/\text{m}^3$  であった。

ピレスロイド系殺虫剤では、アレスリンが 3 軒、トラロメトリンが 1 軒、ビフェントリンが 5 軒、フェノトリンが 1 軒、ペルメトリンが 16 軒、フタルスリンが 11 軒、エトフェンプロックスが 7 軒、シラフルオフエンが 5 軒の居間空気から検出された。アレスリン、フェノトリンおよびエトフェンプロックスについては粒子状画分のみから検出されたのに対し、トラロメトリン、ビフェントリン、ペルメトリン、フタルスリンおよびシラフルオフエンでは住宅によってガス状のみ、粒子状のみ、あるいは両者が混在するケースがみられた。最大検出濃度はフタルスリンの  $693 \text{ng}/\text{m}^3$  であった。

ハウスダストについては、調査を行った 50 軒のうち 6 軒では必要な量のハウスダストが採取できなかったため、44 軒分の試料について分析を行った。その結果、36 家庭のハウスダスト試料から殺虫剤成分が検出され

た。ネオニコチノイド系の殺虫剤では、イミダクロプリドが 5 検体から、クロチアニジンが 4 検体から、ニテンピラムが 1 検体から、チアクロプリドが 1 検体から、チアメトキサムが 2 検体から検出された。最大検出濃度はクロチアニジンの  $35 \text{ng}/\text{g}$  であった。ネオニコチノイド系の殺虫剤では、エチプロールが 5 検体から、フィプロニルが 5 検体から検出された。最大検出濃度はフィプロニルの  $480 \text{ng}/\text{g}$  であった。ピレスロイド系殺虫剤では、アレスリンが 1 検体から、ビフェントリンが 1 検体から、フェノトリンが 1 検体から、ペルメトリンが 16 検体から、フタルスリンが 5 検体から、エトフェンプロックスが 2 検体から、シラフルオフエンが 4 検体から検出された。最大検出濃度はペルメトリンの  $14800 \text{ng}/\text{g}$  であった。

一方、シロアリ駆除にネオニコチノイド系殺虫剤を用いた木造一戸建住宅 7 軒 (4 軒はイミダクロプリド、3 軒はクロチアニジンを使用) で、1 階の部屋を中心に室内空気 ( $n=16$ ) 及びハウスダスト ( $n=12$ ) を採取した測定を行った結果、室内空気およびハウスダストから、シロアリ駆除剤に含まれているネオニコチノイド系殺虫剤およびトリアゾール系木材保存剤が検出され、空気中からの検出率は 40~83%、ハウスダストからの検出率は 100% であった。濃度は最大値で、室内空気中ではイミダクロプリド  $17.6 \text{pg}/\text{m}^3$ 、クロチアニジン  $1,090 \text{pg}/\text{m}^3$ 、シプロコナゾール  $221 \text{pg}/\text{m}^3$ 、ハウスダスト中ではイミダクロプリド  $98,900 \text{ng}/\text{g}$ 、クロチアニジン  $1,790 \text{ng}/\text{g}$ 、シプロコナゾール  $117 \text{ng}/\text{g}$  であった。これらの値より、室内環境由来の曝露量最大値を試算し、それらが ADI に占める割合を算出したところ、ネオニコチノイド系殺虫剤、トリアゾール系木材保存剤とも、ADI に占める割合は 0.9% 未満であった。

### C-4 室内外のガスおよび粒子中準揮発性有機化合物に関する研究

室内および屋外空気中の SVOC 濃度および存在形態について検討した。一般家庭 10

軒について室内及び屋外空気を採取し、SVOC 26 物質について GC/MS/MS/MRM 法により定量した結果、室内空気中からは測定対象の 26 物質中 16 物質が検出され、全ての住宅から 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TXIB) および Dibutyl phthalate が検出された。TXIB は主にガス状で存在するのに対し、Dibutyl phthalate や Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 等他のフタル酸エステル系可塑剤は粒子に吸着した状態で存在することが判明した。DEHP の代替可塑剤である Bis(2-ethylhexyl) terephthalate や Diisononyl phthalate も検出され、代替可塑剤による室内汚染の実態が明らかになった。一方、屋外空気については、測定対象の 26 物質中 10 物質が検出されたが、その濃度は室内空気中濃度に比べて極めて低く、屋外から室内へ流入した微小粒子に室内において SVOC が吸着し、新たな曝露媒体を形成する可能性が示唆された。

