

Congress of Pacific Basin Societies 2015
(Pacifichem 2015), Hawaii, USA (2015)

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 分析対象とした臭素系・リン系難燃剤

Abbreviation	Compound	CAS NO.	
2,4,6-TBPh	2,4,6-Tribromophenol	118-79-6	
TBBPA	Tetrabromobisphenol A	79-94-7	
HBCD	Hexabromocyclododecane	3194-55-6	
PBPh	Pentabromophenol	608-71-9	
DBDPE	1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromo-phenyl) Ethane	84852-53-9	
TBBPA-BDBPE	2,2-Bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)phenyl]propane	21850-44-2	
TBBPA-BAE	2,2-Bis(4-allyloxy-3,5-dibromophenyl)propane	25327-89-3	
TTBP-TAZ	2,4,6-Tris(2,4,6-tribromo-phenoxy)-1,3,5-triazine	25713-60-4	
TDBP-TAZTO	Tris(2,3-dibromopropyl) Isocyanurate	52434-90-9	
4'-PeBPOBDE208	Tetradecabromo-1,4-diphenoxybenzene	58965-66-5	
TEBP-Anh	Tetrabromophthalic Anhydride	632-79-1	
TTBNPP	Tris(Tribromoneopentyl) Phosphate	19186-97-1	
24 BFRs	BTBPE	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	37853-59-1
PBB-Acr	Pentabromobenzyl Acrylate	59447-55-1	
EBTEBPI	2,2'-Ethylene-bis(4,5,6,7-tetrabromophthalimide)	32588-76-4	
HBBz	Hexabromobenzene	87-82-1	
BDE-28	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	41318-75-6	
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	5436-43-1	
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	60348-60-9	
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	189084-64-8	
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	68631-49-2	
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	207122-15-4	
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromodiphenyl ether	207122-16-5	
BDE-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether	1163-19-5	
TMP	Trimethyl Phosphate	512-56-1	
TEP	Triethyl Phosphate	78-40-0	
TCEP	Tris(2-Chloroethyl) Phosphate	115-96-8	
TPhPO	Triphenyl Phosphine Oxide	791-28-6	
TPP	Trippropyl Phosphate	513-08-6	
TCPP	Tris(2-chloroisopropyl) Phosphate	13674-84-5	
TDCPP	Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) Phosphate	13674-87-8	
15 PFRs	TPhP	Triphenyl Phosphate	115-86-6
TIBP	Tris(isobutyl) Phosphate	126-71-6	
TBP	Tributyl Phosphate	126-73-8	
CsDPhP	Cresyl Diphenyl Phosphate	26444-49-5	
TBOEP	Tris(2-Butoxyethyl) Phosphate	78-51-3	
TCsP	Tricresyl Phosphate	1330-78-5	
EHDPhP	2-Ethylhexyl Diphenyl Phosphate	1241-94-7	
TEHP	Tris(2-Ethylhexyl) Phosphate	78-42-2	

表2 臭素系難燃剤のLC-MS/MS分析条件

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

表3 リン系難燃剤のLC-MS/MS分析条件

HPLC:		
Instrument	UltiMate 3000 LC Systems (Thermo Fisher Scientific Inc.)	
Column	Kinetex C18 50 mm × φ2.1 mm, 1.3 μm (Phenomenex)	
Mobile phase	Solvent A: water Solvent B: 20% acetonitrile/methanol	
Flow rate	0.3 mL/min	
Column oven temperature	50°C	
Injection volume	5 μL or 10 μL	
Gradient	Time (min)	B (%)
	0	50
	1.0	50
	2.0	60
	5.0	70
	6.0	100
	11.0	100
	11.5	50
	15	50
MS/MS:		
Instrument	TSQ Endura (Thermo Fisher Scientific Inc.)	
Ionization mode	APCI Positive	ESI Positive
Sheath Gas (Arbitrary unit)	50	50
AUX Gas (Arbitrary unit)	15	15
Sweep Gas (Arbitrary unit)	0	0
Ion Transfer Tube Temp	250°C	250°C
Vaporizer Temp	300°C	400°C
Pos Ion Discharge Current	4 μA	-
Neg Ion Discharge Current	4 μA	-

