

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：33101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26740044

研究課題名(和文)自動車内装材に含まれる難燃剤成分の車内挙動及び循環時リスクの評価

研究課題名(英文) Risk assessment of phosphorus flame retardant in automotive interior material recycling process

研究代表者

小瀬 知洋 (KOSE, Tomohiro)

新潟薬科大学・応用生命科学部・准教授

研究者番号：60379823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：自動車内装材におけるリン系難燃剤の使用実態の検討において、主として縮合型の DEG-BDCIPP はウレタンの難燃化に使用されていた。また2003年以前に製造された車両の防振材においてリサイクル原料由来のリン系難燃剤の移行が確認された。

自動車内装部材から車内ダストへの移行の検討においては、揮発と接触の2つの経路で難燃剤が移行することが確認された。難燃剤の移行は接触によるものが主体であり、その移行性は難燃剤の蒸気圧に依存することが明らかになった。

ASRリサイクル工程において、縮合リン酸エステル類難燃剤が加水分解し、毒性と放出性の高いフェノール類化合物が精製することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In the use of phosphorus-based flame retardants in automobile interior materials, mainly condensed type DEG-BDCIPP was used for flame retarding of urethane. In addition, the transition of phosphorus flame retardant from recycled materials was confirmed in the vehicle vibration proof material manufactured before 2003.

In examining the transition from automobile interior parts to car interior dust, the flame retardant was transferred in two paths: volatilization and contact. Transition of the flame retardant was primarily due to contact, and its transferability depended on the vapor pressure of the flame retardant.

In the ASR recycling process, condensed phosphate esters flame retardant was hydrolyzed, and phenol compounds having high toxicity and releasing property were produced.

研究分野：環境工学

キーワード：自動車内装 ASR リサイクル 有機リン系難燃剤 ダスト リスク

1. 研究開始当初の背景

自動車内装材には、ダッシュボードやトリム樹脂をはじめとして、床面、座面の布地、シート内の軟質ウレタンに加えて、様々な防音・防振材など多様な素材が使用されている。これら自動車内装材には JIS D1201:自動車、及び農林用のトラクタ・機械装置-内装材料の燃焼性試験方法に定める防炎性が必要とされる。加えて、ダッシュボードやシートなどは高温多湿や太陽光線に晒されるため、耐候性も必要とされ、これらの性能要求を担保するために難燃剤をはじめとする各種の添加剤が使用されている。室内環境においては家電製品などに使用された難燃剤が室内ダストに移行し、人体への曝露の主要な経路となっていることが報告されている。しかしながらこれら添加剤成分の車内における挙動や車内ダストへの移行性については不明な点が多い。車内は室内と比較して、夏期にきわめて高温となるほか清掃が不十分で車内環境のダスト濃度が高くなる。加えて、通勤やレジャーにおいて自宅やオフィスに次ぐ滞在時間を過ごす他、業務上車両を運行する場合は自宅に次ぐ長時間車内に滞在する可能性も懸念される。したがって自動車内装材に使用される添加剤成分の曝露リスクは詳細に検討する必要があると考えられる。

自動車内装材の大部分は自動車の廃棄時に ASR として排出される。使用済自動車の再資源化等に関する法律において、ASR のリサイクル率に関する基準が定められており、そのリサイクル率の基準は平成 22 年度から 50% であり、平成 27 年度から 70% に上方修正される。ASR のリサイクル法としてはガス化溶融などの熱的リサイクルの他、防音・防振材などの露出しない内装材への再生材利用が行われている。

樹脂や繊維の難燃化に用いられる難燃剤として最も使用量が多い臭素系難燃剤のうちデカブロモジフェニルエーテル類 (PBDEs) はペンタ製剤が POPs 条約の付属書 A 対象物質に挙げられているほかデカ製剤もその規制対象とする提案がなされおり、自動車内装材においても代替化が進められている。この傾向は平成 25 年 4 月に COP6 において付属書 A に追加が決定したヘキサブロモシクロデカン類 (HBCDs) においても同様である。この代替難燃剤として次世代有機臭素系難燃剤 (NBFRs) とならんで近年需要が増加している難燃剤として縮合リン酸エステル類難燃剤 (CPE 難燃剤) を代表とする有機リン系難燃剤 (PFRs) が挙げられる。自動車内装材のうち強度が要求される部位に用いられる ABS 樹脂の難燃化には代表的な CPE 難燃剤であるビスフェノール A ビスジフェニルホスフェート (BPA-BDPP) が用いられている他、V-6