#### 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

建材・家庭用品 26 製品からの SVOC 放散についてマイクロチャンバー法による放散試験を行った結果、最も普遍的に検出された Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate 放散速度は、PVC タイルでは 0.2~8.6  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、クッションフロアでは 3.2~11.8  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、カーペットタイルでは 4.1  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  (2 製品の平均値)、テーブルクロスと滑り止めマットではそれぞれ 0.2~1.2  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、1.0~11.0  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  であった。また、DINP (2.7~6.2  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) あるいは DIDP (0.3~1.9  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ) の放散がみられる製品も存在した。また、マイクロチャンバー法を床材等からの殺虫剤再放散の評価系に適用できる可能性があることを併せて示し、室内の SVOC 汚染源の探索方法としてマイクロチャンバー法が有用であることを明らかにした。

#### 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。

最終年度である平成 26 年度は、前年度までに確立した粒子状 (PM10、PM10-PM2.5 および PM2.5) およびガス状の SVOC の同時・分別サンプリング法を用いて、地方衛生研究所の協力の下に 50 家庭で室内空気中 SVOC 濃度に関する全国規模の実態調査を実施した。また、室内空気のサンプリングと同時期に同一の家庭においてハウスダストの採取を実施し、ハウスダスト中に存在する SVOC についても調査を行った。

このようにして得られた室内環境媒体中の SVOC を測定した結果、室内空気中から 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える最大濃度で検出された SVOC は、DMA (7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DiPA (6.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DBP (3.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DiBP (3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、DEHP (1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) および DBA (1.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の 6 化合物であり、いずれも可塑剤 (フタル酸エステル類 およびアジピン酸エステル類) であった。

可塑剤について室内空気中の最大検出濃度が高い SVOC はピレスロイド系殺虫剤であるが、フタルスリンが 693  $\text{ng}/\text{m}^3$  の濃度で検出された他はいずれも 20  $\text{ng}/\text{m}^3$  以下のレベルであった (アレスリン, 19.1  $\text{ng}/\text{m}^3$ ; ペルメトリン, 16.7  $\text{ng}/\text{m}^3$ ; シラフルオフエン, 10.3  $\text{ng}/\text{m}^3$ )。

臭素系難燃剤では 2,4,6-Tribromophenol および HBCD がそれぞれ 10.8  $\text{ng}/\text{m}^3$ 、1.4  $\text{ng}/\text{m}^3$  の最高濃度で検出されたが、それ以外の化合物についてはいずれも 1.0  $\text{ng}/\text{m}^3$  以下の濃度であった。同様に、ネイニコチノイド系殺虫剤の室内空気中濃度も低く、防蟻剤処理を行った家屋を対象にした調査でクロチアニジンが最高濃度 1.1  $\text{ng}/\text{m}^3$  で検出された他は、いずれも 1.0  $\text{ng}/\text{m}^3$  以下であった。

本研究において検出された SVOC の多くが PM2.5 と呼ばれる  $<2.5 \mu\text{m}$  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 PM2.5 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いると考えられる。実際に、今年度の研究で室内外の粒子状物質に吸着している SVOC を比較した結果、室内の PM<sub>2.5</sub> に吸着したフタル酸エステル (DBP および DEHP) 量は屋外の PM<sub>2.5</sub> に吸着したものよりも多く、両者の差異が 10 倍を超える事例も存在した。室内の PM<sub>2.5</sub> の大部分は屋外に由来することから、屋外から室内に流入した PM<sub>2.5</sub> に室内でフタル酸エステル類が吸着し、結果的に室内空気中濃度が増大しているものと考えられる。

#### E. 結論

本研究で確立した Multi-Nozzle Cascade Impactor による分別採取法を用いて、全国 50 家庭の室内空気並びにハウスダスト中の難燃剤、可塑剤および殺虫剤など SVOC を測定し、室内環境中の SVOC の濃度とその存在形態 (ガス状・粒子状 (>10 μm、2.5~10 μm および <2.5 μm) ・ハウスダスト) を明らかにした。

測定対象とした SVOC の中ではフタル酸エステル類が最も高い濃度範囲で検出されたが、DBP および DEHP は室内濃度指針値を十分に下回っており、直ちに健康影響が懸念されるレベルではない。ただし、多様な SVOC がハウスダストに吸着して室内環境中に存在することが明らかになったことから、ハウスダストを媒体とした経口曝露量の評価手法を確立し、食品や飲料水などからの寄与も考慮に入れた精緻なリスク評価が今後必要になるものと考えられる。

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

##### 論文発表

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. *Sci Total Environ*, 2014, 491-492: 28-33.

