

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
（H29-化学-一般-004）
分担研究報告書

室内環境中の化学物質リストに基づく優先取組物質の曝露・リスク評価

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）
研究分担者： 久米 一成
（東京都市大学環境学部・客員教授）

研究要旨

本サブテーマ（a）では曝露評価・リスク評価を担当し、具体的には防災カーテン中の臭素系およびリン系難燃剤の網羅的な定量分析を行った。本研究で構築した完全溶解法と精密質量数を組み合わせた定性分析法により、新しいリン系難燃剤として6-benzylbenzo[c][2,1]benzoxaphosphinine 6-oxide（BzIDOPO）、(5-ethyl-2-methyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl methyl methylphosphonate（PMMMP）、naphthalen-2-yl diphenyl phosphate（NDPhP）の3種を市販の防災カーテンから初めて検出した。また、「室内に存在する化学物質リスト 1698」から高懸念物質として挙げられたグリオキサールやグルタルアルデヒドの分析方法を確立した。

A．研究目的

室内環境ガイドラインが設定されて以降、現在でもシックハウス問題の懸念が存在している。本研究班では、平成26年～28年の本事業において、室内に存在する可能性がある化学物質1698種の名称、性状、用途、毒性情報、感作性情報を網羅的に収集した「室内環境中の化学物質リスト1698」を開発した。しかし、このリストには、曝露情報、毒性情報ともに空白があり、懸念が高い物質から空白を埋めていく必要がある。この中でも、難燃剤や殺虫剤はWHO guidelines for indoor air quality（WHO室内空気質ガイドライン）にも挙げられている、優先度が高い物質である。このうち、難燃剤では、以前使用されていたヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）が規制されたことにより、代替品が使用され始めている。これまでの3年間の研究では、HBCD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い、臭素系難燃剤のリスクより、有機リン系の難燃剤のリスクがより高いと推定されることや、新規化合物が続々と使用されていることなどが判った。

そこで、本サブテーマでは、まず、化学構造が未知である難燃剤の簡易かつ迅速な定性分析法の開発を目的として、完全溶解法と精密質量数を組み合わせた定量分析スキームの開発を行った。次に本方法を用いて、化学構造が未知である難燃剤も含めた、防災カーテン中の臭素系およびリン系難燃剤の網羅的な定量分析を行った。

また、「室内に存在する化学物質リスト1698」から有害性と曝露可能性が高い物質としてグリオキサールやグルタルアルデヒドがリストアップされたが、これらの物質について室内環境中の分析法が確立されて

いないため、2,4-ジニトロフェニルヒトラジン(DNPH)含浸シリカゲルを用いた分析法の開発を行った。

B. 研究方法

B-1 化学構造が未知である難燃剤も含めた防災カーテン中の臭素系およびリン系難燃剤の分析

本サブテーマでは、2014年に日本国内で購入した40種類の防災カーテンをサンプルとした。防災カーテンは、主にポリエステル製であり、アクリル繊維などとの混紡したものも含む。防災カーテンの情報を表1に示す。

完全溶解法の操作手順は、防災カーテンを100 mg程度になるよう切断し、2 mLの25%ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)/クロロホルム(CHF)混合溶媒を添加し、超音波を20分間照射した。その後、8 mLのトルエンを添加することでポリマー成分を沈殿させ、10分間超音波を照射した。遠心分離(3000 rpm、10分間)後、上澄み液10 µLをアセトニトリルで希釈(溶媒置換)し、最終液量を1 mLとした。

完全溶解法により均一相となったサンプルを液体クロマトグラフ-オービトラップ質量分析装置(LC-Orbitrap-MS)で分析することにより、化学構造が未知である物質の精密質量数を得た。精密質量数を基に化学式を推定し、難燃剤としての登録状況など(例えば特許情報)を参考に、候補物質を選定した。候補物質の標準物質を入手し、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)での保持時間やマススペクトルなどを比較することで同定を行った。

本研究では18種類の臭素系難燃剤と、15種類のリン系難燃剤に加え、定性分析によ

り明らかとなった新規難燃剤も測定対象とした。定量分析は液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)で行った。分析条件を表2と3に示す。

B-2 室内空気中のグリオキサールおよびグルタルアルデヒド測定法の開発

パッシブ法により空気中のVOCs濃度を算出する場合、対象物質に対するサンプラーの捕集速度は不可欠なパラメータの一つである。正確な捕集速度を算出するため、本研究では温度、湿度、および気流速度を制御できるパッシブサンプラー評価用のチャンバーを用いた。パッシブサンプラー($n=4$)とアクティブサンプラー($n=4$)の同時捕集(8時間)を行い、グリオキサールおよびグルタルアルデヒドに対するパッシブサンプラーの捕集速度を測定した。

一般的に、DNPH法によるアルデヒド・ケトン類の抽出溶媒としては、アセトニトリルが使用されているが、この場合、グリオキサールのDNPH誘導体が数µg/mL程度で飽和状態になり、結晶が析出するため、本研究では、20vol%ジメチルスルホキシド(DMSO)/アセトニトリル混合液を使用して、標準溶液作成用および抽出用の溶媒とした。

分析装置はLC-MS/MS(Ultimate 3000 - Endura, Thermo Scientific)カラムはKnitex C18(長さ5.0 mm, 内径2.1 mm, 粒径1.3 µm, 島津製作所)を用いた。移動相はメタノールとMilli-Q水を使用した。イオン化法はESI(Negative)を使用し、イオン化電圧を3300 V、ion transfer tubeおよびvaporizer温度を250℃とした。

C. 研究結果

C-1 化学構造が未知である難燃剤も含めた防災カーテン中の臭素系およびリン系難燃剤の分析

完全溶解法を用いることで、抽出溶媒中に確実に難燃剤を抽出できるため、GC-MSのスキャン分析により未知の難燃剤由来だと思われるピークが検出された(図1)。これらのピークのMSスペクトルをThe National Institute of Standards and Technology (NIST)の質量スペクトルライブラリにて検索を行った結果、難燃剤と思われる物質はヒットしなかった(図2)。

そこで、LC-Orbitrap-MSを用いた定性分析法を試みた。LC-Orbitrap-MSを用いることで、未知物質の精密質量を得ることができた(図3)。未知物質の精密質量数やプロダクトイオンスペクトルをオンラインデータベースであるMAGMaのライブラリ検索により、候補物質を選定した(表4)。防災カーテン中の未知物質と、候補物質の標準試薬のLC-Orbitrap-MSとGC-MSのリテンションタイムとMSスペクトルを比較することで、最終的な同定を行った(図4-6)。本方法により、市販の防災カーテンから6-benzylbenzo[c][2,1]benzoxaphosphinine 6-oxide (BzIDPOPO)、(5-ethyl-2-methyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl methylphosphonate (PMMMP)、naphthalen-2-yl diphenyl phosphate (NDPhP)が検出された(表5)。以上の3種の新規難燃剤を含む、防災カーテン中の難燃剤の測定結果を図7に示す。多くのカーテンより、新規難燃剤が検出された。

また、今年度、新たに同定できた難燃剤に関して詳細な曝露・リスク評価を行うために、10家庭でハウスダストの採取を行った。現在、前処理法の改良とLC-MS/MS分析条件の検討を行っている。

B-2 室内空気中のグリオキサールおよびグルタルアルデヒド測定法の開発

パッシブサンプラーの捕集速度を算出するために、チャンバー実験では、アクティブ法とパッシブ法の同時捕集を行った($n=4$)。アクティブ法により測定した各物質の濃度、およびパッシブ法により捕集した各物質の量を用い、式1)に従ってパッシブサンプラーの捕集速度を算出した。 V_P は捕集速度($\mu\text{g}/(\text{ppm hr})$)、 Q_P はパッシブサンプラーによる物質の捕集量(μg)、 C_A はアクティブ法による測定したチャンバー内各物質の濃度(ppm)、 t は捕集時間(hr)である。

$$V_P = Q_P / (C_A \times t) \quad \text{式}$$

1)

