

厚生労働科学研究費補助金補助金（化学物質リスク研究事業）
総合研究報告書

室内環境中の未規制物質の網羅的解析に関する研究

研究代表者： 雨谷 敬史 静岡県立大学食品栄養科学部

研究要旨

本研究は、室内環境中に存在する多種多様な化学物質について、ハザード評価、曝露評価をベースに、スクリーニング的な簡易リスク評価を行い、健康影響が懸念される化学物質を洗い出すことを目的とした。このために、曝露評価、ハザード評価、化学物質情報処理、エミッション評価の専門家が各サブテーマを遂行すると共に、情報交換を行い、網羅的な解析になるように努めた。得られた成果は、論文発表、学会発表等で公表すると共に、毎年、環境科学会において、シンポジウムを開催して議論した。以下、サブテーマ毎に研究成果の要旨を報告する。

サブテーマ（a）曝露評価・リスク評価では、室内環境で使用されている有機リン系及び臭素系難燃剤について、それぞれ近年使用され始めた代替物質を含めた一斉分析法の開発を行った。さらに、市販のカーテンに使用されている難燃剤の含有量の分析を行った。このような難燃剤の曝露形態別の曝露量は、ハウスダスト経由の曝露が大きい事が判ったことから、その含有量についても調査し、曝露・リスク評価を行った。曝露マージンを算出した結果、一部のリン系難燃剤の曝露マージンが小さく、今後のリスク評価が必要と考えられた。

サブテーマ（b）ハザード評価では、臭素系難燃剤である decabromodiphenyl ether (DBDE) の *in vivo* 遺伝毒性試験および Tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TDBP-TAZTO) の反復投与毒性試験を行った。6-7週齢雄の B6C3F₁ 系 *gpt delta* マウスに DBDE を 25,000 または 50,000 ppm の濃度で 28 日間混餌投与したところ、DBDE 投与群の小核出現頻度ならびに *gpt* 及び Spi 変異体頻度は対照群に対して有意な変化を示さなかった。TDBP-TAZTO については、6 週齢雌雄 SD ラットに 28 日間混餌投与したところ影響が見られる可能性が示唆されたため、同ラットに 0.3%、1.2% または 5.0% の濃度で 13 週間混餌投与したところ、雌雄の投与群で何れの用量においても肝臓の相対重量の高値が認められた。また、雄の 5.0% 投与群において、腎臓の相対重量が対照群に比して有意に上昇した。

サブテーマ（c）室内化学物質ライブラリの構築では、室内環境中に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理と、室内環境での主要曝露経路における高リスク懸念物質のスクリーニング手法の構築を行った。また、曝露性ランクと有害性ランクを設定し、各ランクを組み合わせ高リスク懸念物質のスクリーニングを行った。現在までに、1698 物質の情報をデータベース化した。また、室内の油含有食品や埃などへの移行に係わる物性値 Poa について、高精度の予測手法を開発した。

サブテーマ（d）実際の室内環境でのエミッション評価では、市販の防災カーテンやハウスダストから TDBP-TAZTO などの臭素系難燃剤を検出した。難燃剤を含有する防災カーテンからは、20℃の室温においても難燃剤を放出することが実験で確認されたが、防災カーテンからの難燃剤の放散速度より、ダストへの直接の移行速度の方が 2 オーダーも大きく、ほとんどがダストに付着して存在することがわかった。そこで現場で難燃剤の放散源探索を可能とするため、エミッションセルを用いて測定する方法を開発し、実際の放散量を測定した結果、カーテンに加え別の部材から難燃剤の放散も確認でき、捕集された難燃剤は発生源によって異なることなどが判った。

（総括）以上の 4 サブテーマでは、連携して室内環境中の難燃剤の動態や人への曝露、そして健康影響に関する基礎的知見を得ることができた。また、今後検討すべき化学物質のリストの開発は、本研究の大きな成果である。さらに、曝露評価手法の開発や簡易リスク評価の開発により、室内の未規制の化学物質のスクリーニングが可能となった。また、ハザード評価と連携することにより、健康影響が不明な化合物も含めて評価対象として検討することができた。

難燃剤に関して、臭素系よりも有機リン系難燃剤の方が、リスクが高い可能性が示されたことから、今後は、本研究結果をもとに、有機リン系化合物の網羅的な評価がなされるきっかけになることを期待したい。

研究分担者：

サブテーマ (a)

雨谷 敬史 (静岡県立大学食品栄養科学部・教授)

三宅 祐一 (静岡県立大学食品栄養科学部・助教)

サブテーマ (b)

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)

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)

サブテーマ (c)

小林 剛 (横浜国立大学大学院環境情報研究院・准教授)

サブテーマ (d)

久米 一成 (東京都市大学環境学部・客員教授)

小郷 沙矢香 (静岡県環境衛生科学研究所・主任)

代替品を含む有機リン系及び臭素系難燃剤について曝露評価、ハザード評価を連携して行うこととした。

これらの研究と併行して、室内に存在する化学物質のリストを作成し、難燃剤以外に緊急に調査すべき化学物質がないかどうか、検討した。

以下、サブテーマ毎の研究目的について詳述する。

サブテーマ (a)

曝露・リスク評価グループでは、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。

一年目は、曝露経路を念頭に置き、カーテンの難燃剤の曝露量推定を目的として、難燃剤成分の定量を行った。臭素系および有機リン系難燃剤とその類縁化合物それぞれ十数種を対象に、分析法の開発を行った。また、実際のカーテンの調査方法では、アセトン抽出法とカーテン繊維を構成するポリエステルを溶解しうる溶媒を用いた溶解抽出法を用いて、カーテンに含まれる難燃剤の定量分析を、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いて行った。

二年目は、市販されているカーテンの難燃剤含有量の調査を行った。また、難燃剤のような高沸点化合物は、ハウスダストを経由した曝露量が多いことがわかっていることから、ハウスダストに含まれる難燃剤濃度の実態調査を行った。

三年目は、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、ハウスダストを介した臭素系およびリン系難燃剤の居住者 (大人、幼児) に対する曝露・リスク評価を行った。

サブテーマ (b)

ハザード評価グループでは、室内に実際に存在する可能性のある化学物質の情報をもとに、それ

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が、室内の化学物質は多種多様であり、原因が解明されない例も報告されている。そこで本研究では、室内に配置されている多種多様な製品に関するハザード・曝露評価を行い、安全性が十分でない物質や商品を洗い出すことを目的とした。

そこで、本研究では以下の4つのサブテーマ (a) ~ (d) を設定し、これらを連携して進めることによって、室内環境中に存在する未規制物質の網羅的な解析に努めた。

本研究を開始した平成26年の少し前 (平成15年) に Hexabromocyclododecane (HBCD) という難燃剤が POPs 条約で禁止されたことを受けて、この代替品が問題となると考えた。一方、WHO では、WHO guidelines for indoor air quality において、難燃剤を Group 2 に入れている。そこで、HBCD

らの化学物質のハザード評価を行うことを目的とする。

Decabromodiphenyl ether (DBDE)は臭素系難燃剤の1つであり、電子機器等に用いられるプラスチックの難燃化など広く利用されている化学物質であるが、米国国家毒性プログラム(NTP)による長期動物実験において、ラット肝発がん性が報告されている。一方、マウスにおいては、25000 ppm および 50000 ppm の濃度で2年間投与した結果、雄の25000 ppm 投与群において肝細胞腺腫および腺癌を合わせた肝臓腫瘍の発生率が上昇したと報告されているが、マウスにおける発がん性は不明確(equivocal evidence of carcinogenicity)であると評価されている。また、種々の*in vitro* または*in vivo* 変異原性試験で陰性を示すことも報告されているが、実際の生体内における変異原性の検討は十分ではなく、特に発がん標的臓器での遺伝子突然変異誘発性は検討されていない。

そこで、マウスにおける発がん性は不明確であるものの、肝臓腫瘍の発生率の増加が認められていることを踏まえると、その機序に遺伝毒性メカニズムが関与するか否かを明らかにすることは、リスク評価上、大変重要であると考えられた。そこで、本研究では突然変異検出用のレポーター遺伝子をゲノム中に導入したマウスである*gpt delta* マウスを用いて、発がん性試験と同一の背景系統・用量におけるDBDEの骨髄および肝臓での*in vivo* 変異原性を検討した。

臭素系難燃剤の1つである tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TDBP-TAZTO) は製品の難燃化を目的に使用されている可能性が考えられている化学物質であるが、その毒性評価はあまりされておらず、特に哺乳動物を用いた検討はごく限られたものしか報告されていない。そこで、本研究ではTDBP-TAZTOのハザード評価を行うことを目的に、ラットを用いたTDBP-TAZTOの反復投与毒性の検討を行った。

サブテーマ(c)

室内製品には多種多様な化学物質が含有されており、それらの曝露による健康影響が懸念されている。室内濃度指針値が定められているのは、現在は13物質のみであり、新たに追加を検討されている物質もあるが、十分な評価や管理がなされていない物質が他にもまだ多く残されている。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している。

サブテーマ(c)では、図1に示すように室内に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理と、室内環境での主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の構築を行う。初年度は製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理を進めるとともに、比較的高リスクと考えられる物質を選定するためのスクリーニング手法の考え方を検討した。また、これまでに十分な知見の無い曝露経路に関しては、スクリーニング結果の妥当性の検証方法も検討した。なお2年目および3年目には、更に主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の精度を高めると共に、情報を拡充する。また、スクリーニングの結果などから詳細評価の候補物質の情報を他のサブテーマグループに提供することとした。

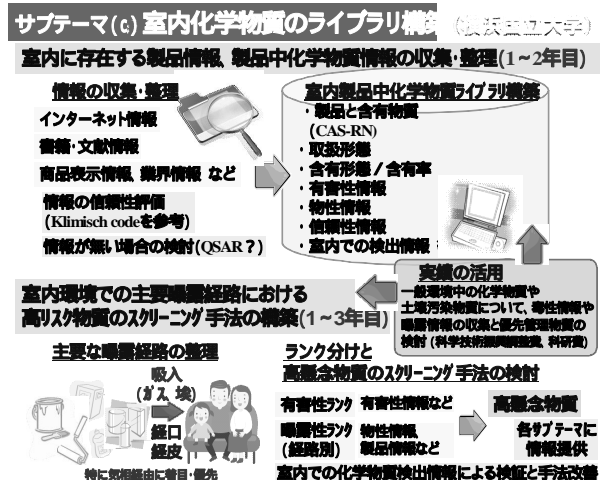


図1 研究の概要

サブテーマ(d)

室内に持ち込まれる商品としてカーテンは、一般家庭室内では窓等に設置されており、その使用頻度や面積・容積規模から、化学物質が放散された場合、室内環境への負荷率が大きい家庭用品である。防災カーテンの難燃剤として国内外で広く使用されていたHBCDが有害性(難分解性・高蓄積性)を指摘され使用禁止となったため、近年はリン系難燃剤などその他の難燃剤に代替が進んでいる。しかしその代替難燃剤の有害性が不明なものも多く、代替品による新たなリスクの発生が懸念される。

そこで、本研究ではまず市販されている防災力

カーテンについて、難燃剤として使用されている化学物質の現状を把握するため、実態調査を行った。また難燃剤のような SVOC は室内空気よりハウスダストから高濃度で検出され、ヒトへの暴露経路としてハウスダストの摂取が重要な経路であるとされている。そこでハウスダストに含まれる難燃剤濃度の実態調査を行い、ダストへ移行経路を考えるため、標準ダストを用いた防災カーテンからの難燃剤の直接接触による移行試験調査も行った。

さらに室内において化学物質の放散源を特定することは、汚染状況を改善するための化学物質の低減化対策を行うにあたって必要不可欠である。しかしチャンバー法による放散量の測定は、放散が疑われる部材を室内から持ち出したり、切り取る必要があり、実際の室内で適用するには問題がある。そこで、現場での難燃剤の放散源探索を可能とするため、エミッションセルを用いた室内環境中の難燃剤放散源探索手法を開発しその有効性を確認した。

B. 研究方法

サブテーマ (a)

a-1 測定対象物質

DeBDE や 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。

a-1-1 測定対象の臭素系難燃剤

2,4,6-トリブプロモフェノール (2,4,6-TBPh), テトラブプロモビスフェノール A (TBBPA), HBCD, ヘキサブプロモベンゼン (HBBz), ペンタブプロモフェノール (PBPh), 1,2-ビス (2,3,4,5,6-ペンタブプロモフェニル)エタン (DBDPE), 2,2-ビス[3,5-ジブプロモ-4-(2,3-ジブプロモプロポキシ)フェニル]プロパン (TBBPA-BDBPE), 2,2-ビス (4-アリルオキシ-3,5-ジブプロモフェニル)プロパン (TBBPA-BAE), 2,4,6-トリス (2,4,6-トリブプロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン (TTBP-TAZ), TDBP-TAZTO, テトラデカブプロモ-1,4-ジフェキシベンゼン (4'-PeBPOBDE208), テトラブプロモフタル酸無水物 (TEBP-Anh), リン酸トリス (トリブプロモネオペンチル) (TTBNPP), 1,2-ジブプロモ-4-(1,2-ジブプロモエチル)シクロヘキサン (DBE-DBCH), 1,2,5,6-テトラブプ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-トリブプロモベンゼン) (BTBPE), アクリル酸=2,3,4,5,6-ペンタブプロモベンジル (PBB-Acr), 2,2'-エチレンビス (4,5,6,7-テトラブプロモフタルイミド) (EBTEBPI), 及びポリブプロモジフェニルエーテル類 (PBDEs) 8 物質を加えた (2,4,4'-トリブプロモジフェニルエーテル (BDE-28), 2',4,4'-テトラブプロモジフェニルエーテル (BDE-47), 2,2',4,4',5'-ペンタブプロモジフェニルエーテル (BDE-99), 2,2',4,4',6'-ペンタブプロモジフェニルエーテル (BDE-100), 2,2',4,4',5,5'-ヘキサブプロモジフェニルエーテル (BDE-153), 2,2',4,4',5,6'-ヘキサブプロモジフェニルエーテル (BDE-154), 2,2',3,4,4',5',6'-ヘプタブプロモジフェニルエーテル (BDE-183), デカブプロモジフェニルエーテル (BDE-209) の 24 物質を対象とした (表 1)。

a-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), リン酸トリイソブチル (TIBP), 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)。

a-2 カーテン中の難燃剤の前処理方法

カーテンからの難燃剤の抽出は、25% 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール/クロロホルム溶液を用いてカーテンを完全溶解し、トルエンを添加し遠心分離を行った。その上澄み液を 100 倍希釈して分析試料とした。分析試料に内標準物質として HBCD-¹³C₁₂, BDE-28-¹³C₁₂, BDE-47-¹³C₁₂, BDE-99-¹³C₁₂, BDE-100-¹³C₁₂, BDE-153-¹³C₁₂, BDE-154-¹³C₁₂, BDE-183-¹³C₁₂, TBBPA-¹³C₁₂, 2,4,6-TBPh-¹³C₆, PBPh-¹³C₆, TCEP-d₁₂, TPhP-d₁₅, TCsP-d₂₁, TEHP-d₅₁ を各 5 ng, BDE-209-¹³C₁₂ を 50 ng 添加し、シリンジスパイクとして HBBz-¹³C₆ と TBP-d₂₇ を各 5 ng 添加した。

a-3 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。

a-4 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 μm のステンレス篩で分取し、250 μm 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}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ジで濃縮後、TCEP- d_{12} , TBP- d_{27} , TPHP- d_{15} , TPCP- 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 μL に調製した。

a-5 難燃剤の分析方法

LC-MS/MS 装置は、Ultimate3000 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 ϕ 2.1 mm \times 1.3 μm) 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 3 (臭素系難燃剤) および表 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 5 と 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 ϕ 0.25 mm \times 0.1 μm) のカラムを用いて行った。

a-6 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_{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), DIR は一日ダスト摂取量 (mg/day), BW は体重 (kg) を示す。

サブテーマ (b)

b-1 臭素系難燃材 DBDE の *in vivo* 変異原性試験の検討

6-7 週齢の雄 B6C3F₁ 系 *gpt delta* マウス各群 5 匹に DBDE を 25000 ppm または 50000 ppm の用量で 28 日間混餌投与した。また、陽性対照として、ethyl methanesulfonate (EMS) を 100 mg/kg 体重の用量で 1 日 1 回 28 日間強制経口投与した。対照群には基礎食を自由摂取させた。投与終了後、肝臓を摘出し、病理組織学的検査並びに *gpt* 及び *Spi* assay を行った。また、大腿骨より骨髓を採取し、骨髓小核試験を実施した。

b-2 TDBP-TAZTO の反復投与毒性の検討

b-2-1 用量設定試験

混餌投与において、栄養素などに影響を与えないとされる 5.0% を上限用量として、6 週齢の雌雄 Slc:SD ラット各群 5 匹に TDBP-TAZTO を 1.0%、2.5% または 5.0% の濃度で 10 日間混餌投与し、対照群には基礎食を自由摂取させた。投与期間中はラットの一般状態を観察するとともに、体重を 1 日 1 回測定した。摂餌量は投与期間を通じての摂餌量を測定した。投与終了後、麻酔下にて採血した後に肝臓、脾臓、腎臓、心臓および肺を摘出し、器官重量の測定を行った。また、肝臓に関しては病理組織学的検査を実施した。

b-2-2 28 日間反復投与毒性試験

6 週齢の雌雄 Slc: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 14 日間の回復性試験のため、雌雄各群 5 匹をさらに配し、基礎食または TDBP-TAZTO を 5.0% の濃度で 28 日間混餌投与したのちに、基礎食を 14 日間与えた。

投与期間中はラットの一般状態を観察するとともに、体重および摂餌量を週 1 回測定した。投

与終了後、麻酔下にて採血し、血液学的検査および血清生化学的検査を実施した。剖検時に全身諸器官・組織を摘出し、脳、肺、心臓、胸腺、肝臓、腎臓、脾臓、副腎、精巣（雄）および卵巣（雌）に関しては、重量の測定を行った。さらに、摘出した全身諸器官・組織については病理組織学的検査を実施した。

b-2-3 13 週間反復投与毒性試験

6 週齢の雌雄 Slc:SD ラット各群 10 匹に TDBP-TAZTO を 0.3%、1.2% または 5.0% の濃度で 13 週間混餌投与し、対照群には基礎食を自由摂取させた。実験期間中はラットの一般状態を観察するとともに、体重および摂餌量を週 1 回測定した。投与終了後、麻酔下にて採血し、血液学的検査および血清生化学的検査を実施した。剖検時に全身諸器官・組織を摘出し、脳、肺、心臓、胸腺、肝臓、腎臓、脾臓、副腎、精巣（雄）および卵巣（雌）に関しては、重量の測定を行った。さらに、肝臓および腎臓については定法に従い病理組織学的検査を実施した。

（倫理面への配慮）

本試験は「国立医薬品食品衛生研究所動物実験の適正な実施に関する規定」に基づき、動物実験計画書を作成し、国立医薬品食品衛生研究所動物実験委員会による審査を受けた後、実施した。また、DNA 組み換え動物の使用についても、「国立医薬品食品衛生研究所遺伝子組換え実験安全管理規則」に従い、遺伝子組換え実験計画書を作成し、審査を受けた。

サブテーマ (c)

本研究は、図 2 に示すような手順で、製品に含有される化学物質について、含有情報や取扱量情報、物性情報、毒性情報を収集した。また、後にスクリーニング結果の妥当性を検証するために、室内で検出される化学物質の情報についても更に収集・整理した。