表4 LC-MS/MSにおける臭素系難燃剤のイオン化法とモニターイオン

臭素系難燃剤	ESI				APCI			
	mode	Precursor	Product1	Product2	mode	Precursor	Product1	Product2
2,4,6-TBPh	Negative	328.7	79.2	81.1	Negative	330.7	79.2	81.1
TBBPA	Negative	542.7	445.7	447.8	Negative	542.7	79.0	81.0
HBCD	Negative	640.4	79.0	81.0	Negative	640.5	79.0	81.2
HBBz	--				Negative	488.5	79.1	81.1
PBPh	--				Negative	488.5	78.9	81.1
DBDPE	--				Negative	906.1	79.0	81.0
TBBPA-BDBPE	--				Negative	975.3	79.2	81.1
TBBPA-BAE	--				Negative	209.8	79.2	81.2
TTBP-TAZ	--				Negative	753.4	79.2	81.1
TDBP-TAZTO	Negative	727.5	79.0	81.0	Negative	727.5	79.2	81.1
4'-PeBPOBDE208	--				Negative	1301.8	1141.8	1143.9
TEBP-Anh	--				Negative	398.6	79.0	81.0
TTBNPP	--				Negative	1051.2	79.2	81.2
DBE-DBCH	--				--			
TBCO	--				--			
BTBPE	--				Negative	328.6	79.2	81.1
PBB-Acr	--				Negative	492.6	71.3	412.6
EBTEBPI	--				Negative	888.3	461.6	463.6

表5 LC-MS/MSにおけるリン系難燃剤のイオン化法とモニターイオン

リン系難燃剤	ESI				APCI			
	mode	Precursor	Product1	Product2	mode	Precursor	Product1	Product2
TMP	Positive	141.1	79.0	109.0	Positive	141.0	79.2	109.1
TEP	Positive	183.1	99.0	127.0	Positive	183.1	81.1	99.1
TPP	Positive	225.1	99.1	141.0	Positive	225.1	81.2	99.1
TBP	Positive	267.1	81.2	99.1	Positive	267.2	81.2	99.1
TIBP	Positive	267.2	81.1	99.1	Positive	267.2	81.2	99.1
TEHP	Positive	435.3	71.3	99.1	Positive	435.3	81.1	99.1
TBOEP	Positive	399.3	57.4	99.1	Positive	399.2	99.1	143.1
TPhP	Positive	327.1	152.1	215.0	Positive	327.1	215.2	251.0
CsDPhP	Positive	341.1	152.1	229.0	Positive	341.1	152.1	229.0
EHDPhP	Positive	363.2	77.2	251.0	Positive	363.2	77.2	251.0
TCsP	Positive	369.1	165.1	166.1	Positive	369.1	165.1	243.0
TCEP	Positive	286.9	99.1	125.0	Positive	287.0	99.1	125.1
TCPP	Positive	327.0	99.0	174.8	Positive	327.0	81.1	99.1
TDCPP	Positive	430.9	81.1	99.1	Positive	430.9	81.2	99.1
TPhPO	Positive	279.1	77.2	201.0	Positive	279.1	77.2	201.0

表6 ハウスダスト中の臭素系・リン系難燃剤の濃度

	Mean	Range	Detection (n)	LOQ (ng/g)
2,4,6-TBPh	150	9.26 - 522	9	0.883
TBBPA	4850	159 - 17100	9	0.219
TDBP-TAZTO	402	< LOQ - 1310	8	0.134
HBCD	0.0395	0.0133 - 0.121	9	0.217
PBPh	< LOQ	< LOQ	0	0.216
EBTEBPI	< LOQ	< LOQ	0	4.37
PBB-Acr	1.80	< LOQ - 16.2	1	0.492
TTBNPP	2.32	< LOQ - 7.73	8	0.589
HBBz	15.0	1.38 - 71.9	9	1.00
TBBPA-BAE	534	< LOQ - 2940	4	2.05
BTBPE	27.2	< LOQ - 62.2	8	0.791
TTBP-TAZ	324	< LOQ - 1280	4	0.769
TBBPA-BDBPE	382	< LOQ - 2730	3	1.87
DBDPE	412	91.6 - 1180	9	5.97
4'-PeBPOBDE208	< LOQ	< LOQ	0	2.45
TEBP-Anh	< LOQ	< LOQ	0	25.0
BDE-28	1.79	< LOQ - 12.9	2	1.00
BDE-47	5.27	< LOQ - 24.6	6	1.00
BDE-99	1.54	< LOQ - 8.32	3	1.00
BDE-100	6.75	< LOQ - 40.9	5	1.00
BDE-153	0.482	< LOQ - 4.34	1	1.00
BDE-154	1.21	< LOQ - 7.47	2	1.00
BDE-183	2.80	< LOQ - 11.2	6	1.00
BDE-209	418	3.25 - 3660	9	10
Total BFRs	7530	989 - 19900		
TMP	121	2.99 - 701	9	0.0944
TEP	131	14.4 - 396	9	0.0727
TCEP	4280	237 - 17100	9	0.615
TPhPO	42.9	11.2 - 138	9	0.0253
TPP	0.374	< LOQ - 3.37	1	0.0641
TCPP	3600	330 - 13500	9	0.382
TDCPP	14300	499 - 57500	9	0.629
TPhP	1010	270 - 4870	9	0.0454
TIBP	228	25.7 - 911	9	0.0637
TBP	205	22.9 - 978	9	0.0270
CsDPhP	305	58.9 - 1040	9	0.0486
TBOEP	48000	3220 - 267000	9	1.19
TCsP	466	93.8 - 1800	9	0.0816
EHDPhP	633	152 - 1490	9	1.11
TEHP	441	93.5 - 1190	9	0.135
Total PFRs	73700	7680 - 288000		