算出したグリオキサールおよびグルタルアルデヒドの捕集速度は、それぞれ $9.64 \mu\text{g}/(\text{ppm hr})$ 、 $14.2 \mu\text{g}/(\text{ppm hr})$ であった。本分析法により室内空気中のグリオキサールおよびグルタルアルデヒドの定量下限値は、それぞれ 0.0015 ppbv ($0.0035 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、 0.0016 ppbv ($0.0064 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。

D. 考察

本研究において、完全溶解法と精密質量数を用いた定性分析法を組み合わせることにより、化学構造が未知の難燃剤を同定することができた。新しいリン系難燃剤であるBzIDPOPO、PMMMP、NDPhPを市販の防災カーテンから初めて検出した。これにより、後加工のカーテン24種のうち、19種類に使用されている難燃剤を定量的に確認することができた。この手法により、室内に存在する多種多様な化学物質の定性の可能性が広がったことは大きな成果と考えられる。

また、パッシブサンプリング法を用いた室内空気中のグリオキサールおよびグルタルアルデヒドの分析法を開発した。本法は、室内空気中における 1 pptv 程度のグリオキサールおよびグルタルアルデヒドが検出可能となる、高感度分析法を確立することができた。今後、一般住宅内のグリオキサールおよびグルタルアルデヒドの汚染実態、

発生源調査、および室内空気中の濃度データを蓄積することでリスク評価を行う予定である。

E . 結論

HBCD の代替物としてカーテン等で使用され始めている新規物質 (BzIDPOPO、PMMMP、NDPhP) を同定することができた。これらの物質を含んだカーテンは、今後さらに増えることが考えられるため、ハウスダスト中の濃度も上昇していくことが考えられる。また、有害性情報も不足していることから、今後詳細に検討する必要がある。

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 by a Novel Extraction Method. *Science of the total Environment*, 601-602, 1333-1339 (2017).IF=5.102
- 2) Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura, Qi Wang, Zhiwei Wang, Takashi Amagai: Comparison of Volatile Organic Compound Recovery Rates of Commercial Active Samplers for Evaluation of Indoor Air Quality in Work Environments. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10(6), 737-746 (2017). DOI: 10.1007/s11869-017-0465-0. IF=3.102
- 3) Masahiro Tokumura, Yuichi Miyake, Qi Wang, Hayato Nakayama, Takashi Amagai, Sayaka Ogo, Kazunari Kume, Takeshi Kobayashi, Shinji Takasu and Kumiko Ogawa: Analytical Methods for Phosphorus Flame Retardants –A Comparison among GC-EI-MS, GC-NCI-MS, LC-ESI-MS/MS, and LC-APCI-MS/MS–. *Journal of Environmental Science and Health, PART A*, 53(5) 475-481, (2017). IF=1.455
- 4) Qi Wang, Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura, Takashi Amagai, Yuichi Horii; Effects of characteristics of waste incinerator on emission rate of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbon into environments. *Science of the Total Environment*, 625, 633-639, (2018). IF=5.102
- 5) Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura, Qi Wang, Takashi Amagai, Yuichi Horii, Kurunthachalam Kannan: Mechanism of Formation of Chlorinated Pyrene during Combustion of Polyvinyl Chloride. *Environmental Science & Technology*, 51, 14100–14106, (2017). IF=6.198
- 6) Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura, Qi Wang, Takashi Amagai, Yuichi Horii, Rate of Hexabromocyclodecane Decomposition and Production of Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Combustion in a Pilot-scale Incinerator, *Journal of Environmental Sciences*, 61, 91-96, (2017). IF=3.243
- 7) Yuichi Miyake, Masahiro Tokumura, Yuta Iwazaki, Qi Wang, Takashi Amagai, Yuichi Horii; Hideyuki Otsuka, Noboru Tanikawa, Takeshi Kobayashi, Masahiro Oguchi: Determination of Hexavalent Chromium Concentration in Industrial Waste Incinerator Stack Gas by using a

- Modified Ion Chromatography with Post-column Derivatization Method. *Journal of Chromatography A*, 1502, 24-29 (2017). IF=4.150
- 8) Makoto Sekine, Masahiro Tokumura, Mohammad Raknuzzaman, Md. Habibullah Al Mamun, Md. Kawser Ahmed, Muhammad Rafiqul Islam, Yuichi Miyake, Takashi Amagai, Shigeki Masunaga: Effect of Cooking on Arsenic Reduction in Two Rainfed Rice Varieties of Bangladesh and Their Health Risk Assessment. *Chemical Science International Journal*, 21(1), 1-7, (2017).
2. 学会発表
- 1) 雨谷敬史、三宅祐一：室内環境中の代替難燃剤に対するリスク評価と今後の展開，環境科学会2017年会（北九州）（2017年9月）【シンポジウム講演】
- 2) 雨谷敬史：室内環境中の化学物質リストに基づく優先取組物質の検索とリスク評価，環境科学会2017年会（北九州）（2017年9月）【シンポジウム講演】
- 3) 久米一成，小郷沙矢香：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，環境科学会2017年会（北九州）（2017年9月）【シンポジウム講演】
- 4) 三宅祐一，徳村雅弘，雨谷敬史：ハウスダスト中のリン系・臭素系難燃剤の汚染実態調査と曝露・リスク評価，環境科学会2017年会（北九州）（2017年9月）【シンポジウム講演】
- 5) 小郷沙矢香、久米一成：難燃剤の発生源探索手法の開発：第26回環境化学討論会（静岡）（2017年6月）
- 6) 久米一成，小郷沙矢香：防災カーテン中の難燃剤の挙動に関する研究（その2）：平成29年室内環境学会学術大会（佐賀市）（2017年12月）
- 7) 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災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），1A-09，2017年6月．
- 8) 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），3A-03，2017年6月．
- 9) 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），3A-04，2017年6月【Royal Society of Chemistry賞受賞】
- 10) 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），3A-05，2017年6月．【優秀発表賞受賞】
- 11) 王 斉，三宅 祐一，徳村 雅弘，雨谷 敬史，堀井 勇一：実験炉を用いたヘキサプロモシクロドデカンの燃焼に伴う非意図的な臭素化多環芳香族炭化水素類の生成，第26回環境化学討論会（静岡），1A-13，2017年6月．【優秀発表賞受賞】
- 12) 王 志偉，王 斉，徳村 雅弘，三宅 祐一，雨谷 敬史，福島 靖弘，鈴木 義浩，榎本 孝紀：市販の捕集剤による作業環境及び一般環境における揮発性有機化合物（VOC）の回収率に関する検討，第26回環境化学討論会（静岡），1B-06，2017年6月．
- 13) 鈴木 進二，倉石 祐，三宅 祐一，雨谷 敬史：くん煙材の発煙温度と発煙量および多環芳香族炭化水素(PAHs)の生成量，第26回環境化学討論会（静岡），1B-11，2017年6月．
- 14) 増田 美里，王 斉，徳村 雅弘，三宅

