

(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

室内環境中の化学物質の分析法の開発と曝露評価

研究代表者： 雨谷 敬史  
(静岡県立大学食品栄養科学部・教授)

研究分担者： 三宅 祐一  
(静岡県立大学食品栄養科学部・助教)

研究要旨

未規制の難燃剤の居住者に対するリスクを評価するため、主要な曝露経路と考えられるハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の実態調査を行った。ハウスダストは、国内の9軒の一般住宅から、合計9サンプルを採取した。測定対象としては、難燃剤として使用されている疑いのある24種類の臭素系化合物および15種類のリン系化合物を選定した。また、以上のデータに加え、文献の毒性情報などをもとに、居住者(大人、幼児)に対する経口曝露を想定した曝露・リスク評価を行った。ハウスダスト中の濃度の中央値が定量下限値を超えた難燃剤は、臭素系難燃剤が19種類、リン系難燃剤が15種類であった。このうち、トリス(2,3ジブロモプロピル)イソシアネート(TDBP-TAZTO)は、本研究で初めてハウスダストから検出された難燃剤である。臭素系およびリン系難燃剤の濃度を比較すると、リン系難燃剤の方が高濃度で検出された。また、リン系難燃剤の中では、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBOEP)が最も主要なリン系難燃剤であった。TBOEPに次いで、塩素系のリン系難燃剤(リン酸トリス(1,3-ジクロロ2-プロピル)(TDCPP)、リン酸トリス(1-クロロ2-プロピル)(TCPP))が、比較的高濃度であった。一方、臭素系難燃剤では、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)が主要であった。曝露・リスク評価結果より、今回測定対象であった臭素系およびリン系難燃剤の中で最もリスクが高かった(MOEが小さかった)のはTBOEPであった。大人と幼児を比較すると、すべての難燃剤において、幼児の方が曝露マージン(MOE)の値が小さかった。

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が解決された。しかし、室内で使用されている化学物質は多種多様であり、ヒトへの安全性の懸念はあるが規制対象外の化学物質の使用が多く報告されている。特に、電気電子製品やカーテンなどの難燃化のために使用されていたデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)やヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)等が使用禁止

または使用制限されることとなり、その代替物質が使用され始めている。代替物質としては、リン酸エステル類や臭素系化合物が考えられるが、現在市場においてどのような物質が主に使用されているかは明らかになっていない。

そこで本研究では、現在使用されている難燃剤の一斉分析法を開発し、使用されている代替難燃剤をスクリーニング調査することとした。スクリーニング調査によって同定された難燃剤について、カーテン中の

含有量を調査することと、室内環境中への排出量および室内濃度を推計する。主要な難燃剤に関しては、in vitro のハザード評価も行い、ヒト健康に対する初期リスク評価を行う。

本年度は、未規制の難燃剤の居住者に対するリスクを評価するため、主要な曝露経路と考えられるハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の実態調査を行った。測定対象としては、難燃剤として使用されている疑いのある 24 種類の臭素系化合物および 15 種類のリン系化合物を選定した。以上のデータに加え、文献の毒性情報などをもとに、居住者(大人, 幼児)に対する曝露・リスク評価を行った。

## B . 研究方法

### B-1 測定対象物質

デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)やヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の代替物質として使用されている可能性がある臭素系・リン系難燃剤の中で、生産量が多く、かつ標準物質が入手可能な物質を選定した。

#### B-1-1 測定対象の臭素系難燃剤

2,4,6-トリブロモフェノール(2,4,6-TBPh)、テトラブロモビスフェノール A(TBBPA)、1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、ヘキサブロモベンゼン(HBBz)、ペンタブロモフェノール(PBPh)、1,2-ビス(2,3,4,5,6-ペンタブロモフェニル)エタン(DBDPE)、2,2-ビス[3,5-ジブロモ-4-(2,3-ジブロモプロポキシ)フェニル]プロパン(TBBPA-BDBPE)、2,2-ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン(TBBPA-BAE)、2,4,6-トリス(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン(TTBP-TAZ)、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート(TDBP-TAZTO)、テトラデカブロモ-1,4-ジフェキシベンゼン(4'-PeBPOBDE208)、テトラブロモフタル酸無水物(TEBP-Anh)、リン酸トリス(トリプロ

