

令和元年度厚生労働科学研究費補助金
(健康安全・危機管理対策総合研究事業)
分担研究報告書

2. 一般住宅における SVOC 成分濃度の実態調査

研究代表者	金 勲	国立保健医療科学院	上席主任研究官
研究分担者	林 基哉	北海道大学大学院	教授
研究分担者	樺田 尚樹	産業医科大学	教授
研究分担者	戸次 加奈江	国立保健医療科学院	主任研究官

研究要旨

本研究では、可塑剤・難燃剤成分として幅広く使われているSVOC（半揮発性有機化合物；Semi Volatile Organic Compounds）を対象に、全国の一般家庭を対象とした室内のハウスダスト中の汚染状況について調べる。また、本調査では、建築・居住環境と健康状態に関するアンケートを平衡して実施し、リスク評価や詳細な汚染要因について追究することでリスク低減のための工学的・保健衛生的対策の提案へ繋げることを目的とする。

全国調査は、インターネット調査会社である株式会社マクロミルに委託し、調査対象者として以下の条件を満たす（女性、年齢20歳～69歳、5地域（北海道、関東、中部、関西、九州）、専業主婦、既婚）72名に対して、アンケート調査（世帯調査票、個人調査票（同居世帯人全員）とダスト採取（居間と寝室の2カ所、掃除機のダストパック内のダスト）を依頼した。回収したダスト試料は国立保健医療科学院で前処理し、フタル酸エステル類及びリン酸エステル類の解析試料とした。本項目では、リン酸エステル類の解析結果と、住環境及び健康影響に関するアンケート調査について集計しまとめたものを報告する。

2-1 ハウスダストの収集とアンケート調査

A. 研究目的

SVOC（Semi-Volatile Organic Compounds：半揮発性有機化合物）の中でもフタル酸エステル類は、主に塩化ビニル樹脂の可塑剤として、建材や生活用品等に幅広く利用されている。リン酸エステル類は、樹脂や繊維に難燃性を付与する目的で同様に幅広く利用されている。いずれの物質も VOCs に比べて蒸気圧が低いため、室内環境中では空気中でガス状として存在す

るよりは物体表面やダスト表面にも付着して存在することが多い。

これらの物質に関する居住者の摂取経路は、室内空気中から吸入曝露、ハウスダストを手や口から摂取あるいは飲食物や食器に付着または混入したダストを経由する経口摂取、室内空気から皮膚に直接伝わるあるいは室内ダストやSVOC含有製品に接触して経皮吸収する経路が存在し、室内環境で居住者は多経路多媒体曝露を複合的に受けている。

本研究は、室内のハウスダストと室内空气中のフタル酸エステル類とリン酸エステル類の実態調査を行い、居住者の健康リスク評価を行うことを目的としている。本稿では、ハウスダストの収集時に行う住環境と健康に関するアンケート調査から集計した建築・住環境に関する内容をまとめた。

B. 研究方法

一般住宅を対象に室内ダストの採取と建築・住環境及び健康状態に関するアンケート調査を行った。ハウスダストはゴミ取りフィルターを掃除機に装着して採取（寝室、居間の2箇所）する方法、掃除機に溜まっているダストを分捕りする方法の2種類による採取法を用いた。アンケート調査は建築・住環境及び家族構成員全員に関する健康状態を聞く世帯調査と個人のアレルギー症に質問する個人アンケートと構成される。また、本研究は人体から採取された試料を用いない観察研究である。

本研究の分担研究者「東賢一」がインターネットを利用した化学物質高感受性や循環器疾患に関する疫学調査を行っていることから、インターネットを活用した調査依頼を行うこととした。

インターネット調査においても、調査協力者に対して材料やサンプルを送付し、住環境の調査が可能である。

インターネット調査会社である株式会社マクロミルに委託し、そのモニター会員を調査対象とした。対象世帯に対して、室内ダストの採取、建築・住環境及び健康状態に関する世帯アンケート、世帯員全員の健康に関する個人アンケート調査を実施した。調査対象者の選定基準は、女性、年齢20歳～

69歳、5地域（北海道、関東、中部、関西、九州）、専業主婦、既婚である。

72名に対して、アンケート調査（世帯調査票、個人調査票（同居世帯人全員）とダスト採取（居間と寝室の2カ所、掃除機のダストパック内のダスト）依頼を行った。アンケート調査およびダスト採取を2019年10月21日～11月11日に実施した。

ハウスダスト採取及びアンケート調査に関する詳しい内容は本報告書の「5. SVOCの多経路多媒体曝露を考慮した居住者の健康リスク評価」で説明している。

C. 結果

ダストの収集と同時に行った建築・住環境アンケートから項目を選別し集計した。測定対象者の住宅及び室内環境に係る設備等の使用状況の概要について、1変量で分析した結果を以下に示す。

所在地域は、九州から北海道まで、特に顕著な偏りが無い（図2-1-1）。

築年は、1970年以前から2019年代まであり幅広いが、1990年代以降のものが多（図2-1-2）。

居住年数は、1年未満から20年以上まであり、特に偏っていない（図2-1-3）。

床面積は、10～30m²から120m²まで幅広いが、80m²以上の住宅は少ない（図2-1-4）。

周囲環境は「住宅街が」最も多く、「交通量の多い幹線道路」、「田・畑などの農地や緑地、山林」もある程度見られる（図2-1-5）。測定室の窓の仕様は、1枚ガラス、2枚ガラスが多く、枠はアルミがほとんどである。窓は、地域（気候）によって異なることが多い（図2-1-6）。

リフォームは一部で見られ（図 2-1-7）、その内容は「冷暖房（エアコン・床暖など）の更新」が最も多かった（図 2-1-8）。リフォームの目的は、「老朽化」が最も多く「その他」が次ぐ（図 2-1-9）。

測定室の壁内装は、壁紙（ビニール、紙）が最も多く、板張りもある程度存在している（図 2-1-10）。

床は、ピータイルとカーペットが多い（図 2-1-11）。

暖房機器は、エアコンが最も多いが、床暖房、ストーブなど多様である。一方、冷房機器については殆どがエアコンであった。また、「暖房／冷房がない、つけていない」も存在する（図 2-1-12）。

換気の運転状況は、半数程度が「常に運転（24 時間換気）」となっている（図 2-1-13）。対象住宅の半数程度で、築年が 2000 年代及び 2010 年代であることから、2003 年の建築基準法改正によって常時換気設備の設置が義務付けられたことが関係していると考えられる。しかし、既往研究では常時換気を稼働していない場合が少なくないことが指摘されているため、より分析が必要である。その他の換気対策では、「窓開け」が最も多く、「空気清浄機」も見られる（図 2-1-14）。換気の目的は、「快適さ向上」、「調理臭・生活臭」、「室温調節」が多く、「ほこりっぽい」も見られる（図 2-1-15）。

結露・カビの場所については、いずれも「窓・サッシ」が挙げられており、カビについては、「壁」や「押入れ」もある程度は挙げられている。

加湿器の使用は半数程度あり、冬を中心に使用されている（図 2-1-16）。

その他に、除湿器、防虫剤、芳香剤、消臭剤

などの製品を使用しているという回答が見られる（図 2-1-17）。

D. 結論

ダストの収集と同時に行った建築・住環境アンケートから項目を選別し集計した。築年数、立地条件、リフォームの有無、内装材の仕様、冷暖房設備と換気、結露、加湿器やその他生活用品の使用などについて調べた。

家族の健康状態に関する内容を「5. SVOC の多経路多媒体曝露を考慮した居住者の健康リスク評価」で説明している。

今後、建築・住環境とハウスダスト中 SVOC 濃度、居住者健康との相関について解析を進める方針である。

（倫理面での配慮）

本調査は、国立保健医療科学院研究倫理審査委員会の承認（承認番号 N I P H - I B R A # 1 2 2 5 1）および近畿大学医学部倫理委員会の承認（承認番号 3 1 - 1 0 3）を得て実施している。

E. 研究発表

無し

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

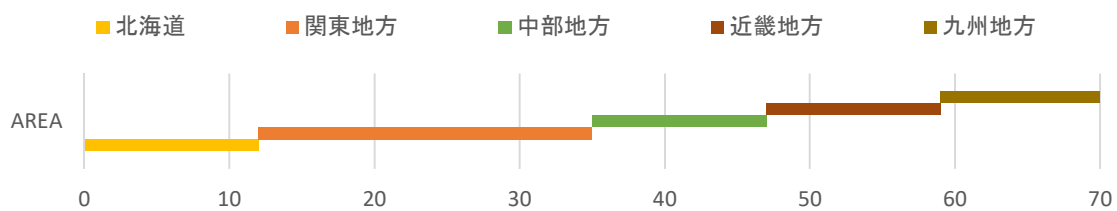


図 2-1-1 所在地域

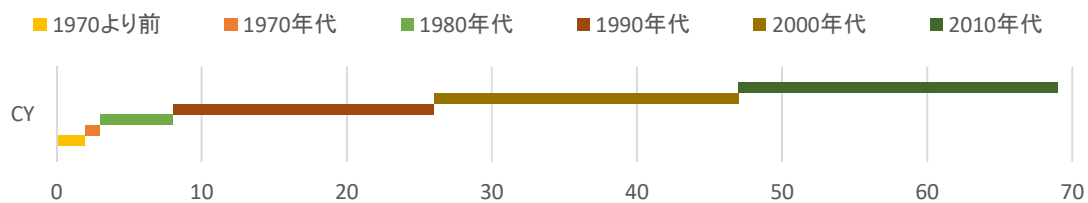


図 2-1-2 築年

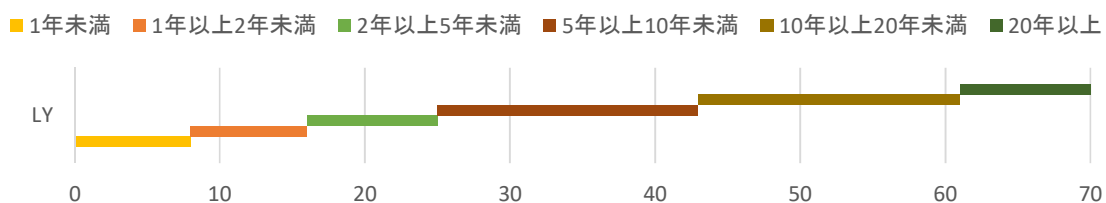


図 2-1-3 居住年数

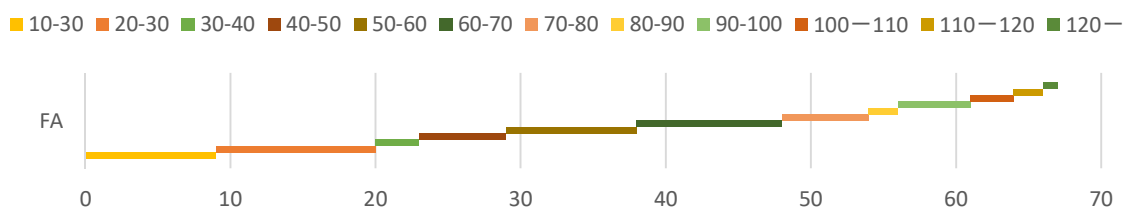


図 2-1-4 床面積 (㎡)

