

いても報告する。

B 研究方法

サブテーマ (d)

(d-1) エミッションセルを用いた難燃剤の放散量の測定

1. 調査試料

実態調査でリン酸トリス(1,3-ジクロロ2-プロピル)(TDCPP)が検出されたカーテンNo.10、No.13およびリン酸トリクレジル(TCsP)が検出されたカーテンNo.19を調査試料とした。図1にカーテンの写真と組成を示した。

2. 測定対象物質

カーテンNo.10およびNo.13は、TDCPP、カーテンNo.19は、TCsPを測定対象物質とした。対象物質の構造式を図2に示した。

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

(ϕ 0.25mm×30m, 0.25 μ m)

カラム温度 : 50°C(1min)–25°C/min–
200°C–5°C/min–310°C
(5min)

注入口温度 : 280°C

イオンソース温度 : 280°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 : 2 μ L

イオン化法 : EI

MS 測定条件 : SIM

モニターイオン : 表2に示した。

内部標準物質:リン酸トリフェニル-d15,
リン酸トリパラクレジ
ル-d21

3. 実験方法

エミッションセルとは、室内環境中の化学物質(VOC)の放散源探索手法のために開発した装置(図3)で、対象とする化学物質の捕集剤を装着することによって、現場で局所から放散する様々な化学物質を採取することができる⁵⁾。

このエミッションセルを用いて、現場室内での難燃剤の放散量測定法を検討するため、今回は、難燃剤の捕集剤としてポリウレタンフォーム(PUF) (SIBATA Φ 90mm×10mm)をセルに装着した(図4)。

恒温槽内でカーテンの上にエミッションセルを設置し(図5)、温度や時間条件を変えて静置試験を行い、温度及び時間依存性を評価した。

試験後、PUFをアセトン30 mLで超音波抽出し(30 min)濃縮した試料をGC/MSにより測定した。またエミッションセルの内壁にも付着されることが想定されるため、アセトン10 mLで内壁を洗い、濃縮した溶液も別途試料としてGC/MSにより測定した。

(d-2) 難燃剤のダストへの移行試験

1. 調査試料

(d-1)と同じカーテンNo.10、No.13およびNo.19を調査試料とした。

2. 測定対象物質

カーテンNo.10とカーテンNo.13は、TDCPPP、カーテンNo.19はTCsPを測定対象物質とした。

3. 実験方法

あらかじめ製品由来のダストを取り除いたカーテンの表面に標準ダスト(NIST SRM 2585 Organic Contamination in House Dust)約50mgを付着させ(図6)、その上をエミッションセルで覆った。ダストへの移行量の温度依存性を評価するため

に、カーテンNo.13を用いて、10℃、20℃及び40℃に設定された恒温槽内で、それぞれ24時間静置した。また、移行量の時間依存性を評価するために、カーテンNo.10、No.13およびNo.19を用いて20℃で6時間、24時間、48時間の静置試験を行った。試験後、ダストを回収し、その捕集量を秤量した。

捕集したダストは、アセトン3.0 mLで超音波抽出(20 min)し、適宜希釈した後GC/MSで測定した。

(d-3) 居住室内で採取したダスト中の難燃剤の実態調査

平成27年7月から8月にかけて戸建・アパート等9家庭の居室等室内(表3)で、市販のハンディー掃除機(リョウビBHC1400)を用いて、延べ数十分から数時間室内のダストを採取した(図7)。採取したダストは、メッシュサイズ250 μmで篩い後(図8)、ソックスレー抽出、エバポレータ・窒素濃縮等の前処理後、GC/MS及びLC/MS/MSで難燃剤を測定した。

C. 結果

サブテーマ (d)

(d-1) エミッションセルを用いた難燃剤の放散量の測定

1. 精度管理試験

カーテンから放散されるTDCPPの放散量の再現性を確認するため、TDCPPを含むカーテンNo.13の同一表面における放散量のばらつきを調べた。20℃の恒温槽内に48時間静置し(n=4)、3回繰り返し試験を行った結果を表2に示した。セル壁面に吸着したTDCPPの量も多く、PUFに捕集されたTDCPP量はばらつきが見られるがPUFの捕集量と壁面の捕集量の合計では、カーテンごとの繰り返し測定で変動係数RSDが4.4~11.5%となり大きな誤差は生じなかった

