

博士論文

製品中に含有する残留性有機汚染物質  
(POPs)のリスク評価

Risk assessment of persistent organic pollutants  
(POPs) contained in the product

国立大学法人 横浜国立大学大学院  
環境情報学府

片岡 敏行  
Toshiyuki Kataoka

2013年6月



# 目次

序 章 研究の目的と方法 .....	1
第1節 目的 .....	1
第2節 方法 .....	6
2.1 項 TBTO 分析方法 .....	6
2.2 項 HBCD 分析方法 .....	7
2.2.1 標準物質類 .....	7
2.2.2 試薬類 .....	7
2.2.3 器具類 .....	8
2.2.4 機器分析 .....	8
2.2.5 検量線 .....	8
2.2.6 同定及び定量 .....	9
2.2.5 定量下限 .....	10
2.2.6 含有試験方法 .....	11
2.2.7 放散試験方法 .....	11
1) ヘッドスペースバイアルを用いた放散試験方法 .....	11
2) 小型チャンバーを用いた放散試験方法 .....	12
2.3 項 PBDE 分析方法 .....	15
2.3.1 標準物質類 .....	15
2.3.2 試薬類 .....	16
2.3.3 機器分析 .....	16
1) 検出法の選択 .....	16
2) GC/HRMS 分析条件 .....	16
2.3.4 検量線 .....	18
1) 標準液の測定 .....	18
2.3.5 含有試験方法の検討 .....	20
1) 抽出方法 .....	20

2.3.6 溶出試験方法.....	22
2.3.7 同定と定量 .....	23
1) 同定.....	23
2) 定量.....	23
2.3.8 定量下限.....	23
3.1 項 TBTO 副生事例及び分析方法 .....	25
3.1.1 TBT 化合物副生事例 .....	25
1) 船底防汚塗料.....	25
2) 家庭用品.....	26
3.1.2 有機スズ化合物中の不純物としての TBT 含有割合 .....	28
3.1.3 分析方法.....	30
1) 概要.....	30
2) TBT 分析方法.....	30
3) TBTO 分析方法 .....	33
4.1 項 規制に関する動向 .....	43
4.1.1 POPs 条約に関する規制 .....	43
4.1.2 トリブチルスズ化合物に関する国内規制 .....	46
第 1 章 副生 TBTO のリスク評価.....	50
第 1 節 TBTO の検出方法開発 .....	50
1.1 分析方法 .....	50
【直接導入質量分析分析-正化学イオン化 (DIMS-PCI) 】 .....	50
1.2 TBTO 含有製品における分析方法の検討.....	54
1.2.1 試験方法概要.....	54
1) 標準物質類 .....	54
2) 試薬類 .....	54
3) 正化学イオン化(PCI)法 .....	55
1.2.2 検量線 .....	57
1) 標準液の測定.....	57
2) 検量線の作成 .....	57

第 2 節	TBTO 副生機構の解明 .....	59
2.1 項	TBTO 副生に及ぼす水分影響調査 .....	59
2.2 項	反応機構の推定 .....	64
第 3 節	製品中 TBTO のリスク評価 .....	65
3.1 項	暴露評価 .....	65
1)	TBTO の推定副生量 .....	65
2)	消費者製品からの暴露量の推定 .....	65
3)	ヒトの推定 1 日暴露量の設定 .....	65
3.2 項	リスク評価 .....	67
第 2 章	製品中に残留する HBCD のリスク評価 .....	69
第 1 節	含有量測定結果 .....	69
第 2 節	放散試験結果 .....	71
2.1 項	設定条件の検討結果 .....	71
2.2 項	カーテン及びカーファブリック製品 .....	74
2.3 項	断熱材及び畳製品 .....	85
第 3 節	暴露評価 .....	87
3.1 項	カーテンの使用による室内暴露の評価 .....	87
3.1.1	カーテンからの HBCD 放散量 .....	87
3.1.2	ヒトの推定 1 日暴露量の設定 .....	88
3.2 項	カーファブリックの使用による車内暴露の評価 .....	89
3.2.1	カーファブリックからの HBCD 放散量 .....	89
3.2.2	推定暴露量の算出 .....	90
3.2 項	断熱材製品による暴露評価 .....	91
第 4 節	有害性評価 .....	92
4.1 項	ヒト健康への影響 .....	92

4.2 項	リスク評価に用いる無毒性量等	94
4.3 項	不確実係数の算出	98
第 5 節	リスク評価	98
5.1 項	カーテンの使用による室内暴露の評価	98
5.2 項	カーファブリックからの放散による車内暴露の評価	99
5.3 項	断熱材製品からの放散による室内暴露の評価	99
第 3 章	製品中に残留する PBDE による暴露評価	100
第 1 節	調査対象製品	100
第 2 節	含有試験結果	101
2.1 項	PBDE 合計値	101
2.2 項	PBDE 詳細結果	103
第 3 節	溶出試験結果	111
第 4 節	暴露評価	114
4.1 項	放散量の推定	114
4.1 項	溶出試験による排出量の推定	114
第 5 節	リスク評価	115
5.1 項	リスク評価に用いる無毒性量等	115
5.2 項	不確実係数積の算出	115
5.3 項	ポリウレタンフォーム製品の PBDE リスク評価	116
終 章	研究のまとめ	117
第 1 節	結論	117
第 2 節	今後の課題	117
引用文献		118



## 序 章 研究の目的と方法

### 第1節 目的

環境中における残留性が高いダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル(PCB)及び DDT 等の POPs (Persistent Organic Pollutants) については、一部の国々の取組のみでは地球環境汚染の防止には不十分であり、国際的に協調して POPs の廃絶、削減等を行う必要があることから、2001年5月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が採択された<sup>1)</sup>。これらの POPs 物質に関しては、一部、適用除外用途(エッセンシャルユース)があるものの、基本的には製造、使用、輸入及び輸出することが事実上禁止されている<sup>2)</sup>。しかし、これまでもダイオキシン類、PCB、ヘキサクロロベンゼン(HCB)などの副生が確認される製品(農薬<sup>3)</sup>、顔料及びその原料<sup>4)</sup>等)が市場に流通していたことが確認されており、規制されたからと言って完全に廃絶されている訳ではない。

日本において、POPs 条約対象物質の製造、使用、輸入及び輸出については、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)、農薬取締法、「薬事法」(1960年(昭和35年)法律第145号)、「外国為替及び外国貿易法」(1949年(昭和24年)法律第228号)に基づく「輸出貿易管理令」(1949年(昭和24年)政令第378号)及び「輸入貿易管理令」(1949年(昭和24年)政令414号)に基づき、禁止又は事実上禁止されている<sup>5)</sup>。

特に、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)は、工業用の化学物質が製造・輸入された後に環境を経由して、人及び動植物に対して長期的な影響を未然に防止することを目的としており、難分解性、高蓄積性、人又は高次捕食動植物への毒性のある化学物質を「第一種特定化学物質」に指定し、製造輸入を事実上禁止している。さらに、特定用途以外での使用禁止、政令指定製品の輸入禁止、第一種特定化学物質に指定された化学物質を含有する製品についての回収命令等の措置を講じることにより、我が国においては使用が事実上禁止されている。ダイオキシン類以外の POPs に関する規制は、この化審法で担保されており、POPs 条約で規制がかかることになった化学物質は、化審法において第一種特定化学物質として規制されることとなる。第一種特定化学物質については、たとえ不純物としての非意図的な副生であっても原則としては許容されるべきではないが、技術的に副生がどうしても不可避なケースについては、人健康への被害又は環境の汚染を生じるおそれがないことを前提とし、かつ、これを供給する事業者によって副生量の低減に向けた最大限の努力が行われる場合に限って当該副生物を規制対象としないことが適当としている<sup>6)</sup>。

化審法の中で、第一種特定化学物質の副生に関しては、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の運用について」以下「運用通知」という。)という通知の中で規定されている<sup>7)</sup>。以下にその運用部分を示す。

『3-2 不純物として含まれる第一種特定化学物質に該当する化学物質の取扱い第一種



特定化学物質に該当する化学物質が他の化学物質に副生成物として微量含まれる場合であって、当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないものとする。』

副生成物として他の化学物質に微量含有される第一種特定化学物質の取扱いに係る考え方を明確化する観点から、平成19年10月15日付けで運用通知を一部改正し、上述の3-2の規定が追加された。ここで、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるためには、製造・輸入事業者は、副生事案が判明した時点で、第一種特定化学物質の副生のメカニズム、副生量、低減方策、最終用途、副生によるリスク等の情報に基づき、第一種特定化学物質が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していることを確認し、又は低減するための方策を検討して、厚生労働省、経済産業省及び環境省（以下「3省」という。）に相談するとしている。なお、「副生によるリスク」の情報とは、当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがないことを判断するために必要なものを想定しているとのことである。

これらの情報を基に「…認められる」場合は、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないこととしている。

また3省は、副生する第一種特定化学物質が微量含まれることが認められた場合の措置について規定している。副生する第一種特定化学物質が微量含まれる化学物質を、当該事実を認識した以降において製造又は輸入する場合は、事業者自らが、BATの原則に基づく当該第一種特定化学物質の化学物質中の含有量に係る上限値（以下、「自主管理上限値」という。）を設定し、当該第一種特定化学物質の含有量の低減方策等とあわせて、あらかじめ3省に文書を提出し、その妥当性について説明することとしている。ここでのBATの原則とは化審法に記載されている、他の化学物質を製造する際に副生する第一種特定化学物質について、「利用可能な最良の技術（BAT：Best Available Technology/Techniques）」の原則を適用し、第一種特定化学物質を「工業技術的・経済的に可能なレベル」まで低減すべきとの考え方のことである。

よって、副生が確認された化学物質に関しては、BATレベルを適用し、当該第一種特定化学物質の含有量の低減方策を検討し、最終用途を明確とし、化学物質のライフサイクルを踏まえたリスク評価をする必要がある。

すなわち、副生する第一種特定化学物質を可能な限り抑制するとの観点から、「利用可能な最良の技術（BAT：Best Available Technology/Techniques）」を適用し、第一種特定化学物質を「工業技術的・経済的に可能なレベル」まで低減することが必要となる。

しかし、この化審法におけるBATの考え方では、化学物質の製造という事業の継続が

前提であり、環境影響や人健康影響が評価された上での基準を設定していないという問題がある。低減措置を行った場合に増加する製造・対策費用に対して、あくまでも採算が取れるレベルがどこにあるのかという観点で設定されているのが現状である。通常 BAT レベルの提案は、費用対効果が優れている対策法により低減可能なレベルとなるため、様々な低減策を調査し、実践し単位製造量あたりの POPs 含有率を求める必要がある。あくまでも例であるが Fig. 1-1 に BAT レベル設定に係わる費用対効果の模式図を示した。

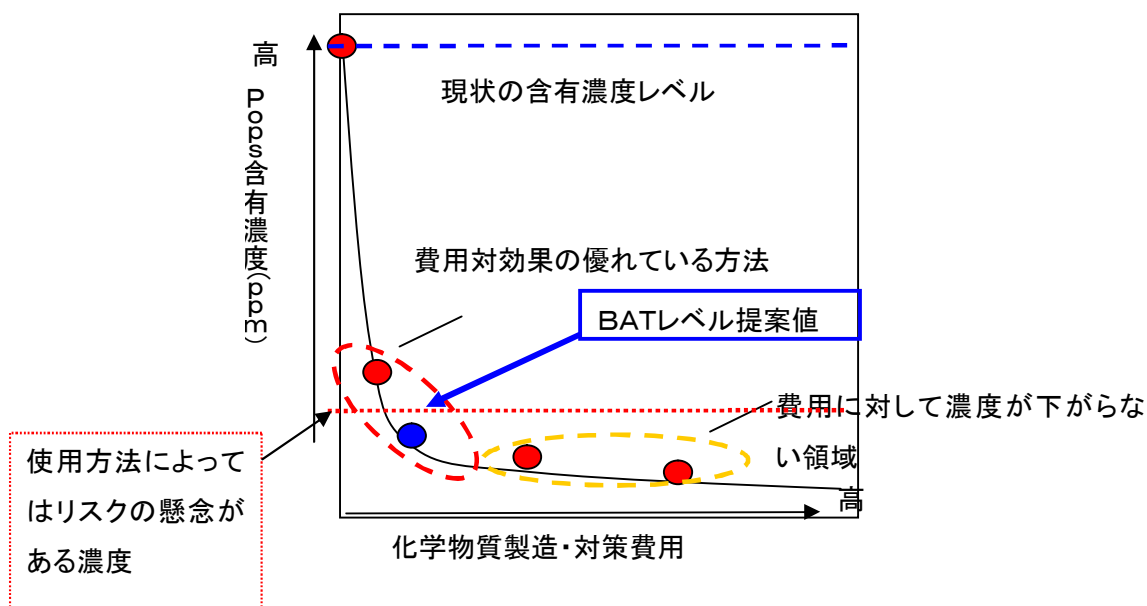


Fig. 1-1 BATレベル設定に係わる費用対効果の模式図

高度な低減対策を行えば、製造工程が増えること等により製造費用が増大してくる。通常は、ある程度までは、POPs 含有量の低減が進むと考えられるが、さらに低減を望む場合、原料のコスト、ロットあたりの製造時間及び製造プラントの改良を行う必要があり、かなりの費用の投資を行ったとしても低減効果が見られなくなる場合もある。ここで、BAT レベルは、低減曲線の変曲点付近の費用対効果が優れている方法を採用することになると考えられる。この時重要なのが、その化学物質が工業製品あるいは市販製品に利用される場合に、その製品からのリスクが懸念されるレベル以下の含有濃度に抑える必要がある。しかし、化学物質は市販製品などにおいて、原料となるため、製品に対する使用量やその製品の使用方法により POPs 物質への暴露量が変わるため、本来であるなら最終製品の使用による暴露シナリオから得られる暴露評価結果から、製品ごとの BAT レベルの設定がなされるべきであると思われる。

たとえば、副生 HCB の問題では、食品添加物の着色料として使用される食紅(食用 104 号及び 105 号)に HCB 不純物として含有しており、成分規格として 5 及び 6.5 ppm

という濃度が設定されている<sup>8)</sup>。この規格設定に先立ち、国立医薬品食品衛生研究所では、食紅中の HCB 含有量の実態調査を行い、色素由来の HCB の 1 日摂取量は 0.92 ng/day となり、WHO の水質基準値より算出した飲料水の摂取量(2 µg/g)よりもはるかに低いため特に問題ないとしている<sup>9)</sup>。また、自動車のテールランプカバーに称される赤色顔料であるソルベントレッド 135 に対する HCB の BAT レベルは 10 ppm と設定されている。先述の食紅が直接暴露であることを考えると、ソルベントレッド 135 の BAT レベルは、少し厳しいと思われる。しかし、多くの化学物質は、様々な分野の製品に使用されており、一つの製品の使用に関するリスクが小さいからと言って、すべての製品で問題ないとは言えない。そのため、POPs 物質で汚染された製品を使用することによる暴露並びにこれらの製品の廃棄時におけるヒト健康や環境中への放散などによるリスクが懸念される。

市販製品をはじめ、消費者が手にすることができる製品には、POPs 物質などの第一種特定化学物質が含有しているものがあるが、それら製品からのリスク評価に関しては、多くの課題がある。

現在では、エッセンシャルユース(不可欠使用用途)を除き原則禁止となっている物質は意図的には添加されていないため、製造時などに副生があったとしても見逃されてしまうことが多い。特に第一種特定化学物質であるトリブチルスズオキシド(TBTO)に関しては、その形態での分析がこれまで行われていなかった為、例え工業製品中に副生していたとしても、含有が確認できず、化審法上規制することができないという問題があった。難分解性・高蓄積性である POPs 物質からのヒト健康や環境への影響を最小限とするためには、まず、世の中に出さないことが最も効果的であると考えられる。そのため、日本においては、化学物質の製造段階で、化審法によって管理することが有効である。そのため TBTO の副生に関する情報を得るためには TBTO の分析手法を確立する必要がある。

本研究では、製品中に副生などにより含有する TBTO の分析方法と副生原因の究明を目的とした。

また、副生以外にも考えられる製品中の POPs 含有経路は主に以下の 3 点であると考えられる。

- ① 条約による使用規制前の製品
- ② エッセンシャルユースでの意図的な添加
- ③ 過去に使用された POPs 含有製品を使用したリサイクル製品

上記の①に関する主要な製品としては、ヘキサブROMシクロドデカン(HBCD)で難

燃加工されたインテリアファブリック(カーテンなど)が相当する。難燃効果を持たせるため、製品中の含有濃度は数%に至るものもあり、規制された後も家屋内で使用されることが考えられるため、詳細な暴露評価が必要となる。しかし、これらの放散速度に関する研究は、Miyake ら<sup>10)</sup>の先行研究以外にほとんどなく、暴露評価が十分とは言えない。Miyake らの研究において共同研究者である筆者は、放散速度測定法の開発を行った。

本研究では、いくつかの製品に関する放散速度の調査を行い、その分布を得て、代表的な放散速度を提案し、HBCD の室内での吸入暴露に関するリスク評価を行うことを目的とした。

②の『エッセンシャルユースでの意図的な添加』に関しては、家屋の建材である断熱材として使用される発砲ポリスチレンの難燃剤である HBCD があげられる。発砲ポリスチレンは建材畳や床壁などの断熱材としての利用があり、これら製品は、家屋の解体まで、身近に存在することとなる。Kemmlin<sup>11)</sup>は断熱材である発砲ポリスチレンからの HBCD の放散速度測定試験を行っているが、測定値にかなりのばらつきがあり、安定した測定ができておらず、暴露評価を行う場合の代表的な放散速度が得られているとは言い難い。そこで本研究では、安定した放散速度測定が可能な方法を検討し、マイクロチャンバー法による建材表面からの HBCD 放散速度測定を行い、室内における HBCD の吸入暴露に関するリスク評価を行うことを目的とした。

③の『過去に使用された POPs サイクル製品』としては、過去にポリブロモジェニルエーテルで難燃加工されたポリウレタンフォームの再製品が挙げられる。本研究では、再生ポリウレタンフォームを使用している自動車用製品を入手し、PBDE の含有量と放散速度を求め、車内における PBDE の暴露評価を行うことを目的とした。

## 第2節 方法

### 2.1 項 TBTO 分析方法

ビス(トリブチルスズ)=オキシド(TBTO)は、有機スズ化合物の一種であり、船底や漁網の防汚剤（海藻や貝殻の付着を防ぐ薬剤）として使用されていた。しかし、その有害性と海洋汚染が問題となり、化審法の第一種特定化学物質に指定され（指定年月日：1989年12月27日）、製造、使用、輸入が実質禁止されている。現在では、工業的に利用されているモノ及びジブチルスズ化合物中の不純物として代表されるトリブチルスズ（TBT）化合物の環境への影響が懸念されてきている。

従来の TBTO 分析は、塩酸によるトリブチルスズクロライド（TBT-Cl）の形成を経て、アルキル化（エチル化、プロピル化等）誘導体を生成させ GC-MS で分析することが一般的である。また、TBTO は熱分解や金属への吸着などにより、ガスクロマトグラフ(GC)による直接の分析は困難であるため、禁止物質であるにもかかわらず、含有確認はできなかった。そのため、TBTO としての存在化学形態での分析が望まれている。

本研究では、これまで困難とされてきた TBTO としての検出方法の開発を行うことを目標として、TBTO の正化学イオン化法(PCI)によるマススペクトルを採取した。プロトン化分子（ $[M+H]^+$ ）である  $m/z=597$  のイオンが観測されており、スズの同位体イオンが存在していることから、 $m/z=597$  と同位体の存在比(Fig. 2-1)を観察することによる TBTO の定性・定量方法を検討した。

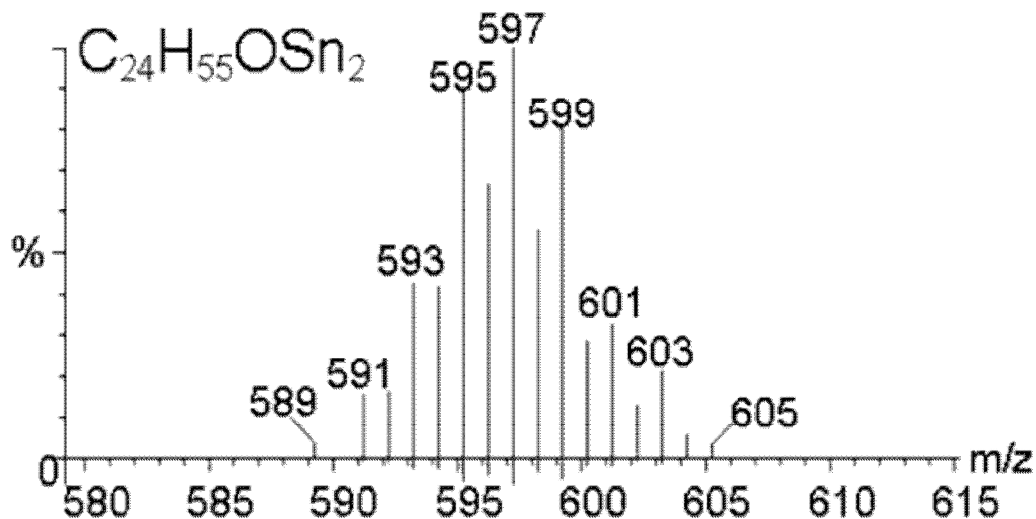


Fig. 2-1 元素の天然理論存在比を用いて計算したピーク強度を基に作成した TBTO のプロトン化分子の同位体イオン強度比（モデル計算結果）

まずそこで、正化学イオン化による最適条件の検討を行うこととした。測定は、ガスクロマトグラフが使用できないため、質量分析計と付属の直接導入装置を用いた検討を行った。しかし、これまで、直接導入法(DI)による質量分析装置での定量方法に関してはほとんど報告がなく、安定して測定することは困難であると考えられた。そこで、内標準法を採用し、ビストリブチルスズスルフィド(TBTS)を試料に添加したものを直接イオン化し、TBTOの定性・定量を行う方法を検討した。

## 2.2 項 HBCD 分析方法

### 2.2.1 標準物質類

#### 【HBCD 標準品】

- 1)  $\alpha$ -HBCD (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 2)  $\beta$ -HBCD (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 3)  $\gamma$ -HBCD (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 4)  $\delta$ -HBCD (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 5)  $\varepsilon$ -HBCD (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社

#### 【HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ 標準品】

- 1)  $\alpha$ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$  (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 2)  $\beta$ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$  (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 3)  $\gamma$ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$  (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社

#### 【HBCD- $\text{d}_{18}$ 標準品】

- 1)  $\alpha$ -HBCD- $\text{d}_{18}$  (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 2)  $\beta$ -HBCD- $\text{d}_{18}$  (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社
- 3)  $\gamma$ -HBCD- $\text{d}_{18}$  (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、トルエン溶液) Wellington Laboratories 社

注) 含有試験では、HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$  をクリーンアップスパイク\*用内標準物質、HBCD- $\text{d}_{18}$  をシリンジスパイク\*\*用内標準物質として使用した。放散試験では、HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$  を内標準物質として使用した。

### 2.2.2 試薬類

- 1) アセトン 残留農薬試験・PCB 試験用 関東化学(株)
- 2) アセトニトリル LC/MS 分析用 関東化学(株)

\* クリーンアップスパイクは、前処理操作中の損失を確認するために添加。各内標準物質は  $^{13}\text{C}$  で標識した安定同位体標識化合物である。

\*\* シリンジスパイクは、クリーンアップスパイクの回収率を確認するための基準として使用する安定同位体標識化合物である。

- 3) メタノール LC/MS 分析用 関東化学(株)
- 4) 超純水 LC/MS 分析用 和光純薬工業(株)
- 5) ジクロロメタン 残留農薬試験・PCB 試験用 関東化学(株)
- 6)ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP) セントラル硝子(株)
- 7) ABS Elut-NEXUS 200 mg/6 mL Agilent Technologies 社
- 8) Sep-Pak Plus Florisil 910 mg Waters 社

### 2.2.3 器具類

- 1) ヘッドスペースバイアル(容量 20 mL) ジーエルサイエンス(株)
- 2) 小型チャンバー セパラブルフラスコ(容量 325 mL)をセパラブルカバー(容量 125 mL、細口を 2 つ設置)で蓋をした容器(ツバ内径 85 mm) 柴田科学(株)

### 2.2.4 機器分析

高速液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS/MS)

#### 【LC 条件】

L C 装置 Agilent 1100 (Agilent Technologies 社)

カラム Ascentis Express C18 (SUPELCO 社)  
長さ 150 mm×内径 2.1 mm×粒径 2.7 μm

移動相 A : 水、B : アセトニトリル/メタノール (1/9)

0→16 min A : B=20 : 80

16→18 min A : 20→0 B : 80→100 linear gradient

18→20 min A : B=0 : 100

20.1→27 min A : B=20 : 80

流量 0.25 mL/min

カラム温度 40°C

注入量 5 μL

#### 【MS 条件】

M S 装置 API4000 (AB SCIEX 社)

イオン化法 ESI (Negative)

測定モード SRM (Selected Reaction Monitoring)

測定イオン各 HBCD 異性体 m/z 640.6 > 78.9 (定量用)

m/z 640.6 > 80.9 (確認用)

各 HBCD-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> 異性体 m/z 652.6 > 78.9

各 HBCD-d<sub>18</sub> 異性体 m/z 657.6 > 78.9

### 2.2.5 検量線

- 1) 検量線作成用標準液の調製

各 HBCD 異性体の 50 μg/mL 標準原液を分取し、アセトニトリルで 1 μg/mL の混合標準液を調製した後、アセトニトリル/水(4/1)溶液で順次希釈して、1~200 ng/mL の混

合標準液を調製した。各 HBCD-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> 異性体の 50 µg/mL 標準原液を分取し、アセトニトリルで 1 µg/mL の混合標準液を調製した後、先程の 1~200 ng/mL 混合標準液に内標準物質として 10 ng/mL となるように添加し、これを検量線作成用標準液とした。

含有試験の場合は、HBCD-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> 異性体と同様に、各 HBCD-d<sub>18</sub> 異性体の 50 µg/mL 標準原液を分取し、アセトニトリルで 1 µg/mL の混合標準液を調製した後、先程の 1~200 ng/mL 混合標準液に内標準物質として 10 ng/mL となるように添加した。

## 2) 検量線の作成

検量線作成用標準液を LC/MS/MS に 5 µL 注入し、得られた SRM クロマトグラムから各 HBCD 異性体(対象物質)及び対応する HBCD-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> 異性体(内標準物質)のピーク面積を求め、横軸に HBCD 濃度(ng/mL)、縦軸に対象物質の内標準物質に対するピーク面積比をプロットし、検量線を作成した。一例として α-HBCD 検量線を Fig. 2-2 に示す。

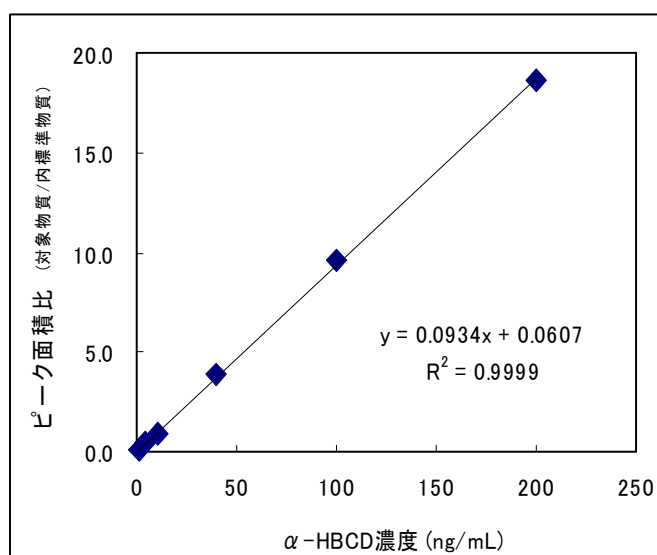


Fig. 2-2 α-HBCD 検量線の一例

## 2.2.6 同定及び定量

### 1) 同定

分析試料液 5 µL を LC/MS/MS に 5 µL 注入し、得られた SRM クロマトグラム上のピーク保持時間(リテンションタイム)が標準物質とほぼ同一であれば対象物質として同定した。

### 2) 定量

同定された対象物質及び内標準物質のピーク面積比を検量線に代入し、分析試料液



中の対象物質の量を算出した後、以下の式によって試料の含有濃度または放散速度を算出した。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W}$$

$C_i$  : 試料の HBCD 含有濃度または放散速度 ( $\mu\text{g/g}$  または  $\mu\text{g/m}^2/\text{h}$ )

$Q_i$  : 分析試料液全量中の HBCD の量 ( $\mu\text{g}$ )

$Q_t$  : 空試験での HBCD の量 ( $\mu\text{g}$ )

$W$  : 試料量(g)または試料面積/放散時間 ( $\text{m}^2/\text{h}$ )

## 2.2.5 定量下限

検量線作成用混合標準液の最低濃度を 5 回測定し、得られた測定値の標準偏差を以下の式によって求め、その 10 倍を本調査における分析方法の定量下限とした(Table 2-1)。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$s$  : 標準偏差

$x_i$  : 個々の測定値 ( $\text{ng/mL}$ )

$\bar{x}$  : 測定値の平均値 ( $\text{ng/mL}$ )

$n$  : 測定回数

Table 2-1 本調査における分析方法の定量下限

測定回数	測定値 ( $\text{ng/mL}$ )				
	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	$\delta$ -HBCD	$\varepsilon$ -HBCD
1	0.978	0.996	0.881	0.954	0.944
2	0.965	1.027	0.888	1.010	0.857
3	0.992	0.979	0.910	1.000	0.883
4	0.957	1.007	0.868	1.010	0.912
5	0.969	0.967	0.897	1.055	0.958
標準偏差 $\sigma$	0.013	0.024	0.016	0.036	0.042
10 $\sigma$	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4

この定量下限(10 $\sigma$ )を基にして、試料量、前処理時の分取量及び定容量等から各試料の定量下限値を算出した。

## 2.2.6 含有試験方法

放散試験を実施する前に、調査対象製品の HBCD 含有試験を行い、各 HBCD 異性体の含有濃度を調査した。含有試験フローチャートの概要を Fig. 2-3 に示す。

なお、複数の部材からなる畳製品については、様々な部材から構成されているが、ここでは、HBCD を含有する可能性のあるポリスチレンフォーム板のみを対象とした。

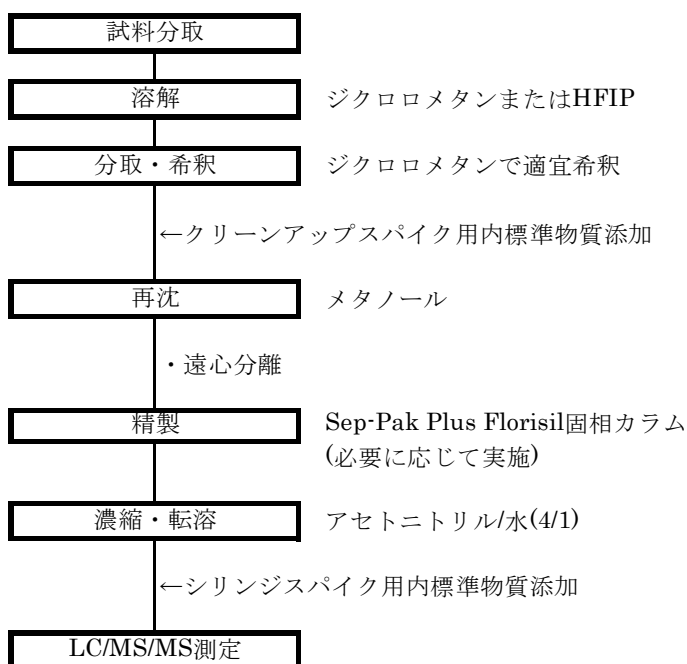


Fig. 2-3 含有試験フローチャート

## 2.2.7 放散試験方法

放散試験は、試料形態に応じて以下の 2 通りの方法を採用した。カーテン及びカーファブリック製品はヘッドスペースバイアル、断熱材及び畳製品については小型チャンバーを用いた加熱加速測定法により、各想定温度における製品からの HBCD 放散速度を推定または実測した。

