

平成31年度～令和2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)  
分担総合研究報告書

3. 一般住宅のハウスダスト中リン酸エステル類の分析

研究分担者 戸次 加奈江 国立保健医療科学院

**研究要旨：**準揮発性有機化合物（SVOC）として、室内汚染と健康影響が懸念されるリン系難燃剤（PFRs）は、揮発性が低いことから室内ではハウスダストや空気中の微小粒子に吸着して存在するため、経口曝露や吸入曝露により摂取される可能性が高い。また、室内で長時間過ごす感受性の高い子供への健康影響との関連性が懸念されている。実際に、室内環境中のPFRs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がこれまでの調査から示されていることから、今後、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汚染実態調査を行った。結果として、ハウスダストからはPFRs14成分（TMP、TEP、TPP、TIBP、TBOEP、TCEP、TEHP、TCEP、TCIPP、TDCIPP、TPHP、TCsP、EHDPHP、CsDPHP）が検出され、特に床材の難燃剤として使用されるTBOEPがダストから高濃度検出され、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（ $1.0 \pm 1.8 \mu\text{g/g}$ ）が比較的高濃度であった。これらは、家具や家電などの生活用品にも多く使用されるものであり、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。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。

**A 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。リン酸エステル系難燃剤（PFRs）は、ハロゲン系難燃剤である有機臭素系難燃剤（BFRs）の代替として近年急速に需要が急増してい

る。PFRsは、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示されており2)、特に、室内で長時間過ごす感受性の高い子供への曝露と健康影響との関連性が懸念されている。このような実態を踏まえ、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、ハウスダスト中のPFRに関する分析法を確立し、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。

## B 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、CsDPhP)(Figure 3-1)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70件(2019年度)及び82件(2020年度)の家庭である。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～11月及び2020年10月～11月の間に実施した。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。本調査は、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(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 $100\mu\text{m}$ 以下( $<100\mu\text{m}$ )及び $100\text{--}150\mu\text{m}$ のものを $20\text{mg}$ 分析に用いた。このとき分析に用いたハウスダストは全162サンプルである。各サンプルは、令和元年度報告書「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 $20\text{mg}$ を $3\text{ml}$ のアセトニトリルで超音波抽出した後、 $1\text{ml}$ 分取したものをフィルター(孔径 $0.2\mu\text{m}$ , Millipore)で処理し、溶媒を乾固させた。その後、 $200\mu\text{l}$ のアセトニトリルに再溶解させLC-MS/MS(Waters)(Table 3-1)で分析し、カラムにはKinetex C18( $50\text{mm}\times 2.1\text{mm}$ ,  $1.3\mu\text{m}$ , Phenomenex)を用いた。

## C 結果及び考察

### C.1 ハウスダスト中のリン系難燃剤に関する分析

初めに、ハウスダストを対象とした抽出方法を検討したところ、アセトニトリルに

より、対象とする化合物を感度良く検出することができた。このとき、添加回収率は80～104%であり、比較的揮発性の高いTEP、TPP及びTIBPについては回収率が若干低い傾向にあったものの、検量線はダスト試料の有無に関わらず、いずれも同程度の傾きを示し、相関係数( $r^2$ )の良好な直線性(0.01-5 ng/ml) (Table 3-2) が得られた。そのため本研究では、同位体標識物質を内標準物質とする内標準法を定量法として定めた。

## C.2 ハウスダスト中のPFRs濃度

調査より収集したダスト (<100  $\mu\text{m}$ ) からは、対象としたPFR14成分のうち11成分が検出され、中でもTCEP、TCPP、TDCPP、TPHP、TNBP、CsDHP、TBOEP及びTCsPの8種類の検出率が高い傾向にあり、他の成分と比較しても比較的高濃度であった (Table 3-3)。続いてTEHP (40%) > EHDPP (7.0%) > TNBP (0.6%) 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PFRsはTBOEP (8.0  $\mu\text{g/g}$ ) であり、続いてTCPP (4.3  $\mu\text{g/g}$ ) > TDCPP (3.5  $\mu\text{g/g}$ ) > TPHP (0.8  $\mu\text{g/g}$ ) > TCsP (0.5  $\mu\text{g/g}$ ) > TCEP (0.4  $\mu\text{g/g}$ ) > CsDHP (0.1  $\mu\text{g/g}$ ) であった。TBOEPは、一般にフローワー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、検出された成分には、TPHPやTDCPPが含まれていたが、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。