製品中に含有される化学物質情報の収集

有害性情報の収集（毒性情報）

物性情報の抽出（曝露情報）

高懸念物質のスクリーニング手法の検討

スクリーニングされた物質の妥当性検証

室内で検出される化学物質情報の収集

図 2 研究の手順

毒性に関わる情報と曝露に関わる情報とを組み合わせ、リスクの程度を判断するリスクスクリーニング手法については、研究代表者や研究分担者との議論や関連する学会等での議論を参考に、検討・改良した。

c-1 室内に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理

室内環境において、より重要度が高いと考えられる吸入による曝露経路を優先的に考えることとして、室内での使用も多く、空気への移行が懸念される物質の事例も多い「塗料成分」、「接着剤成分」、「殺虫・防虫剤成分」、「プラスチック添加剤」等に含有する化学物質データベースを構築することとして、情報の収集、確認、整理を実施した。含有する物質については、文献や業界情報、各種データベースを検索して、国内の取扱量、室内環境中での移動と関連する物性情報（蒸気圧や沸点、Pow、Henry 定数など）と毒性情報（基準値等、発がん性、生殖毒性、感作性、慢性毒性など）も収集した。これまで、十分な知見の無いオクタノール空気分配係数 P_{oa} についても情報の収集、整理を行った。また、「室内の化学物質量」を考慮した曝露性ランクのために、主要用途情報や含有率情報を検討、収集、整理した。なお、情報が得られない場合には、推算値を用いることとした。含有化学物質の情報については、CAS 番号により整理した製品含有化学物質情報ライブラリワークシート（Excel ファイル）に整理してとりまとめた。

c-2 室内環境での主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の構築

c-2-1 スクリーニング手法の検討・改良

室内環境で考慮する主要な曝露経路として、最終的に次の7つに曝露経路を詳細に分類、整理して、スクリーニング手法を検討、提案することとした。

製品からの室内空気への移行 吸入曝露
製品からの室内空気への移行 経皮曝露
製品からの室内空気への揮発
食品や水への溶解・吸収（濃縮）
経口曝露（ は水分 は油分への吸収）
製品から室内ダストへの移行 吸入曝露
製品から室内ダストへの移行 経口曝露
製品への直接接触 経皮曝露

これらの曝露経路について、収集した有害性情報から毒性ランクを、製品中含有情報や物性情報から曝露性ランクを分類し、その結果から高懸念となる化学物質のスクリーニング手法を検討することとした。図3に、本研究で最終的に考慮することとした曝露経路と関連する化学物質の物性情報項目をまとめた。

初年度は、スクリーニング方法の骨子とランク分け方法を検討し、1. で情報収集した物質について適用を試みた。特に初年度は、吸入による曝露経路について収集情報からスクリーニング手法を優先的に検討した。2年目は、初年度に提案したスクリーニング方法とスクリーニング結果を検証し、ランク分け方法等を改良した。生物蓄積性のある化学物質の考慮や、有害性と室内空気への移行のし易さのみでなく、「室内での当該化学物質の存在量」を考慮したランク分け方法やスクリーニング手法について検討した。また、食品等への移行や経皮曝露についても、 で検討した情報を用いて、スクリーニング手法の検討を行った。

3年目は、前年までに提案したスクリーニング方法について、引き続きスクリーニング結果を検証し、ランク分け方法等を改良した。 ~ の多様な曝露経路について、スクリーニング手法を検討した。各曝露経路毎に提案した手法によるスクリーニング結果の検証・改善や各曝露経路のランクが同等となるようランク分けの方法を修正した。更に、室内の化学物質の存在量も考慮した、「化学物質量ランク」の考え方を整理した。

c-2-2 気相から油分への移行の確認実験

の曝露経路に関しては、スクリーニング手法の検証のための実測調査データがほとんど無い。

そのため、本研究ではスクリーニングにより要懸念となった物質を用いて、本曝露経路の評価の必要性、重要性を検討し、必要であれば本曝露経路についての事例を示したい。

1～2年目には、推算したPoaによる媒体間移行の評価の妥当性を確認するために、1年目に作成した簡易実験装置を用いて、既に測定したベンゼンおよびPoaの推算値が大きく、実際の食品への移行事例も見られたp-ジクロロベンゼンを用いて移行実験を試みた。ベンゼンの実験結果と合わせて、オクタノールへの気液吸収の平衡到達時間や濃度変化の予測計算式を作成した。

3年目には、p-ジクロロベンゼンのガス濃度を変えて実験し、Poa（推算値）、つまりランク分けの精度を確認した。

実験装置を図4に示した。希釈ガスを送るポンプにはローポリウムエアサンプラーLV-40BR（柴田科学）を用い、標準ガス発生装置にはPD-1B-2（ガステック）を用いた。標準ガス発生装置では、2つの流路（Line1とLine2）とで、ディフュージョンチューブ、流量を変化させて、物質の種類や濃度を変化させることができる。十分な流量で各生成ガスを各チャンバーに導入し、チャンバー内の対象物質濃度を一定に保つようにした。また、各チャンバー内には、オクタノールの入った吸光度測定用の10mm石英セルもしくは90mmのシャーレを入れ、吸光度の時間変化から、オクタノール中濃度の経時変化を測定した。分析には分光光度計V-630（日本分光）を使用し、波長はベンゼンとp-ジクロロベンゼンとで、それぞれ254nm、235nmとした。また、オクタノール中濃度の実測値から、次式により、Poaの値を求めた。

$$P_{OA} = (\text{平衡オクタノール中濃度}) / (\text{平衡気相濃度})$$

平衡気相濃度はここでは通気ガス濃度

（倫理面の配慮）

本申請研究により得られた特定の個人・企業等の情報は、許可無く個人・企業等が特定されないような配慮の上で、研究発表等を行う。

また、毒劇物等、高圧ガス等の取り扱いについて、法令や学内管理規則等の遵守を徹底する。

サブテーマ（d）

d-1 市販防災カーテンに使用されている難燃剤の実態調査

市販されている防災加工表示のあるカーテン品40試料中(国内産:36試料、外国産:4試料)の難燃剤の実態調査を行った。表7に対象カーテンの一覧を、図5にカーテンの写真を示した。

測定対象物質は下記に示した臭素系難燃剤9物質とリン系難燃剤15物質を選定した。

臭素系難燃剤: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(TBBP-A)、1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、トリス(2,3ジブロモプロピル)イソシアヌレート(TDBP-TAZTO)、ヘキサブロモベンゼン(HBB)、テトラブロモフタル酸無水物(TBPA)、1,2,5,6-テトラブロモシクロオクタン(TBC)、1,2-ジブromo-4-(1,2-ジブromoエチル)シクロヘキササン(TBECH)、1,2-ビス(2,4,6-トリブロモフェノキシ)エタン(BTBPE)の9物質

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)、リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)、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)(TBEP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)(TDCPP)、リン酸-2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPHP)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸トリクレジル(TCsP)、リン酸クレジルジフェニル(CsDPHP)、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)(TDCPP)、リン酸トリイソブチル(TIBP)、トリフェニルホスフィンオキシド(TPPO)の15物質

装置及び測定条件は下記に示す。

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(0.25mm×30m, 0.25µm)
カラム温度:40(2min)-8/min-310(5min)
注入口温度:250
イオンソース温度:200
インターフェース温度:300
注入法:スプリットレス(パージオフ時間:1min)
注入量:2µL
イオン化法:EI

MS測定条件:Scan

試験液の調製方法はカーテン1gを約5mm片に細切し、50mLの遠沈管に入れアセトン50mLを正確に加えて、20分間超音波抽出した(図6)。3000rpmで5分間遠心分離した後、上澄み液0.5mLをアセトンで2倍希釈し、GC/MSで分析した。

d-2 居住室内ハウスダスト中の難燃剤の実態調査

2016年5月から7月にかけて戸建・アパート等7家庭の居室等室内(表8)で、市販のハンディ掃除機(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250µmで篩い後(図8)ハウスダスト0.1gを秤量し、ジクロロメタン:ヘキサン(1:1)4mLを加え超音波抽出で前処理後、GC/MSで難燃剤を測定した。

GC/MS測定条件は下記に示す。

カラム温度:40(2min)-20/min-200-10/min-310(5min)
注入口温度:280
イオンソース温度:280
インターフェース温度:300
注入法:スプリットレス(パージオフ時間:1min)
注入量:2µL
イオン化法:EI
MS測定条件:SIM
モニターイオンm/Z:表9

d-3 防災カーテンからの難燃剤のダストへの移行試験

あらかじめ製品由来のダストを取り除いた防災カーテンNo.10、13及び19(TDCPPまたはTCsP含有)(表10)の表面にダスト約50mgを付着させ(図9)その上をエミッションセルで覆った。TDCPP及びTCsPのダストへの移行量の温度と時間の依存性を評価するために、恒温槽内で温度および時間の条件を変えて静置した。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2.0mLで超音波抽出(20min)し、適宜濃縮した後GC/MSで測定した。

d-4 カーテンからの難燃剤の放散量測定

カーテン No.13 及び 19(TDCPP または TCsP 含有)(表 10)を放散量測定の対象試料とした。30 L のサンプリングバック(スマートバック PA30L : GL Sciences 社製)を用いて、カーテンより放散される難燃剤を測定した。10cm×10cm の試料 3 枚を吊したステンレス製のラック(図 10)をサンプリングバック内に入れ、活性炭で浄化した空気(24L)を充てん後(図 11)、炎天下の自動車内など高温が想定される温度として 60 で 6 時間と夏場などで一般的室内で想定される温度として 28 で 3 日間についてそれぞれ放散試験を実施した。その後、ミニポンプ(MP-300 : SIBATA 社製)を用いて、1 L/min の捕集量でバック内の空気 20L を吸着剤(ORBO-49P(OVS-2 : SUPELCO 社製)に捕集し、アセトンにて抽出した試料を GC/MS により測定した。また一度気散した難燃剤がサンプリングバック内壁に付着されることが想定されるため、放散試験終了後、バックの中にアセトン 30mL を入れ内壁を洗い、5 倍濃縮した溶液も別途試料として GC/MS により測定した。

d-5 エミッションセルを用いた難燃剤放散源探索手法の開発と室内環境での実態調査

d-5-1 エミッションセルを用いた難燃剤の放散量の測定

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 12)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。

このエミッションセルを用いた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 90mm×10mm)をセルに装着した(図 13)。

防災カーテン No.10、13 及び 19(TDCPP または TCsP 含有)(表 10)にエミッションセルを設置し、TDCPP 及び TCsP の放散量の温度及び時間依存性を評価した。

恒温槽内で防災カーテンの上にエミッションセルを設置し(図 14)温度及び時間の条件を変試験後、PUF をアセトン 30 mL で 30 分間超音波抽出し濃縮した試料を 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-5-2 エミッションセルを用いた現場での難燃剤の放散量の測定

室内ダスト調査(表 9)を実施した家庭 A 及び B において、難燃剤の発生源を探索するため、エミッションセルを室内への持込製品(カーテン、ソファ、テレビ)や各部材(床及び壁)に設置し(図 15、表 11)72 時間放置した。

サンプル No.7 及び 8 については、カーテンの近く及び部屋の中央の室内空気を採取する目的で、エミッションセルをひっくり返して床に静置した。

72 時間静置後、PUF をアセトン 30mL で超音波抽出し(30min)濃縮した試料を GC/MS により測定した。

表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 本研究で測定対象としたリン系難燃剤

Compound	Abbreviation
Trimethyl Phosphate	TMP
Triethyl Phosphate	TEP
Tripropyl Phosphate	TPP
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3 臭素系難燃剤のLC-MS/MSの分析条件

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 4 リン系難燃剤の LC-MS/MS の分析条件

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5 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

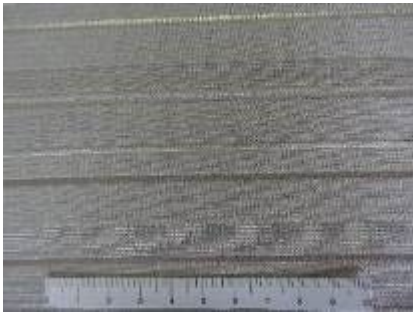
臭素系難燃剤	ESI				APCI			
	mode	Precursor	Product1	Product2	mode	Precursor	Product1	Product2
2,4,6-TBPh	Negative	328.7	79.2	81.1	Negative	330.7	79.2	81.1
TBBPA	Negative	542.7	445.7	447.8	Negative	542.7	79.0	81.0
HBCD	Negative	640.4	79.0	81.0	Negative	640.5	79.0	81.2
HBBz	-				Negative	488.5	79.1	81.1
PBPh	-				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

表7 調査対象カーテン

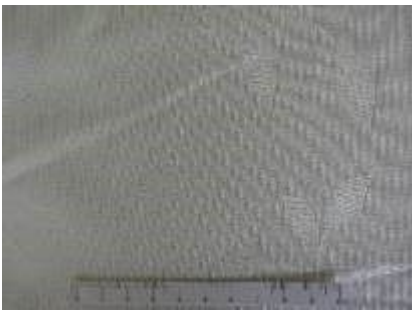
N0	製造国	素材	生地
1	日本	ポリエステル100%	カーテン
2	ベトナム	ポリエステル100%	カーテン
3	日本	ポリエステル100%	レース
4	中国	ポリエステル100%	カーテン
5	日本	ポリエステル100%	レース
6	日本	ポリエステル100%	レース
7	日本	ポリエステル100%	レース
8	日本	ポリエステル100%	カーテン
9	日本	ポリエステル100%	カーテン
10	日本	ポリエステル100%	カーテン
11	日本	ポリエステル100%	カーテン
12	日本	ポリエステル100%	カーテン
13	日本	ポリエステル100%	カーテン
14	日本	ポリエステル100%	カーテン
15	日本	ポリエステル100%	レース
16	ドイツ	ポリエステル100%	カーテン
17	日本	アクリル61%ポリエステル39%	カーテン
18	日本	ポリエステル100%(スリット系使用)	カーテン
19	日本	ポリエステル97%ナイロン3%	カーテン
20	日本	ポリエステル100%	カーテン
21	日本	ポリエステル100%(再生系16%使用)	レース
22	日本	ポリエステル100%(再生系26%使用)	レース
23	日本	ポリエステル100%	カーテン
24	日本	ポリエステル100%	カーテン
25	日本	タテ/ポリエステル100% ヨコ/アクリル系97%レーヨン2%ポリエステル1%	カーテン カーテン
26	日本	ポリエステル100%	カーテン
27	日本	ポリエステル100%	レース
28	日本	ポリエステル100%	カーテン
29	日本	ポリエステル100%	カーテン
30	日本	ポリエステル52%アクリル系48%	カーテン
31	日本	ポリエステル100%	カーテン
32	日本	タテ/ポリエステル100% ヨコ/アクリル系100%	カーテン カーテン
33	日本	タテ/ポリエステル100% ヨコ/アクリル系98%ポリエステル2%	カーテン カーテン
34	日本	タテ/ポリエステル100% ヨコ/アクリル系84%ポリエステル16%	カーテン カーテン
35	日本	タテ/ポリエステル100% ヨコ/アクリル1%ナイロン1%ポリエステル98%	レース
36	日本	ポリエステル100%	レース
37	日本	ポリエステル100%(スリット系使用)	レース
38	韓国	ポリエステル100%	レース
39	日本	ポリエステル63%アクリル系37%	レース
40	日本	たてアクリル系97%ポリエステル3% ヨコ/よこアクリル系100%	レース



No.1



No.2



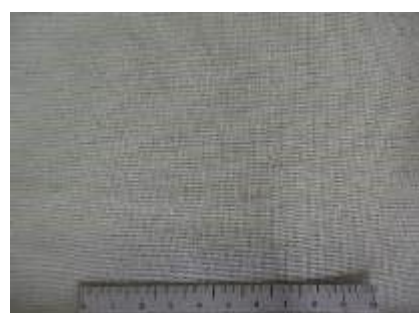
No.3



No.4



No.5



No.6



No.7

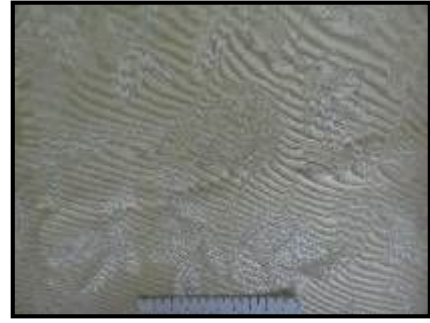


No.8

図 5-1 カーテン写真



No.9



No.10



No.11



No.12



No.13



No.14



No.15



No.16

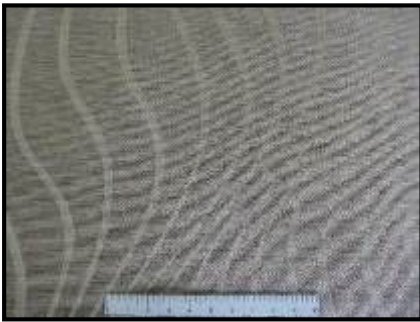
図 5-2 カーテン写真



No.17



No.18



No.19



No.20



No.21



No.22



No. 23



No.24

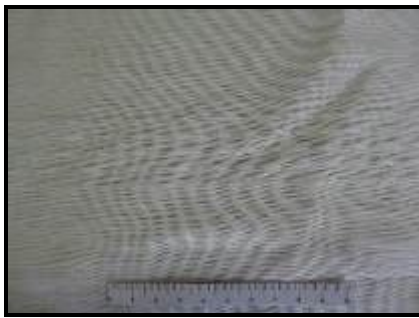
図 5-3 カーテン写真



No. 25



No.26



No. 27



No.28



No. 29



No.30

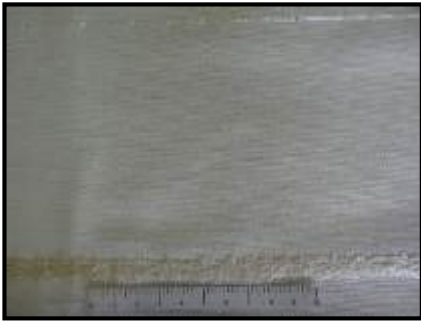


No. 31



No.32

図 5-4 カーテン写真



No. 33



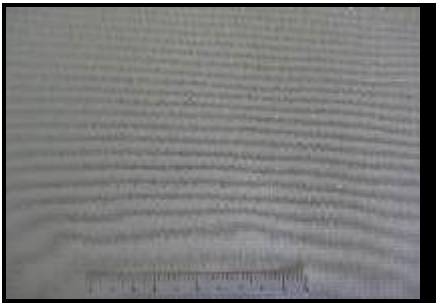
No.34



No. 35



No.36



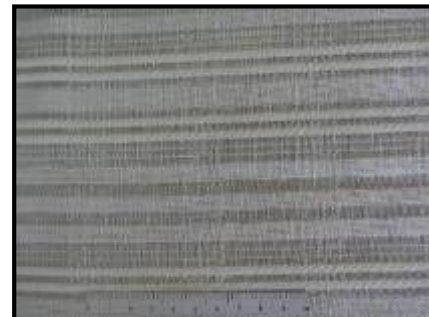
No.37



No.38



No. 39



No.40

図 5-5 カーテン写真



図 6 アセトン超音波抽出後の試料液

表 8 室内ダスト調査地点概要

家庭	アパ・戸建	採集場所	採集場所床	カーテン
A	一戸建て	居間(60m ²)	フローリング(一部カーペット)	防災
B	戸建て	居間(9m ²)	フローリング(一部カーペット)	不明
C	長屋	居間(9m ²)	フローリング(一部カーペット)	不明
D	一戸建て	寝室:床(9m ²)床以外約 6m ²	フローリング(一部カーペット)	不明
E	一戸建て	居間(7.84m ²)	フローリング(一部カーペット)	不明
F	一戸建て	居間(11m ²)寝室(6m ²) キッチン(5m ²)テレビ周囲(1m ²)	フローリング(一部カーペット)	不明
G	アパート	居間(10m ²)キッチン(2m ²)	フローリング(一部カーペット)	防災