### 1) ヘッドスペースバイアルを用いた放散試験方法

各試料を 30~40 cm<sup>2</sup>程度の表面積(片面)で切断して重量を測定した後、20 mL 容ヘッドスペースバイアルに封入した。恒温槽に試料を封入したバイアルを導入した後、高純度空気を通気し、Table 2-2 の測定条件でそれぞれ試料から放散した HBCD を捕集管 (ABS Elut-NEXUS)に採取した (Fig. 2-4)。捕集管から HBCD

をアセトン 5 mL で溶出し、溶出液に内標準物質(HBCD-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>)を加えて溶媒置換した後、LC/MS/MS 測定を行った。

Table 2-2 ヘッドスペースバイアルを用いた放散試験の設定条件

No.	加熱温度 (°C)	放散時間 (h)	通気速度 (mL/min)
1	80	4	200
2	90	4	200
3	100	4	200
4	110	4	200
5	120	4	200

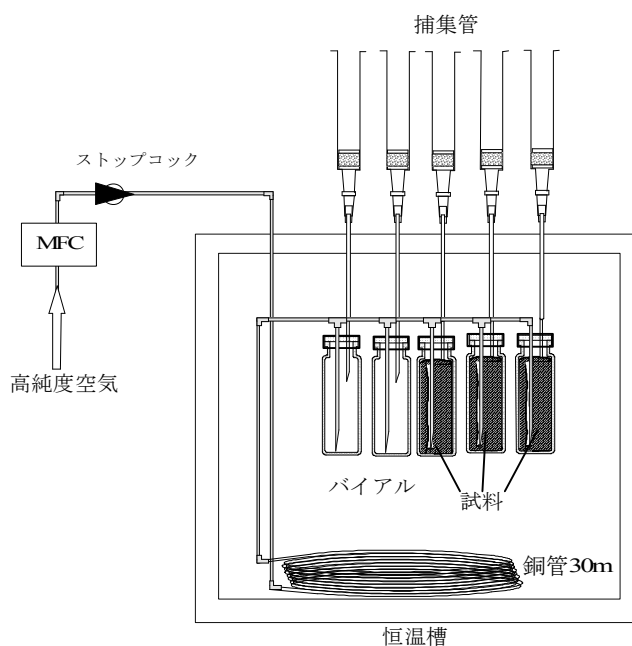


Fig. 2-4 ヘッドスペースバイアルを用いた放散試験の概略図

## 2) 小型チャンバーを用いた放散試験方法

試料を小型チャンバーの内径に合わせて切断した後、小型チャンバー容器(セパラルフラスコ)内に挿入した。容器と試料の隙間をアルミテープで塞ぎ、試料表面(畳表)のみの評価が可能な方法とした(Fig. 2-5 及び Fig. 2-6)。

セパラルカバーで試料を封入した小型チャンバー(Fig. 2-7)を恒温槽に導入し

た後、高純度空気を通気し、Table 2-3 の測定条件でそれぞれ試料から放散した HBCD を捕集管(ABS Elut-NEXUS)に採取した(Fig. 2-8)。

捕集管はアセトン 5 mL で溶出し、溶出液に内標準物質(HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ )を加えて溶媒置換した後、LC/MS/MS 測定を行った。また設定温度が低い場合、放散した HBCD がチャンバー(セパラブルカバー)等へ再吸着することが予想されたため、内面をアセトンで洗いこみ、同様にして LC/MS/MS 測定を行った。

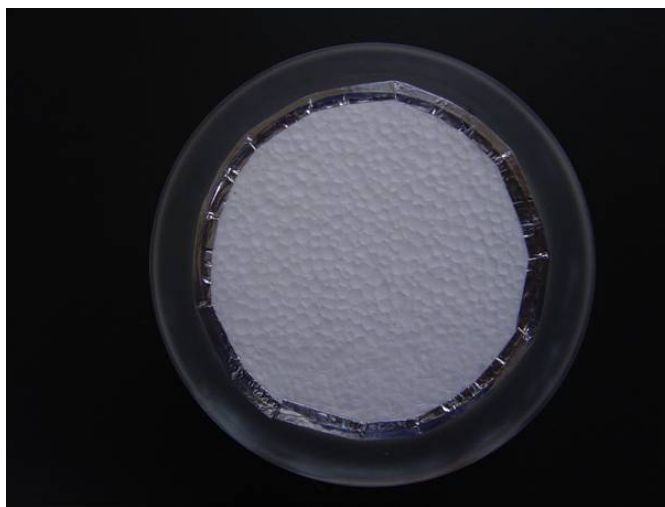


Fig. 2-5 小型チャンバーへの試料挿入時の写真-1 (EPS 試料)

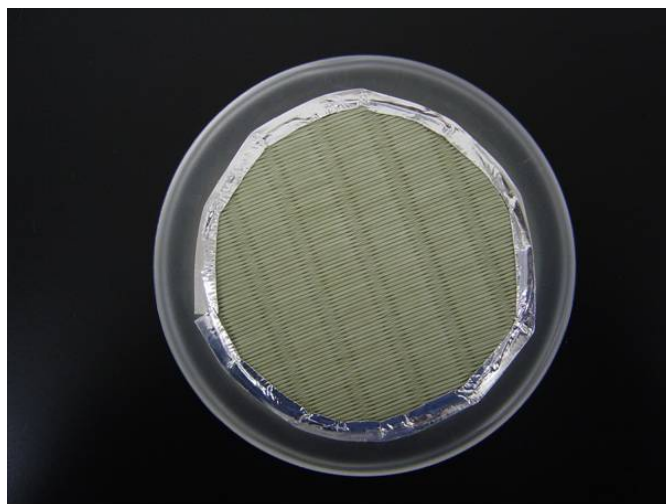


Fig. 2-6 小型チャンバーへの試料挿入時の写真-2 (畳試料)



Fig. 2-7 試料封入後の小型チャンバーの写真（畳試料）

Table 2-3 小型チャンバーを用いた放散試験の設定条件

No.	放散温度 (°C)	放散時間 (h)	通気速度 (mL/min)	対象試料
1	28	24	100	XPS 及び EPS
2	50	24	100	XPS 及び畳

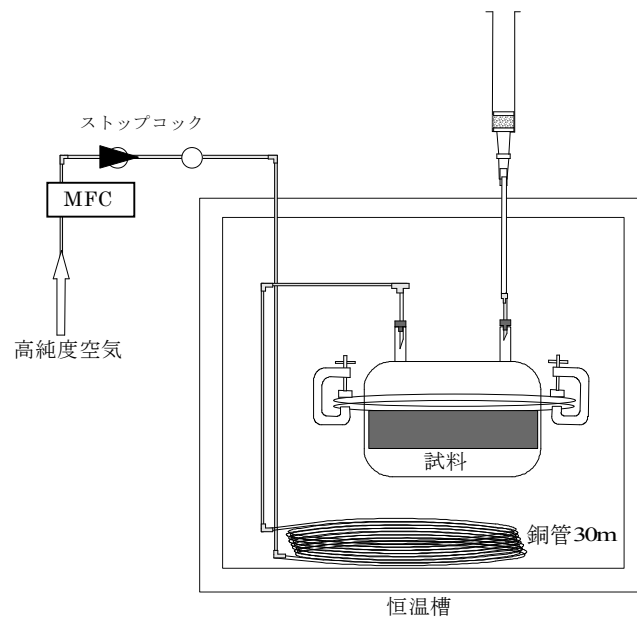


Fig. 2-8 小型チャンバーを用いた放散試験の概略図

## 2) 放散速度の算出方法

各設定条件における HBCD の捕集量を求め、試料表面積及び測定時間を除することにより、各設定温度における HBCD の放散速度(実測値)を求めた。

## 2.3 項 PBDE 分析方法

平成 21 年 7 月 23 日に開催された平成 21 年度第 1 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会【第二部】平成 21 年度化学物質審議会第 1 回安全対策部会第 90 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会において、TeBDE と PeBDE についての取り扱いに関して検討が行われた<sup>12)</sup>。国内の製造実績はないものの、過去 10 年以内に海外で製造されていたことが実績等により認められるため、今後国内に輸入される可能性がある製品として接着剤、塗料およびポリウレタンフォーム(成型品)が挙げられた。このうち、ポリウレタンフォーム(PUF)については、海外における今後の製造の見込み、国内における使用の形態、環境汚染の可能性等の実態が不明であるため、委員会においては輸入禁止製品として指定すべきかどうかは判断できないとのことであった。このとき「接着剤」と「塗料」については、輸入を制限しない場合には、使用の形態から直接、環境を汚染するおそれがあるため輸入禁止製品とすべきと考えられた。

本研究においては、輸入禁止製品として指定すべきかどうかは判断できないとされた PUF 製品を対象とし、購入する際には、できる限り難燃加工表示のあるものを対象とした。

### 2.3.1 標準物質類

POPs 物質としての測定対象は、四臭素化体、五臭素化体、六臭素化体、および七臭素化体であるが、含有が確認された一部の試料において、含有の原因を究明するため、八臭素化体、九臭素化体、及び十臭素化体の分析も行った。

#### 1) PBDE 標準物質(検量線作成に使用)Cambridge Isotope Laboratories 社製

四臭素化体	BDE-47,49,66,71,75,77
五臭素化体	BDE-85,99,100,116,118,119,126
六臭素化体	BDE-138,153,154,155,166
七臭素化体	BDE-181,183,190
八臭素化体	BDE-205
九臭素化体	BDE-207
十臭素化体	BDE-209

#### 2) PBDE クリーンアップスパイク用内標準物質

Cambridge Isotope Laboratories 社

四臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-47
五臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-99, $^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-100, $^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-118
六臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-153
七臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-183 (七及び八臭素化物の定量に使用)
十臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-209 (九及び十臭素化物の定量に使用)

### 3) PBDE シリンジスパイク用内標準物質

Cambridge Isotope Laboratories 社

四臭素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-77
五臭素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-126
六臭素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-139

## 2.3.2 試薬類

- 1) 水 純水製造装置 (Milli-Q 日本ミリポア(株)製) より得られる水
- 2) ヘキサン 関東化学(株) ダイオキシン類分析用
- 3) ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP) セントラル硝子(株)
- 4) ジクロロメタン 関東化学(株) ダイオキシン類分析用
- 5) ノナン 関東化学(株) 特級
- 6) メタノール 関東化学(株) 残留農薬試験・PCB 試験用
- 7) 無水硫酸ナトリウム 関東化学(株) 残留農薬試験・PCB 試験用
- 8) 硫酸 関東化学(株) 精密分析用
- 9) 塩酸 関東化学(株) 精密分析用
- 10) シリカゲルカートリッジ スペルコ スペルクリン LC-Si

## 2.3.3 機器分析

### 1) 検出法の選択

各化合物を識別して分析する必要があり、また、樹脂製品中の夾雑成分の影響を受ける可能性があるため、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/HRMS)を用いて分析を行った。GC/HRMS を用いた分析は U.S.EPA の公定法(Method 1614)<sup>13)</sup>や環境省の環境モニタリング調査<sup>14)</sup> においても使用されている一般的な手法である。

### 2) GC/HRMS 分析条件

#### 【使用分析機器】

- ・ガスクロマトグラフ : Agilent6890 (Agilent 社)

・質量分析計 : AutoSpec-Ultima NT (Waters 社)

**【操作条件】**

・ガスクロマトグラフ

①4～7 臭素化体

分離カラム : ENV-5ms (関東化学株)

膜厚 ; 0.25  $\mu\text{m}$  内径 ; 0.25 mm 長さ ; 30 m

カラム温度 : 120°C (1 min hold)  $\rightarrow$  20°C/min  $\rightarrow$  180°C  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  300°C  
(2 min hold)

②8～10 臭素化体

分離カラム : ENV-5ms (関東化学株)

膜厚 ; 0.10  $\mu\text{m}$  内径 ; 0.25 mm 長さ ; 15 m

カラム温度 : 120°C (2 min hold)  $\rightarrow$  20°C/min  $\rightarrow$  220°C  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  300°C (6  
min hold)

注入方法 : スプリットレス法

試料導入部温度 : 280°C

試料導入方式 : スプリットレス方式 (1.5 分間)

試料注入量 : 1～2  $\mu\text{L}$

キャリアーガス : ヘリウム (1.0 mL/min 定流量)

トランスファーライン温度 : 300°C

・質量分析計

イオン化方法 : 電子衝撃イオン化法

イオン検出方法 : ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

電子加速電圧 : 36 V

イオン化電流 : 500  $\mu\text{A}$

イオン源温度 : 280°C

イオン加速電圧 : 8 kV

分解能(10%vallay) : 10000

設定質量数 : Table 2-4 に示す測定質量数を設定した



Table 2-4 PBDE 測定イオン

	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>	(M+8) <sup>+</sup>
TeBDEs	483.7132	485.7111		
PeBDEs		563.6216	565.6196	
HxBDEs		641.5321	643.5301	
HpBDEs			721.4406	723.4386
OBDEs	※[(M+6)-2Br]+641.5145		※[(M+8)-2Br]+643.5125	
NoBDEs	※[(M+8)-2Br]+719.4250		※[(M+10)-2Br]+721.4230	
DeBDE	※[(M+8)-2Br]+797.3355		※[(M+10)-2Br]+799.3335	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDEs	495.7534	497.7514		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDEs		575.6619	577.6599	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDEs		653.5724	655.5704	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpBDEs			733.4809	735.4789
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DeBDE	※[(M+8)-2Br]+809.3757		※[(M+10)-2Br]+811.3737	

※フラグメントイオン

### 2.3.4 検量線

#### 1) 標準液の測定

Table 2-5 に示した濃度範囲の検量線作成用標準液を調製し、1 濃度に対して 3 回 GC/MS に注入し、SIM 測定操作を行って、全濃度領域で合計 18 点のデータを得た。

Table 2-5 検量線作成用標準液濃度 単位：(ng/mL)

測定対象化合物	異性体 No.	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
2,4,4',6'-TeBDE	BDE-75	0.2	1	5	25	100	500
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	0.2	1	5	25	100	500
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	0.2	1	5	25	100	500
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	0.2	1	5	25	100	500
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	0.2	1	5	25	100	500
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	0.2	1	5	25	100	500
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
2,3,4,5,6'-PeBDE	BDE-116	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
2,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-118	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
2,2',3,4,4'-PeBDE	BDE-85	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	0.3	1.5	7.5	37.5	150	750
2,2',4,4',6',6'-HxBDE	BDE-155	0.4	2	10	50	200	1000
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	0.4	2	10	50	200	1000
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	0.4	2	10	50	200	1000
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	0.4	2	10	50	200	1000
2,3,4,4',5,6'-HxBDE	BDE-166	0.4	2	10	50	200	1000
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	0.5	2.5	12.5	62.5	250	1250
2,2',3,4,4',5,6'-HpBDE	BDE-181	0.5	2.5	12.5	62.5	250	1250
2,3,3',4,4',5,6'-HpBDE	BDE-190	0.5	2.5	12.5	62.5	250	1250
2,3,3',4,4',5,5',6'-OcBDE	BDE-205	1	5	25	125	500	2500
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	1	5	25	125	500	2500
DeBDE	BDE-209	2	10	50	250	1000	5000
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4'-TeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-47	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5'-PeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-99	150	150	150	150	150	150
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',6'-PeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-100	150	150	150	150	150	150
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-118	150	150	150	150	150	150
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5,5'-HxBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-153	200	200	200	200	200	200
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-183	250	250	250	250	250	250
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-209	500	500	500	500	500	500
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-77	100	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-126	150	150	150	150	150	150
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4,4',6'-HxBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -BDE-139	200	200	200	200	200	200

各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比及び注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成した。

相対感度係数(RRF)は、次式によって、得られた全濃度域合計 18 点のデータの平均値から算出した。

$$RRF = Q_{cs} / Q_s \times A_s / A_{cs}$$

RRF：測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度係数

Qcs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量(pg)

Qs : 標準液中の測定対象物質の量(pg)

As : 標準液中の測定対象物質のピーク面積

Acs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

### 2.3.5 含有試験方法の検討

#### 1) 抽出方法

含有試験は、試料から全ての目的成分を抽出することが必須となるため、製品を溶解して PBDE の安定同位体標識化合物を添加する方法を採用した。PBDE の安定同位体標識化合物を用いた内標準法で定量するため、抽出時の回収率は補正されることとなる。

試料は 0.3 g 程度を精密に量り取った。試料を硫酸に溶解し、クリーンアップスパイクを添加した後、ヘキサンを用いた液/液抽出を行い、PBDE をヘキサン層に抽出した。抽出操作を更に 2 回繰り返し、ヘキサン層を合わせたものを超純水を用いて水洗し、無水硫酸ナトリウム脱水濃縮後、多層シリカゲルカラムを用いてクリーンアップした。目的成分を含んだ溶出液を濃縮転溶後、シリンジスパイク用内標準物質を添加しバイアルに移し入れ GC/HRMS を用いて分析した。分析方法の概要を以下の Fig. 2-9 のフローチャートに示す。

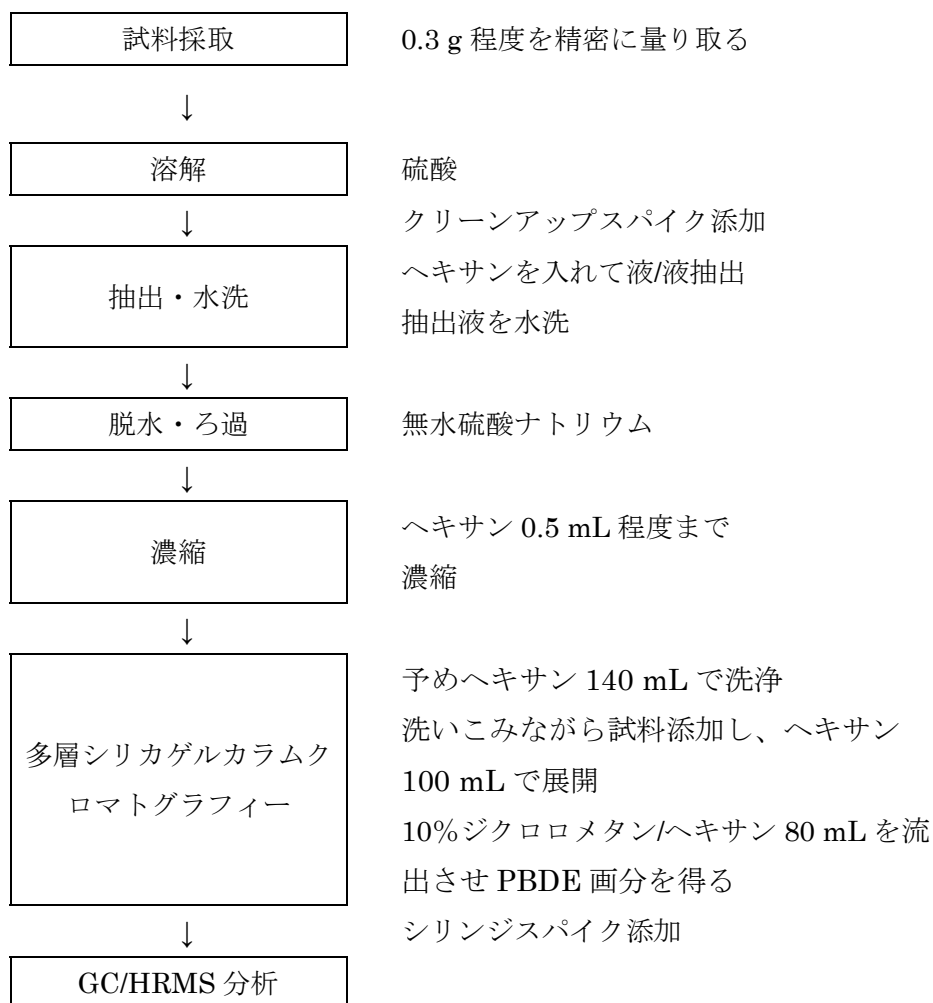


Fig. 2-9 分析フローチャート

### 2.3.6 溶出試験方法

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和 48 年環境庁告示第 13 号)では、通常、試料 1 g に対し精製水 10 mL を用いて、6 時間振とう溶出することとなっているが、測定対象である PUF は発泡素材で非常に軽く、吸水し易いため、この条件では溶出水の大半を吸い取ってしまい溶出操作ができない。従って今回は試料量と溶出液の量の割合を通常の 1 : 10 から 1 : 100 に変更して溶出試験を行うこととした。6 時間振とう後、溶出液を孔径 1  $\mu\text{m}$  のガラス繊維ろ紙でろ過し、検液を作成した。ジクロロメタンを用いた液/液振とう抽出により PBDE を抽出した。抽出液を濃縮し、ヘキサンに転溶後、多層シリカゲルカートリッジによる精製を行い、GC/HRMS で測定した。溶出試験における PBDE 類の分析フローシートを Fig. 2-10 に示す。

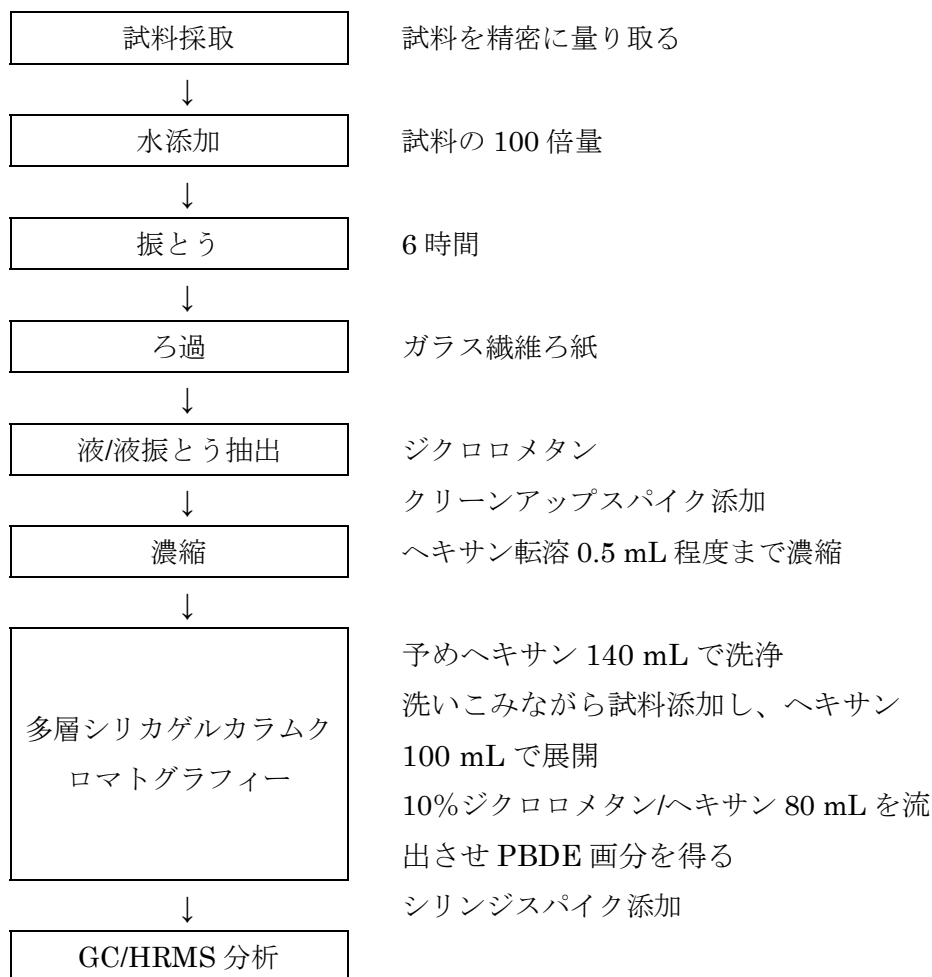


Fig. 2-10 溶出試験分析フローチャート

### 2.3.7 同定と定量

#### 1) 同定

得られた SIM クロマトグラム上のピークの保持時間(リテンションタイム)が標準物質とほぼ同じであり、2 つのモニターイオンのピーク面積比が塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と同等であれば PBDE と同定した。

#### 2) 定量

PBDE の定量は、それぞれ対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして、内標準法で次式によって試料中の濃度として求めた。

$$C = \frac{A_s \times I_s}{A_{is} \times RRF} \times \frac{1}{W}$$

ここに、

$C$  : 分析対象物質の量(濃度 : ng/g)

$A_s$  : 分析対象物質のピーク面積値

$A_{is}$  :  $A_s$  に対応する内標準物質のピーク面積値

$I_s$  : 分析試料中の内標準物質の量(ng)

$RRF$  : 相対感度係数

$W$  : 試料量(g)

### 2.3.8 定量下限

最低濃度の検量線作成用標準溶液に関して、GC/MS 測定及び同定・定量をそれぞれ 5 回行い、得られた測定値の標準偏差を以下の式によって求め、その 10 倍を定量下限とした。

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

ここに、 $s$  : 標準偏差

$x_i$  : 個々の測定値 ( $\mu\text{g}$ )

$\bar{x}$  : 測定値の平均値 ( $\mu\text{g}$ )

$n$  : 測定回数

Table 2-6 に定量下限値の測定結果を示す。

Table 2-6 定量下限値

異性体 No.	1 回目 ng/mL	2 回目 ng/mL	3 回目 ng/mL	4 回目 ng/mL	5 回目 ng/mL	標準 偏差 $\sigma$	定量 下限値 $10\sigma$
BDE-75	0.1767	0.1760	0.1956	0.1766	0.1873	0.0087	0.09
BDE-49	0.1942	0.1801	0.1805	0.1873	0.2074	0.0114	0.11
BDE-71	0.1804	0.2042	0.1694	0.1844	0.1990	0.0141	0.14
BDE-47	0.2037	0.2077	0.1750	0.2112	0.1881	0.0152	0.15
BDE-66	0.1838	0.1775	0.1905	0.2124	0.1837	0.0136	0.14
BDE-77	0.1876	0.2107	0.1865	0.2036	0.1863	0.0114	0.11
BDE-100	0.1949	0.1983	0.1831	0.2003	0.1954	0.0067	0.07
BDE-119	0.2731	0.2831	0.2971	0.2934	0.2728	0.0112	0.11
BDE-99	0.3028	0.3041	0.2865	0.3095	0.3152	0.0108	0.11
BDE-116	0.3062	0.2918	0.2846	0.3322	0.3000	0.0183	0.18
BDE-118	0.2811	0.3031	0.3267	0.2979	0.3040	0.0163	0.16
BDE-85	0.2596	0.2683	0.2758	0.2686	0.2720	0.0060	0.06
BDE-126	0.3157	0.2916	0.2840	0.3041	0.2815	0.0144	0.14
BDE-155	0.5487	0.4629	0.4356	0.4728	0.4617	0.0427	0.4
BDE-154	0.5586	0.4544	0.4447	0.4424	0.4417	0.0507	0.5
BDE-153	0.5594	0.5609	0.4496	0.4750	0.4927	0.0504	0.5
BDE-138	0.4913	0.4235	0.4006	0.3573	0.4266	0.0486	0.5
BDE-166	0.4688	0.5766	0.4636	0.5625	0.4273	0.0659	0.7
BDE-183	0.5978	0.6044	0.4824	0.4106	0.6266	0.0935	0.9
BDE-181	0.4912	0.5094	0.5375	0.5144	0.4939	0.0186	0.2
BDE-190	0.6696	0.5089	0.4808	0.5310	0.4053	0.0966	1.0
BDE-205	0.8866	0.8152	0.8998	0.9417	0.9001	0.0460	0.5
BDE-207	0.8784	0.8542	0.7007	0.7426	0.7111	0.0830	0.8
BDE-209	2.7331	2.1212	2.2610	2.6738	2.1613	0.2913	2.9

### 第3節 先行・関連研究

#### 3.1 項 TBTO 副生事例及び分析方法

##### 3.1.1 TBT 化合物副生事例

###### 1) 船底防汚塗料

船底防汚塗料では、生物付着を防止するため、防汚剤や塗膜である樹脂を海水中に溶解させる必要がある。トリブチルスズメタクリレートに代表されるような、加水分解型は、主に樹脂の側鎖に結合した基が pH8.2 付近の海水で化学的に加水分解される。

Fig. 3.1<sup>15)</sup> に示したように海水に接した樹脂のみが加水分解し、疎水性から親水性に変化した塗膜表面のみがきわめて徐々に溶解する。この時、防汚活性がある TBT が放出され併用される亜酸化銅から放出される銅イオンとの相乗効果により防汚効果を発揮することとなる<sup>16)</sup>。

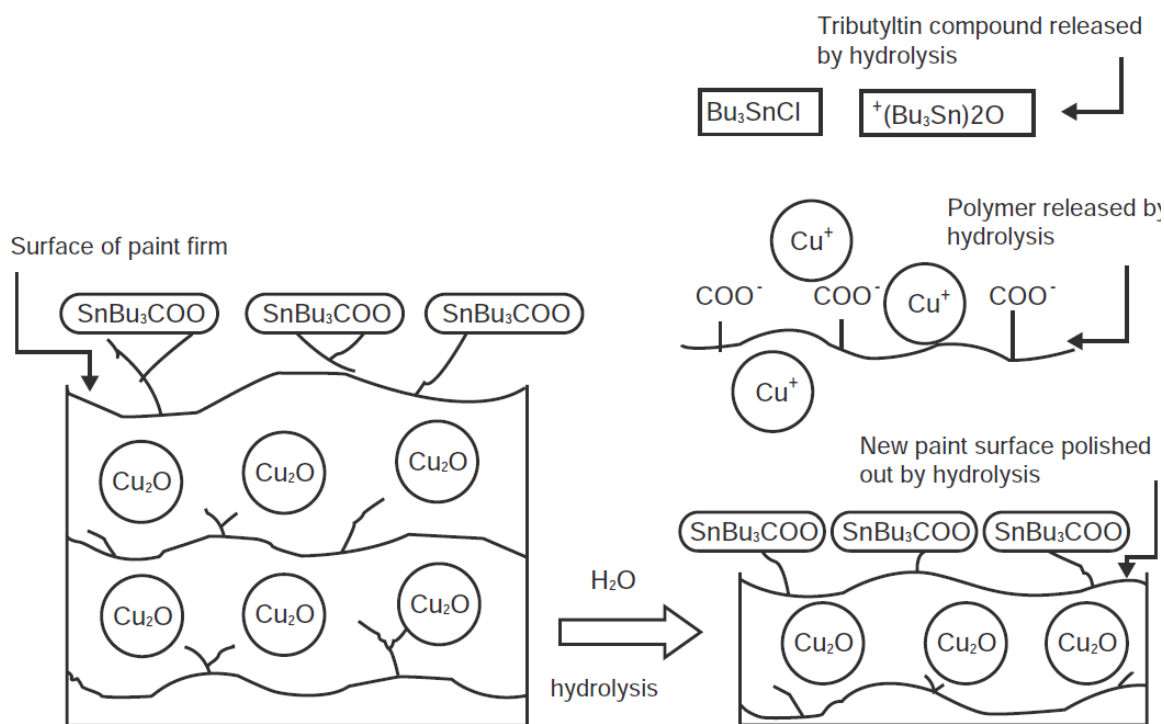


Fig. 3-1 TBT加水分解型塗料からの防汚剤の溶出メカニズム

[出典：山田ら, 2003]<sup>15)</sup>

現在は、国際的な規制や関連業界団体などの厳しい規制により、現在使用している防汚剤に関しては検出されないと考えられていたが、2009年、三重県の尾鷲漁協の敷地内におかれていた防汚剤から TBT が検出された事例があった<sup>17)</sup>。



## 2) 家庭用品

平成 20 年（2008 年）6 月 23 日以前に製造した「ボンド ウルトラ多用途 S・U クリヤー」（10 ml）から「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（昭和 49 年 9 月 26 日施行）」で規制されている有害物質「トリブチルスズ化合物」が検出されたとの報告があった。この接着剤は、シリル化ウレタン系樹脂が主成分であり、ジブチルスズ化合物が数千 ppm で存在していることから、硬化剤として有機スズ化合物が使用されていたものであり、不純物として TBT が検出されたものと考えられた<sup>18)</sup>。

この時の試料中有機スズ化合物濃度と GC/MS による全イオン検出クロマトグラム (TIC) (SIM モード) をそれぞれ Table 3-1 及び Fig. 3-2 に示す。

Table 3-1 Comparison between GC/MS Method and Official Method

[出典：中島ら(2010)<sup>18)</sup>]

Sample No.	Lot No.	TBT content (μg/g)	TBT-d <sub>27</sub> recovery rate (%)	DBT detection amount (μg/g)	DOT detection amount (μg/g)	TBT detection by official method
13	080405	10.8	50.2	1650	2.6	Detected
14	080405	10.8	87.6	2130	4.4	Detected
15	080408	10.8	87.4	2370	3.4	Detected
16	080408	10.2	87.3	2260	3.5	Detected
17	090106	N.D.	81.9	N.D.	4.1	N.D.
18	090106	N.D.	82.7	N.D.	4.0	N.D.
19	090525	N.D.	77.7	0.70	3.5	N.D.
20	090525	N.D.	70.8	N.D.	3.8	N.D.