##### 学会発表

- 1) 斎藤育江、大貫 文、保坂三継、中江大: ネオニコチノイドの揮散に及ぼす粒子状物質、温湿度、水分の影響、第 23 回日本臨床環境医学会 (2014. 6)
- 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環境中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の分別定量. フォーラム 2014 衛生薬学・環境トキシコロジー (2014. 9)
- 3) Takeuchi S., Jin K., Sato M., Kobayashi S., Kojima H., Saito I., Uemura H., Tanaka-Kagawa T., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air. 33rd International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014 (ICAEC 2014) (2014.11)
- 4) 斎藤育江、大貫 文、保坂三継、中江大: 室内環境中ネオニコチノイド系殺虫剤及びトリアゾール系木材保存剤の測定、平成 26 年度室内環境学会学術大会 (2014. 12)
- 5) 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 川原陽子, 上村仁, 斎藤育江, 武内伸治, 五十嵐良明, 神野透人: 室内外空気中の粒子状およびガス状揮発性有機化合物に関する研究. 平成 26 年度室内環境学会学術大会 (2014. 12)
- 6) 田原麻衣子, 香川(田中)聡子, 川原陽子, 五十嵐良明, 神野透人: ガスクロマトグラフ/タンデム質量分析計による空気中の準揮発性有機化合物一斉分析法の開発. 平成 26 年度室内環境学会学術大会 (2014. 12)
- 7) 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 (その 2). 日本薬学会第 135 年会 (2015.3)

- 8) 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 真弓加織, 川原陽子, 上村仁, 斎藤育江, 武内伸治, 五十嵐良明, 神野透人: 準揮発性有機化合物の室内及び屋外空气中濃度と存在形態に関する研究. 日本薬学会第 135 年会 (2015.3)

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><b>[臭素系難燃剤]</b></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> <li>20) TXIB</li> <li>21) Octamethyl Cyclotetrasiloxane</li> <li>22) Decamethyl Cyclopentasiloxane</li> <li>23) Dodecamethyl Cyclohexasiloxane</li> </ol>
<p><b>[フタル酸エステル系可塑剤]</b></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><b>[リン酸トリエステル系可塑剤/難燃剤]</b></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><b>[非フタル酸エステル系可塑剤・関連化合物]</b></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><b>[防蟻剤・殺虫剤]</b></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) Phthalhrin</li> <li>8) Ethofenprox</li> <li>9) Silafluofen</li> <li>10) Thiacloprid</li> <li>11) Acetamiprid</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> <p><b>[トリアゾール系木材保存剤]</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Cyproconazole</li> <li>2) Propiconazole</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

分担課題名 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 課長補佐

研究要旨

臭素系難燃剤による室内環境の汚染実態を把握するため、平成 25 年度及び 26 年度に北海道から沖縄にかけての住宅で調査を行った。本報告書では、平成 25 年度採取のハウスダスト中濃度(n=19)及び、平成 26 年度採取の室内空気中濃度(n=50) 及びハウスダスト中濃度(n=44)について報告する。平成 25 年度採取のハウスダスト調査では、測定対象の 11 物質がすべて検出され、最大値が高かったのは HBCD (5,850 ng/g)、BDE-209 (3,300 ng/g)であった。また、検出率が 50%以上だったのは、BDE-209(100%)、HBCD(84%)、TBBPA(79%)及び HBB(53%)の 4 物質であり、それぞれの中央値は、364 ng/g、274 ng/g、19.5 ng/g 及び 10.3 ng/g であった。平成 26 年度採取の室内空気の調査では 5 物質が検出され、最大値が高かったのは TBPh (10.8 ng/m<sup>3</sup>)であった。また検出率では、TBPh が 100%、HBB が 68%と高く、それぞれの濃度中央値は 0.93 ng/m<sup>3</sup>、0.03 ng/m<sup>3</sup>であった。その他の 3 物質については、検出率が 6 %～14%であった。平成 26 年度採取のハウスダスト調査では 8 物質が検出され、最大値が高かったのは TBBPA (7,510 ng/g)、HBCD (5,940 ng/g)であった。また、検出率が 50%以上だったのは、BDE-209(100%)、TBBPA-BDBPE(77%)及び HBCD(75%)の 3 物質であり、それぞれの中央値は、225 ng/g、124 ng/g 及び 406 ng/g であった。