モネオペンチル)(TTBNPP)、1,2-ジブロモ-4-(1,2-ジブロモエチル)シクロヘキサン(DBE-DBCH)、1,2,5,6-テトラブロモシクロオクタン(TBCO)、1,1'-[エチレンビス(オキシ)]ビス(2,4,6-トリブロモベンゼン)(BTBPE)、アクリル酸=2,3,4,5,6-ペンタブロモベンジル(PBB-Acr)、2,2'-エチレンビス(4,5,6,7-テトラブロモフタルイミド)(EBTEBPI)及びポリブロモジフェニルエーテル類(PBDEs) 8 物質を加えた(2,4,4'-トリブロモジフェニルエーテル(BDE-28)、2',4,4'-テトラブロモジフェニルエーテル(BDE-47)、2,2',4,4',5-ペンタブロモジフェニルエーテル(BDE-99)、2,2',4,4',6-ペンタブロモジフェニルエーテル(BDE-100)、2,2',4,4',5,5'-ヘキサブロモジフェニルエーテル(BDE-153)、2,2',4,4',5,6'-ヘキサブロモジフェニルエーテル(BDE-154)、2,2',3,4,4',5',6-ヘプタブロモジフェニルエーテル(BDE-183)、デカブロモジフェニルエーテル(BDE-209))の 24 物質を対象とした(表 2-1)。

#### B-1-2 測定対象のリン系難燃剤

リン酸トリメチル(TMP)、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリプロピル(TPP)、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリエチル(TEHP)、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)(TEHP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBOEP)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸クレジルジフェニル(CsDPhP)、リン酸-2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)、リン酸トリクレジル(TCsP)、リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)(TCPP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)(TDCPP)、トリフェニルホスフィンオキシド(TPhPO)の 15 物質を対象とした(表 2-2)。

### B-2 ハウスダストのサンプリング

ハウスダストは国内の 9 軒の一般住宅から、合計 9 サンプルを採取した。ダストの

採取には紙パック式のコードレス式掃除機を用いた。紙パックは事前に、本研究で測定対象としている臭素系およびリン系難燃剤が検出下限値以上の濃度で含まれていないことを確認している。

### B-3 難燃剤のハウスダストからの抽出および前処理方法

収集したハウスダストをメッシュサイズ 250  $\mu\text{m}$  のステンレス篩で分取し、250  $\mu\text{m}$  以下のダストをポリエチレン袋に入れ、-20 で抽出まで保管した。0.1 g のハウスダストを量り、200 mL のジクロロメタン/ヘキサン混合溶液 (1 : 1, v : v) を用いてソックスレー抽出法で 18 時間抽出し、内標準物質として  $^{13}\text{C}$  ラベル化の BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183、HBCD、TBBPA、TBP、PBP、HBB を各 5 ng、BDE-209 を 50 ng 添加した。抽出液をエバポレーターと窒素パーズで濃縮後、TCEP- $d_{12}$ 、TBP- $d_{27}$ 、TPHP- $d_{15}$ 、TCP- $d_{21}$ 、TEHP- $d_{51}$  をシリンジスパイクとして各 5 ng 添加し、最終液量を 100  $\mu\text{L}$  に調製した。

### B-4 ハウスダスト中の難燃剤の分析方法

液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) は、Ultimate 3000 を質量検出器 TSQ Endura (いずれも Thermo Scientific 製) に接続したのを用い、イオン化部のみを、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) と大気圧化学イオン化法 (APCI) の 2 種類のイオン源を交互に使用して比較した。分離カラムは Phenomenex 製の Kinetex C18 カラム (50 mm  $\times$   $\phi$ 2.1 mm  $\times$  1.3  $\mu\text{m}$ ) を使用し、カラムオープン温度は 50  $^{\circ}\text{C}$  とした。LC や MS/MS の詳細な条件は表 2-3 (臭素系難燃剤) と表 2-4 (リン系難燃剤) に示す。また、臭素系およびリン系難燃剤の LC-MS/MS におけるイオン化法とモニターイオンを表 2-5 と 2-6 に示す。PBDEs の分析は、既報に従い高分解能 GC/MS (日本電子: JMS-700V) DB-5ms (15 m  $\times$   $\phi$ 0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$ ) のカラムを用いて行った。

### B-5 ハウスダストを介した難燃剤の経口曝露量の推定方法

ハウスダスト中に含まれる臭素系およびリン系難燃剤の経口曝露量  $I_{\text{oral}}$  (ng/kg-BW/day) の推定には、既報に従い、次式を用いた。

$$I_{\text{oral}} = \frac{C \times \text{DIR}}{1,000 \times \text{BW}} \quad (1)$$

ここで、 $C$  はダスト中難燃剤濃度 (ng/g)、 $\text{DIR}$  は一日ダスト摂取量 (mg/day)、 $\text{BW}$  は体重 (kg) を示す。