などの含塩素 CPE 難燃剤を含む製剤が自動車内装ウレタンに使用されていることが報告されている。しかしながら我々のグループの検討において CPE 難燃剤のレゾルシノールビスジフェニルホスフェート (RDP) が加水分解性を有し、放出性の高いフェノールやレゾルシノールを生じるほか、BDP も同様に加水分解し、若干ではあるが有害性の高いビスフェノール A を生じることが確認されている。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究においては有機臭素系難燃剤 (BFRs) の代替として需要が伸びている CPE 難燃剤に関して、(1) 自動車内装材における使用実態、(2) 車内ダストへの移行実態、および、(3) ASR リサイクル工程を想定した条件下における CPE 難燃剤の分解と低分子量の高放出性、高毒性成分の挙動を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 自動車内装材における使用実態

本研究では、国内の ELV 解体工場において 1993 ~ 2012 年に製造された国産車 45 台 (ELV1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 53, 58, 59, 63, 64, 65, 69, 74, 75, 77, 78, 80, 81, 82) 及び米国車 1 台 (ELV10) の合計 46 台の ELV からシートウレタン (Su) 27 部材、シート布地 (Sc) 39 部材、防音防振材 (Vp) 36 部材およびその他部材 (In) 16 部材の合計 118 部材を採取した。

部材試料は、アセトンで 16 時間ソックスレー抽出を行い、抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮後、Sep-Pak PlusSilica を用いて精製し、表 1 に示すリン酸エステル類を LC/TOF-MS で分析した。

表 1 対象物質およびその略称

	Compounds <sup>a</sup>	Abbreviation <sup>b</sup>
Aliphatic OPEs	Triethyl phosphate	TEP
	Tripropyl phosphate	TPP
	Tributyl phosphate	TNBP
	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP
	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP
Aromatic OPEs	Triocetyl phosphate	TOP
	Triphenyl phosphate	TPHP
	Tris(methylphenyl) phosphate	TMPP
	Tris(2,6-dimethylphenyl) phosphate	2,6-TDMPP
	Tris(2-isopropylphenyl) phosphate	2-TIPPP
	Tris(3-isopropylphenyl) phosphate	3-TIPPP
	Tris(4-isopropylphenyl) phosphate	4-TIPPP
	Resorcinol bis(diphenyl phosphate)	EBDPP
	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	EBDPP-t <sup>b</sup> EPA-BDPP EPA-BDPP-t <sup>b</sup>
	Resorcinol bis[di(2,6-dimethylphenyl) phosphate]	EBDMPP
Halogenated OPEs	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP
	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP
	Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate	TDIPP
	Diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]	DEG-BDCIPP DEG-BDCIPP-t <sup>b</sup>

a. 略称は Bargman らの命名則によった。  
b. -t は縮合リン酸エステル類難燃剤 3 量体を

示す。

### (2) 車内ダストへの移行

内装部材中の難燃剤成分のダストへの移行を評価するために、内装部材を 8~12 cm<sup>2</sup> 程度の薄片に裁断し、部材に由来する剥離物や繊維がダストに混入しないよう吸引ポンプで部材表面上を吸引除去した。部材片上に模擬ダストを塗布し、密閉したステンレス容器内に設置した接触系列と、部材と模擬ダストを離して設置した揮発系列を設定した。50±5 に設定したインキュベーター内で 1 週間静置した。ダスト中に含まれる難燃剤成分をジクロロメタン/メタノール(50/50) 3 mL で 3 回繰り返し超音波抽出し、LC/TOF-MS で分析を行った。

### (3) ASR リサイクル工程を想定した条件下における CPE 難燃剤の分解挙動

RPF 製品を採取、1 g 程度に裁断し、原料プラへの 10 wt.% 程度の難燃化樹脂の混入を想定して RPF 試料に 1.0 wt.% の難燃剤製剤を添加し、難燃剤添加 RPF 試料とした。加熱冷却処理における加水分解の影響を評価するために、難燃剤製剤添加 RPF 試料を用いて、180 で 2 時間加熱後水冷する加熱冷却処理を行い、対照系である未処理との比較を繰り返し回数 5 回で行った。難燃剤添加 RPF 試料は LC/TOF-MS で難燃剤成分の定性及び定量、GC/MS でフェノール類の定量分析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 自動車内装材における使用実態

内装部材中の OPEs の濃度分布を図 1 に示す。すべての部材中において脂肪族 OPEs は 2-93 mg/kg の範囲であり、自動車内装に難燃化目的で添加されていなかった。