A. 研究目的

臭素系難燃剤は安価で難燃性が高いため、世界中で使用されている。しかし、人体への残留性が指摘されたことから、ポリ臭素化ビフェニル及びポリ臭素化ジフェニルエーテルについては、欧州有害物質使用制限（Restriction on Hazardous Substances; RoHS）指令、ストックホルム条約（Persistent Organic Pollutants; POPs 条

約）により使用等の規制が行われている。

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、室内空気中及びハウスダスト中の難燃剤濃度を調査した。試料の採取は、北海道から沖縄にかけての住宅で行い、平成 25 年度は 21 軒(調査期間：平成 25 年 10 月～平成 26 年 1 月)、平成 26 年度は

50 軒(調査期間：平成 26 年 7 月～9 月)において実施した。今回は、平成 25 年度採取のハウスダスト中濃度、平成 26 年度採取の室内空气中濃度及びハウスダスト中濃度について報告する。また、2 年間の調査で得られた濃度最大値を用いて、室内環境由来の臭素系難燃剤曝露量を推計した結果についても合わせて報告する。

## B. 研究方法

### 1. 測定対象物質(略号)

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)。

### 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、掃除機にテフロン繊維製のダストバックを装着し、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、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 25 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。

### 3. 空气中難燃剤の測定法

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。粒子状 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)。各フィルターはアセトンにより浸漬洗浄後、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>)。空気採取後のフィルターは、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 0.5mL とし、分析用試料とした。

### 4. 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°C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(°C)、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<sub>6</sub>Br<sub>5</sub>O<sup>-</sup>が生成することから、1st MRM及び2nd MRM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: 2.3 min)、両者を区別して定量することが可能であった。

## C. 結果

### 1. ハウスダスト(平成25年度採取)測定結果

住宅におけるハウスダスト調査の結果を表2に示す。調査対象住宅は21軒であったが、そのうち2軒ではダストがほとんど採取できなかったため、試料数はn=19であった。測定の結果、対象とした11物質すべてが検出され、最も高濃度だったのはHBCD(5,850 ng/g)、次いでBDE-209(3,300 ng/g)の濃度が高かった。また、検出率では、BDE-209が100%、HBCDが84%と高かった。なお、検出率が50%を超えた物質は前述のBDE-209、HBCDに加え、TBBPA(79%)及びHBB(53%)の4物質であり、それぞれの中央値は、364 ng/g、274 ng/g、19.5 ng/g、10.3 ng/gであった。

次に各住宅(n=19)のハウスダストから検出された臭素系難燃剤濃度について、物質相互の関連をみるため、単相関分析を行った。結果を表3に示す。有意な正の相関(p<0.01)がみられたのは、BDE-28とBDE-47(r=0.997)、BDE-209とHBB(r=0.871)、BDE-209とHBCD(r=0.771)、

BPBPhE と TBPh( $n=0.934$ )、HBB と HBCD( $r=0.917$ )であった。

## 2. 平成 25 年度採取ハウスダスト中濃度と室内空气中濃度との関連

同一住宅( $n=19$ )においてハウスダストと室内空気(調査結果は平成 25 年度報告書に記載)を調査したことから、両者から検出された臭素系難燃剤濃度の関連をみると、ハウスダスト及び室内空気の両方で、検出率が 50%を超える物質は無く、ハウスダストから 100%検出された BDE-209 は、空気からの検出率が 15.8%と低く、空気から 100%検出された TBPh は、ハウスダストからの検出率が 36.8%と低かった。ハウスダスト及び空気からの検出率がいずれも 30%を超えた 3 物質(HBB、TBBPA 及び TBPh)について、同一室内で測定したハウスダスト濃度及び空气中濃度について解析を行った結果では、ハウスダスト中及び室内空气中の難燃剤濃度に有意な相関が認められる物質はなかった。