さらに本研究では、**mouthing**行動などによる経口摂取の可能性が高い100  $\mu\text{m}$ 以下の粒径ダストに加え、接取する可能性のある100-250  $\mu\text{m}$ の粒径ダストについても同様に成分を測定したところ、各成分の濃度分布は100  $\mu\text{m}$ 以下の粒径ダストと同様な傾向が見られ、検出率及び濃度共に同様なレベルであることが確認された。

## D 結論

本研究結果から、LC-MS/MSによりハウスダスト中のPFRsを精度良く迅速に分析することができた。また、ハウスダストからは分析の対象としたPFRs 11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。ダスト中のPFRsに関する汚染の影響として、住環境の他に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と住環境や生活用品との関連性についても詳細に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の室内環境汚染の低減に向けた対策の提案に繋げていくことを目指す。

## E 引用文献

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.

## F 研究発表

学会発表

1. 戸次加奈江, 荒木敦子, アイツバマイゆふ, 東賢一, 岸玲子. 様々なダスト形態を活用した室内有機リン系難燃剤の分布解析. フォーラム2020衛生薬学・環境トキシコロジー ; 2020. 9.4-5 ; 愛知. 同講演集.
2. 戸次加奈江, 東賢一, 稲葉洋平, 金勲. 全国の一般家庭から採取した床ダスト中のリン系難燃剤に関する汚染実態調査. 第91回日本衛生学会学術総会. 2020. 3. 6-8 ; 富山. 同講演集.