- 祐一，雨谷 敬史：魚油を含む食品中の多環芳香族炭化水素とその誘導体の分析法の検討，第26回環境化学討論会（静岡），1B-12，2017年6月．
- 15) 三宅 祐一，徳村 雅弘，岩崎 悠太，王 齊，雨谷 敬史，小林 剛，小口 正弘：廃棄物焼却排ガス中六価クロムの測定法開発と排出濃度調査，第26回環境化学討論会（静岡），1D-16，2017年6月．
 - 16) 甲斐 葉子，三宅 祐一，雨谷 敬史：ETS曝露量評価用ニコチンパッシブサンプラーの捕集時間の検討，第26回環境化学討論会（静岡），P-056，2017年6月．
 - 17) 新田 しおり，山口 里奈，徳村 雅弘，三宅 祐一，雨谷 敬史，牧野 正和：パーソナルケア製品中のパラベン類の複合曝露量の推算，第26回環境化学討論会（静岡），P-219，2017年6月．
 - 18) 徳村 雅弘，三宅 祐一，岩崎 悠太，王 齊，雨谷 敬史，堀井 勇一，大塚 英幸，谷川 昇，小林 剛，小口 正弘：産業廃棄物焼却施設からの排ガス中の六価クロム濃度の測定 - IC-DPC法の改良による高感度化 - ，平成29年度 廃棄物資源循環学会 春の研究発表会（神奈川），P-019，2017年6月．
 - 19) 徳村 雅弘，新田 しおり，山口 里奈，三宅 祐一，雨谷 敬史，牧野 正和：パーソナルケア製品に含まれる防腐剤の複合曝露評価 - 成人女性と幼児の複合曝露量の比較 - ，第26回日本臨床環境医学会学術集会（東京），O-26，2017年6月．
 - 20) Miyake Y., Wang Q., Tokumura M., Amagai T.: An analytical method for unidentified flame retardant in curtain, Healthy Buildings Europe 2017 (Lublin, Poland, July 2017).
 - 21) Tokumura M., Miyake Y., Wang Q., Kawai Y., Amagai T., Ogo S., Kume K., Kobayashi T., Takasu S., Ogawa K.: Risk assessment of novel brominated and phosphorus flame retardants in indoor dust, Healthy Buildings Europe 2017 (Lublin, Poland, July 2017).
 - 22) Miyake Y., Nakayama H., Amagai T., Ogo S., Kume K., Kobayashi T., Takasu S., Ogawa K., Kannan K.: Determination of Novel Brominated and Phosphorus Flame Retardants in Flame-Retarded Curtains, 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin2017) (Vancouver, Canada, August 2017).
 - 23) Tokumura M., Wang Q., Miyake Y., Amagai T.: Development of Qualitative Analytical Method for Unidentified Flame Retardants in Flame-Retardant Curtains Purchased from Japanese Market, 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin2017) (Vancouver, Canada, August 2017).
 - 24) Terao K., Wang Q., Tokumura M., Miyake Y., Amagai T., Tatsu K.: An Analytical Method for Alternative Flame Retardants in Chairs and Car Seats to Evaluate Direct Dermal Exposure from Interior Consumer Products, 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin2017) (Vancouver, Canada, August 2017).
 - 25) Furukawa M., Wang Q., Tokumura M., Miyake Y., Amagai T., Takahashi Y.: Alternative Flame Retardants in House Dust Collected from Residential Houses and Kindergartens in Japan, 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin2017) (Vancouver, Canada, August 2017).
 - 26) Masuda M., Wang Q., Tokumura M., Miyake Y., Amagai T.: An Analytical Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Derivatives in Fish Oil Derived from Grilled Fish, 37th Intern

- ational Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin2017) (Vancouver, Canada, August 2017).
- 27) Muramatsu K., Tokumura M., Ogo S., Kume K., Goro Y., Wang Q., Miyake Y., Amagai T., Makino M.: Estimation of transfer amount of flame retardant from curtain to house dust, The 22nd Shizuoka Forum on Health and Longevity (Shizuoka, Japan, November 2017).
- 28) Aiuchi H., Tokumura M., Goro Y., Wang Q., Miyake Y., Amagai T., Makino M.: Synthesis of Analytical Standards of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Unintentionally Produced during Cooking, The 22nd Shizuoka Forum on Health and Longevity (Shizuoka, Japan, November 2017).
- 29) 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およびリスク評価, 環境科学会2017年会(北九州), 2C-1345, P-27, 2017年9月. 【最優秀発表賞受賞】
- 30) 寺尾琴音, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 達 晃一: カーシート中難燃剤の経皮曝露量の推定, 環境科学会2017年会(北九州), 2C-1415, P-31, 2017年9月.
- 31) 増田美里, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史: 食品中の多環芳香族炭化水素およびその誘導体の分析, 環境科学会2017年会(北九州), 1C-1000, P-29, 2017年9月.
- 32) 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: マニキュア液中に含まれる可塑剤のリスクトレードオフ解析, 環境科学会2017年会(北九州), P-33, 2017年9月. 【優秀発表賞受賞】
- 33) 徳村 雅弘, 達 晃一, 内藤 敏幸, 益永 茂樹, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 牧野 正和: 車室内空気中の揮発性有機化合物とアルデヒド類の実態調査とリスク評価, 自動車技術会2017年秋季大会学術講演会(大阪), 2017年10月.
- 34) 寺尾 琴音, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 達 晃一: 車室内における代替難燃剤の汚染調査とリスク評価, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2017, 2017年11月. 【優秀発表賞受賞】
- 35) 増田 美里, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史: 調理中に発生する多環芳香族炭化水素およびその誘導体に関する研究, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2017, 2017年11月. 【優秀発表賞受賞】
- 36) 瀬尾 真紀子, 徳村 雅弘, 王 斉, 五老 祐大, 甲斐 葉子, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 牧野 正和: マニキュア液中の可塑剤のリスク評価, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2017, 2017年11月.
- 37) 村松 孝亮, 徳村 雅弘, 小郷 沙矢香, 久米 一成, 王 斉, 五老 祐大, 甲斐 葉子, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 牧野 正和: 室内環境中の難燃剤の挙動調査, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2017, 2017年11月.
- 38) 相内 博, 五老 祐大, 徳村 雅弘, 王 斉, 甲斐 葉子, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 牧野 正和: 環境中のハロゲン化多環芳香族炭化水素類の調査, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア2017, 2017年11月.
- 39) 徳村 雅弘, 王 斉, 三宅 祐一, 甲斐 葉子, 雨谷 敬史: 防災カーテンに含まれる化学構造が未知である難燃剤の定性分析, 平成29年室内環境学会学術大会(佐賀), A21, 2017年12月.
- 40) 古川 美乃里, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 高橋 ゆかり: ハウスダストを介した代替難燃剤の曝露・リスク評価 -成人と幼稚園児の比較-,

平成29年室内環境学会学術大会(佐賀),
P14, 2017年12月.

- 41) 寺尾 琴音, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 達 晃一: 車室内における代替難燃剤の汚染調査とリスク評価, 平成29年室内環境学会学術大会(佐賀), P15, 2017年12月.
- 42) 増田 美里, 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史: 調理中に発生する多環芳香族炭化水素およびその誘導体の検討, 平成29年室内環境学会学術大会(佐賀), P40, 2017年12月.
- 43) 王 斉, 徳村 雅弘, 三宅 祐一, 雨谷 敬史: パッシブサンプラーを用いた室内空気中のグルタルアルデヒドおよびグリオキサール測定法の開発, 平成29年室内環境学会学術大会(佐賀), P42, 2017年12月.
- 44) 瀬尾 真紀子, 徳村 雅弘, 王 斉, 五老 祐大, 甲斐 葉子, 三宅 祐一, 雨谷 敬史, 牧野 正和: マニキュア液中に含まれるリン系化合物の経皮曝露を考慮した確率論的リスク評価, 平成29年室内環境学会学術大会(佐賀), P66, 2017年12月. 【優秀ポスター賞受賞】
- 45) 久米一成, 小郷沙矢香: 防災カーテン中の難燃剤の挙動に関する研究(その2), 平成29年室内環境学会学術大会(佐賀), 2017年12月.

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 実験に用いた防災カーテン.

Sample ID	Make	Type	Material	Flame resisting method
1	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
2	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
3	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
4	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
5	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
6	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
7	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
8	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
9	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
10	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
11	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
12	Japan	Curtain	Polyester 97%, Nylon 3%	Post processing
13	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
14	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
15	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
16	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
17	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
18	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
19	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
20	Japan	Curtain	Polyester 100%	Post processing
			Warp: Polyester 100%	
21	Japan	Net curtain	Weft: Acryl 1%, Nylon 1%, Polyester 98%	Post processing
22	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
23	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
24	Korea	Net curtain	Polyester 100%	Post processing
25	Vietnam	Curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
26	China	Curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
27	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
28	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
29	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
30	Germany	Curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
31	Japan	Curtain	Acryl 61%,	Flame resistant fabrics

			Polyester 39%	
32	Japan	Net curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
33	Japan	Curtain	Polyester 100%	Flame resistant fabrics
			Warp: Polyester 100%	
34	Japan	Curtain	Weft: Acryl 97%, Rayon 2%, Polyester 1%	Flame resistant fabrics
35	Japan	Curtain	Polyester 52%, Acryl 48%	Flame resistant fabrics
36	Japan	Curtain	Warp Polyester 100% Weft: Acryl 100%	Flame resistant fabrics
			Warp Polyester 100%	
37	Japan	Curtain	Weft: Acryl 98%, Polyester 2%	Flame resistant fabrics
			Warp: Polyester 100%	
38	Japan	Curtain	Weft: Acryl 84%, Polyester 16%	Flame resistant fabrics
39	Japan	Net curtain	Polyester 63%, Acryl 37%	Flame resistant fabrics
			Warp Acryl 97%,	
40	Japan	Net curtain	Polyester 3%	Flame resistant fabrics
			Weft: Acryl 100%	

表 2 防災カーテン中の難燃剤の分析における LC-MS/MS の分析パラメータ.

Instrument	TSQ Endura
Ionization mode	APCI
Sheath gas (arbitrary unit)	25
Auxiliary gas (arbitrary unit)	5
Sweep gas (arbitrary unit)	0
Ion transfer tube temperature	250 °C
Vaporizer temperature	300 °C
Positive ion discharge current	4 μA
Negative ion discharge current	4 μA

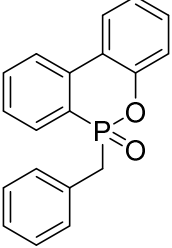
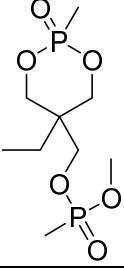
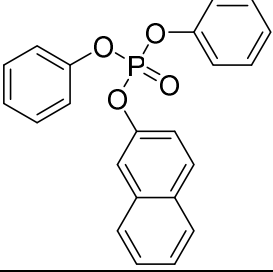
表 3 防災カーテン中の難燃剤の分析における LC-MS/MS の MS パラメータ.

	Mode	Precursor ion [m/z]	Product ion 1 [m/z]	Collision energy 1 [V]	Product ion 2 [m/z]	Collision energy 2 [V]
PMMMP	APCI positive	287.3	177.0	16.0	97.1	26.4
BzlDOPO	APCI positive	307.0	91.2	30.7	199.0	25.0
NDPhP	APCI positive	377.2	202.0	34.4	127.1	41.9

表 4 MAGMa オンラインデータベースを用いたライブラリ検索の結果.

	Score	Formula	Mass	Δ mass (ppm)	IUPAC name
a (curtain 15)					
1	1.108201	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	5-dimethoxyphosphoryl-2-methoxy-3,3,5-trimethyl-1,2-oxaphospholane 2-oxide
2	1.182484	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	5-ethyl-5-[[methoxy(methyl)phosphoryl]oxymethyl]-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphinane 2-oxide
3	1.182484	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	[(5-ethyl-2-methyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphinan-5-yl)methoxy-methylphosphoryl]methanol
4	1.337656	C ₉ H ₂₁ O ₆ P ₂ ⁺	287.081337	-0.65626	5-ethyl-2-hydroxy-5-[[methoxy(methyl)phosphoryl]oxymethyl]-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-ium
5	1.337656	C ₉ H ₂₁ O ₆ P ₂ ⁺	287.081337	-0.65626	5-(dimethoxyphosphorylmethyl)-5-ethyl-2-hydroxy-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-ium
6	1.34239	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	[(1R,3R)-2-[hydroxy(methyl)phosphoryl]oxy-3-methylcyclopentyl]methoxy-methylphosphinic acid
7	1.34239	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	[2-[hydroxy(methyl)phosphoryl]oxycyclohexyl]methoxy-methylphosphinic acid
8	1.809343	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	(E)-1,4-bis(dimethoxyphosphoryl)pent-2-ene
9	1.809343	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	2,5-bis(dimethoxyphosphoryl)pent-2-ene
10	1.883627	C ₉ H ₂₀ O ₆ P ₂	286.073512	-0.65637	1,4-bis(dimethoxyphosphoryl)-2-methylbut-2-ene
b (curtain 17)					
1	2.494634	C ₂₂ H ₁₇ O ₄ P	376.086446	-0.58986	naphthalen-2-yl diphenyl phosphate
2	2.494634	C ₂₂ H ₁₇ O ₄ P	376.086446	-0.58986	naphthalen-1-yl diphenyl phosphate
3	3.276926	C ₂₂ H ₁₇ O ₄ P	376.086446	-0.58986	1-dinaphthalen-1-yloxyphosphorylethanone
4	3.390609	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ O ₅ S ₂	376.087512	-3.41674	N-[2-[furan-2-ylmethyl(methylsulfonyl)amino]ethyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrazole-4-sulfonamide
5	3.563979	C ₁₇ H ₁₂ N ₈ OS	376.085478	1.97714	2-(4-amino-5-cyanopyrimidin-2-yl)sulfanyl-N-(4-cyano-2-phenylpyrazol-3-yl)acetamide
6	3.589437	C ₁₇ H ₁₂ N ₈ OS	376.085478	1.97714	5-[(2E)-2-[2-(diisocyanomethyl)-5-phenylimidazol-4-ylidene]hydrazinyl]-3-methyl-1,2-thiazole-4-carboxamide
7	3.809829	C ₁₇ H ₁₂ N ₈ OS	376.085478	1.97714	N-(4-cyano-2-phenylpyrazol-3-yl)-2-([1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-2-ylsulfanyl)acetamide
8	3.838671	C ₁₇ H ₁₂ N ₈ OS	376.085478	1.97714	5-[(2E)-2-[2-(dicyanomethyl)-5-phenylimidazol-4-ylidene]hydrazinyl]-3-methyl-1,2-thiazole-4-carboxamide
9	3.840129	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ O ₆ PS	376.085794	1.13915	2-[3-(aminomethyl)phenyl]-3-[hydroxy-[2-methyl-1-(sulfonylamino)propyl]phosphoryl]propanoic acid
10	3.958035	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ O ₅ S ₂	376.087512	-3.41674	1-[(4aR,7aS)-1-(2-hydroxyethyl)-6,6-dioxo-2,3,4a,5,7,7a-hexahydrothieno[3,4-b]pyrazin-4-yl]-2-[(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)sulfanyl]ethanone
c (curtain 21)					
1	0.941704	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	6-phenylmethoxybenzo[c][2,1]benzoxaphosphinine
2	0.941704	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	6-(2-methylphenoxy)benzo[c][2,1]benzoxaphosphinine
3	1.014865	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ P ⁺	307.088791	-0.13807	6-benzyl-6-hydroxybenzo[c][2,1]benzoxaphosphinin-6-ium
4	1.088025	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	6-benzylbenzo[c][2,1]benzoxaphosphinine 6-oxide
5	1.373614	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	4-benzyl-6-hydroxybenzo[c][1,2]benzoxaphosphinine
6	1.373614	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	8-benzyl-6-hydroxybenzo[c][1,2]benzoxaphosphinine
7	1.373614	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	2-benzyl-6-hydroxybenzo[c][2,1]benzoxaphosphinine
8	1.380666	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	6-(2-methylphenyl)benzo[d][1,3,2]benzodioxaphosphepine
9	1.659202	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	2-diphenylphosphorylbenzaldehyde
10	1.659202	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P	306.080966	-0.13818	4-diphenylphosphanyloxybenzaldehyde

表5 新規に発見した難燃剤.

IUPAC名	6-benzylbenzo[c][2,1]benzoxaphosphinine 6-oxide	(5-ethyl-2-methyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl methyl methylphosphonate	naphthalen-2-yl diphenyl phosphate
CAS No.	113504-81-7	41203-81-0	18872-49-6
化学構造			

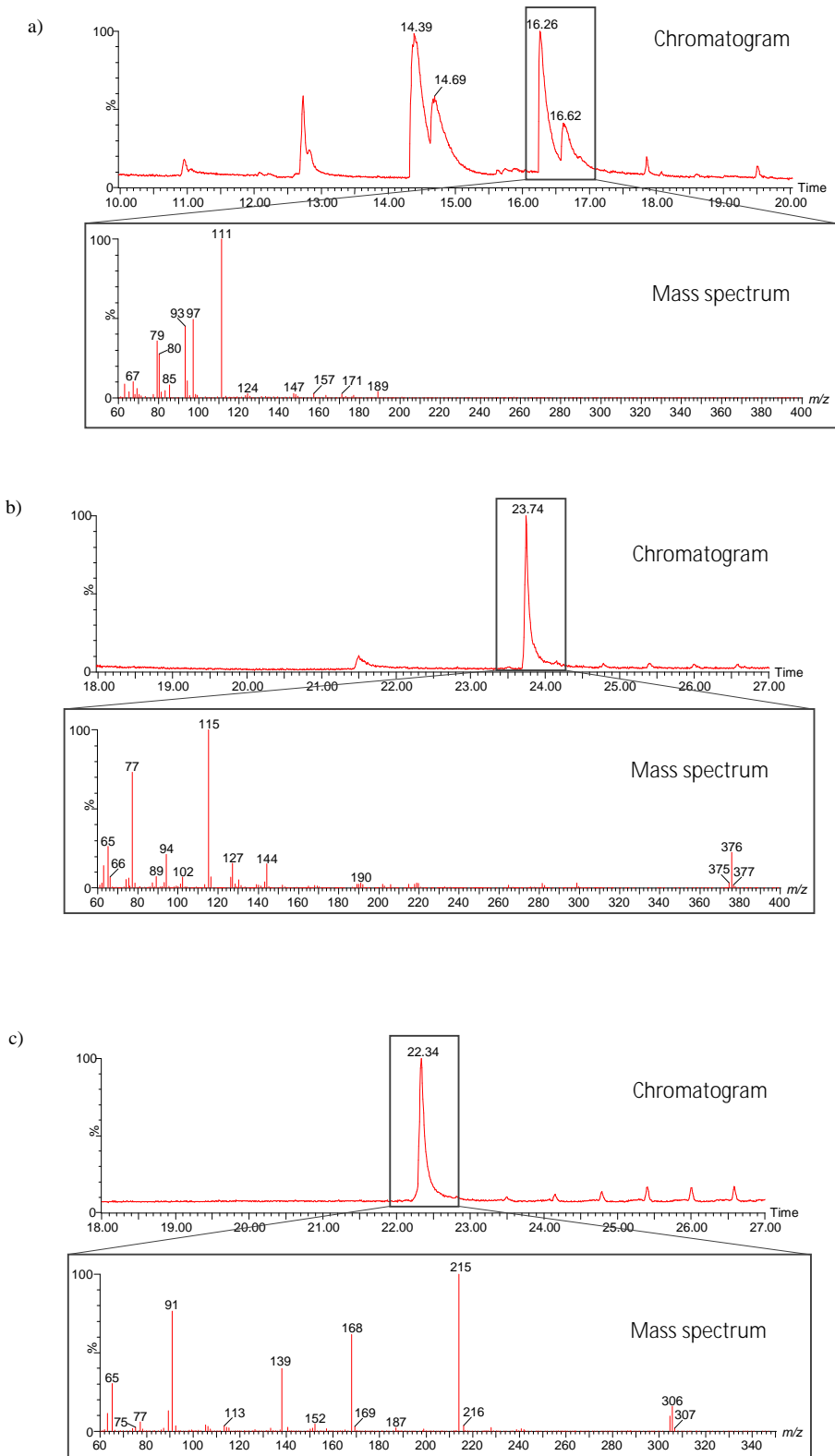


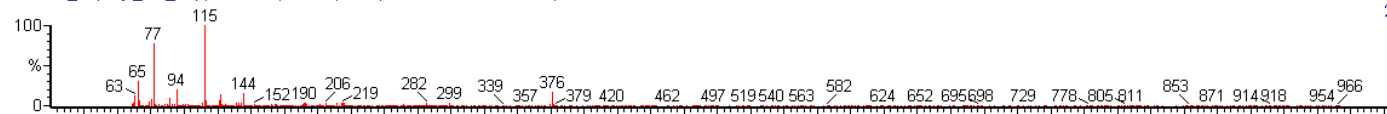
図 1 完全溶解法を用いた防災カーテン抽出液の GC-MS のスキャン分析の結果

(a: curtain 15, b: curtain 17, c: curtain 21).

b)

170920_naphtyl_std_10ppm 2622 (23.740) Cm (2621:2630-2292:2348)

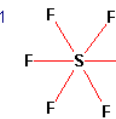
2.76e6



R: 842 Nist2005 79530: Sulfur, pentafluoromethyl-,



Hit 1



R: 825 Nist2005 25920: Ethyne, difluoro-



Hit 2



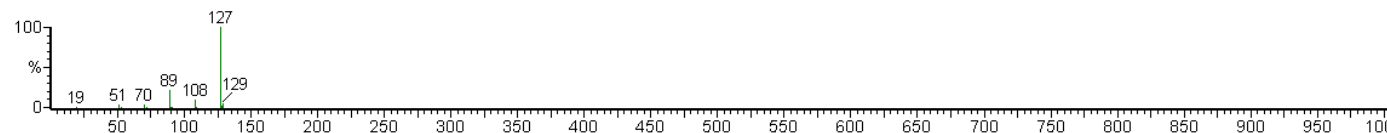
R: 808 Nist2005 148016: Ethyl [5-hydroxy-1-(6-methoxy-4-methyl-3-quinoliny)-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl]acetate #



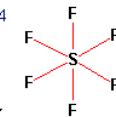
Hit 3

No Structure

R: 793 Nist2005 79529: Sulfur hexafluoride



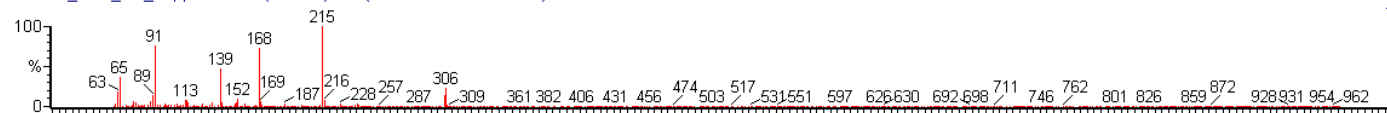
Hit 4



c)

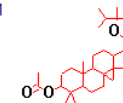
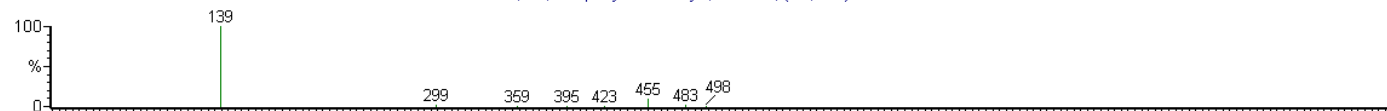
170920_BCA_std_10ppm2 2447 (22.351) Cm (2447:2460-2291:2324)

1.03e7



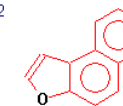
R:882 Nist2005 89884: Dammar-22-en-3-ol, 20,24-epoxy-24-methyl-, acetate, (3 α ,24S)-

Hit 1



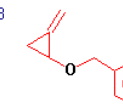
R:858 Nist2005 107681: Naphtho[2,1-b]furan

Hit 2



R:850 Nist2005 48045: 1-Methylene-2-benzyloxy-cyclopropane

Hit 3



R:842 Nist2005 89885: Dammar-22-en-3-ol, 20,24-epoxy-24-methyl-, acetate, (3 α ,20R,24R)-

Hit 4

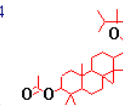
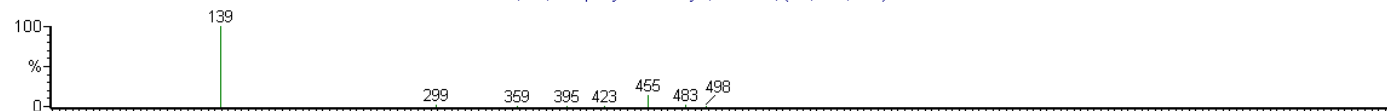


図 2 完全溶解法を用いた防災カーテン抽出液から検出された未知ピークの MS スペクトルライブラリ検索の結果

(a: curtain 15, b: curtain 17, c: curtain 21).