図7 ハンディー掃除機（リョウビ BHC1400）用いたダスト捕集

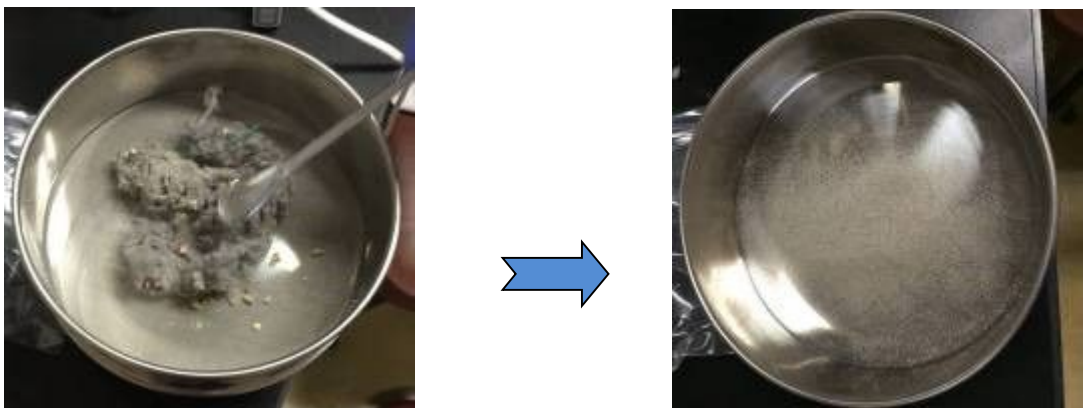


図8 篩い（メッシュサイズ 250 μm ）によるダストの分別

表9 GC/MS 分析のモニターイオン(m/z)

臭素系難燃剤	定量イオン	確認イオン
1 TBPh	389	402
2 TBBP-A	673	688
3 HBCD	239	157
4 TDBP-TAZTO	488	82
5 HBB	552	471

リン系難燃剤	定量イオン	確認イオン
1 TPP	183	99
2 TBP	125	99
3 TCPP	277	201
4 TDCPP	381	209
5 TBOEP	199	299
6 TPhP	325	215
7 EHDPPhP	251	250
8 CsDPhP	340	183
9 TPPO	277	199
10 TCsP	368	367
11 TCEP	249	205

表10 カーテン中の難燃剤の含有量 (ug/g)(アセトン抽出による)

カーテン	TDCPP	TPhP	TCsP	TDBP-TAZTO
No.13	463	10.6	-	373
No.19	-	17.5	432	185

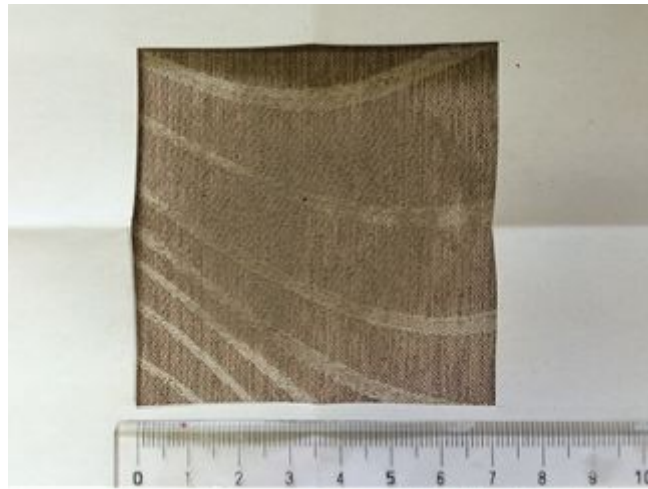


図9 ダストを付着させた移行試験



図10 サンプルラックに吊るしたカーテン試料



図 11 サンプルバックを用いた放散試験

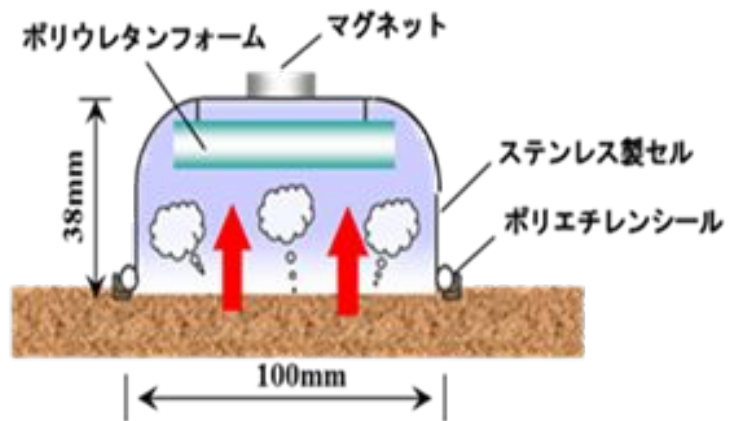


図 12 エミッションセルの概要

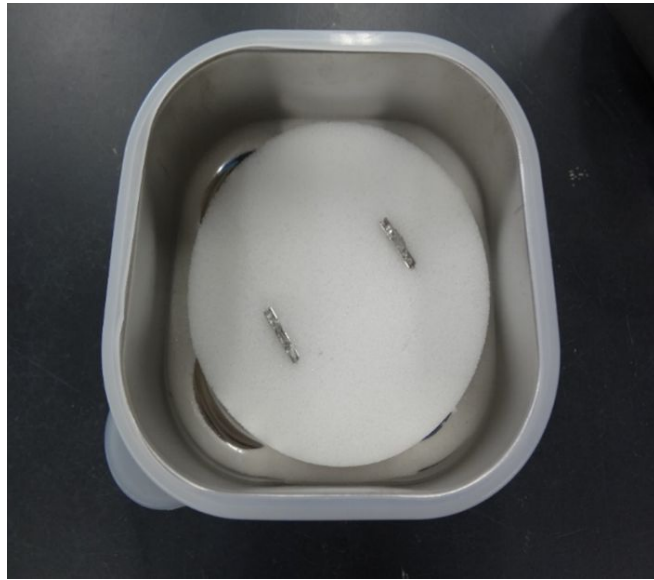


図 13 エミッションセルに装着した PUF



図 14 恒温層中でのエミッションセルを用いた放散試験

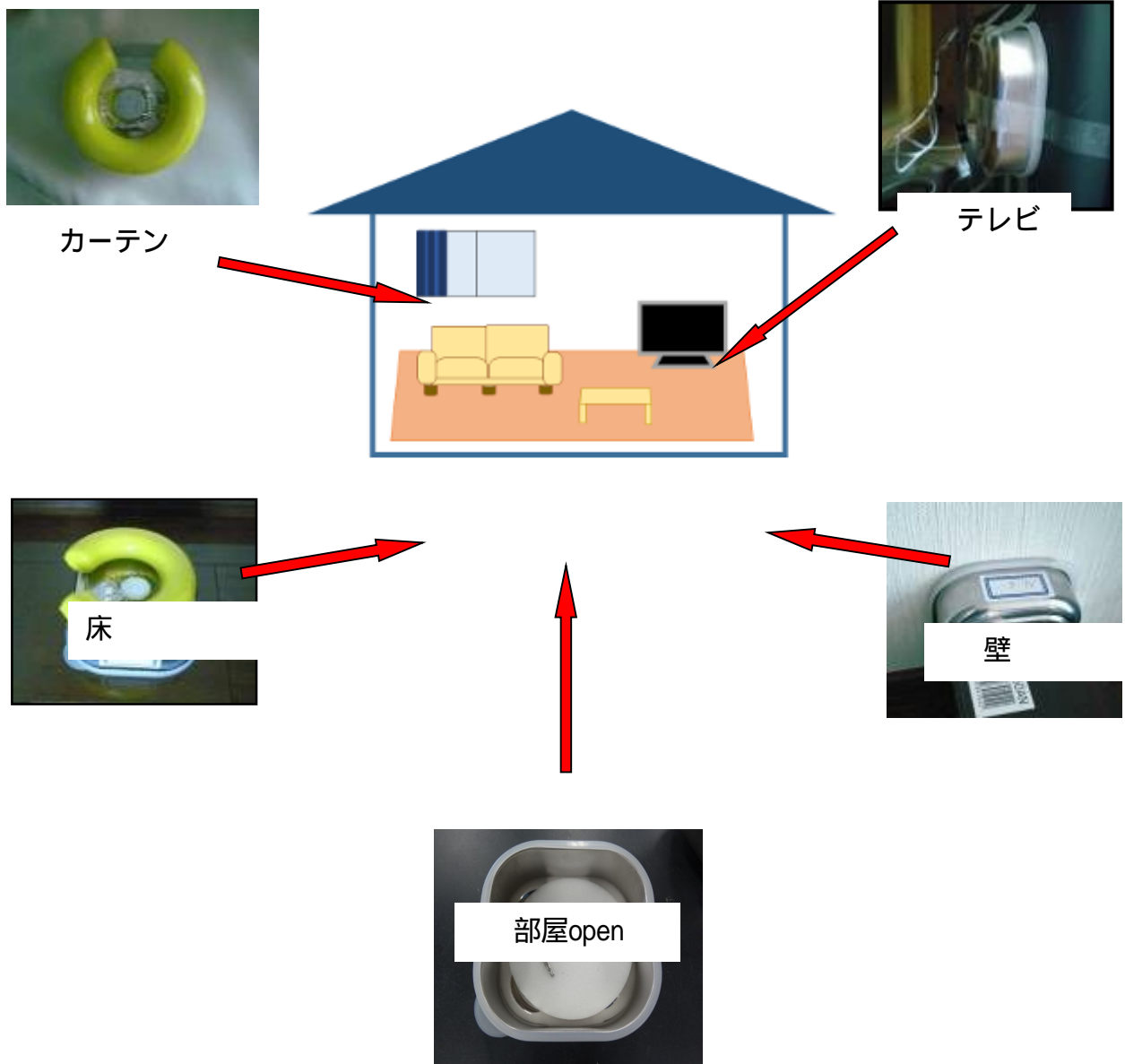


図 15 室内での難燃剤の発生源調査

表 11 サンプルング場所

	家庭 A	家庭 B
No.1	防炎カーテン(n=2)	カーテン
No.2		テレビ下
No.3	ソファ(革製)上	ソファタオルケット
No.4	テレビ背面	フローリング
No.5	床フローリング	カーペット
No.6	壁ビニールクロス	扇風機下
No.7	カーテン下 open	部屋 open
No.8	部屋 open	
サンプル時期	7月	12月

C. 結果

サブテーマ (a)

a-1 難燃剤の分析方法の開発

LC-MS/MSにおける臭素系難燃剤およびリン系難燃剤のクロマトグラムを図 16, 17 に示す。リン系難燃剤は,ESI 法、APCI 法のどちらの手法でも検出できた。一方,臭素系難燃剤は APCI 法では,シクロアルカン類である DBE-DBCH と TBCO 以外の物質を検出できたが,ESI 法では 4 種類 (2,4,6-TBPh, TBBPA, HBCD, TDBP-TAZTO) のみが検出できた。また,APCI 法におけるリン系難燃剤のプリカーサーイオンは,Positive モードであるために分子量+1 [M+1] の値で検出できた。また,臭素系難燃剤においては,Negative モードであるため,分子量-1 [M-1] もしくは,分子量-臭素+酸素 [M-Br+O] の値で検出できる特徴があった。また,APCI 法において,プロダクトイオンもリン系難燃剤はリン酸と考えられる $m/z=99$, 臭素系難燃剤においても臭素である $m/z=79, 81$ で検出できる利点があった。

表 12 に示したように,リン系難燃剤の検出下限値は TPhPO の 2.2 pg が最も小さかった。GC-MS (EI 法) による検出下限値と比較したところ,ほとんどの物質において 100 倍ほど感度が上がっており,リン系難燃剤においては LC-MS の方が優れていることが示された。

a-2 カーテン中の難燃剤含有量の調査

カーテン中の難燃剤含有量の例を表 13, 14 に示す。全溶解抽出した場合は,アセトンによる超音波抽出した場合と比較して 12~650 倍 (平均: 130 倍) 高濃度となっていた。アセトン抽出では,全量の数%程度しか抽出できていないことを示しており,カーテン中の含有量を調査する際には,カーテンを全溶解して抽出する必要があることが示された。

LC-MS/MS における臭素系難燃剤のクロマトグラム例を図 18 に示す。また,調査した市販されているカーテン (40 サンプル) を図 19 に示す。市販されているカーテンに含まれる難燃剤の調査を行ったところ,TDCPP,TPhP,TPhPO,TCsP,TDBP-TAZTO が検出された。ポリエステルに難燃剤を含浸させる後加工防災処理のカーテン 22 サンプル中 14 サンプルから対象とした難燃剤が検出されたが,難燃系を使用したカーテン (18 サン

プル) からは対象とした難燃剤が検出されなかった (図 20)。

また,カーテン中の難燃剤含有量は,TDCPP が $<94 \sim 4,310 \mu\text{g/g}$,TPhP が $<6.8 \sim 199 \mu\text{g/g}$,TPhPO が $<3.8 \sim 11,500 \mu\text{g/g}$,TCsP が $<12 \sim 3,500 \mu\text{g/g}$,TDBP-TAZTO が $<130 \sim 23,700 \mu\text{g/g}$ であった。難燃剤が検出されたカーテンにおいて,TDBP-TAZTO が最も高濃度であり,カーテン中に 1%以上含有していることがあった。また,TPhPO も高濃度であった。TDBP-TAZTO は,平成 26 年 5 月に化審法の第一種特定化学物質に指定された HBCD の代替物質であると考えられ,HBCD に代わり市販カーテンに高濃度で存在していることが明らかになった。

a-3 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 21 と 22 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。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,製造・使用量が多い TBBPA とその誘導体が高濃度となっていた。使用が禁止されている HBCD も比較的高濃度で検出され,かつて販売・使用された HBCD を含有する製品を,未だに廃棄することなく,室内環境で使用していることを示唆している。また,HBCD の代替物としてカーテン等で使用され始めている TDBP-TAZTO は,HBCD とほぼ同等の濃度となり,本研究で初めてハウスダスト中に存在していることが明らかになった。

a-4 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 15 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 16 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。

a-5 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

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 17 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 23 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, CsDPHP, TCPP, BDE-209, BDE-47, BDE-99 が挙げられた。

サブテーマ (b)

b-1 臭素系難燃材 DBDE の *in vivo* 変異原性試験の検討

各群の平均体重を Figure 24 に、肝重量の結果を Figure 25 に示す。DBDE を 25000 ppm または 50000 ppm の用量で投与した結果、投与期間中の体重は何れの投与群においても対照群に対して有意な変化は認められなかった。一方、EMS 投与群の平均体重は投与 2 週目より有意な低値を示した。投与終了後の肝重量を測定した結果、DBDE を投与した群における肝臓の絶対及び相対重量は対照群に比較して有意な高値を示した。一方、EMS 投与群では対照群に比較して有意な低値を示した。肝臓の病理組織学的検査の結果、25000 ppm 投与群の 3 例および 50000 ppm 投与群の 4 例に小葉中心性肝細胞肥大が認められた。

骨髓小核試験の結果を Figure 26 に示す。陽性対照である EMS を投与した群の小核出現頻度は、対照群に比較して有意に上昇した。一方、DBDE 投与群における小核出現頻度は、何れの用量においても統計学的に有意な差は認められなかった。また、何れの群においても全赤血球に占める幼若赤血球の割合の低下は認められなかった。

gpt assay の結果を Table 18 に、*gpt* 変異体のスペクトラム解析の結果を Table 19 に、*Spi* assay の結果を Table 20 に示す。*gpt* assay の結果、EMS 投与群における *gpt* 変異体頻度 (MF) は、対照群に対して有意に上昇した。一方、DBDE 投与群では対照群との間に有意な差は認められず、用量依存的な変化も認められなかった。さらに、*gpt* 変異体のスペクトラム解析においても、有意な変化は認められなかった。*Spi* MF においては、DBDE 投

与群および EMS 投与群の何れにおいても、対照群に比較して有意な変化は認められなかった。

b-2 TDBP-TAZTO の反復投与毒性の検討

b-2-1 用量設定試験

各群の平均体重および摂餌量の結果を Figure 27 に示す。投与期間中、雌雄何れの群においても死亡動物は認められず、一般状態の変化も認められなかった。また、各群の摂餌量に顕著な差は認められなかった。

投与終了後の最終体重および器官重量の結果を Table 21 に示す。最終体重において、雄の 1.0% 投与群で有意な高値を示した。器官重量では、雄の TDBP-TAZTO 投与群で何れの用量においても肝臓の絶対重量の有意な高値が認められた。さらに肝臓の相対重量は雌雄とも TDBP-TAZTO 投与群において、対照群に比較して有意な高値を示した。また、雄の 1.0% 投与群における脾臓、腎臓、心臓の絶対重量の有意な高値および雌の 5.0% 投与群における心臓の相対重量の有意な高値が認められた。

血清生化学的検査の結果を Table 22 に示す。血清生化学的検査の結果、雄の 1.0% および 2.5% 投与群において、ALT は有意な低値を示した。また、雌の 1.0% および 2.5% 投与群における TP ならびに 1.0% および 5.0% 投与群における TG は対照群に比較して有意に上昇した。また、雌の TDBP-TAZTO 投与群において、何れの用量においても ALP の有意な低値が認められた。

肝臓の病理組織学的検査の結果、雄の 2.5% および 5.0% 投与群の各 1 例において、軽度の肝細胞肥大が認められた。また、軽度の小肉芽腫が雄の対照群で 1 例、1.0% 群で 2 例、2.5% 群で 1 例、5.0% 投与群の 2 例で、また、雌の対照群で 1 例、1.0% 群で 2 例、2.5% 群で 1 例、5.0% 投与群の 1 例で認められた。

b-2-2 28 日間反復投与毒性試験

各群の TDBP-TAZTO 暴露量を摂餌量および平均体重から推計したところ、雄の 0.3% 投与群では 245.7 mg/kg 体重/日、1.2% 投与群では 1003.4 mg/kg 体重/日、5.0% 投与群では 4420.6 mg/kg 体重/日であった。また、雌の 0.3% 投与群では 240.1 mg/kg 体重/日、1.2% 投与群では 969.1 mg/kg 体重/日、5.0% 投与群では 4184.2 mg/kg 体重/日であった。さ

らに、回復性試験群における TDBP-TAZTO 暴露量は、雄 5.0% 投与群では 4731.3 mg/kg 体重/日、雌 5.0% 投与群では 4587.2 mg/kg 体重/日であった。

投与期間中の体重を Figure 28 に示す。実験期間中の体重において、TDBP-TAZTO 投与群に有意な変化は認められなかった。また、実験期間中、死亡動物は認められず、一般状態の変化も認められなかった。

最終体重および器官重量の結果を Table 23 (雄) および Table 24 (雌) に示す。実験終了時の最終体重に有意な変化は見られなかった。雄の TDBP-TAZTO 投与群で何れの用量においても、対照群に比して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、肝臓の相対重量が有意に上昇した。雌 5.0% 投与群において、脳の絶対重量の低値が認められた。一方、回復期間終了後の TDBP-TAZTO 投与群の器官重量は、雌雄共に対照群に比較して統計学的に有意な差は認められなかった。

血液学的検査の結果を Table 25 (雄) および Table 26 (雌) に示す。雌雄何れの投与群においても、対照群に比して有意な変化は認められなかった。

血清生化学的検査の結果を Table 27 (雄) および Table 28 (雌) に示す。雌雄の全ての TDBP-TAZTO 投与群で塩素イオンが統計学的に有意に上昇した。また、血清ビリルビン濃度は雄の 1.2%、5.0% 投与群および雌の全ての投与群において有意な低値を示した。一方、回復期間終了後、これらの項目は雌雄共に対照群に比して統計学的に有意な変化は認められなかった。