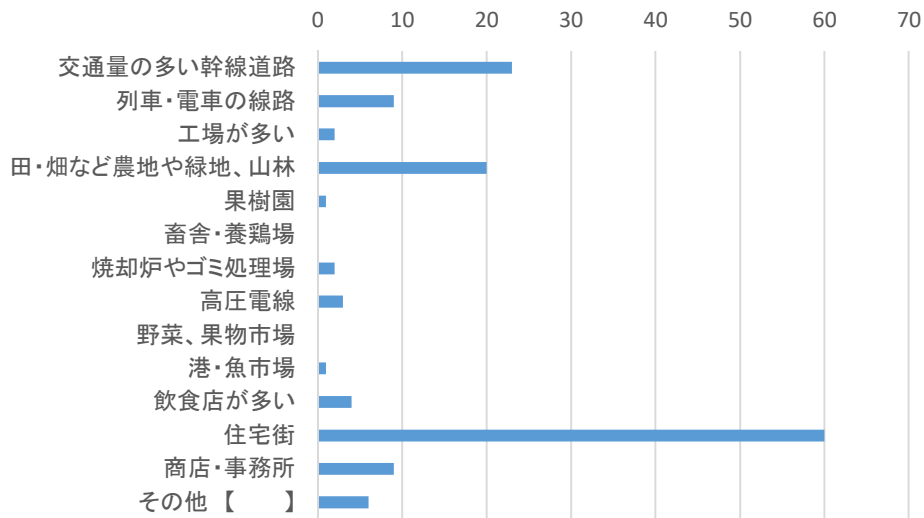


図 2-1-5 周囲環境

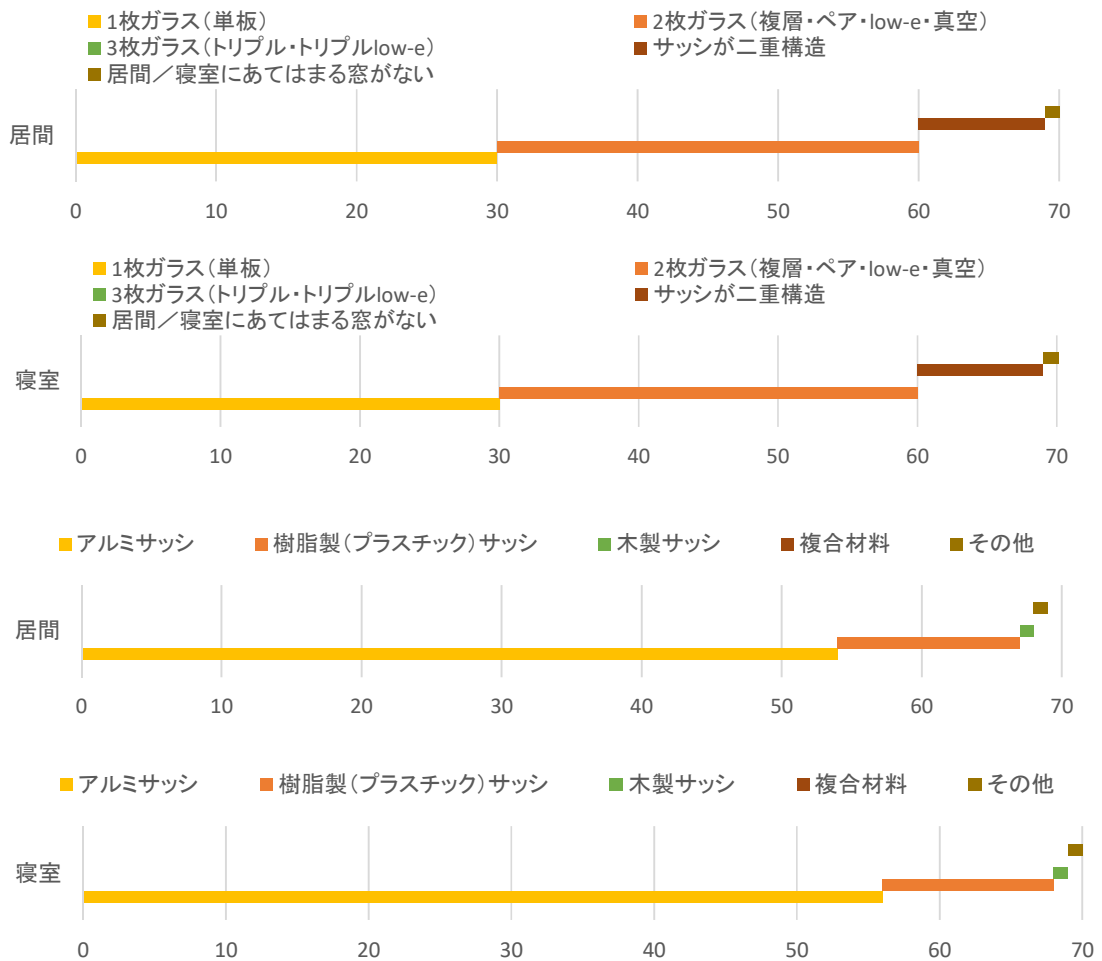


図 2-1-6 測定室の窓仕様 (ガラスと枠)