## C. 研究結果

### C-1 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の実態調査

ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の濃度および組成を図 2-1 に示す。ハウスダスト中の濃度の中央値が、定量下限値を超えた難燃剤は、臭素系難燃剤が 19 種類、リン系難燃剤が 15 種類であった。このうち、TDBP-TAZTO は、本研究で初めてハウスダストから検出された難燃剤である。臭素系およびリン系難燃剤の濃度を比較すると、リン系難燃剤の方が高濃度で検出された。また、リン系難燃剤の中では、TBOEP が最も主要なリン系難燃剤であった。TBOEP に次いで、塩素系のリン系難燃剤 (TDCPP、TCPP) が、比較的高濃度であった。

一方、臭素系難燃剤では、TBBPA が主要であった。また、HBCD も検出され、未だに廃棄されることなく、室内環境で使用されていることが示唆された。

### C-2 ハウスダストを介した臭素系およびリン系難燃剤の経口曝露量の推定

本研究では、ハウスダストを介した臭素系およびリン系難燃剤の曝露シナリオとして、下記に示す 4 つのシナリオを想定した。

1. 一般的な大人の居住者

大人の年齢として 18 歳以上を想定し、体重は 70 kg を用いた。ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤濃度としては、それぞれの中央値を用いた。また、一日ダスト摂取量は、既報に従い、20 mg/day とした。

2. 一般的な幼児の居住者  
幼児の年齢として 2-3 歳を想定し、体重は 15 kg を用いた。ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤濃度としては、それぞれの中央値を用いた。また、一日ダスト摂取量は、既報に従い、50 mg/day とした。
3. ワーストケースの大人の居住者  
大人の年齢と体重は、一般的な大人のシナリオと同様に、18 歳以上および 70 kg とした。ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤濃度としては、それぞれの最大値を用いた。また、一日ダスト摂取量は、既報に従い、50 mg/day とした。
4. ワーストケースの幼児の居住者  
幼児の年齢と体重は、一般的な幼児のシナリオと同様に、2-3 歳および 15 kg とした。ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤濃度としては、それぞれの最大値を用いた。また、一日ダスト摂取量は、既報に従い、200 mg/day とした。

各シナリオに用いた文献値を表 2-7 にまとめた。

以上のシナリオごとに、ハウスダストを介した臭素系およびリン系難燃剤の曝露量を推算した結果を表 2-8 に示す。本研究で測定対象とした臭素系およびリン系難燃剤のうち、どの曝露シナリオにおいても、TBOEP の曝露量が最も多かった。大人と幼児の曝露量を比較すると、すべての難燃剤において、幼児の曝露量の方が多かった。

#### C-3 ハウスダストを介した臭素系およびリン系難燃剤の経口曝露を想定したリスク評価

ン系難燃剤の経口曝露を想定したリスク評価

本研究で測定対象とした臭素系およびリン系難燃剤の毒性情報を、既往文献や報告書などから収集し、表としてまとめた。結果を表 2-9 に示す。これらの毒性値と、推算した曝露量を用いて、次式に従い、曝露マージン (MOE) ( - ) を算出した。

$$MOE = \frac{NOAEL}{I_{oral}} \quad (2)$$

ここで、NOAEL は動物試験における無毒性量 (ng/kg-BW/day) である。

本研究で測定対象とし、かつ毒性情報が得られた臭素系およびリン系難燃剤の曝露マージンの推算結果を図 2-3 に示す。ハウスダストの経口摂取を考慮すると、今回測定対象であった臭素系およびリン系難燃剤の中で最もリスクが高かった (MOE が小さかった) のは TBOEP であった。大人と幼児を比較すると、すべての難燃剤において、幼児の方が MOE の値が小さかった。TBOEP に次いで、曝露マージンが低かった難燃剤として TDCPP, TCEP, 2,4,6-TBPh, EHDPHP, CsDHP, TCPP, BDE-209, BDE-47, BDE-99 が挙げられた。

#### D . 考察

大人と幼児の臭素系およびリン系難燃剤の曝露量や MOE を比較すると、すべての難燃剤において、幼児の曝露量の方が多く、MOE は小さかった。これは、幼児特有の行動である、ハンド・トゥー・マウス (手を舐めたりする行動のこと) などによる行動により、大人と比較してハウスダストの一日摂取量が多くなるからであると考えられる。

#### E . 結論

ハウスダスト中に存在する臭素系およびリン系難燃剤は多岐にわたるが、このうち、最も主要だった難燃剤は TBOEP であった。現在手に入る臭素系およびリン系難燃剤に関する毒性情報によれば、最もリスクが懸

念される難燃剤はTBOEPであった。大人と比較し、幼児のほうが難燃剤のリスクが高い傾向にあった。

## F . 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura, Hayato Nakayama, Qi Wang, Takashi Amagai, Sayaka Ogo, Kazunari Kume, Takeshi Kobayashi, Shinji Takasu, Kumiko Ogawa, Kurunthachalam Kannan, Simultaneous Determination of Brominated and Phosphorus Flame Retardants in Flame-Retarded Polyester Curtains, Science of the Total Environment, in press, 2017.