N.D.: not detected.

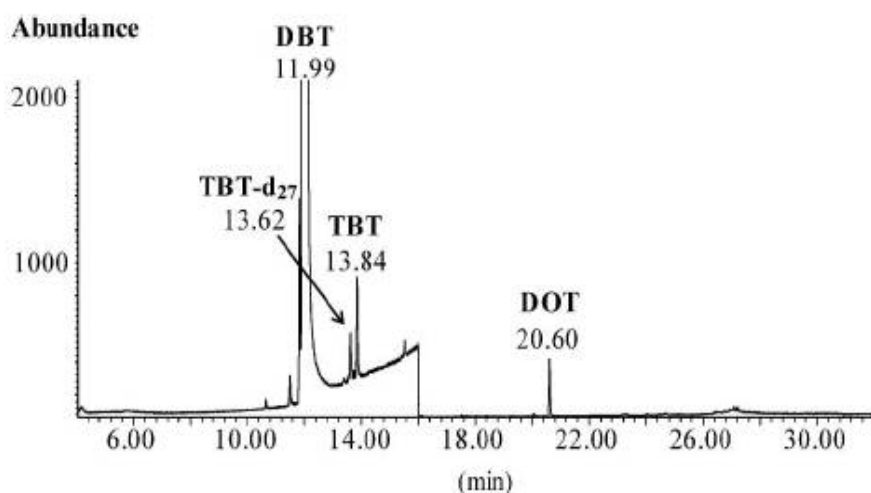


Fig. 1-2 TIC of Recalled Adhesive Product (No.14)

[出典：中島ら(2010)<sup>18)</sup>]

ジブチルスズ化合物に対する不純物としての TBT 化合物の割合は、0.5%程度であった。

世界保健機構(WHO)による生活用品中の有機スズ化合物濃度の例を Table 3-2 に示す<sup>19)</sup>。

**Table 3-2 Organotin compounds in consumer products.<sup>19)</sup>**

Product	Concentration (mg/kg)							Substance measured	Reference
	MMT	DMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT		
Sanitary pads							5.2	Organotin cation	RIVM (2000)
Sanitary pantliners							33.1	Organotin cation	RIVM (2000)
Tampons				1.3				Organotin cation	RIVM (2000)
Maternity sanitary pads							2.2	Organotin cation	RIVM (2000)
Nappies/diapers (tape system)							47	Organotin cation	RIVM (2000)
Pilches (tape system)				20				Organotin cation	RIVM (2000)
Clothing				0.1	9.9		13.3	Organotin cation	RIVM (2000)
Shower curtains			0.26	2.5				Organotin cation	DEPA (2001)
Gloves			18	240	48	65	24	Organotin cation	DEPA (2001)
Vinyl flooring			0.03	0.04	0.56			Organotin cation	DEPA (2001)
Vinyl wallpaper			15	270	2.5	0.004	0.69	Organotin cation	DEPA (2001)
Bags			2.8	6.6				Organotin cation	DEPA (2001)
Nappies/diapers			0.004	0.016	0.003			Organotin cation	DEPA (2002)
Swimming pool/beach ball			2.3	14	0.1			Organotin cation	DEPA (2002)
Dummies			0.009					Organotin cation	DEPA (2002)
Sponges			0.016	0.016				Organotin cation	DEPA (2002)
Sportsware			0.004	0.009				Organotin cation	DEPA (2002)
Flooring			446	279	3	6.7	5.1	Tin	Fabes (2000)
Flooring			48.8	589	17.94	0.98	10.2	Organotin cation	Greenpeace (2000)
Carpets (treated)			1.14	7.2	47.5			Organotin cation	Greenpeace (2001)
PVC print of soccer jersey			2.7	7.5	0.0021	0.134	1.1	Organotin cation	FRG (2001)
PVC flooring					3.2			Organotin cation	FRG (2001)
Nappies/diapers			0.0057	0.0347	0.0086			Organotin cation	FRG (2001)
Garden hoses					0.737			Organotin cation	FRG (2001)
Indoor wall paints			0.0654	1.85	0.0147			Organotin cation	FRG (2001)
Inflatable whale (toy)				6.253				Organotin cation	DTI (2002)
Inflatable dinosaur (toy)				20.33				Organotin cation	DTI (2002)
Flooring				603				Organotin cation	DTI (2002)
Nappy/diaper covers (polyester)				33.7				Organotin cation	Kannan et al. (1999)
Sanitary napkins (nylon/polyurethane)				5.5				Organotin cation	Kannan et al. (1999)
Silicone-soaked baking paper			130	140	0.8			Organotin cation	Kannan et al. (1999)
Cookies prepared on above paper			260	720	15			Organotin cation	Kannan et al. (1999)
Nappies/diapers			0.0033	0.0071	0.0086			Organotin cation	PG (2000)
Nappies/diapers				<0.01	0.024			Organotin cation	WEN (2000)
Children's face masks	0.041 -0.23	0.22- 1.45		0.53- 0.99		0.075- 0.92	0.47- 3.96		Ohno et al. (2003)

MMT, monomethyltin; DMT, dimethyltin; MBT, monobutyltin; DBT, dibutyltin; TBT, tributyltin; MOT, monoctyltin; DOT, dioctyltin

Table 3-2 における Gloves サンプルは、DBT の濃度の 1/5 濃度で TBT が検出されているため、非意図的な混入というよりは、意図的に添加された可能性がある。また、カーペットサンプルでは DBT よりも TBT の方が、濃度が高い結果となっている。これは、TBT が含有している抗菌・防汚剤を使用したものであることが推察される。Takahashi らは、その他シリコン製のクッキングペーパーに TBT 化合物が含有していることを明らかにした<sup>20)</sup>。TBT 化合物としては最大で 800 ng/g (Table 3-3 参照)と高濃度というわけではないが、プラスチック安定剤および触媒に使用される MBT と DBT を含む工業原料由来の TBT の暴露は、地上生物での蓄積に寄与すると考えられる。

**Table 3-3 Concentrations of butyltin compounds (ng/g) in plastic products purchased from supermarkets and a chemical dealer in Matsuyama, Japan**

[出典：Takahashi ら 1999)]<sup>20)</sup>

No.	Sample	Plastic material	MBT	DBT	TBT	ΣBTs <sup>c</sup>
1	Baking parchment	Siliconized paper	39 000	140 000	800	180 000
2	Baking parchment	Siliconized paper	35 000	69 000	660	100 000
3	Baking parchment	Siliconized paper	18	20	<5.0	38
4	Baking parchment	Siliconized paper	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
5	Gloves for chemical experiment	Polyurethane	130 000	98 000	<5.0	230 000
6	Gloves for kitchen work	Polyvinyl chlorinated	120	13	<5.0	130
7	Gloves for kitchen work	Polyethylene	9.3	15	<5.0	24
8	Gloves for kitchen work	Natural rubber	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
9	Sponge for dish-washing	Polyester	19	180	<5.0	200
10	Sponge for dish-washing	Polyester	19	45	<5.0	64
11	Sponge for dish-washing	Polyvinylidene chloride	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
12	Sponge for dish-washing	Polyurethane	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
13	Cellophane film for foodstuffs	Polyvinylidene chloride	7.0	<5.0	<5.0	7.0
14	Cellophane film for foodstuffs	Polymethylpentene	26	24	<5.0	50
15	Plastic bag	Polyethylene	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
16	Disposable plastic dish	Polystyrene	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
17	Disposable plastic dish	Polystyrene	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
18	Disposable plastic dish	Polystyrene	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
19	Disposable plastic dish	Polystyrene	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
20	Toothbrush (brush)	Nylon	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
21	Toothbrush (grip)	Polypropylene	<5.0	<5.0	<5.0	n.d.
22	Powder reagent for fire extinguisher	Silicone resin included	34	28	<5.0	62

<sup>a</sup> Concentrations were regarded as 'solvent extractable fraction' in plastics (see Materials and methods).

<sup>b</sup> MBT, monobutyltin; DBT, dibutyltin; TBT, tributyltin; n.d. butyltin compounds were less than the detection limit.

<sup>c</sup> ΣBTs=MBT+DBT+TBT.

### 3.1.2 有機スズ化合物中の不純物としての TBT 含有割合

Table 3-4 にカナダにおける用途別のブチルスズ使用量の推計を、Fig. 3-3 に化合物の種類別の使用割合をそれぞれ示す。

Table 3-4 Estimated Use of Non-Pesticidal Organotins in Canada

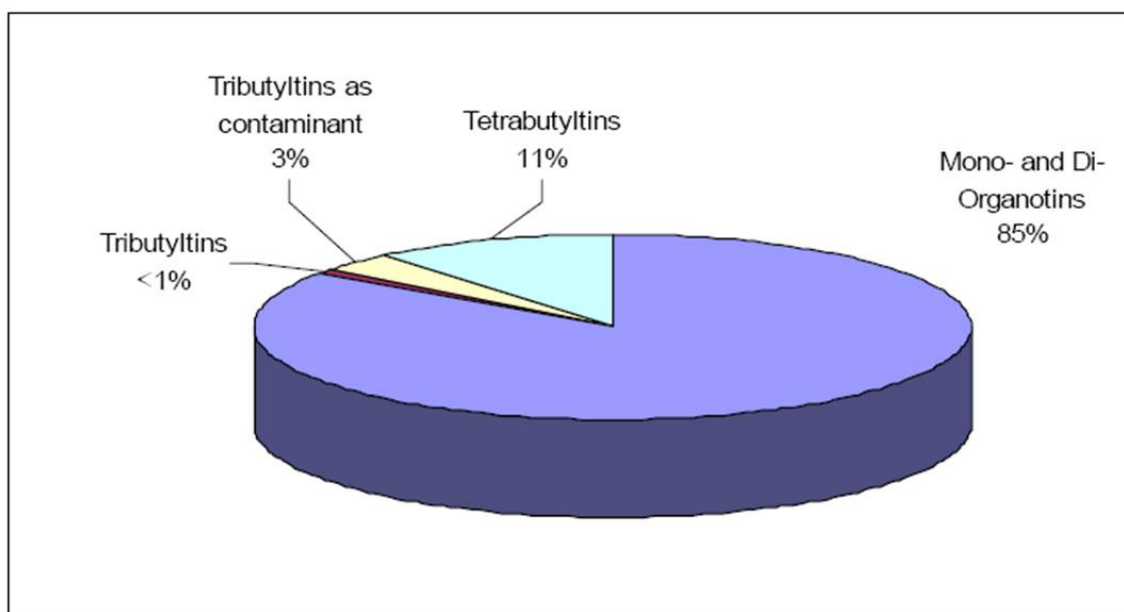
Table 1: Estimated Use of Non-Pesticidal Organotins in Canada (2000)

Application	Use (tonnes)	% of Total Use	Substances
Synthesis of PVC stabilizers	1 000	14%	Tetrabutyltin
			Tributyltin <sup>1</sup>
Stabilizers in PVC processing	6 000	84%	Monobuyltin
			Dibutyltin
			Tributyltin <sup>2</sup>
			Monooctyltin
			Diocyltin
Glass bottle coatings	36	<1%	Monobutyltin
			Dibutyltin
			Tributyltin <sup>2</sup>
Catalysts for polymer production	33	<1%	Monobutyltin
			Dibutyltin
			Tributyltin <sup>2</sup>
Use of tributyltins as a starting material	70	1%	Tributyltin
<b>Total</b>	<b>7 139</b>	<b>100%</b>	

<sup>1</sup> Present as an impurity in concentrations of less than 20%.

<sup>2</sup> Present as an impurity in concentrations of less than 0.5%.

Fig. 3-3 Percentage of Non-Pesticidal Organotins Found in Canada by Type



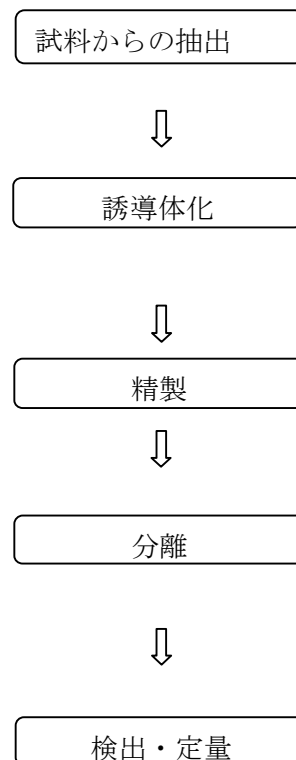
Total 7319 トンのうち TBT が 3% の 230 トンと報告している。製品中の不純物の割合や、上述のカナダの集計結果から、ブチルスズ化合物中の副生トリブチル化合物はおよそ 0.1% から 3% 程度と考えられる。

また、OECD の SIDS にジブチルスズ化合物の不純物の含有割合が示してあるデータがある<sup>21)</sup>。いくつかの試験で使用した Dibutyltin Oxide 試薬中の TBTO 濃度は 0.74%、0.17% ということであった。

### 3.1.3 分析方法

#### 1) 概要

有機スズ化合物の分析は、通常、以下の過程(Fig. 3-4)により行われる。



**Fig. 3-4** 有機スズ化合物の基本的な分析手法

これまで報告されている TBT の試験媒体としては、家庭用品、食品容器包装、水・土壌・魚中の環境試料がある<sup>18)</sup>。誘導体化は安定なプロピル化、エチル化、水素化などがある。GC 法に関しては、検出器として ECD, FPD, AED, 及び MS などを用いた数多くの報告がある。また、HPLC やキャピラリー電気泳動による分離も報告されている<sup>22)</sup>。

#### 2) TBT 分析方法

通常分析は、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルが参考となる<sup>23)</sup>。水質試料は、同位体標識した有機スズ化合物または塩化トリペンチルスズをサロゲート物質として添加後、塩酸酸性下ヘキサンで抽出して脱水・濃縮後、臭化プロピルマグネシウムでプロピル化する。次に、プロピル化体を有機溶媒で抽出し、フロリジルカ

ラムでクリーンアップ後濃縮して GC-FPD あるいは GC/MS-SIM 法で定量する。固体試料は、水質試料と同様に同位体標識した有機スズ化合物または塩化トリペンチルスズを添加し、塩酸酸性メタノール-酢酸エチル混合溶媒で抽出し、さらに酢酸エチル-ヘキサンで再抽出後、陰イオン及び陽イオン交換樹脂によりクリーンアップする。次に、水質と同様にプロピル化して GC-FPD あるいは GC/MS-SIM 法で定量する (Fig. 3-5 参照)。

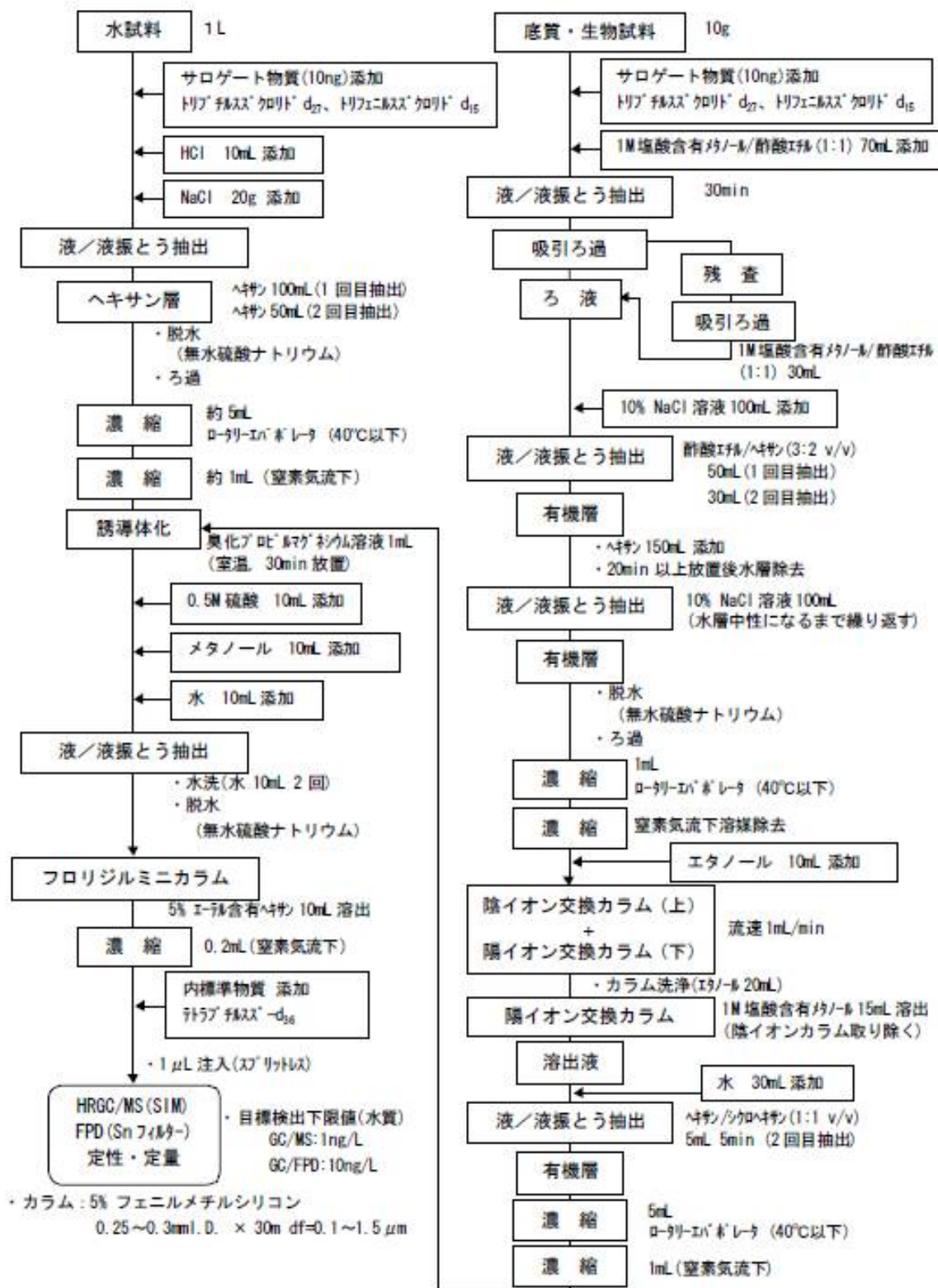


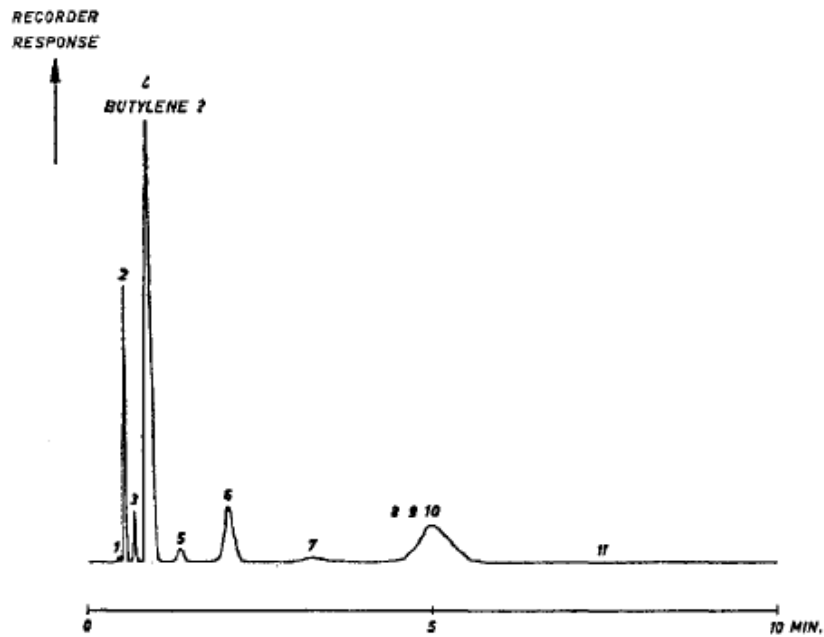
Fig. 3-5 水質及び底質・生物中の有機スズ化合物の分析フロー  
 [出典：環境庁，外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(1998)<sup>23)</sup>

### 3) TBTO 分析方法

通常、TBTO の分析に関しては、上述の 2)の方法で分析を行っているが、酸によるハロゲン化を行うため、TBTO ではなく、TBT としか判定できない。ここでは、TBTO を検出したあるいは TBTO として分析を試みた少ない例を紹介する。

#### 【熱分解ガスクロマトグラフ】

Jelters は熱分解ガスクロマトグラフによる TBTO の分析を試みている<sup>24)</sup>。パックドカラムの注入口温度を 211~400°Cまで変化させて TBTO を注入し、得られた TBTO 熱分解物のクロマトグラムについて考察している。注入口温度 392°Cの場合のクロマトグラムを Fig. 3-6 に示す。



Pyrolysis—G.C. of bis(tributyltin)oxide.

Injection port (packed with glass wool): 392°C;  
Column: 6 ft × 1/8 in. o.d. (copper), packing, 80–100 mesh Porapak Q, temperature 240°C;  
Detector: 340°C;  
Electrometer: R. 100, Att. 1024;  
Sample volume 1 μl.

Fig. 3-6 Pyrolysis-G.C. of bis(tributyltin)oxide.

[出典： Jelttes (1969)<sup>24)</sup>]

また、注入口温度が熱分解ピークの面積値に及ぼす影響についてまとめたものを Table 3-5 に示す。



Table 3-5 Effect of temperature on the pyrolysis of TBTO

[出典： Jelttes(1969)<sup>24)</sup>

Injection port temperature (°C)	Total area of peaks (cm <sup>2</sup> × 10 <sup>-3</sup> )	peak 2	% total area peak 4	peak 11
211	0.67	0	10.5	67.5
253	0.71	0	26	55
312	1.69	6	49	33
350	5.52	8	67.5	5.5
392	286	11	48.5	0
>400	262	16.5	46.5	0

Amplifier settings: R = 1; attenuation = 1.  
Peak numbers refer to Fig. 1.

ここで、ピーク 4 は 1-Butene、ピーク 2 が Ethylene と同じリテンションタイムであるとしている。著者らは、最もピークのトータル面積が大きくなる 392°Cでの条件を設定し、Butene のピークハイトを用いて試料中の TBTO の定量を行っている。結果を Table 3-6 に示す。

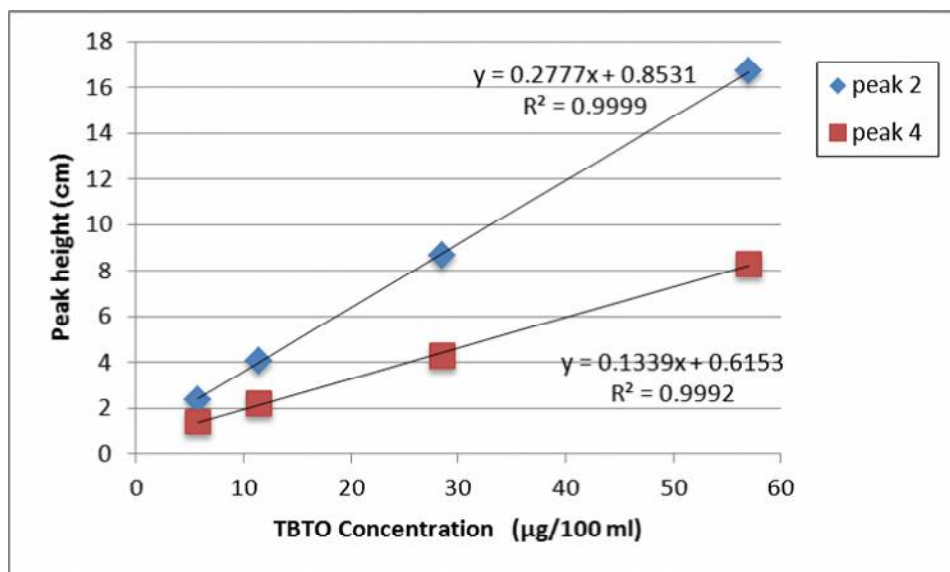
Table 3-6 Concentration and Peak Height by PGC

[出典： Jelttes (1969)<sup>24)</sup>

Concentration (µg/100 ml)	Peak height (cm)	
	peak 2	peak 4
0.57	4.5	1.6
5.7	2.4	1.4
11.4	4.1	2.2
28.5	8.7	4.3
57	16.7	8.3

Amplifier settings: R = 1, attenuation = 8, apart from 1st experiment where attenuation = 1. Peak numbers refer to Fig. 1. Sample volume 1.5 µl.

ここで TBTO 濃度が 0.57 µg/100 mL の場合のみ検出器の感度が異なるため、この濃度を除いた peak 2 と peak 4 の検量線を図示した (Fig. 3-7)。



**Fig. 3-7 Plots of peak height versus TBTO concentration**

TBTO 以外に熱分解の結果として 1-Butene あるいは Ethylene が生成する化合物が存在する場合、この方法は使用できない。例えば、ジブチルスズ化合物が存在している場合、TBTO と同様に 1-Butene あるいは Ethylene が熱分解の結果生成物として検出されると考えられる。

**【標準試薬としての規格試験】**

TBTO が工業製品として使用されてきた経緯から、試薬としての純度規格の存在が考えられた。調査すると、英国の BSI (British Standards Institution, 英国規格協会) 発行の TBTO 純度試験法があった<sup>25)</sup>。TBTO に塩酸を加えると Tributyltinchloride が生成する。そこで、塩酸を用いて pH 滴定を行い TBTO の純度を算出するというものである。しかし、純度 97% 以上の試薬への適用のため、TBTO であることが前提であり、特に TBTO の定性に関する試験は行っていない。

**【直接導入 質量分析-正化学イオン化(DIMS-PCI)】**

TBTO の分析は、塩酸によるトリブチルスズクロライド (TBT-Cl) の形成を経て、アルキル化 (エチル化、プロピル化等) 誘導体を生成させ GC/MS で分析することが一般的である。また、TBTO は熱分解や金属への吸着などにより、ガスクロマトグラフによる直接の分析は困難である。つまり、現在の分析方法では、製品中に含有している TBTO はその他トリブチルスズと分析上区別できないといった問題がある。

Unger らはブチルスズ化合物の質量分析を行い、TBTO の正化学イオン化法 (Positive Ion Chemical Ionization: PCI) によるマススペクトルを報告している<sup>26)</sup>。

このスペクトルを Fig. 3-8 に示す。

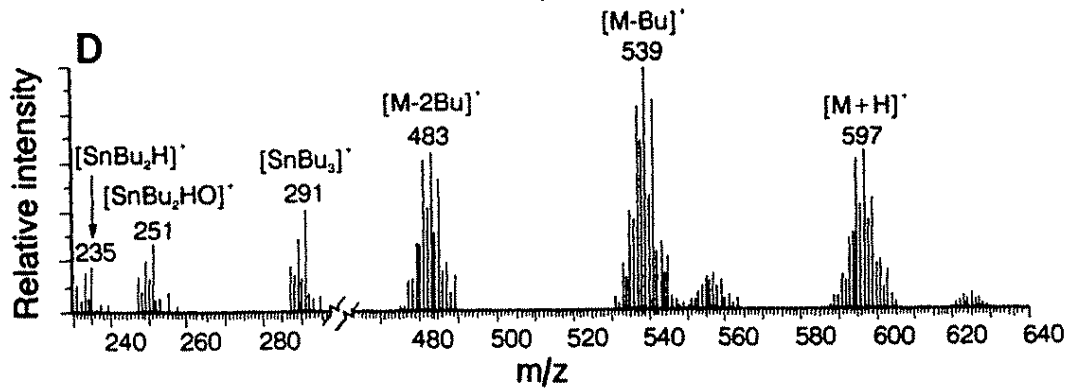


Fig. 3-8 TBTOのPCIスペクトル (反応ガス：メタン)

[出典：Ungerら(1996)<sup>26)</sup>

ここで、プロトン付加分子イオン ( $[M+H]^+$ ) である  $m/z=597$  のイオンが観測されている。また、スズ化合物には同位体が複数存在していることから、 $m/z=597$  と同位体の存在比が TBTO 検出に関して重要となる。スズの安定同位体は 10 程度存在している<sup>27)</sup> (Table 3-7)。

Table 3-7 スズの安定同位体天然存在比

安定同位体	天然存在比
112Sn	0.0097
114Sn	0.0066
115Sn	0.0034
116Sn	0.1454
117Sn	0.0768
118Sn	0.2422
119Sn	0.0859
120Sn	0.3258
122Sn	0.0463
124Sn	0.0579

この存在比を用いて計算したピーク強度を基に作成した理論上の TBTO のプロトン付加分子イオンのマススペクトルを Fig. 3-9 の上段に示す。

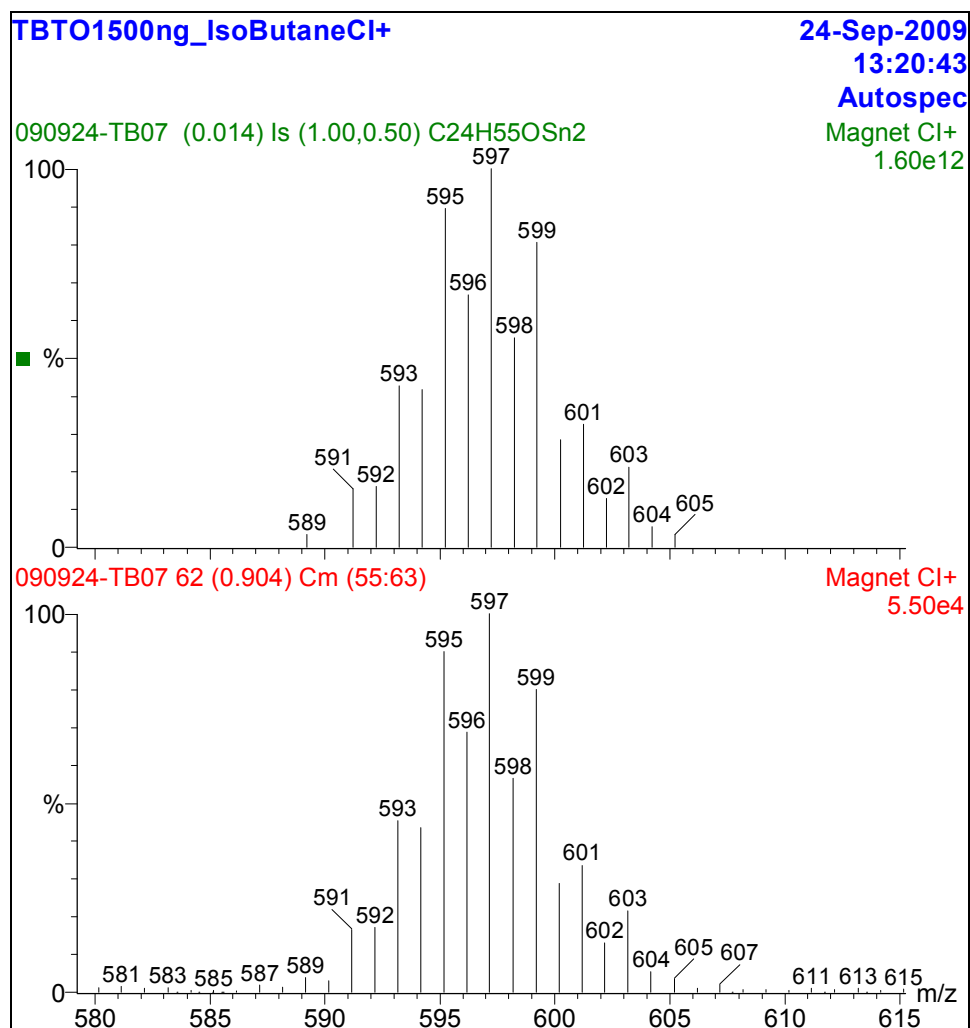


Fig. 3-9 TBTOのプロトン付加分子イオンのモデル計算結果（上段）と実際のTBTOのプロトン付加分子イオンの比較

下段は、TBTOの標準溶液をMSに直接導入して得られたもので、モデル計算から得られたマススペクトルとほぼ同じ同位体パターンが得られている。TBTOの検出としては、 $[M+H]^+$ の  $m/z=597$  という質量数のイオンをモニターし、TBTOであるという確認には、この同位体イオンの比を用いることにより、同定の精度が上がると考えられる<sup>28)</sup>。

### 3.2 項 繊維製品からの放散速度測定

繊維製品からの HBCD 放散速度測定に関する先行研究としては、Miyake ら<sup>10)</sup>による難燃カーテンからの放散速度測定がある。この研究において、共著者である筆者は、放散速度測定の開発を行っている。HBCD は難揮発性の化合物であることから、室温における放散試験では、機器の定量下限を超える HBCD を捕集するためには、相当に時間が必要であると考えられた。そのため、熱による放散加速試験を設計した。

Table 3-8 に示したように、80℃以下では検出ができず、90 から 150℃にかけて HBCD の異性体が検出された。

Table 3-8 Observed emission rates of HBCD at 50–150 °C

[出典 : Miyake ら(2009)<sup>10)</sup>]

Temperature (°C)	$\alpha$ -HBCD (ng/h/cm <sup>2</sup> )	$\beta$ -HBCD (ng/h/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$ -HBCD (ng/h/cm <sup>2</sup> )	$\Sigma$ HBCDs (ng/h/cm <sup>2</sup> )
50	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
60	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
70	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
80	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
90	0.02	<0.01	0.05	0.07
90	0.02	<0.01	0.04	0.07
110	0.23	0.09	0.62	0.94
130	5.7	1.7	9.2	17
150	53	13	27	93
150	89	20	39	150

ここで、各加熱温度における HBCD 放散量を算出した後、試料の表面積(片面)及び測定時間から HBCD 放散速度を求めた。この放散速度と加熱温度の逆数からアレニウスプロットを作成し、室内または車内の想定温度を外挿することにより、室内または車内環境における試料からの放散速度(推定値)を算出した。

なお、ある温度での反応速度を予測するアレニウス式は次のように表わされる。

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}$$

- $k$  : 反応の速度定数
- $A$  : 頻度因子
- $Ea$  : 活性化エネルギー
- $R$  : 気体定数
- $T$  : 絶対温度(K)

上式を自然対数  $\ln$  の形にすると下の式のようになる。

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

頻度因子  $A$  及び気体定数  $R$  は定数であり、活性化エネルギー  $Ea$  も固有の値であることから、 $\ln k$  の値は絶対温度  $T$  によって変化する。つまり、 $y = b - ax$  の簡単な直線式と見ることができる。一般的には化学反応の速度や製品寿命の予測に使用されているが、本研究では、製品からの HBCD の放散速度の推定に応用した。

放散速度と絶対温度の逆数をグラフ上にプロットすると Fig.3-10 に示すように直線関係を示す。

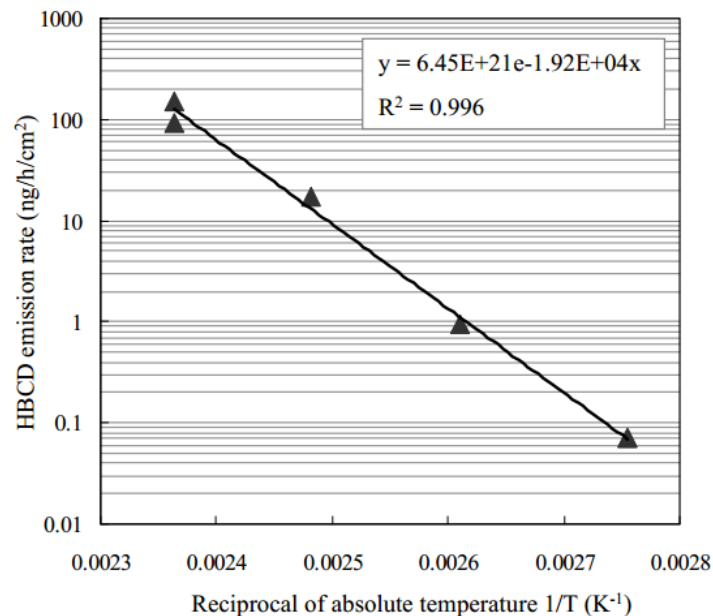


Fig. 3-10 Relationships between reciprocal of absolute temperatures ( $T^{-1}$ ) and HBCD emission rates [出典 : Miyake ら (2009)<sup>10)</sup>

これは、放散速度が一定の活性化エネルギーを持って、アレニウス式に従って変化していることを示している。すなわち、物質の揮発による放散速度  $k$  と活性化エネルギー  $E$  は以下の関係式で表わされる。

$$k = Ze^{-E/RT}$$

ここで、 $Z$  は係数、 $R$  は気体定数 (0.082 atm L/K/mol) である。上式を変形すると

$$\ln(k) = -E/RT + \ln(Z)$$

となり、上記の図におけるアレニウス式の関係が再確認される<sup>29)</sup>。

さらに、この直線式を室温に外挿することにより、製品の使用状態での放散速度を推定した。結果を Table 3-9 に示す。

Table 3-9 Emission rate of HBCD at 10–40 °C estimated by Arrhenius equation

[出典：Miyakeら(2009)<sup>10)</sup>]

Temperature (°C)	Emission rate*	
	(ng/h/cm <sup>2</sup> )	(mg/h)
10	2.21E-08	1.51E-09
20	2.24E-07	1.51E-08
30	1.95E-06	1.33E-07
40	1.48E-05	1.00E-06

\* The emission rate of HBCD was calculated from the observed emission rate at 90–150°C described in this study.

### 3.3 項 建材製品からの放散速度測定

先述したように Kemmlein<sup>11)</sup>は断熱材である発砲ポリスチレンからの HBCD の放散速度測定試験を行っているが、測定値にかなりのばらつきがあり、安定した測定ができておらず、暴露評価を行う場合の代表的な放散速度が得られているとは言い難い。2つの暴露チャンバーによる結果を Table 3-10 に示す。チャンバーの大きさの違いにより放散速度が相当異なっていることがわかる。

Table 3-10 Emission rate of HBCD from building materials

test chamber (m <sup>3</sup> )	放散温度 (°C)	放散時間 (h)	通気速度 (mL/min)	換気回数 (h <sup>-1</sup> )	放散速度 EPS ng/m <sup>2</sup> /h	放散速度 XPS ng/m <sup>2</sup> /h
0.02	23	24	2133	0.5	4	29
0.001	23	24	367	0.5	1	0.1

それぞれのチャンバーの写真を Fig. 3-11 に示す。

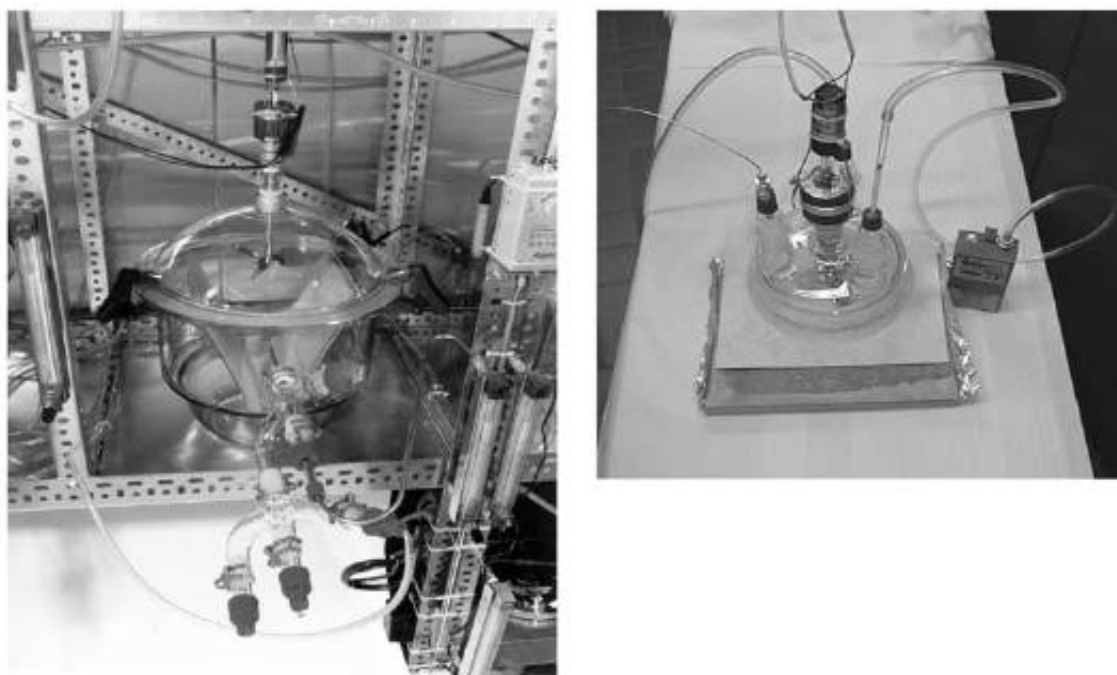


Fig. 3-11 0.02 m<sup>3</sup> emission test chamber and 0.001 m<sup>3</sup> emission test cell

[出典：Kemmleinら(2003)<sup>11)</sup>]

0.02 m<sup>3</sup> emission test chamber(写真左)の試験においては、試験終了後、チャンバー壁



面に関しても洗浄している。一方で、0.001 m<sup>3</sup> emission test cell では洗浄は行われていない。また、0.001 m<sup>3</sup> emission test cell は建材の上に設置されただけであり、チャンバー内部が陽圧となると考えられることから、かなり通気に関して漏れがあったのではないかと推察された。そのため、0.001 m<sup>3</sup> emission test cell の方が非常に低い値となったと考えられる。

## 第4節 資料

### 4.1 項 規制に関する動向

#### 4.1.1 POPs 条約に関する規制

POPs 条約物質と化審法第1種特定化学物を比較したものを Table 4-1 に示す。

Table 4-1 POPs 物質と化審法第1種特定化学物質の比較

物質名	POPs 条約物質	化審法 第1種特定化学 物質
ポリ塩化ジベンゾ- <i>p</i> -ジオキシン(PCDD)	附属書 C	なし
ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)		なし
ポリ塩化ビフェニル(PCB)	附属書 A、C	令第1条 1
ポリ塩化ナフタレン(塩素数が 3 以上のもの に限る)	塩素数2以上 で規制検討中	令第1条 2
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	附属書 A、C	令第1条 3
1,2,3,4,10,10-ヘキサクロロ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサ ヒドロ-エキソ-1,4-エンド-5,8-ジメタノナ フタレン (別名アルドリン)	附属書 A	令第1条 4
1,2,3,4,10,10-ヘキサクロロ-1,6-エポキシ -1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロ-エキソ-1,4 エンド-5,8-ジメタノナフタレン (別名ディルド リン)		令第1条 5
1,2,3,4,10,10,ヘキサクロロ-6,7-エポキシ -1,4,4a,5,6,7,8a-オクタヒドロ-エンド-1,4-エン ド-5,8-ジメタノナフタレン (別名エンドリン)		令第1条 6
1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-クロロフェニル) エタン(別名 DDT)	附属書 B	令第1条 7
1,2,4,5,6,7,8,8-オクタクロロ-2,3,3a,4,7,7a-ヘ キサヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン (別名ク ロルデン) 1,4,5,6,7,8,8-ヘプタクロロ -3a,4,7,7a-テトラヒドロ-4,7,7-メタノ-1H-イ ンデン (別名ヘプタクロル) 及びこれらの類 縁化合物の混合物	附属書 A	令第1条 8
ビス (トリブチルスズ) =オキシド	なし	令第1条 9
N,N'-ジトリル-パラ-フェニレンジアミン、N- トリル-N'-キシリル-パラ-フェニレンジア ミン又はN,N'-ジキシリル-パラ-フェニレンジ アミン	なし	令第1条 10
2,4,6-トリ-ターシャリ-ブチルフェノール	なし	令第1条 11
ポリクロロ-2,2-ジメチル-3-メチリデンビシ クロ[2.2.1]ヘプタン(別名:トキサフェン)	附属書 A	令第1条 12
ドデカクロロ (ペンタシクロ [5.3.0.0.2,6,0.3,9,0.4,8]デカン) (別名:マイレ ックス)	附属書 A	令第1条 13
2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス (4-クロロフェ ニル) エタノール (別名:ケルセン又はジコ ホル)	なし	令第1条 14
ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン	検討中	令第1条 15

2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-ターシャリ-ブチルフェノール	なし	令第1条 16
テトラブロモジフェニルエーテル	附属書 A	令第1条 25
ペンタブロモジフェニルエーテル		令第1条 26
クロルデコン		令第1条 23
ヘキサブロモビフェニル		令第1条 24
リンデン		令第1条 22
$\alpha$ -ヘキサクロロシクロヘキサン		令第1条 20
$\beta$ -ヘキサクロロシクロヘキサン		令第1条 21
ヘキサブロモジフェニルエーテル		令第1条 27
ヘプタブロモジフェニルエーテル		令第1条 28
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩	附属書 B	令第1条 17
ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF)	付属書 B	令第1条 18
ペンタクロロベンゼン	附属書 A、C	令第1条 19
エンドスルファン	附属書 A	追加予定

PCDD 及び PCDF に関しては、化審法の第1種特定化学物質の要件を満たすが日本において製造の実績がないため、化審法の対象物質となっていない。ダイオキシン類特別措置法により環境基準が設定され、化学物質排出把握管理促進法(化管法)により排出が管理されている。

その他の POPs 条約対象物質の製造、使用、輸入及び輸出については、第1節に示したように、「化審法」、「農薬取締法」、「薬事法」、「外国為替及び外国貿易法」に基づく「輸出貿易管理令」及び「輸入貿易管理令」に基づき、禁止又は事実上禁止されている。

POPs 条約対象物質となった場合、化審法で担保することとなるため、非意図的生成分である PCDD/PCDF 以外は、第1種特定化学物質となっている。

POPs 条約では、附属書 D に規定されている情報の要件及び選別のための基準 (Table 4-2)に基づき、検討委員会(POPRC)で審査を実施後、附属書 E に沿って、これら情報を更に考慮、評価した上で、当該化学物質が、長距離にわたる自然の作用による移動の結果として、世界的規模の行動を正当化するようなヒトの健康又は環境に対する重大な悪影響をもたらすかどうかの評価を行うため、危険性の概要 (Risk Profile) の作成が行われることとなる。

Table 4-2 附属書 D に規定されている情報の要件及び選別のための基準

化学物質の特定	商品名、商業上の名称、別名、ケミカル・アブストラクツ・サービス(CAS)登録番号、国際純正・応用化学連合(IUPAC)の名称その他の名称
	構造（可能な場合には異性体の特定を含む。）及び化学物質の分類上の構造
残留性 (次のいずれか)	化学物質の水中における半減期が 2 ヶ月を超えること、土中における半減期が6ヶ月を超えること又は堆積物中における半減期が 6 ヶ月を越えることの証拠
	この条約の対象とすることについての検討を正当とする十分な残留性を化学物質が有することの証拠
生物蓄積性 (次のいずれか)	化学物質の水生種の生物濃縮係数若しくは生物蓄積係数が 5000 を超えること又はこれらの資料がない場合にはオクタノール/水分配係数の常用対数値が 5 を越えることの証拠
	化学物質に他に懸念される理由（例えば、他の種における高い生物蓄積性、高い毒性、生態毒性）があることの証拠
	化学物質の生物蓄積の可能性がこの条約の対象とすることについての検討を正当とするのに十分であることを示す生物相における監視に基づく資料
長距離にわたる自然の作用による移動の可能性 (次のいずれか)	化学物質の放出源から離れた地点における当該化学物質の潜在的に懸念すべき測定の水準
	化学物質が別の環境に移動した可能性とともに、大気、水又は移動性の種を介して長距離にわたり自然の作用により移動した可能性を示す監視に基づく資料
	化学物質がその放出源から離れた地点における別の環境に移動する可能性とともに、大気、水又は移動性の種を介して長距離にわたり自然の作用により移動する可能性を示す環境運命の性質又はモデルによる予測結果 主に大気中を移動する化学物質については、大気中における半減期が 2 日を超えるべきである
悪影響 (次のいずれか)	この条約の対象となる化学物質とすることについての検討を正当とする人の健康又は環境に対する悪影響を示す証拠
	人の健康又は環境に対する損害の可能性を示す毒性又は生態毒性の資料

PFOS は疎水性・疎油性であるため POPs に特有な脂肪組織に蓄積するという典型的パターンに該当しない。また、PFOS は物理化学的特性が特異なため、生物蓄積のメカニズムは他の POPs と異なる。化審法では高蓄積性であるとは判定されていないが POPs 条約では高蓄積性と判定され条約対象物質に追加されている<sup>30)</sup>。化審法の担う範囲が制定当初より広がった現在では、従来の試験法だけでは暴露を受ける側に立った健康と環境を守る視点からのリスク評価を行うには不十分となってきた。

ビス(トリブチルスズ)=オキシド(TBTO)に関しては、第一種特定化学物質であるものの、POPs 条約対象物質とはなっていない。しかし、REACH 規則においては、PBT(難分解性、高蓄積性、有害性あり)化合物となっている<sup>31)</sup>。

TBTO に関しては、水質中で速やかにトリブチルスズ(TBT)化合物になると考えられており<sup>7)</sup>、濃縮度試験などにおいても実際に親化合物である TBTO を測定するので

はなく、代謝物あるいは分解物である TBT 化合物を測定する方法となっている。

#### 4.1.2 トリブチルスズ化合物に関する国内規制

有機スズ化合物は、農業及び工業的に広く使用されている。モノおよびジアルキルスズは主に塩化ビニル樹脂安定剤や産業用触媒に、トリアルキルスズやトリフェニルスズは防汚剤、農薬、防腐剤、殺菌剤、防黴剤などに用いられる。トリブチルスズ化合物（以下、TBT という。）は船底にフジツボなどの生物が付着するのを防止する目的で防汚剤として船底塗料に使用されていたが、雌巻貝類の雄化現象（インボセックス）などの TBT の有害性が広く認められるようになり、カナダなどは船底塗料へ TBT の使用を禁止したほか、国際海事機関（IMO）は船底塗料への TBT の使用を禁止した AFS 条約を 2001 年に採択している。国内の規制としては TBT が化審法の第一種特定化学物質または第二種特定化学物質に指定され規制が行われている。

現在では、先述の IMO の TBT 条約により、海水中の TBT 濃度は減少傾向にあるものの、塩化ビニル製造などに使用されるジブチルスズ化合物中に不純物として混入しているトリブチル化合物により、陸生哺乳類にまで汚染が拡大していることが知られている。

化審法で第一種特定化学物質または第二種特定化学物質に指定された化合物を Table 4-3 に示す。

**Table 4-3 14 types of TBT specified by the Chemical Examination Law**

	Chemical substance	Low Degradability	High Bioconcentration	Class
1	bis(tributyltin)oxide	○	○	Class I
2	tributyltinmethacrylate	○		Class II
3	bis(tributyltin)fumalate	○		
4	tributyltinfluoride	○		
5	bis(tributyltin)2,3-dibromosuccinate	○		
6	tributyltinacetate	○		
7	tributyltinlaurate	○		
8	bis(tributyltin)phthalate	○		
9	copolymer of alkyl(c=8)	○		

	acrylate,methyl methacrylate and tributyltin methacrylate			
10	tributyltinsulfamate	○		
11	bis(tributyltin)maleate	○		
12	tributyltinchloride	○		
13	Tributyltincyclopentanecarbonate =mixture	○		
14	tributyltin-1,2,3,4,4A,4B,5,6,10,10A- decahydro-7-isopropyl-1,4A-dimethyl -1-phenanthrenecarboxylatemix	○		

14 種類ある TBT 化合物は難分解性と判定され、そのうち 13 種は「高蓄積性ではない」と判定されている。一方、TBTO は「高蓄積性であると判定されており、化審法において、第一種特定化学物質に指定されている。化審法において、「第一種特定化学物質」とは、次の各号のいずれかに該当する化学物質で、政令で定めるものをいう。

『一 イ及びロに該当するものであること。

イ 自然的作用による化学的变化を生じにくいものであり、かつ、生物の体内に蓄積されやすいものであること。

ロ 次のいずれかに該当するものであること。

継続的に摂取される場合には、人の健康を損なうおそれがあるものであること。

継続的に摂取される場合には、高次捕食動物（生活環境動植物（その生息又は生育に支障を生ずる場合には、人の生活環境の保全上支障を生ずるおそれがある動植物をいう。以下同じ。）に該当する動物のうち、食物連鎖を通じてイに該当する化学物質を最もその体内に蓄積しやすい状況にあるものをいう。以下同じ。）の生息又は生育に支障を及ぼすおそれがあるものであること。

二 当該化学物質が自然的作用による化学的变化を生じやすいものである場合には、自然的作用による化学的变化により生成する化学物質（元素を含む。）が前号イ及びロに該当するものであること。』

TBT は  $(n-C_4H_9)_3Sn-X$  の一般式を有しており、ここで X は陰イオンあるいは、ヘテロ原子を介して共有する陰性基を表している。TBT は様々な X と結びつき化合物を形成し、海水中では、水酸化物、塩化物、炭酸塩の状態が存在している。pH により主要構成物質は異なる (Table 4-4 参照)<sup>32)</sup>。

**Table 4-4 pH and main forms of TBT.**

pH	Main forms of TBT
≤ 7	Bu <sub>3</sub> SnOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Bu <sub>3</sub> SnCl
8 - 9	Bu <sub>3</sub> SnCl, Bu <sub>3</sub> SnOH, Bu <sub>3</sub> SnCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
≥ 10	Bu <sub>3</sub> SnOH, Bu <sub>3</sub> SnCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

化審法の試験においても TBTO の定量は、TBT 化合物として検出することにより行っている。TBTO のみ高蓄積性であり、第一種特定化学物質と判定されたということは、TBTO 自体が蓄積されているか、他の TBT 化合物とは異なる形態の TBT として蓄積されていることとなる。

「国際貿易の対象となる特定の有害な化学物質及び駆除剤についての事前のかつ情報に基づく同意の手続に関するロッテルダム条約」(以下、PIC 条約という。)において、TBTO を含む、Table 4-5 に示すトリブチルスズ化合物が追加された。これを受けて、日本においては、2009 年 2 月 1 日より輸出承認申請が必要となった<sup>33)</sup>。

**Table 4-5 ロッテルダム条約附属書Ⅲに新たに追加されたトリブチルスズ化合物**

【追加となる化学物質】 化学物質の名称	CAS 番号	分類
トリブチルスズ化合物 (ビス (トリブチルスズ) =オキシド、トリブチルスズ=フルオリド、トリブチルスズ=メタクリラト、トリブチルスズ=ベンゾート、トリブチルスズ=クロリド、トリブチルスズ=リノリエート、トリブチルスズ=ナフテナートを含む全て)	56-35-9 (ビス (トリブチルスズ) =オキシド) 1983-10-4 (トリブチルスズ=フルオリド) 2155-70-6 (トリブチルスズ=メタクリラト) 4342-36-3 (トリブチルスズ=ベンゾエート) 1461-22-9 (トリブチルスズ=クロリド) 24124-25-2 (トリブチルスズ=リノリエート) 85409-17-2 (トリブチルスズ=ナフテナート)	駆除剤

輸出しようとする貨物の中に Table 4-5 に掲げる化学物質が非意図的に含有されている場合(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に規定する第一種特定化学物質を除く。)であって、貨物の質量に対する当該化学物質の質量の割合が 0.05 パーセント以上(500 ppm 以上)の場合輸出承認が必要となる。ここで、第一種特定化学物質を除くとあるが、TBTO がこれに該当する。



## 第 1 章 副生 TBTO のリスク評価

### 第 1 節 TBTO の検出方法開発

#### 1.1 分析方法

##### 【直接導入質量分析分析-正化学イオン化 (DIMS-PCI)】

先述したように、TBTO の分析は、塩酸によるトリブチルスズクロライド (TBT-Cl) の形成を経て、アルキル化 (エチル化、プロピル化等) 誘導体を生成させ GC/MS で分析することが一般的である。また、TBTO は熱分解や金属への吸着などにより、ガスクロマトグラフによる直接の分析は困難である。つまり、現在の分析方法では、製品中に含有している TBTO はその他トリブチルスズと分析上区別できないといった問題がある。

反応ガスは、メタンとイソブタンを用いて比較した。イソブタンによる TBTO の PCI マススペクトルを Fig1-1-1 に示す。

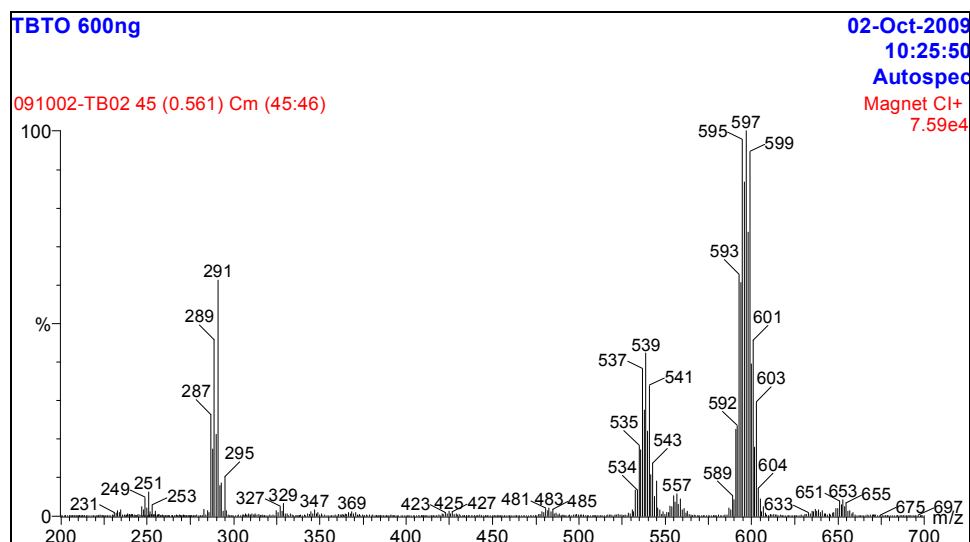


Fig. 1-1-1 TBTOのPCIマススペクトル (反応ガス：イソブタン)

Unger ら (2010) のメタンを反応ガスに使用したスペクトルと比較し  $m/z=597$  のイオンが最も高く検出されており、なおかつフラグメントイオンの生成が抑えられている。よって、イソブタンを反応ガスとすることによりメタンガスよりも検出精度があげられると考えられた。

試料の注入に関しては、試料カップ (10 mm×1 mm) に 1  $\mu\text{L}$  の溶液をシリンジを用いて導入するため、まったく定量性がない。これは、シリンジの針先に試料が残るなどの注入誤差と、揮発による損失などで、安定して試料カップに導入できないことに起因

すると考えられる。そこで、内標準として、ビストリブチルスズスルフィド（以下、TBTS という。）を使用する方法に関して検討を行った。

TBTS は、TBTO の酸素が同じカルコゲン元素である硫黄原子に置き換わった化合物であるため、試料カップ内の挙動や、イオン化に関する条件が比較的似ていると考えられた。Fig. 1-1-2 に TBTS の PCI スペクトルを示す。

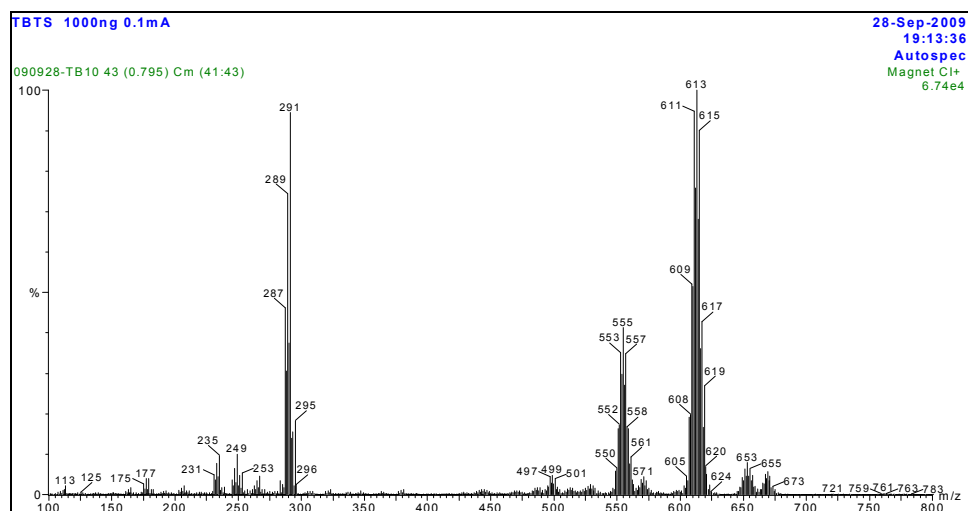


Fig. 1-1-2 TBTS PCIスペクトル（反応ガス：イソブタン）

$m/z=613$  を中心としたスペクトルが得られている。TBTO と比較するとこのイオンの質量数が+16 シフトし、ほぼ同じフラグメントパターンのスペクトルが得られた。また、TBTO と同様の  $m/z=291$  のトリブチルスズ特有のイオンが検出されている。TBTS には、TBTO の  $m/z=597$  を中心とした安定同位体のイオン付近には、殆どフラグメントイオンが見られないので、定量を阻害する可能性も低いと考えられる。

そこで、内標準としての適用性を確認するため、TBTO と TBTS を混合した混合溶液(TBTO : 150  $\mu\text{g/mL}$ ・TBTS : 100  $\mu\text{g/mL}$  : 溶媒はヘキサン)を作成し、直接導入(DI)法で 1  $\mu\text{L}$  を質量分析計に導入し、ピークプロファイル及びスペクトルを採取した。結果を Fig. 1-1-3 に示した。

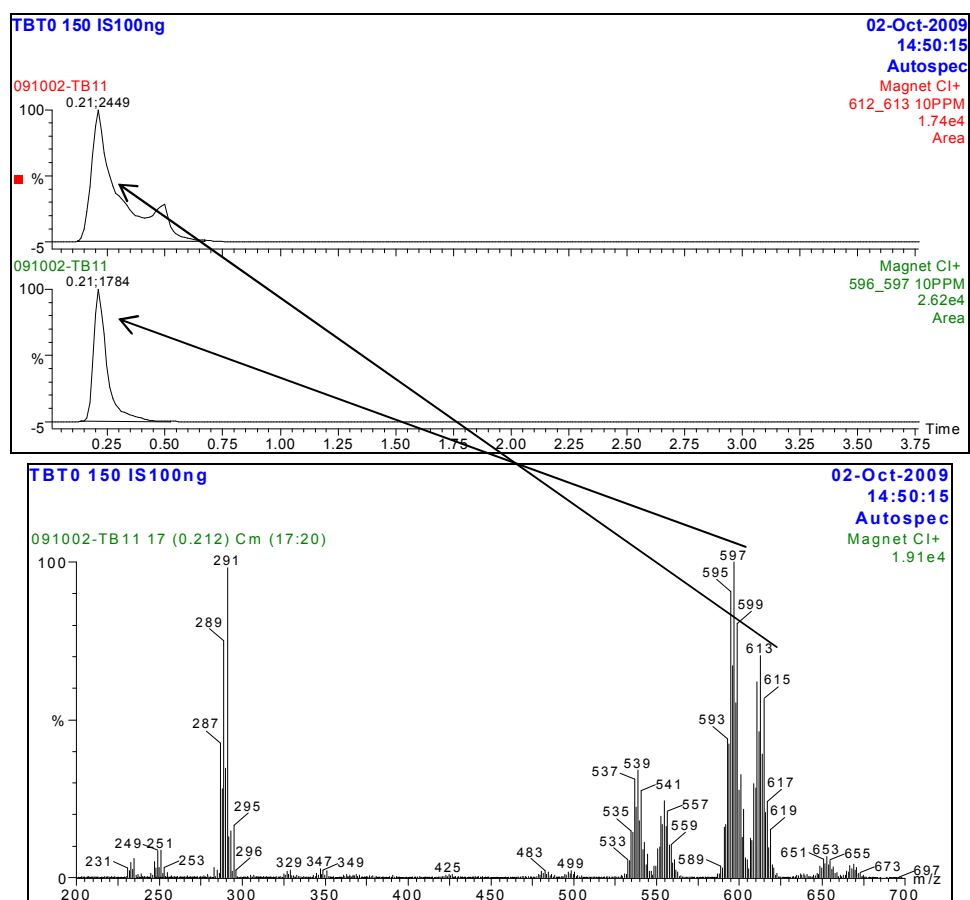


Fig. 1-1-3 TBTO、TBTS混合PCIピークプロファイル(上段)及びスペクトル

直接導入の全イオンクロマトグラムでは、TBTO と TBTS の特徴的なイオンのマスクロマトグラムが、ほぼ重なっているため、試料カップからの挙動は、非常に近いのではと考えられた。導入して直後にピークが確認されたことから、TBTO と同様、TBTS の蒸気圧も比較的高いことが推察された。試料カップを用いた分析では、試料をシリンジで注入することになるが、注入量が 1  $\mu\text{L}$  程度であるため、注入誤差が激しく安定して測定ができなかった。しかし、TBTS を内標準として使用することにより、注入誤差が補正され、安定した定量ができると考えられた。

