

201428017B

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 24-26 年度 総合研究報告書

研究代表者 神野 透人

平成 27 (2015) 年 3 月

## 目 次

I. 総合研究報告書	
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 神野 透人	・・・ 1
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 斎藤 育江	・・・ 11
2. 室内空気中の可塑剤分析法の検討 小島 弘幸、武内 伸治	・・・ 29
3. 防蟻剤・殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価 上村 仁	・・・ 54
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 斎藤 育江	・・・ 77
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 香川(田中) 聡子、神野 透人、田原 麻衣子、川原 陽子、真弓 加織	・・・ 90
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 金 炫兌	・・・ 149
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	・・・ 176
IV. 研究成果の刊行物・別刷	

# I. 総合研究報告書

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)  
総合研究報告書

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 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 年度には 20 家庭において SVOC 濃度調査の実証試験を実施し、最終年度の平成 26 年度は、地方衛生研究所の協力の下に 50 家庭で室内空気中およびハウスダスト中の SVOC 濃度に関する全国規模の実態調査を実施した。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 Dibutyl Adipate ( $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 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、室内空気中から Phthalthrin などのピレスロイド系殺虫剤や 2,4,6-Tribromophenol および Hexabromocyclododecane などの臭素系難燃剤も検出されたが、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 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ことが推察される。また、顔料由来と考えられる PCB を含む多様な 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するとともに、今後は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)、小島 弘

幸 (北海道立衛生研究所理化学部・主幹)、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 勲 (早稲田大学理工学術院・講師)、金 炫兌 (早稲田大学理工学術院・講師)

研究協力者: 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)、岡元 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℃～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。

### B-1 粒子状およびガス状 SVOC の同時・分別サンプリング

サイズおよび騒音の観点から居住室内に持ち込み可能な室内空気採取用ポンプの最大流速が 10 L/min であることを考慮し、設計流速 10 L/min の特注 4 段インパクター (東京ダイレック製) を空気の採取に用いた(図 1)。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。粒子状物質の粒径範囲は 1 段目 (P1 ステージ): >10 μm、2 段目 (P2

ステージ): 10~2.5  $\mu\text{m}$ 、3 段階目 (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 には中心部分を直径 18 mm のポンチで打ち抜いた石英フィルターを使用した。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、4 段階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 (採取空気量: 14.4 m<sup>3</sup>)。

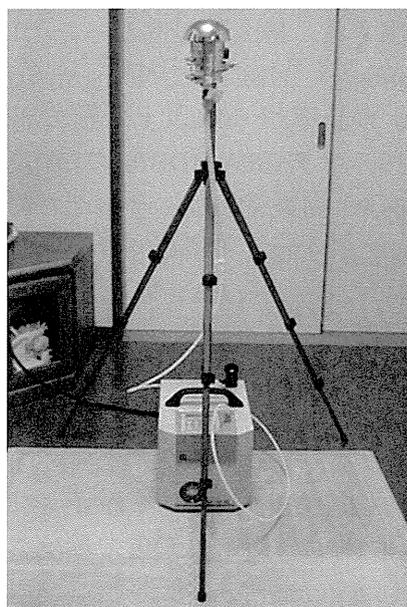
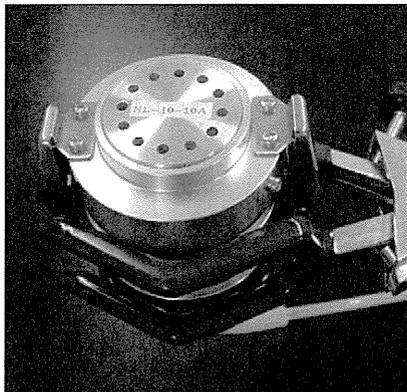


図 1 Multi-Nozzle Cascade Impactor (上図) を用いる室内空気中の粒子状物質のサンプリング (下図)

## B-2 難燃剤による室内空気汚染と曝露評価

空気採取後のフィルターにアセトン 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。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を行なった。

## B-3 可塑剤による室内空気汚染と曝露評価

最終的に計 58 物質の可塑剤および関連物質を測定対象とした。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-4 防蟻剤・殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価

防蟻剤・殺虫剤については、4 段階インパクターでの分粒によって検出感度が低下することが懸念されるため、粒子状物質を一括して石英フィルター上に捕集した。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 (採取空気量: 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  $\mu\text{g}$  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。

#### B-5 ハウスダストを介する SVOC の曝露評価

ハウスダスト採取器具から調査対象物質である可塑剤が混入することを避けるため、図 2 に示すような、ハウスダスト捕集バッグ(フッ素樹脂製糸で縫製)、バッグホルダーおよび接続チューブ等、ハウスダスト接触部分が全てフッ素樹脂製素材で構成されるサンプリングデバイスを考案、自作した。このデバイスを充電式ハンディクリーナー(リョービ社製、BHC1400)に接続し、住居の床・棚などから偏りのないようサンプリングするよう調査協力者に依頼してハウスダストを採取した。

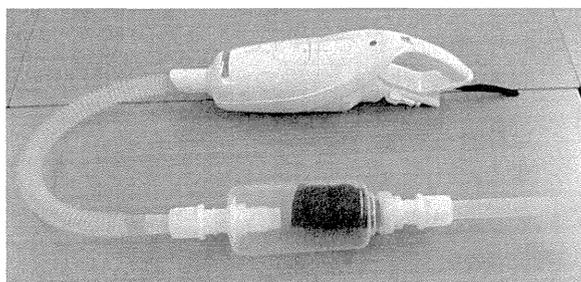


図 2 フッ素樹脂製ハウスダストサンプリングデバイス

#### B-6 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

室内環境中の SVOC 放散源探索手法としてマイクロチャンバーの適用可能性を検証する目的で、建材・家庭用品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 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、再放散速度の定量的な評価を試み

た。

#### C. 結果

本研究では、最終年度の全国実態調査に向けて、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 測定方法の確立(平成 24 年度)、20 家庭を対象にした SVOC 濃度調査の実証試験(平成 25 年度)を実施し、平成 26 年度に地方衛生研究所の協力の下に 50 家庭で室内空気中およびハウスダスト中の SVOC 濃度に関する全国規模の実態調査を行った。したがって、ここでは平成 26 年度の全国実態調査を中心に結果を記す。

##### 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 ( $10.8 \text{ ng/m}^3$ )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  $0.93 \text{ ng/m}^3$ 、 $0.03 \text{ ng/m}^3$ 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 ( $7,510 \text{ ng/g}$ )、HBCD ( $5,940 \text{ ng/g}$ )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  $225 \text{ ng/g}$ 、 $124 \text{ ng/g}$  および  $406 \text{ ng/g}$ 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 ( $3.6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ )であり、それに続いて DiBP ( $3.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ) および DEHP ( $1.3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ )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 µg/m<sup>3</sup>)、DiPA (6.5 µg/m<sup>3</sup>)、DBA (1.1 µg/m<sup>3</sup>)、DiBA (0.29 µg/m<sup>3</sup>) および DEHA (0.11 µg/m<sup>3</sup>) 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 µg/m<sup>3</sup>) 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 PM<sub>2.5</sub> 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 ng/m<sup>3</sup> であった。ネオニコチノイド様殺虫剤では、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 ng/m<sup>3</sup> 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、ビフェントリン、フェントリン、ペルメトリン、フタルスリン、エトフェンプロックス、シラフルオフェンが居間空気から検出された、最大検出濃度はフタルスリンの 693 ng/m<sup>3</sup> であった。

一方、ハウスダストからは、ネオニコチノイド系の殺虫剤では、イミダクロプリド、クロチアニジン、ニテンピラム、チアクロプリド、チアメトキサムが検出され、最大検出濃度はクロチアニジンの 35 ng/g であった。ネオニコチノイド様殺虫剤の最大検出濃度はフィプロニルの 480 ng/g であった。

ピレスロイド系殺虫剤では、アレスリン、

ビフェントリン、フェントリン、ペルメトリン、フタルスリン、エトフェンプロックス、シラフルオフェンが検出され、最大検出濃度はペルメトリンの 14800 ng/g であった。

### C-4 一般家庭ハウスダスト中 PCB 濃度の実態調査

一般家庭において PCB の曝露経路となり得るハウスダスト中の異性体別濃度を把握し、検出された PCB の由来を推定するための基礎データを得ることを目的として、首都圏の一般家庭 10 軒から採取したハウスダストについて、有機顔料 PCB 異性体を含む 63 異性体を個別定量した。その結果、全ての家庭室内から総 PCB 濃度として 0.013 µg/g dust ~ 0.059 µg/g dust の濃度範囲で PCB が検出された。各々の異性体では、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推定に採用されている濃度は Takigami らの論文からの引用値 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) 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 は主にガス状態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-6 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、Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate の放散が最も普遍的に検出され、その放散速度は、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)、デ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確認された。これらの結果から、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示した。

#### 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。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、最終年度である平成 26 年度に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  $\text{ng}/\text{m}^3$ ; シラフルオフェン, 10.3  $\text{ng}/\text{m}^3$ )。また、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ものの、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 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。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、顔料由来と考えられる PCB を含む多様な 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するとともに、今後は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) Hanioka N., Takahara Y., Takahara Y., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., Narimatsu S.: Hydrolysis of di-*n*-butyl phthalate,

butylbenzyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate in human liver microsomes. *Chemosphere*, 2012, 89(9):1112-1117.

- 2) 松村 年郎, 神野 透人, 清水 美希, 森田 孝節, 櫻川 昭雄: 室内環境汚染物質としてのホルムアルデヒド (その 4) —室内環境内におけるホルムアルデヒドの挙動 (ホルムアルデヒド濃度レベル及び分布)—. *室内環境*, 2012, 15(1):163-172.
- 3) 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.
- 4) Araki A., Saito I., Kanazawa A., Morimoto K., Nakayama K., Shibata E., Tanaka M., Takigawa T., Yoshimura T., Chikara H., Saijo Y., Kishi R.: Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants. *Indoor Air*, 2013, 24(1):3-15.
- 5) 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. *空気調和・衛生工学会論文集*, 2013, 197:19-26.
- 6) 松村 年郎, 中村 亜衣, 青柳 玲児, 松延 邦明, 神野 透人, 飯塚 誠: 2,4-ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いた室内空気中のホルムアルデヒドのアクティブサンプラーの開発. *室内環境*, 2013, 16(2):79-87.
- 7) Ait Bamai Y., Araki A., Kawai T., Tsuboi T., Saito I., Yoshioka E., Kanazawa A., Tajima S., Shi C., Tamakoshi A., Kishi R.: Associations of phthalate concentrations in floor dust and multi-surface dust with the interior materials in Japanese dwellings. *Sci Total Environ*, 2014, 468-469:147-157.

- 8) 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.
  - 9) Watanabe Y., Kojima H., Takeuchi S., Uramaru N., Sanoh Seigo., Sugihara K., Kitamura S., Ohta S.: Metabolism of UV-filter benzophenone-3 by rat and human liver microsomes and its effect on endocrine-disrupting activity. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2014, 282(2):119-128.
  - 10) Sugino M., Todo H., Suzuki T., Nakada K., Tsuji K., Tokunaga H., Jinno H., Sugibayashi K.: Safety prediction of topically exposed biocides using permeability coefficients and the desquamation rate at the stratum corneum. *J Toxicol Sci*, 2014, 39(3):475-485.
- 6) 武内 伸治, 小島 弘幸, 小林 智, 神和夫, 斎藤 育江, 神野 透人: 北海道の住宅や公共建築物における可塑剤及び難燃剤の室内空気中濃度. 日本薬学会第 133 年会 (2013.3)
  - 7) 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)
  - 8) 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)
  - 9) 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)
  - 10) 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)
  - 11) 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)
  - 12) 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)

#### 学会発表

- 1) Jinno H., Tanaka-Kagawa T.: Prediction of physicochemical parameters of household chemicals by computational chemistry using CONFLEX and COSMOtherm. *Healthy Buildings 2012* (2012.7)
- 2) Tanaka-Kagawa T., Okamoto Y., Jinno H.: Screening of volatile and semi-volatile organic compounds (VOCs/SVOCs) emitted from household products. *Healthy Buildings 2012* (2012.7)
- 3) 武内 伸治, 小島 弘幸, 小林 智: 微生物由来揮発性有機化合物 (MVOC) の室内空気中濃度. 平成 24 年度室内環境学会学術大会 (2012.12)
- 4) 武内 伸治, 小林 智, 神 和夫, 小島弘幸: 灯油漏れによる室内空気汚染事例におけるアルカン類濃度. 平成 24 年度室内環境学会学術大会 (2012.12)
- 5) 神野 透人, 岡元 陽子, 五十嵐良明, 香川(田中) 聡子: ハウスダスト中準揮発性有機化合物の網羅的解析. 日本薬

- 13) 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)
- 14) 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)
- 15) Jinno, H., Tanaka-Kagawa, T., Okamoto, Y., Tahara, M., Ikarashi Y.: Japanese national survey of volatile organic compounds in residential air for the revision of the indoor air quality guidelines. Indoor Air 2014 The 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (2014.7)
- 16) Tahara, M., Tanaka-Kagawa, T., Okamoto, Y., Mayumi, K., Kawahara, Y., Ikarashi, Y., Jinno, H.: Random Sampling Survey of Indoor Air Total Volatile Organic Compounds in Kanto Region, Japan. Indoor Air 2014 The 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (2014.7)
- 17) 神野 透人, 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 川原 陽子, 真弓 加織, 五十嵐 良明, 埴岡 伸光: 計算化学による揮発性有機化合物の経鼻吸収性予測に関する研究. フォーラム 2014: 衛生薬学・環境トキシコロジー (2014.9)
- 18) 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 岩田 直樹, 高菅 卓三, 川原 陽子, 真弓 加織, 五十嵐 良明, 神野 透人: ハウスダストを介する PCB の曝露評価. フォーラム 2014: 衛生薬学・環境トキシコロジー (2014.9)
- 19) 田原 麻衣子, 香川(田中) 聡子, 川原 陽子, 五十嵐 良明, 神野 透人: 可塑剤フタル酸エステル類の室内環境動態: ハウスダスト中の加水分解生成物. フォーラム 2014: 衛生薬学・環境トキシコロジー (2014.9)
- 20) 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)
- 21) 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 川原 陽子, 真弓 加織, 神野 透人, 五十嵐 良明: 子供用ベッド・学習机から放散する揮発性有機化合物ならびにその評価法に関する研究. 第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014.11)
- 22) 田原 麻衣子, 香川(田中) 聡子, 川原 陽子, 真弓 加織, 神野 透人, 五十嵐 良明: 首都圏を対象とした室内空気中の揮発性有機化合物に関する無作為調査. 第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014.11)
- 23) 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. International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014 (ICAEC 2014) (2014. 11)
- 24) 神野 透人, 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 川原 陽子, 真弓 加織, 五十嵐 良明: 無作為抽出による首都圏一般家庭を対象にした室内空気中アルデヒド類および総揮発性有機化合物の調査. 平成 26 年室内環境学会学術大会 (2014.12)
- 25) 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準揮発性有機化合物に関する研究. 平成 26 年室内環境学会学術大会 (2014.12)
- 26) 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 年室内環境学会学術大会 (2014.12)

- 27) 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)
- 28) 武内 伸治, 神 和夫, 佐藤 正幸, 小林 智, 斎藤 育江, 上村 仁, 香川(田中) 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(第二報). 日本薬学会第 135 年会 (2015. 3)発表予定
- 29) 田原 麻衣子, 香川(田中) 聡子, 川原 陽子, 五十嵐 良明, 神野 透人: 室内空気に由来する可塑剤および難燃剤の初期曝露評価. 日本薬学会第 135 年会 (2015. 3)
- 30) 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

## 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、室内空気中及びハウスダスト中臭素系難燃剤の測定法を検討し、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。平成 25 年度は 21 軒(平成 25 年 10 月～平成 26 年 1 月)、平成 26 年度は 50 軒(平成 26 年 7 月～9 月)で調査を実施した。その結果、平成 25 年度の空気調査では 6 物質が検出され、最大値が最も高かったのは TBPh (1.4 ng/m<sup>3</sup>)であった。検出率では TBPh が 100%、HBB が 33%で、TBPh の濃度中央値は 0.50 ng/m<sup>3</sup>であった。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。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 年度採取の空気調査では 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。平成 26 年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。調査で得られた室内空気中及びハウスダスト中の最大値から、室内環境由来の臭素系難燃剤曝露量を推計したところ、最大で ADI の 1.3% 以下と推察された。

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）指令及び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。また、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)については、最近、規制が強化され、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>2)</sup>。HBCDの国内での用途は、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>。近年、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、室内空気中及びハウスダスト中の臭素系難燃剤測定法を検討し、調査を行った。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(平成25年10月～平成26年1月実施)は21軒、平成26年度(平成26年7月～9月実施)は50軒の住宅を調査した。今回は、調査で得られた室内空気中及びハウスダスト中の臭素系難燃剤濃度の統計値及びBDE-209、HBCDが高濃度だった住宅での発生源調査結果について報告する。また、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. 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 $\mu$ m以上、2段目(P2ステージ):10~2.5 $\mu$ m、3段目(P3ステージ):2.5 $\mu$ m以下である。P1~P3には直径47mm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18mm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47mm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)500ppm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10L/minで24時間採取した(空気量:14.4m<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。

### 3. 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。

### 4. 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 1mL 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。

### 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。

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)

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)

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 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ) 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。

## C. 結果

### 1. 定量下限値

測定対象物質の定量下限値を表 2 に示す。空气中臭素系難燃剤の定量下限値は、 $0.01 \text{ ng/m}^3 \sim 0.60 \text{ ng/m}^3$  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。ハウスダスト中臭素系難燃剤の定量下限値は  $5.0 \text{ ng/g} \sim 200 \text{ ng/g}$ 、拭取り調査の定量下限値は  $0.01 \sim 0.45 \text{ ng/cm}^2$  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。

### 2. 平成 25 年度室内空気調査結果

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 3 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 ( $1.4 \text{ ng/m}^3$ )、次いで BDE-209 ( $0.95 \text{ ng/m}^3$ ) 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  $0.50 \text{ ng/m}^3$  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 BDE-209 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。TBBPA は、主に P1 ステージ~P3 ステージの粒子状で検出されたが、わずかにガス状でも検出された。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、HBCD 及び BDE-209 は、P1 ステージと P3 ステージから、TBBPA-BDBPE は P2 ステージと P3 ステージから検出された。

次に各住宅の室内空気中から検出された臭素系難燃剤 6 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。

### 3. 平成 25 年度ハウスダスト測定結果

住宅におけるハウスダスト調査の結果を表 4 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 ( $5,850 \text{ ng/g}$ )、次いで BDE-209 ( $3,300 \text{ ng/g}$ ) 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 5 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。

#### 4. 平成 25 年度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=19)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気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気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。

#### 5. 平成 26 年度室内空気測定結果

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 6 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 ng/m<sup>3</sup>)、次いで HBCD(1.4 ng/m<sup>3</sup>)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 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。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 3 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。

次に各住宅の室内空気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なかった。

#### 6. 平成 26 年度ハウスダスト測定結果

住宅におけるハウスダスト調査の結果を表 7 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つたため、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 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。

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ないものは無かった。

#### 7. 平成 26 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=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。

#### 8. 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、このうち 5 物質(HBB、TBBPA、TBBPA-BDBPE、TBPh、HBCD)は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气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