### 2. 学会発表

- 1) Masahiro Tokumura, Yuichi Miyake, Qi Wang, Hayato Nakayama, Takashi Amagai, Sayaka Ogo, Kazunari Kume, T. Kobayashi, Shinji Takasu, Kumiko Ogawa, Analytical Methods for Phosphorus Flame Retardants –A Comparison among GC-EI-MS, GC-NCI-MS, and LC-APCI-MS/MS-, Dioxin 2016, Firenze, Italy. (August, 2016).
- 2) 瀬尾 真紀子, 徳村 雅弘, 王 斉, 甲斐 葉子, 三宅祐一, 雨谷 敬史, 牧野 正和, 経皮曝露量の推算のためのマニキュア液中リン系化合物の実態調査, 第26回環境化学討論会, 静岡. (2017年6月)
- 3) 古川 美乃里, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅祐一, 雨谷 敬史, 高橋 ゆかり, 一般住宅と幼稚園におけるハウスダスト中の代替難燃剤の実態調査, 第26回環境化学討論会, 静岡. (2017年6月)
- 4) 寺尾 琴音, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅祐一, 雨谷 敬史, 達 晃一, 直接曝露評価のための室内製品における代替難燃剤の分析法開発と実態調査, 第26回環境化学討論会, 静岡. (2017年6月)
- 5) 徳村 雅弘, 王 斉, 三宅祐一, 甲斐 葉子, 雨谷 敬史, 小郷 沙矢香, 久米 一成, 小林 剛, 高須 伸二, 小川 久美子,

化学構造が未知である難燃剤を含めた防炎カーテン中の臭素系およびリン系難燃剤の実態調査, 第26回環境化学討論会, 静岡. (2017年6月)

- 6) 徳村 雅弘, 三宅祐一, 王 斉, 甲斐 葉子, 雨谷 敬史, 小郷 沙矢香, 久米 一成, 小林 剛, 高須 伸二, 小川 久美子, ハウスダスト中の臭素・リン系難燃剤の曝露・リスク評価, 平成28年室内環境学会学術大会, つくば. (2016年12月)
- 7) 王 斉, 三宅祐一, 徳村 雅弘, 甲斐 葉子, 雨谷 敬史, 武川 泰啓, 山岸 陽子, ハウスダスト中の臭素・リン系難燃剤の曝露・リスク評価, 平成28年室内環境学会学術大会, つくば. (2016年12月)
- 8) 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅祐一, 甲斐 葉子, 雨谷 敬史, 難燃カーテンに含まれる未知難燃性化合物の分析法の開発, 富士山麓A&Sフェア2016, 富士. (2016年12月)
- 9) 徳村 雅弘, 三宅祐一, 王 斉, 甲斐 葉子, 雨谷 敬史, ハウスダストを介した臭素・リン系難燃剤の曝露のリスク評価, 環境科学会 2016 年会, 横浜. (2016年9月)

## G . 知的財産権の出願・登録状況

( 予定を含む。 )

1. 特許取得  
なし
2. 実用新案登録  
なし
3. その他  
なし

表2-1 本研究で測定対象とした臭素系難燃剤

Compound	Abbreviation
2,4,6-Tribromophenol	2,4,6-TBPh
Tetrabromobisphenol A	TBBPA
Hexabromocyclododecane	HBCD
Hexabromobenzene	HBBz
Pentabromophenol	PBPh
1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromo-phenyl) Ethane	DBDPE
2,2-Bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)phenyl]propane	TBBPA-BDBPE
2,2-Bis(4-allyloxy-3,5-dibromophenyl)propane	TBBPA-BAE
2,4,6-Tris(2,4,6-tribromo-phenoxy)-1,3,5-triazine	TTBP-TAZ
Tris(2,3-dibromopropyl) Isocyanurate	TDBP-TAZTO
Tetradecabromo-1,4-diphenoxybenzene	4'-PeBPOBDE208
Tetrabromophthalic Anhydride	TEBP-Anh
Tris(Tribromoneopentyl) Phosphate	TTBNPP
1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)cyclohexane	DBE-DBCH
1,2,5,6-Tetrabromocyclooctane	TBCO
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	BTBPE
Pentabromobenzyl Acrylate	PBB-Acr
2,2'-Ethylene-bis(4,5,6,7-tetrabromophthalimide)	EBTEBPI
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE-28
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE-47
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE-99
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE-100
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-153
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-154
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE-183
Decabromodiphenyl ether	BDE-209