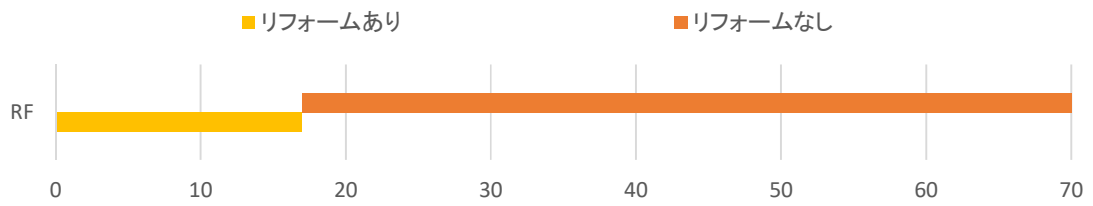


図 2-1-7 リフォームの有無

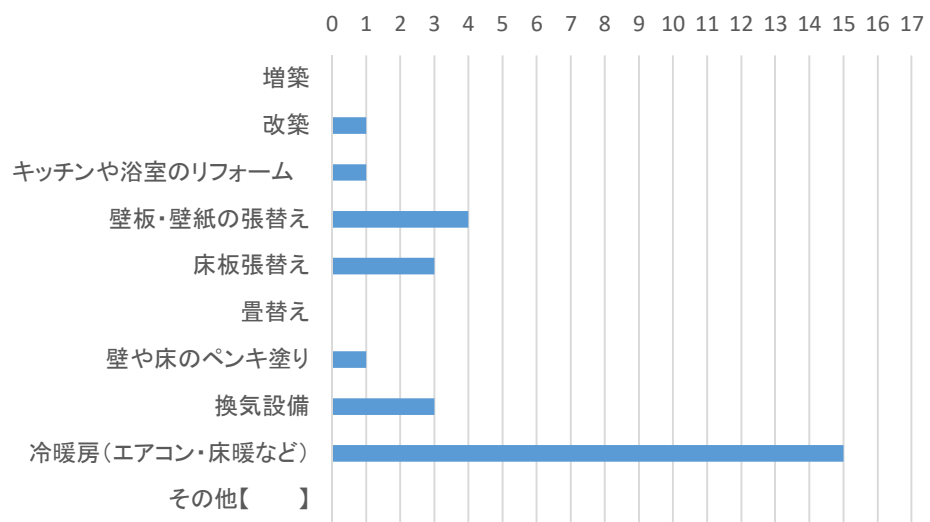


図 2-1-8 リフォームの内容

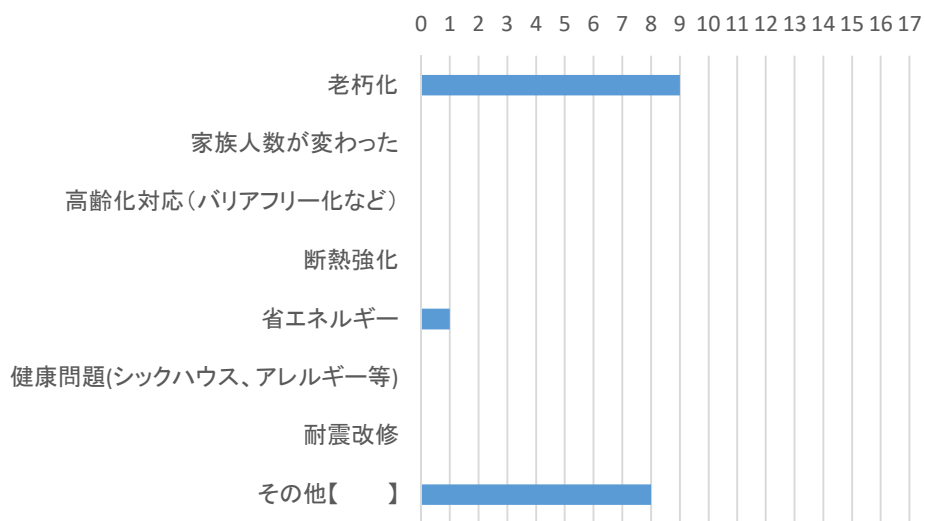


図 2-1-9 リフォームの目的

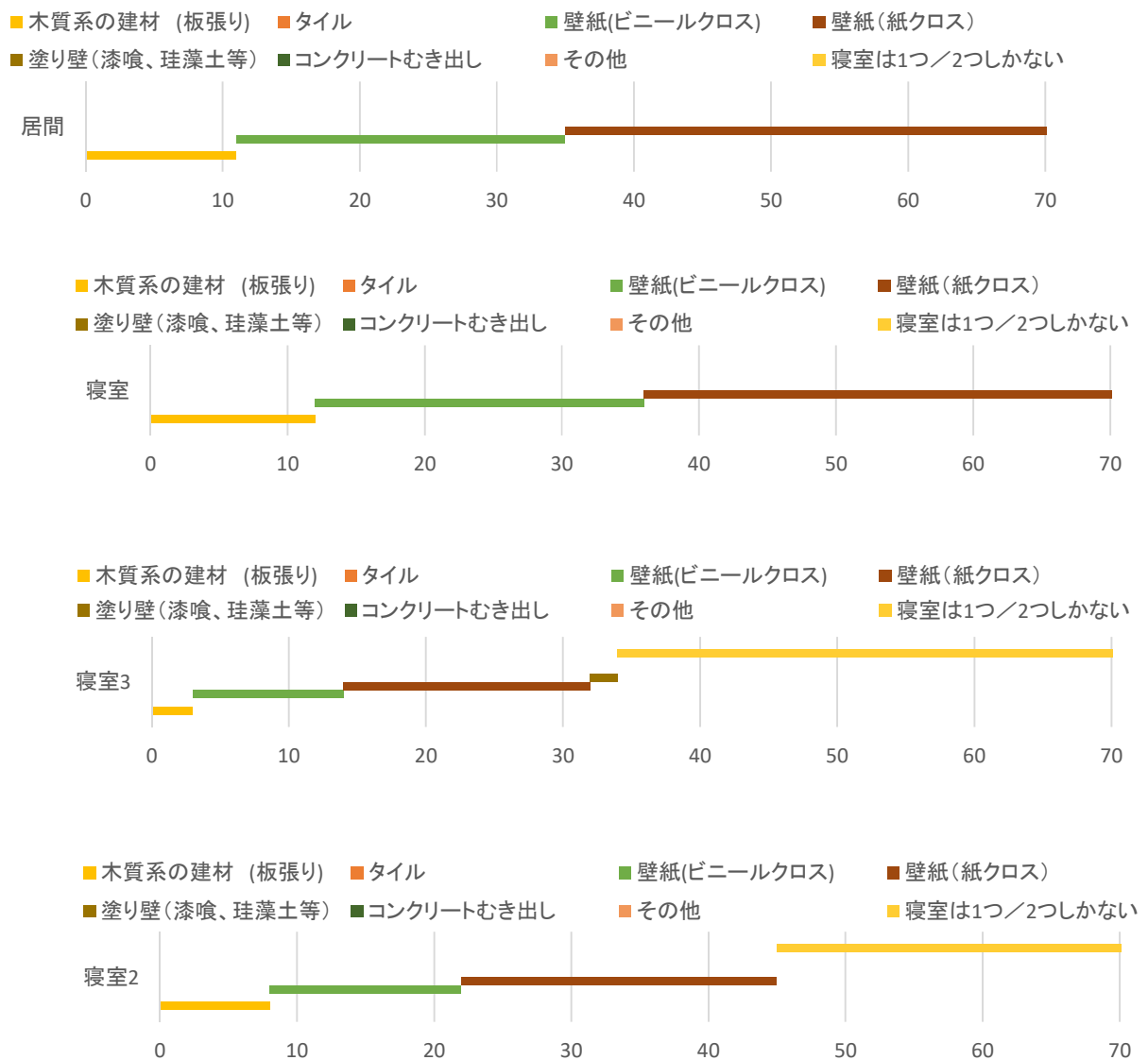


図 2-1-10 測定室の壁仕様

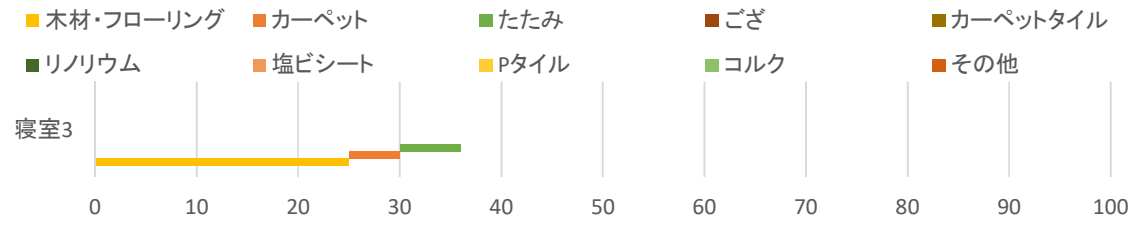
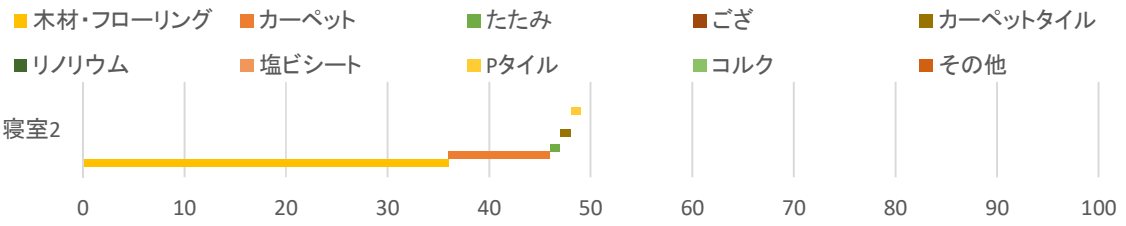
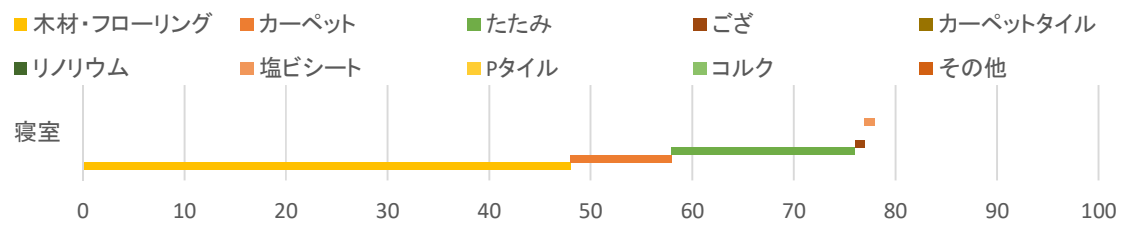
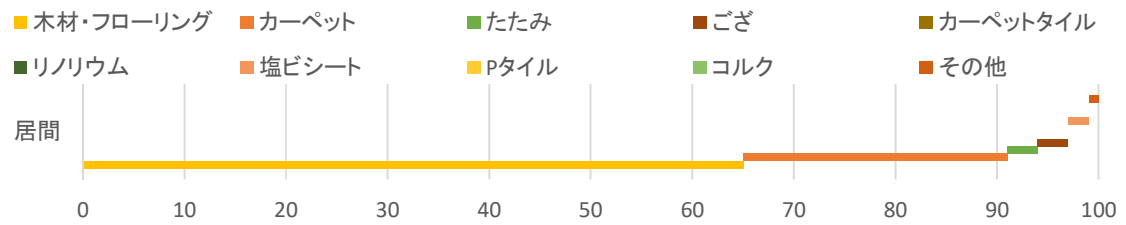


図 2-1-11 測定室の床仕様

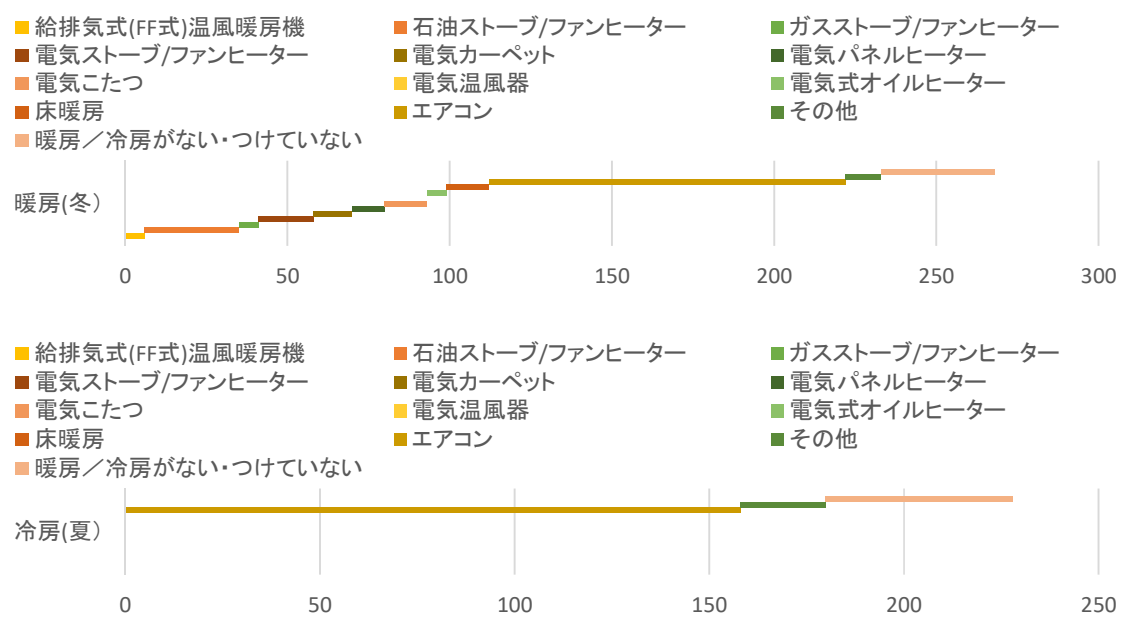


図 2-1-12 暖冷房設備 (冬と夏)

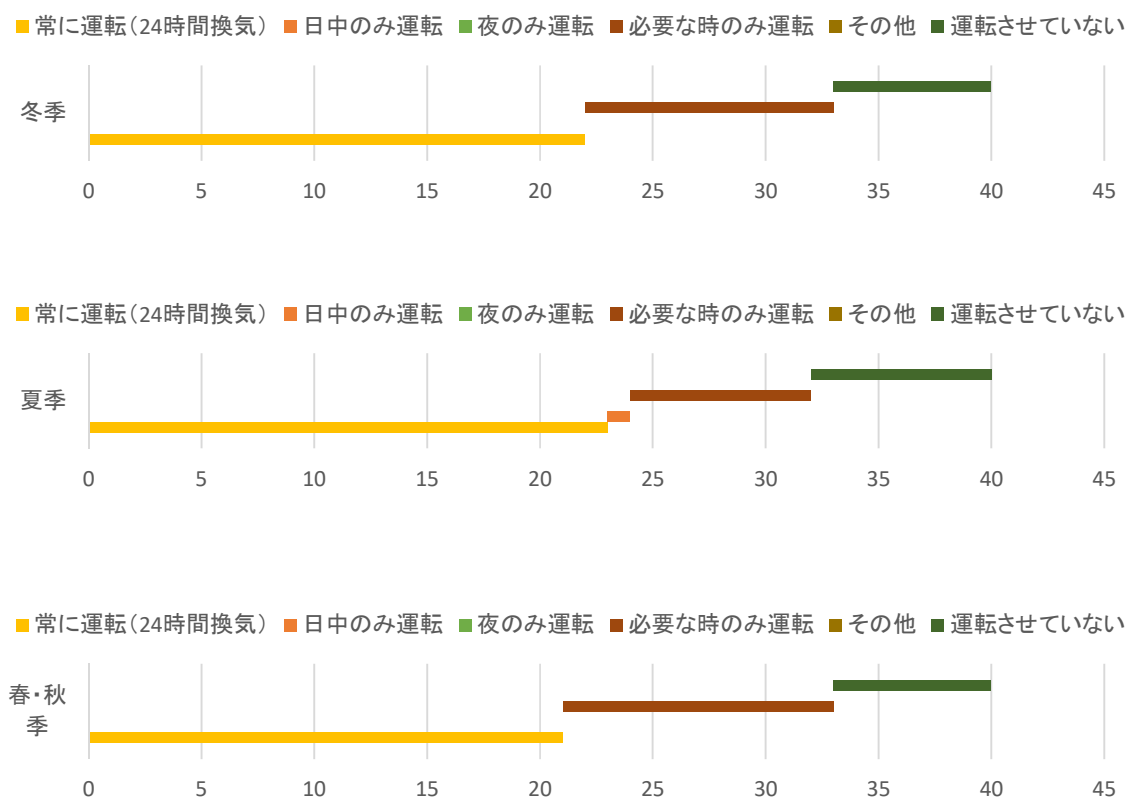


図 2-1-13 換気設備の運転状況 (冬、夏、中間期)