## 3. 室内空気(平成 26 年度採取)測定結果

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 4 に示す。測定対象 11 物質のうち、室内空気から 5 物質が検出された。濃度最大値が最も大きかったのは、TBPh ( $10.8 \text{ ng/m}^3$ )、次いで HBCD( $1.4 \text{ ng/m}^3$ )の濃度が高かった。検出率では、TBPh が 100%、HBB が 68%と高く、それぞれの濃度中央値は  $0.93 \text{ ng/m}^3$ 、 $0.03 \text{ ng/m}^3$ であった。その他の 3 物質については、検出率が 6%~14%であった。空気採取は 4 段インパクターで行ったこと

から、検出された物質が各ステージでどのような濃度割合で捕集されたかを知るため、調査対象物質が検出された試料ごとに 4 段の合計濃度を 100 として各ステージの濃度割合を算出し、ステージ別に平均した。結果を図 2 に示す。HBCD、TBBA-BDBPE 及び TBBPA は、P1 ステージ~P3 ステージの粒子状でのみ検出され、TBPh 及び HBB はガス状でのみ検出された。また、粒子状のみで検出された 3 物質は粒径分布が異なっており、粒径の大きな粒子に多く分布している順として、TBBPA-BDBPE>HBCD>TBBPA という傾向が見られた。

次に各住宅( $n=50$ )の室内空气中から検出された臭素系難燃剤 5 物質の濃度について、相互の関連をみるため単相関分析を行った。しかし、有意な相関はみられるものは無かった。

## 4. ハウスダスト(平成 26 年度採取)測定結果

住宅におけるハウスダスト調査の結果を表 5 に示す。調査対象住宅は 50 軒であったが、そのうち 6 軒ではダストがほとんど採取できなかったため、試料数は  $n=44$  であった。測定の結果、8 物質が検出され、最も高濃度だったのは TBBPA ( $7,510 \text{ ng/g}$ ) 次いで HBCD ( $5,940 \text{ ng/g}$ )の濃度が高かった。また、検出率では、BDE-209(100%)、HBCD(75%)、TBBPA-BDBPE(79%)の 3 物質が 50%を超えており、それぞれの中央値は、 $225 \text{ ng/g}$ 、 $406 \text{ ng/g}$ 、 $124 \text{ ng/g}$ であった。

次に各住宅( $n=44$ )のハウスダストから検出された臭素系難燃剤濃度について、

物質相互の関連をみるため、単相関分析を行った。しかし、有意な相関はみられるものは無かった。

#### 5. 平成 26 年度採取ハウスダスト中濃度と室内空気中濃度との関連

同一住宅(n=44)においてハウスダストと室内空気を調査したことから、両者から検出された臭素系難燃剤濃度の関連をみると、ハウスダスト及び室内空気の両方で、検出率が 50%を超える物質は無く、ハウスダストから 100%検出された BDE-209 は、空気からは検出されず、空気から 100%検出された TBPh は、ハウスダストからの検出率が 15.9%と低かった。また、ハウスダスト及び空気からの検出率がいずれも 30%を超える物質が無かったため、ハウスダスト中と空気中の臭素系難燃剤濃度の関連については解析を行わなかった。

#### 6. 平成 25 年度調査結果と平成 26 年度調査結果の比較

住宅の全国調査は平成 25 年度及び平成 26 年度の 2 年間に渡って行ったが、調査時期が異なっており、平成 25 年度は 10 月～1 月の秋季・冬季、平成 26 年度は 7 月～9 月の夏季に実施した。そこで、季節による室内環境中臭素系難燃剤の変動について情報を得るため、物質の検出状況及び濃度最大値について年度ごとの比較を行った。室内空気では平成 25 年度には 6 物質、平成 26 年度には 5 物質が検出され、5 物質(HBB、TBBPA、TBBPA-BDBPE、TBPh、HBCD)が両年度で共通していた。そこでこの 5 物質について、検出率を比