TBTS を内標準として検量線作成用標準液を調製し、質量分析計に注入し、TIC 測定操作を行って、 $m/z=597$  (TBTO)及び  $m/z=613$  (TBTS) のマスクロマトグラムを得た。

内標準として TBTS を使用した TBTO 検量線を Fig. 1-1-4 に示す。

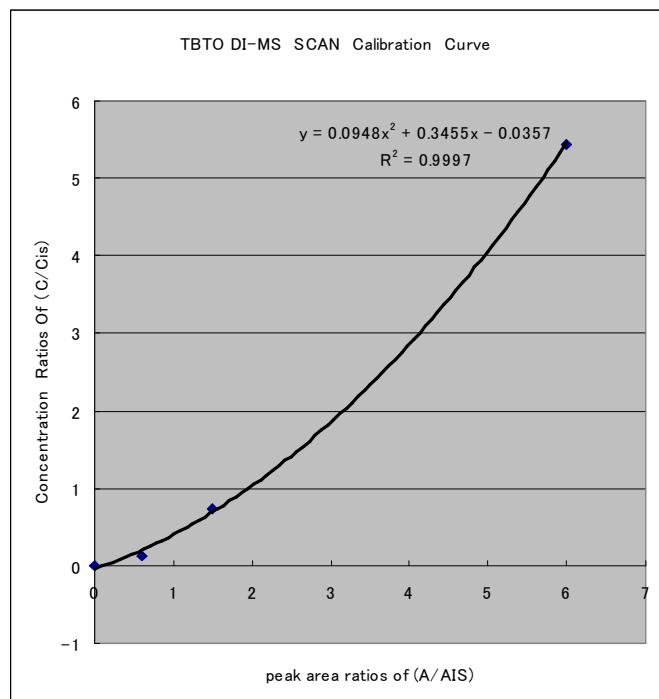


Fig. 1-1-4 TBTO 検量線 (多項式近似)

この検量線は、明らかに下に凸のカーブを描いている。これは、TBTO が低濃度であると、ガラス容器やシリンジへの壁面吸着などにより、溶媒への分散が一定濃度である TBTS と比較し、相対的に濃度が低下する事によると考えられる。溶媒の最適化あるいは、容器の材質などの変更が必要であると考えられた。

## 1.2 TBTO 含有製品における分析方法の検討

### 1.2.1 試験方法概要

検量線が直線とならなかった原因としては、TBTO のガラス容器への吸着などが考えられた。よって、樹脂製の容器類を使用して、TBTO の検量線を作成し、評価を行った。

また、樹脂合成時の触媒として使用されているジメチルスズジメトキシド（以下、DBTDMO という。）を測定対象とし、TBTO の副生に係わる水分影響を観察するため、溶媒の等級を変化させた分析を行った。その他、TBT 化合物の PCI スペクトルの採取と、不純物としての TBTO の同定と定量を行った。また、実試料への適用可能性を調査するために、魚網防汚剤に TBTS を添加し測定を行った。

#### 1) 標準物質類

- (1) TBTO シグマアルドリッチ
- (2) TBTS シグマアルドリッチ
- (3) DBTDMO シグマアルドリッチ
- (4) ジブチルスズジアセタート 東京化成工業㈱
- (5) ビス(トリブチルスズ) 東京化成工業㈱

#### 2) 試薬類

- (1) エタノール(特級) 関東化学㈱
- (2) エタノール(脱水) (有機合成用試薬) 関東化学㈱
- (3) ペンタン(99+%, HPLC grade) シグマアルドリッチ
- (4) 超純水 和光純薬工業㈱
- (5) ヘキサン(ダイオキシソシン類分析用) 関東化学㈱

以下の Table 1-1-1 に試薬に表示されている水分含量を示す。

Table1-1-1 使用した試薬類の水分含有率

試薬	水分含有率(%)
(1)エタノール(特級)	< 0.2
(2)エタノール(脱水)	< 0.005
(3) ペンタン (99+ % ,HPLC grade)	< 0.01
(4)ヘキサン(ダイオキシソシン類分析用)	< 0.01

注) 水分含有率(%): 試薬ビンに表示されている値を記載

### 3) 正化学イオン化(PCI)法

#### (1) 使用分析機器

- ・質量分析計 QP2010 Ultra(株島津製作所)
- ・直接導入装置 DI-2010 (株島津製作所)

#### (2) 操作条件

- ・加熱導入プローブ

昇温条件：80°C/min→300°C

試料カップ：石英製

- ・質量分析計

イオン化方法：化学イオン化法 (CI(pos))

イオン源温度：230°C

反応ガス：イソブタン

イオン検出方法：全イオン検出 (TIC)

質量走査範囲：m/z=200～1050

イオン化電圧：70 V

エミッション電流：60 μA

この条件で測定した TBTO の PCI スペクトルを Fig. 1-1-5 に示す。

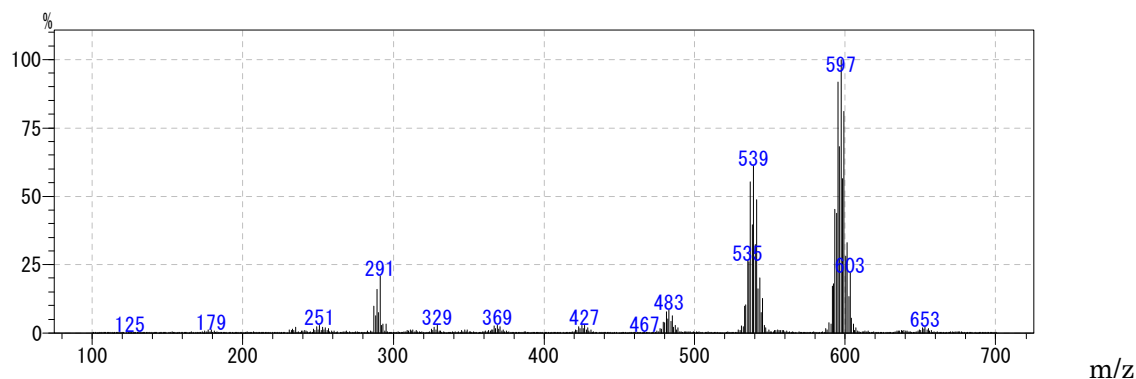


Fig. 1-1-5 QP2010Ultra で採取した TBTO の PCI スペクトル  
(反応ガス：イソブタン)

Fig. 1-1-1 のスペクトルと比較すると、 $[M+C_4H_9]^+$  ( $m/z=653$ ) の付加イオンと  $[(C_4H_5)_3Sn]^+$  ( $m/z=291$ ) のフラグメントイオンの生成が抑えられている。Fig. 1-1-1 のスペクトル採取時には、測定機器が AutoSpec であったため、試料カップがイオン源内まで挿入されており、イオン源の熱の影響があったが、今回使用した装置では、イオン源内まで挿入されず、強熱されなかったためフラグメントイオンの生成が抑制されたと考えられた。

m/z=597 付近のスペクトルを拡大したものを Fig. 1-1-6 に示す。

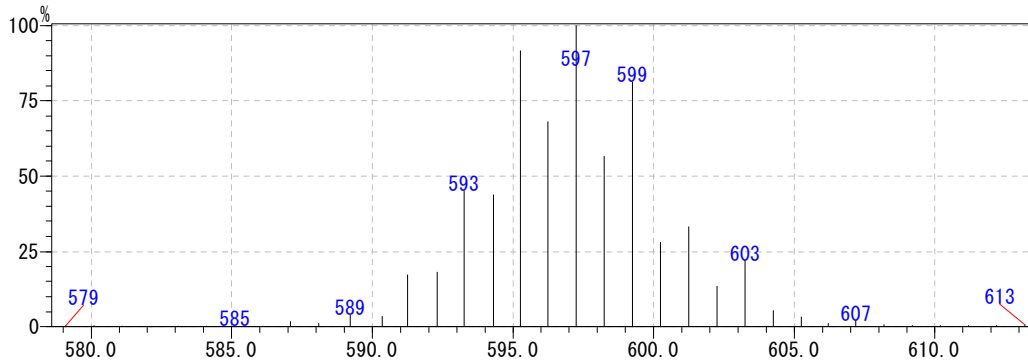


Fig.1-1-6 TBTO プロトン付加分子イオン[M+H]+付近のマススペクトル

この図におけるイオンの割合は、Table 3-7 のスズの安定同位体の天然存在比とほぼ一致した。ただし、試料カップ導入時の温度が低いため、昨年度と比較し、ピークの溶出に1分程度の時間がかかる。TBTO と TBTS の典型的な直接導入法によるピークプロファイルをそれぞれ Fig. 1-1-7 及び Fig. 1-1-8 に示す。

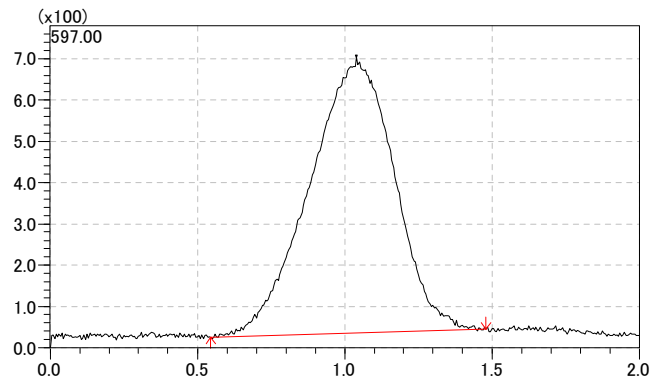


Fig. 1-1-7 TBTO ピークプロファイル(M/Z=597)

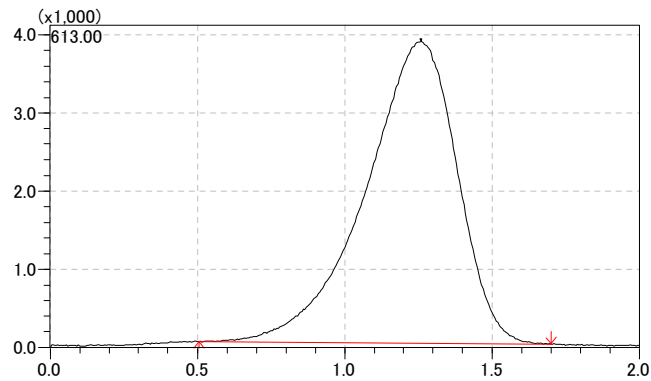


Fig. 1-1-8 TBTS ピークプロファイル(M/Z=613)

## 1.2.2 検量線

### 1) 標準液の測定

Table1-1-2 に示した濃度範囲の検量線作成用標準液を調製し、質量分析計に注入し、TIC 測定操作を行って、 $m/z=597$  (TBTO)及び  $m/z=613$  (TBTS) のピークプロファイルを得た。

Table 1-1-2 検量線作成用標準液濃度 単位：(µg/mL)

標準溶液名	CS1	CS2	CS3	CS4
TBTO	50	100	250	500
TBTS	100	100	100	100

### 2) 検量線の作成

TBTO 及び内標準物質である TBTS のマスクロマトグラムのピーク面積を求め、注入した標準溶液中のその標準物質の濃度を用いて検量線を作成した。ピーク面積比及び濃度比の関係をプロットした検量線を Fig. 1-1-9 に示す。



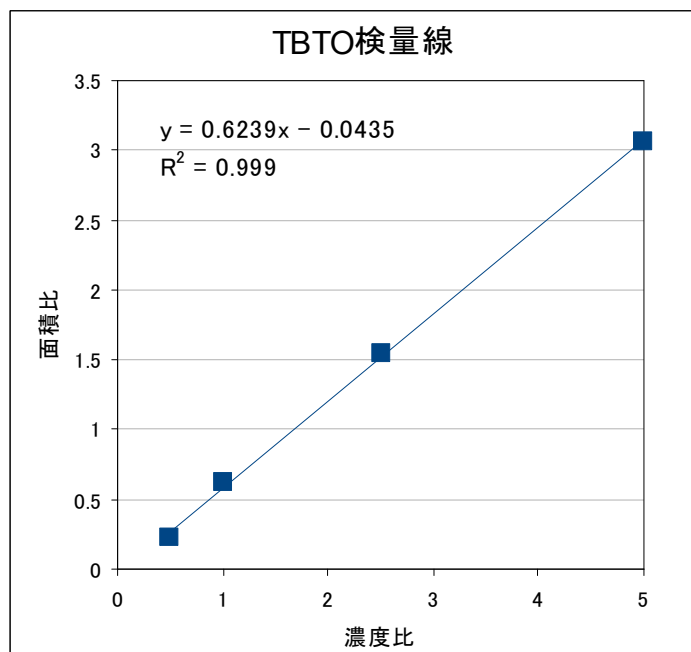


Fig. 1-1-9 TBTO 検量線(内標準法)

Fig. 1-1-4 の検量線と比較すると、直線性に改善が見られた。以降は、Fig. 1-1-9 に示した内標準法による検量線を採用して、定量操作を行うこととした。

## 第2節 TBTO 副生機構の解明

### 2.1 項 TBTO 副生に及ぼす水分影響調査

シリル化ウレタン系樹脂が主成分であり、樹脂硬化剤としてジブチルスズ化合物が数千 ppm で存在している接着剤から TBT が検出された問題で、TBT がどのように生成し、また、その TBT は TBTO が含まれるかの調査を行った。

シリル化ウレタン系樹脂は空気中の水分と反応することにより硬化する接着剤であり、硬化促進剤として、ジブチルスズ化合物が使用されている。TBT 副生の原因を加水分解などの水を介した反応であると考え、水分量の異なるエタノールを準備し DBTDMO を溶解し、TBTO の測定を行った。

Table 1-1-1 の試薬類に加えて、エタノール(脱水)に超純水を加えて、0.5%水/エタノール溶液を調製した。

各溶媒で、およそ 50 mg/mL の濃度になるように調製した DBTDMO 中の TBTO の生成結果を Table 1-2-1 に示す。

Table 1-2-1 DBTDMO 溶液中の TBTO の生成結果

調製溶媒	検出濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	TBTO 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	TBTO 生成率 (%)
エタノール(脱水)	N.D.	—	—
エタノール(特級) 上澄み液	13	260	0.026
0.5%水/エタノール 上澄み液	250	5100	0.51
0.5%水/エタノール (生成物含む)	1100	22000	2.2

注) N.D. : 不検出 (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  未満)

ここで、TBTO 濃度溶液中の DBTDMO 量に対する TBTO 発生量である。溶液とは、エタノール(特級)と 0.5%水/エタノールには沈殿する白色の粉体が生成した。そのため、遠心分離(2000 rpm、5 分間)を行い、上澄み液を分析した。その後、0.5%水/エタノールに関しては、超音波照射し、生成物を溶液と良く混合したものについても分析した。

エタノール(脱水)では TBTO は検出されなかった。水分が多いと TBTO の生成率が増加する傾向が観察された。特に沈殿した生成物に多く含まれることが分かった。

エタノール(脱水)で調製した際のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 1-2-1 に示す。

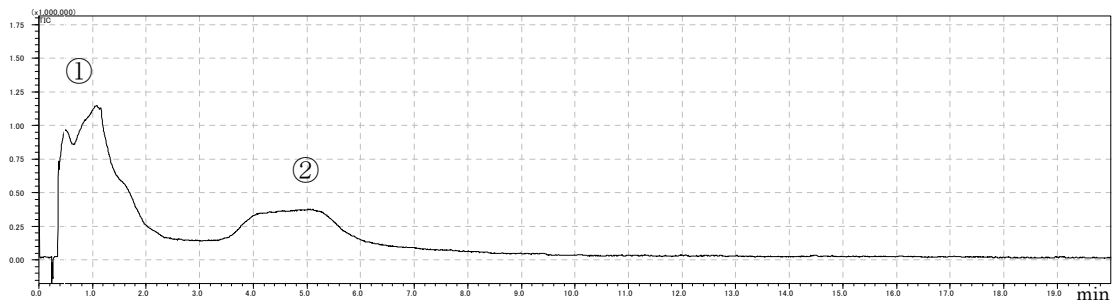


Fig. 1-2-1 DBTDMO-エタノール(脱水) トータルイオンクロマトグラム

図中①及び②の位置におけるマススペクトルを Fig. 1-2-2 及び 1-2-3 に示す。

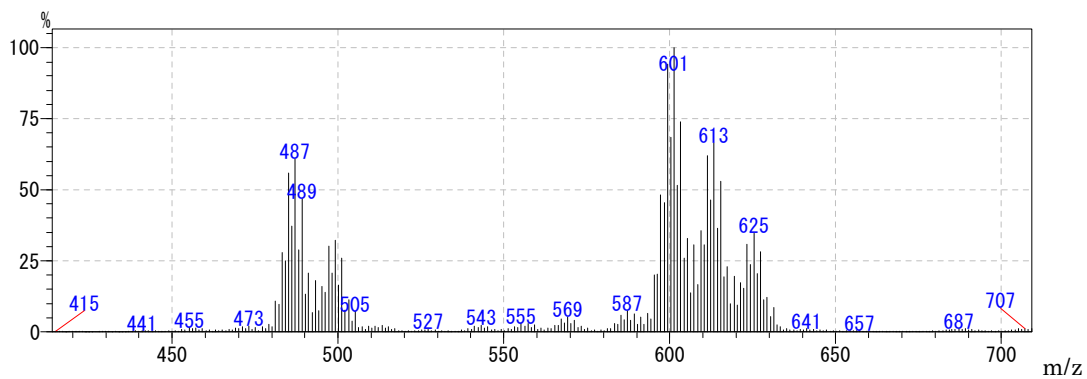


Fig. 1-2-2 ピーク①のPCIマススペクトル

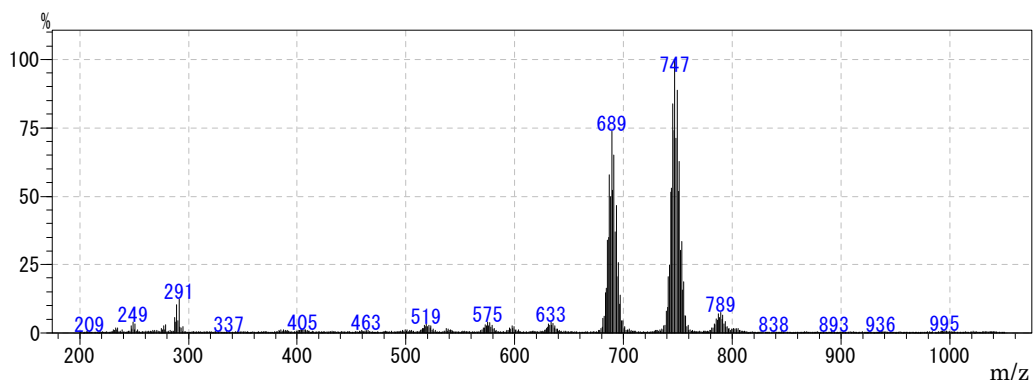


Fig. 1-2-3 ピーク②のPCIマススペクトル

Fig. 1-2-2 の  $m/z=613$  のイオンは内標準物質である TBTS のプロトン付加分子イオンピークである。 $m/z=601$  のイオンはイオンの強度比から求めると  $C_{20}H_{42}O_5Sn_2$  のような化合物のプロトン付加分子イオンピークであると考えられた。この分子式の化合物としては、Fig. 1-2-4 に示した構造の化合物が推定された。

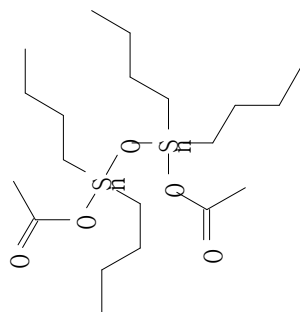


Fig. 1-2-4 検出された化合物の推定構造

また、Fig.1-2-3 の  $m/z=747$  のイオンはイオンの強度比から求めると  $C_{24}H_{54}O_3Sn_3$  のような化合物のプロトン付加分子イオンピークであると考えられた。

この分子式の化合物としては、Fig.1-2-5 に示した構造の化合物が推定された。

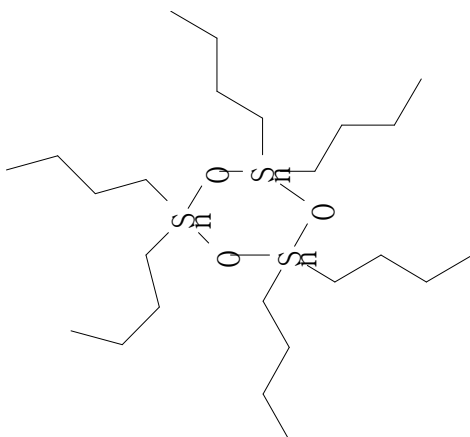


Fig. 1-2-5 検出された化合物の推定構造

Fig. 1-2-4 に示した化合物の生成には、溶媒として使用したエタノールが関与していると考えられた。そこで、エタノールの代わりにペンタンを用いた溶液を調製し分析した。結果のクロマトグラムと PCI マススペクトルをそれぞれ Fig. 1-2-6 及び Fig. 1-2-7 に示す。

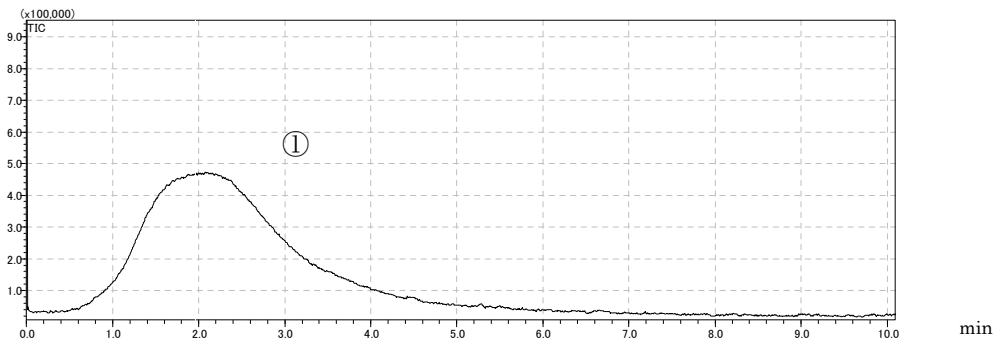


Fig. 1-2-6 ペンタンで調製した DBTDMO のトータルイオンクロマトグラム

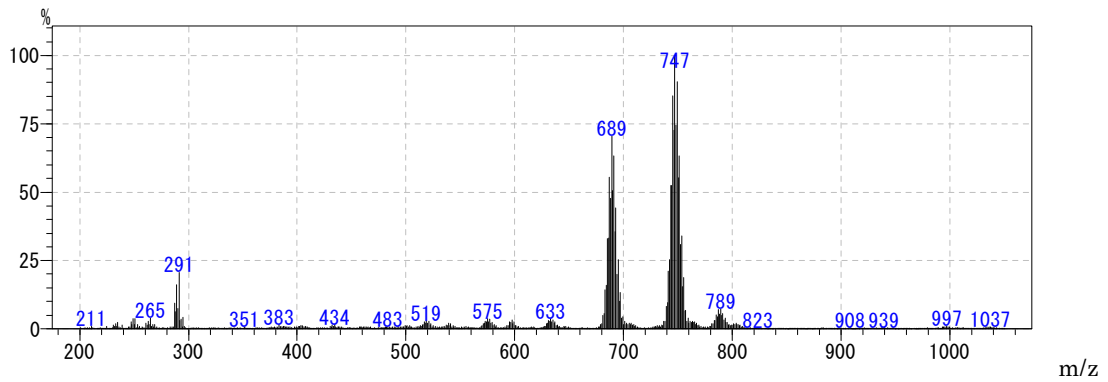


Fig. 1-2-7 ピーク②の PCI マススペクトル

Fig. 1-2-3 と同様のスペクトルが得られたが、 $m/z=601$  のイオンは検出されなかった。よって、DBTDMO はメタノールとも反応することが示唆された。

0.5%水/エタノール(生成物含む)のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 1-2-8 に示す。

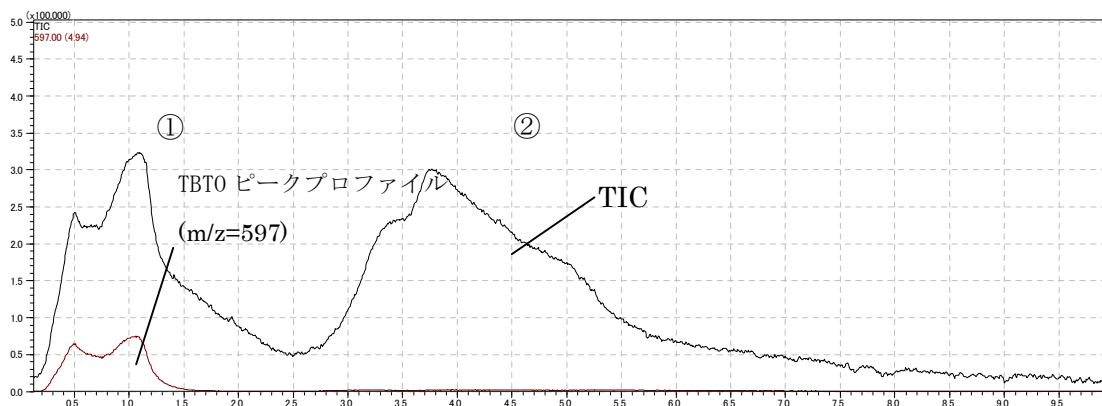


Fig. 1-2-8 0.5%水/エタノール(生成物含む)のトータルイオンクロマトグラム

図中①のピークの PCI マススペクトルを Fig. 1-2-9 に、②のピークの PCI マススペクトルを Fig. 1-2-10 にそれぞれ示す。

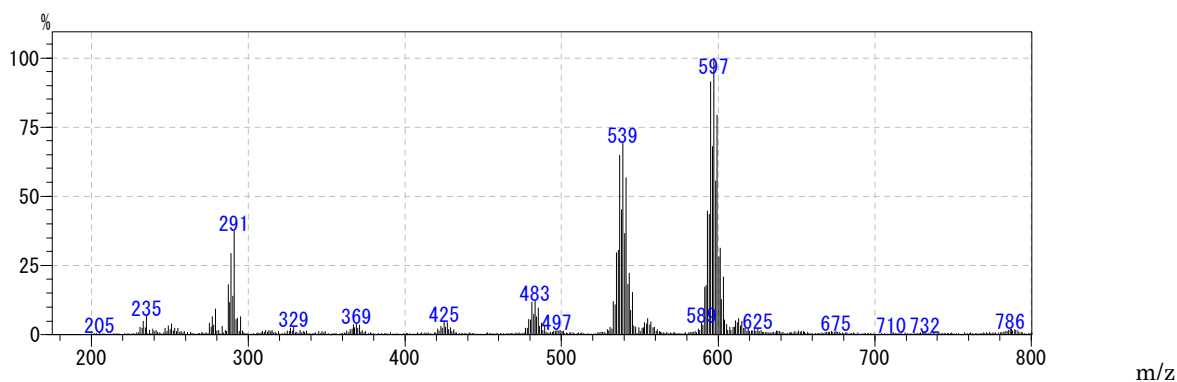


Fig. 1-2-9 図中ピーク①の PCI マススペクトル

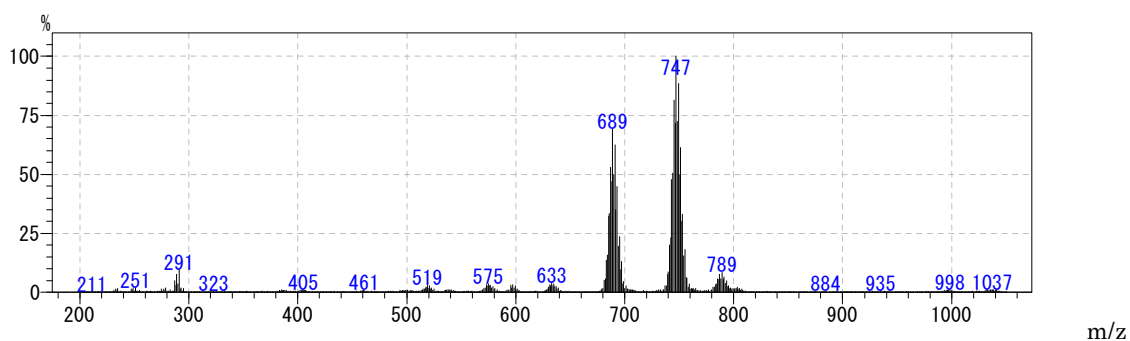


Fig. 1-2-10 図中ピーク②の PCI マススペクトル

Fig. 1-2-9 で示されたスペクトルは、TBTO の標準の PCI スペクトルと一致した。また、図中ピーク②のピークは Fig. 1-2-5 の構造式の化合物であると推定された。

エタノール(特級)の試料に関する 0.5%水/エタノールのピークプロファイルとはほぼ同様の傾向であった。

また、同様な試験をビストリブチルスズ(以下、BTBT という。)を対象として、ヘキサンとエタノール(特級)に関して行った。TBTO の生成結果を Table 1-2-2 に示す。

Table 1-2-2 試料溶液中の TBTO の生成結果

調製溶媒	検出濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	TBTO 濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	TBTO 生成率 (%)
エタノール(脱水)	N.D.	—	—
ヘキサン	390	4800	0.48

エタノール(特級)                      520                      6400                      0.63

注) N.D. : 不検出 (10 µg/mL 未満)

BTBT に関しても、水分の影響により TBTO が容易に生成することが分かった。

本研究において、10 ppm というレベルでの試薬中の TBTO の測定が可能となった。また、DBTDMO や BTBT など一部の有機スズ化合物は、水分と反応し、TBTO を副生することが示唆された。このことから、工業的に使用されている有機スズ化合物の中には、容易に TBTO を副生する化合物もあるため、その管理を十分に行う必要があると思われる。また、有機スズ化合物の物質数も限られており、反応に関する考察も水分影響だけと限定的であるため、今後さまざまな、有機スズ化合物での検証作業が必要であると考ええる。

## 2.2 項 反応機構の推定

DBTDMO と水との反応により、TBTO が副生する経路を推定した。

ここで Bu はブチル基、Me はメチル基を示す。



上記のような不均化反応により TBTO が副生した可能性がある。テトラメトキシスズは、固体であるため、沈殿してしまい検出されなかった可能性がある。反応機構の確定のためには、中間体やテトラメトキシスズの検出という証拠が必要となる。