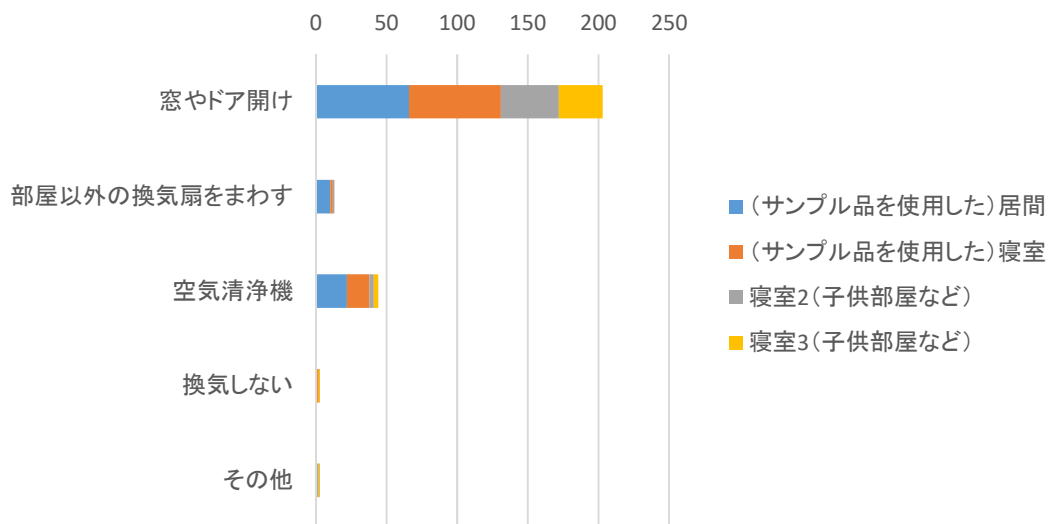


図 2-1-14 その他の換気対策

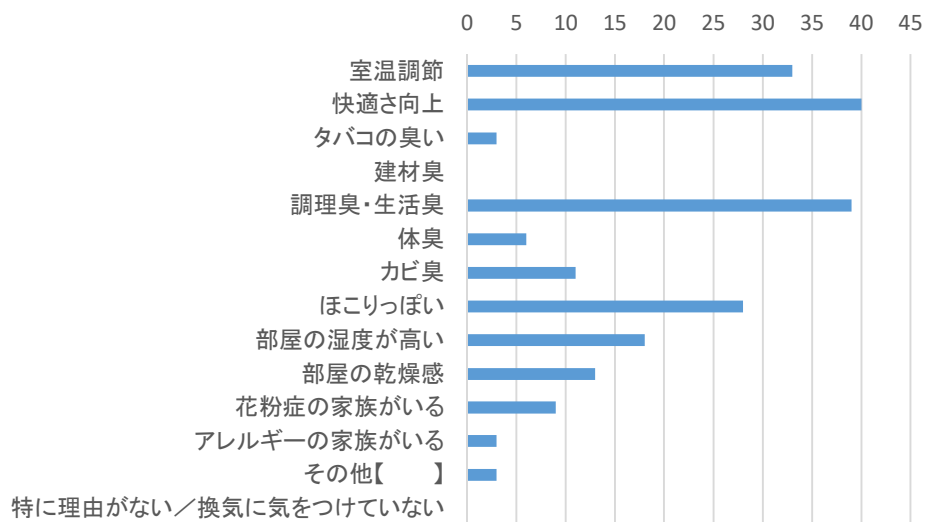


図 2-1-15 換気目的

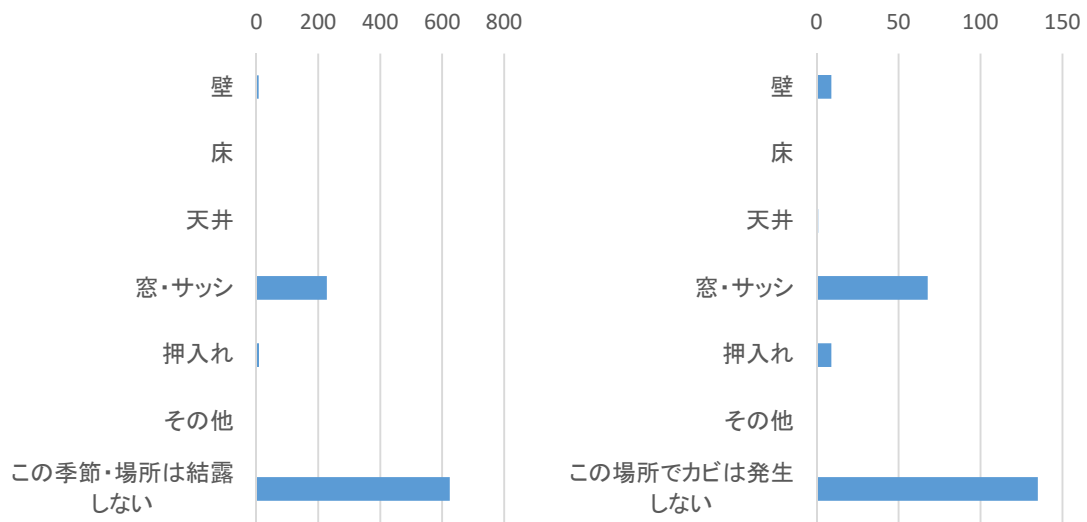


図 2-1-16 結露・カビの場所

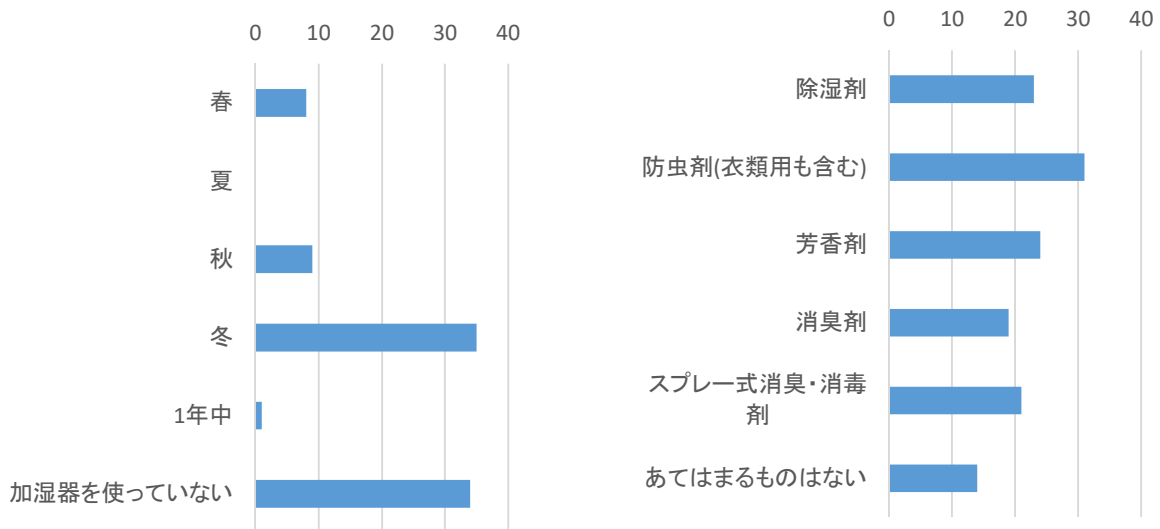


図 2-1-17 加湿器の使用

図 2-1-18 その他生活用品の使用

2-2 ハウスダスト中のリン酸エステル類の分析（北海道スタディ）

A. 研究目的

我々が日常を過ごす生活環境中には、火災や発火等を防ぐ安全面の確保を目的に、建材やプラスチック、ゴム、繊維製品において様々な難燃剤が使用されている。これらは利便性や機能性を有する一方で、人々への健康影響が指摘されたことで、臭素化難燃剤であるポリ臭素化ビフェニルエーテル類（PBDEs）及びポリ臭素化ビフェニル類（PBBs）については、2006年から欧州で電気電子製品中での使用濃度（1000 ppm）に制限が設けられ、テトラ BDEs、ペンタ BDEs、ヘキサ BDEs、ヘプタ BDEs については、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質にも指定された。一方では、これらハロゲン系の難燃剤に代わる様々な代替物質の利用が増加しており、中でもリン酸エステル系難燃剤（PFR）は、ハロゲン系難燃剤である有機臭素系難燃剤（BFR）の代替として近年急速に需要が急増しているが、揮発性が高いことから環境中への排出量が多いと推測され、室内汚染の要因となることが指摘されている。実際に、これまでの報告から、一般環境中における PFRs については、国内のホテルダストやハウスダストを対象とした調査から TCEP、TCIPP、TBOEP が $\mu\text{g/g}$ オーダーで検出されていることや^{1,2)}、室内環境中の曝露レベルとアレルギーや喘息などの健康影響に関連があることもこれまでの調査から報告されている²⁾。この様な実態を踏まえ、今後、住環境での PFRs による室内汚染低減のための対策が必要と考えられる。そこで本研究では、室内環境中の PFRs に

ついて、一般家庭のハウスダストを対象とした濃度調査と、健康状態や住環境に関するアンケート調査を併せて実施することで、近年の住環境における汚染要因を明らかにし、汚染低減に向けた対策の考案を目指す。本研究では、特に化学物質に対する感受性の高い小児を対象を絞った調査を行うことで、高感受性集団を対象とした対策に焦点を当てた対策の考案を目的としている。

B. 研究方法

B. 1. 実験試薬

リン酸系の分析対象成分は、幅広く生活用品や建材の材料として使用され、環境中で比較的高濃度検出されることが報告される 14 成分 (TMP、TEP、TPP、TIBP、TBOEP、TCEP、TEHP、TCEP、TCIPP、TDCIPP、TPHP、TCsP、EHDPHP、CsDPhP) とした。

B. 2. ハウスダスト

本研究に用いたハウスダストは、「北海道スタディ」に参加する 7 歳児の自宅 100 件を訪問し収集したものである。ダストの採取場所は、各家庭の床、棚（床上 35 cm 以上の場所で採取）及び箱（6 か月間一定の場所に設置した箱に堆積させたダスト）3 ヶ所であり、家庭用掃除機に専用のダスト集塵袋を装着し収集した。収集したハウスダストから、髪の毛や食べ物の屑などの大きめの固形物を取り除き、容器に密閉後 - 20°C で保存した。

B. 3. 前処理及び分析

収集したハウスダストはふるいにかけて (<150 μg) 20 mg を分析に用いた。このと

き分析に用いたハウスダストは Table 2-2-1 に示すように、床ダスト 88 サンプル、棚ダスト 80 サンプル及び箱ダスト 56 サンプルである。各サンプルは 20 mg を 3 ml のアセトニトリルで超音波抽出した後、1ml 分取したものをフィルター（孔径 0.2 μm, Millipore）で処理し、溶媒を乾固させた。その後、200 μl のアセトニトリルに溶解させ試料を濃縮した。本試料を選択反応モニタリングモード (SRM) により、LC-MS/MS (Waters) (Table 1-2-1) で分析した。

C. 結果及び考察

C. 1. ハウスダスト中の PFRs 濃度

前項「1-2 リン酸エステル類の分析法」で確立した LC-MS/MS による分析手法により、各家庭の 3 ヶ所で採取したダスト中の PFRs を分析した。

床ダストから検出された PFRs は、対象とした 14 成分のうち 12 種類であり、中でも TCEP、TCPP、TDCPP、TPHP、TBOEP の 5 種類は全てのダストから検出され（検出率 100%）(Table 2-2-1、2-2-2)、他の成分と比較しても比較的高濃度であった (Table 2-2-3)。続いて CsDHP (95%) >TNBP (94%) >TIBP (92%) >TEHP (89%) >EHDPP (18%) の順で検出され、棚ダスト及び箱ダストについても同様な傾向が見られた。一方で、揮発性の高い TMP、TEP 及び TPP は、殆ど全ての試料で検出限界以下であったことから、ダストを介した曝露の可能性は無く、空気中のガス状成分による曝露を受ける可能性が考えられた。この様な傾向は、棚上ダスト及び箱ダストにおいても同様であったものの、異なる採取場所によって濃度に若干差が見られた。特に

床上ダストから高濃度検出された TBOEP の濃度範囲は 38±68 μg/g であり、棚及び箱ダストと比べて有意に高かった (Table 2-2-3)。一般に、TBOEP は、フローワックス用の可塑剤として使用されるため、高濃度検出された要因として、床に接触するダストへの直接的な移行が考えられた。また、床上ダストには、削られた床材そのものが含まれている可能性があることから、特に床材の難燃剤として使用される TBOEP は、他の場所と比べても高濃度検出される傾向にあることが確認された (Figure 2-2-1)。また、検出されたその他の成分には、TPHP や TDCIPP が含まれていた。TPHP は、電気電子機器や家具を対象にこれまで使用されてきたデカ BDE 製剤の代替物質である芳香族 PFRs であり、TDCIPP はペンタ BDE 製剤の代替物質として使用される含塩素 PFRs である。特に TPHP については、床上よりも棚上で比較的高濃度検出される傾向にあったが、この要因として、棚ダストは、家具や家電と長時間接しているため、これらに含まれる TPHP の直接的な影響を受けている可能性が考えられた。また、床ダスト中から検出された主な PFRs について、2010 年～2014 年までに同じ札幌市内または国内 6 都市において実施されたこれまでの調査報告と比較したところ、TDCIPP については数件の住宅において他の調査と比較しても顕著に高濃度であった。この要因として、各家庭で使用する年代の異なる家具や家電製品の種類が影響していたものと思われる。

さらに本研究では、床ダストと棚ダストの他に、6 か月間一定の場所に箱を設置することで、長期に渡り容器 (箱) に堆積させ

たダストを箱ダストとして採取した。これについて、床ダストと棚ダストで検出された PFRs 濃度を比較したところ、TNBP と TBOEP については比較的 low 濃度の傾向が見られたものの、その他の PFRs はいずれも同程度の濃度であった。また、箱ダストは、長期に渡り堆積したダストを採取したものであるため、その期間における化学物質の曝露量を反映したものである^{3,4)}。特に、室内の化学物質濃度は、季節ごとの年間を通した温湿度変化等によっても濃度に差が生じるため、長期間の汚染状況を調べる上では非常に有効な手法である。一方で、モップ掛けや掃除機掛けなどにより日々状態が変化する床ダストについては、床材などからの直接的な影響は受けやすいものの、日々の変化が大きいため、比較的短期の化学物質曝露の実態を反映したものであると言える。

C. 2. 住環境との相関

築年数

アンケート調査項目における建物の築年数と各成分の濃度を比較した結果を Figure 2-2-2 に示す。

対象とした住宅は築 1~34 年の建物であり、各サンプル中の成分濃度と築年数とを比較したところ、床・棚・箱ダストについてはいずれも築年数と PFRs 濃度との間に有意な相関は見られず、PFRs の組成についても築年数との相関は無く、住宅によって異なる傾向が見られた。こうした要因として、室内リフォームの有無や床のワックス清掃の頻度、そして、年代の異なる家具や家電製品などの生活用品による影響が考えられた。温湿度

調査の対象とした住宅の室内における温湿度は、温度：11.3~28.0 °C（平均値：22.0±2.4）、湿度：41.4~67.8 °C（平均値 54.4±8.0）であった。これら温湿度のデータとダスト中の PFRs 濃度を比較したものの、両者の間に有意な相関は見られなかった。

建物の構造

調査対象とした住宅を戸建て住宅と集合型住宅に分類し、それぞれの住宅から採取した床ダスト中の PFRs 濃度を比較した結果を Table 2-2-4 に示す。検出されたもののうち、TCPP と TDCPP は、集合型住宅で比較的高い濃度を示す傾向が見られ、TCEP は戸建て住宅の方が高濃度の傾向が見られたものの、いずれも有意な差は示さなかった。

D. 結論

本研究結果より、ハウスダストからは PFRs 5 成分（TCEP、TCPP、TDCPP、TPHP、TBOEP）が検出されており、特に床材の難燃剤として使用される TBOEP が床ダストから高濃度検出される傾向にあった。また、数件の住宅で TDCIPP が高濃度検出されたものの住環境との関連性が見られなかったことや TPHP が棚ダストにおいて比較的高濃度検出されたことから、ダスト中の PFRs に関する汚染の影響として、住環境の他に家具や家電などの生活用品からの寄与も比較的大きいものと推測された。今後、アンケート調査に基づいた健康影響との関連性についても解析を進めることで、ダスト中の PFRs との関連性を明らかにし、汚染低減に向けた対策の提案を目指す。さらに、本研究における新たな試みとして、箱ダストによる長期捕集法の妥当性について

も検証を進める。

E. 参考文献

1. Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Ishikawa, Y., Sunami, M. and Sakai, S.: Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environ. Int.*, 35, 688-693 (2009)

2. Araki A., Saito I., Kanazawa A., Morimoto K., Nakayama K., Shibata E., Tanaka M., Takigawa T., Yoshimura T., Chikara H., Saijo Y., Kishi R. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants. *Indoor Air*

2014; 24: 3-5.

3. Roberts JW, Wallace LA, Camann DE, Dickey P, Gilbert SG, Lewis RG, Takaro TK.

Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2009; 201: 1-39.

4. Butte W, Heinzow B. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2002; 175: 1-46. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination.

F. 研究発表

なし

Table 2-2-1 北海道スタディダスト試料数

全体	床		棚		箱	
	N	%	N	%	N	%
全試料数	91	—	90	—	83	—
解析対象	88	97	80	89	56	67

Table 2-2-2 ダスト試料中 PFR 検出率

検出率 (%)	床 (n=88)	棚 (n=80)	箱 (n=56)
TMP	0	0	0
TEP	1	1	0
TPP	0	0	0
TCEP	100	100	100
TCPP	100	100	98
TDCPP	100	100	100
TPHP	100	100	100
TIBP	92	80	100
TNBP	94	94	91
CsDPPH	95	98	86
TBOEP	100	100	100
TCsP	100	100	100
EHDPP	18	18	19
TEHP	89	59	91

Table 2-2-3 Concentration of PFRs in the floor, shelf and box dusts collected in the ordinally houses ($\mu\text{g/g}$).

	floor						
	LOD	Mean	SD	Min	Median	(25%, 75%)	Max
TCEP	0.066	5.9	19	0.1	0.9	(1.7, 8.3)	120
T CPP	0.099	8.9	24	0.3	2.0	(4.3, 18)	130
TDCPP	0.19	180	830	0.3	3.2	(1.3, 13)	5300
T PHP	0.066	1.7	3.9	0.3	0.9	(2.2, 5.5)	35
TIBP	0.099	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	(0.065, 0.16)	< LOD
TNBP	0.099	0.2	0.5	< LOD	< LOD	(0.12, 0.78)	3
CsD PHP	0.066	0.5	0.8	< LOD	0.3	(0.46, 1.8)	5
TBOEP	0.39	39	69	0.5	12	(51, 420)	450
TCsP	0.033	1.7	1.5	0.3	1.3	(3.0, 8.3)	11
EHDPP	1.2	0.1	0.5	< LOD	< LOD	(3.0, 8.3)	4
TEHP	0.066	0.3	0.8	< LOD	0.1	(0.23, 1.2)	7
	shelf						
	LOD	Mean	SD	Min	Median	(25%, 75%)	Max
TCEP	0.066	4.8	20	< LOD	0.9	(0.2, 3.1)	170
T CPP	0.099	5.3	18	0.2	1.9	(0.5, 4.4)	150
TDCPP	0.19	3.6	12	< LOD	0.4	(0.2, 1.4)	90
T PHP	0.066	2.0	1.4	0.5	1.7	(0.4, 4.5)	9.0
TIBP	0.099	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	(< LOD, 0.1)	< LOD
TNBP	0.099	0.2	0.3	< LOD	0.1	(< LOD, 0.2)	2.2
CsD PHP	0.066	0.6	0.9	< LOD	0.3	(< LOD, 0.7)	5.9
TBOEP	0.39	9.4	10	0.6	6	(1.5, 11.7)	55
TCsP	0.033	1.2	2.5	0.1	0.5	(0.1, 1.4)	16
EHDPP	1.2	0.2	1.0	< LOD	< LOD	(0.1, 1.4)	6.5
TEHP	0.066	0.2	0.7	< LOD	< LOD	(< LOD, 0.1)	6.5
	box						
	LOD	Mean	SD	Min	Median	(25%, 75%)	Max
TCEP	0.066	3.5	17	0.1	0.5	(0.10, 0.26)	120
T CPP	0.099	1.4	1.8	< LOD	0.7	(0.15, 0.57)	9.6
TDCPP	0.19	1.2	3.6	< LOD	0.2	(0.12, 0.57)	25
T PHP	0.066	1.4	2.1	0.2	1.0	(0.19, 0.57)	15
TIBP	0.099	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	(0.010, 0.01)	< LOD
TNBP	0.099	< LOD	0.1	< LOD	< LOD	(0.010, 0.030)	0.3
CsD PHP	0.066	0.3	0.5	< LOD	0.2	(0.030, 0.19)	2.7
TBOEP	0.39	12	13	0.5	6.4	(1.1, 6.5)	55
TCsP	0.033	0.6	0.5	0.2	0.5	(0.13, 0.30)	3.0
EHDPP	1.2	0.2	1.0	< LOD	< LOD	(0.13, 0.30)	5.6
TEHP	0.066	0.4	0.3	< LOD	0.3	(0.04, 0.18)	1.8

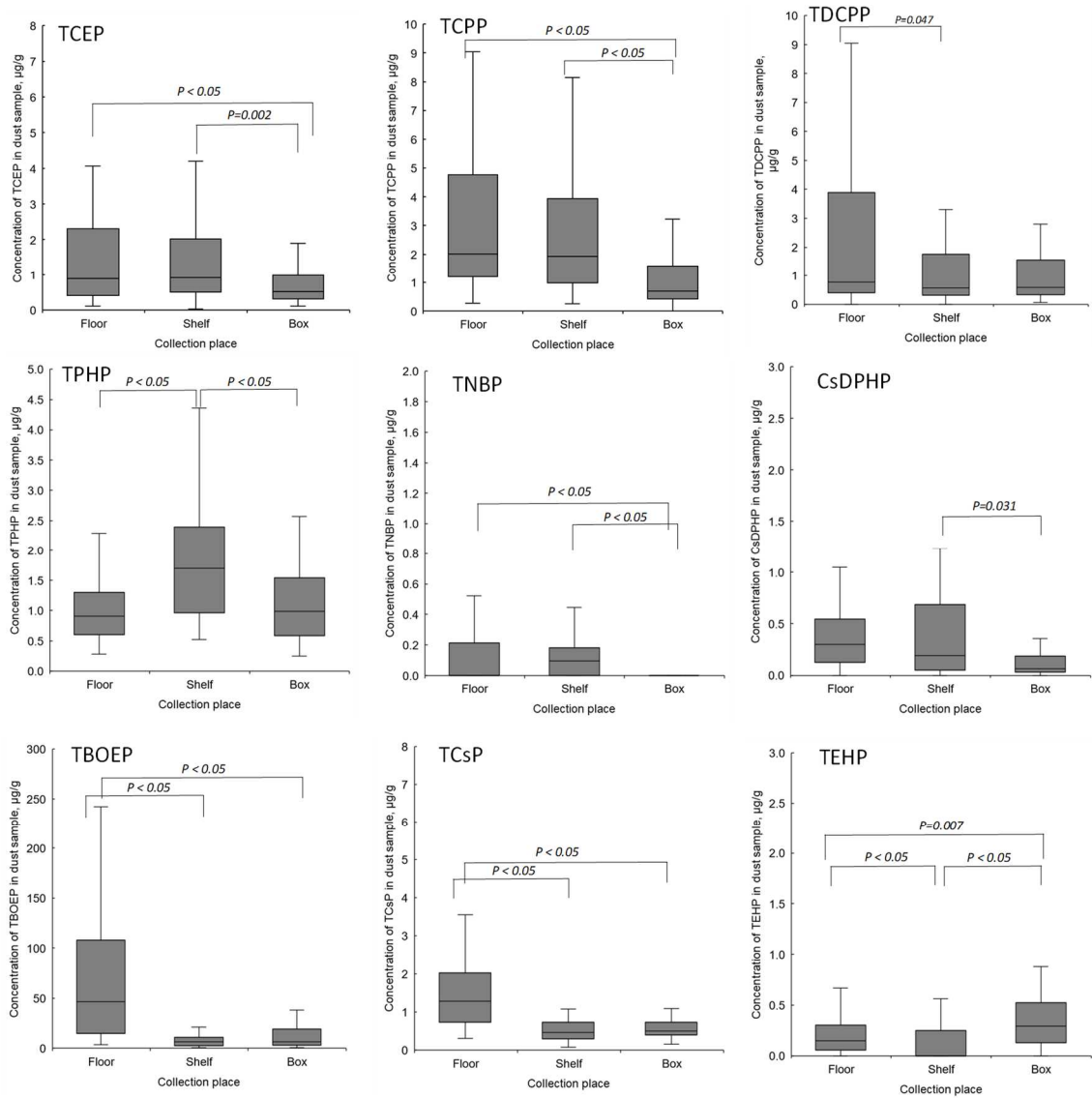


Figure 2-2-1 Comparison of the concentrations of PFRs in the dust sample collected in the floor, shelf and box. The number of floor dust was n=88, shelf dust was n=80, and box dust was n=56. The *P*-values were calculated using the Mann-Whitney *U*-test.

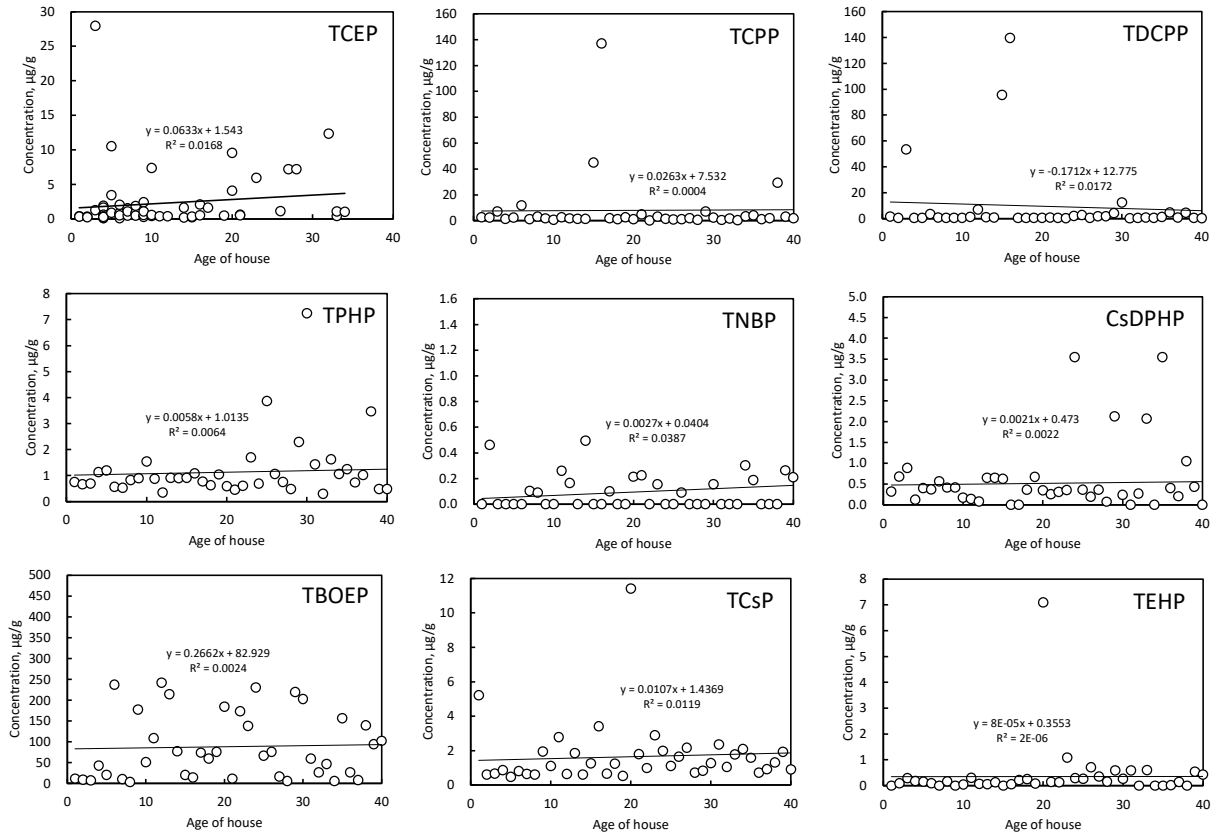


Figure 2-2-2 (a) Concentration of PFRs detected in the floor dust and age of houses.