芳香族 OPEs は 0.9-9,700 mg/kg の範囲であり、部材毎の比較ではシート布地において高い傾向があった。TPHP は 2.5-5,600 mg/kg の範囲であり、TMPP はシート布地(ELV59-Sc)において 9,700 mg/kg であったことから、TMPP は難燃化目的で添加されたと考えられた。CPE 難燃剤である BPA-BDPP、PBDPP 及び PBDMP は 450 mg/kg 以下であり、自動車内においては難燃化目的で添加されていなかった。

含ハロゲン OPEs は 1.9-70,000 mg/kg の範囲であり、部材毎の比較では防振材において高い傾向があった。TCEP 及び TDCIPP は 2.2-5,500 mg/kg の範囲であり、難燃化目的の添加ではないと考えられた。TCIPP はドアトリム防振材(ELV30-Vp2)において 13,000 mg/kg であり、難燃化目的で添加が示唆された。CPE 難燃剤である DEG-BDCIPP は国産車のシート布地 12 試料及び防振材 3 試料において 10,000 mg/kg 以上であり、自動車内装部材における最も主要な難燃剤であった。また、TCIPP は DEG-BDCIPP を主成分とする CR-504L 製剤に不純物として含有されている(2-34)ことから 10-1,000 mg/kg の範囲で含有さ

れた TCIPP は、CR-504L 製剤の不純物と考えられた。

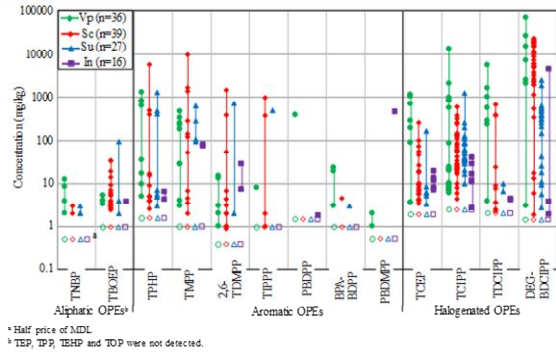


図 1 内装部材中のリン酸エステル類の濃度

図 1 に示した防振材中の難燃剤濃度は、その分布が広く且つ、難燃化目的の添加と考えられる 10,000 mg/kg 以下の濃度の試料が多く見受けられた。この原因として廃ウレタンや廃繊維をリサイクル原料とした防振材に原料から難燃剤成分が混入している可能性を検討した。図 2 に防振材中の難燃剤濃度の年代別分布を示した。DEG-BDCIPP は 1997 年、1999 年及び 2000 年の試料において、TCIPP は 2000 年の試料において 10,000 mg/kg 以上であり、難燃化目的での添加が確認された。しかし、2001 年以降の試料においてはそれらの難燃化目的での添加は確認されなかった。DEG-BDCIPP、TDCIPP、TCIPP、TCEP、TPHP 及び TMPP は 2004 年以降の試料において、難燃化された部材の混入が疑われる 100-1,000 mg/kg オーダーの割合が減少しており、2003 年以降は確認されなかった。この結果から、特に 2003 年以降に製造された車両においては防振材原料への難燃化製品の混入に対策が施されたと考えられた。また、バージン原料を用いた防振材は 2000 年以降に製造された車両においてのみ確認されており、前述の混入対策と同時期にバージン原料を用いた防振材が導入されたと考えられた。

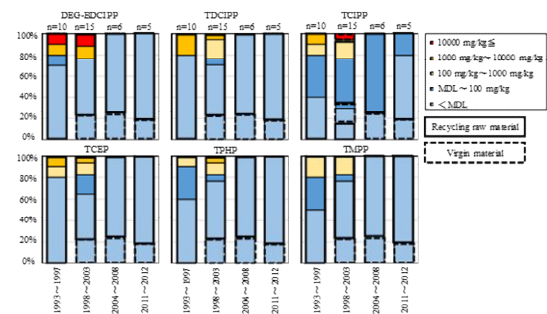


図 2. 防振材中の難燃剤濃度の年代別分布

### (2) 車内ダストへの移行実態

移行実験における部材及び接触系列、揮発系列におけるダスト中の PFRs 濃度を表 2 に



示す。ELV31Sc においては TCEP と TCIPP において接触による移行が確認され、TCIPP においては揮発による移行も確認された。ELV11Vp においては全ての難燃剤の接触による移行が確認され、TCEP と TCIPP においては揮発による移行も確認された。ELV10Su においては TPHP と TCIPP の接触による移行が確認され、TCEP は揮発による移行も確認された。何れの難燃剤においても接触系列においてダストへの移行濃度が高く、部材とダストの接触が難燃剤の移行に寄与していることが確認された。