## G 知的財産権の出願・登録状況

なし

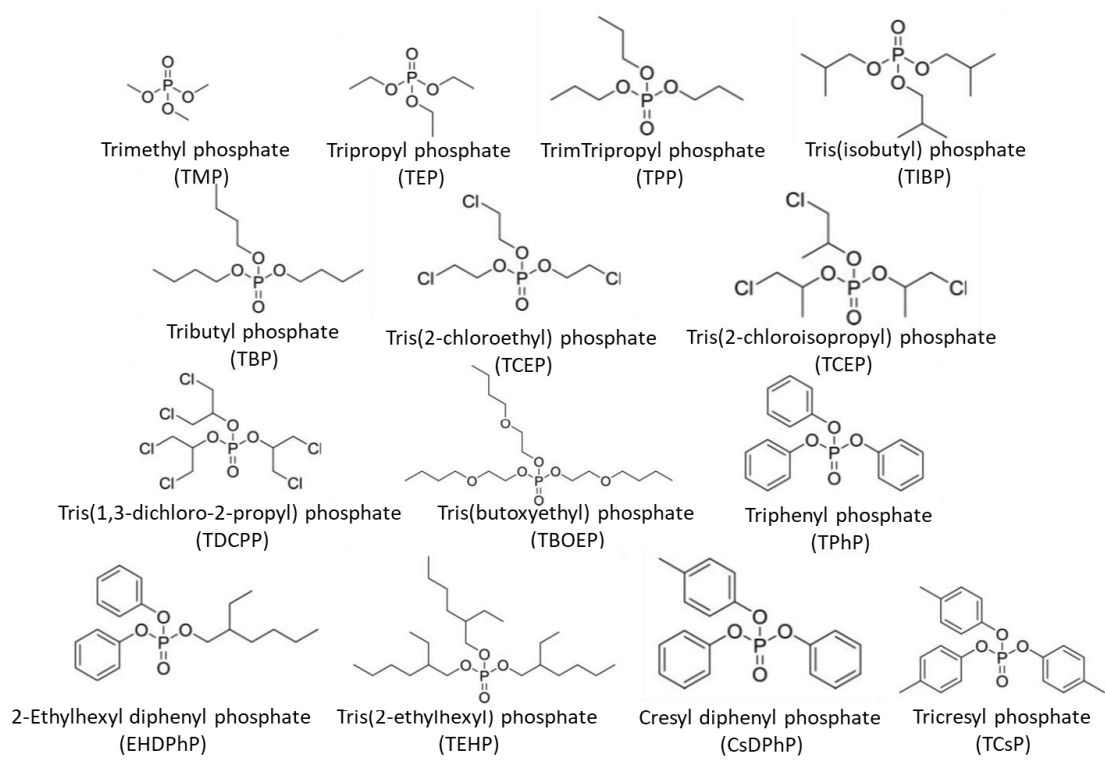


Figure 3-1 リン系難燃剤

Table 3-1 Analytical condition for LC-MS/MS

---

Instrument: LC-MS/MS (Xevo TQ-S, Waters)  
 Mobile phase : A) Water containing 10 mM Ammonium acetate  
                   B) Methanol containing 10 mM Ammonium acetate  
 Gradient: hold at 60% B for 1 min, 60% to 70% in 1 min, 70% to 95% B in 6 min,  
 95% to 50% in 4 min, hold for 3 min  
 Flow rate: 0.3 ml/min  
 Column: Kinetex C18, 50 mm x 2.1 mm, 1.3  $\mu$ m (Phenomenex)  
 Column temperature: 50°C

---

Table 3- 2 検量線及び LOD/LOQ

Compound	Range ( $\mu$ g/ml)	Regression equation	coefficient of determination ( $r^2$ )	LOD	LOQ
TMP	0.01-0.5	$y = 27.099x - 0.0488$	0.9985	0.03	0.10
TEP	0.01-0.5	$y = 40.228x - 0.0262$	0.9990	0.01	0.05
TPP	0.01-0.5	$y = 19.819x + 0.0304$	0.9992	0.02	0.07
TIBP	0.01-0.5	$y = 5.3982x + 0.0154$	0.9996	0.02	0.08
TNBP	0.01-0.5	$y = 14.011x + 0.0008$	0.9995	0.02	0.07
TCEP	0.01-0.5	$y = 2.5238x - 0.006$	0.9998	0.00	0.01
T CPP	0.01-0.5	$y = 4.5867x - 0.0072$	0.9990	0.00	0.01
TEHP	0.01-1.0	$y = 10.698x + 0.0508$	0.9988	0.00	0.01
EHDPP	0.1-2.0	$y = 2.5402x + 0.1373$	0.9969	0.04	0.13
TBOEP	0.02-1.0	$y = 4.0015x + 0.0509$	0.9990	0.01	0.04
TDCPP	0.01-1.0	$y = 5.894x - 0.0405$	0.9997	0.01	0.02
T PHP	0.01-0.5	$y = 4.6857x + 0.00009$	0.9994	0.002	0.01
CsDPhP	0.01-0.5	$y = 1.1818x + 0.0017$	0.9999	0.002	0.01
TCsP	0.01-5	$y = 2.8191x - 0.0053$	0.9999	0.001	0.004

Table 3- 3 ハウスダスト中の PFRs 濃度

	µg/g (<100 µm)						µg/g (100-250 µm)				
	LOD	Min	Med	(25%, 75%)	Max	Detection (%)	Min	Med	(25%, 75%)	Max	Detection (%)
TCEP	0.066	< LOD	0.4	(0.2, 1.4)	220	96	< LOD	0.2	(< LOD, 0.9)	310	67
TCPP	0.099	< LOD	4.3	(1.9, 10)	160	99	< LOD	4.8	(1.5, 14)	360	96
TDCPP	0.19	< LOD	3.5	(1.2, 17)	520	98	< LOD	3.8	(1.3, 17)	1700	98
TPHP	0.066	< LOD	0.8	(0.5, 1.4)	14	98	< LOD	0.7	(0.4, 1.3)	48	99
TNBP	0.099	< LOD	< LOD	(< LOD, < LOD)	0.10	0.6	< LOD	< LOD	(< LOD, < LOD)	< LOD	1.2
CsDPP	0.066	< LOD	0.1	(< LOD, 0.35)	13	78	< LOD	0.1	(< LOD, 0.4)	14	67
TBOEP	0.39	< LOD	8.0	(2.1, 24)	310	95	< LOD	9.0	(2.4, 28)	660	96
TCsP	0.033	< LOD	0.5	(0.1, 1.5)	2100	87	< LOD	0.2	(< LOD, 0.9)	84	59
EHDPP	1.2	< LOD	< LOD	(< LOD, < LOD)	8.7	7.0	< LOD	< LOD	(< LOD, < LOD)	20	6.7
TEHP	0.066	< LOD	< LOD	(< LOD, 0.16)	14	40	< LOD	< LOD	(< LOD, 0.10)	22	34