

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)
分担研究報告書

3. 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

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

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排出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、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. 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ジフェニルエーテル類 (PBDEs) 及びポリ臭素化ジフェニル類 (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⁾。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、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とした。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を調べるため、平衡してアンケート調査を実施することとした。

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

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) の家庭であり、被験者の属性を Table 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～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。

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) 及び 100-150 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 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 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) 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

調査より収集したダスト (<100 μm) 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、CsDPHP、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 3-2)。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 $\mu\text{g/g}$) > CsDPHP (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 μm 以下の粒径ダストに加え、摂取する可能性のある 100–250 μm 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 μm 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

本研究結果より、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, Sakai S. Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environ. Int.* 2009; 35: 688-693.
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. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2002; 175: 1-46.

F. 研究発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

Table 3-1 被験者の属性

調査項目		居間	寝室
壁材	木質系の建材	9	11
	PVC	51	50
	紙クロス	91	88
	その他（塗装/珪藻土 etc.）	11	13
床材	PVC	4	2
	木材/フローリング	81	90
	絨毯	64	23
	その他（ござ, たたみ etc.）	13	47
換気対策	窓やドア開け	151	150
	部屋以外の換気扇をまわす	28	13
	空気清浄機	47	31
	換気しない	2	3
	その他（自然空気孔あり etc.）	1	2
強制換気	あり	44	
	なし	118	
リフォーム	あり	46	
	なし	116	
地域	北海道	26	
	関東地方	59	
	中部地方	26	
	近畿地方	26	
	九州地方	25	
世帯収入	200 万未満	2	
	200～400 万未満	18	
	400～600 万未満	41	
	600～800 万未満	31	
	800～1000 万未満	15	
	1000～1200 万未満	8	
	1200～1500 万未満	1	
	1500～2000 万未満	3	
	2000 万円以上	0	
	わからない	43	
自宅の種類	戸建て	84	
	集合住宅	77	

	無回答	1
建物	木造	76
	鉄骨造	48
	コンクリート造	37
	その他	1
築年数 (年)	0～1	11
	1～2	13
	2～5	18
	5～10	31
	10～20	40
	20～	48
	わからない	1

Table 3-2 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
CsDPPH	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