2. 温度依存性評価

TDCPPを含むカーテンNo.13を20℃、40℃及び60℃で恒温槽内に24時間静置した結果(n=3)、温度が上昇すると、セル内に設置したPUFやセル壁面での捕集量(ng)が指数関数的に増加した(図9)。

またPUFとセル壁面の捕集量の合計から放散速度(ug/m²/h)を求め、放散速度の自然対数と1/温度の関係では相関関係が見られ(図10)、反応速度論に基づく温度依存性が確認できた。

3. 時間依存性評価

カーテンNo.13を20℃で6時間、24時間、48時間、72時間、120時間、168時間、768時間それぞれ恒温槽に静置し、放散量を測定した(n=3)。縦軸を捕集量(ng)として試験結果を図11に示した。また60℃で6時間、24時間、48時間および72時間それぞれ恒温槽に静置し、放散量を測定した(n=3)。試験結果を図12に示した。20℃の試験で6時間の場合は定量下限値未満(<0.02μg)となったが、それ以外は捕集時間が長くなると捕集量は上昇した。

この結果をもとに放散速度を計算したところ、20℃においては24時間から768時間の間では大きな減少は見られなかった(表4)。一方、60℃における放散速度は時間とともに大きく減少した。60℃ではセル壁面に吸着する量は、時間が長くなっても増加していないため、ある程度ステンレス表面へTDCPPが付着するとそれ以上に捕集されない傾向が示唆された。

さらにTDCPPを含むカーテンNo.10およびTCsPを含むカーテンNo.19も20℃で24時間、48時間、72時間、168時間静置し、それぞれ放散量を測定した(n=3)。縦軸を捕集量(ng)として、カーテンNo.10の試験結果を図13に、カーテンNo.19の試験結果を、図14に示した。24時間の場合は両カーテンともに定量下限

値未満 (<0.02 μg) となったが、それ以外は捕集時間が長くなると捕集量は上昇した。それぞれのカーテンの 20 $^{\circ}\text{C}$ における放散速度を比べてみると 48 時間から 168 時間までの間に大きな変動はなかった (表 5)。

(d-2) 難燃剤のダスト移行試験

1. 温度依存性評価

カーテン No.13 において、10 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ および 40 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間静置した結果 (n=3)、温度が上昇するとダスト中への TDCPP の移行量 (ng/mg) が増加した。ダストへの移行量から移行速度 (ng/mg/h) を求め、温度と移行速度の関係を図 15 に示した。移行速度は温度が上昇すると速くなった。

2. 時間依存性評価

カーテン No.10、No.13 および No.19 を 20 $^{\circ}\text{C}$ で 6 時間、24 時間、48 時間静置した試験結果を図 16 および図 17 に示した (n=3)。いずれのカーテンも 6 時間でも、カーテン No.13 では約 13ng/mg、カーテン No.10 では約 6ng/mg の TDCPP が、カーテン No.19 では約 10ng/mg の TCsP がダスト中から検出され、難燃剤のダストへの移行が確認され、時間の経過に伴って濃度が高くなった。移行速度については短時間の 6 時間が最も速く、その後減少したが 24 時間と 48 時間では大きな差が見られなかった (表 6)。

(d-3) 居住室内で採取したハウスダスト中の難燃剤の実態調査

一般家庭 9 世帯の室内のハウスダストからは、16 種類の臭素系難燃剤と、15 種類の有機リン系難燃剤が検出、定量された。臭素系難燃剤では、TBBPA の平均濃度が最も高く、その平均濃度は約 0.6 $\mu\text{g/g}$ であった。また、有機リン系難燃剤では TBOEP の平均濃度が最も高く、その平均