病理組織学的検査の結果を Figure 29 および Table 29 に示す。雌雄の TDBP-TAZTO 投与群において、小葉中心性肝細胞肥大が認められ、5.0% 投与群における発生頻度は対照群に比して統計学的に有意に高かった。また、雄の TDBP-TAZTO 投与群において、腎臓近位尿細管の hyaline droplet が認められた。さらに、5.0% TDBP-TAZTO 投与群において、軽度のび漫性の甲状腺濾胞上皮細胞過形成が、雄 2 例、雌 1 例で認められた。しかしながら、何れの所見も回復期間終了後には認められなかった。

なお、雌の対照群のうち 1 例の肝臓において、病理組織学的に顕著な肝細胞索の乱れ、類洞の不明瞭化、泡沫様細胞質を伴う顕著な肝細胞肥大等

の所見が認められた。さらに、当該個体の肝重量、血清中グルコース、トリグリセリド、リン、ASTの値は、当該個体を除いた対照群の平均値から著しく逸脱していた。当該個体の肝臓で認められた所見は投与群を含め他の個体では認められておらず、当該個体は対照群であることから、種々の変化は偶発的に認められたものであり、試験結果に含めることは適当ではないと考え、当該個体のデータを除外し解析することとした。

b-2-3 13 週間反復投与毒性試験

TDBP-TAZTO 暴露量を推計したところ、雄の 0.3% 投与群では 170.8 mg/kg 体重/日、1.2% 投与群では 666.3 mg/kg 体重/日、5.0% 投与群では 2866.1 mg/kg 体重/日であった。また、雌の 0.3% 投与群では 228.7 mg/kg 体重/日、1.2% 投与群では 811.4 mg/kg 体重/日、5.0% 投与群では 3429.6 mg/kg 体重/日であった。

投与期間中の体重を Figure 30 に示す。実験期間中の体重において、TDBP-TAZTO 投与群に有意な変化は認められなかった。また、実験期間中、雌雄何れの群においても死亡動物は認められず、一般状態の変化も認められなかった。

最終体重および器官重量の結果を Table 30(雄)および Table 31(雌)に示す。投与終了後の最終体重において、TDBP-TAZTO 投与群とそれぞれの対照群の間に有意な差は認められなかった。器官重量では、雌雄の TDBP-TAZTO 投与群で何れの用量においても肝臓の相対重量の高値が認められた。雄 5.0% 投与群において、腎臓の相対重量が対照群に比して有意に上昇した。

血液学的検査の結果を Table 32(雄)および Table 33(雌)に示す。雌雄何れの投与群においても、対照群に比して有意な変化は認められなかった。

血清生化学的検査の結果を Table 34(雄)および Table 35(雌)に示す。雄の全ての TDBP-TAZTO 投与群においてカルシウムの上昇および ALP の低値が、雌の全ての TDBP-TAZTO 投与群において AST 及び ALT の低値が認められた。また、血清ビリルビン濃度は雄の 1.2%、5.0% 投与群において有意な低値を示した。

肝臓の病理組織学的検査の結果を Table 36 に示す。雌雄の TDBP-TAZTO 投与群において、軽度的小葉中心性肝細胞肥大が認められ、5.0% 投与群における発生頻度は対照群に比して統計学的に

有意に高かった。

サブテーマ(c)

c-1 室内に存在する製品情報、製品中化学物質情報の収集・整理

図 2 に示した、～ について、各情報を調査、検索して、多くの情報源から情報を入手することができた。これらから得た情報を、含有化学物質情報ライブラリワークシート (Excel ファイル) に入力・整理した。下には、初年度にワークシートにとりまとめることの出来た情報源を示した。

また、毒性や物性に関する情報は、各種国際機関、学会・国や地方公共団体・その他の公共機関・データベース業者など様々な情報源から様々な媒体を通じて発信されている。しかし、特に毒性情報については、同じ物質であるにも関わらず情報源によって毒性値や評価結果が大きく異なることもある。多くの物質について情報収集することが望ましいが、信頼性の不明確な情報も利用すると、評価結果の信頼性が低下するため、「信頼性の高い情報源から情報を収集すること」「信頼性のより高い毒性情報から優先的に利用すること」「信頼性が不明確な情報は利用しないこと」という考え方が重要である。より多くの専門家の議論を経た情報ほど信頼性が高いと考え、基本的な考え方として、毒性情報については、利用する情報の優先順位を次のように定めることとした。やむを得ず、それ以外の情報を利用する場合は、情報源を明確にして信頼度が低いことを明記することとした。

- 1) 国際機関及び国内機関の情報を議論して決められている国内外の公的機関の基準値やガイドライン値
- 2) 国際機関、日本および米国の政府機関の毒性情報
- 3) 特定分野で歴史的、社会的に認められた毒性情報を提供している日本および米国の専門家機関の情報

製品中含有化学物質の抽出

図 33 に示す情報源から、塗料成分、接着剤成分、殺虫・防虫剤成分、プラスチック添加剤等に使用される化学物質名 (別名情報も収集することとした) CAS 登録番号、用途情報を抽出した。最終的に全ての項目に情報があるわけではないが、

1,697物質について、情報収集することができた。

用途については、どのような製品に含まれるかのみでなく、その物質の機能や詳細な用途についても、記載のある情報については入力した。例えば塗料として含有する物質について、屋外で使用されるのか、室内で使用される塗料にも含有されるのかについては、各情報源には記載が無く、判断できないことが分かった。全ての物質について、詳細に室内で使用されるか否かや、含有率についての調査をすることなどは困難である。スクリーニングにより要懸念と評価された個別物質については、詳細な文献・業界資料・特許情報などの調査やヒアリングなどを行うことで、更に情報の拡充が可能と考えられる。

有害性情報の収集

でリストアップされた製品含有化学物質について、有害性情報を収集した。吸入に関する有害性情報については、図 33 の情報源から有害性情報を抽出し、含有化学物質情報ライブラリワークシートに入力、整理した。

最終的に 1,697 物質について情報検索し、大気や室内の管理濃度に関する情報、作業環境基準に関する情報、発がん性確度情報、変異原性確度情報、生殖毒性確度情報、感作性情報(気道感作性、皮膚感作性)の情報があるものについては、収集、整理できた。

国内外の吸入長期毒性情報を収集した結果、室内空気に関する基準値等の情報として日本の室内濃度指針値(本研究では、室内濃度指針値の未設定物質について検討するが、比較対象および吸入曝露以外の曝露経路の評価のため、室内濃度指針値の設定されている物質についても情報収集した)大気に関する基準値等の情報としては、日本の大気環境基準値、日本の有害大気汚染物質の指針値、WHOの大気質ガイドライン値が得られた。一般に室内空気と大気とでは曝露条件等が異なるが、長期毒性物質に対する室内濃度指針値は、大気環境基準値と同様、生涯曝露されても健康影響を生じない濃度に設定されているため、同等の値と考えることが出来る。また基準値等の優先順位は、日本の基準値等を国際機関であるWHOのガイドラインより優先することとした。基準値以外の吸入長期毒性情報としては、米国EPAによりデータの信頼性や人への健康影響が評

価されてweb公表されているIRIS(Integrated Risk Information System)の参考曝露濃度(RfC)および吸入ユニットリスク(URa)、および日本産業衛生学会や米国産業衛生専門家会議(ACGIH)により定められている作業環境許容濃度の時間加重平均値(TWA)の情報を収集して入力した。作業環境の許容濃度は、一般には「労働の場以外での環境要因の許容限界値として用いてはならない」とされているが、多くの専門家によって評価された信頼性の高い毒性情報であり、他の信頼できる吸入長期毒性情報が少ないことから、この値を毒性情報としてスクリーニングに利用することとした。IRISのRfCおよびURaは、人が生涯曝露され続ける場合を想定して設定されているのに対して、作業環境許容濃度は職業上で断続的に曝露されることを想定して設定されているという点のみ考慮すると、TWAよりIRISの情報の方を優先的に採用すべきと考えられる。しかし、作業環境許容濃度は作業者の健康を保護するために、現実的かつ厳密な議論を経て設定されており、情報の信頼度の点ではIRISの情報より優れていると考えられる。そのため、これらの情報については、同等の優先順位として、両方の値でより安全側の値となる値を用いることとした。

確度情報とは、毒性の強さを表す情報ではなく、毒性の確からしさを表す情報のことである。例えば発がん性であれば、国際ガン研究機関(IARC)により、発がん性ランクが示されている。

発がん性の確度の評価を行う国際機関としては、IARC(国際がん研究機関)、EU(欧州連合)などがある。各機関における発ガン性の分類は微妙に異なるが、基本的には表2のように「I. 人に対して発がん性がある物質」、「. 人に対して発がん性があるとみなすべき物質」、「. 発がん性の可能性がある物質」、「. 発がん性が分類できない物質」、「. 発がん性がない物質」に分けられている。これらの機関うち、国際がん研究所(IARC)と欧州共同体(EU)の情報は、多くの専門家によって議論され最も信頼度が高いと考えられるため、各機関で分類の厳密さやニュアンスが最も異なる第 分類の「人に対する発がん性があるとみなすべき物質」についてはIARCとEUの情報を優先した。この他の米国環境保護庁(U.S.EPA)、米国毒性プログラム(U.S.NTP)、米国産業衛生専門家会議(ACGIH)、および日本産業衛生学会の情報につい

ては、信頼性のレベルに明確な差を付けにくいいため同等に扱った。

生殖毒性は、人の生殖細胞の形成から、交尾、受精、妊娠、分娩、次世代の発育、成熟に至るまでのいずれかの時期に、成人の生殖能や胎児などに悪影響を及ぼす性質のことで、人に対する生殖毒性の確度評価が EU (European Union: EU, Council Directive 67/548/EEC Annex I, The Reproductive Toxicity Category) により行われている。EU では人に対して生殖毒性があると推定される証拠の程度や影響の種類に応じて、R60 Cat.1、R61 Cat.1、R60 Cat.2、R61 Cat.2、R62 Cat.3 または R63 Cat.3 に分類表示している。

変異原性は、人の遺伝子の DNA に傷をつけ、遺伝子に突然変異を起こさせたり、染色体に異常を生じさせる性質のことである。変異原性について、EU では人に対する変異原性の確からしさの評価を証拠の程度に応じて R46 の Cat.1、R46 の Cat.2 または R40 の Cat.3 に分類表示している。日本でも、厚生労働省が労働安全衛生法に基づいて、微生物に対する強い変異原性と染色体異常が確認された物質を指定している。これらの日本の情報については、人に対する変異原性の確からしさの程度の分類は行われていないが、政府機関が評価した信頼できる情報として用いることとした。

感作性とは、人の免疫機能を障害し、アレルギーを引き起こす性質のことで、EU が人に対する感作性の評価を行っている。EU では、気道感作性と皮膚感作性の可能性のある物質を R42 と R43 に分類表示するよう指示していて、R42 は人に対して明らかに気道感作性がある物質、R43 は動物実験で皮膚感作性があることが認められた物質とされている。この他に米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) では、気道感作性物質を人に対する影響の証拠によって SEN や sensitization と分類表示している。また日本産業衛生学会では、気道感作性と皮膚感作性について、それぞれ疫学的な証拠の程度によって第 1 群と第 2 群に分類している。ここでは、これらを専門家機関によって十分に評価された情報として、優先順位をつけずに採用した。

なお、ユニットリスクなどの強度情報は少なく、確度情報しか示されていないことが多いことも分かった。更に、公的機関の情報源からは情報が得られない物質も多く、十分な評価がなされていない物質も多いことが分かった。

このようにして確度情報のみしか得られていない物質も多いが、881 物質については、いずれかの有害性情報を入力することが出来た。

曝露関連物性等情報の抽出

図 33 に示す情報源から、で抽出された化学物質について、吸入曝露に関する情報を収集、整理した。室内での使用に関しては、国内の取扱量情報を収集した。取扱量に関しては、国内製造量、輸入量としての情報は入手できるが、室内においてどの程度の割合が使用されているのかの情報については、体系的に情報を入手することはできなかった。高懸念となった物質について、実際の室内空気濃度の調査結果や個別の物質について詳細情報の調査を行い、判断する必要性が考えられた。

また、各化学物質の用途情報とともに、製品中での機能や主要用途での含有率について、MSDS やホームページなど業界情報も活用して、情報収集した。

室内での化学物質の媒体間での以降に関しては、物性情報として蒸気圧や沸点、オクタノール - 水分配係数 (Pow) Henry 定数などを以下の情報源から抽出し、含有化学物質情報ライブラリワークシートに入力することができた。なお、各物性値は、室内での挙動を評価するため、できるだけ常温(約 20)、1 気圧付近での値を収集することとした。

室内で検出される化学物質情報の収集

室内で検出される化学物質の情報として、室内濃度の調査事例の記された国の報告書、国内外の各種文献を収集し、物質名、室内濃度について情報収集した。

未規制物質の室内濃度情報などが調査された国内外の文献を収集することができ、301 物質について、のべ 1,914 の室内等での測定結果を未規制化学物質室内濃度情報等収集ワークシート (Excel ファイル) に入力、整理することができた。

c-2 室内環境での主要曝露経路における高リスク物質のスクリーニング手法の構築

c-2-1 有害性情報のランク分けの考え方とランク分け結果

有害性ランクは、信頼できる定量的な毒性情報がある物質については、その毒性情報から室内濃度指針値や環境基準等を考える際の考え方を参考に、管理参考濃度（毒性情報の信頼性や精度を詳細には考えていない仮の値）を設定し、その大きさからランク分けすることとする。定量的な毒性情報はなく、発がん性や感作性など、確度情報しか得られない場合には、その情報を参考に設定することとした。まず、吸入曝露の有害性ランクについては以下のように考えた。

日本の大気環境基準値や WHO の大気質ガイドライン値、日本の有害大気汚染物質の指針値、日本室内濃度指針値については、いずれも生涯曝露されても人への健康影響を生じない濃度に設定されていることから、これらの値はそのまま管理参考濃度として用いた。WHO の吸入ユニットリスク(UR)、IRIS の参考曝露濃度(RfC)及び吸入ユニットリスク(UR)、日本産業衛生学会または ACGIH の作業環境の許容濃度の時間加重平均値(TWA)の情報がある物質については、長期毒性物質に対する基準値 Ca (mg/m^3) の設定方法を参考にして管理参考濃度が算出できる。

$$Ca = 1/1000 \div 10^5 URa = 10^{-8} URa$$

ただし、URa：吸入のユニットリスク($\mu g/m^3$)⁻¹である。また、RfC は慢性毒性の場合、次式のように吸入長期毒性値の NOAEL(無毒性濃度)、または LOAEL(最小毒性濃度)から大気管理参考濃度が算出できる。

$$Ca (mg/m^3) = (\text{吸入 NOAEL 等})/UF = RfC$$

ここで、UF は不確実性係数(-)、RfC は参考曝露濃度(mg/m^3)である。

作業環境許容濃度の TWA から大気管理参考濃度 Ca を算出する方法については、次式で求めた。

$$\begin{aligned} CA(mg/m^3) &= (\text{作業環境の時間加重許容濃度 TWA}) \div \text{安全係数} \\ &= TWA \div \{ (\text{個人差の安全係数}) \\ &\quad \times (\text{LOAEL と NOAEL の比}) \times (\text{時間補正}) \} \\ &= TWA \div \{ (10) \times (3 \sim 10) \times (4 \sim 10) \} \\ &= TWA \div 300 \end{aligned}$$

実作業環境においては作業員の配置転換が可能のため、個人の感受性の差の安全係数として 10 が用いられている。また、TWA は大部分の成人には影響がないが、一部の人には悪影響がある可能性がある濃度(LOAEL に相当)で設定されていると考えられるのに対して、室内濃度指針値や環境基準等は悪影響がでない想定される濃度(NOAEL)で設定されているため、LOAEL と NOAEL の安全係数の差として 3~10 が考慮されている。さらに、TWA は、1日8時間、週5日間の断続的な取り込みを想定しているのに対して、一般環境では連続的な取り込みとなるため、曝露時間の補正として 4~10 が用いられている。これらより、本研究では TWA の 300 分の 1 を管理参考濃度とした。また、この管理参考濃度を用いて、10 倍毎にランクを変化させて、毒性ランクを決定した。

更に経口曝露については、呼吸量 $20m^3/d$ 、飲料水量 $2L/d$ を参考に、摂取量が同等となるように調整して、ランク枠方法を設定した。経皮曝露に関しては、同等の摂取量とするのが困難であるため、吸入および経口の有害性ランクで高い方のランクを採用することとした。

表 37 に曝露経路別に有害性ランク分け方法をまとめた。また、有害性の確度情報からのランク分けについても、発がん性(変異原性を含む)、生殖毒性、感作性について、表 37 に合わせてまとめている。感作性に関しては、経口曝露については十分な知見が得られなかったため、考慮しておらず、また経皮曝露に関しては、皮膚感作性だけでなく気道感作性に関しても重く見て A ランクとした。

c-2-2 曝露経路毎に考慮すべき物性情報とランク分けの考え方

曝露性ランクの考え方に関して、図 34 にまとめた。

製品の使用形態によって曝露のされやすさが異なるため、「製品使用形態ランク」を設定した。また、室内にどの程度の存在量の化学物質が存在するかによってもリスクレベルが異なるため、「化学物質量ランク」を設定した。更に、製品から室内の環境を移行して、多様な曝露経路で人が摂取するため、その媒体間移行を考慮した「曝露経路移行ランク」を設定した。「製品使用形態ラ

ンク」「化学物質量ランク」「曝露経路移行ランク」のそれぞれを点数化して足し合わせて、その値からスクリーニングすることとした。「曝露経路移行ランク」、製品から各媒体を経由して、人が摂取するまでの媒体中での挙動や媒体間の移行を表す物性値を用いて、各曝露経路でランク分けの仕方が異なる。

とりまとめた、各曝露経路の「製品使用形態ランク」「化学物質量ランク」「曝露経路移行ランク」の考え方を以下にまとめる。まず、図 35(a)(b)には「製品使用形態ランク」、図 36には「化学物質量ランク」の考え方をまとめた。図 35では、経口曝露の場合には、室内空気濃度が短期・高濃度となる場合を大きく考慮しないこととしている。また、化学物質量ランクは、室内にどれだけの物質が存在するかを製品使用量と含有率を組み合わせて求めたものである。製品使用量ランクと含有率ランクから設定したポイントの合計点を用いて化学物質量ランクを決定した。ただし、製品使用量ランクは用途から使用量を推定しているため、不確実性が大きいと考えられる。報が得られた物質(製品)も限られていることから、類似用途から含有率を推定した物質も多数あり、これらの不確実性も大きくなっている。しかし、本研究では、未規制物質を含む室内製品含有化学物質のスクリーニング手法の構築とより多くの物質を対象としてスクリーニング評価を行い、詳細検討する候補物質を漏らさないためにも、ある程度の不確実性は許容して、多くの物質を評価することを考えた。

図 37 ~ に、各曝露経路に関するスクリーニングの考え方をまとめた。

室内空気からの経皮曝露では、皮膚透過性ランクを設定した。ここで、皮膚透過係数は、文献 (C. J. Weschler, W. W. Nazaroff, SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways, Indoor Air 2012; 22: 356-377) より、次式とした。

$$\text{kpb [m/h]} = 0.74 \log(\text{Pow}) - 0.072(\text{M}_w^{2/3}) - 5.3 - \log(\text{H}_{\text{GW}})$$

なお、 M_w は分子量(g/mol)、 H_{GW} は無次元ヘンリー一定数である。

室内空気から飲食物への吸収による経口曝露では、ヘンリー一定数や P o a を用いた飲食物濃縮度ランクを設定した。

埃への移行による吸入や Hand to mouth に

よる摂取についてはダストへの吸着性を考慮することとし、十分な情報が無く、土埃も埃には含まれることから、ここでは土壌への吸着性と同等と考えた。なお、室内の粉塵濃度は $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、粉塵の摂食量は $100\text{mg}/\text{d}$ とした。

