

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：33101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710103

研究課題名(和文) 室内環境におけるリン系新規難燃剤の放散・暴露リスク評価に関する研究

研究課題名(英文) Emission and exposure of novel phosphorus flame retardants in indoor environment

研究代表者

小瀬 知洋 (Kose, Tomohiro)

新潟薬科大学・応用生命科学部・助教

研究者番号：60379823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：有機臭素系難燃剤(BFR)の代替として、家電製品における需要が急増したリン酸エステル系難燃剤およびその分解生成物による室内環境汚染と暴露リスクの検討を行った。難燃化製品中における難燃剤の分解挙動を検討し、揮発性と暴露リスクの高いフェノール系の分解生成物の生成ポテンシャルを明らかにした。また実製品を用いて製品筐体内部ダスト中への移行を検討し、既存研究におけるハウスダストの人体取り込みリスクからハウスダスト経由の暴露リスクを評価した。難燃剤及び分解生成物について、揮発性を評価指標として製品からの揮発ポテンシャルをマイクロチャンバー試験によって明らかにし、室内空気経路の暴露リスクを評価した。

研究成果の概要(英文)：The production and usage of novel phosphorus flame retardants was increased to alternate traditional brominated flame retardant such as PBDEs. The emission and exposure behavior of novel and traditional phosphorus flame retardants were determined in this study. The degradation and emission behavior of phosphorus flame retardants and their low molecular weight breakdown products, phenols were evaluated. The transport potential of phosphorus flame retardants from product to internal dust was determined using manufactured articles. Based on this result, exposure potential through house dust was also evaluated based on previously reported ingestion potential of house dust. Emission potential of novel phosphorus flame retardants and their breakdown compounds in flame retarded products under indoor environment was determined to evaluate exposure risk potential of these compound through indoor air.

研究分野：13

科研費の分科・細目：1504

キーワード：難燃剤 有機臭素系難燃剤 有機リン系難燃剤 製品 放散 電気電子機器

1. 研究開始当初の背景

RoHS 指令の施行に伴い、HIPS、PC/ABS 等のエンブラの難燃化に用いられるポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) の使用が制限され、その代替の素系難燃剤 (BFR) であるヘキサブプロモシクロドデカン (HBCD) も POPs 条約による規制対象となった。これらの背景に加え、近年では消費者の環境意識の向上に伴い、ノート型パーソナルコンピューターや薄型テレビ等を中心に家電製品のノンハロゲン化が進められており、BFR 全体を代替するハロゲンを用いない新規の難燃剤が必要とされている。家電製品等の基盤の代替難燃剤として、旧来可塑・難燃剤として用いられたリン酸トリフェニル (TPhP) が、家電筐体等のエンブラの代替難燃剤として、揮発性や可塑性を低減するために TPhP をビスフェノール A によって架橋した分子構造を持つ新規難燃剤であるビスフェノール A ビスジフェニルホシュフェート (BDP) 等の縮合リン酸エステル類難燃剤を用いた製品が増加している。それを裏付けるように TPhP と BDP の国内生産量は 2000 年から 2005 年の 5 年間でそれぞれ 2.1 倍、3.4 倍に増加している。TPhP は 1990 年代にビニルハウス等に可塑剤としてケースの環境挙動に関する知見は豊富であるが、これらの知見の多くは水系への移行に関するものであり、室内環境における情報は乏しく、近年に海外において数例の事例がみられるのみである。加えて BDP に関しては 2000 年代に入ってから使用され始めた新規の難燃剤であることや、縮合によって揮発性を抑えた化学構造であることから暴露リスクが低く、難燃材そのものの毒性も低いため、内外において、その放散挙動や暴露リスクに関する研究事例は皆無である。しかしながら申請者が行った検討では、BDP は製品使用条件に近い温和な条件下においても容易に加水分解され、揮発性の高いフェノールや内分泌かく乱物質であり、SVOC に準ずる揮発性を有するビスフェノール A を生じることが確認されている。また BDP と同様に極めて揮発性が低いとされている HBCD 等の BFR においても、

PC やテレビ等家電製品中に集積したハウスダスト中に難燃剤が濃縮し、汚染されたハウスダストが室内環境中に放出されることによって、ハウスダストを経由した暴露リスクが発生する点を指摘する報告もあることから、BDP はその分解生成物を含めた暴露リスクに関して緊急な検討を要する物質であるといえる。