濃度は約 25 $\mu\text{g/g}$ であった。このように、室内環境中にはハウスダスト中に難燃剤が含まれ、曝露されることが判った。

D. 考察

現場における難燃剤の放散量測定法を開発するため、エミッションセルを用いてカーテンから放散される TDCPP および TCsP の放散速度を測定した。その結果 20, 40, 60 $^{\circ}\text{C}$ において TDCPP の放散速度の温度依存性が確認された。また 20 $^{\circ}\text{C}$ でカーテン No.13 において 24 時間～768 時間の TDCPP の放散速度は 0.15～0.27 $\mu\text{g/m}^2/\text{h}$ 、カーテン No.10 において 48 時間～168 時間の TDCPP の放散速度は 0.041～0.048 $\mu\text{g/m}^2/\text{h}$ 、カーテン No.19 において 0.048～0.060 $\mu\text{g/m}^2/\text{h}$ となり、試験期間中に大幅な減少は見られず時間依存性が確認された。以上のことから、このエミッションセル法の実環境中での適用の可能性が示された。

難燃剤のダスト移行試験では、10 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 及び 40 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間静置した結果、温度が上昇すると、ダスト中への TDCPP の移行量 (ng/mg) が増加するなど温度依存性が見られたことから、温度上昇にともない難燃剤の移行が促進されることが伺えた。また 20 $^{\circ}\text{C}$ における時間依存性評価では、6 時間の短時間でも TDCPP および TCsP のダストへの移行が確認され、48 時間後も移行が継続していた。

E. 結論

家庭用品から室内環境中への化学物質のエミッション評価をおこなうため、現場において放散探索を可能とするエミッションセル法を用いて放散量を測定した。居住室内での難燃剤は、蒸気圧が低いため放散されにくく、放散されてもすぐに再吸着される。そのため気体として存在するよりダスト等の固体に付着して存在していると考えられている。今回の調査で、難燃剤を含有するカーテンから、20 $^{\circ}\text{C}$

の室温においても難燃剤を放出することが確認された。また放散速度とハウスダストへの移行速度を比較すると、直接移行が主要ルートと推測され、実際の居住室内で採取されたダスト中から難燃剤が測定されたことから、防災カーテンから居住室内へ難燃剤が放散されていることが伺える。

今後は、発生源探索調査等により防災カーテンから放散される難燃剤の室内環境へのエミッションメカニズムを解明していく予定である。

文献

- 1) 製品中に含まれる臭素系難燃剤の排出過程：櫻井健郎、滝上英孝，国立環境研究所，Vol33，No3，(2014)
 - 2) Differential Determination of Plasticizers and Organophosphorous Flame Retardant in residential Indoor Air, Shinji TAKEUCHI, International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014,P26(2014)
 - 3) 小郷沙矢香、久米一成：カーテンに含有する難燃剤の実態調査及び放散試験、第24回環境化学討論会(2015)
 - 4) 神野秀人：室内環境における準揮発性有機化合物の多経路暴露評価に関する研究、平成25年度厚労科研費研究報告書
 - 5) hohei Yamashita, Kazunari Kume, Toshiyuki Horiike, Nobuyuki Honda, Masahiro Fusaya, Takeshi Ohura, Takashi Amagai., A simple method for screening emission sources of carbonyl compounds in indoor air, Journal of Hazardours Materials.,178(2010)370-376
- F. 研究発表
1. 論文発表
なし
2. 学会発表
 - 1)小郷沙矢香、久米一成：カーテンに含有する難燃剤の実態調査及び放散試験：第24回環境化学討論会（北海道）（2015年6月）
 - 2)小郷沙矢香、久米一成、市販カーテンに含有する難燃剤の実態調査及び放散挙動について、環境科学会2015年会（大阪）（2015年9月）【シンポジウム講演】
 - 3)王齊、中山勇人、三宅祐一、雨谷敬史、久米一成、ハウスダストに含まれる残留性有機化合物の評価、富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2015（静岡）（2015年12月）。
 - 4)王齊、中山勇人、三宅祐一、雨谷敬史、久米一成、ハウスダスト中の臭素系及びリン系難燃剤の実態調査、平成27年度室内環境学会学術大会（沖縄）（2015年12月）
 - 5)Sayaka Ogo, kazunari Kume Evaluation of flame retardants emitted from the curtains using the emission cell:2015 Annual Meeting of the Society of Indoor Environment,102-103(2015).
 - 6)Miyake Y, Nakayama H, Amagai T, Ogo S, Kume K, Kobayashi T, Takasu S, Oogawa K, An analytical method for simultaneous determination of alternative flame retardants of hexabromocyclododecane in indoors, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacichem 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