較すると、5 物質中 3 物質で平成 25 年度よりも平成 26 年度の方が高く、濃度最大値では 5 物質すべてで、平成 25 年度よりも平成 26 年度の方が高かった(1.8 倍～7.8 倍)。したがって、秋季・冬季よりも夏季の方が空気中濃度が高くなる傾向がみられた。一方、ハウスダストでは平成 25 年度には 11 物質、平成 26 年度には 8 物質が検出され、平成 25 年度の秋季・冬季の方が検出物質が多かった。また、このうち 8 物質(BDE-47、BDE-209、BPBPhE、HBB、TBBPA、TBBPA-BDBPE、TBPh、HBCD)は両方の年度で共通して検出されていたことから、検出率を比較すると、平成 25 年度の方が高頻度に検出された物質は 5 種、平成 26 年度の方が高頻度だった物質が 2 種、両年度で同程度だった物質が 1 種であった。次に、濃度最大値を比較すると、平成 25 年度の方が高かった物質は 4 種(1.2 倍～12.2 倍)、平成 26 年度の方が高かった物質が 3 種(1.3 倍～14.7 倍)、両年度で同程度だった物質が 1 種であり、秋季・冬季の方が夏季よりも、検出される物質数及び検出率が若干高い傾向がみられた。

平成 25 年度及び平成 26 年度に同一の住宅で採取した試料については、室内空気が 9 件、ハウスダストが 7 件あった。そこで、これらの試料から高頻度に検出された物質について濃度の比較を行った。室内空気からは、TBPh がすべての試料から検出されており、25 年度は平均値 : 0.67 ng/m<sup>3</sup>、中央値 : 0.53 ng/m<sup>3</sup>、26 年度は平均値 1.2 ng/m<sup>3</sup>、中央値 : 1.1 ng/m<sup>3</sup> であり、26 年度の夏季調査の方が濃度が高かった。ハウスダストでは、BDE-209 及び HBCD

がすべての試料から検出され、BDE-209の濃度についてみると、25年度は平均値：739 ng/m<sup>3</sup>、中央値：246 ng/m<sup>3</sup>、26年度は平均値：438 ng/m<sup>3</sup>、中央値：149 ng/m<sup>3</sup>、HBCDについては、25年度は平均値：1,260 ng/m<sup>3</sup>、中央値：480 ng/m<sup>3</sup>、26年度は平均値：897 ng/m<sup>3</sup>、中央値：554 ng/m<sup>3</sup>と、いずれも25年度の秋季・冬季の方が濃度が高かった。

#### 7. 室内環境由来の臭素系難燃剤曝露量推計

平成25年度及び平成26年度の調査で得られた濃度の最大値を用いて室内環境由来の臭素系難燃剤曝露量を試算し、それらがADI<sup>(1-8)</sup>に占める割合を算出した。2年間の調査における濃度最大値は、室内空気では、BDE-209：0.95 ng/m<sup>3</sup>、HBB：0.47 ng/m<sup>3</sup>、TBBPA：0.75 ng/m<sup>3</sup>、TBBPA-BDBPE：0.27 ng/m<sup>3</sup>、TBPh：10.8 ng/m<sup>3</sup>、HBCD：1.4 ng/m<sup>3</sup>であった。BDE-28、BDE-47、BDE-100、BPBPhE、PBPhは室内空気からは検出されなかったため濃度を「0」として推計を行った。またハウスダストにおける最大値は、BDE-28：92.0 ng/g、BDE-47：261 ng/g、BDE-100：238 ng/g、BDE-209：4,330 ng/g、BPBPhE：1,230 ng/g、HBB：451 ng/g、PBPh：16.8 ng/g、TBBPA：7,510 ng/g、TBBPA-BDBPE：4,480 ng/g、TBPh：130 ng/g、HBCD：5,940 ng/gであった。なお、曝露量の算出にあたっては、1日の呼吸量を成人：15 m<sup>3</sup>、子ども：9 m<sup>3</sup>、ハウスダスト摂取量を成人：50 mg/day、子ども：100 mg/day、体重を成人：50 kg、子ども：20 kgと仮定した。推計された曝露量最大値及びそれらがADI等に占める

割合を表6に示す。BDE-28、TBBPA-BDBPE及びPBPhについては、ADIに相当する値が示されていないため、ADIに占める曝露量の割合は算出しなかった。曝露量の推計では、成人、子ども共に、TBPhを除き、空気由来よりもハウスダスト由来の曝露量の方が多かった。曝露量合計が最も大きかったのは、TBBPA及びHBCDであり、成人ではTBBPA：0.00774 µg/kg/day、HBCD：0.00636 µg/kg/day、子どもではTBBPA：0.0379 µg/kg/day、HBCD：0.0303 µg/kg/dayであった。また、推計された曝露量がADIに占める割合では、BDE-47及びBDE-100の値が高かったが、いずれもADIの2%未満であり、成人ではBDE-47：0.26%、BDE-100：0.24%、子どもではBDE-47：1.3%、BDE-100：1.2%と求められた。