直接の接触による経皮吸収については、接触頻度ランクや皮膚透過性ランクを設定して評価した。このように十分な情報が得られずに、不確実性は少なくないが、多様な曝露経路を考慮した、高懸念物質のスクリーニング手法を検討することができた。

c-2 スクリーニング結果

経路 (製品 室内空気 吸入曝露)

表 38、表 39 にスクリーニング結果を示した。スクリーニング対象となった 753 物質のうち 57 物質が高リスク懸念物質(有害性、曝露性)=(A,A)(A,B)(B,A)と判定された。

(A,A)の 17 物質は、比較的使用量が多い製品に含有している物質であり、主な用途は、塗料・接着剤、ゴム製品、シロアリ駆除剤・殺虫剤・農薬であった。(A,A)の 17 物質中 10 物質は、揮発性が小さいが体内蓄積可能性により曝露性ランクが高くなった。室内空気での検出事例があるのは 17 物質中 6 物質で、そのうち揮発性は低いが体内蓄積可能性が高い物質は 4 物質(フェンチオン、ディルドリン、クロルピリホス、シフルトリン)であり、前 2 物質は基準値相当の濃度(環境管理参考濃度)を超える検出事例がある。

指針値設定物質について、(A,A)にはホルムアルデヒド、ダイアジノン、クロルピリホス、(B,A)には p-ジクロロベンゼン、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、エチルベンゼンが、(B,C)にはスチレン、(C,A)にはトルエン、アセトアルデヒド、(C,C)にはフェノブカルブ、(D,A)にはキシレン、(D,D)にはテトラデカンがランク分けされた。(A,A)、(A,B)と高リスク懸念物質として 13 物質中 7 物質がとなっており、指針値設定物質が比較的高リスク懸念側にスクリーニングされた。本手法にある程度の妥当性があることがうかがえる結果となった。

高リスク懸念物質のうち特に測定事例がない物質は、詳細調査の必要性が示唆され、体内蓄積可能性に関してもより詳細な検証が必要であると考えられる。

経路 (製品 室内空気 経皮曝露)

表 38、表 39 にスクリーニング結果を示した。スクリーニング対象となった 490 物質のうち、24 物質が高リスク懸念物質(有害性, 曝露性)=(A,A)(A,B)(B,A)と判定された。これら 24 物質の曝露性ランクのスコアリングの内訳を確認したところ、皮膚透過性ランクが大きいために曝露性ランクが高ランクとなった物質が多く確認された。

皮膚透過係数の実験式から、皮膚を透過するためには、ある程度分子量が小さく、また親油性も必要である。これらのうち 22 物質は揮発性が非常に低く、室内空気中に存在しにくかった。また、比較的揮発性の高い 2 物質はグリオキサールとホルムアルデヒド(指針値設定物質)で、吸入経路(経路)でも高リスク懸念物質と判定された物質であり、揮発性が高く、室内空気中存在する可能性が他の物質よりも高い。今後指針値を設定していくに当たり詳細調査すべきと考えられた。

経路 (製品 室内空気
水分含有飲食物 経口曝露)

表 38、表 39 にスクリーニング結果を示した。スクリーニング対象となった 297 物質のうち 26 物質が高リスク懸念物質(有害性, 曝露性)=(A,A)(A,B)(B,A)と判定された。(A,A)となったのは、2,2'-ジクロロ-4,4'-メチレンジアニリン、ホルムアルデヒド、シフルトリン、ジコホル、ダイアジノン、シペルメトリン、テトラクロルピンホス、トラロメトリン、ピフェントリンの 9 物質であった。前 2 物質は塗料・接着剤に含有しており、後 7 物質は殺虫・防虫剤、農薬成分であった。塗料については、ホルムアルデヒドやトルエン以外にも、注意すべきかもしれない物質の存在が確認できた。(A,A)となった 9 物質に着目すると、ホルムアルデヒド以外は揮発性が低く、室内空気には移行しにくいと考えられるが、室内空気中存在する場合には飲食物濃縮度ランクが高い(水分に吸収されやすい)ため懸念される。高リスク懸念物質となった 26 物質に関しては、吸収しても高濃度となるまでには時間がかかると思われるが、室内に長期滞留する飲食物への濃縮などの調査が必要であると考えられた。

経路 (製品 室内空気
油含有食品 経口曝露)

表 38、表 39 にスクリーニング結果を示した。スクリーニング対象となった 329 物質のうち計 45 物質が高リスク懸念物質(有害性, 曝露性)=(A,A)(A,B)(B,A)と判定された。特に(A,A)となった 15 物質は、2,2'-ジクロロ-4,4'-メチレンジアニリン、ホルムアルデヒド、シフルトリン、ジコホル、ダイアジノン、シペルメトリン、テトラクロルピンホス、トラロメトリン、ピフェントリン、ホキシム、フェンチオン、ディルドリン、ピレトリン、フィプロニル、ジクロフェンチオンであった。これらのうち前 9 物質は経路でも(A,A)物質となった。経路での(A,A)の他に 6 物質が加わったが、これら 6 物質は殺虫・防虫剤、農薬成分であった。物質の物性値を確認してみると、比較的農薬類に見られる、脂溶性かつ水溶性の物質が多いことが確認された。

経路 (製品 室内空気 ダスト 吸入曝露 or
製品から摩耗してダスト化または製品にダスト
が接触して化学物質が移行したダストを吸入曝
露)の結果・考察

表 38 にスクリーニング結果を示した。452 物質がスクリーニング対象となり、そのうち 1 物質が高リスク懸念物質となった。この 1 物質は(A,B)となったステアリン酸鉛(塩化ビニル樹脂の安定剤)であった。

経路 (製品 室内空気 ダスト
or 製品が摩耗等してダスト化
or 製品に接触し化学物質がダストに移行
経口曝露)

表 38 にスクリーニング結果を示した。452 物質がスクリーニング対象となり、そのうち 1 物質が高リスク懸念物質となった。この 1 物質はと同様にステアリン酸鉛であり、Hand-to-mouth による曝露が経路としては懸念されるように思われる。なお、経路の吸入曝露では、(A,D)にスクリーニングされており、蒸気圧が非常に小さく、室内空気への移行はほとんど考えられない物性である。ダストでの経口曝露ではこのように、気相へ移行しにくい物性の物質をも評価が高くなっている。このような経路についても、代表物質について詳細調査を行うことは有用と考えられ

る。

経路（製品 直接接触経皮曝露）

表 38 にスクリーニング結果を示した。572 物質がスクリーニング対象となり、そのうち 3 物質が高リスク懸念物質と判定された。（有害性、曝露性）=(A, B)には、無水ピロメリット酸とエチレンジアミンがスクリーニングされた。どちらの物質も塗料中成分であり、室内での使用量が比較的多い、または接触頻度がそれなりにあるためと考えられる。エチレンジアミンと無水ピロメリット酸の分子量はそれぞれ 60.1 と 218.1 で、500 よりも小さい。また、logPow はそれぞれ 2.14 と 0.05 で、logPow < -1 または 3.5 < logPow の条件には該当しないため、皮膚透過性ランクは a ランクとなった。更に、(B, A)のヘキサメチレンジアミンは、イソシアネート化合物（ポリウレタン樹脂の原料）の原料であり、有害性が懸念されている。プラスチック製品に含有している樹脂成分であるため、接触頻度ランクが a ランクと高くなった。分子量が 116.2、logPow が 0.35 であることから、皮膚透過性ランクも a ランクと高ランクとなった。リン酸トリス(2-エチルヘキシル)は、家電製品の塗料やインク・ワックスの可塑剤として製品に含有されているということから、比較的接触する機会が多いと考えられ、接触頻度ランクが a ランクとなった。分子量は 435 で、logPow は 4.23 であったため、皮膚透過性ランクは a ランクとなった。今回のスクリーニング手法では、接触頻度は考慮したもの、接触時間は十分に考慮できていないなど大きな不確実性を有する。このような曝露経路の重要性を考慮するためにも、詳細調査を行うことは有用と考えられた。

c-3 室内濃度指針値設定物質の評価結果

指針値設定物質について、各曝露経路でのスクリーニング結果を表 40 に示した。高リスク懸念物質と判定されたものは赤色、次に懸念すべきものは薄赤色とした。また、中には吸入以外の経路の方が懸念レベルが高い物質も存在することや、対策が進んだためかそれほど高リスク懸念では無いと評価された物質も見られた。また、毒性が低い物質についても、その取扱量や検出濃度から、指針値が設定されている物質も見られる。現在の分類ではある一定レベル以上の曝露量となるも

のは全て A ランクとなっているため、他の A ランク物質より桁違いに使用量等が多い物質については、曝露ランクを上げる工夫が必要であるかも知れない。また、既に室内での対策が進んでいたり、キシレンのように異性体毎に評価されていない物質もある。

室内濃度指針値設定物質と同程度に健康影響が懸念される物質が少なからず存在することが示唆された。実際の室内濃度や曝露量の評価結果などにより、本手法の妥当性を評価・検証することも重要であると考えられた。

c-4 気相から油分への移行の確認実験

製品からの室内空気への揮発

食品や水への溶解・吸収（濃縮）

経口曝露（ は水分 は油分への吸収）

という曝露経路に関して、本研究では、場合によっては非常に濃縮倍率が高まることから、特に室内空気から油への移行・濃縮に注目している。重要な物性値として Poa（オクタノール-空気分配係数）を想定し、次式により推算値を求めるとともに実測した。H27 年度にはベンゼンと p-ジクロロベンゼンについて Poa の測地実験を行った。また H28 年度は p-ジクロロベンゼンのガス濃度を変えて実験し、Poa（推算値）、つまりランク分けの精度を確認した。なお、p-ジクロロベンゼンの Poa は、一般的な物性値であるオクタノール水分分配係数（Pow）と無次元ヘンリー定数（H_{GW}）とを用いて、次式で推算できるとされる。

$$P_{OA}^* = P_{OW} \div H_{GW}$$

ここで、推算値を Poa*、実測値を Poa と表すこととする。これより、Poa はベンゼンでは 590、p-ジクロロベンゼンは 25,000 ~ 50,000（logPoa は 4.4 ~ 4.7）と推算された。室内で多く使用されており、室内濃度指針値も設定されている p-ジクロロベンゼンでは、推算値から Poa* が非常に大きいことが示唆された。

ベンゼンについて、オクタノールへの吸収・濃縮実験を行った結果を図 38 に示した。ベンゼンでは 80h 程度で気液平衡に到達し、通気ガス濃度 0.11 mg/L の時に、平衡濃度 C* は 70 mg/L となった。これより、Poa の実測値は 640 と求められた。これは推算値の 590 と比較して 1 割以内程度の誤差であり、十分な精度で推算できていることが確

認できた。

p-ジクロロベンゼンでの 10mm セルおよび 90mm シャーレへの移行実験の結果を図 39 および 図 40 に示した。いずれも通気時間とともにオクタノール中濃度は増加しているが、200 時間以上通気し続けても平衡には到達せず、ベンゼンと比べて平衡に到達するまでに非常に長時間を要することが分かった。これは、*p*-ジクロロベンゼンでは P_{oa} が大きく、推算平衡濃度 C^* が高濃度であるため、気液界面で濃度分布（境膜）が生じて、物質移動が制約されるためと考えられた。これらの実験では、図 32 に示すように、通気ガスをチャンバー内の下部で下向きに流して、気液界面の境膜への気流の影響が小さくなるよう配慮していた。

図 41 の実験では、より短時間で平衡に到達するよう、シャーレ中の液面に強制的に気流を吹き付けて、気相側および液相側の気液界面の境膜が十分薄くなる条件でも実験を行った。気相側だけでなく、液相側の境膜も気流により攪拌されて薄くなるように、通気流量を上げている。図 41 にオクタノール中 *p*-ジクロロベンゼン濃度の経時変化を示した。これより大幅に平衡到達時間は短縮されて 6 時間程度以内で到達することが確認された。また、実験開始後の初期のオクタノール中濃度の変化から吸収速度を求め、発生ガス濃度毎に図 42 に示した。これより、吸収速度は室内濃度に比例して吸収されていることが確認できる。また平衡オクタノール中濃度より、 P_{oa} を算出して表 41 に示した。

p-ジクロロベンゼンでは、 P_{oa} の推算値の精度は 4 ~ 10 倍程度の差があることが分かった。これは、 P_{ow} の実測値自体が 2 倍程度の巾のあるものとなっており、 P_{ow} の場合は、測定温度なども記載されないことが多いため、やむを得ないようにも思われる。実際の推算精度は 1 桁以内とは思われた。

推算値を使用する以上、一桁以内程度の誤差はやむを得ない渡考えられた。スクリーニングの不確実性としては 1 ランク程度ずれることを想定した方がよいと考えられる。

サブテーマ (d)

d-1. 市販防災カーテンに使用されている難燃剤の実態調査

表 42 にカーテン中の難燃剤の分析結果を示した。今回調査した防災加工のカーテンは、生地に難燃剤を染み込ませる等の防災処理加工をする方法（後加工）と、難燃剤を糸に練りこみ、糸自体に難燃性能を持たせる方法（難燃糸）の 2 種類の防災加工法が施されていたが、今回の抽出条件では、後加工の防災カーテンからは難燃剤が検出されたのに対し、難燃糸の防災カーテンからは、難燃剤が検出できなかった。

後加工の防災カーテンからは、臭素系難燃剤 TDBP-TAZTO が試料の 25% から検出され、今回の調査で最も高い検出率であり、HBCD の代替物質であると考えられた。また TDCPP、TPPO、TCsP 及び TPhP の 4 種類のリン系難燃剤も検出したことから、リン系難燃剤も代替物質として利用されていることが伺えた。

今回 Scan で測定したため対象難燃剤以外の化学物質もスペクトルによる定性を行うことができたため、6 試料から同一のリン系難燃剤（異性体 Pa1,a2）が、2 試料から別の同一のリン系難燃剤（Pb）の使用が推定された。

d-2. 居住室内ハウスダスト中の難燃剤の実態調査

表 43 にダスト中の難燃剤の濃度結果を示した。7 室内中濃度が最も高かったのは TBOEP（47.1 ~ 1439 $\mu\text{g/g}$ ）であり 7 室内全てから検出された。TBOEP は床面で多く使用されており、本調査では、面積の大きい床面に付着したダストの捕集量が多かったためと推測された。（7 家庭の床はすべてフローリングであった。）リン系難燃剤の方が臭素系難燃剤より高濃度で検出された。

d-3. 防災カーテンからの難燃剤のダスト移行試験

防災カーテン No.13 からダストへの直接接触による TDCPP の移行量を測定した。10、20 及び 40 で 24 時間静置した結果、温度が上昇すると、ダスト中への難燃剤の移行量 (ng/mg) が増加し、温度依存性が見られた（図 43）。

時間依存性を見るため 3 つの防災カーテン No.10、13 及び 19 を用いて TDCPP 及び TCsP のそれぞれの防災カーテンからダストへの直接接触による移行量を測定した。20 で 6 時間 ~ 72 時間ダストを静置した結果、すべての防災カーテ

ンで 6 時間においても、6.0ng/mg 以上の難燃剤がダスト中から検出され、短時間から難燃剤のダストへの移行が確認された。また時間の経過に伴って濃度が高くなった。移行速度 (ng/mg/h) については 6 時間が最も速く、その後減少したが 24 時間から 72 時間の間では大きな差が見られなかった(表 44)。

d-4. カーテンからの難燃剤の放散量測定

カーテン No.13 と No.19 を用いた放散量測定結果を表 45 に示した。

60、28 の両温度条件ともバック内空気中の物質は、No.13 及び No.19 すべて定量下限値未満であった。

一方、バックの内壁洗浄溶液から、No.13 は TDCPP のみが両温度条件で、No.19 は TCsP のみが両温度条件で検出された。TDCPP 及び TCsP については、放散されたが気相中にほとんど存在せず、バック表面に吸着されたと考えられた。

なお、TDBPIC は揮発性の低さから放散されず、TPhP についてはカーテン中の含有量が少ないため、検出下限値以下となったと推測された。

d-5. エミッションセルを用いた難燃剤放散源探索手法の開発と室内環境での実態調査

d-5-1. エミッションセルを用いた難燃剤の放散量の測定

TDCPP を含む防災カーテン No.13 を 20、40 及び 60 で 24 時間静置した結果、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 (μg) が指数関数的に増加した。また PUF とセル壁面の捕集量の合計と静置時間から放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) を求め、放散速度の自然対数と $1/\text{温度}$ の関係では相関関係が見られ、反応速度論に基づく温度依存性が確認できた(図 44)。

時間依存性を見るため防災カーテン No.10、13 及び 19 を 20 で 6 時間～768 時間それぞれ恒温槽に静置し、放散量を測定した結果 20 の試験で 6 時間、24 時間 (No.10 及び 19) の場合は定量下限値未満 ($< 0.023\mu\text{g}$) となったが、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、カーテン No.13 の 20 においては 24 時間から 768 時間の間では $0.15 \sim 0.27 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、カーテン No.10 は 48 時間から 168 時間の間で $0.04 \sim 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、カーテ

ン No.19 では $0.05 \sim 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ となり大きな減少は見られなかった(表 46)。

d-5-2. エミッションセルを用いた現場での難燃剤の放散量の測定

難燃剤の各部材からの放散量の結果を表 47 に示す。家庭 A の現場で使用されていたカーテンは、アセトンの直接抽出することができ、このカーテンは HBCD により難燃処理が施されており、リン系難燃剤の TPhP、TPPO、TCsP 及び TCEP も検出された。この防災カーテンに使用されている難燃剤のうち、エミッションセルに捕集された難燃剤は TPPO 及び TCEP であった。また TPPO はソファからも捕集された。その他の局所からの難燃剤の放散については、TBP はソファ、テレビ背面、床フローリングから、TDCPP はテレビ背面から、TBOEP は床フローリングからそれぞれ捕集され放散が確認された。サンプル 7 及び 8 の防災カーテン下と部屋中央の室内空気からは TBP、TDCPP 及び TBOEP が捕集された。