表2-2 本研究で測定対象としたリン系難燃剤

Compound	Abbreviation
Triethyl Phosphate	TEP
Tripropyl Phosphate	TTP
Tributyl Phosphate	TBP
Tris(isobutyl) Phosphate	TIBP
Tris(2-Ethylhexyl) Phosphate	TEHP
Tris(Butoxyethyl) Phosphate	TBOEP
Triphenyl Phosphate	TPhP
Cresyl Diphenyl Phosphate	CsDPhP
2-Ethylhexyl Diphenyl Phosphate	EHDPhP
Tricresyl Phosphate	TCsP
Tris(2-Chloroethyl) Phosphate	TCEP
Tris(2-chloroisopropyl) Phosphate	TCPP
Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) Phosphate	TDCPP
Triphenyl Phosphine Oxide	TPhPO

表2-3 臭素系難燃剤のLC-MS/MSの分析条件

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



表2-4 リン系難燃剤のLC-MS/MSの分析条件

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

表 2-5 臭素系難燃剤の LC-MS/MS における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2-6 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

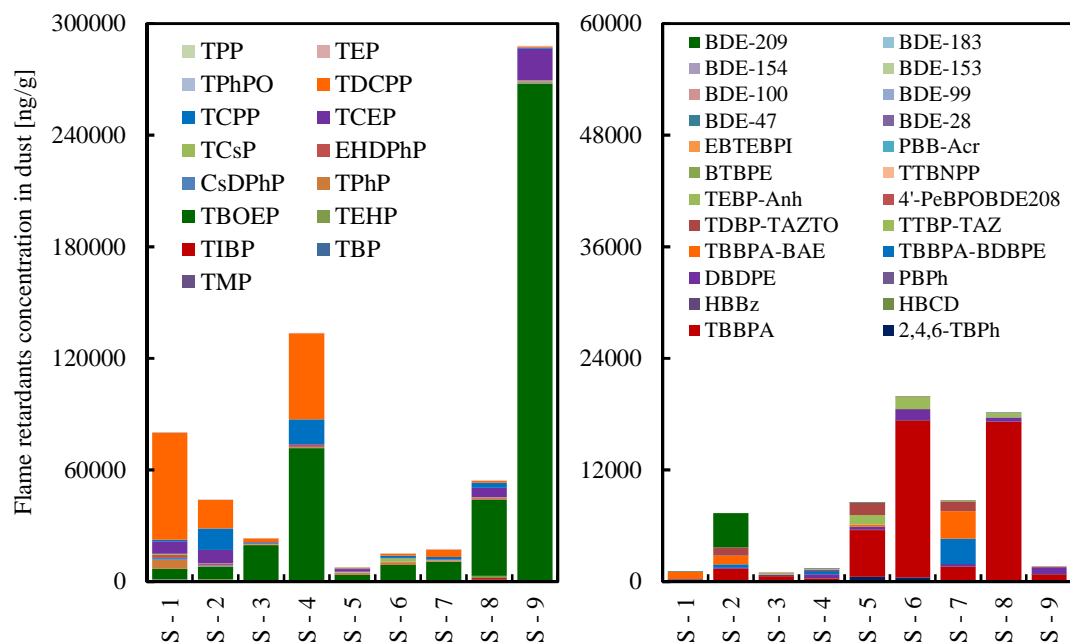


図2-1 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤濃度

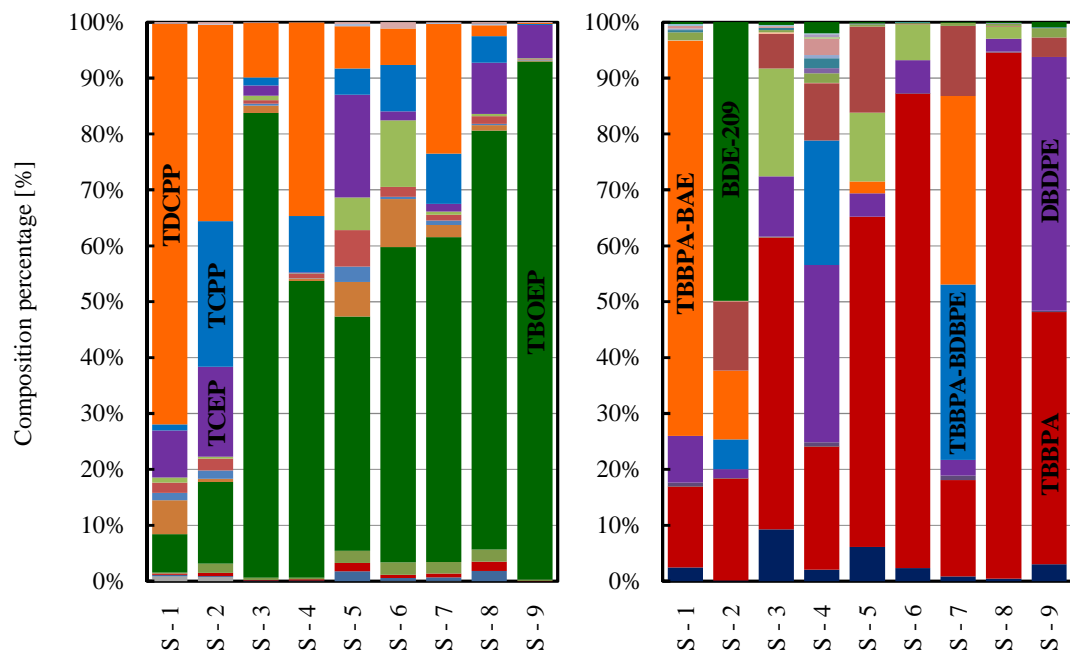


図2-2 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の組成

表2-7 曝露シナリオに用いたパラメータ

	Adult	Toddler
Age	>18	2 - 3
Body weight [kg]	70	15
Dust ingestion rate (typical) [mg/day]	20	50
Dust ingestion rate (worst) [mg/day]	50	200

表2-8 経口曝露を想定したハウスダストを介した臭素系およびリン系難燃剤の曝露量

Flame retardants	Concentration in dust		LOQ [ng/g]	Intake rate [ng/kg/ day]				
	[ng/g]			Adult (Typical case)	Toddler (Typical case)	Adult (Worst case)	Toddler (Worst case)	
	Median	Max		Oral	Oral	Oral	Oral	
Brominated flame retardants	2,4,6-TBPh	76	522	0.88	0.02	1.0	0.4	17