カーテン No.10
製造国：日本
組成：ポリエステル 100%
検出した難燃剤：
TDCPP(48.3ug/mg)
TDBP-TAZTO (44.4ug/mg)

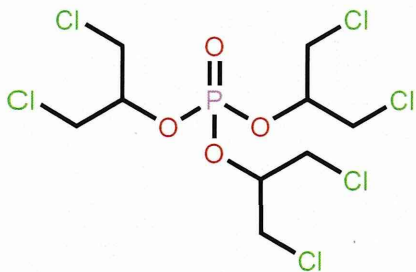


カーテン No.13
製造国：日本
組成：ポリエステル 100%
検出した難燃剤：
TDCPP(463.7ug/mg)
TDBP-TAZTO(373.1ug/mg)
TPhP (10.6ug/mg)

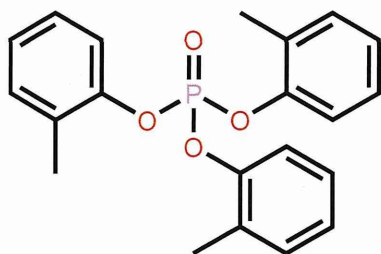


カーテン No.19
製造国：日本
組成：ポリエステル 97% ナイロン 3%
検出した難燃剤：
TCsP(341.9ug/mg)
TDBP-TAZTO(184.5ug/mg)
TPhP(17.5ug/mg)

図 1 測定対象カーテンの概要



Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) Phosphate
 Chemical Formula: C₉H₁₅Cl₆O₄P
 Exact Mass: 427.88
 Molecular Weight: 430.89



Tricresyl Phosphate
 Chemical Formula: C₂₁H₂₁O₄P
 Exact Mass: 368.12
 Molecular Weight: 368.37

図 2 測定対象化合物の構造式

表 2 GC/MS の測定条件 (SIM)

Compounds	RT (min)	測定イオン(m/z)	
TDCPP	13.47	381	209
TPhP-d15	14.41	341	243
TPhP	14.47	326	215
TCsP	18.05	368	367
	18.29		
	18.54		
Tri-p-cresyl Phosphate-d21	19.06	389	390