## 第3節 製品中 TBTO のリスク評価

### 3.1 項 暴露評価

#### 1) TBTO の推定副生量

本研究で得られたジブチルスズ化合物から副生する TBTO 生成率は、Table 1-2-1 の最大値を用いて 2.2%とし、製品中へのジブチルスズ化合物の使用による暴露評価を行った。

平成 20 年の有機スズ系安定剤の生産量は 4503 トンとされている<sup>34)</sup>。この生産量に TBTO 生成率を乗じると、TBTO の推定副生量は 99 トンという結果となった。ここで使用した有機スズ系安定剤の生産量の内訳は不明であり、例え、内訳が明確となっても各化合物からの TBTO 副生率をすべて求めているわけではない。3.1 項 3.1.1 TBT 化合物副生事例において、TBT の副生量は、有機スズ系化合物の 0.1~3%の範囲であった。この時の TBT の全量が TBTO であるというワーストケースでの仮定と比較し、TBTO 副生率としての 2.2%は妥当な値であると考えられた。

#### 2) 消費者製品からの暴露量の推定

本研究では、生産段階における有機スズ系安定剤の生産量から、TBTO の推定副生量を求めたが、その値をもとに製品中からの暴露量の推定を行った。樹脂中からの TBTO の放散速度に関する先行研究例がないため、蒸気圧からの推定によることとした。推定方法は、「最終製品消費段階におけるプラスチック添加剤の排出シナリオ文書」<sup>29)</sup>による放散速度推定式があるが、塩ビの放散速度の結果にもとづくと、可塑剤 X の任意の温度 Tb (K) における放散速度 Rairxb ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$ ) は、その温度での可塑剤の蒸気圧 Pxb に比例すると考えて、以下の式で求めることができる。

$$\text{Rairxb} = 1 \times 10^7 \times \text{Pxb} + 0.1338$$

TBTO に適用すると、蒸気圧(20°C)は、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $7.5 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ )<sup>32)</sup>であるので放散速度は、 $75 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$ と算出される。可塑剤と比較し、蒸気圧が 1-2 桁ほど高いため、放散速度も高くなっている。

消費者製品として、塩化ビニル製の電気コードを使用すると仮定して室内放散量を求めることとした。

塩化ビニルのコード(長さ 5 m の外周 1.5 cm)の表面積は  $0.075 \text{ m}^2$  である。よって製品 5 m コードにおける放散速度は  $5.6 \times 10^{-3} \text{ (mg/h)}$ と推定された。

#### 3) ヒトの推定 1 日暴露量の設定

室内の化学物質に呼吸によって暴露されるヒトに関する項目は、Table 3-1-2 のよう



に設定した。換気率に関しては、暴露係数ハンドブック（産総研, 2007）の代表値より、0.59 回/h とした。また、呼吸率（消費者の 1 日呼吸量）は EU の Technical Guidance Document より 20 m<sup>3</sup> とした。

Table 1-3-1 室内におけるヒトの吸入暴露に関する設定項目

項目	設定値	単位
部屋の広さ	20 (4 m×2.5 m×2 m)	m <sup>3</sup>
換気率	0.59	回/h
呼吸量(呼吸率)	20	m <sup>3</sup> /日
暴露期間	24	時間
体重	50	kg

上記の設定項目を用いて、ヒトの吸入による推定暴露濃度及び推定暴露量を以下のよう  
に算出した。

1日（暴露時間：24時間）の塩化ビニル製コード1製品からの放散による発生量は、  
推定発生量（mg）

$$\begin{aligned}
 &= 1 \text{ 製品当たりの推定放散速度(mg/h)} \times \text{暴露時間(h)} \\
 &= 5.6 \times 10^{-3} \text{ (mg/h)} \times 24 \text{ (h)} \\
 &= 0.134 \text{ (mg)}
 \end{aligned}$$

推定暴露濃度（mg/m<sup>3</sup>）

$$\begin{aligned}
 &= 1 \text{ 日の推定発生量 (mg)} / \{ \text{部屋の広さ(m}^3\text{)} \times (1 + \text{換気率(回/h)} \times \text{暴露時間(h)}) \} \\
 &= 0.134 \text{ (mg)} / \{ 20 \text{ (m}^3\text{)} \times (1 + 0.59 \text{ (回/h)} \times 24 \text{ (h)}) \} \\
 &= 0.134 \text{ (mg)} / 303 \text{ (m}^3\text{)} \\
 &= 4.4 \times 10^{-4} \text{ (mg/m}^3\text{)}
 \end{aligned}$$

推定暴露量（mg/kg/日）

$$\begin{aligned}
 &= \text{推定暴露濃度} \times \text{呼吸量(m}^3\text{)} / \text{体重(kg)} \\
 &= 4.4 \times 10^{-4} \text{ (mg/m}^3\text{)} \times 20 \text{ (m}^3\text{)} / 50 \text{ (kg)} \\
 &= 1.8 \times 10^{-4} \text{ (mg/kg/日)}
 \end{aligned}$$

となり、設定した塩化ビニルコードから放散した TBTO の 1 日推定暴露量は、 $1.8 \times 10^{-4}$  mg/kg/日（1製品当たり）であった。

### 3.2 項 リスク評価

昭和 60 年 4 月に国が設定した TBTO の暫定的 1 日許容摂取量 (1.6  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ )<sup>35)</sup>と比較すると、塩化ビニルコードによる推定摂取量は、0.1 倍となりリスクの懸念はないという結果となった。

今回得られた結果では、放散速度の推定に樹脂中の可塑剤の推定式を使用したことによりかなり高い放散速度になったことにより暴露量が高くなったと考えられる。「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則」<sup>36)</sup>の規制対象としては、繊維製品(おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした)、家庭用接着剤、家庭用塗料、家庭用ワックス、くつ墨及びくつクリームが対象であり、塩化ビニル製コードは対象となっていないが、家庭用品に規制があるため、TBTO を含めた TBT 化合物が含有している塩化ビニル製コードは、現在ほとんど流通していないと考えられる。そのため、今回の評価は、あくまでも Worst Case であると考えられるが、問題ないという結果となった。しかし、暫定的 1 日許容摂取量との比が 1 桁であることを考慮すると、今後、放散速度や、含有量などに関する詳細な調査が望まれる。

## 第 2 章 製品中に残留する HBCD のリスク評価

### 第 1 節 含有量測定結果

HBCD 含有試験結果を Table 2-1-1～Table 2-1-6 に示す。なお、各異性体の濃度は Total-HBCD を求めるための途中結果のため、全て小数点第 3 位まで表示した。

カーテン製品については、試料面積が広く、また複数の部材を積層にした製品が多いことから、分析試料の採取位置によって HBCD 含有濃度に差が生じる可能性が考えられた。そこで、分析試料の採取位置を製品の上部及び下部等に区分し、n=2 または n=3 で試験を実施したところ、いずれもほぼ同じ含有濃度であり、各試料中の HBCD 含有濃度はほぼ均一であると判断した。他の製品についても、試料面積が広い代表的な試料について n=2 測定を行い、HBCD 含有濃度が均一であることを確認した。

対象調査製品 27 試料のうち、HBCD が定量下限以上検出された試料は 20 試料であった。このうち試料#1 については、Total-HBCD 含有濃度が 0.001wt% (10 ppm) と他試料に比べて低濃度であることから、製造または流通時等に汚染したものであると推測された。そこで放散試験については、試料#1 を除いた 19 試料を用いて調査を行うことにした。

Table2-1-1 カーテン製品の HBCD 含有試験結果

試料 No.		HBCD 含有濃度 (wt%)						平均
		α 体	β 体	γ 体	δ 体	ε 体	Total	
#1	n=2	0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	0.001	0.001
		0.001	<0.0009	<0.0009	<0.002	<0.002	0.001	
#2	n=2	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	—	—
		<0.0005	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	—	
#3	n=3	0.744	0.445	0.971	0.031	0.019	2.2	2.2
		0.712	0.416	1.021	0.031	0.012	2.2	
		0.681	0.425	0.997	0.032	0.012	2.1	
#4	n=2	0.674	0.241	1.147	0.009	0.013	2.1	2.1
		0.663	0.243	1.192	0.009	0.005	2.1	
#5	n=2	0.510	0.206	0.836	0.015	0.007	1.6	1.6
		0.525	0.221	0.851	0.015	0.007	1.6	
#6	n=2	0.263	0.109	0.706	0.005	0.003	1.1	1.1
		0.256	0.101	0.720	0.005	0.003	1.1	
#7	n=2	0.384	0.235	0.832	0.008	0.006	1.5	1.5
		0.368	0.228	0.867	0.008	0.003	1.5	

Table 2-1-2 断熱材(EPS)製品の HBCD 含有試験結果

試料 No.		HBCD 含有濃度 (wt%)						
		$\alpha$ 体	$\beta$ 体	$\gamma$ 体	$\delta$ 体	$\varepsilon$ 体	Total	平均
#8	n=2	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	—	—
		<0.0005	<0.0009	<0.0009	<0.002	<0.002	—	—
#9	n=1	0.103	0.106	0.600	0.003	0.002	0.81	—
#10	n=1	0.088	0.050	0.349	0.002	<0.002	0.49	—
#11	n=1	0.102	0.024	0.807	<0.002	<0.002	0.93	—

Table 2-1-3 断熱材(XPS)製品の HBCD 含有試験結果

試料 No.		HBCD 含有濃度 (wt%)						
		$\alpha$ 体	$\beta$ 体	$\gamma$ 体	$\delta$ 体	$\varepsilon$ 体	Total	平均
#12	n=1	1.537	0.328	0.203	0.003	<0.002	2.1	—
#13	n=1	0.889	0.171	0.111	<0.002	<0.002	1.2	—
#14	n=1	2.592	0.506	0.323	0.014	0.005	3.4	—
#15	n=1	2.825	0.532	0.344	0.013	0.003	3.7	—

Table 2-1-4 畳製品の HBCD 含有試験結果

試料 No.		HBCD 含有濃度 (wt%)						
		$\alpha$ 体	$\beta$ 体	$\gamma$ 体	$\delta$ 体	$\varepsilon$ 体	Total	平均
#16	n=1	3.089	0.683	0.408	0.007	0.003	4.2	—
#17	n=1	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	—	—
#18	n=1	1.481	0.272	0.185	<0.002	<0.002	1.9	—
#19	n=1	1.431	0.293	0.188	0.002	<0.002	1.9	—
#20	n=1	1.617	0.328	0.212	0.002	0.004	2.2	—

注) 畳製品は、HBCD を含有する可能性のあるポリスチレンフォーム板のみを対象とした(ポリスチレンフォーム板の重量当たりの含有濃度を示す)

Table2-1-5 カーペット製品の HBCD 含有試験結果

試料 No.		HBCD 含有濃度 (wt%)						Total	平均
		$\alpha$ 体	$\beta$ 体	$\gamma$ 体	$\delta$ 体	$\varepsilon$ 体			
#21	n=2	<0.0004	<0.0008	<0.0008	<0.002	<0.002	—	—	
		<0.0004	<0.0009	<0.0009	<0.002	<0.002	—	—	
#22	n=1	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.002	<0.002	—	—	
#23	n=1	<0.0004	<0.0009	<0.0009	<0.002	<0.002	—	—	
#24	n=1	<0.0004	<0.0008	<0.0008	<0.002	<0.002	—	—	

Table 2-1-6 カーファブリック製品の HBCD 含有試験結果

試料 No.		HBCD 含有濃度 (wt%)						Total	平均
		$\alpha$ 体	$\beta$ 体	$\gamma$ 体	$\delta$ 体	$\varepsilon$ 体			
#25	n=1	0.226	0.081	0.537	0.003	<0.002	0.85	—	
#26	n=1	0.430	0.145	0.915	0.007	0.004	1.5	—	
#27	n=1	0.500	0.098	0.142	0.003	<0.002	0.74	—	

## 第 2 節 放散試験結果

### 2.1 項 設定条件の検討結果

#### 1) 捕集管の検討

放散試験に用いた捕集管(ABS Elut-NEXUS)の HBCD 回収率を以下の設定条件で確認した。その結果を Table 2-2-1 に示す。試料はカートリッジに標準物質を添加したものである。いずれも約 90%以上の回収率が得られたことから、この捕集管を今回の試験法で採用することにした。

Table 2-2-1 捕集管の添加回収試験結果

添加回収条件		回収率 (%)
捕集管に $\gamma$ -HBCD を 20 ng 添加し、そのまま分析	n=1	96
	n=2	100
捕集管に $\gamma$ -HBCD を 20 ng 添加し、80°C×4 時間放散試験	n=1	90
	n=2	88
捕集管に $\gamma$ -HBCD を 20 ng 添加し、120°C×4 時間放散試験	n=1	91
	n=2	88

注) 各捕集管をアセトン 5 mL で溶出し、溶出液に内標準物質(HBCD-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>)を加えて溶媒置換した後、LC/MS/MS 測定を行った

## 2) 供給空気の通気速度の検討

試料#27 を用いて加熱温度 80℃及び放散時間 4 時間で、各通気速度における HBCD の放散量を測定した。試料表面積及び放散時間を除することにより、各通気速度における HBCD の放散速度(実測値)を求めた。Table 2-2-2 の結果より、通気速度 50 mL/min では低めの放散速度となり、200 及び 400 mL/min ではほぼ同じ値となったことから、200 mL/min が最適であると判断した。

Table 2-2-2 通気速度の検討結果

通気流速 (mL/min)	放散速度 (µg/m <sup>2</sup> /h)				
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Total	平均値
50	0.164	0.034	0.052	0.250	
50	0.121	0.020	0.032	0.174	0.21
200	1.092	0.206	0.352	1.649	
200	0.963	0.188	0.322	1.473	1.6
400	0.887	0.176	0.294	1.357	
400	0.876	0.199	0.294	1.369	1.4

## 3) 放散時間の検討

試料#27 を用いて加熱温度 100℃及び通気速度 200 mL/min で、各放散時間における HBCD の放散量を測定した。試料表面積及び放散時間を除することにより、各放散時間における HBCD の放散速度(実測値)を求めた。Table 2-2-3 の結果より、放散時間 1 時間では n=2 測定でばらつきがみられ、4 時間と 12 時間では殆どばらつきはみられなかった。放散速度は 4 時間が最も速く、本試験法の迅速化も考慮して、本調査では放散時間を 4 時間に設定した。

Table 2-2-3 放散時間の検討結果

放散時間 (h)	放散速度 (µg/m <sup>2</sup> /h)				
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Total	平均値
1	0.488	0.000	0.134	0.622	
1	0.704	0.100	0.287	1.091	0.86
4	0.763	0.150	0.201	1.114	
4	0.762	0.157	0.230	1.148	1.1
12	0.531	0.083	0.089	0.703	
12	0.554	0.092	0.065	0.712	0.71

## 4) 供給空気中の湿度影響の検討

試料#27 を用いて加熱温度 80℃、通気速度 200 mL/min 及び放散時間 4 時間で、高純度空気(乾燥空気)と湿度約 50%に加湿した高純度空気(加湿空気)における HBCD の放散量を測定した。試料表面積及び測定時間を除することにより、各供給空気における HBCD の放散速度(実測値)を求めた。Table 2-2-4 の結果より、加熱温度が 100℃と比較的高温であったためか、両者に大きな差は見られなかったが、ワーストケースも考慮して放散量が多くなると考えられる乾燥空気を採用することにした。

Table 2-2-4 供給空気中の湿度影響の検討

供給空気	放散速度 (µg/m <sup>2</sup> /h)				
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Total	平均値
乾燥空気	0.140	0.028	0.028	0.196	
	0.139	0.025	0.026	0.190	0.19
加湿空気 50%rh	0.134	0.026	0.026	0.186	
	0.108	0.020	0.016	0.144	0.17

## 5) 繰り返し測定の検討

試料#27 を用いて 2.5.1 項の試験方法で 5 回の併行測定を行い、推定放散速度のばらつきを見積もった。その結果を図 3-2-1 に示す。それぞれ得られたアレニウスプロットの近似式から各想定温度に外挿して推定した放散速度を示した。

実測の加熱温度でもある 80℃では、ほぼ同程度の結果が得られたが、28℃に外挿した推定放散速度ではばらつきが大きくなる傾向がみられた。アレニウスプロットの温度範囲から大きく外れた低い想定温度への外挿に関しては、プロットの少しの



傾きの差でも大きく影響しやすく、結果の評価に対して注意が必要であることが分かった。

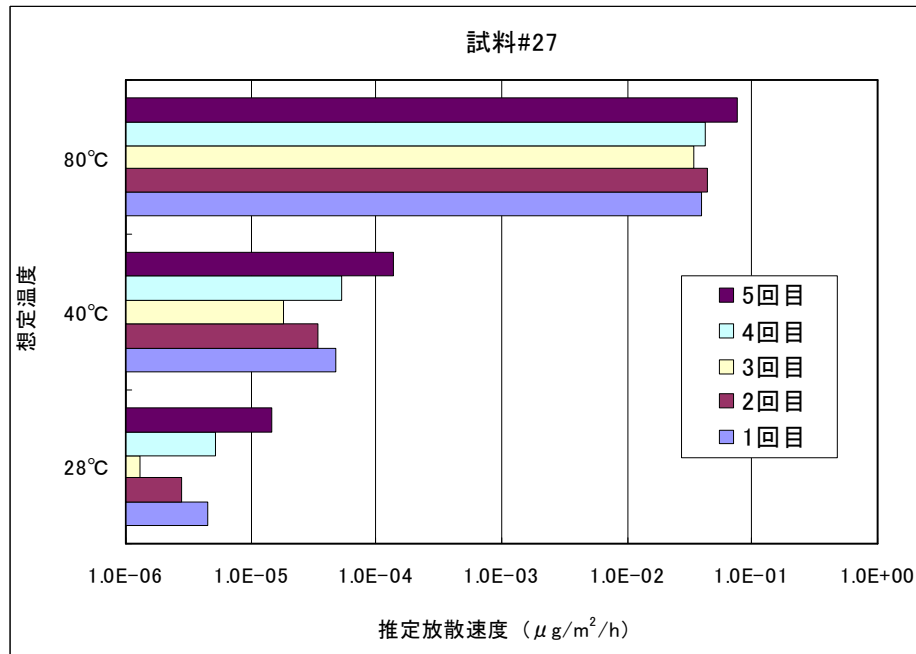


Fig. 2-2-1 試験法の5回繰り返し測定結果  
(アレニウスプロットを用いた推定放散速度)

## 2.2 項 カーテン及びカーファブリック製品

### 1) 放散速度測定結果

ヘッドスペースバイアルを用いたカーテン及びカーファブリック製品の放散速度測定結果を Table 2-2-5～Table 2-2-13 に示す。なお、各測定値の有効数字は2桁であるが、HBCD 放散速度の推定値を求めるための途中結果のため、全て小数点第3位まで表示した。また、不検出の測定値については、便宜上、全て“0.000”として表示した。

Table 2-2-5 カーテン製品(試料#3, n=1)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.154	0.079	0.196	0.428
90	0.973	0.565	1.639	3.177
100	4.003	2.668	9.052	15.723
110	25.230	16.730	59.956	101.915
120	81.998	53.877	166.720	302.596

Table 2-2-6 カーテン製品(試料#3, n=2)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.175	0.100	0.207	0.482
90	0.851	0.467	1.381	2.699
100	5.319	3.197	10.543	19.059
110	8.379	5.254	19.018	32.651
120	37.985	21.380	68.871	128.236

Table 2-2-7 カーテン製品(試料#4)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.064	0.000	0.000	0.064
90	0.271	0.044	0.069	0.384
100	2.650	0.500	1.495	4.645
110	4.236	0.910	4.034	9.180
120	88.110	18.880	83.264	190.254

Table 2-2-8 カーテン製品(試料#5)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.100	0.018	0.126	0.244
90	0.412	0.129	0.721	1.262
100	3.063	1.087	7.016	11.167
110	19.354	7.646	42.582	69.582
120	75.489	27.482	125.283	228.253

Table 2-2-9 カーテン製品(試料#6)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.152	0.030	0.190	0.372
90	0.673	0.165	1.315	2.153
100	3.203	0.866	7.775	11.845
110	24.752	6.991	59.365	91.108
120	140.336	38.294	322.233	500.863

Table 2-2-10 カーテン製品(試料#7)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.277	0.118	0.694	1.089
90	1.277	0.587	3.532	5.396
100	8.701	4.487	25.630	38.819
110	50.624	27.681	152.534	230.840
120	161.017	82.382	448.121	691.519

Table 2-2-11 カーファブリック製品(試料#25)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.047	0.015	0.028	0.091
90	0.169	0.037	0.114	0.321
100	0.500	0.118	0.509	1.128
110	1.729	0.510	2.358	4.598
120	12.726	3.505	16.982	33.213

Table 2-2-12 カーファブリック製品(試料#26)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.064	0.016	0.000	0.080
90	0.198	0.042	0.000	0.241
100	0.624	0.139	0.133	0.897
110	5.464	0.816	2.213	8.493
120	12.431	2.154	8.212	22.797

Table 2-2-13 カーファブリック製品(試料#27)の HBCD 放散速度測定結果

単位 :  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

加熱温度( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total-HBCD
80	0.031	0.000	0.000	0.031
90	0.141	0.025	0.021	0.187
100	0.618	0.109	0.150	0.877
110	1.640	0.370	0.494	2.503
120	4.205	1.040	1.377	6.622

2) 想定温度における HBCD 放散速度の推定結果

Table 2-2-5~Table 2-2-13 の Total-HBCD 放散速度(対数值)と対応する加熱温度(絶対温度)の逆数から、各試料のアレニウスプロットを作成した結果を Fig. 2-2-1~Fig. 2-2-9 に示す。

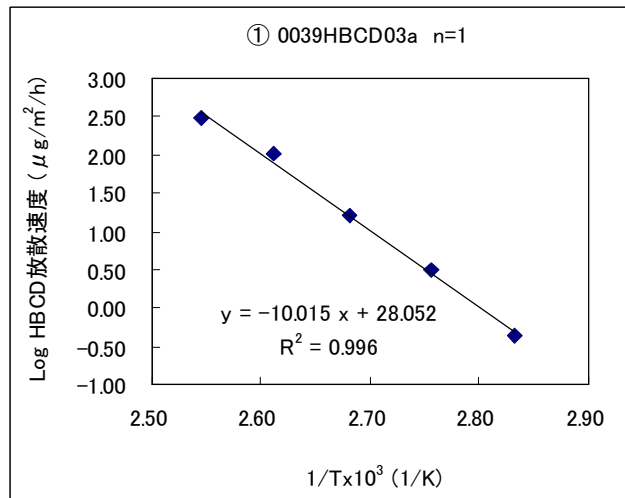


Fig. 2-2-1 カーテン製品(試料#3, n=1)のアレニウスプロット

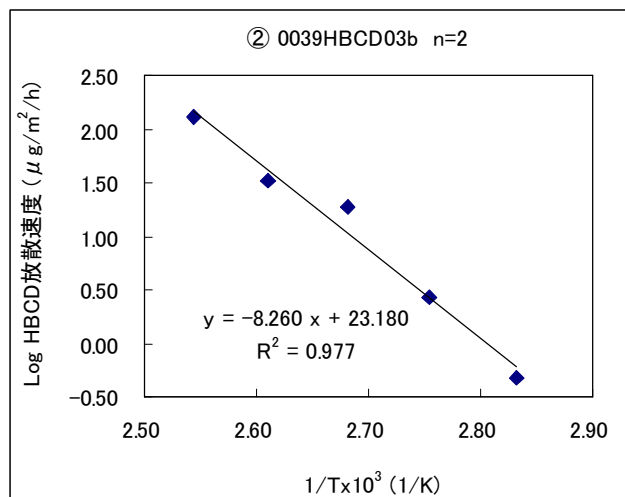


Fig. 2-2-2 カーテン製品(試料#3, n=2)のアレニウスプロット

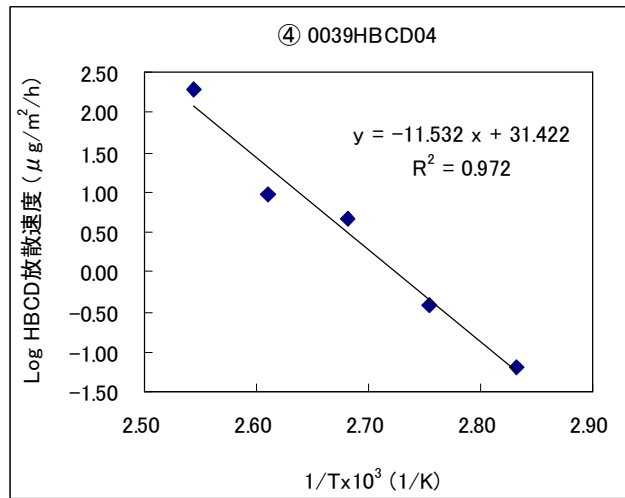


Fig. 2-2-3 カーテン製品(試料#4)のアレニウスプロット

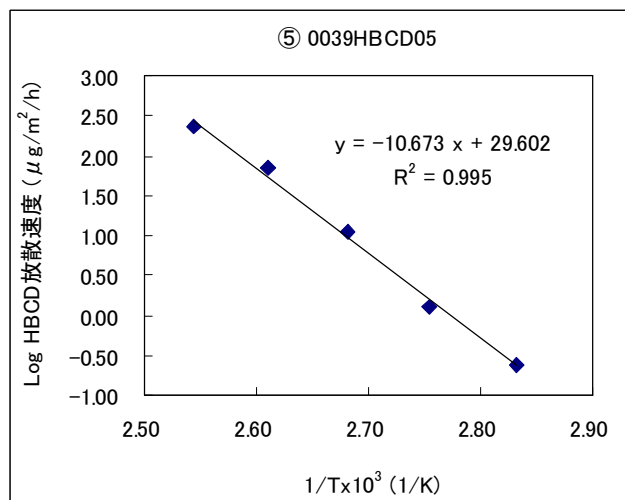


Fig. 2-2-4 カーテン製品(試料#5)のアレニウスプロット

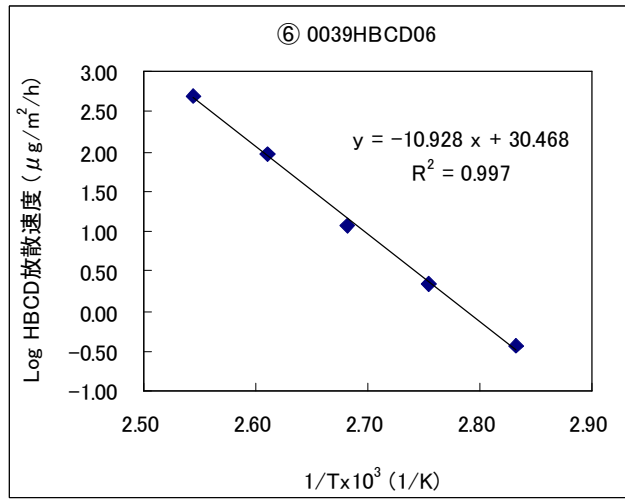


Fig. 2-2-5 カーテン製品(試料#6)のアレニウスプロット

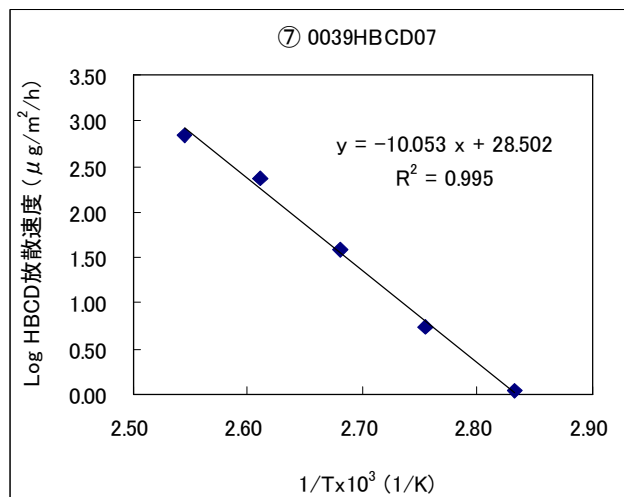


Fig. 2-2-6 カーテン製品(試料#7)のアレニウスプロット

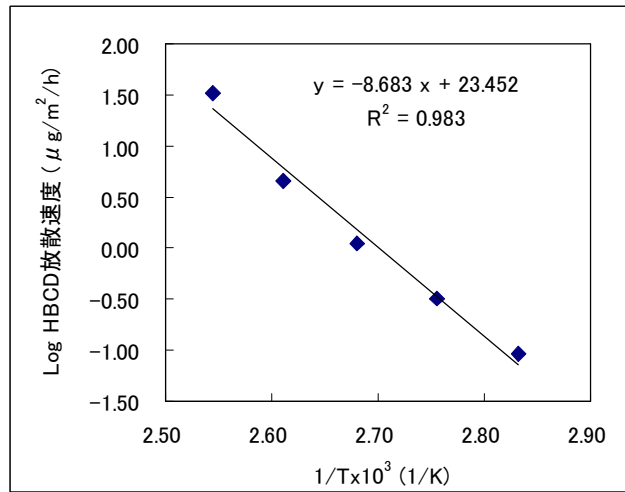


Fig. 2-2-7 カーファブリック製品(試料#25)のアレニウスプロット

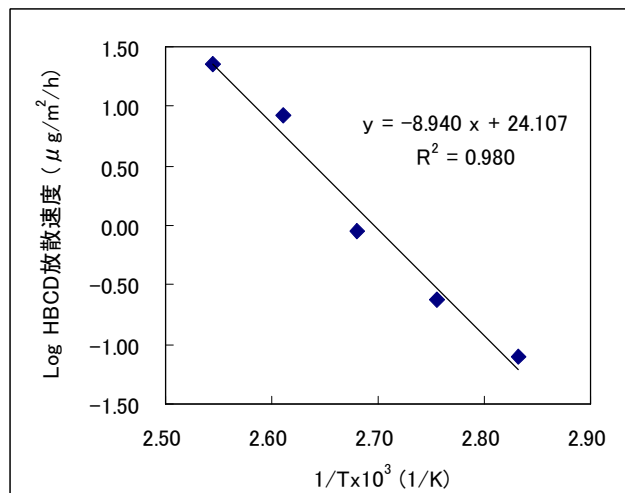


Fig. 2-2-8 カーファブリック製品(試料#26)のアレニウスプロット



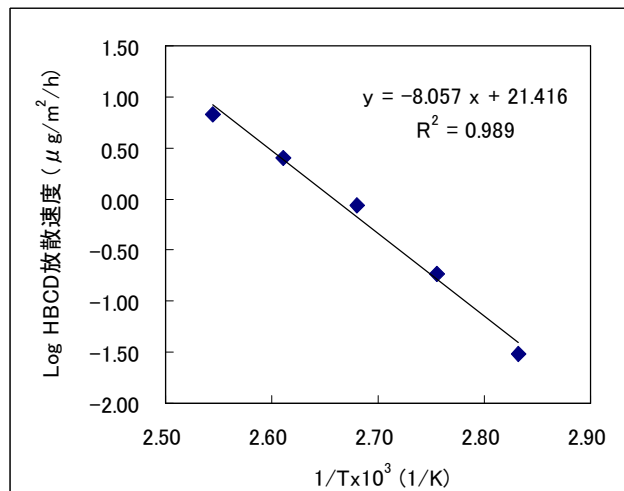


Fig. 2-2-9 カーファブリック製品(試料#27)のアレニウスプロット

各試料のアレニウスプロットから得られた近似式に想定温度を外挿することにより、室内または車内環境における試料からの Total-HBCD 放散速度を推定した。推定結果を Table 2-2-14～Table 2-2-22 に示す。

Table 2-2-14 カーテン製品(試料#3, n=1)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	室内環境における想定温度		推定放散速度 (μg/m²/h)	
	(°C)	1/T × 10³ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
y = -10.015 x + 28.052	28	3.32	-5.220	6.0 × 10 <sup>-6</sup>
	40	3.19	-3.944	1.1 × 10 <sup>-4</sup>
	80	2.83	-0.319	4.8 × 10 <sup>-1</sup>

Table 2-2-15 カーテン製品(試料#3, n=2)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	室内環境における想定温度		推定放散速度 (μg/m²/h)	
	(°C)	1/T × 10³ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
y = -8.260 x + 23.180	28	3.32	-4.262	5.5 × 10 <sup>-5</sup>
	40	3.19	-3.210	6.2 × 10 <sup>-4</sup>
	80	2.83	-0.220	6.0 × 10 <sup>-1</sup>