表 2 各難燃剤のダストへの移行濃度

	TPHP	TCEP	TCIPP	TDCIPP	DEG-BDCIPP dimer	DEG-BDCIPP trimer
Pre-experiment dust	<40	<50	<50	<50	<40	<70
Interior material	15,000	7,000	600,000	<30	10,000,000	2,400,000
ELV31 Sc						
Volatilisation	<100	<200	11,000**	<30	<70	<90
Dust	<400	3,300**	290,000**	1,900	<2000	<2000
Direct contact						
Interior material	640,000	1,000,000	980,000	560,000	21,000,000	5,400,000
ELV11 Vp						
Volatilisation	48**	2,200**	11,000**	<50	<30	<80
Dust	12,000**	220,000**	400,000**	38,000**	130,000**	22,000**
Direct contact						
Interior material	3,200,000	4,000	24,000	<30	<20	<50
ELV10 Su						
Volatilisation	700 *	<200	<200	<200	<200	<100
Dust	580**	<200	13,000**	<500	<200	<200
Direct contact						

\*  $p < 0.05$   
\*\*  $p < 0.01$

図 3 に各難燃剤の蒸気圧と移行係数  $K_{MT}$  (移行濃度/部材中濃度) の関係を図 3 に示した。接触系列においても両者の間には  $r=0.833$  と有意な相関が認められた ( $p < 0.05$ )。この結果から部材とダストの接触に伴う移行においても難燃剤の揮発が関与している可能性が示唆された。これは部材表面から揮発した難燃剤成分が表面に堆積したダストに速やかに吸着されることで気固界面の気相側濃度の上昇が抑制され、その結果として難燃剤の部材からの放散が促進されたためと考えられた。

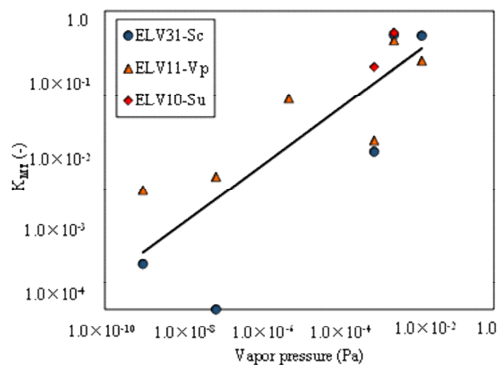


図 3 難燃剤の移行係数と蒸気圧の関係

### (3) ASR リサイクル工程における CPE 難燃剤の分解挙動

各難燃剤成分の二量体の末端基を  $R_1$ 、架橋基を  $R_2$  と定義する。また二量体から末端基が脱離した場合は dimer- $R_1$  とし、図 4 の破線で示した箇所のリン酸エステル結合が加水分解して生じる分解生成物の有無を検討した。加熱冷却処理における PBDPP 製剤添加 RPF 抽出液のクロマトグラムを図 2 に、加熱冷却処理の有無による PBDPP 製剤添加 RPF の最終分解生成物を表 3 に示す。PBDPP 製剤添加 RPF 抽出液から図 5 に示す化合物 1 から 5 の

存在が確認され、加熱冷却処理に伴って dimer- $R_1$  と dimer- $(R_1O)_2P$  のピーク強度の有意な増加 ( $p < 0.05$ ) が確認された。また加熱冷却処理に伴って RPF 中の PBDPP 製剤成分は何れにおいても有意な ( $p < 0.05$ ) 減少が認められた。以上のことから RPF 中に混入した PBDPP 製剤が加水分解によりフェノール類を生じることが確認された。また、フェノール及びレゾルシノールは加熱冷却処理に伴って有意に ( $p < 0.05$ ) 増加した。従って、RPF 中に混入した PBDPP 製剤からフェノール類の生成が確認された。

また未処理の PBDXP 製剤添加 RPF 抽出液から保持時間 15.36 分及び 16.12 分に検出した化合物は dimer- $R_1$  及び dimer- $(R_1O)_2P$  であることが確認され、加熱冷却処理をした PBDXP 製剤添加 RPF 抽出液から 10.03 分及び 20.00 分に検出した化合物は monomer- $R_1$  及び dimer- $2R_1$  であると確認された。