2. 研究の目的

RoHS 指令及び POPs 条約における規制対象となった有機臭素系難燃剤 (BFR) の代替として、家電製品における需要が急増したリン酸エステル系難燃剤およびその分解生成物による室内環境汚染と暴露リスクを解明することを世界で初めて試みる。

1) 難燃化製品中における難燃剤の分解挙動を検討し、揮発性と暴露リスクの高いフェノール系の分解生成物の生成ポテンシャルを明らかにする。

2) 実製品を用いて製品筐体内部に集積するハウスダスト中への難燃剤及び分解生成物の移行を検討し、既存研究におけるハウスダストの人体取り込みリスクからハウスダスト経由の暴露リスクを評価する。

3) 難燃剤及び分解生成物について、揮発性を評価指標として製品からの揮発ポテンシャルをマイクロチャンバー試験によって明らかにし、室内空気経路の暴露リスクを評価する。

実際に薄型テレビ、PC、携帯電話等家電製品の PC/ABS アロイ樹脂中において難燃化のために添加された BDP 製剤が、実際の製品仕様条件下でどの程度分解し、フェノール、ビスフェノール等の有害な分解生成物をどの程度生じるかを定量的に評価する。また TPhP や BDP 等の難燃剤及び BDP の分解によって生じたフェノール、ビスフェノール A 等の分解生成物が、製品から室内空气中にどの程度放散されるかを定量的に明らかにし、さらに難燃化された製品からの放散ポテンシャルを既知の家庭やオフィスなどにおける室内環境やリサイクル工場などにおける作業環境と比較し、そのリスクを評価する。

3. 研究の方法

1) PC/ABS アロイ等樹脂にの縮合リン酸エステル類が用いられる樹脂および各種家電製品から採取したハウスダストに難燃剤製剤（既に製剤メーカーより入手済み）を添加した試料を作成し、実使用時の製品内部を想定した条件下（気温 20～50℃、湿度 80%程度）で BDP の分解を検討し、フェノール及びビスフェノールの生成量を評価する。

市販製品は樹脂と難燃剤以外に、各種の添加剤や顔料などを含み、分析、実験上の妨害となる可能性が高いため、当初は PC、ABS のバージンペレット及びリン酸エステル系難燃剤製剤を溶解・混合して市販製品におけるリン酸エステル類の主用途である PC/ABS アロイ樹脂を作成する。作成した試料片は、湿潤空気雰囲気下で温度を室温を想定した 20℃ から家電製品稼働時を想定した 50℃ 程度の範囲の一定温度に維持し、分解生成物の確認を行う。

この模擬難燃化樹脂を用いることによって試験期間を通して一定品質の試験試料を用いて安定した試験が可能となる。加えて 2) の試験の実施後に 2) で用いたリン酸エステル系難燃剤によって難燃化された製品から採取した筐体、基盤等の難燃化部位を使用して、バリデーション試験を合わせて実施し、実製品を想定したより現実的な難燃剤の分解性に関する情報を入手する。

2) 過去の検討において、TPhP、BDP による難燃化が確認された製品を室内環境下において動作させて、ハウスダストを製品内部に集積させ、ダスト中の難燃剤及び分解生成物を測定する。動作時には製品内部に大気分析に用いる吸着ディスクをパッシブサンプラーとして設置し、動作中の製品筐体内雰囲気中における難燃剤濃度も併せて検討し、ハウスダストへの移行を検討する。

過去の調査によって、TPhP および BDP が実際に使用されていることが確認されているテレビ、PC 等の家電製品を幾つか入手し、室内環境において製品を動作させ、ハウスダストを製品内に集積させる。ハウス

ダストが集積していく過程において、製品の筐体内部の数か所（特に冷却ファンなどによって空気の流れが起きる部位）にスチレンジビニルベンゼンの気体中の有機化合物捕集ディスクを設置し、パッシブサンプラーとして用いることで、製品筐体内雰囲気中の難燃剤および分解生成物濃度を把握することで、ハウスダストへの移行が期待に媒介されているのか否かを評価する。

3) 実製品から採取した筐体プラ、基盤回路を適切なサイズに裁断し、マイクロチャンバー試験によって、難燃剤及び分解生成物の放散速度を併せて検討する。

2)、3) において得られた結果から難燃剤および分解生成物の室内空気への放散量とダストへの移行量を概算し、既存の BFR に関する室内空気およびハウスダストの取りこみの研究事例と対照して、難燃剤および分解生成物の取り込みリスクの評価を行う。