Table 2-2-16 カーテン製品(試料#4)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	室内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -11.532 x + 31.422$	28	3.32	-6.891	$1.3 \times 10^{-7}$
	40	3.19	-5.422	$3.8 \times 10^{-6}$
	80	2.83	-1.247	$5.7 \times 10^{-2}$

Table 2-2-17 カーテン製品(試料#5)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	室内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -10.673 x + 29.602$	28	3.32	-5.856	$1.4 \times 10^{-6}$
	40	3.19	-4.496	$3.2 \times 10^{-5}$
	80	2.83	-0.632	$2.3 \times 10^{-1}$

Table 2-2-18 カーテン製品(試料#6)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	室内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -10.928 x + 30.468$	28	3.32	-5.839	$1.4 \times 10^{-6}$
	40	3.19	-4.447	$3.6 \times 10^{-5}$
	80	2.83	-0.490	$3.2 \times 10^{-1}$

Table 2-2-19 カーテン製品(試料#7)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	室内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -10.053 x + 28.502$	28	3.32	-4.896	$1.3 \times 10^{-5}$
	40	3.19	-3.615	$2.4 \times 10^{-4}$
	80	2.83	0.024	1.1

Table 2-2-20 カーファブリック製品(試料#25)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	車内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -8.683x + 23.452$	28	3.32	-5.394	$4.0 \times 10^{-6}$
	40	3.19	-4.288	$5.1 \times 10^{-5}$
	80	2.83	-1.145	$7.2 \times 10^{-2}$

Table 2-2-21 カーファブリック製品(試料#26)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	車内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -8.940x + 24.107$	28	3.32	-5.594	$2.5 \times 10^{-6}$
	40	3.19	-4.455	$3.5 \times 10^{-5}$
	80	2.83	-1.218	$6.0 \times 10^{-2}$

Table 2-2-22 カーファブリック製品(試料#27)の Total-HBCD 放散速度推定結果

アレニウスプロット 近似式	車内環境における想定温度		推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	
	( $^{\circ}\text{C}$ )	$1/T \times 10^3$ (1/K)	対数値	換算値 (真数)
$y = -8.057x + 21.416$	28	3.32	-5.351	$4.5 \times 10^{-6}$
	40	3.19	-4.324	$4.7 \times 10^{-5}$
	80	2.83	-1.408	$3.9 \times 10^{-2}$

### 3) 推定放散速度に関する考察

Table 2-2-14～Table 2-2-22 の各試料の推定放散速度の一覧を Table 2-2-23 及び Table 2-2-24 に示す。

想定温度  $40^{\circ}\text{C}$ において、カーテン製品では  $3.8 \times 10^{-6} \sim 6.2 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 、カーファブリック製品では  $3.5 \times 10^{-5} \sim 5.1 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  の推定放散速度となった。各試料の HBCD 含有濃度と各想定温度における推定放散速度との関係を確認したが、いずれも明確な相関は認められなかったことから、放散速度の要因は含有濃度だけでなく、試料の形状等が大きく影響していると考えられた。

Table 2-2-23 カーテン製品の推定放散速度一覧

単位： $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 

試料 No.		室内環境における想定温度		
		28℃	40℃	80℃
#3	n=1	$6.0 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-1}$
	n=2	$5.5 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-1}$
	Ave.	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-1}$
#4		$1.3 \times 10^{-7}$	$3.8 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-2}$
#5		$1.4 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-1}$
#6		$1.4 \times 10^{-6}$	$3.6 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-1}$
#7		$1.3 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	1.1

Table 2-2-24 カーファブリック製品の推定放散速度一覧

単位： $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 

試料 No.		車内環境における想定温度		
		28℃	40℃	80℃
#25		$4.0 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-2}$
#26		$2.5 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-2}$
#27		$4.5 \times 10^{-6}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-2}$

### 2.3 項 断熱材及び畳製品

小型チャンバーを用いた断熱材(EPS, XPS)及び畳製品の放散速度測定結果(実測値)を Table 2-2-25 及び Table 2-2-26 に示す。

放散温度 28℃では、断熱材の EPS 及び XPS は共に定量下限以上の HBCD が検出され、Total-HBCD は  $0.033 \sim 0.20 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  であった。放散温度 50℃においては、XPS は HBCD が定量下限以上検出され、放散速度は  $0.52 \sim 0.84 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  であったが、畳の場合はいずれも HBCD は不検出であった。

畳製品中のポリスチレンフォーム板(HBCD 含有材料)は、保護材やタタミボード等で完全に隔てられているため、HBCD は畳表面(畳表)からは殆ど放散しないことが分かった。但し、畳の端面部の框や畳へり部分ではポリスチレンフォーム板の遮蔽が十分でな

い可能性があると推察された。調査した畳試料はいずれも建材畳床であり、試料#16 及び#19 はⅢ形、#18 はⅡ形及び#20 はⅠ形の区分であった。

Table2-2-25 放散温度 28℃における HBCD 放散速度測定結果

単位：μg/m<sup>2</sup>/h

試料 No.		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Total-HBCD	
EPS	#9	0.027	0.006	0.014	0.048	
	#10	0.017	0.003	0.013	0.033	
	#11	0.020	0.003	0.062	0.085	
XPS	#12	0.10	0.012	0.027	0.14	
	#13	0.090	0.015	0.039	0.14	
	#14	n=1	0.039	0.004	0.004	0.047
		n=2	0.053	0.007	0.012	0.072
		Ave.	0.046	0.005	0.008	0.059
#15	0.16	0.022	0.015	0.20		

Table2-2-26 放散温度 50℃における HBCD 放散速度測定結果

単位：μg/m<sup>2</sup>/h

試料 No.		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	Total-HBCD
XPS	#12	0.38	0.075	0.072	0.52
	#13	0.48	0.088	0.069	0.64
	#14	0.54	0.095	0.084	0.72
	#15	0.63	0.12	0.10	0.84
畳	#16	<0.002	<0.002	<0.002	—
	#18	<0.002	<0.002	<0.002	—
	#19	<0.002	<0.002	<0.002	—
	#20	<0.002	<0.002	<0.002	—

注) 畳は畳表面(畳表)からの HBCD 放散速度を測定した

### 第3節 暴露評価

放散試験した製品のうち、想定温度において HBCD の放散が認められたカーテン及びカーファブリックについて暴露評価を実施した。

断熱材については、建物の換気方式等によっては、断熱材に直接触れた空気が室内に流入する可能性があると考えられるが、住宅等における断熱材の平均的な使用量・換気方式その他住宅の構造など、断熱材から気化した HBCD を含むガスの室内への流入に関する要因について、関連する情報が得られなかった。一般住宅に関して「天井裏等からの汚染物質の室内侵入に関する実証実験データ」(住宅リフォーム・紛争処理支援センター, 2005)という報告も得られたが、この報告は実験結果の一例であって、現時点で Worst Case を想定するために十分な情報が得られておらず、暴露評価は困難であると判断した。

#### 3.1 項 カーテンの使用による室内暴露の評価

カーテンから放散する HBCD の室内の消費者への暴露シナリオは「高温時に放散した HBCD を消費者が吸入する可能性がある」というものである。

##### 3.1.1 カーテンからの HBCD 放散量

カーテン 1 製品からの HBCD の放散量(放散速度)は、カーテンの表面積により変動する。各カーテン製品の推定放散速度及び表面積(片面)から 1 製品当たりの推定放散速度を算出した結果を Table 2-3-1 に示す。

Table 2-3-1 各カーテン製品の 1 製品当たりの HBCD 放散速度 (想定温度 40°C)

試料 No.	推定放散速度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )	カーテン 1 製品の表面積 ( $\text{m}^2$ , 片面)				1 製品当たりの推定放散速度 ( $\text{mg}/\text{h}$ )
		縦(cm)	横(cm)	枚数	面積	
#3	$3.7 \times 10^{-4}$	100	135	2	2.70	$1.0 \times 10^{-6}$
#4	$3.8 \times 10^{-6}$	100	135	2	2.70	$1.0 \times 10^{-8}$
#5	$3.2 \times 10^{-5}$	100	130	1	1.30	$4.2 \times 10^{-8}$
#6	$3.6 \times 10^{-5}$	200	150	1	3.00	$1.1 \times 10^{-7}$
#7	$2.4 \times 10^{-4}$	100	150	1	1.50	$3.6 \times 10^{-7}$

注) 試料#3 は平均値(Ave.)を使用

これ以降は、1 製品当たりの推定放散速度( $\text{mg}/\text{h}$ )の最も高い試料#3 に関して暴露評

価を行うこととする。

### 3.1.2 ヒトの推定 1 日暴露量の設定

室内の化学物質に呼吸によって暴露されるヒトに関する項目は、Table 2-3-2 のように設定した。換気率に関しては、暴露係数ハンドブック（産総研, 2007）の代表値より、0.59 回/h とした。また、呼吸率（消費者の 1 日呼吸量）は EU の Technical Guidance Document (ECB, 2003) より 20 m<sup>3</sup> とした。

Table 2-3-2 室内におけるヒトの吸入暴露に関する設定項目

項目	設定値	単位
部屋の広さ	20 (4 m × 2.5 m × 2 m)	m <sup>3</sup>
換気率	0.59	回/h
呼吸量(呼吸率)	20	m <sup>3</sup> /日
暴露期間	24	時間
体重	50	kg

上記の設定項目を用いて、ヒトの吸入による推定暴露濃度及び推定暴露量を以下のように算出した。

1 日（暴露時間：24 時間）のカーテン 1 製品からの放散による発生量は、推定発生量 (mg)

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ 製品当たりの推定放散速度(mg/h)} \times \text{暴露時間(h)} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ (mg/h)} \times 24 \text{ (h)} \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \text{ (mg)} \end{aligned}$$

推定暴露濃度 (mg/m<sup>3</sup>)

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ 日の推定発生量 (mg)} / \{ \text{部屋の広さ(m}^3\text{)} \times (1 + \text{換気率(回/h)} \times \text{暴露時間(h)}) \} \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \text{ (mg)} / \{ 20 \text{ (m}^3\text{)} \times (1 + 0.59 \text{ (回/h)} \times 24 \text{ (h)}) \} \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \text{ (mg)} / 303 \text{ (m}^3\text{)} \\ &= 7.9 \times 10^{-8} \text{ (mg/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

推定暴露量 (mg/kg/日)

$$\begin{aligned} &= \text{推定暴露濃度} \times \text{呼吸量}(\text{m}^3) / \text{体重}(\text{kg}) \\ &= 7.9 \times 10^{-8} (\text{mg}/\text{m}^3) \times 20 (\text{m}^3) / 50 (\text{kg}) \\ &= 3.2 \times 10^{-8} (\text{mg}/\text{kg}/\text{日}) \end{aligned}$$

となり、試料#3 から放散した HBCD の 1 日推定暴露量は、 $3.2 \times 10^{-8}$  mg/kg/日 (1 製品当たり)であった。

### 3.2 項 カーファブリックの使用による車内暴露の評価

#### 3.2.1 カーファブリックからの HBCD 放散量

Table2-3-3 に本評価で用いる暴露に関する設定値を示す。車内におけるカーファブリックからの HBCD の放散量は、車内で使用されているそれらの表面積により変動する。1 台当たりのカーファブリックの使用面積及び車内容積は、日本自動車工業会からの提供情報により、それぞれ  $8 \text{ m}^2$  及び  $3 \text{ m}^3$  を採用した。

また、自動車使用時間(車内滞在時間)は、可塑剤であるフタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)の EU リスク評価書 (ECB, 2008)<sup>37)</sup>で採用されていた 4 時間と仮定した。換気回数に関しては Kinibbs ら<sup>38)</sup>が 6 車種を使用して行った換気量測定の結果を参考に設定することとした。Kinibbs らは  $\text{SF}_6$  をトレーサーガスとして用いた濃度減衰法により、 $0 \text{ km/h}$ 、 $60 \text{ km/h}$ 、及び  $110 \text{ km/h}$  における換気量の測定を行っている。ここでは、通常の走行時を想定し、 $60 \text{ km/h}$  のデータを採用することとした。換気システムは、外気導入をせず、窓を閉じファンを使用しないというワーストケースでの測定値を採用することとした。この条件での 6 車種の換気量は、 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ～ $33.1 \text{ m}^3/\text{h}$  の範囲であり、ここでは、最大値と最小値を除いた 4 データ ( $7.8, 3.6, 4.2, 17.4 \text{ m}^3/\text{h}$ ) の平均値である  $8.25 \text{ m}^3/\text{h}$  を代表値として使用することとすると換気回数は  $8.25 / 3 = 2.75$ (回/h)となる。



Table 2-3-3 車内におけるヒトの吸入暴露に関する設定項目

条件	設定値
暴露経路	吸入
車内温度	40℃
車内滞在時間	4 時間
車内容積 <sup>1)</sup>	3 m <sup>3</sup>
ファブリック使用面積 <sup>1)</sup>	8 m <sup>2</sup>
換気条件	8.25 m <sup>3</sup> /h
体重(成人)	50 kg
呼吸量(呼吸率)	20 m <sup>3</sup> /日

1) 日本自動車工業会提供情報

Table 2-3-3 の設定値を用いて、各カーファブリック製品の推定放散速度(想定温度 40℃)から車内に放散した HBCD の乗車中車内空气中濃度を算出した結果を Table 2-3-4 に示す。

Table 2-3-4 各カーファブリック製品の HBCD 車内空气中濃度 (推定値)

試料 No.	HBCD 車内空气中濃度 (推定値)
# 25	$5.1 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}) \times 8 (\text{m}^2) / (3 (\text{m}^3) \times 2.75/\text{h})$ = 0.049ng/m <sup>3</sup>
# 26	$3.5 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}) \times 8 (\text{m}^2) / (3 (\text{m}^3) \times 2.75/\text{h})$ = 0.034 ng/m <sup>3</sup>
# 27	$4.7 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}) \times 8 (\text{m}^2) / (3 (\text{m}^3) \times 2.75/\text{h})$ = 0.046 ng/m <sup>3</sup>

注) 表 2-3-3 の車内設定条件の場合

### 3.2.2 推定暴露量の算出

Table 2-3-3 及び Table 2-3-4 の値を用いて、各カーファブリック製品から放散した HBCD による 1 日の推定暴露量(mg/kg/日) を、下記の式 1 に従い算出した。

$$\text{推定暴露量(mg/kg/日)} = ( C_1 \times B_{\text{inh}} \times V_{\text{inh}} \times t_1 / 24 ) / BW_1 / 10^6 \quad (\text{式 1)}$$

1)

ここで、

- $C_1$  : 車内空気中 HBCD 濃度 (ng/m<sup>3</sup>)
- $B_{inh}$  : 吸入のバイオアベイラビリティ (100%とする)
- $V_{inh}$  : 消費者の 1 日呼吸量 (20 m<sup>3</sup>)
- $t_1$  : 車内滞在時間 (4 時間)
- $BW_1$  : 体重 (成人 ; 50 kg)

結果を Table 2-3-5 に示す。

Table 2-3-5 各カーファブリック製品から放散した HBCD の吸入による推定暴露量 (車内温度 40°C で 4 時間使用時)

試料 No.	HBCD 推定暴露量
#25	$0.049 \text{ (ng/m}^3\text{)} \times 20 \text{ (m}^3\text{)} \times 4 \text{ (h)} / 24 \text{ (h/日)} / 50 \text{ (kg)} / 10^6$ <b>= <math>3.3 \times 10^{-9}</math> mg/kg/日</b>
#26	$0.037 \text{ (ng/m}^3\text{)} \times 20 \text{ (m}^3\text{)} \times 4 \text{ (h)} / 24 \text{ (h/日)} / 50 \text{ (kg)} / 10^6$ <b>= <math>2.5 \times 10^{-9}</math> mg/kg/日</b>
#27	$0.049 \text{ (ng/m}^3\text{)} \times 20 \text{ (m}^3\text{)} \times 4 \text{ (h)} / 24 \text{ (h/日)} / 50 \text{ (kg)} / 10^6$ <b>= <math>3.1 \times 10^{-9}</math> mg/kg/日</b>

試料#25、#26 及び#27 の推定暴露量はそれぞれ、 $3.3 \times 10^{-9}$ 、 $2.5 \times 10^{-9}$  及び  $3.1 \times 10^{-9}$  mg/kg/日であった。Table 2-3.5 から、HBCD の吸入による推定暴露量の平均は、 $3.0 \times 10^{-9}$  mg/kg/日となった。

### 3.2 項 断熱材製品による暴露評価

断熱材試料から空気中への HBCD の放散が認められた。建材畳試料に関しては、畳表と断熱材の間に緩衝材及び軟質繊維板等が挟み込まれているため、HBCD がそれらを透過して放散することはないと考えられた。一般的な住宅において、断熱材は外壁内や床下で使用されており、ヒトが生活する室内には露出していないが、建物の換気方式等によっては断熱材に直接接触した空気が室内に流入する場合が想定される。ここでは参考として、パッシブ換気システム(自然対流式床下暖房換気システム)の換気量 2,000 m<sup>3</sup>/日(83.3 m<sup>3</sup>/h)<sup>39)</sup> を用いて簡易的な暴露評価を実施した。断熱材から放散する HBCD の室内の消費者への暴露シナリオは「断熱材から放散した HBCD を含む空気が室内に流入し、それを消費者が吸入する」というものである。

XPS 試料及び EPS 試料の放散速度の平均値である 0.096µg/m<sup>2</sup>/h を使用した場合、床面

積を 64 m<sup>2</sup> とすると、断熱材からの推定放散速度は 0.0061 mg/h となる(範囲は 0.0021～0.0128 mg/h)。換気量で除して、算出した室内空气中 HBCD 濃度は 7.4×10<sup>-5</sup> mg/m<sup>3</sup> となった。

室内におけるヒトの呼吸率を 20 m<sup>3</sup>/日、体重 50 kg と仮定すると室内空気の吸入による難燃性建材由来の推定暴露量(室内温度 28℃、24 時間暴露)は 3.0×10<sup>-5</sup> mg/kg/日(範囲は 1.0×10<sup>-5</sup>～6.1×10<sup>-5</sup> mg/kg/日)と見積もられた。

#### 第 4 節 有害性評価

HBCD の有害性評価に関しては、2011 年発行のカナダ環境省カナダ保健省の評価書(Environment Canada/Health Canada, 2011)<sup>40)</sup>及び 2008 年発行の EU リスク評価書(ECB, 2008)<sup>41)</sup>があり、これらを中心に情報を収集した。また POPRC おけるリスクプロファイル報告書 (POPRC, 2010)<sup>42)</sup>についても確認を行った。

さらに 2008 年以降に公表された情報の有無についても CAS 番号 3194-55-6 に基づき以下文献データベースの検索を行い、収集した。調査結果を表に示す。

##### ■ 文献データベース

- National Library of Medicine : Toxicology Literature Online (TOXLINE)

Table2-4-1 文献検索結果

情報源	ヒット数
TOXLINE	187

検索時期：平成 23 年 (2011 年) 9 月

得られた検索結果(タイトル又はアブストラクト)の内容を確認し、必要に応じて原著論文の査読により内容等を確認した。

#### 4.1 項 ヒト健康への影響

HBCD 暴露によるヒトに対する事例及び疫学調査に関しては、パッチテストでの感作性なしという報告以外得られていない。

HBCD の急性毒性は、LD<sub>50</sub> 値または LC<sub>50</sub> 値が経口投与で 20,000 mg/kg 超 (ラット) または 40,000 mg/kg 超 (マウス)、吸入暴露 (ダスト、ラット、4 時間暴露) で 202 mg/L 超、経皮投与で 20,000 mg/kg 超 (ウサギ) と極めて弱い。HBCD は実験動物では皮膚への刺激性を示さないが、眼に対しては軽度の刺激性を示す。しかし、EU の基準に従えば眼刺激性

物質には該当しない。また、呼吸器への刺激性もみられない。感作性は日本で行われた2つの試験では陽性を示したが、他の2試験では陰性を示した。ヒトでのパッチテストの陰性結果も合わせて、HBCDは明らかな感作性誘発物質とは考えられない。

HBCDの反復投与毒性は、吸入または経皮経路による試験は得られなかった。経口経路では、ラットを用いた経口投与による試験が28日間投与で3試験、90日間投与で2試験、一般毒性試験ではないが2世代生殖毒性試験が報告されている。マウスを用いた18ヶ月間の試験が行われており、標的器官は主に肝臓及び甲状腺であり、一部の試験では生殖器官（卵巣、前立腺）にも影響がみられている。これらのうち、リスク評価に用いるNOAEL設定に関連する試験として、van der Venら（2006）<sup>43)</sup>の28日間経口投与試験とEmaら<sup>44)</sup>の2世代生殖毒性試験がある。van der Venらの試験は用量反応関係をベンチマークドーズモデルで解析した試験で肝臓、甲状腺及び下垂体への影響がみられ、肝臓の重量増加に対するNOAEL/BMD-Lの22.9 mg/kg/日が得られている。一方、Emaらが行った2世代試験でも肝臓及び甲状腺に同様の影響がみられており、これらの影響を基にした当該試験のNOAELは10 mg/kg/日と最小であることから、本評価では、Emaらの試験を反復投与毒性のキースタディと判断した。

このほか、母ラットに妊娠から授乳期にかけてHBCDを投与し児動物の免疫機能に対する影響の検討がHachisukaら<sup>45)</sup>、甲状腺に対する影響、脳神経の発達に対する影響の検討がSaegusa<sup>46)</sup>らによって行われ、また、Erikssonら<sup>47)</sup>による新生児期にマウスにHBCDを単回暴露した神経発達への影響の検討が行われている。その結果、児動物に対する免疫系への影響の可能性、神経発達への影響の可能性が示された。しかし、これらの結果については、試験法や結果の評価が一般化していないと考えられることから、現時点では、リスク評価に用いることはできないと判断する。

なお、カナダ環境省保健省は成人及び乳児/幼児に対するリスク評価にはそれぞれEmaらのNOAELの10 mg/kg/日及びErikssonら（2006）のLOAELの0.9 mg/kgを用いている（Environment Canada/Health Canada, 2010）。一方、EUリスク評価書では成人のリスク評価に用いる反復毒性の無毒性量としてvan der Venら（2006）の28日間経口投与試験でのNOAEL/BMD-Lの22.9 mg/kg/日、生殖毒性の無毒性量としてEmaらのNOAELの10 mg/kg/日を用いており、Erikssonら（2006）のLOAELの0.9 mg/kgについては試験法の有用性の確認ができるまで適用を保留している。

遺伝毒性は、*in vitro*体細胞組換え試験で弱い陽性の結果が得られているが、*in vitro*の復帰突然変異試験及び染色体異常試験並びに*in vivo*小核試験でいずれも陰性であり、HBCDは遺伝毒性を有しないと結論された。

発がん性については、信頼性のある報告はない。また、国際機関等でHBCDの発がん性は評価されていない。

以上のようなHBCDの有害性について、Table 2-4-2にまとめた。

Table 2-4-2 HBCD のヒトの健康影響に関する有害性評価のまとめ

有害性項目	結果のまとめ
急性毒性	経口 LD50 (ラット)>20,000 mg/kg、LD50 (マウス)>40,000 mg/kg、 吸入 LC50 (ラット)>202 mg/L (4hrs) 経皮 LD50 (ウサギ)>20,000 mg/kg
皮膚刺激性・腐食性	皮膚刺激性なし(実験動物)
眼刺激性・腐食性	軽度の眼刺激性 (実験動物)
感作性	皮膚感作性なし (ヒト) 皮膚感作性あり・なし (実験動物) 明らかな感作性物質ではない
反復投与毒性	主標的器官：肝臓、甲状腺 NOAEL (ラット, 2 世代生殖試験)=10 mg/kg/日
生殖・発生毒性	生殖毒性 授精率の減少、卵巣における原始卵胞数の減少 NOAEL (ラット, 2 世代生殖試験)=10 mg/kg/日  発生毒性 催奇形性なし(実験動物) 哺育期間中の児動物の死亡 NOAEL (ラット, 2 世代生殖試験)=10 mg/kg/日
遺伝毒性	陰性 ( <i>in vitro</i> 及び <i>in vivo</i> )
発がん性	発がん性を示す証拠なし
許容濃度	なし

#### 4.2 項リスク評価に用いる無毒性量等

調査の結果得られた情報の中から、HBCDのリスク評価に用いる無毒性量等として、ラットを用いた2世代生殖毒性試験 (Emaら) における一般毒性及び生殖発生毒性のNOAEL 10 mg/kg/日を採用した。以下にこの試験について示す。

Emaらによる2世代生殖毒性試験 (混餌投与) では、反復毒性の影響として、肝臓及び甲状腺への影響が観察されている。肝臓相対重量は全ての世代で雌雄とも高用量群で増加し、F0雄、F1離乳児の雌雄及びF2離乳児雄の中用量群でも増加したが、病理組織学的変化はみられていない。F0及びF1の中及び高用量群では甲状腺濾胞の萎縮を示した動物の

頻度が有意に増加した。甲状腺の相対重量の増加がF0及びF1の雄の高用量群、及びF1の雌の高用量群で示された。血清T4は全ての高用量群の動物で減少し、F0動物の雌雄のみが統計的に有意に減少した。血清TSHはF0雌の全用量群で、F1雌では上の2用量で有意に増加した。高用量では肝臓重量の一貫した増加がみられた。中用量では甲状腺濾胞萎縮及び血清TSHの増加がみられている。血清TSHは雌では低用量でも増加の傾向にあるが、F0雌のみで統計的に有意であった。この低用量のF0雌でみられた血清TSHの増加については、甲状腺の病理組織学的な変化やT4の変化がみられないこと、F0世代のみでみられていることから、毒性影響ではないと考え、甲状腺への影響及び肝重量の増加を指標とした一般毒性のNOAELは10 mg/kg/日と判断した(Table 2-4-3)。

Table 2-4-3 HBCD の反復投与毒性試験結果

動物種等	投与方法	投与期間	投与量	結 果	文 献
ラット SD 雌雄	経口投 与(混餌)	2世代生 殖毒性 試験	0、150、1,500、 15,000 ppm (10-14、 101-141、 1,008-1,363 mg/kg/日に相当)	<p>F0世代：</p> <p>150 ppm 以上：血清 TSH の増加 (雌)</p> <p>1,500 ppm：肝臓相対重量増加 (雄)、甲状腺濾胞の萎縮 (雌雄)</p> <p>15,000 ppm：肝臓相対重量増加 (雌雄)、甲状腺相対重量の増加 (雄)、甲状腺濾胞の萎縮 (雌雄)、血清 T4 の減少 (雌雄)、血清 TSH の増加傾向 (雄)</p> <p>F1世代：</p> <p>1,500 ppm：肝臓相対重量増加 (離乳児、雌雄)</p> <p>1,500 ppm 以上：血清 TSH の増加 (雌、雄は増加の傾向)、甲状腺濾胞の萎縮 (雌)</p> <p>15,000 ppm：肝臓相対重量増加 (雌雄)、甲状腺相対重量の増加 (雌雄)、甲状腺濾胞の萎縮 (雌雄)、血清 T4 の減少傾向 (雌雄)、血清 TSH の増加傾向 (雄)</p> <p>F2世代：</p> <p>1,500 ppm：肝臓相対重量増加 (離乳児、雄)</p> <p>15,000 ppm：肝臓相対重量増加 (雌雄)、血清 T4 の減少傾向 (雌雄)</p> <p>150 ppm の F0 雌でみられた血清 TSH の増加については、甲状腺の病理組織学的な変化や T4 の変化がみられないこと、F0 世代のみでみられていることから、毒性影響ではないと考えた。</p>	Ema et al 2008

動物種等	投与方法	投与期間	投与量	結 果	文献
				NOAEL=150 ppm (10 mg/kg/日) (本評価判断)	

同じ試験における生殖・発生毒性として、F0、F1世代での用量依存的な授精率の減少、F1雌での卵巣における原始卵胞数の有意な減少が1,500 ppm以上でみられ、生殖毒性のNOAELは10 mg/kg/日と推定された。また、妊娠期間中投与による発生毒性試験においては、胎児毒性、催奇形性ともに認められなかった。しかしながら、哺育期間中の児動物の死亡の増加（F2世代、1,500 ppm以上）がみられたため、発生毒性のNOAELは10 mg/kg/日と推定された（Table 2-4-4）。

Table 2-4-4 HBCD の生殖・発生毒性試験結果

動物種等	投与方法	投与期間	投与量	結 果	文献
ラット SD 雌雄 F0 及び F1: 24 匹/性/ 群	経口(混 餌)	F0:交配前 10 週間、交配期 間(最長 3 週 間)、妊娠及び 哺育期間 F1:生後 4 週 齢から生育、 交配、妊娠、 分娩、F2 世代 の離乳まで	0、150、1,500、 15,000 ppm (雄ではそれぞ れ 0、10、101、 1,008 mg/kg/ 日、雌ではそれ ぞれ 0、14、141、 1,363 mg/kg/日 に相当)	F0 : 150 ppm 以上 : 用量依存的な授精率 の有意な低下  F1 : 150 ppm 以上 : 用量依存的な授精率 の低下 (有意差なし) 1,500 ppm 以上 : 原始卵胞数の有意 な減少 (雌、約 30%) 15,000 ppm : 雄離乳児で体重の有意 低値  F2 : 1,500 ppm : 児動物の死亡率の増加 傾向(哺育期間中、有意差なし) 15,000 ppm : 児動物の死亡率の増加 (哺育期間中)、雌雄離乳児で体重 の有意低値、空中立ち直り反射の 成功率の低下(雌児動物)  授精率の減少は F0 及び F1 でみられ たが、F0 のみで統計学的に有意であ ることから、影響があるが明確では ないと考えられた。したがって、150 ppm については LOAEL と判断せ ず、明らかな影響のみられた 1,500 ppm を LOAEL とし、NOAEL は 150 ppm (10 mg/kg/日) であると推 定する。  NOAEL=150 ppm (10 mg/kg/日) (本評価判断)	Ema et al., 2008



#### 4.3 項 不確実係数の算出

本リスク評価に用いるラットの2世代生殖毒性試験 (Ema ら , 2008) データの不確実係数積は、以下の不確実係数より、500 とした。

不確実係数：動物とヒトの種差についての不確実係数 (10)

個体差についての不確実係数 (10)

試験期間についての不確実係数 (5)

不確実係数積： 500

#### 第5節 リスク評価

暴露の余裕度は、NOAEL と暴露量との比として計算される。

$$\text{MOE} = \text{NOAEL} / \text{暴露量}$$

なお、HBCD のリスク評価に用いる無毒性量は、一般毒性の NOAEL 10 mg/kg 及び生殖<sup>発生</sup>毒性の NOAEL 10 mg/kg であるが、以後のリスク評価結果は一般毒性及び生殖発生毒性共通のものとして、1 通りのみ示す。

#### 5.1 項 カーテンの使用による室内暴露の評価

放散(揮発)経路の推定暴露量の算出結果と、不確実係数積 (UFs) との比較によるリスク判定結果を Table 2-5-1 に示す。MOE が UF s よりも大きければ、有害影響を及ぼす懸念は無い、という判定結果となる。

Table 2-5-1 カーテンからの揮発経路の暴露量予測と MOE 算出結果

推定暴露量 (mg/kg/日)	NOAEL (mg/kg/日)	MOE	UFs	リスク 判定
$3.2 \times 10^{-8}$	10	$3.1 \times 10^7$	500	MOE > UFs (懸念なし)

上記のとおり、MOE と UFs (500) との比較の結果、「カーテンからの揮発経路の室内暴露によりヒト健康への影響を及ぼす懸念はない」と判断された。

## 5.2 項 カーファブリックからの放散による車内暴露の評価

放散(揮発)経路の推定暴露量の算出結果と、不確実係数積 (UFs)との比較によるリスク判定結果を Table 2-5-2 に示す。MOE が UF s よりも大きければ、有害影響を及ぼす懸念は無い、という判定結果となる。

Table 2-5-2 カーファブリックからの揮発経路の暴露量予測と MOE 算出結果

推定暴露量 (mg/kg/日)	NOAEL (mg/kg/日)	MOE	UFs	リスク 判定
$3.0 \times 10^{-9}$	10	$3.0 \times 10^8$	500	MOE > UFs (懸念なし)