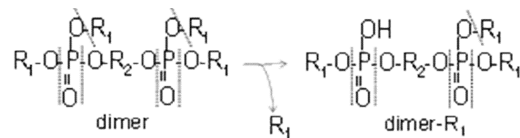


図 4 難燃剤成分二量体の脱離箇所

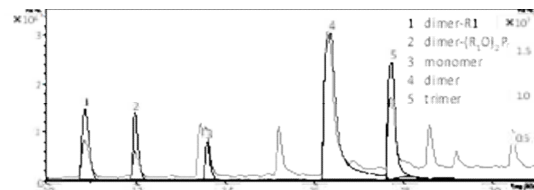


図 5 加熱冷却処理における PBDPP 製剤添加 RPF 抽出液のクロマトグラム

	フェノール				レゾルシノール			
	本処理	加熱冷却処理	本処理	加熱冷却処理	本処理	加熱冷却処理	本処理	加熱冷却処理
mg/kg	510	<2.0	430	180	<5.0	<0.40	6.1	0.057
SD	29	-	94	17	-	-	2.3	0.029
CV(%)	19	-	4.1	10	-	-	37	51

表 3 加熱冷却処理の有無による PBDPP 製剤添加 RPF の最終分解生成物の生成濃度

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Hidenori Matsukami, Tomohiro Kose, Mafumi Watanabe, Hidetaka Takigami: Pilot-scale incineration of wastes with high content of chlorinated and non-halogenated organophosphorus flame retardants used as alternatives for PBDEs, Science of The Total Environment, 493, 15, 672-681 (2014)

Natsuko Kajiwarra, Hidetaka Takigami, Tomohiro Kose, Go Suzuki, Shin-ichi Sakai: brominated flame retardants and related substances in the interior materials and cabin dusts of end-of-life

vehicles collected in Japan, Organohalogen Compounds, 76, 1022-1025 (2014)

〔学会発表〕(計9件)

- 1) 戸舘侑孝, 小瀬知洋, 川田邦明, 滝上英孝: 古紙廃プラ固形燃料製造工程における縮合リン酸エステル類難燃剤の分解挙動. 第23回環境化学討論会, 京都(2014)
- 2) 田村沙貴, 小瀬知洋, 滝上英孝: 川田邦明 RPF 加熱冷却処理における縮合リン酸エステル類難燃剤の加水分解生成物の検討. 第49回日本水環境学会年会, 金沢 (2015)
- 3) Kajiwara N., Takigami H., Kose T., Suzuki G., Sakai S.: Flame Retardants and Related Substances in the Interior Parts and Cabin Dusts of End-of-life Vehicles (4th Report), The 24th Symposium on Environmental Chemistry, Sapporo(2015)
- 4) 松縄泰天, 松尾実可子, 村上早紀, 鈴木まゆみ, 小瀬知洋, 川田邦明, 梶原夏子, 鈴木剛, 滝上英孝, 酒井伸一: 再生原料を利用した自動車内装部材における有機リン系難燃剤の含有傾向, 第50回日本水環境学会年会, 徳島 (2016)
- 5) 松尾実可子, 村上早紀, 松縄泰天, 鈴木まゆみ, 小瀬知洋, 川田邦明, 梶原夏子, 鈴木剛, 滝上英孝, 酒井伸一: 有機リン系難燃剤の自動車内装部材からダストへの移行経路の推定, 50回日本水環境学会年会, 徳島 (2016)
- 6) 松縄泰天, 鈴木まゆみ, 小瀬知洋, 川田邦明: Sep-Pak Plus Florisil カートリッジを用いた自動車内装部材中の有機リン系難燃剤のクリーンアップ法の検討. 第25回環境化学討論会, 新潟(2016)
- 7) 松尾実可子, 松縄泰天, 鈴木まゆみ, 小瀬知洋, 梶原夏子, 鈴木剛, 滝上英孝, 酒井伸一, 川田邦明: 有機リン系難燃剤の自動車内装部材からダストへの移行経路及び影響因子. 第25回環境化学討論会, 新潟(2016)
- 8) 松縄泰天, 谷内嶺仁, 鈴木まゆみ, 小瀬知洋, 川田邦明, 梶原夏子, 鈴木剛, 滝上英孝, 酒井伸一: 自動車防振材中の再生原料における有機リン系難燃剤の含有傾向, 第51回日本水環境学会年会, 熊本 (2017)
- 9) 川崎真央, 松尾実可子, 松縄泰天, 鈴木まゆみ, 井口晃徳, 小瀬知洋, 川田邦明: 縮合リン酸エステル類難燃剤製剤中の副生物の毒性評価. 第51回日本水環境学会年会, 熊本 (2017)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

小瀬 知洋 (KOSE, Tomohiro)  
新潟薬科大学・応用生命科学部・准教授  
研究者番号: 60379823

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし