

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/m³、中央値:0.53 ng/m³、26年度は平均値1.2 ng/m³、中央値:1.1 ng/m³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/m³、中央値:246 ng/m³、26年度は平均値:438 ng/m³、中央値:149 ng/m³、HBCDについては、25年度は平均値:1,260 ng/m³、中央値:480 ng/m³、26年度は平均値:897 ng/m³、中央値:554 ng/m³と、いずれも25年度の秋季・冬季の方が濃度が高かった。

9. 発生源調査結果

ハウスダスト中のBDE-209及びHBCDが高濃度で検出された住宅において、2013年8月～9月に拭取りによる発生源調査を行った。拭取り対象は、室内の家電製品(冷蔵庫、テレビ、マッサージチェア)、繊維製品(ソファA、ソファB、椅子座面、カーテン)とした。なお、ハウスダストからはTBBPA、TBBPA-BDBPE、TBPhも検出されていたため、これらの物質についても調査した。当該住宅のハウスダスト濃度及び発生源調査の結果を表8に示す。高濃度の臭素系難燃剤が検出された製品は、ビニルレザー製のソファAからBDE-209(100 ng/cm²)、カーテンからHBCD(97 ng/cm²)という結果であり、それ

ぞれが、室内における主な発生源と推察された。TBPhについてはテレビ表面の拭取り濃度が最も高く(1.8 ng/cm²)、テレビが発生源の一つと考えられた。また、カーテンのHBCD及びソファのBDE-209の拭取り濃度は同程度であったが、ハウスダストでは、HBCD(25,100 ng/g)の方がBDE-209(2,540 ng/g)よりも約10倍高濃度だった。

10. 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⁽⁴⁻¹¹⁾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/m³、HBB:0.47 ng/m³、TBBPA:0.75 ng/m³、TBBPA-BDBPE:0.27 ng/m³、TBPh:10.8 ng/m³、HBCD:1.4 ng/m³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。またハウスダストの最大値は、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 m³、子ども:9 m³、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に占める割

合を表9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：0.00636µg/kg/day、子どもではTBBPA：0.0379µg/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^{-4} 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^{-12} 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

気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、季節により空気中/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。

発生源調査を行った住宅においてBDE-209とHBCDの濃度を比較すると、発生源調査では、ソファのBDE-209は100 ng/cm²、カーテンのHBCDは97 ng/cm²と同程度であったが、ハウスダスト中濃度では、BDE-209は2,540 ng/g、HBCDは25,100 ng/gと、HBCDの方が約10倍高濃度だった。この原因としては、BDE-209発生源のソファとHBCD発生源のカーテンでは、カーテンの方が表面積が大きいことが一因と考えられた。また、蒸気圧では、BDE-209： 4.67×10^{-12} mmHg (25°C)¹²⁾に対し、HBCD： 4.72×10^{-6} mmHg(21°C)¹³⁾と、HBCDの方が蒸気圧が高いことから、BDE-209よりもHBCDの方が室内環境に放出されやすいと考えられた。

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/m³)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/m³、0.03 ng/m³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) 中央環境審議会：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等

の規制に関する法律に基づく追加措置及び同法第14条第2項の規定に基づく判定について(第一次答申)、中環審第725号、平成25年7月5日

2) 環境省 平成22年度第1回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会、平成22年度化学物質審議会第2回安全対策部会、第102回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会 配布資料参考資料3-1、平成22年9月3日

https://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-102-1/ref03_1.pdf

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

http://www.env.go.jp/air/report/h19-05/15_ref4.pdf

4) European Union : Risk Assessment Final Report, 2,2',6,6'-TETRABROMO-4,4'-ISOPROPYLIDENEDIPHENOL(TETRA BROMOBISPHENOL-A or TBBP-A), CAS No: 79-94-7, EINECS No: 201-236-9, Part II – Human Health, 4th Priority List, Volume: 63,2006