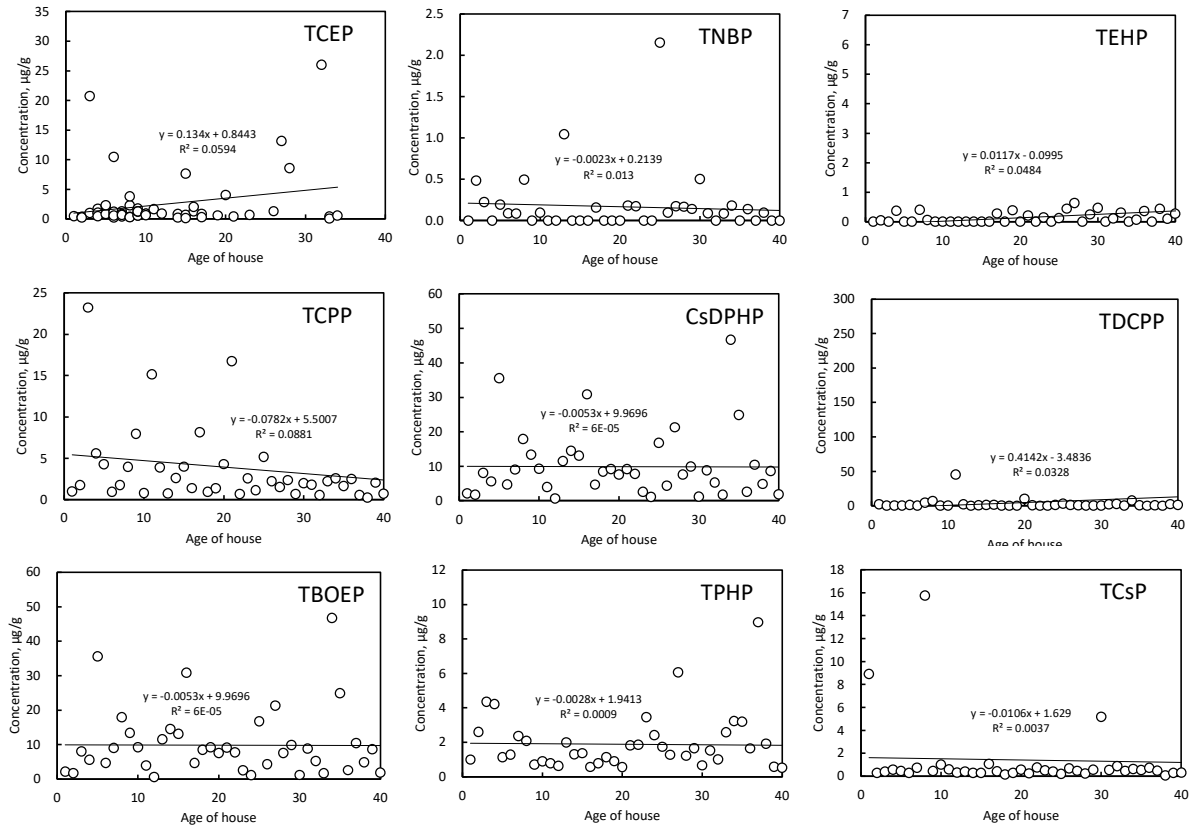


Figure 2-2-2 (b) Concentration of PFRs detected in the shelf dust and age of houses.

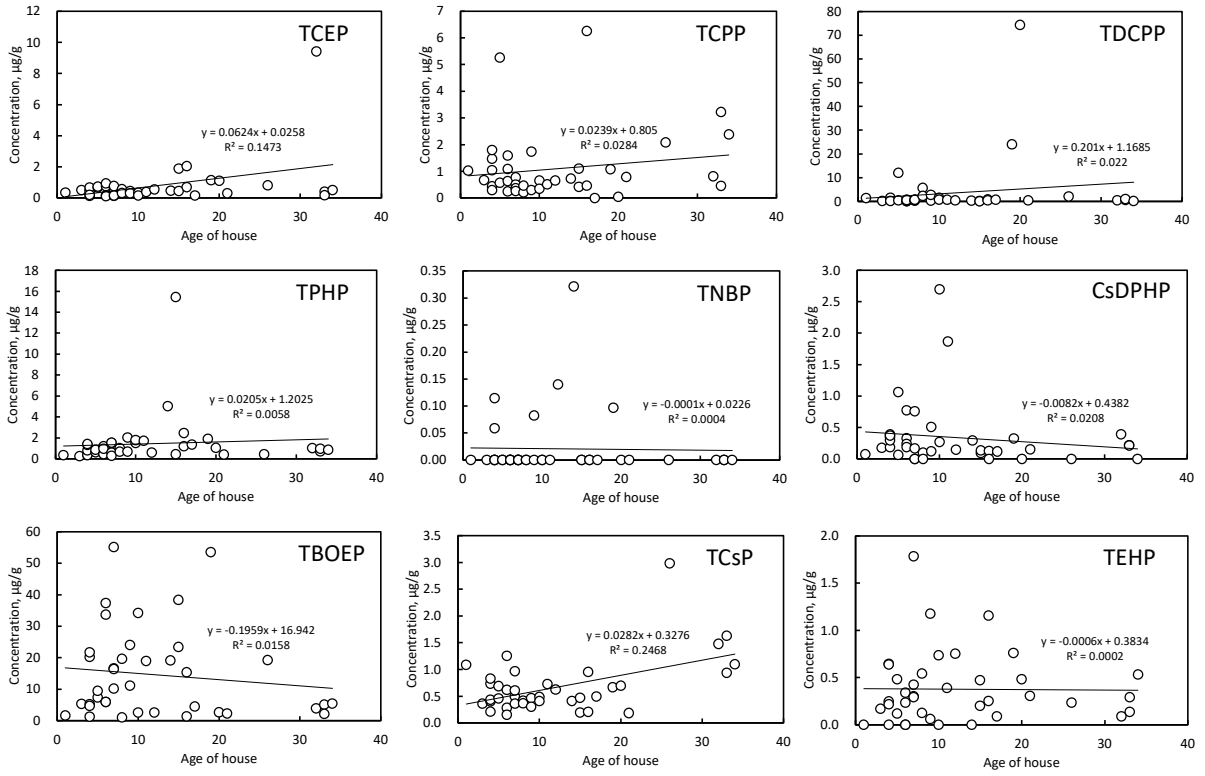


Figure 2-2-2 (c) Concentration of PFRs detected in the shelf dust and age of houses.

2-3 ハウスダスト中のリン酸エステル類の分析（全国調査）

A. 研究目的

我々が日常を過ごす生活環境中には、火災や発火等を防ぐ安全面の確保を目的に、建材やプラスチック、ゴム、繊維製品において様々な難燃剤が使用されている。これらは利便性や機能性を有する一方で、人々への健康影響が指摘されたことで、臭素化難燃剤であるポリ臭素化ビフェニルエーテル類（PBDEs）及びポリ臭素化ビフェニル類（PBBs）については、2006年から欧州で電気電子製品中での使用濃度（1000 ppm）に制限が設けられ、テトラ BDEs、ペンタ BDEs、ヘキサ BDEs、ヘプタ BDEs については、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質にも指定された。一方、これらハロゲン系の難燃剤に代わる様々な代替物質の利用が増加しており、中でもリン酸エステル系難燃剤（PFR）は、ハロゲン系難燃剤である有機臭素系難燃剤（BFR）の代替として近年急速に需要が急増しているが、揮発性が高いことから環境中への排出量が多いと推測され、室内汚染の要因となることが指摘されている。実際に、これまでの報告から、一般環境中における PFRs については、国内のホテルダストやハウスダストを対象とした調査から TCEP、TCIPP、TBOEP が $\mu\text{g/g}$ オーダーで検出されていることや^{1,2)}、室内環境中の曝露レベルとアレルギーや喘息などの健康影響に関連があることもこれまでの調査から報告されている²⁾。しかしながら、これまでの調査は限定した地域のみで行われていたものや、特定の建物に関する報告に限られていたため、全国の平均的な汚染状況を

調べた調査は非常に少ない。今後、住環境での PFR による室内汚染低減のための対策が必要と考えられる。そこで本研究では、前年度確立したハウスダスト中の PFR に関する分析法を用い、全国の一般家庭から採取した室内ダストを対象に PFR の汚染状況を調べることにした。また、本調査では、PFR の室内での汚染要因や疾患との関連性について調べるため、ハウスダスト採取と同時にアンケートを用いた居住者の健康影響や住環境に関する調査を同時に行っている。

B. 研究方法

B. 1. 実験試薬

リン酸系の分析対象成分は、幅広く生活用品や建材の材料として使用され、環境中で比較的高濃度検出されることが報告される 14 成分 (TMP、TEP、TPP、TIBP、TBOEP、TCEP、TEHP、TCEP、TCIPP、TDCIPP、TPHP、TCsP、EHDPPhP、CsDPPhP) とした。

B. 2. ハウスダスト

ハウスダストの採取は、調査会社として全国の約 120 万人のモニターを有する株式会社マクロミルを介して実施した。調査協力への同意が得られた被験者へ、調査会社を通してダスト採取キットを郵送した。調査終了後は、被験者から調査会社にダスト試料が郵送され、その後、研究分担者に返送される流れである。調査の対象とした一般家庭は、全国のモニターから無作為に抽出した 72 件の家庭であり、被験者の属性を Table 2-3-1 に示す。ハウスダストは、日常生活の中で掃除機に溜まっているものを回

収し

た。ダスト採取及びアンケート調査は2019年10月21日～11月11日の間に実施した。郵送された試料については、分析を開始するまでの間、冷暗所にて管理した。なお、本研究は国立保健医療科学院研究倫理審査の承認を受けて実施したものである（NIPH-IBRA#12156）。

B. 3. 前処理及び分析

収集したハウスダストはふるいにかけて粒子径が100 µm以下 (<100 µm) のものを20 mg 分析に用いた。このとき分析に用いたハウスダストは全71サンプルである。各サンプルは、前項「1-2 リン酸エステル類の分析法」で確立したLC-MS/MSによる分析手法に従い分析した。抽出操作は、試料20 mgを3 mlのアセトニトリルで超音波抽出した後、1ml分取したものをフィルター（孔径0.2 µm, Millipore）で処理し、溶媒を乾固させた。その後、200 µlのアセトニトリルに再溶解させ LC-MS/MS（Waters）（Table 2-3-2）で分析した。

C. 結果及び考察

C. 1. ハウスダスト中のPFRs濃度

調査において収集したダストからは、対象としたPFR14成分が検出され、中でもTCEP、TCPP、TDCPP、TPHP、TNBP、CsDHP、TBOEP及びTCsPの8種類は全てのダストから検出され（検出率100%）（Table 2）、他の成分と比較しても比較的高濃度であった（Table 2-3-3）。続いてTEHP(99%)>TEP(92%)>EHDPP(79%)>TIBP(48%)>TMP(32%)>TPP(18%)

の順で検出された。検出されたPFRの中でも特に高濃度検出されたPFRはTBOEP（ $100 \pm 210 \mu\text{g/g}$ ）であり、続いてTDCPP（ $30 \pm 100 \mu\text{g/g}$ ）>TCPP（ $9.2 \pm 23 \mu\text{g/g}$ ）>TCEP（ $4.8 \pm 18 \mu\text{g/g}$ ）>TPHP（ $1.0 \pm 1.8 \mu\text{g/g}$ ）>TEHP（ $0.45 \pm 1.7 \mu\text{g/g}$ ）>TCsP（ $0.42 \pm 0.71 \mu\text{g/g}$ ）>EHDPP（ $0.34 \pm 0.48 \mu\text{g/g}$ ）>CsDHP（ $0.17 \pm 0.39 \mu\text{g/g}$ ）であった。TBOEPは、一般にフローアックス用の可塑剤として多く使用されるため、高濃度検出された要因として、床に接触するダストへの直接的な移行が考えられた。また、床上のダストには、削られた床材そのものが含まれている可能性があることから、特に床材の難燃剤として使用されるTBOEPが、他の場所と比べても高濃度検出される傾向にあるものと推測された。また、検出されたその他の成分には、TPHPやTDCPPが含まれていた。TPHPは、電気電子機器や家具を対象にこれまで使用されてきたデカBDE製剤の代替物質である芳香族PFRsであり、TDCPPはペンタBDE製剤の代替物質として使用される含塩素PFRsである。そのため、建材の他にも家具や家電などから放散されるPFRによるダストへの移行の可能性なども考えられた。また、ダスト中から検出されたPFRsについて、2010年～2014年までに国内の6都市で実施されたこれまでの調査報告と比較したところ、TDCPPについては他の調査と比較しても高濃度の傾向が見られた。この要因として、各家庭で使用する年代の異なる家具や家電製品が影響しているものと思われる。さらに、TMP、TEP及びTPPについては、揮発性が高いことから、ダスト以

外にもガス状成分として分布する寄与が大きいものと考えられ、ダストを介した曝露量は比較的少ないものと推測された。

D. 結論

本研究結果より、ハウスダストからは分析の対象とした PFRs 14 成分が検出されており、特に床材の難燃剤として使用される TBOEP が床ダストから高濃度検出される傾向にあった。また、これまでに実施された国内の調査結果と比較して TDCPP が高濃度である傾向が見られたことから、ダスト中の PFRs に関する汚染の影響として、住環境の他に家具や家電などの生活用品からの寄与が比較的大きいものと推測された。今後、アンケート調査に基づいた健康影響や住環境との関連性についても解析を進めることで、ダスト中の PFRs との関連性を明らかにし、さらに PFRs によるダストを介したリスクを明確にすることで、PFRs の室内環境汚染低減に向けた対策の提案を目指す。

E. 参考文献

1. Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Ishikawa, Y., Sunami, M. and Sakai, S.: Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environ. Int.*, 35, 688-693 (2009)

2. Araki A., Saito I., Kanazawa A., Morimoto K., Nakayama K., Shibata E., Tanaka M., Takigawa T., Yoshimura T., Chikara H., Saijo Y., Kishi R. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants. *Indoor Air* 2014; 24: 3-5.

3. Roberts JW, Wallace LA, Camann DE, Dickey P, Gilbert SG, Lewis RG, Takaro TK.

Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2009; 201: 1-39.

4. Butte W, Heinzow B. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2002; 175: 1-46. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination.

F. 研究発表

なし

Table 2-3-1 被験者の属性

項目	区分	N	(%)	
性別	女性	71	100	
年齢	12才未満	0	0	
	12才～19才	0	0	
	20才～24才	1	1	
	25才～29才	2	3	
	30才～34才	11	15	
	35才～39才	9	13	
	40才～44才	7	10	
	45才～49才	16	23	
	50才～54才	12	17	
	55才～59才	8	11	
	60才以上	5	7	
地域	北海道	12	17	
	東北地方	0	0	
	関東地方	24	34	
	中部地方	12	17	
	近畿地方	12	17	
	中国地方	0	0	
	四国地方	0	0	
	九州地方	11	15	
職業	専業主婦(主夫)	71	100	
築年数	1～9	22	31	
	10～19	21	30	
	20～29	18	25	
	30～39	5	7	
	40～49	1	1	
	50～59	2	3	
	120～	1	1	
	喫煙者	有	18	25
喫煙場所		室内	6	8
		室外	12	17
無		53	75	

Table 2-3-2 ダスト試料中 PFR 検出率

検出率 (%)	ダスト試料 (n=71)
TMP	32
TEP	92
TPP	18
TCEP	100
TCPP	100
TDCPP	100
TPHP	100
TIBP	48
TNBP	100
CsDPPH	100
TBOEP	100
TCsP	100
EHDPP	79
TEHP	99

Table 2-3-3 ハウスダスト中の PFRs 濃度.

Compound	LOD	μg/g					
		Mean	SD	Min	Median	(25%, 75%)	Max
TMP	0.055	0.012	0.027	<LOD	<LOD	(<LOD, 0.014)	0.18
TEP	0.026	0.094	0.16	<LOD	0.051	(0.022, 0.095)	1.3
TPP	0.036	0.0023	0.0048	<LOD	<LOD	(<LOD, 0.0030)	0.024
TCEP	0.066	4.8	18	0.039	0.39	(0.17, 1.5)	130
TCPP	0.099	9.2	23	<LOD	3.3	(1.5, 6.8)	150
TDCPP	0.19	30	100	0.17	1.7	(0.52, 5.7)	730
TPHP	0.066	1.0	1.8	0.062	0.65	(0.42, 0.88)	12
TIBP	0.099	0.030	0.045	<LOD	<LOD	(<LOD, 0.049)	0.17
TNBP	0.099	0.065	0.088	<LOD	0.041	(0.023, 0.061)	0.54
CsDPPH	0.066	0.17	0.39	0.011	0.078	(0.045, 0.14)	2.9
TBOEP	0.39	100	210	0.64	19	(5.7, 87)	1500
TCsP	0.033	0.42	0.71	0.032	0.21	(0.12, 0.43)	5.3
EHDPP	1.2	0.34	0.48	<LOD	0.22	(0.061, 0.40)	2.4
TEHP	0.066	0.45	1.7	<LOD	0.17	(0.11, 0.29)	14

2-4 室内空气中 SVOC 濃度

A. 目的

SVOC は蒸気圧が低く吸着性が強いいため、空気中には微量しか存在せず、ほとんどがダストや室内の表面に吸着して存在するとされている。SVOC の摂取アロケーションを評価するためには、吸入・経口・経皮曝露量を把握しなければならない。本研究では、住宅内での曝露経路としてダストによる経口摂取、空気からの吸入摂取を評価する。空气中濃度が低いため、空気サンプリングは大流量で 1 日～1 週間程度の長期間捕集がよく採用されている。しかしながら、現場測定の合理性を考えると 1～2 時間以内のサンプリングが望ましいが、実際にどれぐらいのサンプリングで定量可能なかを調べる必要がある。既往研究では、8 時間の空気捕集で分析が可能であることを報告したが、本研究ではそれより短い 4 時間や 2 時間でも分析に十分な量の物質が捕集できるかを検討すると共に、一般住宅における室内空气中 SVOC 濃度の実態調査を行った。

B. 研究方法

空気サンプリング条件を表 2-4-1 に示す。既往研究では 24 時間の空気サンプリングがよく見られる一方、本研究グループによる先行研究では 8 時間の空気サンプリングを行った結果を示している¹⁾。室内空气中から低濃度で検出される DEHP を検出する目的で長いサンプリング時間を取ることが多い。しかし、現場測定で 8 時間は測定者と居住者共に非常に負担が大きいため、分析可能な量が捕集できる範囲でなるべくサンプリング時間を短くすることが望ましい。

同室において、2 時間 (100mL * 120min=12L) と 4 時間 (100mL * 240min=24L) のサンプリングを行った。GC-MS の分析条件を表 2-4-2 に示す。国内可塑剤生産量から DEHP 及び DINP が最も量が多く²⁾、特に DEHP は建材や生活用品に長い間使われてきている。近年は DEHP の生産量が徐々に減る一方で DINP の生産量が増える傾向を見せているが、DEHP は使用期間が長く生産量も膨大であったため既存生産分と生活環境における残存分は大きいと考えられる。そのため、本研究でもハウスダストに対しては DINP を含めた成分分析を行っているが、櫻田・金らが先行研究で固体吸着-GC-MS 法では DINP 及び DIDP はピークが広域に広がり定量が難しいことを報告している。

そのため、本研究では DEP、DnPP、DIBP、DBP、DPenP、DHexP、BBP、DCHP、DEHP の 9 成分を定性定量している。

C. 結果及び考察

(1) サンプリング時間の検討

空気サンプリング時間の検討試験結果を図 2-4-1 に示す。

住宅測定から主に検出された物質は DEP、DnPP、DIBP、DBP、DEHP の 5 成分、他の 4 成分は検出されなかった。気中濃度が高いのは DBP、DIBP であり、DEHP と DEP は同程度の濃度を示しているが、いずれにしても小数点 1 桁以下の低濃度である。

同時に行ったサンプリング結果における大きな濃度差は見られなかった。しかしながら、Bedroom A_1st の 2 時間サンプリングにおける DEHP 及び DEP 濃度が徐々に

下がる一方 DIBP は濃度が高くなる傾向を示し、2h_03 の DEHP は定量下限に近い濃度まで下がっている。Bedroom A_2nd 及び Tatami room の結果からも、2 時間/4 時間いずれのサンプリング時間でも結果はほぼ同じであり、DEHP までの分析に問題はないと判断された。

(2) 実住宅における SVOC 濃度

実住宅 8 件を対象にした SVOC 濃度測定結果を図 2-4-2 に示す。

実住宅の測定においても、定性定量した 9 成分 (DEP、DnPP、DIBP、DBP、DPenP、DHexP、BBP、DCHP、DEHP) の内、主に検出された物質は DEP、DnPP、DIBP、DBP、DEHP の 5 成分であり、他の 4 成分は検出されなかった。

気中濃度が最も高く検出されたのは DIBP であり、次いで DBP、DEHP、DEP、DnPP の順となった。DIBP はとりわけ濃度が高い 2 住宅が存在し、他の住宅ではさほど高くない。DBP 及び DEHP は全住宅で満遍なく検出されているが、特に偏差が小さく均一な銅の分布を示す成分は DEHP である。

DIBP は 2 住宅だけ 1 μg を超える若しくは 1 μg に近い値を示し、DBP も 1 住宅だけ 0.5 を超えているが、他はすべて 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満の低濃度である。いずれの SVOC 成分も環境中 VOC に比べると低いレベルである。

一方、同じ住宅においてリビングと主寝室の濃度差が大きくないのは、空気中 SVOC 濃度は内装材や生活用品の影響を短時間で直接的に受けない、若しくは空気中濃度が低い建材や用品から放散されて

も空気濃度としては大きくは反映されないためと解釈できる。

(3) 吸入摂取量の推定

実住宅での測定結果から室内空気から呼吸による摂取する量 (吸入摂取量) を試算すると表 2-4-4 及び表 2-4-5 になる。

呼吸量 (図 2-4-1) は年齢別に異なるが、1 歳の幼児は 5.2 $\text{m}^3/\text{日}$ 、成人男性は 22.2 $\text{m}^3/\text{日}$ の空気を呼吸により肺に取り込んでいる³⁾。現代人は、1 日のうち 80~90% を車両を含む室内で過ごしていると言われていた。ここでは、TDI 値及び 1 歳男児及び 20 歳成人男性の室内滞在時間は本報告書「5. SVOC の多経路多媒体曝露を考慮した居住者の健康リスク評価」のデータを用いた。平均体重はそれぞれ 10.5kg、64.4kg である⁴⁾。

呼吸量は乳児が成人の 1/4.3 倍、体重は 1/6.1 倍であるため、同室に同じ時間滞在すると体重当たりの吸入摂取量は 1 歳児が 1.4 倍多くなる。更に、乳児はほぼ 1 日中室内で暮らすため摂取量はより多くなる。ここで、成人男性の室内滞在時間は 15.8 時間と計算すると、総合的には乳児が成人より室内空気による影響は約 2.2 倍大きくなる。住宅内濃度として、DEP 0.02~0.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.07 \pm 0.04)、DnPP 0.01~0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.03 \pm 0.01)、DIBP 0.04~1.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.35 \pm 0.44)、DBP 0.05~0.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.22 \pm 0.15)、DEHP 定量下限以下~0.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.20 \pm 0.11) であり、平均濃度としても濃度範囲としても DIBP が最も高い値を示した。次いで DBP、DEHP の順である。

住宅の測定結果から乳児 (1 歳男児) の室

内における吸入摂取量は DIBP 0.018～0.635 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (平均 0.174 \pm 0.216)、DBP 0.025～0.288 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (平均 0.110 \pm 0.074)、DEHP ～ 0.215 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (平均 0.098 \pm 0.052) 範囲である。

成人 (20 歳男性) の場合は、DIBP 0.008～0.293 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (平均 0.080 \pm 0.100)、DBP 0.012 ～ 0.133 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (平均 0.051 \pm 0.034)、DEHP ～ 0.099 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (平均 0.045 \pm 0.024) である。

TDI に対する摂取割合として DIBP および DBP が最も量が多く、DIBP に対する乳児の空気からの摂取割合は 12.7%、DBP は 5.8% だった。他の物質は TDI が比較的高いため割合としては小さい。

D. 結論

本研究では事前測定から有効な空気サンプリング時間を決め、8 家屋、16 ヶ所における SVOC の空气中濃度測定を行った。既存の測定に比べて短時間・小流量である 2 時間 (捕集量 12L) / 4 時間 (捕集量 24L) いずれのサンプリング時間でも結果はほぼ同じであり、DEHP を含む分析に問題はなないと判断された。標準液 9 成分の定性定量を行い、実住宅の空気からは DEP、DnPP、DIBP、DBP、DEHP の 5 成分が検出された。

DBP 及び DEHP は全住宅で満遍なく検出され、特に偏差が小さく均一な濃度分布を示す成分は DEHP であった。一部住宅で DIBP や DBP が 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えているが、他は 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満の低濃度であった。また、同じ住宅においてリビングと主寝室の濃度差は大きくない。

成人男性に比べ乳児は室内空気による影

響が約 2.2 倍大きくなる。TDI に対する摂取割合として DIBP および DBP が最も量が多く、DIBP に対する乳児の空気からの摂取割合は 12.7%、DBP は 5.8% だった。他の物質は TDI が比較的高いため割合としては小さい試算となった。

今後は、住宅測定の数を増やしてより詳しい実態調査を行い、経口・経皮・吸入による全摂取量に対する吸入の寄与を把握する必要がある。

E. 引用文献

- (1) 金勲, 樺田尚樹 他: 厚生労働科学研究費補助金・健康安全・危機管理対策総合研究事業「半揮発性有機化合物をはじめとした種々の化学物質曝露によるシックハウス症候群への影響に関する検討」(研究代表者: 樺田尚樹) 平成 29 年度分担・総合研究報告書, 2018.3, pp.16-19, pp.25-40
塩ビ工業・環境協会: 可塑剤出荷量統計データ, http://www.vec.gr.jp/lib/lib2_6.html#cc (参照: 2018.09.15.)
- (2) 放射線審議会基本部会: 外部被ばく及び内部被ばくの評価法に係わる技術的指針, p.28, 1999.4
- (3) 政府統計の総合窓口: 国民健康・栄養調査—身長・体重の平均値及び標準偏差・年齢階級、身長・体重別、人数、平均値、標準偏差・男性・女性、1 歳以上〔体重は妊婦 除外〕、<https://www.e-stat.go.jp/dbview?sid=0003224177> (参照: 2020 年、3 月 20 日)

F. 研究発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 2-4-1 空気サンプリング条件

捕集管	Gerstel Tube、ガラス、L 180mm, φ 6mm
吸着剤	Tenax-TA 60/80
吸引量	100mL * 240 min = 24L
測定箇所	Living room、Bedroom

表 2-4-2 GC-MS 分析条件

カラム	5MS/Sil、30m / 250um / 0.25um
スプリット比	Splitless
昇温条件	40°C (5min hold) → 300°C (at 10°C/min) → 5min hold
分析モード	SIM (m/z = 149.0) and SCAN

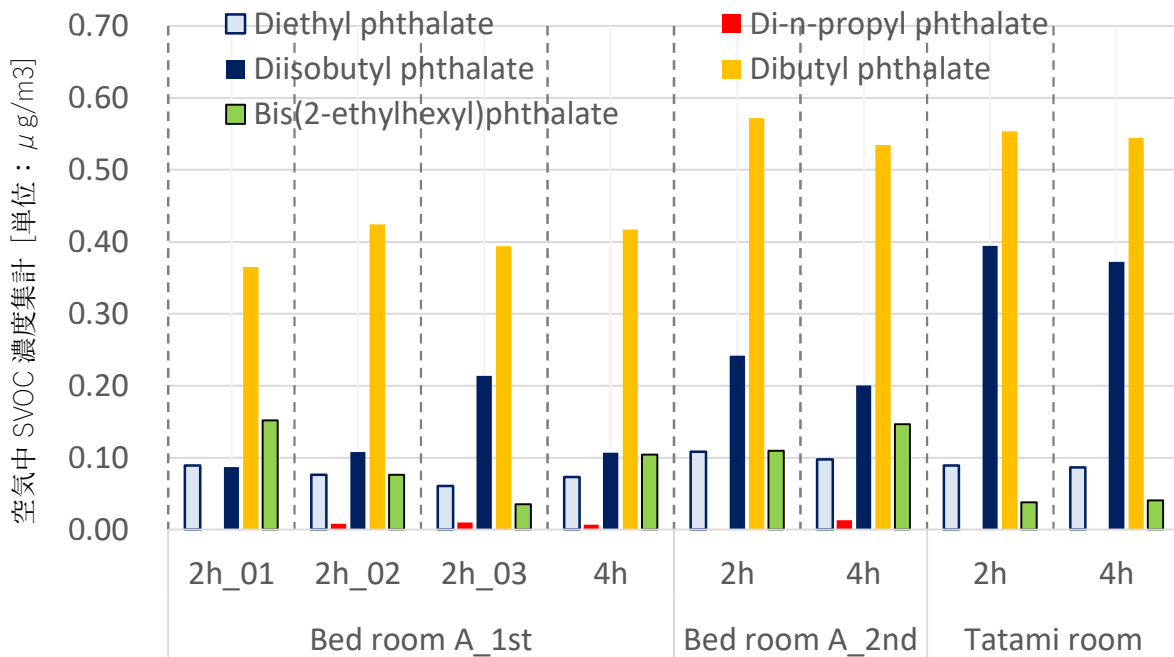


図 2-4-1 空気サンプリング時間による SVOC 濃度 (2 時間/4 時間サンプリング)

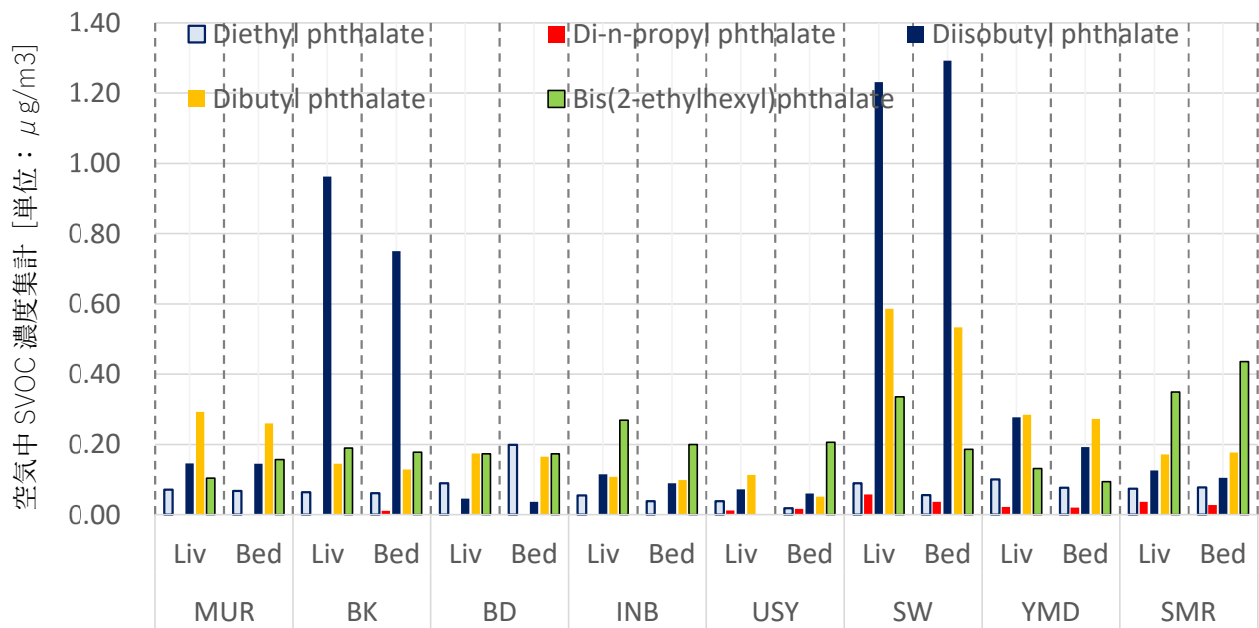


図 2-4-2 実住宅における SVOC 濃度測定結果

表 2-4-3 空气中 SVOC 濃度集計 [単位 : μg/m³]

		Mean	S.D.	90%ile	Median	10%ile
Diethyl phthalate	DEP	0.07	0.04	0.13	0.07	0.03
Di-n-propyl phthalate	DnPP	0.03	0.01	-	0.02	-
Diisobutyl phthalate	DIBP	0.35	0.44	1.25	0.14	0.04
Dibutyl phthalate	DBP	0.22	0.15	0.55	0.17	0.08
Di-n-pentyl phthalate	DPenP					
di-n-hexyl phthalate	DHexP					
n-butyl benzyl phthalate	BBP					
Dicyclohexyl phthalate	DCHP					
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	0.20	0.11	0.38	0.18	0.07

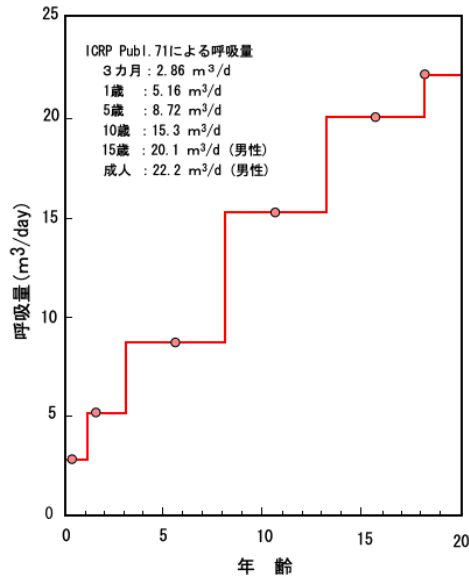


図 2-4-3 年齢別呼吸量³⁾

表 2-4-4 1歳男児の吸入摂取量推算値 [単位 : μg/kg/day]

		Mean	S.D.	Max	90%ile	Median	10%ile	Min	TDI
Diethyl phthalate	DEP	0.036	0.019	0.098	0.064	0.034	0.016	0.009	5000
Di-n-propyl phthalate	DnPP	0.013	0.007	0.029	-	0.011	-	0.006	
Diisobutyl phthalate	DIBP	0.174	0.216	0.635	0.614	0.067	0.021	0.018	5
Dibutyl phthalate	DBP	0.110	0.074	0.288	0.270	0.085	0.042	0.025	5
Di-n-pentyl phthalate	DPenP								
di-n-hexyl phthalate	DHexP								
n-butyl benzyl phthalate	BBP								200
Dicyclohexyl phthalate	DCHP								
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	0.098	0.052	0.215	0.184	0.090	0.032	< 0.001	30

表 2-4-5 20歳成人男性の吸入摂取量推算値 [単位 : μg/kg/day]

		Mean	S.D.	Max	90%ile	Median	10%ile	Min	TDI
Diethyl phthalate	DEP	0.017	0.009	0.045	0.029	0.016	0.007	0.004	5000
Di-n-propyl phthalate	DnPP	0.006	0.003	0.013	-	0.005	-	0.003	
Diisobutyl phthalate	DIBP	0.080	0.100	0.293	0.284	0.031	0.010	0.008	5
Dibutyl phthalate	DBP	0.051	0.034	0.133	0.125	0.039	0.019	0.012	5
Di-n-pentyl phthalate	DPenP								
di-n-hexyl phthalate	DHexP								
n-butyl benzyl phthalate	BBP								200
Dicyclohexyl phthalate	DCHP								
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	0.045	0.024	0.099	0.085	0.041	0.015	< 0.001	30