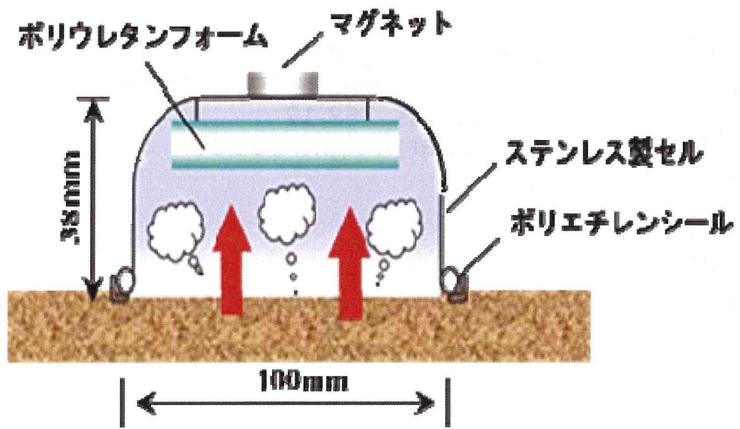


図3 エミッションセルの概要

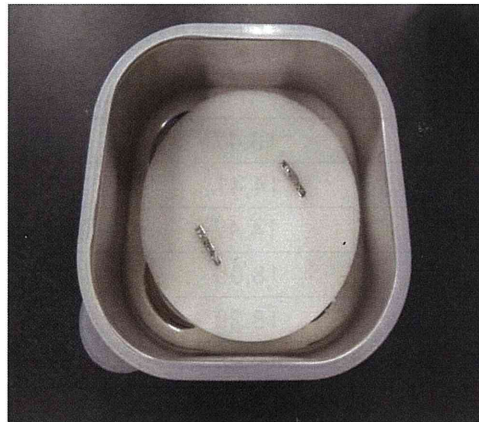


図4 エミッションセルに装着した PUF



図5 エミッションセルを用いた放散試験

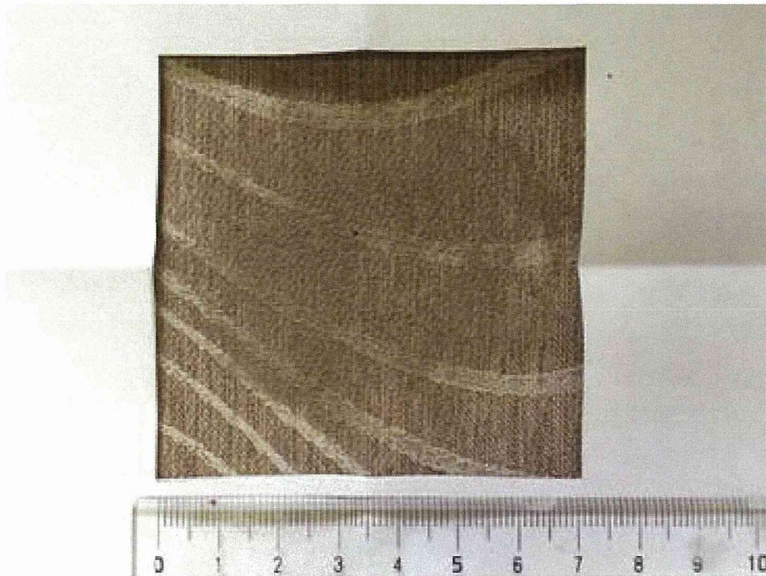


図6 ダストを付着させた移行試験

表3 室内ダスト調査地点概要

No	調査試料	アパ・戸建	採集場所	床材
1	S-1	戸建て	居間	フローリング(一部カーペット)
2	S-2	長屋	居間	フローリング(一部カーペット)
3	S-3	アパート	居間	畳(カーペット)
4	S-4	一戸建て	居間	フローリング(一部カーペット)
5	S-5	テラスハウス	居間, 寝室	フローリング(一部カーペット)
6	S-6	アパート	居間	カーペット(タイル型)
7	S-7	アパート	居間、キッチン	居間カーペット、キッチン塩ビ製フルアシート
8	S-8	一戸建て	寝室	フローリング
9	S-9	アパート	居間、キッチン、脱衣場	フローリング(一部カーペット)



図7 ハンディー掃除機（リョウビ BHC1400）用いたダスト捕集

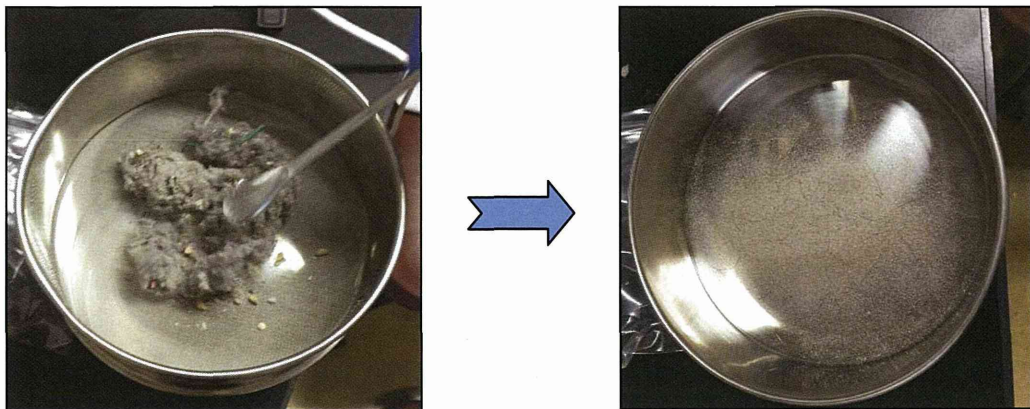


図8 篩い（メッシュサイズ $250 \mu\text{m}$ ）によるダストの分別