

機関番号：17201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710068

研究課題名（和文）

小学生を対象としたリン酸エステル系難燃剤の暴露調査と低減方策に関する基礎的検討

研究課題名（英文）

Intake estimation of organophosphate flame retardants on school children

研究代表者

上野 大介 (Ueno Daisuke)

佐賀大学・農学部・講師

研究者番号：60423604

研究成果の概要（和文）：

佐賀市内小学校の児童における有機リン系難燃剤（PFRs）の摂取量削減の方策を提案するため、小学校教室から採取したダスト中 PFRs を定性定量し、その摂取量の推定に取り組んだ。本調査では、まずダスト中 PFRs の化学分析法を確立した。また佐賀市教育委員会と協力し、佐賀市内小学校の教室試料（製品部材・大気・ダスト）を採取した。個人暴露試料の採取には佐賀大学附属小学校をモデルフィールドとして活用し、大気試料やダスト試料、手拭き取り試料を採取した。それら採取試料を化学分析に供試したところ全てのダスト試料から PFRs が検出され、分析対象とした 19 種類の PFRs の中から 14 種類の物質が検出された。検出された PFRs の中にはリン酸トリスブトキシエチル [T(BxEt)P] が最も高濃度で検出され、その濃度範囲は 3600～1900000ng/g 乾重であった。ダスト試料中の PFRs 濃度を小学校教室と一般家庭の間で比較したところ、小学校で採取されたダスト試料中の PFRs が有意に高濃度であった。小学校の普通教室と特別教室の間で PFRs 濃度を比較したところ、有意な濃度差は見られなかった。一方で小学校 A の普通教室では特異的に高濃度の PFRs が検出された。その要因を特定するために総 PFRs 濃度に対する各 PFRs 濃度の割合を参照したところ、T(BxEt)P が総濃度の 99% を占めていた。T(BxEt)P はフロアワックスに多く利用されることが知られている。A 小学校では特に T(BxEt)P の割合が高い (>90%) ことから、フロアワックスの影響をうけていることが考えられる。次に PFRs の毒性影響を推察するため、ホコリ試料を介した PFRs 子供の PFRs 取り込み量を一日耐用摂取量 (TDI) と比較した。その結果、T(BxEt)P の取り込み量は TDI を最高で 19 倍超過していることが明らかとなった。今後の取り込み量の低減技術の開発が望まれる。

研究成果の概要（英文）：

In order to quantify oral intake of organophosphate flame retardants (PFRs), housedust samples collected from elementary school in Saga city, Japan were employed for chemical analysis. PFRs were detected from all the housedust samples analyzed. Among the PFRs detected, tris butoxyethyl phosphate (T(BxEt)P) was the predominate compound and concentration range was 3600-1900000ng/g dry weight. PFRs concentrations in housedust were compared between those from elementary school and private house. Significant higher concentrations were found in housedust samples from elementary school. Among the housedust samples from elementary school, the highest concentration of total PFRs was found in "school A". Percent contributions of individual compounds to total PFRs concentrations in housedust sample from school A showed higher contribution of (T(BxEt)P), and those were from 50-99%. It is known that (T(BxEt)P) has been used for the products of floor wax. Higher contribution of (T(BxEt)P) in housedust from elementary school would reflect the frequent use of floor wax containing this chemical. In order to evaluate the adverse effect of PFRs, intake amount of PFRs through housedust was estimated. By comparing to tolerable daily intake (TDI) of PFRs, intake amount of T(BxEt)P by children through housedust could be exceeded 19 times higher than TDI.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・放射線・化学物質影響科学

キーワード：有機リン系難燃剤、PFRs、ダスト、小学校、シックハウス（シックスクール）症候群、摂取量、低減法、ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）

1. 研究開始当初の背景

近年、学校等の教育現場における児童の健康被害、いわゆる「シックスクール症候群」が社会的・学術的に関心を集めており、原因は確定されてはいないものの室内で使用されている化学物質が要因として考えられている。その代表的な物質として文科省は学校衛生基準でホルムアルデヒド等をあげており、これまで佐賀市内小学校室内の室内大気調査が実施されてきた。しかしながら、本症状の原因として他物質の寄与も示唆されており、新たな原因物質の調査が望まれている。