家庭 B の現場からは、TCCP のみ 4 か所から放散が確認されたただけであった。また使用されているカーテンは防災カーテンかわからなかった。

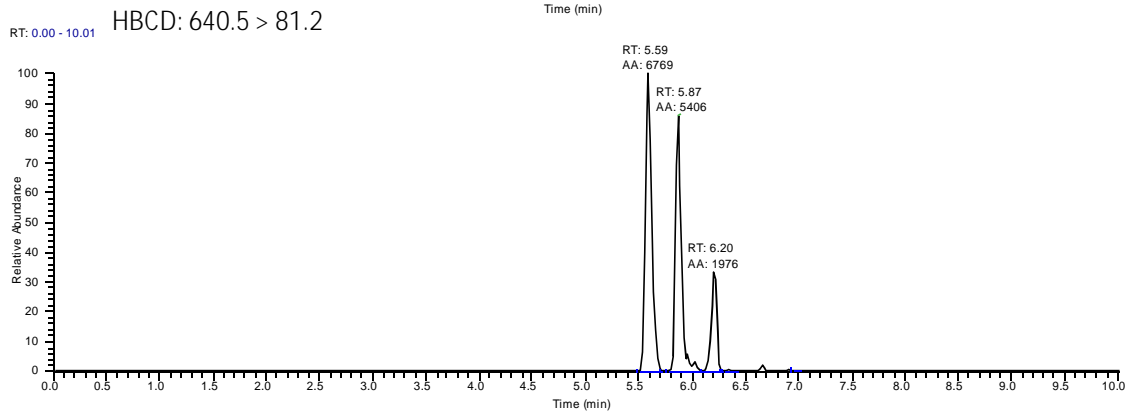
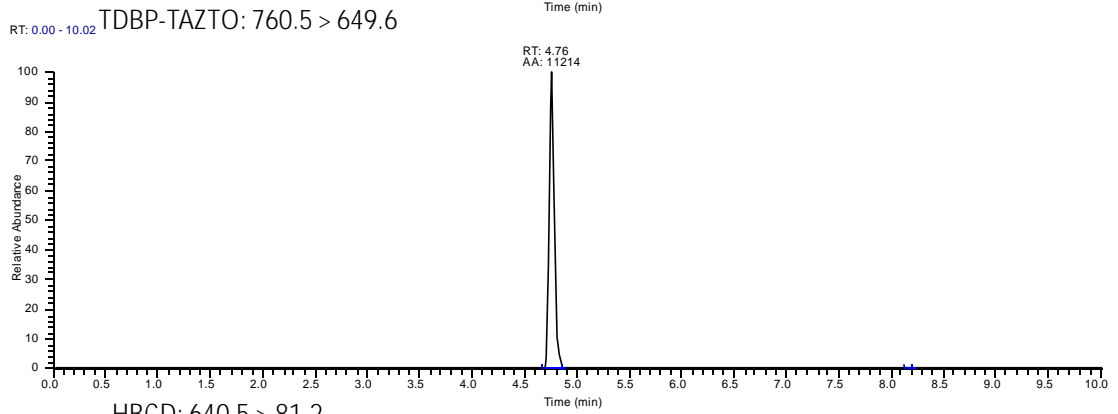
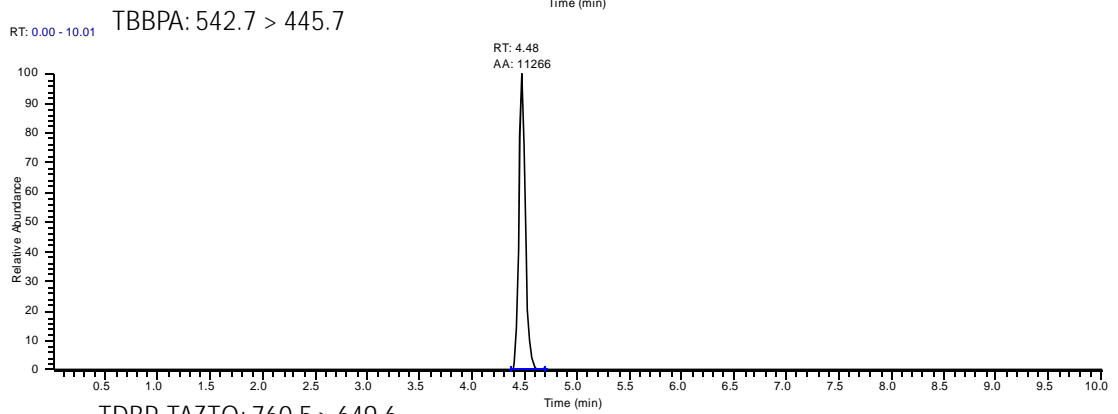
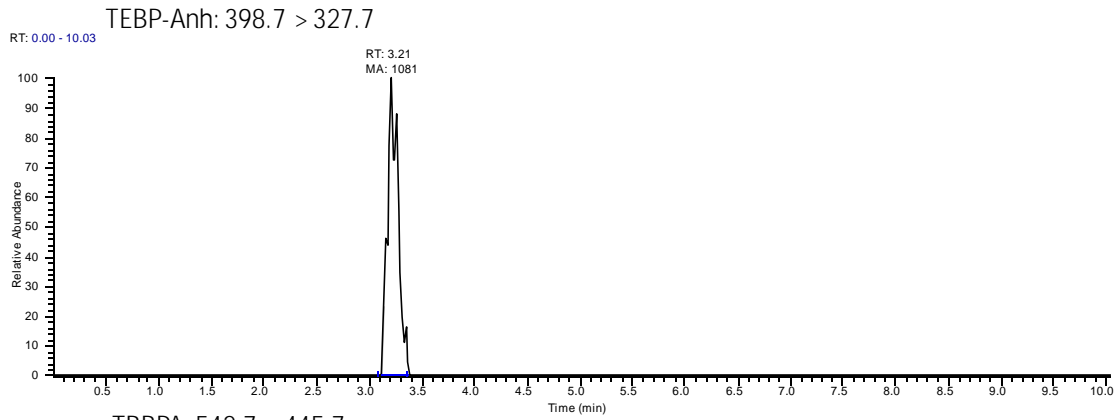


図16 測定対象とした臭素系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

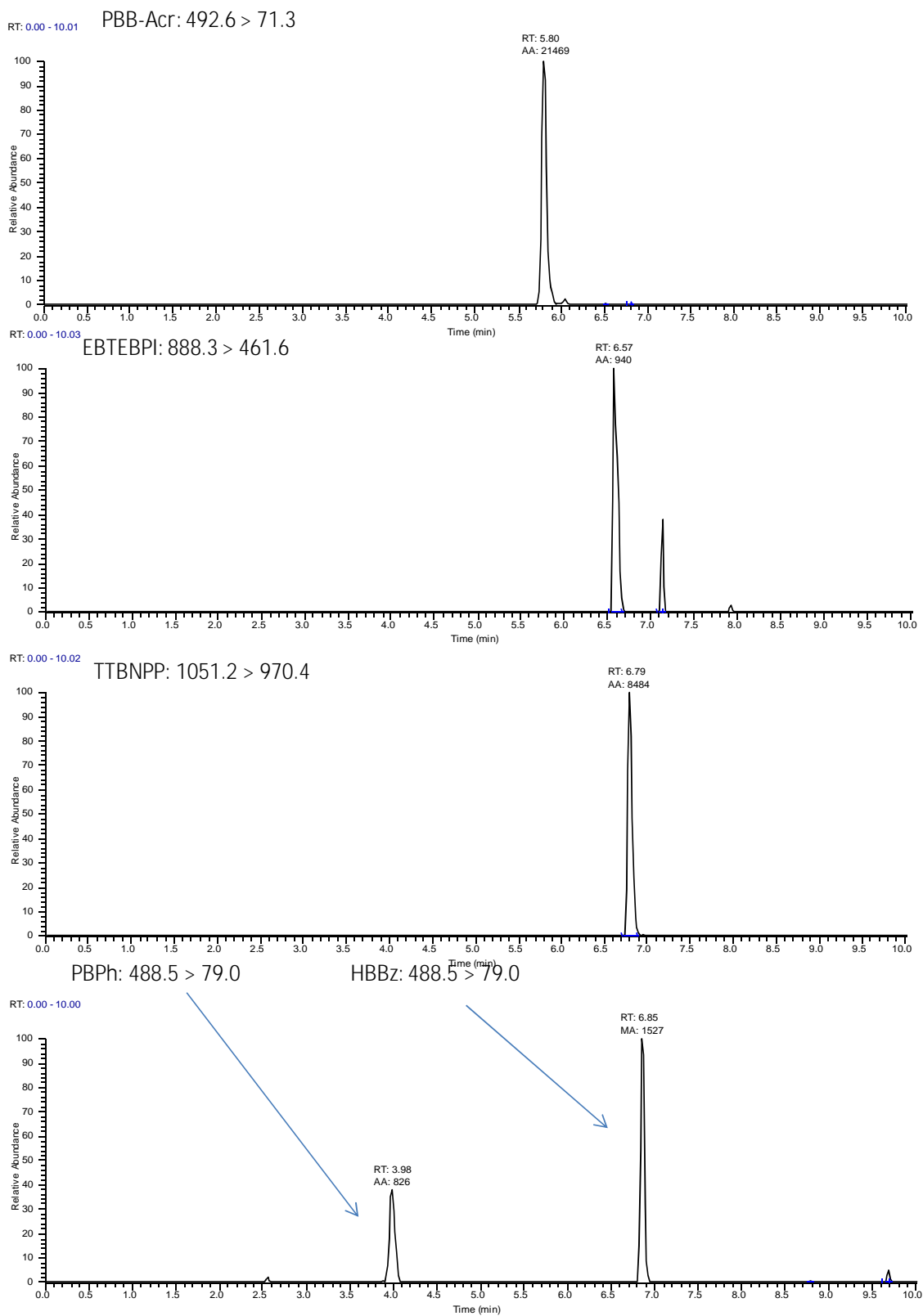


図16 測定対象とした臭素系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

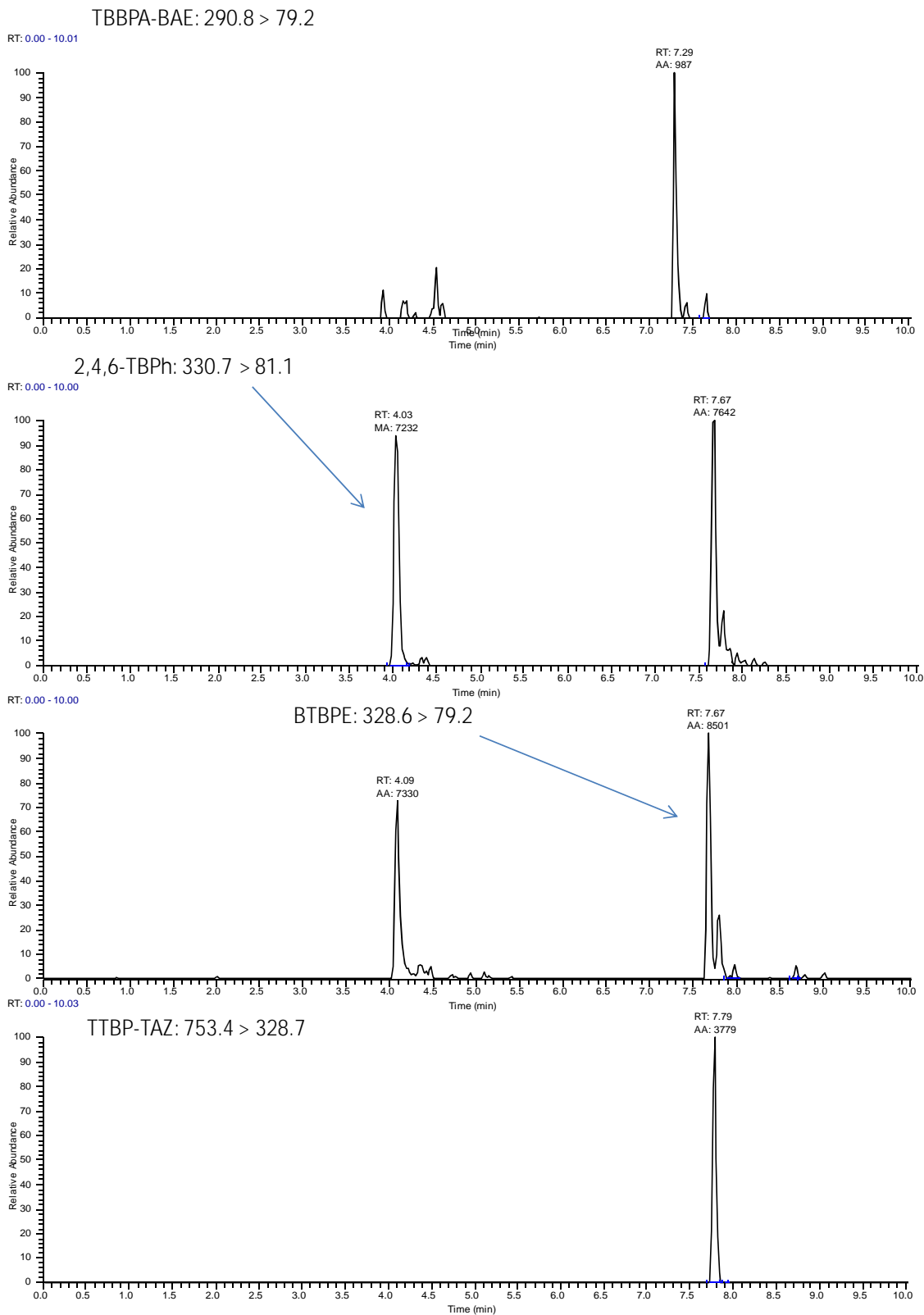


図16 測定対象とした臭素系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

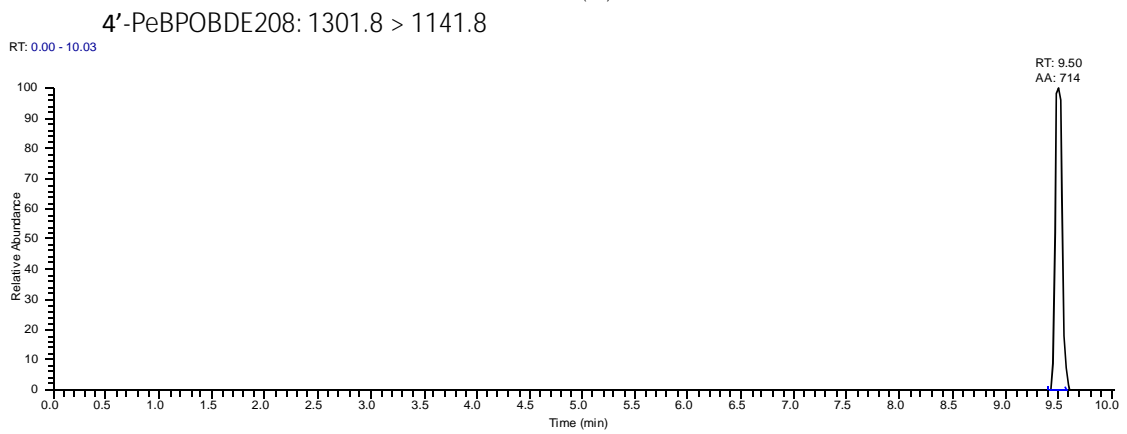
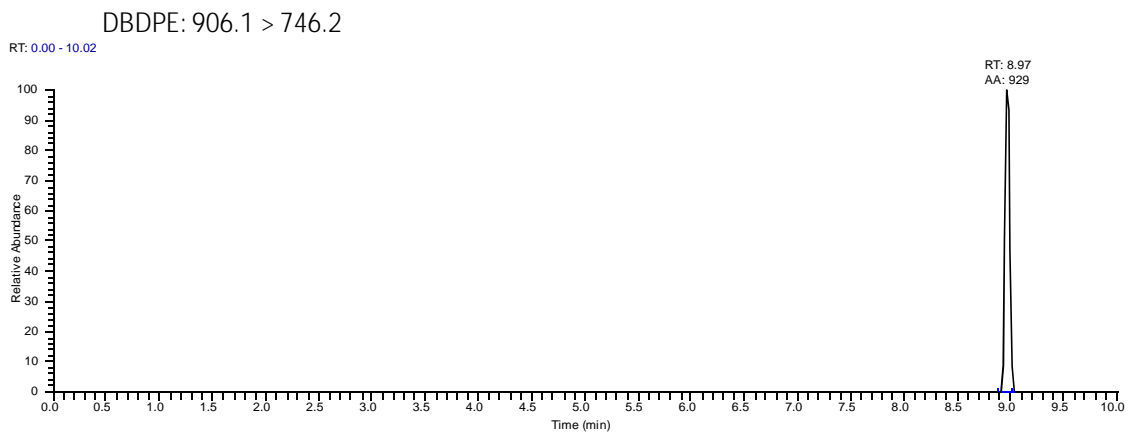
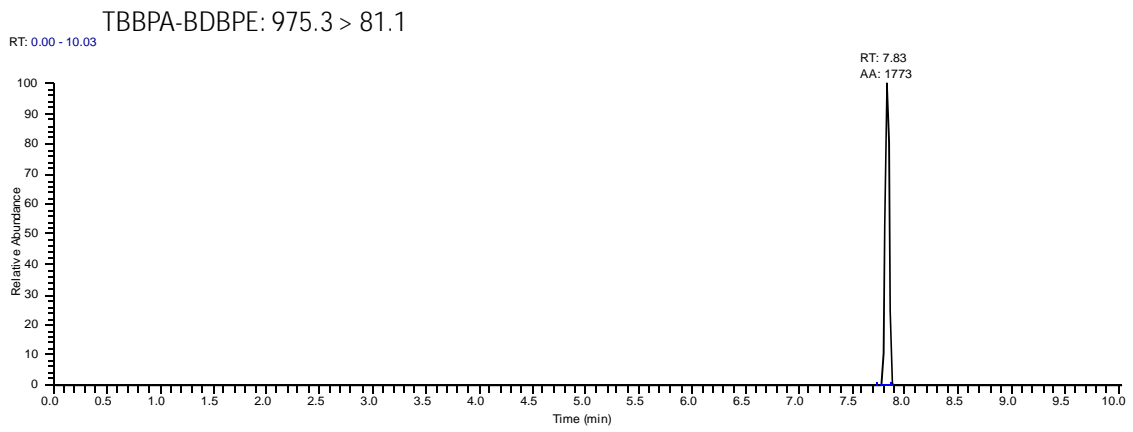
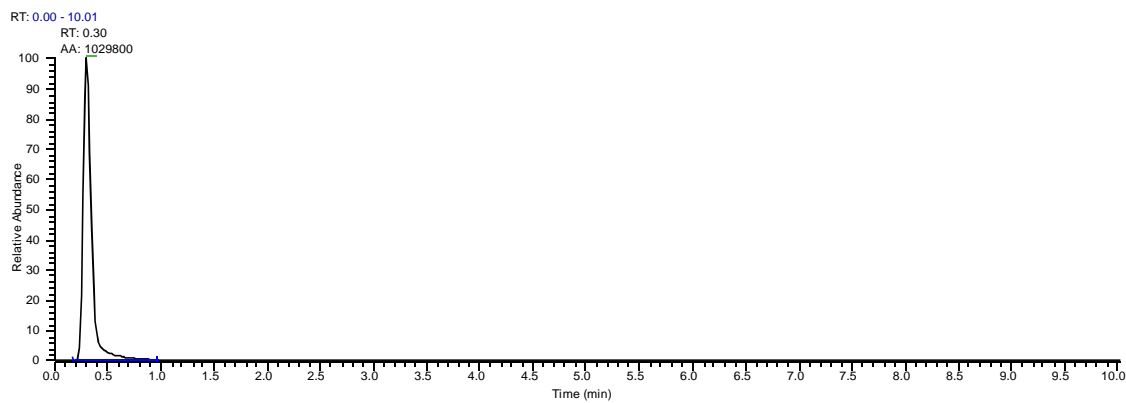
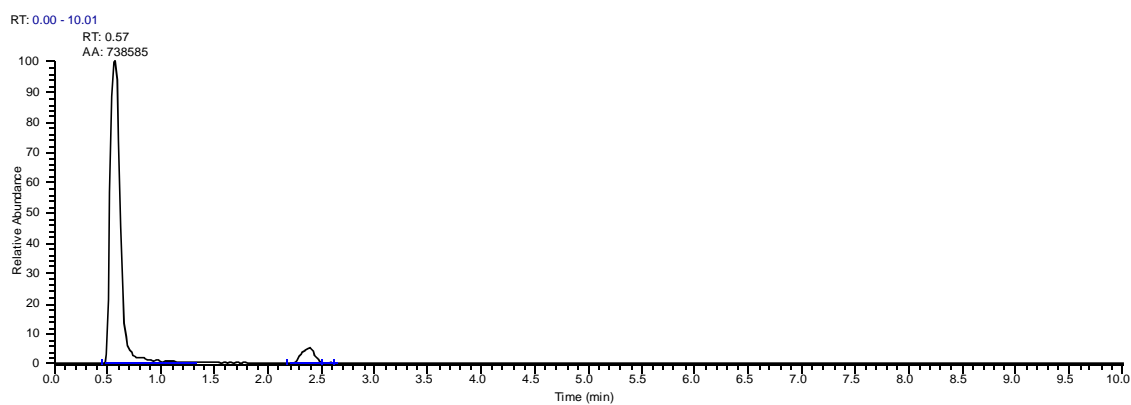