上記のとおり、MOE と UFs (500)との比較の結果、「カーファブリックからの放散による車内暴露によりヒト健康への影響を及ぼす懸念はない」と判断された。

## 5.3 項 断熱材製品からの放散による室内暴露の評価

放散(揮発)経路の推定暴露量の算出結果と、不確実係数積 (UFs)との比較によるリスク判定結果を Table 2-5-3 に示す。MOE が UF s よりも大きければ、有害影響を及ぼす懸念は無い、という判定結果となる。

Table 2-5-3 断熱材製品からの揮発経路の暴露量予測と MOE 算出結果

試料タイプ	推定暴露量 (mg/kg/日)	NOAEL (mg/kg/日)	MOE	UFs	リスク 判定
XPS 試料及び EPS 試料の平均	$3.0 \times 10^{-5}$	10	$3.3 \times 10^5$	500	MOE > UFs (懸念なし)

上記のとおり、MOE と UFs (500)との比較の結果、「断熱材からの放散による室内暴露によりヒト健康への影響を及ぼす懸念はない」と判断された。

### 第 3 章 製品中に残留する PBDE による暴露評価

#### 第 1 節 調査対象製品

平成21年7月23日に開催された平成21年度第1回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会【第二部】平成21年度化学物質審議会第1回安全対策部会第90回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会において、TeBDEとPeBDEについての取り扱いに関して検討が行われた<sup>48)</sup>。国内の製造実績はないものの、過去10年以内に海外で製造されていたことが実績等により認められるため、今後国内に輸入される可能性がある製品として接着剤、塗料およびポリウレタンフォーム(成型品)が挙げられた。このうち、ポリウレタンフォーム(以下、「PUF」という。)については、海外における今後の製造の見込み、国内における使用の形態、環境汚染の可能性等の実態が不明であるため、委員会においては輸入禁止製品として指定すべきかどうかは判断できないとのことであった。このとき「接着剤」と「塗料」については、輸入を制限しない場合には、使用の形態から直接、環境を汚染するおそれがあるため輸入禁止製品とすべきと考えられた。

本調査においては、輸入禁止製品として指定すべきかどうかは判断できないとされた PUF製品を対象とし、購入する際には、できる限り難燃加工表示のあるものを対象とした。本調査において購入した調査対象製品を Table 3-1-1 に示す。

Table 3-1-1 調査対象製品 (PUF 製品)

試料 No	用途	製造国
#1	車用携帯まくら	中国
#2	チャイルドシート用マット	中国
#3	吹付用断熱材	オランダ
#4	車用ジュニアシート	中国
#5	車用ジュニアシート	中国

#1 及び #2 は製品内部の PUF を試料とした。#3 は、工事用のスプレー式の補修剤で、隙間などにスプレーすると発泡体が固まるものである。本調査では、ステンレス製のバットに吹き付け固まったものを試料とした。#4 及び #5 の試料は、車用のジュニアシートであり、座面のクッションとして使用されている部分を試料とした。#4 に関しては、微量検出されたため、クッションの部材ごと(シートカバー用 PUF、座面上部 PUF および座面下部 PUF)の分析も行った。

## 第2節 含有試験結果

### 2.1 項 PBDE 合計値

試験結果を以下の Table 3-2-1 に示す。

Table 3-2-1 含有試験結果 (PBDE 合計値)

試料 No.	用途	実測濃度 (ng/g)	製造国
#1	車用携帯まくら	N.D.	中国
#2	チャイルドシート用マット	N.D.	中国
#3	吹付用断熱材	3.6	オランダ
#4 (座面全体)	車用ジュニアシート	99	中国
#4 (シートカバー)		0.80	
#4 (座面上部)		6.2	
#4 (座面下部リサイクル)		36	
#5	車用ジュニアシート	N.D.	中国

注) 実測濃度：製品中の四臭素化体から七臭素化体の合計濃度 (ng/g)  
定量下限値未満は「N.D.」と記載  
結果は、有効数字 2 桁表示

吹付用断熱材である試料#3において、TeBDE、PeBDE及びHxBDE一部の異性体が合計で3.6 ng/g (ppb)と極微量検出された。製造国はオランダであった。

また、試料#4のジュニアシートの座面用 PUF (座面全体)から 99 ppb の PBDE(四臭素化体から七臭素化体)の含有が確認された。この製品には様々な場所に種類の異なる PUF が使用されていた。PBDE が含有している部位を特定するため、シートカバー、座面上部(新規製造品)、座面下部(リサイクル品)の3点に関してそれぞれ含有濃度を求めた。座面下部のリサイクル品に多く含まれていることが判ったものの、座面全体の結果と比較し、低い値となった。座面下部はリサイクル品と思われ、様々な色と形に破砕された PUF が重なり合うように癒着されているものであった(Fig. 3-2-1 参照)。破砕されたりサイクル用 PUF の一部に PBDE が含有しているものがあり、部位によりその配合率が異なるため、濃度のばらつきが大きいことが考えられた。検出された PBDE 異性体で濃度が他の異性体と比較して高いものは、市販難燃剤製品である PeBDE の主要異性体 (BDE-47、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-153 及び BDE-154)であった<sup>49)</sup>。よって、PUF を PeBDE 難燃剤で難燃加工した製品が輸入さ

れる可能性もあると考えられた。

座面上部(新規成型品と思われる PUF)

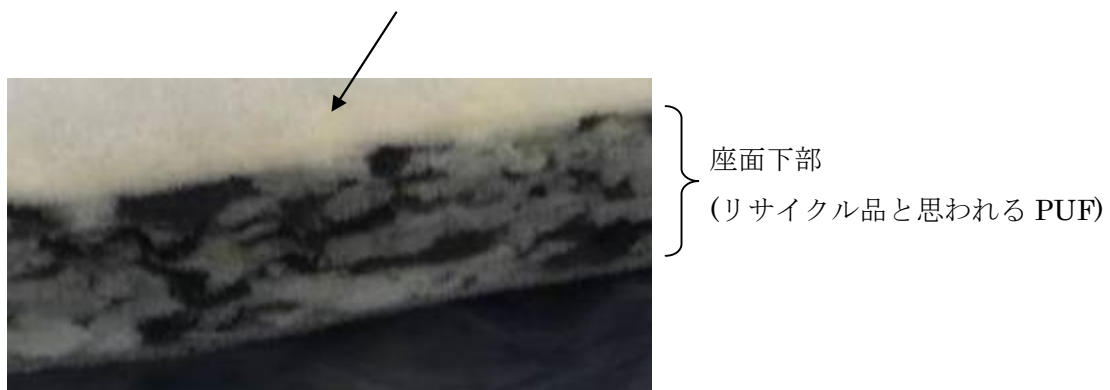


Fig. 3-2-1 試料#4 座面 PUF の写真

## 2.2 項 PBDE 詳細結果

試験結果を以下の Table 3-2-2～Table 3-2-9 に示す。

Table 3-2-2 試料#1 の PBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.08
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.22
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	N.D.	0.15
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.15
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.07
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	N.D.	0.12
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.08
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	N.D.	0.13
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.17
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.20
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.25
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	N.D.	0.15
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.23
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.27
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.20
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.10
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.18
TeBDEs	—	N.D.	—
PeBDEs	—	N.D.	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	N.D.	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.17
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.07
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.41
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.28
DeBDE	BDE-209	N.D.	0.35
OxBDEs	—	N.D.	—
NoBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	N.D.	—

注) 定量下限値未滿は「N.D.」と記載

Table 3-2-3 試料#2 の PBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.07
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.19
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	N.D.	0.13
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.13
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	N.D.	0.10
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.07
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	N.D.	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.15
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.18
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.22
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	N.D.	0.13
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.21
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.24
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.18
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.16
TeBDEs	—	N.D.	—
PeBDEs	—	N.D.	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	N.D.	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.15
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	0.62	0.37
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	0.27	0.25
DeBDE	BDE-209	6.8	0.31
OxBDEs	—	0.30	—
NoBDEs	—	1.2	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	8.3	—

注) 定量下限値未滿は「N.D.」と記載

Table 3-2-4 試料#3 の PBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.07
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.19
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	1.2	0.13
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.13
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	0.29	0.10
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.07
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	1.7	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.15
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.18
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.22
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	0.15	0.13
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.21
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.24
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.18
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.16
TeBDEs	—	1.2	—
PeBDEs	—	2.1	—
HxBDEs	—	0.31	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	3.6	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.15
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.37
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.25
DeBDE	BDE-209	2.7	0.31
OxBDEs	—	N.D.	—
NoBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	2.7	—

注) 定量下限値未滿は「N.D.」と記載



Table 3-2-5 試料#4(座面全体)のPBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	0.15	0.08
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.20
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	31	0.14
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.14
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	8.8	0.11
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.08
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	46	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	2.2	0.15
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.18
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	3.9	0.23
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	4.7	0.14
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	0.56	0.21
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.24
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.18
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	0.17	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.17
TeBDEs	—	31	—
PeBDEs	—	57	—
HxBDEs	—	11	—
HpBDEs	—	0.31	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	99	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	0.26	0.15
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	0.67	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	2.6	0.38
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	2.8	0.26
DeBDE	BDE-209 26	26	0.32
OxBDEs	—	2.7	—
NoBDEs	—	6.4	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	35	—

注) 定量下限値未満は「N.D.」と記載

Table 3-2-6 試料#4(シートカバー)のPBDE詳細結果(含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.08
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.20
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	0.25	0.14
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.14
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	0.11	0.11
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.08
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	0.44	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.15
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.18
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.23
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	N.D.	0.14
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.21
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.24
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.18
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.17
TeBDEs	—	0.25	—
PeBDEs	—	0.55	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	0.80	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.15
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.38
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.26
DeBDE	BDE-209 26	6.6	0.32
OxBDEs	—	N.D.	—
NoBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	6.6	—

注) 定量下限値未満は「N.D.」と記載

Table 3-2-7 試料#4(座面上部(新規製造品))の PBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.08
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.20
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	2.7	0.14
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.14
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	0.52	0.11
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.08
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	2.8	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	0.16	0.16
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.19
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	0.23	0.23
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	0.26	0.14
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.22
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.25
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.19
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.17
TeBDEs	—	2.7	—
PeBDEs	—	3.5	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	6.2	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.16
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	0.07	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.39
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.26
DeBDE	BDE-209 26	4.8	0.33
OxBDEs	—	0.21	—
NoBDEs	—	0.48	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	5.5	—

注) 定量下限値未満は「N.D.」と記載

Table 3-2-8 試料#4(座面下部(リサイクル品))のPBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.08
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.20
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	11	0.14
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.14
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	3.3	0.11
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.08
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	17	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	0.93	0.16
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.19
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	1.4	0.23
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	1.8	0.14
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	0.24	0.22
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.25
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.19
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	0.09	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.17
TeBDEs	—	11	—
PeBDEs	—	21	—
HxBDEs	—	4.0	—
HpBDEs	—	0.09	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	36	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.16
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	0.20	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	0.75	0.39
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	2.0	0.26
DeBDE	BDE-209 26	16	0.33
OxBDEs	—	0.60	—
NoBDEs	—	3.0	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	20	—

注) 定量下限値未滿は「N.D.」と記載

Table 3-2-9 試料#5 の PBDE 詳細結果 (含有試験)

測定項目	異性体 No.	実測濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.08
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.20
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	N.D.	0.14
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.14
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.06
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	N.D.	0.11
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.08
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	N.D.	0.12
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.16
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.19
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.23
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	N.D.	0.14
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.22
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.25
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.19
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.09
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.17
TeBDEs	—	N.D.	—
PeBDEs	—	N.D.	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	N.D.	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.16
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.06
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.39
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.26
DeBDE	BDE-209	N.D.	0.33
OxBDEs	—	N.D.	—
NoBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	N.D.	—

注) 定量下限値未満は「N.D.」と記載

### 第3節 溶出試験結果

第2節の含有試験結果で TeBDE から HpBDE の異性体の含有が確認された試料に関して、含有する PBDE の水への溶出率 (溶出量)を算出するために、溶出試験を実施した。結果を Table 3-3-1 及び Table 3-3-2 に示す。

Table 3-3-1 試料#3 の PBDE 詳細結果 (溶出試験)

測定項目	異性体 No.	溶出濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.005
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.013
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	N.D.	0.009
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.009
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.004
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	N.D.	0.007
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.005
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	N.D.	0.008
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.010
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.012
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.015
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	N.D.	0.009
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.014
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.016
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.012
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.006
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.011
TeBDEs	—	N.D.	—
PeBDEs	—	N.D.	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	N.D.	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.010
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.004
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.025
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.017
DeBDE	BDE-209	N.D.	0.021
OxBDEs	—	N.D.	—
NoBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	N.D.	—

注 1) 定量下限値未満は「N.D.」と記載

注 2) 溶出濃度は試料 1 g 当たりの溶出量を示す

Table 3-3-2 試料#4 の PBDE 詳細結果 (溶出試験)

測定項目	異性体 No.	溶出濃度 (ng/g)	試料の 定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5'-TeBDE	BDE-49	N.D.	0.005
2,3',4',6'-TeBDE	BDE-71	N.D.	0.013
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	N.D.	0.009
2,3',4,4'-TeBDE	BDE-66	N.D.	0.009
3,3',4,4'-TeBDE	BDE-77	N.D.	0.004
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	N.D.	0.007
2,3',4,4',6'-PeBDE	BDE-119	N.D.	0.005
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	N.D.	0.008
2,2',3,4,4'--PeBDE	BDE-85	N.D.	0.010
3,3',4,4',5'-PeBDE	BDE-126	N.D.	0.012
2,2',4,4',5',6'-HxBDE	BDE-154	N.D.	0.015
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	N.D.	0.009
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	BDE-138	N.D.	0.014
2,3,3',4,4',5'-HxBDE	BDE-156	N.D.	0.016
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	BDE-184	N.D.	0.012
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	BDE-183	N.D.	0.006
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE	BDE-191	N.D.	0.011
TeBDEs	—	N.D.	—
PeBDEs	—	N.D.	—
HxBDEs	—	N.D.	—
HpBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (4 臭素化から 7 臭素化物の合計)	—	N.D.	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE	BDE-197	N.D.	0.010
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE	BDE-196	N.D.	0.004
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	BDE-207	N.D.	0.025
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	BDE-206	N.D.	0.017
DeBDE	BDE-209	N.D.	0.021
OxBDEs	—	N.D.	—
NoBDEs	—	N.D.	—
Total PBDEs (8 臭素化から 10 臭素化物の合計)	—	N.D.	—

注 1) 定量下限値未満は「N.D.」と記載

注 2) 溶出濃度は試料 1 g 当たりの溶出量を示す

Table 3-3-1 及び Table 3-3-2 より、PUF 試料#3 及び#4 から水への PBDE の溶出はみられなかった。



## 第4節 暴露評価

### 4.1 項 放散量の推定

Zhang ら<sup>50)</sup>は PUF からの PBDE の放散速度をマルチメディアモデルを用いたシミュレーションにより求めている。室内濃度を実測し、PUF 家具(濃度は、最も高い  $9.8 \times 10^5$  ng/g を使用して算出)と換気量から放散速度の推定を行っている。その結果、放散速度を 0.45 ng/h と算出している。よって、今回使用する放散量は、高濃度の PUF からの最大放散量と考えられるため、ワーストケースでの算出となる。

1 日 (暴露時間 : 24 時間) の PUF 製品からの放散による発生量は、  
推定発生量 (mg)

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ 製品当たりの推定放散速度 (ng/h)} \times \text{暴露時間 (h)} \\ &= 0.45 \text{ (ng/h)} \times 24 \text{ (h)} \\ &= 10.8 \text{ (ng)} \end{aligned}$$

推定暴露濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

$$\begin{aligned} &= 1 \text{ 日の推定発生量 (ng)} / \{ \text{部屋の広さ (m}^3\text{)} \times (1 + \text{換気率 (回/h)} \times \text{暴露時間 (h)}) \} \\ &= 10.8 \text{ (ng)} / \{ 20 \text{ (m}^3\text{)} \times (1 + 0.59 \text{ (回/h)} \times 24 \text{ (h)}) \} \\ &= 10.8 \text{ (ng)} / 303 \text{ (m}^3\text{)} \\ &= 0.036 \text{ (ng/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

推定暴露量 (mg/kg/日)

$$\begin{aligned} &= \text{推定暴露濃度} \times \text{呼吸量 (m}^3\text{)} / \text{体重 (kg)} \\ &= 0.036 \text{ (ng/m}^3\text{)} \times 20 \text{ (m}^3\text{)} / 50 \text{ (kg)} \\ &= 0.014 \text{ (ng/kg/日)} \end{aligned}$$

となり、設定した PUF 試料から放散した PBDE の 1 日推定暴露量は、0.014 ng/kg/日 (1 製品当たり) であった。

### 4.1 項 溶出試験による排出量の推定

PUF 試料に関して、含有する PBDE の水への溶出率を算出するために、溶出試験を実施した。その結果、PUF 試料#3 及び#4 から PBDE の水への溶出はみられなかった。PUF は、大気中の PBDE の採取時に吸着材(捕集材)として使用されている。この大気試

料を PUF から抽出する際には、有機溶媒であるアセトンを用いてソックスレー抽出を 24 時間行う必要があり、溶出試験条件である水を用いた 6 時間振とうでは PUF から PBDE は殆ど溶出しないことが推察される。実際に今回の試験条件では、定量下限値以上の PBDE は溶出されなかった。従って、今回の濃度レベルにおいては、これら PUF 試料に含有する PBDE が雨水や排水へ溶出し、環境中に放出されることは殆どないと考えられる。

## 第5節 リスク評価

### 5.1項 リスク評価に用いる無毒性量等

Table 3-5-1にリスク評価に用いる無毒性量等をまとめた。TetraBDEでは、マウスを用いた経口単回投与試験 (Eriksson P et al., 2001)<sup>51)</sup>をキースタディとし、無毒性量は発達神経毒性を指標としたNOAEL 0.7 mg/kg/日とした。同様に、PentaBDE及びHexaBDEに関しては、ラットを用いた経口単回投与試験 (Viberg H et al., 2004<sup>52)</sup>及び2003<sup>53)</sup>をキースタディとし、無毒性量は発達神経毒性を指標としたNOAEL 0.4 mg/kg/日及び0.45 mg/kg/日とした。

Table 3-5-1 リスク評価に用いる無毒性量等

対象物質	有害性項目	試験の概要		NOAEL (mg/kg 体重/日)
TetraBDE	発達神経毒性	マウス (生後 10 日) を用いた 経口単回投与試験	Eriksson P et al., 2001	0.7
PentaBDE	発達神経毒性	ラット (生後 10 日) を用いた 経口単回投与試験	Viberg H et al., 2004	0.4
HexaBDE	発達神経毒性	ラット (生後 10 日) を用いた 経口単回投与試験	Viberg H et al., 2003	0.45

NOAEL : 無毒性量

### 5.2項 不確実係数積の算出

本リスク評価に用いる TetraBDE のマウスを用いた経口単回投与試験 (Eriksson P et al., 2001) データの不確実係数積は、以下の不確実係数より、20,000 とした。同様に、PentaBDE 及び HexaBDE のキースタディに関しても、不確実係数積は、20,000 とした。

不確実係数 : 動物とヒトの種差についての不確実係数 (10)

個体差についての不確実係数 (10)

試験期間についての不確実係数 (10)

重篤度\*<sup>1</sup>についての不確実係数 (10)

経口経路の NOAEL から吸入暴露を想定することの不確実係数 (2) \*<sup>2</sup>

不確実係数積： **20,000**

\*1 重篤度：母体毒性無し、催奇形性

\*2 ECETOC Technical Report No.110 (ECETOC, 2010)

### 5.3項 ポリウレタンフォーム製品のPBDEリスク評価

放散(揮発)経路の推定暴露量の算出結果と、不確実係数積 (UFs)との比較によるリスク判定結果を Table 3-5-2 に示す。MOE が UFs よりも大きければ、有害影響を及ぼす懸念は無い、という判定結果となる。

Table 3-5-2 PUF 製品からの揮発経路の暴露量予測と MOE 算出結果

推定暴露量 (ng/kg/日)	NOAEL (mg/kg/日)	MOE	UFs	リスク判定
0.014	0.4	$2.9 \times 10^7$	$2 \times 10^4$	MOE > UFs (懸念なし)

## 終章 研究のまとめ

### 第1節 結論

本研究では、製品中に副生などにより含有する TBTO の分析方法と副生副生原因の究明を目的とした。また、意図的に製品に添加され製品中に高濃度で存在する POPs に焦点を当て、吸入暴露に対する暴露評価手法の開発を行い、製品の使用による暴露並びにリスク評価を行った。

副生 TBTO を含有する PVC 樹脂電気コードを例に室内における吸入暴露に関するリスク評価を行った。放散速度の求め方に課題が残るものの、現時点のワーストケースでの算出であってもリスクが懸念されない結果となった。また、繊維製品中及び建材中の HBCD 室内空気吸入暴露に関するリスク評価を行ったが、リスクの懸念はなかった。

PBDE に関してはポリウレタンフォーム製品に関するリスク評価を行ったが、この物質に関しても、リスクの懸念なしとなった。

### 第2節 今後の課題

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律では、違反事例が小西のボンドなど出ている。化審法においては出発原料からの規制が可能であるため、TBTO を副生しやすい、つまり TBT 化合物を副生しやすい化合物を規制することが可能となり、ヒト健康影響や環境影響などのリスクを低減できる可能性がある。

今回の調査により、ジブチルスズ化合物などの PVC 安定剤、高分子化合物の重合触媒の加水分解などにより TBTO の副生が示唆されるが、最終使用形態把握したうえで、物質の含有量の低減方策を検討し、化学物質のライフサイクルを踏まえたリスク評価をする必要がある。特に TBTO の放散速度に関する測定は、実測を行っておらず、可塑剤に関する推定式から求めている。この式によりかなり放散速度が速くなった可能性があることに注意が必要である。

今回製品からの吸入暴露量の推定手法を開発したが、蒸気圧が比較的低い POPs 物質に関しては、吸入という暴露経路に関してはリスクの懸念はなかった。ただし、ダスト経由の吸入暴露評価は行っておらず、定量的な暴露評価結果が必要となる。今後は、経皮暴露などのまだ十分とは言えない推定暴露量の測定方法の開発が望まれる。

## 引用文献

- 1) 環境省、ストックホルム条約(POPs 条約)の概要  
(<http://www.env.go.jp/chemi/pops/treaty.html>)
- 2) Secretariat of the Stockholm Convention, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) - as amended in 2009 - Text and Annexes (2009)
- 3) 益永茂樹, 日本の環境中ダイオキシンは何に由来しているか, 水情報, 19(12), 4-11 (1999)
- 4) 副生する特定化学物質の BAT 削減レベルに関する評価委員会, TCPA 及びソルベントレッド 135 中の副生 HCB に係る BAT レベルに関する報告書平成 18 年 11 月(2006)
- 5) 環境省, 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画 平成 24 年 8 月改定(2012) (<http://www.env.go.jp/chemi/pops/plan/all-re.pdf>)
- 6) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の運用について  
(平成 16 年 3 月 25 日 薬食発第 0325001 号、平成 16 03 19 製局第 3 号、環保企発第 040325001) 最終改正 平成 19 年 10 月 15 日  
([http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/files/taikei/taikei\\_25.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/taikei/taikei_25.pdf))
- 8) 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会 (平成 19 年 1 月 16 日開催) 配付資料 4-2 「食用赤色 104 号及び食用赤色 105 号の成分規格改正の可否に関する薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会報告書 (案)」 (2007)
- 9) 国立医薬品食品衛生研究所, 平成 13 年度食品等試験検査費報告書「食用 104 号及び 105 号中の不純物ヘキサクロルベンゼン含有量実態調査」(2001)
- 10) Y. Miyake, S. Managaki, Y. Yokoyama, S. Nakai, T. Kataoka, E. Nagasawa, M. Shimojima, S. Masunaga, H. Hondo, T. Kobayashi, T. Kameya, A. Kimura, T. Nakarai, Y. Oka, H. Otani and A. Miyake, Emission rate of hexabromocyclododecane (HBCD) from the surface of a flame retarded curtain in Japan, Proc. 29th Int'l Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2009) (2009)
- 11) Kemmlin S, Hahn O, Jann O, Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. Atmos Environ 37:5485-5493 (2003)
- 12) 平成 21 年度第 1 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会【第二部】平成 21 年度化学物質審議会第 1 回安全対策部、第 90 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会、資料 2 「第一種特定化学物質に指定することが適当とされたペルフルオロ(オクタン-1-スルホン酸)(別名 PFOS)又はその塩など 9 種類の物質(12 物質)の今後の対策について」(平成 21 年 7 月 23 日)
- 13) U.S. EPA, Method 1614 「Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS」 August 2007
- 14) 環境省 環境管理局 総務課 ダイオキシン対策室 「平成 15 年度臭素系ダイオキシン等排

---

出実態調査結果報告書」(平成 17 年 3 月)

- 15) 山田久章, 角埜. (2003). 非有機スズ系代替船底防汚塗料の開発状況と水生生物に対する有害性評価 (総説), 水研センター研報, 第 6 号, 56-72.
- 16) 安井久二, 船底塗料用防汚剤をめぐって—トリブチルスズから代替化学物質へ—, MBRIJ Ann. Rep., 54-67 (2004)
- 17) 山陽新聞 Web news. TBT 入り防汚剤日常的に使用か 三重養殖網用からも検出, (10 月 13 日) (2009)
- 18) 中島晴信, 河上強志, 伊佐間和郎, 富山健一, 家庭用品に含有されるトリブチルスズ, トリフェニルスズの分析法—公定分析法の改定にむけて—, YAKUGAKU ZASSHI, 130:77, 945-954 (2010)
- 19) WHO, MONO- AND DISUBSTITUTED METHYLTIN, Concise International Chemical Assessment Document 73 (2006)
- 20) Takahashi, Mukai, Tanabe, Sakayama, Miyazaki and Masuno, Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products, Environmental Pollution, Volume 106, Issue 2, Pages 213-218 (1999)
- 21) OECD, HPV Chemical Programme. SIDS Dossier, approved at SIAM 23 (17-20 October 2006)
- 22) Takeuchi, Mizuishi, Hobo, Determination of Organotin Compounds in Environmental Samples, Analytical Sciences, Vol. 16, 349-359 (2000)
- 23) 環境庁, 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(1998)
- 24) Jeltos, RDETERMINATION OF BIS(TRIBUTYLTIN)OXIDE IN AIR BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY OR PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY, The Annals of Occupational Hygiene, vol 12, 203-207 (1969)
- 25) British Standards Institution, BS 4630 Specification for Tributyltin oxide (di(tributyltin) oxide). British Standards, 2-3 (1970)
- 26) Unger, Huggett and Greaves, Grignard Derivatization and Mass Spectrometry as Techniques for the Analysis of Butyltin in Environmental samples. Organotin, 123-134 (1996)
- 27) IPCS UNEP//ILO//WHO, Concise International Chemical Assessment Document, No. 65 Tin and inorganic tin compounds (2005)
- 28) 財団法人化学物質評価研究機構 (2010). 平成 21 年度環境対応技術開発等 (第一種特定化学物質含有製品等安全性調査) 報告書 (平成 22 年 2 月)
- 29) 独立行政法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門, 最終製品消費段階におけるプラスチック添加剤の排出シナリオ文書 (2012 年 9 月)

- 
- 30) 環境省報道発表資料, 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく追加措置について (一次答申)  
([http://www.env.go.jp/press/file\\_view.php?serial=13844&hou\\_id=11316](http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=13844&hou_id=11316))
- 31) European Chemicals Agency, Agreement of the member state committee on identification of Bis(tributyltin) oxide (TBTO) as a substance of very high concern, According to Articles 57 and 59 of Regulation (EC) No 1907/2006(2008)
- 32) IPCS ; 環境保健クライテリア 116 トリブチルスズ化合物 (殺菌・防カビ・防汚剤) (原著 273 頁、1990 年発行)
- 33) 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 国際貿易の対象となる特定の有害な化学物質及び駆除剤についての事前のかつ情報に基づく同意の手続に関するロッテルダム条約の対象物質の追加について (お知らせ) . 平成 20 年 12 月 17 日報道発表資料(2008)
- 34) 化学工業日報社, 15710 の化学商品(2010)
- 35) 厚生省、有機スズ化合物(特に魚肉汚染で問題となっている物質)の安全性評価並びに試験法に関する通達(衛乳第 18 号: 昭和 60 年 4 月 26 日. 衛乳第 20 号: 平成 6 年 2 月 25 日)
- 36) 厚生省、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則 (昭和四十九年九月二十六日厚生省令第三十四号)
- 37) ECB, European Chemical Bureau. Risk Assessment Report; Bis(2-Ethylhexyl)-Phthalate, Final report. (2008)
- 38) Luke D. Knibbs, Richard J. de Dear, Steven E. Atkinson ,Field study of air change and flow rate in six automobiles, Indoor Air,19, 303-313(2009)
- 39) (財)北海道建築指導センター「パッシブ換気システム設計・施工マニュアル」(平成 17 年 2 月)
- 40) Environment Canada/Health Canada, Proposed Risk Management Approach for Hexabromocyclododecane (HBCD) (2011)
- 41) ECB, European Chemical Bureau, Risk Assessment Report; Hexabromocyclododecane, Final report. (2008)
- 42) POPRC, Risk profile on hexabromocyclododecane, Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting, Addendum (2010)  
(<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC6/POPRC6Documents/tabid/783/language/en-US/Default.aspx> から引用)
- 43) van der Ven LT, et al., A 28-Day Oral Dose Toxicity Study Enhanced to Detect Endocrine Effects of Hexabromocyclododecane in Wistar Rats, Toxicological Sciences,94, 281-292 (2006)
- 44) Ema, M., et al., Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant

---

hexabromocyclododecane in rats. *Reprod. Toxicol.*, 25, 335-351 (2008)

- 45) Hachisuka, A., Nakamura, R., Sato, Y., Nakamura, R., Shibutani, M. and Teshima, R., Effects of perinatal exposure to the brominated flame-retardant hexabromocyclododecane (HBCD) on the developing immune system in rats. *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, 128, 58-64. (2010)
- 46) Saegusa, Y., Fujimoto, H., Woo, G., Inoue, K., Takahashi, M., Mitsumori, K., Hirose, M., Nishikawa, A., Shibutani, M., Developmental toxicity of brominated flame retardants, tetrabromobisphenol A and 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane, in rat offspring after maternal exposure from mid-gestation through lactation. *Reprod.* (2009)
- 47) Eriksson, P., Fisher, C., Wallin, M., Jakobsson, E., and Fredriksson, A. Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD). *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 21 (3), 317-322 (2006) (ECB, 2008<sup>40</sup>)より引用)
- 48) 平成 21 年度第 1 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会【第二部】平成 21 年度化学物質審議会第 1 回安全対策部会、第 90 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会 資料 2「第一種特定化学物質に指定することが適当とされたペルフルオロ(オクタン-1-スルホン酸)(別名 PFOS)又はその塩など 9 種類の物質(12 物質)の今後の対策について」(平成 21 年 7 月 23 日)
- 49) M. J. La Guardia, R. C. Hale, E. Harvey: Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6247-6254 (2006)
- 50) Zhang X, Diamond ML, Robson M, Harrad S., Sources, emissions, and fate of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls indoors in Toronto, Canada, *Environ Sci Technol.*, 45(8):3268-74 (2011 )
- 51) Eriksson P, Jakobsson E and Fredriksson A., Brominated flame retardants: a novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environmental Health Perspectives*, 109, 903-908 (2001)
- 52) Viberg H, Fredriksson A and Eriksson P., Investigations of strain and/or gender differences in developmental neurotoxic effects of polybrominated diphenyl ethers in mice. *Toxicological Sciences*, 81, 344-353 (2004)
- 53) Viberg H, Fredriksson A and Eriksson P., Neonatal exposure to polybrominated diphenyl ether (PBDE 153) disrupts spontaneous behaviour, impairs learning and memory, and decreases hippocampal cholinergic receptors in adult mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 192, 95-106 (2003)