	TBBPA	1340	17100	0.22	0.38	18	12	570
	HBCD	0.027	0.12	0.22	0.00001	0.0004	0.0001	0.004
	HBBz	4.3	72	1.0	0.001	0.06	0.051	2.4
	PBPh	N.D.	N.D.	0.22	-	-	-	-
	DBDPE	354	1180	6.0	0.10	4.7	0.8	39
	TBBPA-BDBPE	390	2730	1.9	0.11	5.2	2.0	91
	TBBPA-BAE	841	2940	2.1	0.24	11	2.1	98
	TTBP-TAZ	724	1280	0.77	0.21	10	0.9	43
	TDBP-TAZTO	103	1310	0.13	0.03	1.4	0.9	44
	4'-PeBPOBDE208	N.D.	N.D.	2.5	-	-	-	-
	TEBP-Anh	N.D.	N.D.	25	-	-	-	-
	TBNPP	1.3	7.7	0.59	0.0004	0.02	0.006	0.26
	BTBPE	28	62	0.79	0.008	0.37	0.04	2.07
	PBB-Acr	16	16	0.49	0.005	0.22	0.01	0.54
	EBTEBPI	N.D.	N.D.	4.4	-	-	-	-
	BDE-28	8.1	13	1.0	0.002	0.11	0.009	0.43
	BDE-47	4.7	25	1.0	0.001	0.06	0.02	0.82
	BDE-99	3.6	8.3	1.0	0.001	0.05	0.006	0.28
	BDE-100	5.6	41	1.0	0.002	0.07	0.03	1.4
BDE-153	4.3	4.3	1.0	0.001	0.06	0.003	0.14	
BDE-154	5.5	7.5	1.0	0.002	0.07	0.005	0.25	
BDE-183	3.0	11	1.0	0.001	0.04	0.008	0.37	
BDE-209	14	3660	10	0.004	0.19	2.61	122	
Phosphorous flame retardants	TMP	11	701	0.09	0.003	0.15	0.50	23
	TEP	151	396	0.07	0.04	2.0	0.28	13
	TPP	3.4	3.4	0.06	0.001	0.04	0.002	0.11
	TBP	109	978	0.03	0.03	1.5	0.70	33
	TIBP	121	911	0.06	0.03	1.6	0.65	30
	TEHP	354	1190	0.14	0.10	4.7	0.85	40
	TBOEP	10100	267000	1.2	2.9	135	191	8900
	TPhP	478	4870	0.05	0.14	6.4	3.5	162
	CsDPhP	134	1040	0.05	0.04	1.8	0.7	35
	EHDPhP	497	1490	1.1	0.14	6.6	1.1	50
	TCsP	208	1800	0.08	0.06	2.8	1.3	60
	TCEP	1410	17100	0.62	0.40	19	12	570
	TCPP	1250	13500	0.38	0.36	17	10	450
	TDCPP	2280	57500	0.63	0.651	30	41	1917
	TPhPO	33	138	0.03	0.009	0.44	0.10	4.6