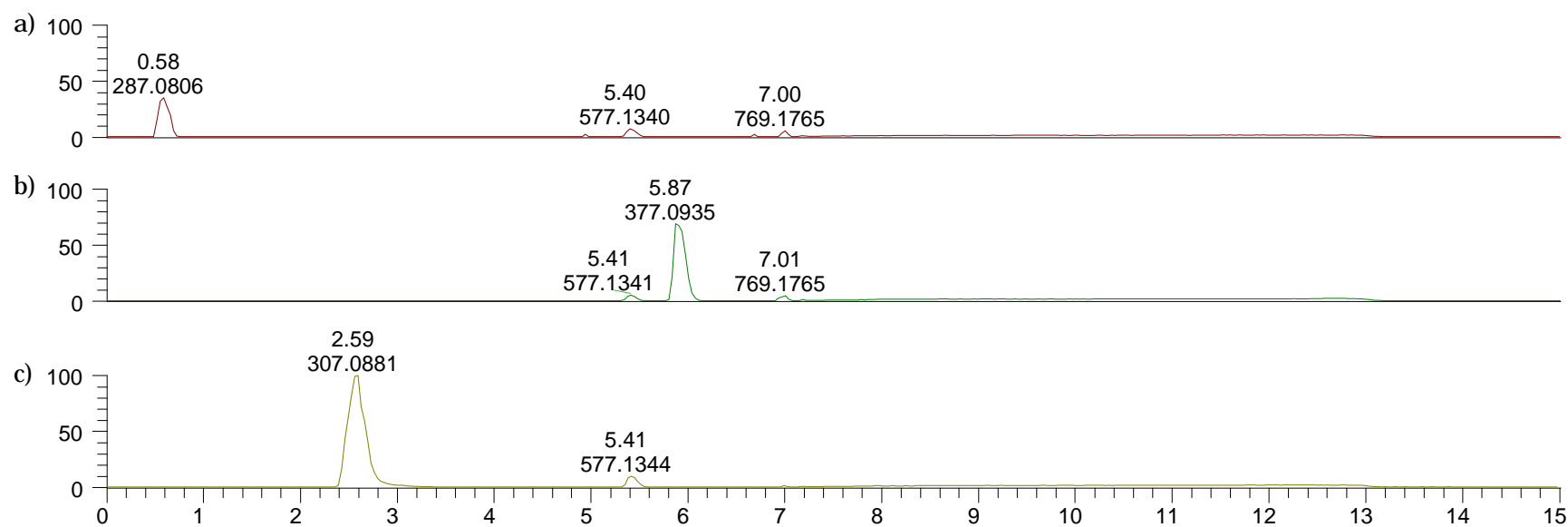
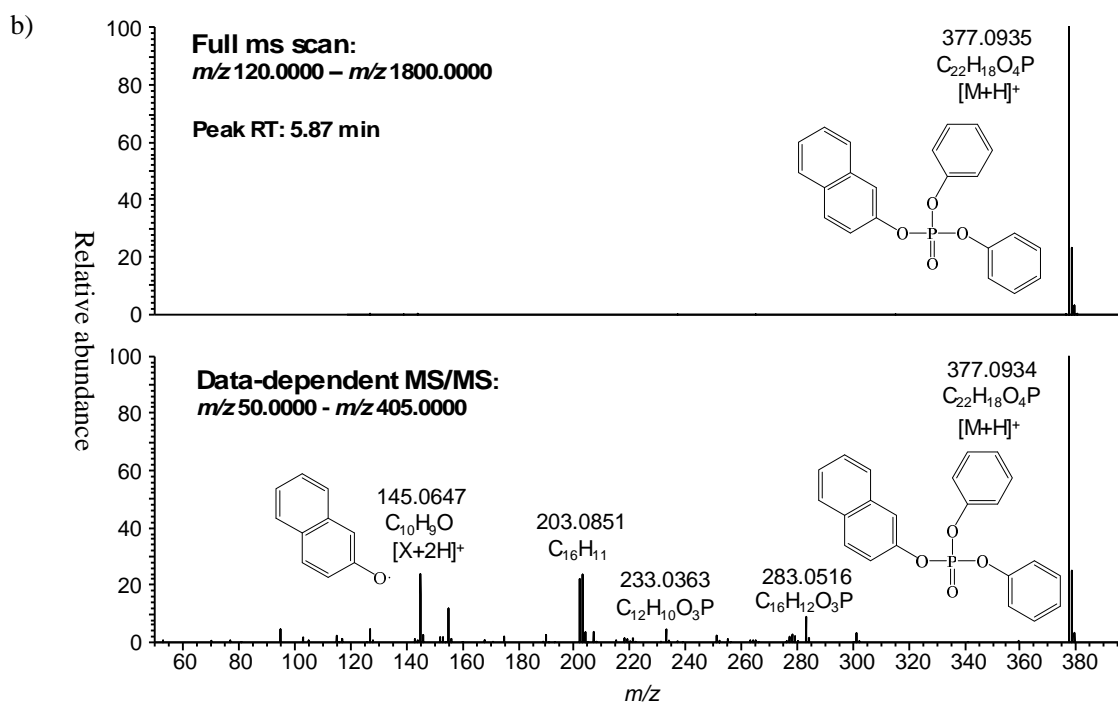
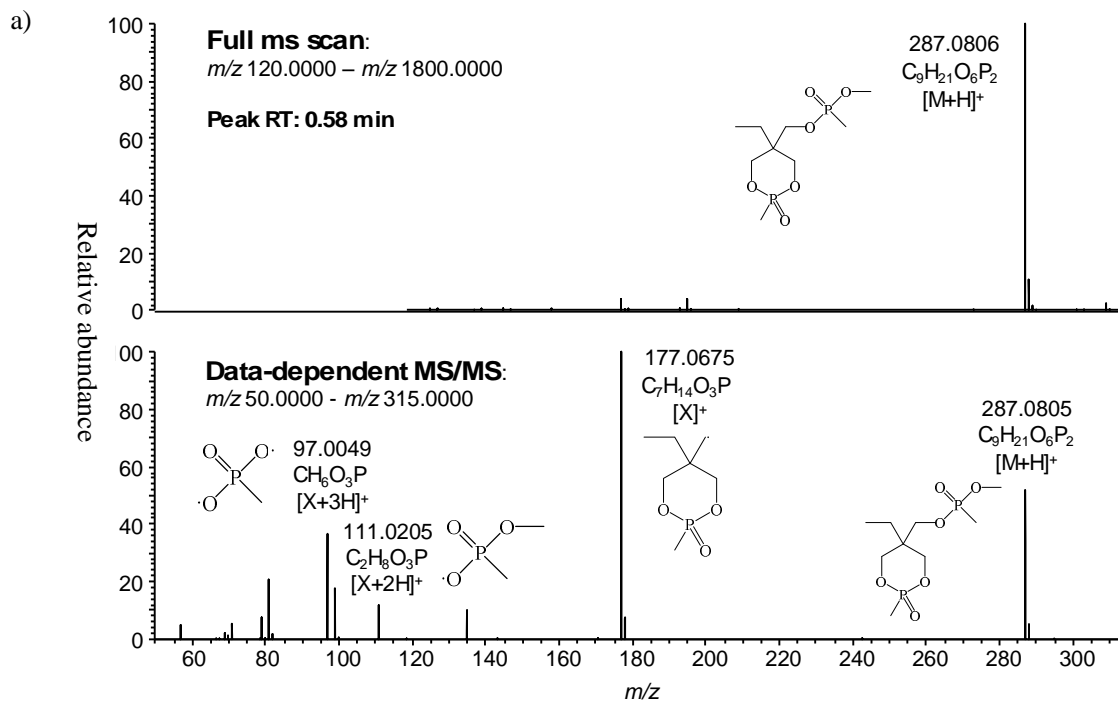


図 3 完全溶解法を用いた防災カーテン抽出液の LC-Orbitrap-MS による分析結果 (a: curtain 15, b: curtain 17, c: curtain 21).