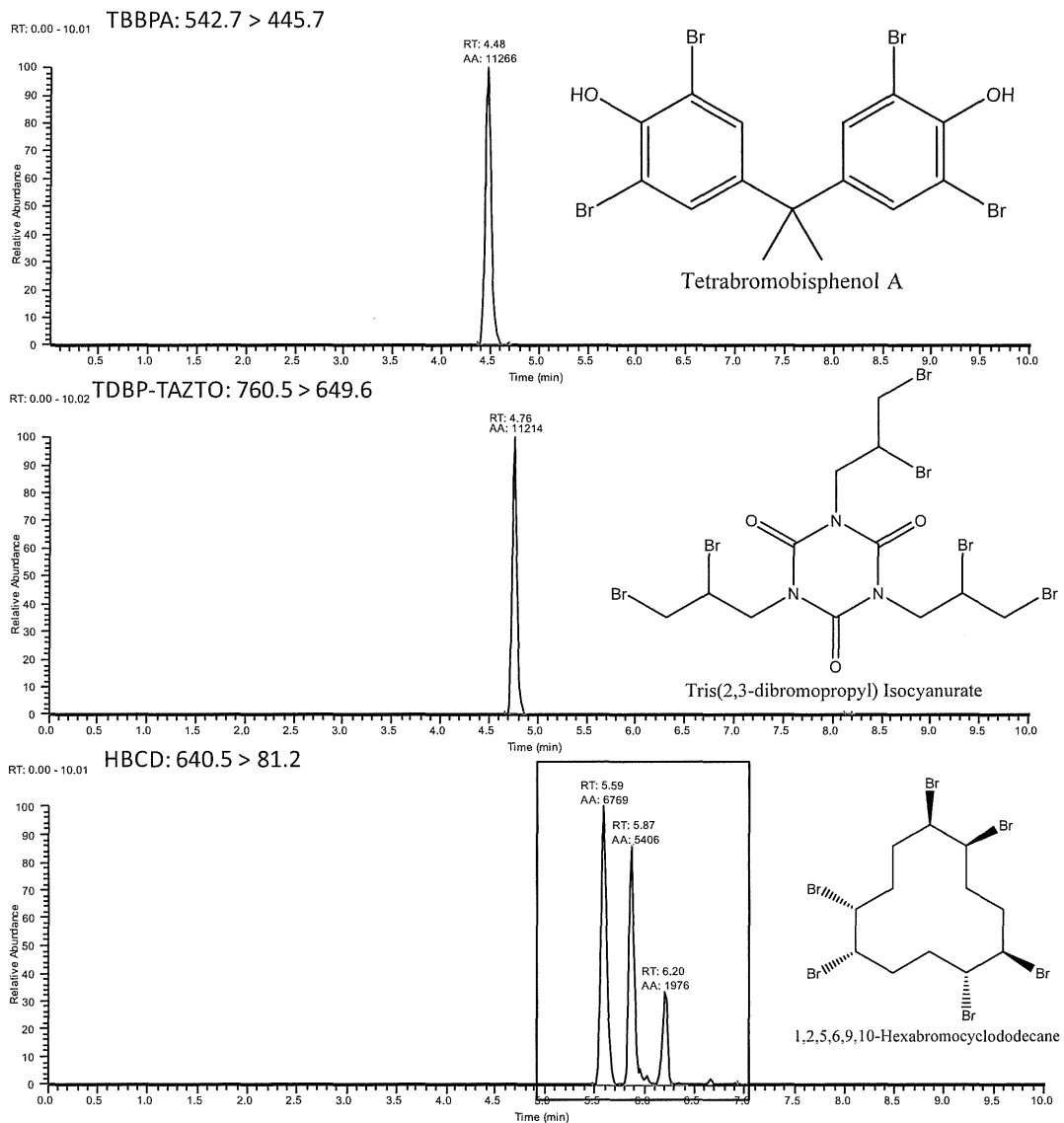


図1 測定対象とした臭素系難燃剤のクロマトグラム例 (LC-MS/MS、APCI)



NO. 1



NO. 2



NO. 3



NO. 4

図2 測定対象としたカーテン



NO. 5



NO. 6



NO. 7



NO. 8

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 9



NO. 10



NO. 11



NO. 12

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 13



NO. 14



NO. 15



NO. 16

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 17



NO. 18



NO. 19



NO. 20