図16 測定対象とした臭素系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

TMP: 141.0 > 109.1



TEP: 183.1 > 99.1



TCEP: 287.0 > 99.1

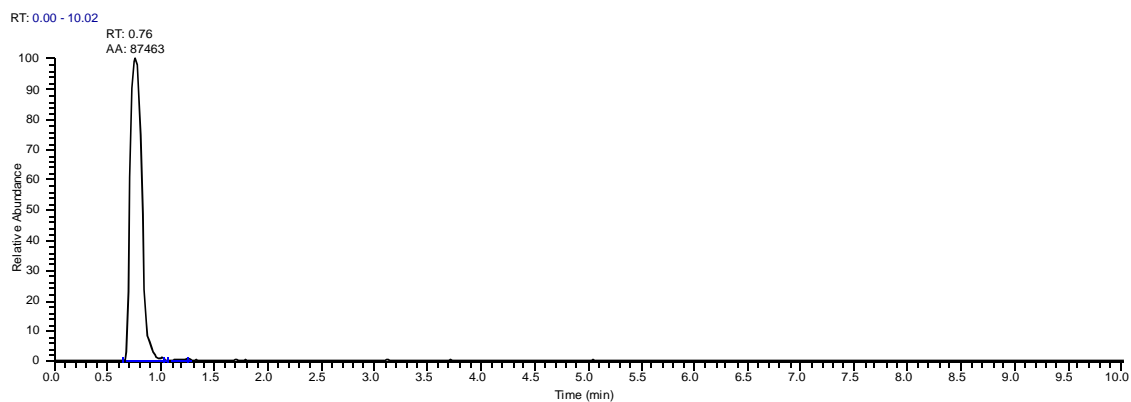
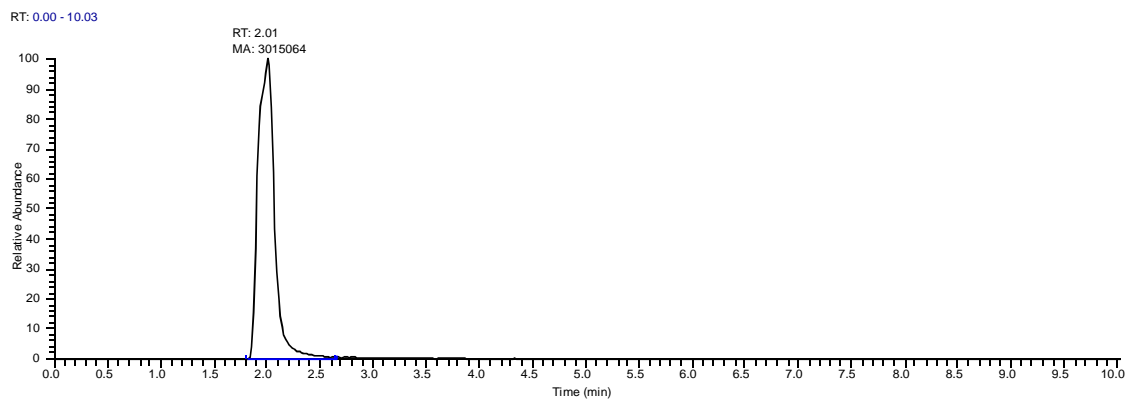
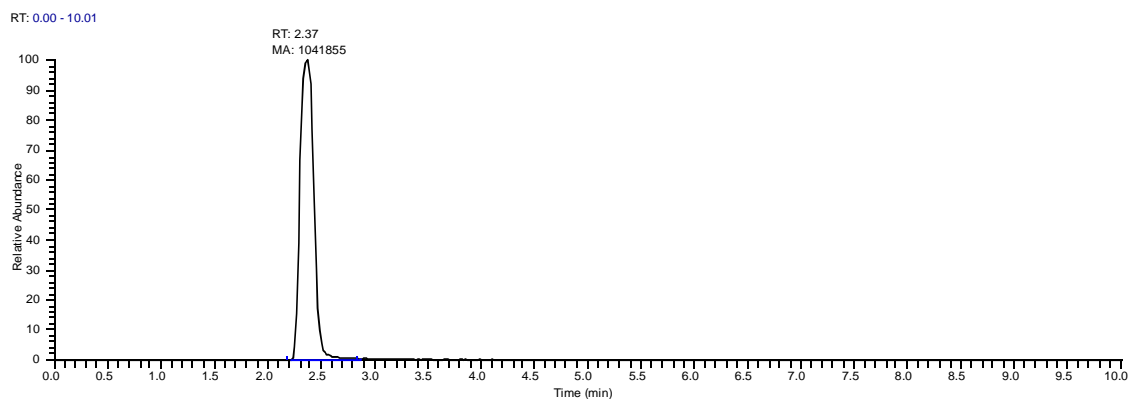


図17 測定対象としたリン系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

TPhPO: 279.2 > 201.0



TPP: 225.1 > 99.1



TCPP: 327.0 > 99.1

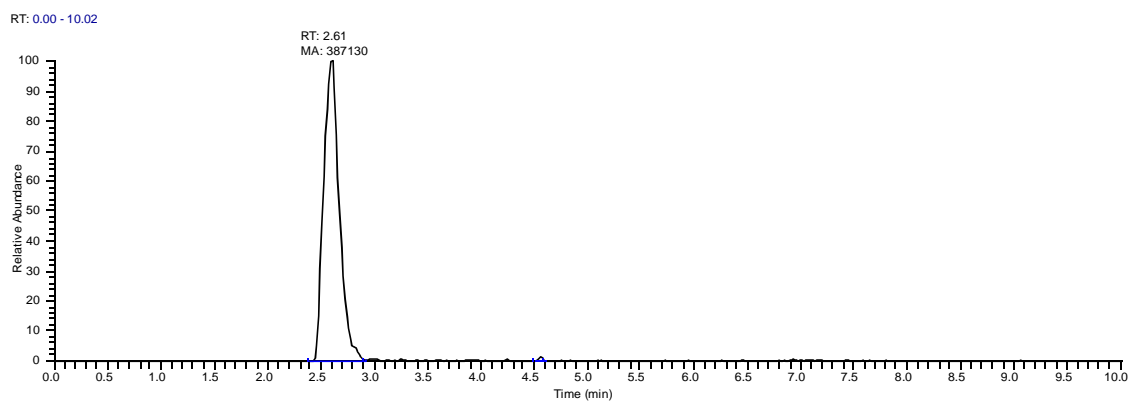
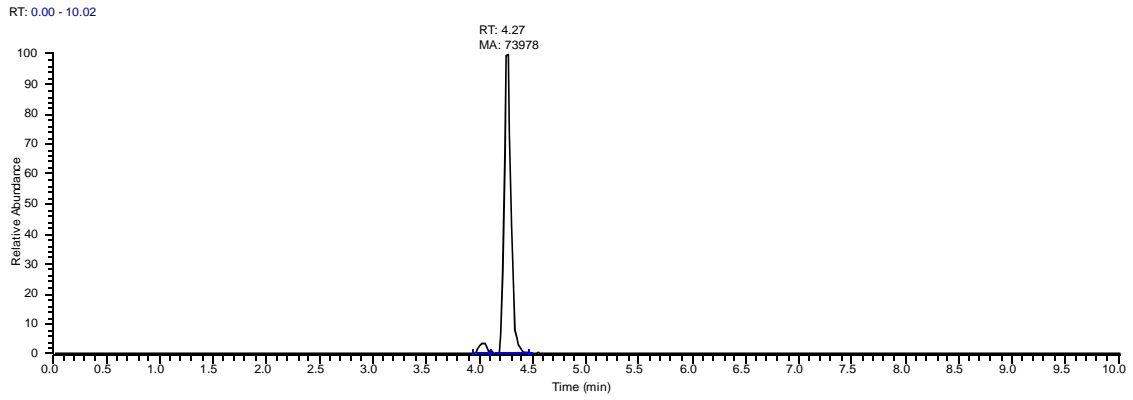
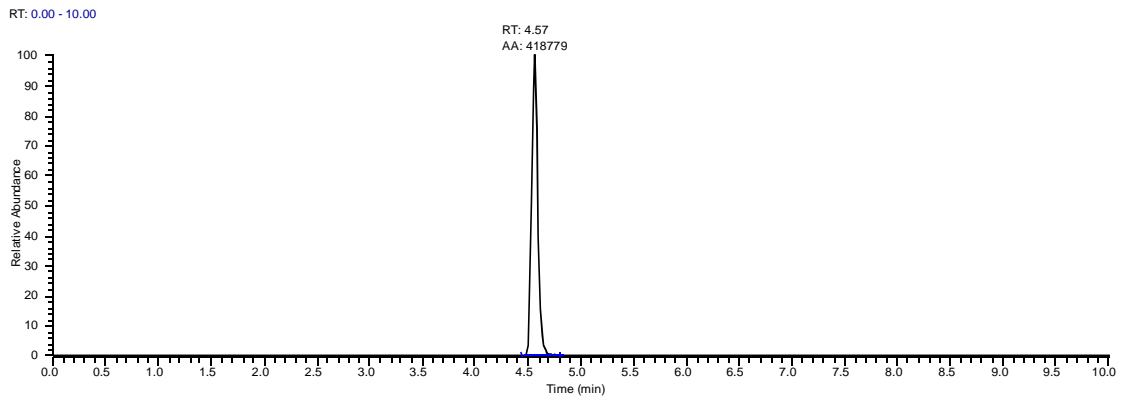


図17 測定対象としたリン系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

TDCPP: 430.9 > 99.1



TPhP: 327.1 > 215.2



TIBP: 267.1 > 99.0

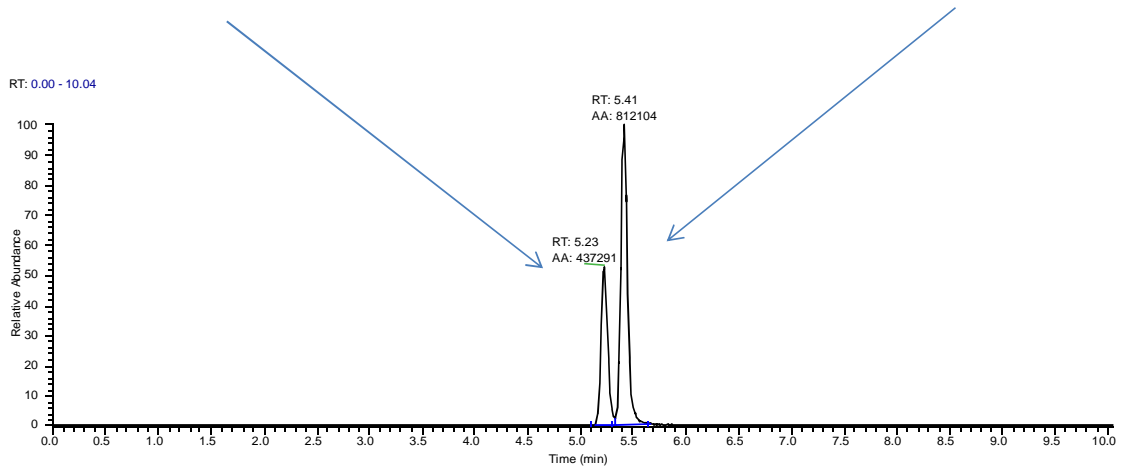
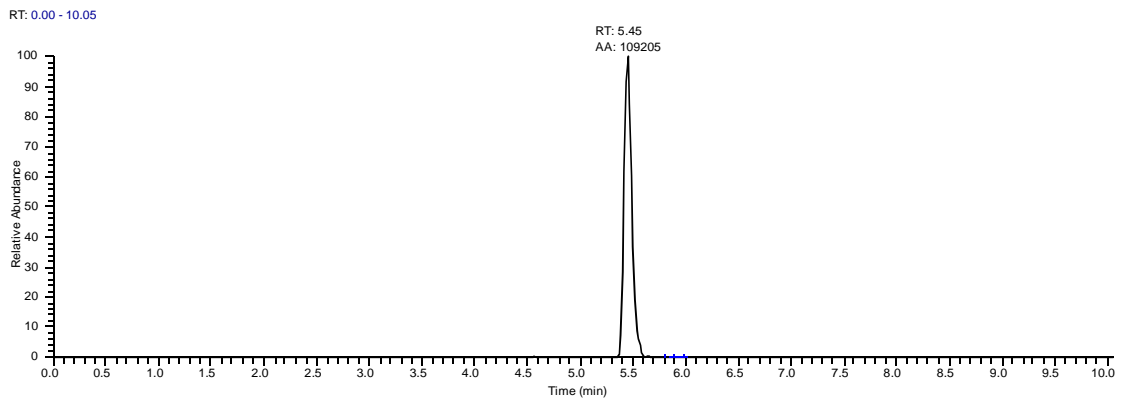
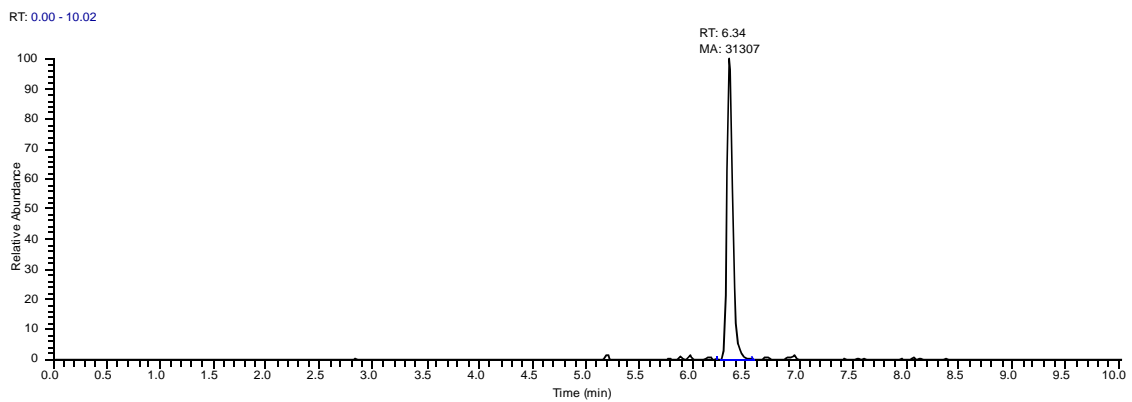


図17 測定対象としたリン系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS , APCI)

CsDPhP: 341.1 > 152.1



TBOEP: 399.2 > 143.1



EHDPhP: 363.2 > 251.0

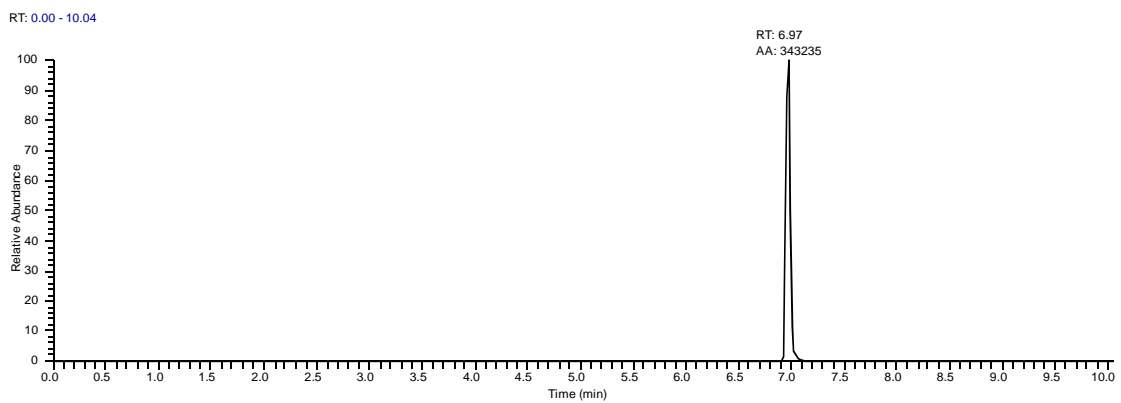
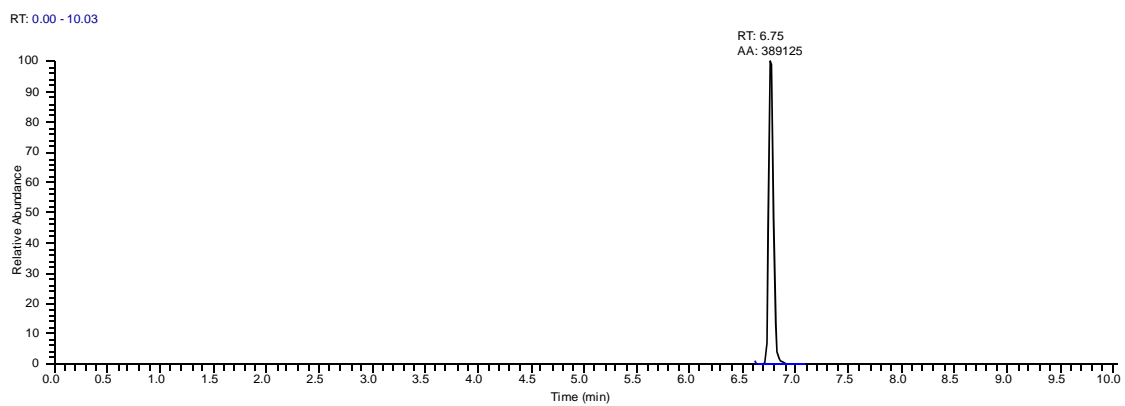


図17 測定対象としたリン系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS , APCI)

TCsP: 369.1 > 243.0



TEHP: 435.3 > 99.1

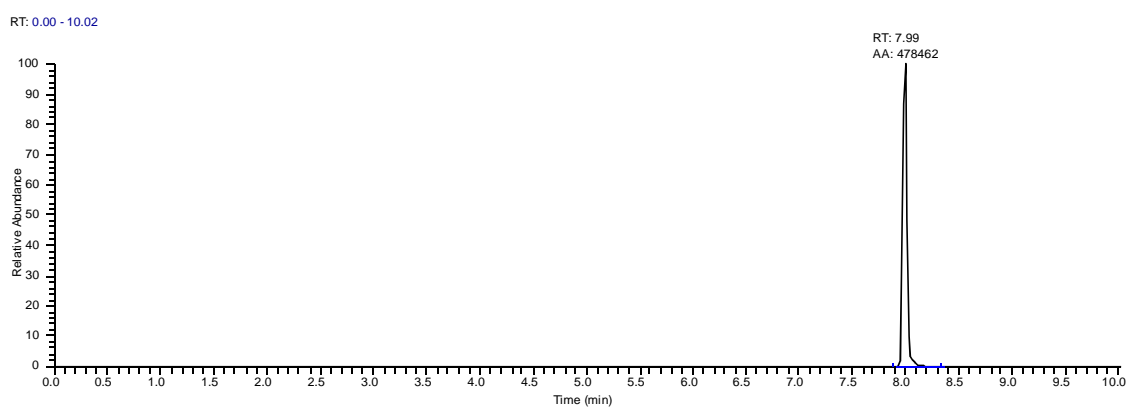


図17 測定対象としたリン系難燃剤のクロマトグラム (LC-MS/MS, APCI)

表 12 LC-MS/MS および GC-MS によるリン系難燃剤の検出下限値

		LC-MS/MS APCI法 (pg)	GC-MS EI法 (pg)
TMP	リン酸トリメチル	6.0	3900
TEP	リン酸トリエチル	5.2	1600
TPP	リン酸トリプロピル	3.0	440
TBP	リン酸トリブチル	4.2	97
TIBP	リン酸トリス(イソブチル)	8.9	310
TEHP	リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	9.8	9.4
TBOEP	リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	56	160
TPhP	リン酸トリフェニル	7.8	11
CsDPhP	リン酸クレジルジフェニル	15	810
EHDPhP	リン酸2-エチルヘキシルジフェニル	5.1	34
TCsP	リン酸トリクレジル	7.3	200
TCEP	リン酸トリス(2-クロロエチル)	2.8	1500
TCPP	リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	2.7	380
TDCPP	リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	534	16
TPhPO	トリフェニルホスフィンオキシド	2.2	-

表13 カーテン中の難燃剤含有量 (μg/g)(アセトン超音波抽出法)

		Curtain 10	Curtain 12	Curtain 19
Phosphorous	TDCPP	49.6	4.40	0.685
	TPhP	ND	1.21	2.67
	TPhPO	0.778	15.7	6.24
	TCsP	ND	ND	217
Brominated	TDBP-TAZTO	409	565	1040
	DeBDE	ND	ND	ND

表14 カーテン中の難燃剤含有量 (μg/g) (全溶解抽出法)

		Curtain 10	Curtain 12	Curtain 19
Phosphorous	TDCPP	3620	267	302
	TPhP	123	128	113
	TPhPO	505	1560	368
	TCsP	ND	ND	4490
Brominated	TDBP-TAZTO	9380	7040	16000
	DeBDE	ND	ND	ND

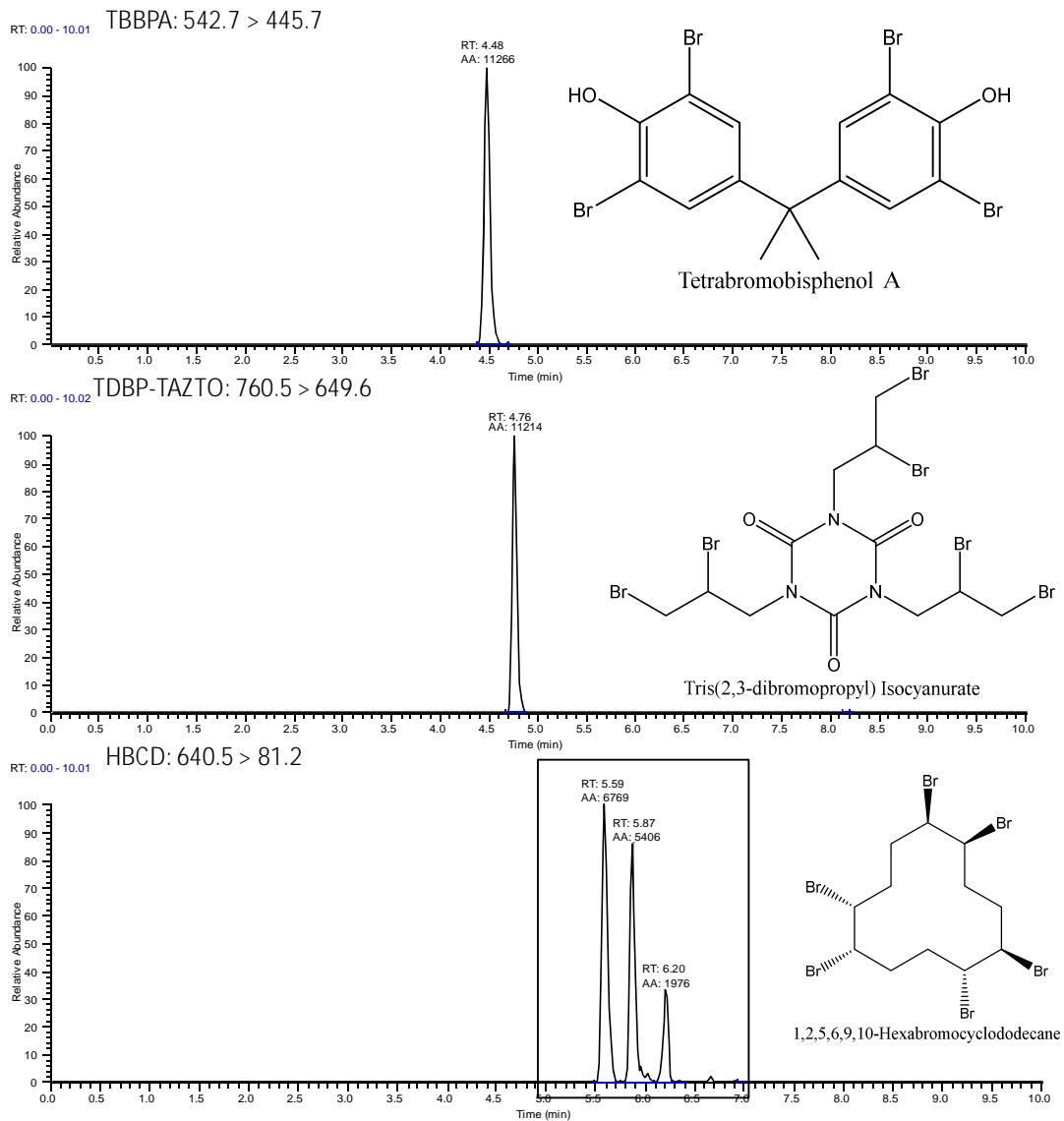


図18 測定対象とした臭素系難燃剤のクロマトグラム例 (LC-MS/MS, APCI)



NO.1



NO.2



NO.3



NO.4

図 19 測定対象としたカーテン



NO.5



NO.6



NO.7



NO.8

図 19 測定対象としたカーテン（つづき）



NO.9



NO.10



NO.11



NO.12

図 19 測定対象としたカーテン（つづき）



NO.13



NO.14



NO.15



NO.16

図 19 測定対象としたカーテン (つづき)



NO.17



NO.18



NO.19



NO.20

図 19 測定対象としたカーテン（つづき）



NO.21



NO.22

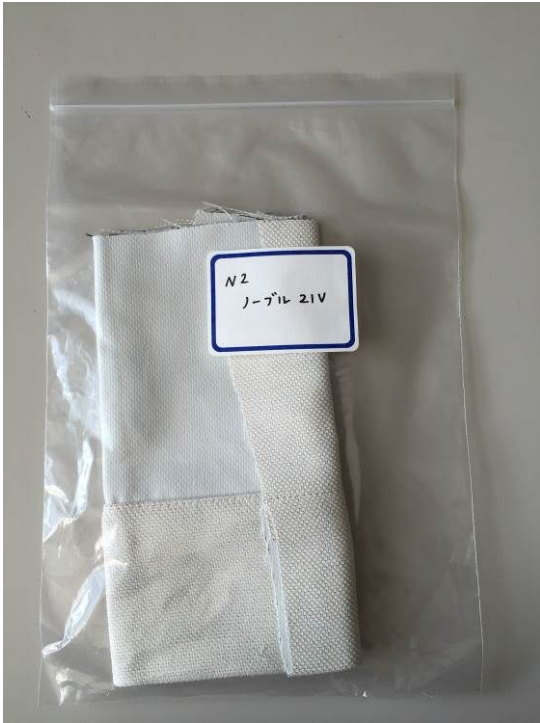


NO.23



NO.24

図 19 測定対象としたカーテン (つづき)



NO.25



NO.26



NO.27



NO.28

図 19 測定対象としたカーテン (つづき)



NO.29



NO.30



NO.31



NO.32

図 19 測定対象としたカーテン (つづき)



NO.33



NO.34



NO.35



NO.36

図 19 測定対象としたカーテン (つづき)



NO.37



NO.38



NO.39



NO.40

図 19 測定対象としたカーテン (つづき)

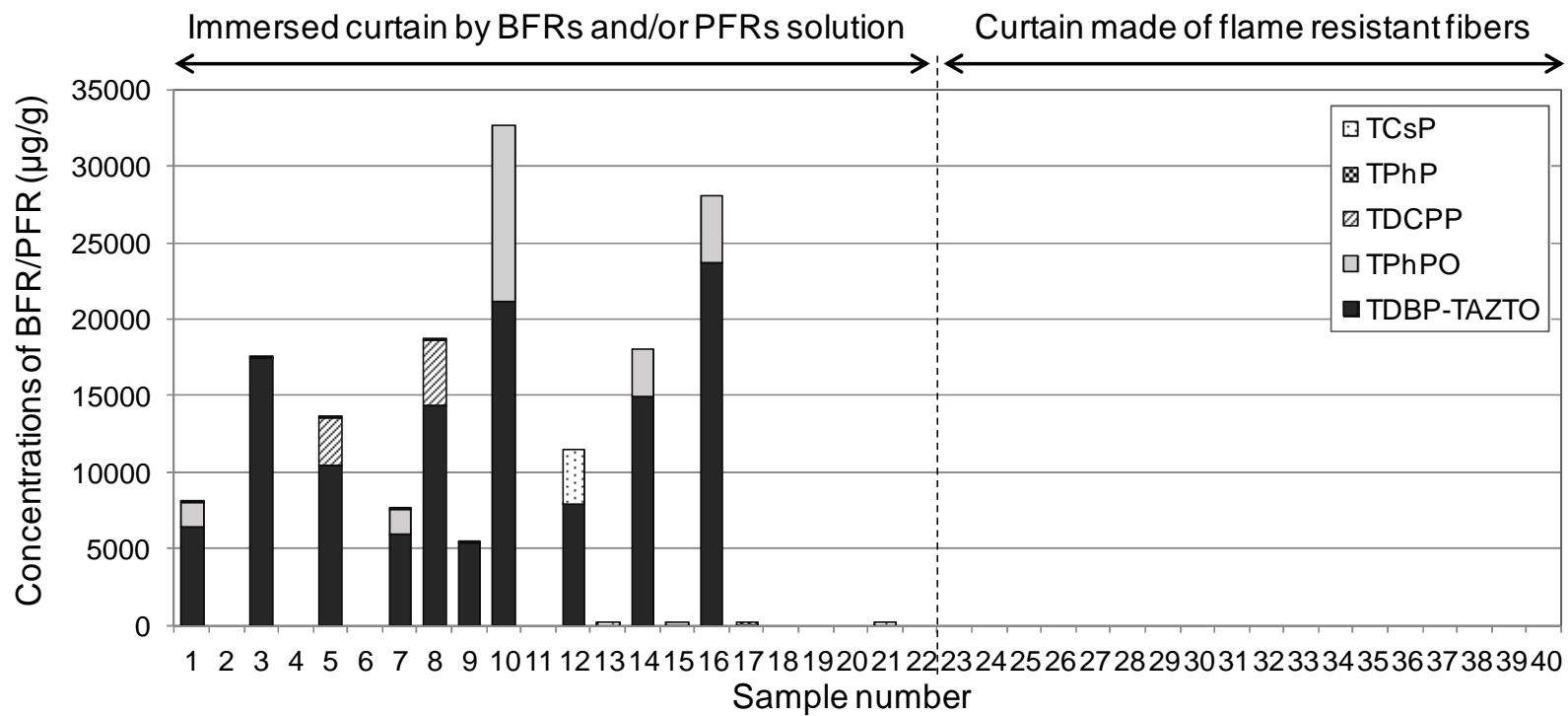


図 20 カーテン中の臭素系・リン系難燃剤の含有量

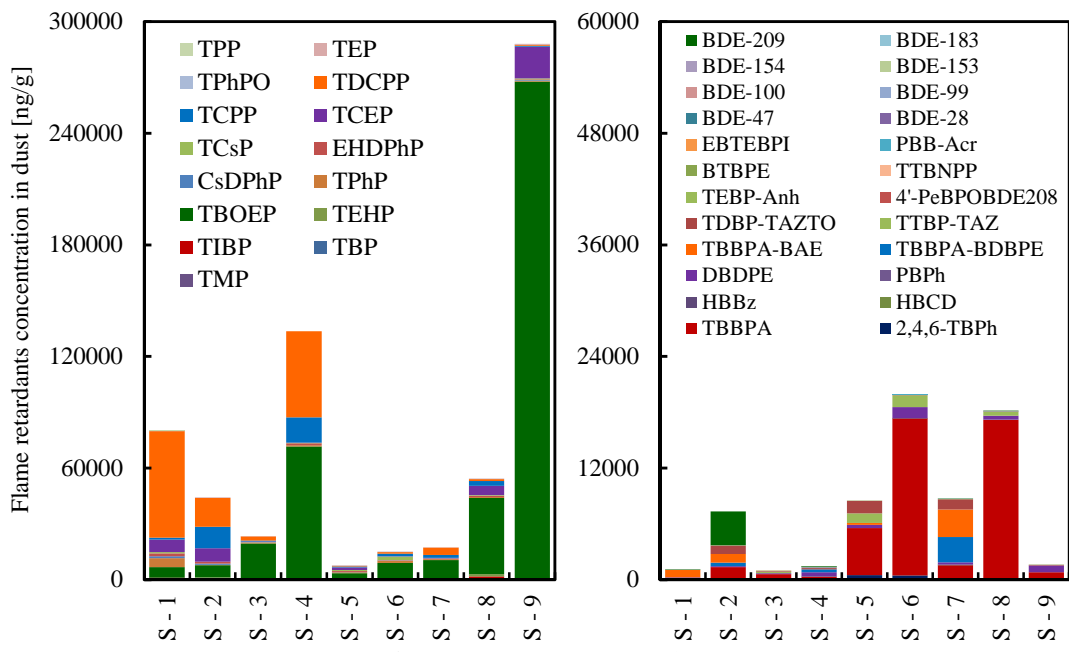


図21 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤濃度

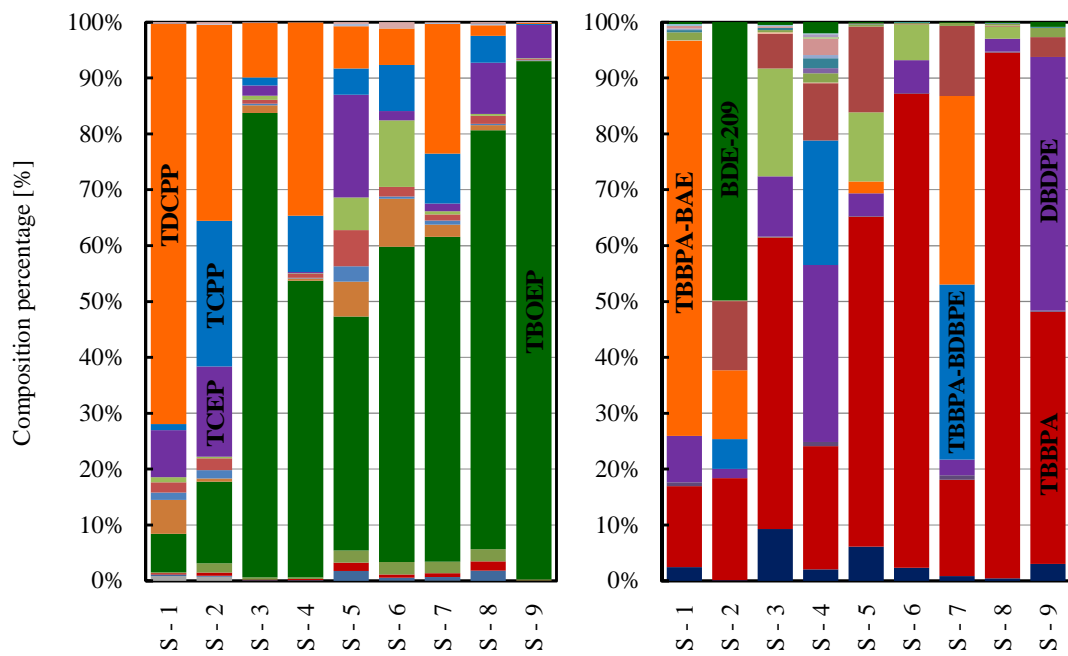


図22 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の組成

表15 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16 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17 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					
			Administration Route	Species	Duration	NOAEL [mg/kg/day]	LOAEL [mg/kg/day]	Reference
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
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

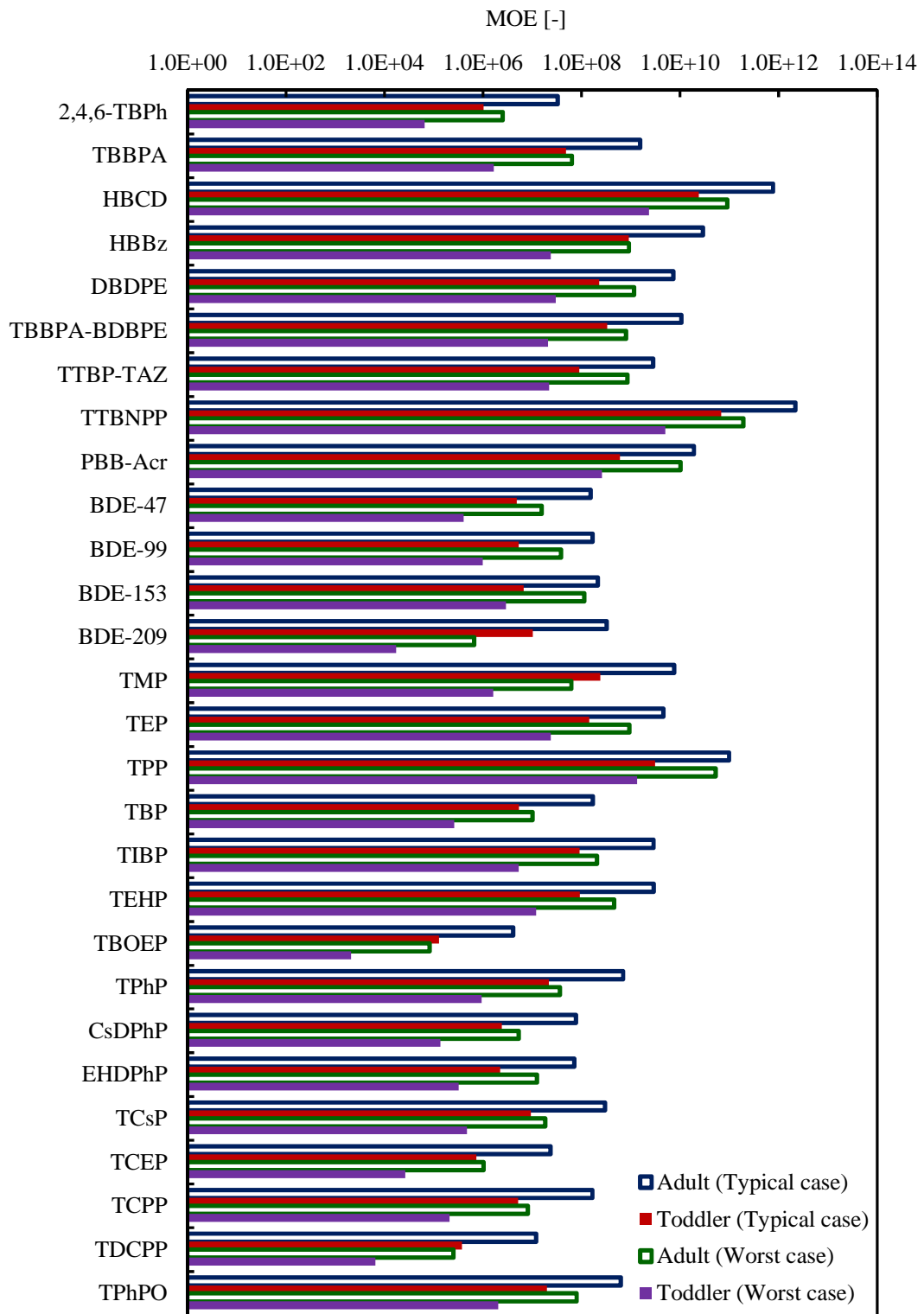


図23 ハウスダスト中の臭素系およびリン系難燃剤の経口曝露を想定したリスク評価