申請者はシックスクール症候群の新しい原因物質として、建材や内装に使用されている難燃剤に着目した。その理由として、公共建築物は火災に対する安全性を高めるため防燃機能の強化が義務づけられており、建材や内装に難燃剤を多用することで対応していることがあげられる。公共建築物である学校は難燃剤の使用量が多いことが予想され、学内の難燃剤濃度は相対的に高くなることが予想できる。

これまでの難燃剤としては、有機臭素系難燃剤（BFRs）が主に使用されてきた。しかし近年、環境汚染や RoHS 指令の影響で BFRs の使用が減少しており、その一方で新しい難燃剤である有機リン系難燃剤/可塑剤： **Organo-Phosphorus Flame Retardants/Plasticizer (PFRs)** の使用量が世界的に急増している。PFRs は脳神経系に対する毒性をもつことが報告されていることから、学校での使用が増加することで児童の健康や発育に悪影響を及ぼすことが懸念される。

そのような中、本研究では小学生を対象と

した PFRs の調査を計画した。これまでの室内環境における PFRs の調査は一般的な建築物に限られており、小学校の調査は皆無である。学校は児童が一日の大半を過ごす場であることから、学校環境の汚染の進行は直接児童に影響を及ぼすことが考えられる。また 6～12 歳前後は成長の著しい時期であり、化学物質に対する感受性の高い時期でもある。よって、学内・家庭・屋外における小学生の PFRs 暴露現状を把握するとともに、PFRs 暴露を最小限に抑える技術を開発することは急務であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では小学生を対象として PFRs の暴露量とその経路を調査するとともに、それらの低減方策を開発するための基礎的な検討を計画した。

3. 研究の方法

3. 1 環境中 PFRs 濃度の現状把握

本研究で対象とする 14 種類の PFRs（研究計画参照）は多様な物理化学特性（蒸気圧、粒子吸着性、水溶性など）をもつことから、環境中での存在形態（蒸気態・粒子態）の割合が物質ごとに異なることが予想される。そこで学校内・屋外・家庭における PFRs の存在形態と濃度範囲を把握するため、発生源としての製品試料（建材・内装・教材など）と、暴露経路としての環境試料（大気・ダスト）をそれぞれ GC/MS をもちいた化学分析に供する。また効果的な除去技術の開発に向けて、PFRs がどこから発生し・どこに沈着し・どのように除去されていくのかという物質の流

れを明らかにする。

3. 2 小学生のPFRs 個人暴露調査

小学生個人の行動範囲の大気を調査することで、現実的なPFRs 暴露量（個人暴露）を明らかにする。大人と比べ子供はダストから多くの化学物質に暴露することが知られていることから、ダストを通じた暴露も調査する。加えて、個人暴露試料を学校内・屋外・家庭に分けて採取することで、学校内におけるPFRs 暴露の寄与率を算出することが可能となる。

3. 3 PFRs 制御・除去法の検討

教室内におけるPFRs の制御・除去法（暴露低減法）を検討し、対策前後の環境濃度を実測する。PFRs は物質ごとに存在形態が異なると予想されるため、各物質の物理化学的特徴に合わせた対策を考案する。具体的には、蒸気態で存在するPFRs については換気頻度や換気時間の違い、粒子態で存在するPFRs については集塵法の違い（箒や拭き取り）によるそれらの除去率を検討する。

4. 研究成果

ダスト中有機リン系難燃剤（PFRs）の化学分析法を確立した。また佐賀市教育委員会と協力し、佐賀市内小学校の教室内試料（製品部材・大気・ダスト）を採取した。個人暴露試料の採取には佐賀大学附属小学校をモデルフィールドとして活用し、大気試料やダスト試料、手拭き取り試料を採取した。それら採取試料を化学分析に供し、環境中PFRs 濃度を測定した。

分析に供したすべてのホコリ試料からPFRs が検出され、分析対象とした19種類のPFRs の中から14種類の物質が検出された。検出されたPFRs の中ではリン酸トリスブトキシエチル：T(BxEt)P が最も高濃度で検出され、その濃度範囲は3600～1900000ng/g 乾重であった。小学校の普通教室と特別教室の間でPFRs 濃度を比較したところ、有意な濃度差は見られなかった。一方で小学校Aの普通教室では特異的に高濃度のPFRs が検出された。その要因を特定する為、総PFRs 濃度に対する各PFRs 濃度の割合を参照したところ、どの教室においてもT(BxEt)P が総濃度の50～99%と高い割合で検出された。T(BxEt)P はフロアワックスに多く利用されることが知られている。A小学校では特にT(BxEt)P の割合が高い(>90%) ことから、フロアワックスの影響をうけていることが考えられる。