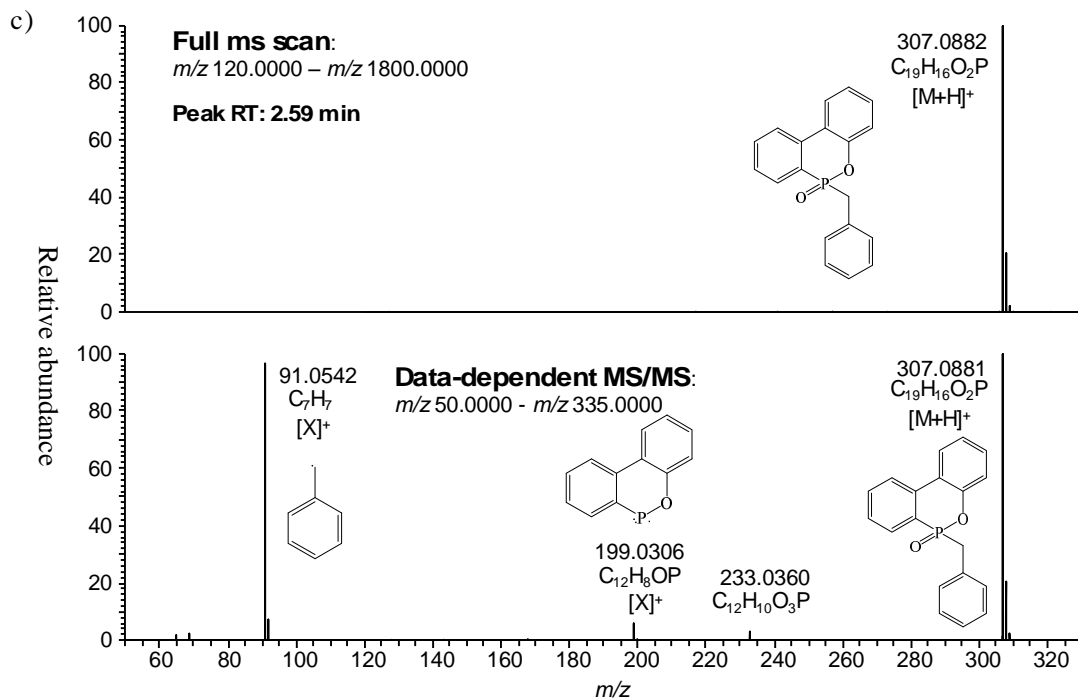


図 4 完全溶解法を用いた防災カーテン抽出液の LC-Orbitrap-MS の

MS スペクトルデータ (a: curtain 15, b: curtain 17, c: curtain 21).

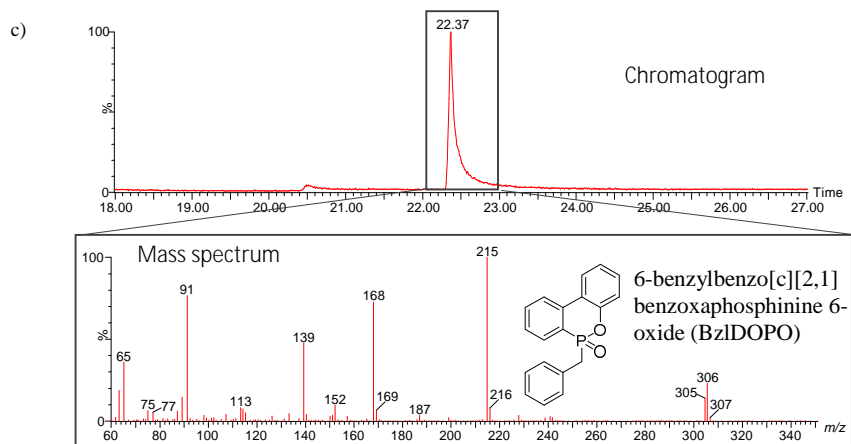
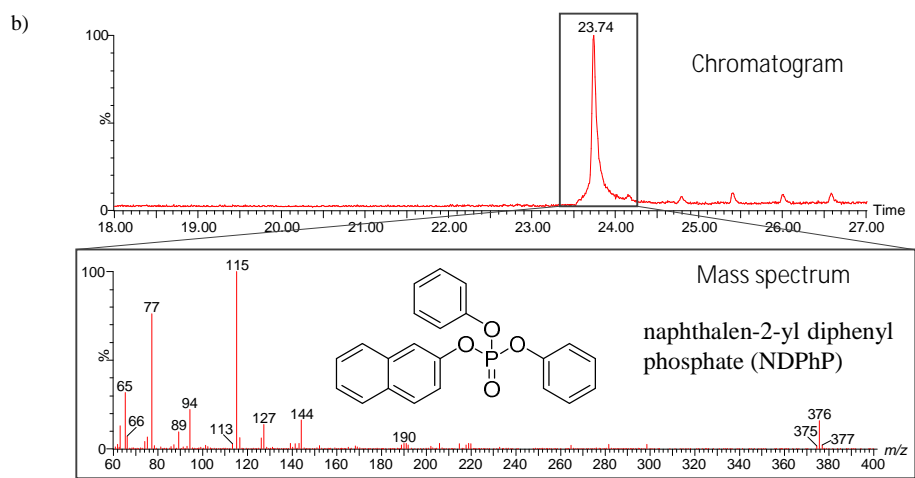
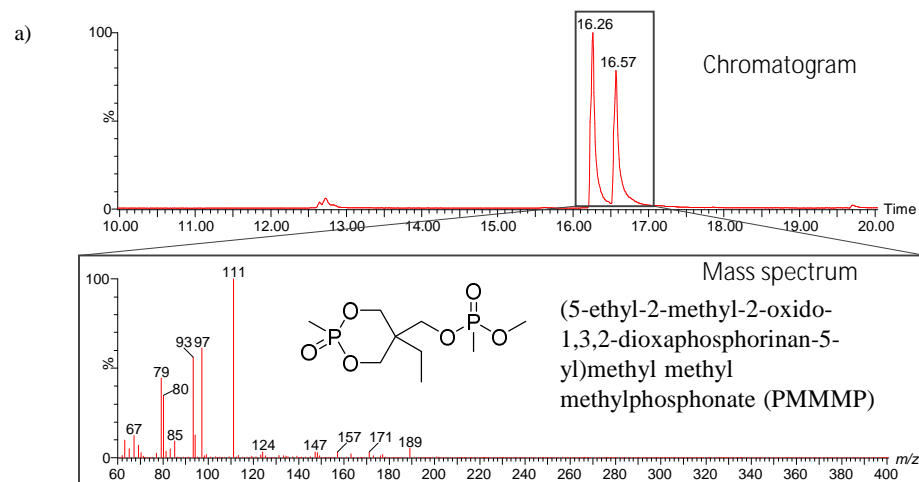
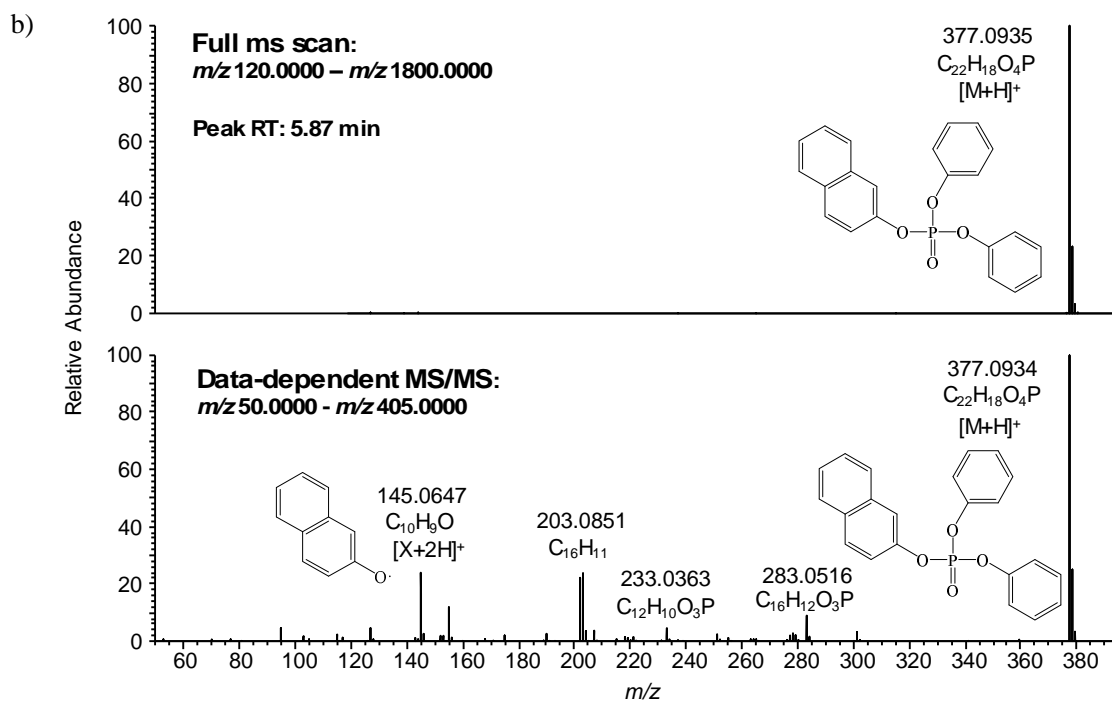
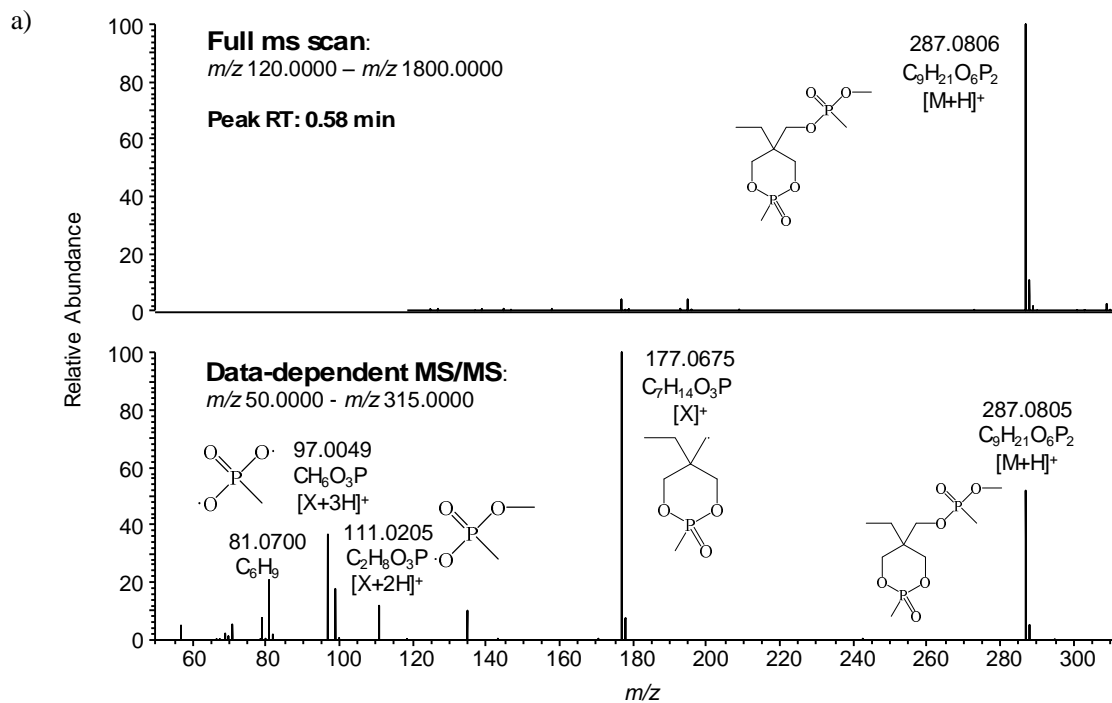


図 5 候補物質の標準試薬の GC-MS の MS スペクトルデータ

(a: PMMMP, b: NDPhP, c: BzIDOPO).



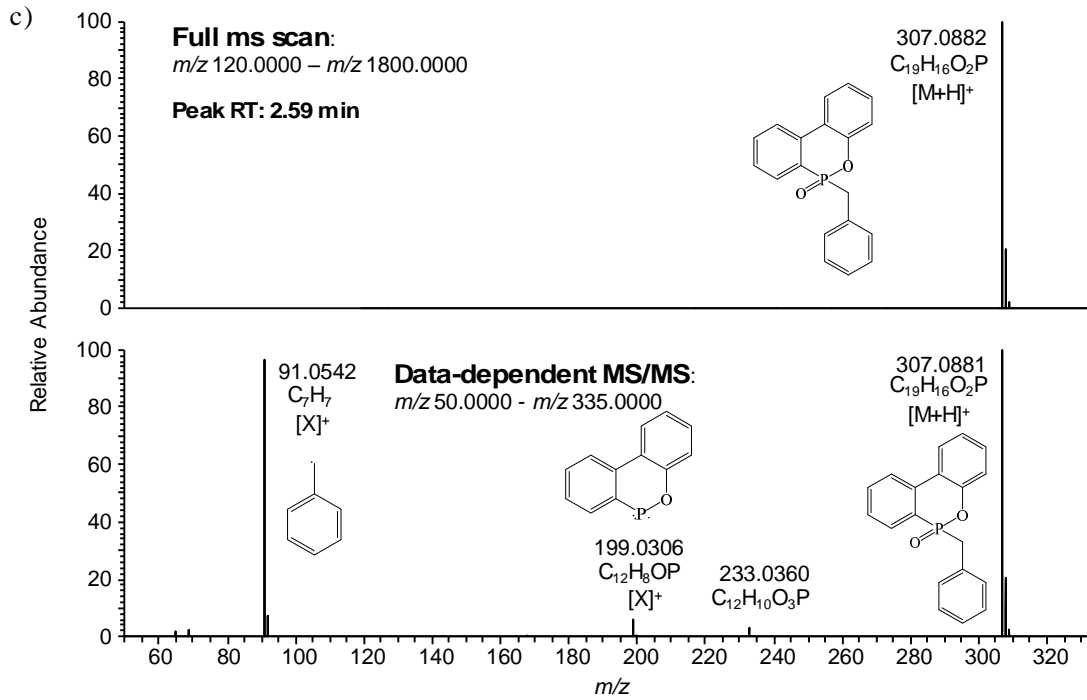


図 6 候補物質の標準試薬の LC-Orbitrap-MS の MS スペクトルデータ

(a: PMMMP, b: NDPhP, c: BzIDOPO).

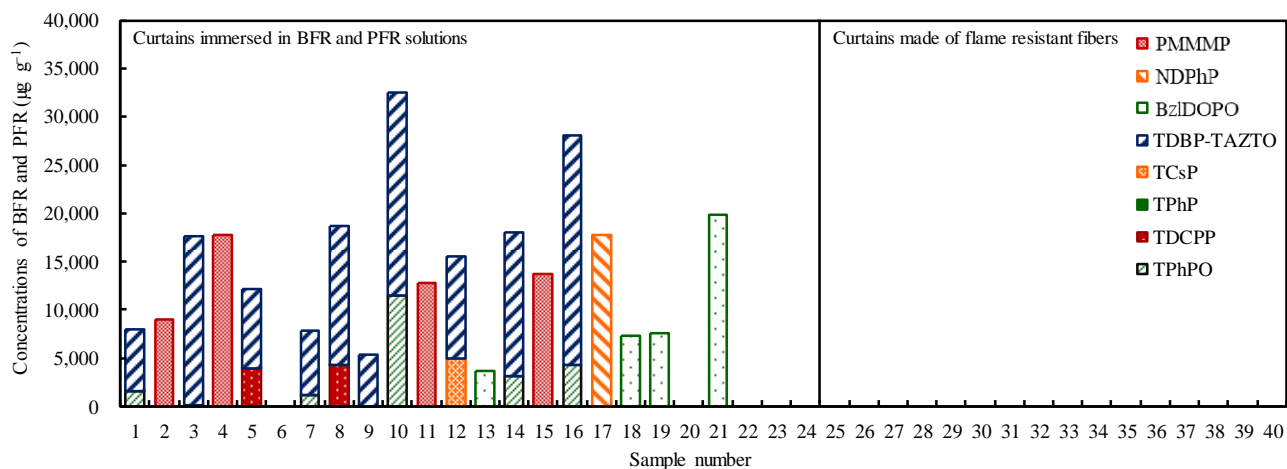


図7 化学構造が未知であった難燃剤を含む防災カーテン中の難燃剤の測定結果.