表2-9 本研究で測定対象とした臭素系およびリン系難燃剤の毒性情報

	Compound	Abbreviation	CAS number	Toxicity information					Reference
				Administration Route	Species	Duration	NOAEL [mg/kg/day]	LOAEL [mg/kg/day]	
Brominated flame retardants	2,4,6-Tribromophenol	2,4,6-TBPh	118-79-6	Oral	Rat	20 days	1.2	2	Ministry of Environment, Japan
	Tetrabromobisphenol A	TBBPA	79-94-7	Oral	Rat	90 days	1000	-	ECHA
	Hexabromocyclododecane	HBCD	3194-55-6	Oral	Rat	-	10	-	NITE
	Hexabromobenzene	HBBz	87-82-1	Oral	Rat	42 days	-	60	NITE
	Pentabromophenol	PBPh	608-71-9	-	-	-	-	-	-
	1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromo-phenyl) Ethane	DBDPE	84852-53-9	Oral	Rat	28 days	1250	-	ECHA
	2,2-Bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoxy)phenyl]propane	TBBPA-BDBPE	21850-44-2	Oral	Mouse	90 days	2000	-	ECHA
	2,2-Bis(4-allyloxy-3,5-dibromophenyl)propane	TBBPA-BAE	25327-89-3	-	-	-	-	-	-
	2,4,6-Tris(2,4,6-tribromo-phenoxy)-1,3,5-triazine	TTBP-TAZ	25713-60-4	Oral	Rat	91 days	1000	-	ECHA
	Tris(2,3-dibromopropyl) Isocyanurate	TDBP-TAZTO	52434-90-9	-	-	-	-	-	-
	Tetradecabromo-1,4-diphenoxybenzene	4'-PeBPOBDE208	58965-66-5	-	-	-	-	-	-
	Tetrabromophthalic Anhydride	TEBP-Anh	632-79-1	Dermal	Mouse	13 weeks	-	94	ECHA
	Tris(Tribromoneopentyl) Phosphate	TTBNPP	19186-97-1	Oral	Rat	90 days	1358	-	ECHA
	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane	BTBPE	37853-59-1	-	-	-	-	-	-
	Pentabromobenzyl Acrylate	PBB-Acr	59447-55-1	Oral	Rat	28 days	150	-	ECHA
	2,2'-Ethylene-bis(4,5,6,7-tetrabromophthalimide)	EBTEBPI	32588-76-4	Oral	Rat	90 days	1000	-	ECHA
	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE-28	41318-75-6	-	-	-	-	-	-
	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE-47	5436-43-1	Oral	Mouse	-	0.35	-	US EPA
	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE-99	60348-60-9	Oral	Mouse	-	0.29	-	US EPA
	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE-100	189084-64-8	-	-	-	-	-	-
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-153	68631-49-2	Oral	Mouse	-	0.45	-	US EPA	
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-154	207122-15-4	-	-	-	-	-	-	
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE-183	207122-16-5	-	-	-	-	-	-	
Decabromodiphenyl ether	BDE-209	1163-19-5	Oral	Mouse	-	2.22	-	US EPA	
Phosphorous flame retardants	Trimethyl Phosphate	TMP	512-56-1	Oral	-	-	40	-	OECD
	Triethyl Phosphate	TEP	78-40-0	Oral	Rat	120 days	335	-	ECHA
	Tripropyl Phosphate	TPP	513-08-6	Oral	Rat	-	161	-	Ministry of Environment, Japan
	Tributyl Phosphate	TBP	126-73-8	Oral	Rat	2 years	-	9	OECD
	Tris(isobutyl) Phosphate	TIBP	126-71-6	Oral	Rat	13 weeks	170	-	ECHA
	Tris(2-Ethylhexyl) Phosphate	TEHP	78-42-2	Oral	Rat	13 weeks	-	500	NITE
	Tris(Butoxyethyl) Phosphate	TBOEP	78-51-3	Oral	Rat	14 weeks	20	-	ECHA
	Triphenyl Phosphate	TPhP	115-86-6	Oral	Rat	4 months	161	-	Ministry of Environment, Japan
	Cresyl Diphenyl Phosphate	CsDPhP	26444-49-5	Oral	Rat	45 days	5	-	Ministry of Environment, Japan
	2-Ethylhexyl Diphenyl Phosphate	EHDPhP	1241-94-7	Oral	Rat	90 days	17	-	ECHA
	Tricresyl Phosphate	TCsP	1330-78-5	Oral	Rat	3 months	-	30	Ministry of Environment, Japan
	Tris(2-Chloroethyl) Phosphate	TCEP	115-96-8	Oral	Rat	18 weeks	16	-	Ministry of Environment, Japan
	Tris(2-chloroisopropyl) Phosphate	TCPP	13674-84-5	Oral	Rat	28 days	100	-	ECHA
	Tris(1,3-Dichloro-2-propyl) Phosphate	TDCPP	13674-87-8	Oral	Mouse	3 months	13.2	-	Kamata et al. (1989)
	Triphenyl Phosphine Oxide	TPhPO	791-28-6	Oral	Rat	90 days	10	-	ECHA



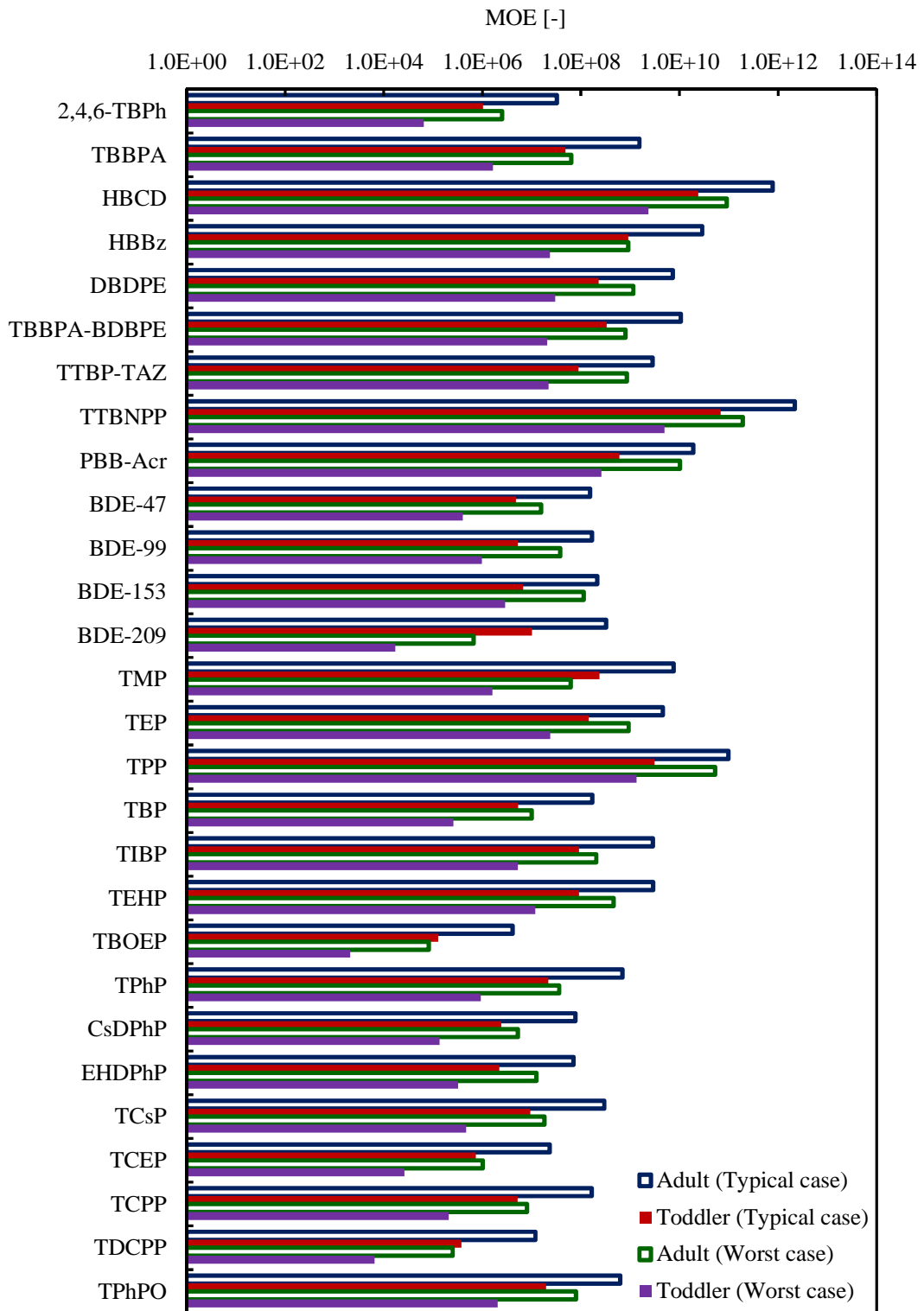


図2-3 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の経口曝露を想定したリスク評価