PFRs の毒性影響を推察するため、ホコリ試

料を介したPFRs 子供のPFRs 取り込み量を一日耐用摂取量(TDI)と比較した。その結果、T(BxEt)P の取り込み量はTDI を最高で19倍超過していることが明らかとなった。

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3件)

① Ueno, D., Isobe, T., Ramu, K., Tanabe, S., Alae, M., Marvin, C., Inoue, K., Someya, T., Miyajima, T., Kodama, H., Nakata, H. (2010) Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese coastal waters. *Chemosphere*, 78, 1213-1219. 査読有

② 市場正良, 高橋達也, 山下善功, 高石恵子, 西村晃一, 蒲池将史, 近藤敏弘, 松本明子, 上野大介, 宮島徹 (2009) 佐賀環境フォーラムにおけるシックスクール問題への取り組み. *日本衛生学雑誌*, 64, 26-31. 査読有

[学会発表] (計6件)

① 勢島宏基, 市場正良, 滝上英孝, 梶原夏子, 井上興一, 染谷孝, 上野大介 (2010年) 小学校室内ダストを介した有機リン系難燃・可塑剤の摂取量推定, 室内環境学会学術大会, 横浜, 12月9日.

② 牛島愛, 中田晴彦, 井上興一, 染谷孝, 上野大介 (2010年) 人工香料による母乳の汚染現状把握とその摂取経路の推定, 室内環境学会学術大会, 横浜, 12月9日.

③ 上野大介, 野島宏明, 井上興一, 染谷孝, 東房健一, 中島晋也 (2010年) GC/MSデータベース法を用いた環境試料中有機化学物質の検索, 第19回環境化学討論会, 名古屋, 6月21日.

④ 中田晴彦, 篠原竜一, 中澤優介, 渡部真文, 磯部友彦, 田辺信介, Kannan, K., 上野大介 (2010年) イガイを用いた環太平洋域の難分解PPCPs汚染モニタリング, 第19回環境化学討論会, 名古屋, 6月21日.

⑤ 上野大介, 井上興一, 染谷孝, 龍田典子, 宮島徹, 兒玉宏樹, 市場正良, 国末達

也，尹浩信，丸尾圭志，中田晴彦（2009年）
⑥ 日本人母乳および脂肪組織中人工香料の蓄積現状と取り込み経路の推定，第18回環境化学討論会，つくば，6月9日。

〔図書〕（計5件）

- ① 上野大介（2011）環境動態・水界・POPs，農薬など有機化合物，in 環境毒性学，ed. 渡邊泉 and 久野勝治，朝倉書店，東京，pp 31-35.
- ② 上野大介（2011）起源推定・分布パターン：汚染源と平面的，立体的分布の特徴・有機汚染物質，in 環境毒性学，ed. 渡邊泉 and 久野勝治，朝倉書店，東京，pp 63-68.
- ③ 上野大介（2010）水の汚染，in 地球環境テキストブック 環境科学，ed. 吉原利一，オーム社，東京，pp 128-160.
- ④ Ueno, D., Moribe, M., Inoue, K., Someya, T., Ryuda, N., Ichiba, M., Miyajima, T., Kunisue, T., In, H., Maruo, K., Nakata, H. (2009) Synthetic musk fragrances in human breast milk and adipose tissue from Japan, in Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry - Environmental Research in Asia, ed. Obayashi, Y., Isobe, T., Subramanian, A., Suzuki, S. and Tanabe, S., Terrapub, Tokyo, pp 247-252.
- ⑤ Tanaka, H., Kono, K., Ueno, D. (2009) Bioaccumulation of Dioxins in the Benthic Fish from Hiroshima Bay, in Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry - Environmental Research in Asia, ed. Obayashi, Y., Isobe, T., Subramanian, A., Suzuki, S. and Tanabe, S., Terrapub, Tokyo, pp 47-57.

〔その他〕

ホームページ等

<http://environbio.ag.saga-u.ac.jp/ueno/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 大介 (Ueno Daisuke)

佐賀大学・農学部・講師