#### D. 考察

室内環境中から検出された臭素系難燃剤について、ハウスダストと室内空気では、検出率の高い物質が異なっていた。これについては、分子量が小さく蒸気圧が比較的高い物質(例 TBPh 分子量：330.8、蒸気圧：3.03×10<sup>-4</sup> mmHg at 25°C)は空気に、分子量が大きく蒸気圧が低い物質(例 BDE-209 分子量：959.2、蒸気圧：4.67×10<sup>-12</sup> mmHg at 25°C)はハウスダストに主に分布するためと考えられた。

平成25年度及び平成26年度の調査結果を比較した結果では、秋季・冬季に調査を行った平成25年度では、26年度よりもハウスダスト中の臭素系難燃剤が高濃度になる傾向があり、夏季に調査を行っ

た平成 26 年度では、25 年度よりも室内空气中濃度が高くなる傾向がみられた。これらの結果より、難燃剤含有製品から室内環境中に放出された臭素系難燃剤は、季節により空气中/ハウスダスト中の分配が変化し、気温の高い夏季には、室内空気への分配が、増加することが考えられた。

室内環境由来の臭素系難燃剤曝露量推計では、ADI に占める割合が最大で 1.3% と求められ、室内環境由来の曝露量はそれほど大きくはないと考えられた。しかし、難燃剤含有製品から室内環境中に放出された臭素系難燃剤は、ハウスダストに吸着するだけでなく、壁、床等室内の内装材表面にも吸着していることが考えられる。したがって、幼児ではこれらを手で触り、その手をなめることによる曝露も加わることから、子どもについての実際の曝露量は、推計した値よりも高い可能性が考えられた。

#### E. 結論

北海道から沖縄の住宅において、臭素系難燃剤による室内環境の汚染実態調査を行った。平成 25 年度には、住宅 19 軒でハウスダスト調査を行った。また、平成 26 年度には、住宅 50 軒で室内空気及びハウスダストについて調査を行った。平成 25 年度のハウスダスト調査では、測定対象の 11 物質がすべて検出され、最大値が高かったのは HBCD (5,850 ng/g)、BDE-209 (3,300 ng/g)であった。また、検出率が 50% を超えた物質は BDE-209(100%)、HBCD(84%)、TBBPA (79%) 及び HBB(53%)の 4 物質であり、それぞれの中

央値は、364 ng/g、274 ng/g、19.5 ng/g、10.3 ng/g であった。平成 26 年度に実施した室内空気の調査では 5 物質が検出され、最大値が高かったのは TBPh (10.8 ng/m<sup>3</sup>)であった。検出率では、TBPh が 100%、HBB が 68%と高く、それぞれの濃度中央値は 0.93 ng/m<sup>3</sup>、0.03 ng/m<sup>3</sup>であった。また、平成 26 年度のハウスダスト調査では 8 物質が検出され、最も高濃度だったのは TBBPA (7,510 ng/g)、次いで HBCD (5,940 ng/g)の濃度が高かった。また、検出率では、BDE-209(100%)、HBCD(75%)、TBBPA-BDBPE(79%)の 3 物質が 50%を超えており、それぞれの中央値は、225 ng/g、406 ng/g、124 ng/g であった。

#### 文献

- 1) European Union : Risk Assessment Final Report, 2,2',6,6'-TETRABROMO-4,4'-ISOPROPYLIDENEDIPHENOL(TETRABROMOBISPHENOL-A or TBBP-A), CAS No: 79-94-7, EINECS No: 201-236-9, Part II – Human Health, 4th Priority List, Volume: 63,2006
- 2) European Union : Risk Assessment Final Report, bis(pentabromophenyl) ether, EINECS No: 214-604-9, 1st Priority List, Volume: 17, 2002
- 3) 環境省環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 8 巻、2,4,6-トリブロモフェノール、平成 22 年 3 月
- 4) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構、厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価、ヘキサブロモシクロドデカン、CAS 番号 25637-99-4、平成 25 年 10