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 21



NO. 22



NO. 23



NO. 24

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 25



NO. 26



NO. 27



NO. 28

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 29



NO. 30



NO. 31



NO. 32

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 33



NO. 34

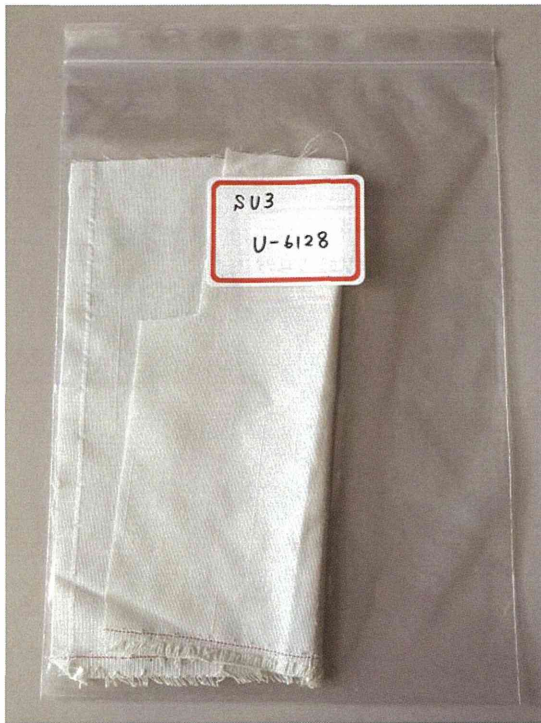


NO. 35



NO. 36

図2 測定対象としたカーテン (つづき)



NO. 37



NO. 38



NO. 39



NO. 40

図2 測定対象としたカーテン (つづき)