5) European Union : Risk Assessment Final Report, bis(pentabromophenyl) ether, EINECS No: 214-604-9, 1st Priority List, Volume: 17, 2002

6) 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-トリブプロフェノール、平成22年3月

7) 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 月
- 8) US EPA: Integrated Risk Information
System, Hexabromobenzene, IRIS, 2012
<http://www.epa.gov/iris/subst/0161.htm>
- 9) US EPA : Toxicological review of
2,2',4,4'-TETRABROMODIPHENYL-
ETHER (BDE-47), (CAS No. 5436-43-1),
In Support of Summary Information on
the Integrated Risk Information System
(IRIS), June 2008
- 10) US EPA : Toxicological review of
2,2',4,4',5- PENTABROMODIPHENYL-
ETHER (BDE-99), (CAS No.
60348-60-9), In Support of Summary
Information on the Integrated Risk
Information System (IRIS), June 2008
- 11) US EPA : Toxicological review of
DECABROMODIPHENYLETHER
(BDE-209), (CAS No. 1163-19-5), In
Support of Summary Information on the
Integrated Risk Information System
(IRIS), June 2008
- 12) US EPA: Estimation Program Interface
(EPI) Suite. Ver.3.12. Nov 30, 2004.
Available from, as of Oct 10, 2008
- 13) ECHA: European Chemicals Agency.
SHVC Support Document. Substance name:
Hexabromocyclododecane (HBCDD) and all
major diastereoisomers identified. EC
number: 246-148-4 and 221-605-9. Available
from, as of Feb 23, 2009
- F. 研究発表
1. 論文発表 なし
 2. 学会発表
斎藤育江、大貫 文、神野透人、
香川（田中）聡子、保坂三継、中江
大:住宅ハウスダスト中の臭素系難
燃剤、平成 25 年度室内環境学会学
術大会講演要旨集、p60-61、2013
年 12 月（佐世保）
- G. 知的所有権の取得状況
1. 特許取得 なし
 2. 実用新案登録 なし
 3. その他 なし

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 | BPBPhE | 908.1/78.9 | 908.1/80.9 |
| Hexabromobenzene ¹³ C ₆ | HBB ¹³ C ₆ | 494.5/78.9 | — |

表2 空気、ハウスダスト、拭取り調査における臭素系難燃剤の定量下限値

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

表3 平成25年度 室内空气中臭素系難燃剤調査結果 (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 |
| BPBPhE | <0.60 | <0.60 | <0.60 | 0 |

表 4 平成 25 年度 ハウスダスト中臭素系難燃剤調査結果 (n=19) ng/g

| Compounds | Min. | Max. | Med. | Detection Frequency(%) |
|-------------|-------|-------|-------|------------------------|
| TBPh | <10.0 | 130 | <10.0 | 37 |
| TBBPA | <10.0 | 509 | 19.5 | 79 |
| BDE-28 | <10.0 | 92.0 | <10.0 | 5 |
| HBCD | <10.0 | 5,850 | 274 | 84 |
| BDE-47 | <10.0 | 261 | <10.0 | 11 |
| BDE-100 | <10.0 | 238 | <10.0 | 5 |
| HBB | <10.0 | 451 | 10.3 | 53 |
| TBBPA-BDBPE | <10.0 | 2,030 | <10.0 | 48 |
| PBPh | <10.0 | 16.8 | <10.0 | 5 |
| BDE-209 | 94.1 | 3,300 | 364 | 100 |
| BPBPhE | <200 | 1,230 | <200 | 5 |

表 5 平成 25 年度 ハウスダスト中臭素系難燃剤濃度の相関

| | BDE-28 | BDE-47 | BDE-100 | BDE-209 | BPBPhE | HBB | PBPh | TBBPA | TBBPA-BDBPE | TBPh | HBCD |
|-------------|--------|----------------|---------|---------|--------|----------------|--------|--------|-------------|----------------|----------------|
| BDE-28 | | 0.997** | -0.056 | 0.317 | -0.056 | -0.053 | -0.056 | 0.011 | -0.140 | -0.107 | -0.130 |
| BDE-47 | | | -0.060 | 0.312 | -0.060 | -0.058 | -0.060 | 0.008 | -0.151 | -0.115 | -0.139 |
| BDE-100 | | | | -0.162 | -0.056 | -0.077 | -0.056 | -0.136 | -0.140 | -0.107 | -0.121 |
| BDE-209 | | | | | -0.089 | 0.871** | -0.168 | 0.064 | -0.098 | -0.136 | 0.771** |
| BPBPhE | | | | | | -0.077 | -0.056 | 0.265 | -0.140 | 0.934** | 0.144 |
| HBB | | | | | | | -0.077 | -0.133 | -0.133 | -0.121 | 0.917** |
| PBPh | | | | | | | | -0.068 | -0.112 | -0.107 | 0.018 |
| TBBPA | | | | | | | | | -0.081 | 0.208 | -0.111 |
| TBBPA-BDBPE | | | | | | | | | | -0.131 | -0.190 |
| TBPh | | | | | | | | | | | 0.059 |
| HBCD | | | | | | | | | | | |

** : p<0.01

表 6 平成 26 年度 室内空气中臭素系難燃剤調査結果 (n=50) ng/m³

| Compounds | Min. | Max. | Med. | Detection Frequency(%) |
|-------------|-------|-------|-------|------------------------|
| TBPh | 0.12 | 10.8 | 0.93 | 100 |
| TBBPA | <0.01 | 0.71 | <0.01 | 12.0 |
| BDE-28 | <0.04 | <0.04 | <0.04 | 0 |
| HBCD | <0.07 | 1.4 | <0.07 | 14.0 |
| BDE-47 | <0.04 | <0.04 | <0.04 | 0 |
| BDE-100 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0 |
| HBB | <0.02 | 0.47 | 0.03 | 68.0 |
| TBBPA-BDBPE | <0.04 | 0.27 | <0.04 | 6.0 |
| PBPh | <0.20 | <0.20 | <0.20 | 0 |
| BDE-209 | <0.20 | <0.20 | <0.20 | 0 |
| BPBPhE | <0.60 | <0.60 | <0.60 | 0 |

表 7 平成 26 年度 ハウスダスト中臭素系難燃剤調査結果 (n=44) ng/g

| Compounds | Min. | Max. | Med. | Detection Frequency(%) |
|-------------|-------|-------|-------|------------------------|
| TBPh | <10.0 | 107 | <10.0 | 15.9 |
| TBBPA | <10.0 | 7,510 | <10.0 | 36.4 |
| BDE-28 | <10.0 | <10.0 | <10.0 | 0 |
| HBCD | <10.0 | 5,940 | 406 | 75.0 |
| BDE-47 | <10.0 | 21.3 | <10.0 | 4.5 |
| BDE-100 | <10.0 | <10.0 | <10.0 | 0 |
| HBB | <10.0 | 132 | <10.0 | 27.3 |
| TBBPA-BDBPE | <10.0 | 4,480 | 124 | 77.3 |
| PBPh | <10.0 | <10.0 | <10.0 | 0 |
| BDE-209 | 28.7 | 4,330 | 225 | 100 |
| BPBPhE | <200 | 776 | <200 | 9.1 |

表 8 臭素系難燃剤発生源調査結果（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 9 室内空気由来臭素系難燃剤の曝露量最大値推計

| | Max. Daily Intake($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) | | | ADI,TDI,PfD ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) | Max.daily inkate/ADI (%) |
|-------------|---|------------|---------|---|--------------------------------|
| | Air | House Dust | Total | | |
| Adult | | | | | |
| TBPh | 0.00324 | 0.00013 | 0.00337 | 10,000 | 0.00004 |
| TBBPA | 0.00023 | 0.00751 | 0.00774 | 1,000 | 0.00077 |
| BDE-28 | 0 | 0.00009 | 0.00009 | - | - |
| HBCD | 0.00042 | 0.00594 | 0.00636 | 50 | 0.013 |
| BDE-47 | 0 | 0.00026 | 0.00026 | 0.1 | 0.26 |
| BDE-100 | 0 | 0.00024 | 0.00024 | 0.1 | 0.24 |
| HBB | 0.00014 | 0.00045 | 0.00059 | 2 | 0.030 |
| TBBPA-BDBPE | 0.00008 | 0.00448 | 0.00456 | - | - |
| PBPh | 0 | 0.00002 | 0.00002 | - | - |
| BDE-209 | 0.00029 | 0.00433 | 0.00462 | 7 | 0.066 |
| BPBPhE | 0 | 0.00122 | 0.00122 | 1,000 | 0.00012 |
| Child | | | | | |
| TBPh | 0.00486 | 0.00065 | 0.00551 | 10,000 | 0.00006 |
| TBBPA | 0.00034 | 0.03755 | 0.0379 | 1,000 | 0.0038 |
| BDE-28 | 0 | 0.00046 | 0.00046 | - | - |
| HBCD | 0.00063 | 0.02970 | 0.0303 | 50 | 0.061 |
| BDE-47 | 0 | 0.00131 | 0.00131 | 0.1 | 1.3 |
| BDE-100 | 0 | 0.00119 | 0.00119 | 0.1 | 1.2 |
| HBB | 0.00021 | 0.00226 | 0.00247 | 2 | 0.12 |
| TBBPA-BDBPE | 0.00012 | 0.02240 | 0.0225 | - | - |
| PBPh | 0 | 0.00008 | 0.00008 | - | - |
| BDE-209 | 0.00043 | 0.02165 | 0.02208 | 7 | 0.32 |
| BPBPhE | 0 | 0.00612 | 0.00612 | 1,000 | 0.00061 |

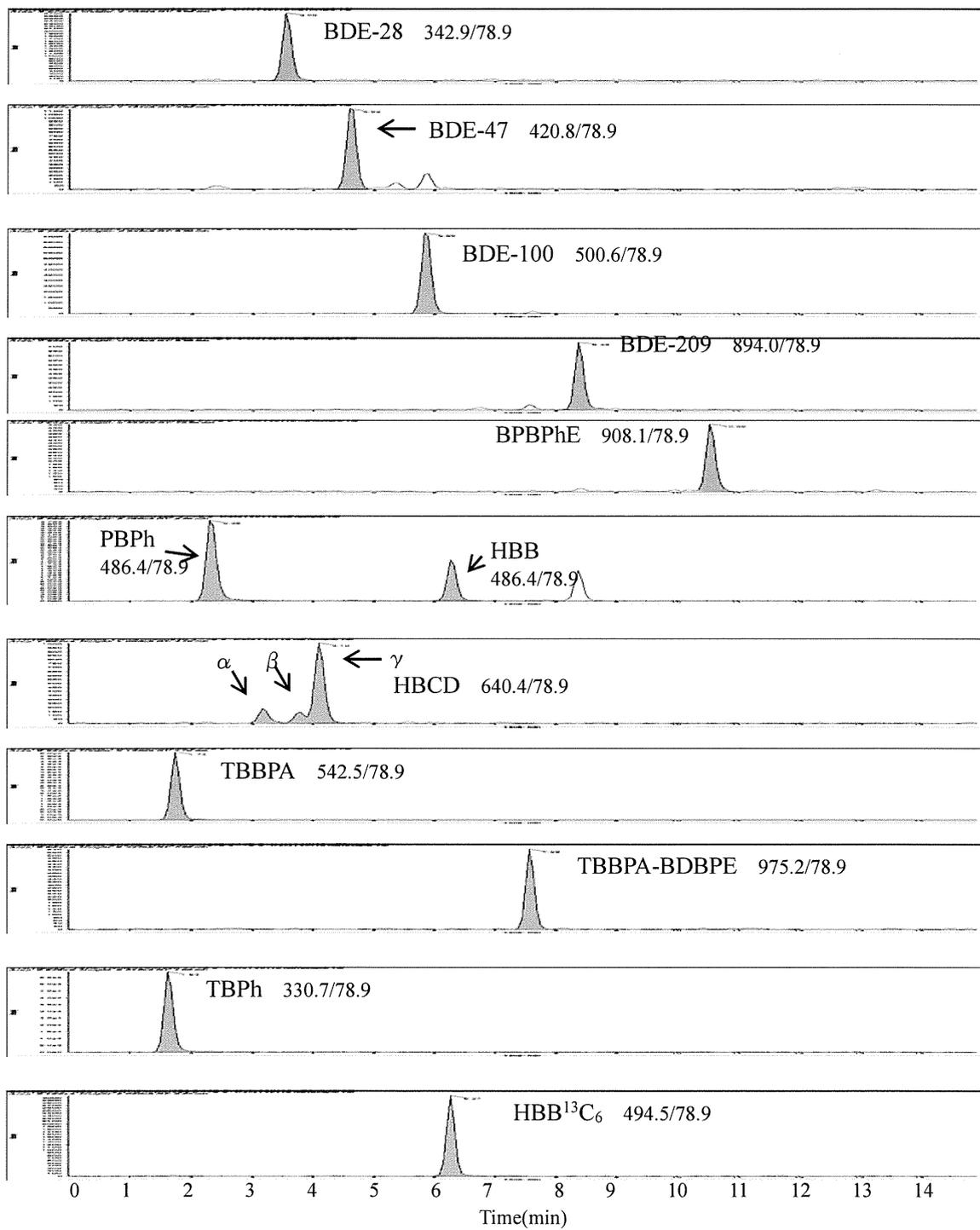


図1 臭素系難燃剤のLC/MS/MSクロマトグラム

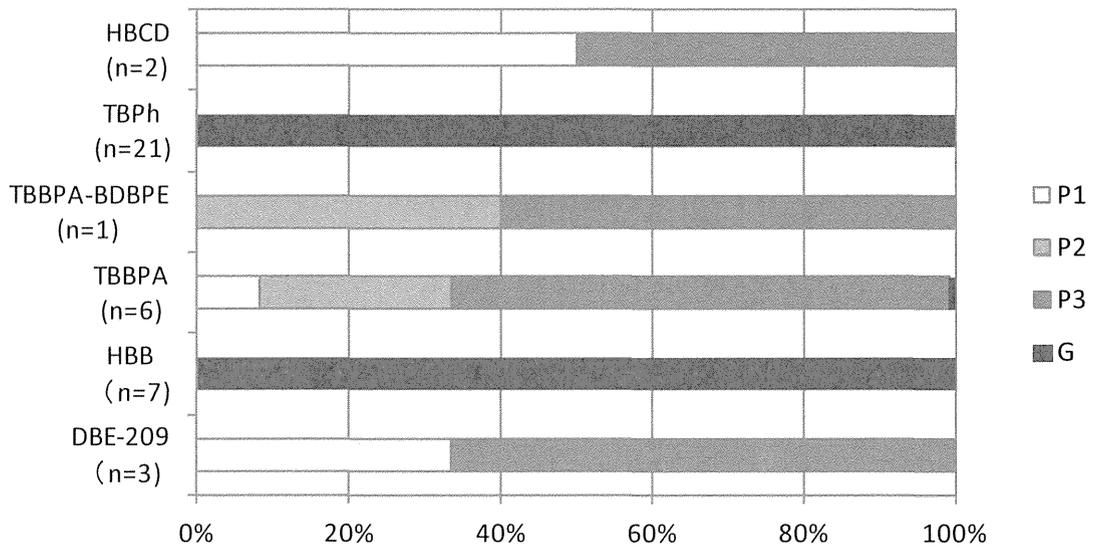


図2 平成25年度 室内空気から検出された臭素系難燃剤の捕集ステージ別濃度割合

P:Particle Phase (P1:>10 μm, P2:10~2.5 μm, P3 : <2.5 μm), G:Gas Phase

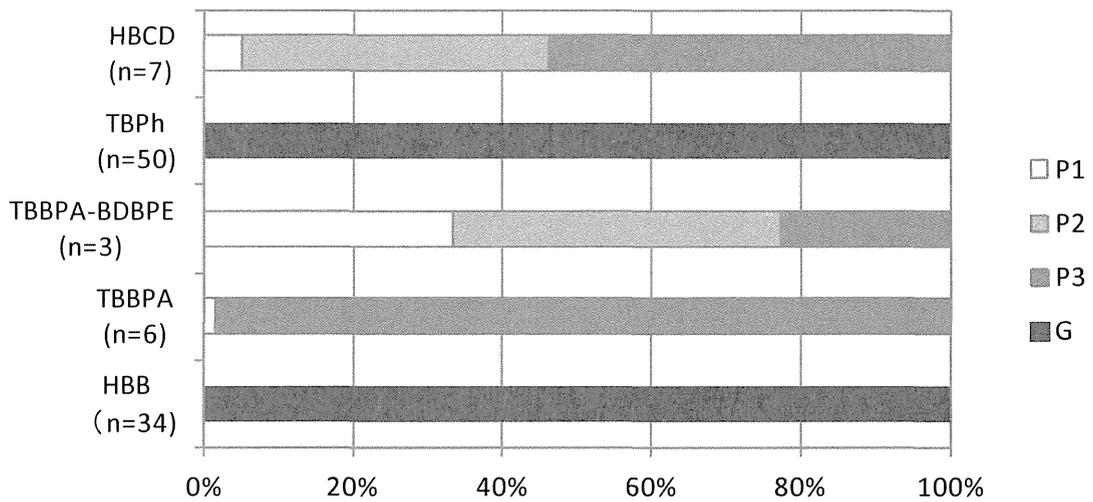


図3 平成26年度 室内空気から検出された臭素系難燃剤の捕集ステージ別濃度割合

P:Particle Phase (P1:>10 μm, P2:10~2.5 μm, P3 : <2.5 μm), 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 小島弘幸 北海道立衛生研究所・理化学部薬品保健グループ・主幹（平成24年度）

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（平成25、26年度）

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明らかにされていない。本研究では、住宅の室内空気中における可塑剤及び難燃剤の濃度や存在形態を明らかにすることを目的として、平成24年度から3年間に亘り取り組んできた。初年度に粒子状、ガス状の2段階に分けた測定法を検討し、次年度は4段階の粒径別（ガス及び、0.3-2.5、2.5-10、>10 μm の粒径の粒子）に分別して測定する手法を新たに開発し、11都道府県にわたる21軒の住宅の室内空気測定を行った。最終年度は、前年度の定性分析で高い頻度で検出された4物質（環状シロキサン3物質とTXIB）を、測定対象として新たに加え、フタル酸系可塑剤21物質、非フタル酸系可塑剤23物質、有機リン系難燃剤14物質の合計58物質を測定対象とし、21都道府県の50軒の住宅の室内空気中の準揮発性有機化合物の測定を行った。その結果、58物質のうち36物質が検出され、新たに測定対象に加えたデカメチルシクロペンタシロキサンが最も高濃度（36.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で検出され、50軒全ての住宅から検出された。比較的分子量の化合物は、ガス状で室内空気中に存在し、高分子量の化合物は粒径2.5 μm 以下の粒子として最も多く存在することが示唆されたが、この傾向は前年度の調査結果と一致する。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、室内空気中の準揮発性化合物の多くが、ガス状或いはPM2.5に分類される粒子として室内空気中に存在していることが明らかとなった。

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1980年代後半頃から大きな問題となったことから、厚

生労働省は1996年から2002年にかけて、13物質に対して室内空气中濃度の指針値を策定した。指針値の策定は、指針値を定めた化学物質の室内空气中濃度の低下に大きく貢献したが、指針値のない「未規制」の代替物質が建築現場で使用され、シックハウス症候群を引き起こす事例が生じた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が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、室内空气中に含まれる多くの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及び有機リン系難燃剤について、室内空气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。これらの化学物質の多くは準揮発性有機化合物 (SVOC) に分類されている。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 SVOC は沸点が高く揮発性が低い。このため SVOC は VOC と比較して一般的に室内空气中濃度が低いことが予想される。したがって、室内空气中 SVOC の実態調査を行うには、低濃度まで測定できる感度が求められることから、大量の室内空氣の採取が必要となる。

3年間の研究機関の初年度は、49物質の可塑剤及び有機リン系難燃剤についてガス状及び粒子状の2段階の分別捕集法及びそれらの分析法に関する条件検討を行った。さらに試験的に北海道の6軒の

住宅の室内空气中化学物質の測定を行ったところ、近年使用されはじめたジエチルヘキシルテレフタレート (DEHTp) が検出された。

2年目は、初年度に測定対象とした化学物質に類似した5物質を新たに加え、合計54物質を測定対象とした。室内空气中化学物質の捕集に関しては、3段階 (>10 μm 、2.5-10 μm 、<2.5 μm) の粒子状物質及びガス状物質の合計4段階で室内空气中化学物質を分別捕集可能なアンダーセンカートリッジを用いた手法を開発した。この新たな手法を用い、11都道府県にまたがる21軒の住宅の居間において24時間の室内空氣採取を行った。室内空氣試料を分析した結果、可塑剤及び有機リン系難燃剤54物質のうち、一部の分子量が小さいものはガス状で室内空气中に存在し、他のほとんどの化学物質は粒径2.5 μm 以下の小さい粒子として存在していることが明らかとなった。

最終年度 (3年目) は、前年度に測定対象とした化学物質54物質に、さらに昨年度の調査で定性分析において高頻度で室内空气中から検出された4物質を加え、合計58物質を測定対象とした。空气中化学物質の捕集は、昨年度と同様に合計4段階を分別捕集可能なアンダーセンカートリッジを用い、前年度よりも測定軒数を倍増し、20都道府県にまたがる50軒の住宅の居間において室内空氣採取を行った。

B. 研究方法

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)、ブチルフタルリグロコール酸ブチル(BPBG)、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-オクチル (DOP)、フタル酸ジベンジル (DBzP)、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 (23 物質、図 2-1、2-2) : オクタメチルシクロヘキサシロキサソ (D4)、2-エチルヘキサノール (2EH)、1-メチル-2-ピロリドン (1M2Pd)、デカメチルシクロオクタシロキサソ (D5)、アジピン酸ジメチル (DMA)、ドデカメチルシクロデカシロキサソ (D6)、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)、アジピン酸ジプロピル (DPA)、トリメチルペンタニルジイソブチレート (TXIB)、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)、セバシン酸ジブチル (DBSb)、くえん酸アセチルトリブチル (AcTBCT)、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-シクロヘキサシロ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)

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 mx0.25 mm i.d.x0.25 µm)

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 µL (スプリットレス法)

測定対象物質の保持時間、定量イオン、参照イオンは表 1 に示した。

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、初年度は固ジーエルサイエンス製 EMO ろ紙ホルダーを用い、次年度以降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 μm メッシュ)、スリーエム Empore™ 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 (初年度は12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。

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のアントラセン- d_{10} 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、クロマトグラムの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。

5. 測定対象住宅

初年度は札幌市の6軒の住宅の居間及び寝室において、2年目は11都道府県に跨る居住住宅21軒の各居間において、最終年度の3年目は20都道府県に跨る居住住宅50軒の各居間において、上述の手法を用いてそれぞれ室内空气中化学物質の採取を行った。

6. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 結果

1. 初年度の調査結果

粒子状物質の分別測定のため2215 (FF) 固相ディスクの前段に石英ディスクを設置した分別測定法の開発のため、添加回収、破過試験等を行った。開発した手法を用い、北海道の新築住宅1軒を含む居住住宅6軒の居間と寝室において、室内空气中準揮発性化合物の測定を行った。試験対象物質49物質のうち33物質が検出された (表2)。最も高い濃度で検出されたのは、新築住宅におけるTxol (20.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、居間) であり、次に高濃度であった化学物質はDMA (13.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、寝室) であった。全体的に1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の化学物質が大半を占め、室内空气中濃度は低いものであり、今回の測定では築年数との明確な関連も特には見られなかった。多

中央値と近い値であった。D5 の発生源として化粧品等が考えられたが、比較的高い濃度で D5 が検出された住宅において、測定記録シートを確認したところ化粧品の使用との明瞭な関連は認められなかった。築年数、リフォーム、ペットの有無、喫煙習慣、フローリングの有無、塩ビクロスの有無に関する測定記録シートへの記載についても、特に室内空气中濃度との関連があった化学物質は確認されなかった。

DiNP や DiDP など異性体混合物でありかつ低揮発性の化学物質は、室内空气中濃度が高くなりにくいことに加え、GC/MS のクロマトグラフ上で多数の小さいピークに分かれることにより、十分な検出感度を確保することが難しい。さらに本研究では粒径により初年度は 2 段階に 2 年目以降は 4 段階に分別したため、これらの化合物の検出率の低下への影響は避けられなかったと考えられる。したがって、これらの化学物質に対しては、今後も別途これらの化学物質に適した手法を用いて調査を行っていく必要があると考える。

最終年度の本研究において 1 軒あたりで検出された化学物質の合計値は、最大値が $52.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、中央値が $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値が $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらの値を厚生労働省の室内空气中化学物質濃度暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると、今回測定対象とした準揮発性化学物質による室内空気汚染の寄与率は低いことが裏付けられた。ただし、化学物質によりヒトへの影響の強さは全く異なるため、一概に低い濃度であるから安全とは言い切れ

ない。したがって、今後も引き続き室内空气中の準揮発性化学物質濃度について調査研究を続けていくことが重要と考える。

E. 結論

室内空气中化学物質の可塑剤および有機リン系難燃剤について、3 段階の粒径の粒子状物質とガス状物質に分別定量する手法を開発した。この手法を用い、2013 年は全国 11 都道府県における 21 軒の住宅で、2014 年は全国 20 都道府県における 50 軒の住宅の居間における室内空气中の可塑剤、有機リン系難燃剤合計 58 物質（2013 年は 54 物質）の測定を行った。最終年度の 2014 年は 36 物質を検出し、そのうち最も高濃度で検出されたのは、D5 ($36.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、50 軒全ての住宅から検出された。検出した化学物質の 1 軒ごと合計値については、最大値が $52.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値が $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値が $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、TVOC の暫定目標値 ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を大幅に下回った。粒径で分別して分析を行うことにより、可塑剤や有機リン系難燃剤は、一部の分子量の低い化合物はガス状として存在するが、他の化合物は $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子として比較的高い割合で存在することが明らかとなった。

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)

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Takeuchia S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H.: Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. Sci. Total Environ., 2014, 491-492: 28-33.

2. 学会発表

- 1) 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) の室内空气中濃度. 平成 24 年度 室内環境学会学術大会 (2012 年 12 月 15、16 日、東京)
- 2) 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 年 12 月 15、16 日、東京)
- 3) 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气中濃度. 日本薬学会 第 133 年会 (2013 年 3 月 27~30 日、横浜)
- 4) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S.,

Tanaka-Kagawa T., Jinno H.: Determination of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants and POPs (Dioxin 2013) (2013. 8, 韓国 大邱)

- 5) 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气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)
- 6) 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, つくば)
- 7) 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, タイバンコク)

- 8) 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, 神戸)

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