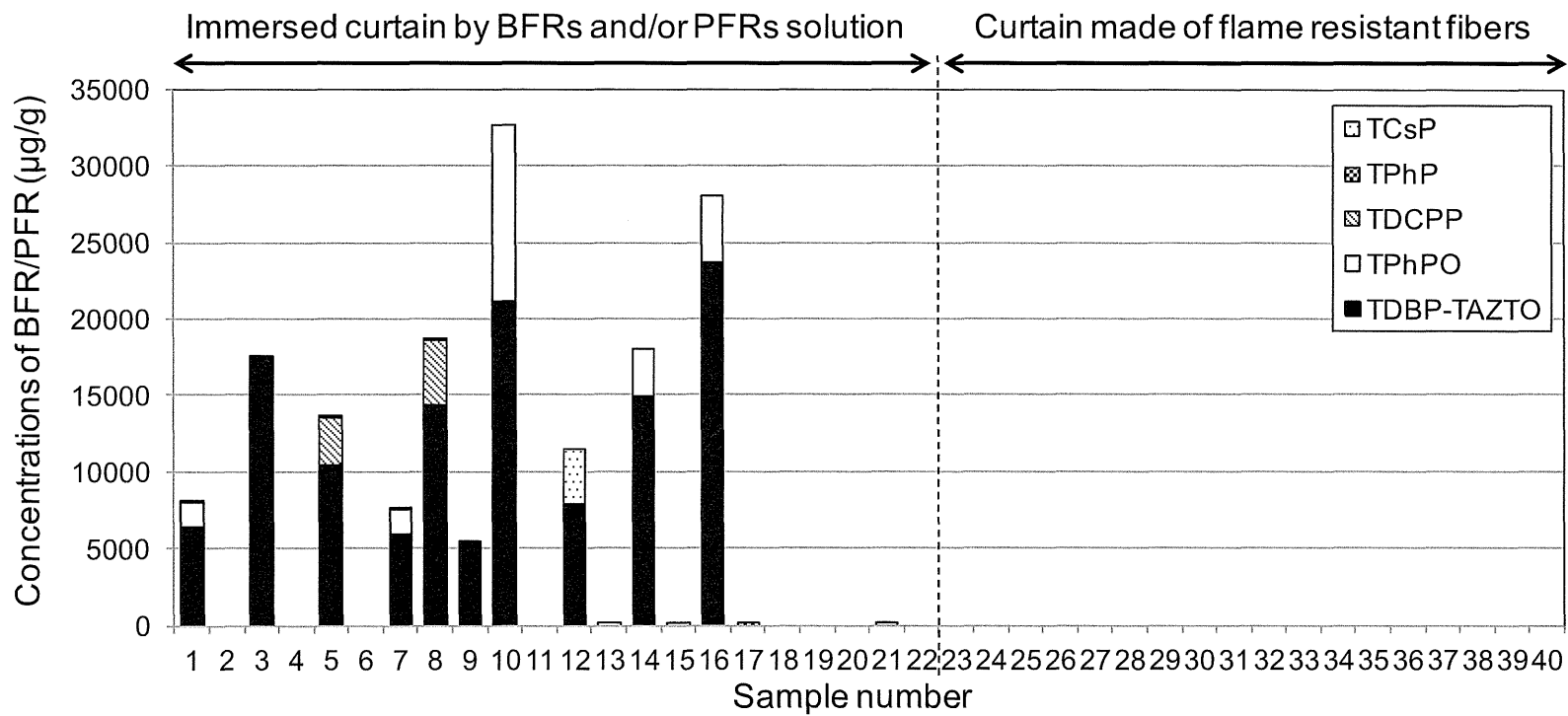


図3 カーテン中の臭素系・リン系難燃剤の含有量

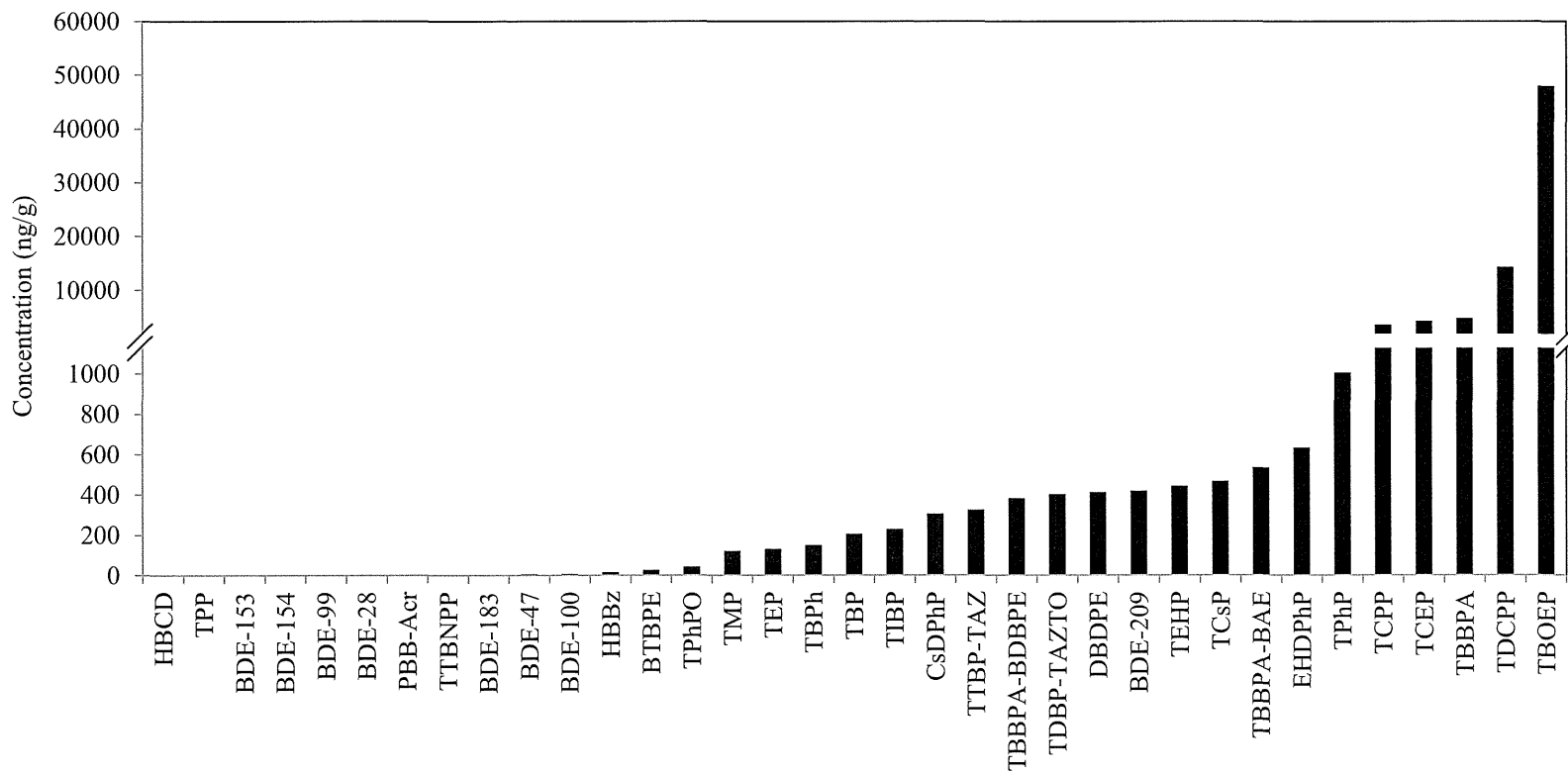


図4 ハウスダスト中の臭素系・リン系難燃剤の平均濃度

(H26-化学-一般-005)

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

研究分担者：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)

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)

研究要旨

Tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TDBP-TAZTO)は難燃化を目的に使用されている化学物質であるが、その毒性情報はごく限られたものしか報告されていない。本研究ではTDBP-TAZTO のハザード評価に資するデータの取得を目的に、ラットを用いてTDBP-TAZTO の反復投与毒性試験を行った。6週齢雌雄SDラット各群5匹にTDBP-TAZTOを0.3%、1.2%または5.0%の濃度で28日間混餌投与し、対照群には基礎食を自由摂取させた。対照群および5.0%投与群には雌雄各群5匹の14日間の回復群を設けた。その結果、雌雄何れの投与群においても、実験期間中の一般状態、体重、摂餌量、血液学的検査に変化は認められなかった。血清生化学的検査の結果、雌雄の全ての投与群で塩素イオンが統計学的に有意に上昇した。今回、塩素イオンはイオン電極法により測定しており、本法では臭素イオンが加算されて測定されることが知られている。従って、今回認められた塩素イオンの有意な上昇は投与物質に含まれる臭素イオンに起因するものと考えられた。また、雄のTDBP-TAZTO投与群で何れの用量においても肝臓および腎臓の絶対および相対重量の高値が認められた。また、雌の1.2%および5.0%投与群において、肝臓の相対重量が対照群に比して有意に上昇した。さらに、病理組織学的に雌雄の肝臓において軽度な小葉中心性肝細胞肥大および雄の腎臓において近位尿細管のhyaline dropletが認められた。しかしながら、何れの変化も、14日間の休薬により回復したことから、回復性のある変化であった。また、TDBP-TAZTO投与群においてび漫性の甲状腺濾胞上皮細胞過形成の初期像がみられ、TDBP-TAZTOは甲状腺に対しても影響を与える可能性が示唆されたものの、その発生頻度は低く、病変の程度もごく軽度であったことから、今後より長期間の試験や詳細な解析を行う必要があると考えた。以上より、TDBP-TAZTOは肝臓、腎臓および甲状腺を毒性標的とする可能性が示唆されたが、詳細に関しては今後より長期間の試験による解析を行う必要があると考えられた。

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は解決されたが、室内環境中に存在する化学物質は多種多様であり、建材や家具等から発生する未規制の化学物

質の問題が残されている。本研究では、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する。

臭素系難燃剤の1つであるtris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TDBP-TAZTO)はカーテンなどの難燃化を目的に