BDP、TPhP の 2 種の難燃剤および 1) において BDP から分解生成が確認されたフェノール、ビスフェノール等の有害な分解生成物について、その揮発ポテンシャルを明らかにする。本検討においては、2) の検討において使用した実製品から採取した筐体試料片や、基盤試料片を用いることで、1) における実製品試料を用いたバリデーション試験の結果と合わせて、実際の製品を家庭環境で使用した際に想定される難燃剤および分解生成物の揮発ポテンシャルをより実際の室内環境に近い条件下で検討することが可能である。

2) および 3) において得られたハウスダストへの移行及び、筐体・基盤等の製品部材からの難燃剤および分解生成物の揮発ポテンシャルの検討結果に基づいて、製品に含まれる TPhP、BDP 等難燃剤製剤やその分解生成物が、製品表面からの放散、製品筐体内雰囲気の排気、内部ダストを媒介とした放散によってどの程度室内環境に放散されるかを評価する。本評価を行うに当たっては、特に家電製品の動的な排気の有無に留意して評価を行う。

また放散された難燃剤製剤およびその分解

生成物がどの程度の人体暴露リスクを有するかを、既往の BFR を対象とした製品放散試験を取り扱った研究、ハウスダストを媒介とした暴露リスクに関する研究等の情報に基づいて、室内空気経由、ハウスダスト経由の暴露係数を概算し、リン酸エステル難燃剤とその分解生成物の人体暴露リスクについて基礎的な知見を得ることを目的とする。本評価は対象物質の中でも特に揮発性の高いフェノールおよび内分泌かく乱性等毒性リスクの高いビスフェノール A という 2 種の分解生成物について、既知の毒性情報からリスク評価を行うことに留意する。

4. 研究成果

市販されている 2008 年製のノートブック型のパーソナルコンピューター及び液晶テレビを使用して、動作状態でのチャンバー試験を実施し、リン系および臭素系難燃剤の放散試験を行った。加えて 2000 年前後に製造された旧型のパーソナルコンピューターやブラウン管型テレビについても同様の検討を行った。

結果、旧型のパーソナルコンピューターおよびブラウン管型テレビからはテトラブプロモビスフェノール A (TBBPA) やポリ臭素化ジエチルエーテル類(PBDEs)などの有機臭素系難燃剤(BFR)が高い濃度で検出された。一方で 2008 年製の製品についてはこれら BFR は検出はされたものの、その濃度は低く RoHS 指令、施行後の製品のノンハロゲン化の流れを反映した結果となった。しかしながら大体の難燃剤として使用が伸びているリン酸トリエステル類難燃剤については、液晶型テレビから他製品と比較して 1 オーダー高いレベルで検出された。検出されたのは主にリン酸トリフェニルとリン酸トリスクロロエチルであった。

さらに新しいリン系の難燃剤である縮合リン酸エステル類難燃剤について、これを使用した製品の筐体プラを使用して、実使用条件下における挙動の検討を行った。結果、製品の使用条件下においては樹脂に添加された難燃剤の顕著な加水分解とフェノール、ビスフェノール A の生成は見られな

かったものの、難燃剤製剤に元々不純物として含まれていたと考えられるフェノール類化合物の放散が確認された。

企業オフィス、各種学校で一般的に使用されているデスクトップ型パソコンを使用して、各部位に難燃・可塑剤として添加されているリン酸トリエステル類 (OPEs) に着目し、パソコンの動作時に放散される難燃剤の定性及び定量を行った。加えて、筐体内の各部位に本研究において試験作成したマイクロパッシブサンプラーを設置し、動作状態における部位ごとの OPEs 放散ポテンシャルを評価し、パソコン全体からの放散量と比較評価した。

パソコン筐体全体を評価するチャンバー試験の結果から確認されたパソコン筐体から放散される OPEs の放散挙動においては、全体で 5 台のパソコンについて評価を行い、主としてリン酸トリフェニル (TPhP) 及びリン酸トリスクロロエチル (TCEP) の放散が確認された。一例としてこれらのパソコンを通常の家環境下において使用した際に想定される室内空気中濃度はそれぞれ 8.7-14 (ng/m³) 及び 15-29 (ng/m³) であった。いずれのパソコンにおいても放散量は TCEP>TPhP であった。一方で、難燃剤用途での電子機器への使用が知られる TDCPP 及び TCP は検出されなかった。

パソコン筐体内に設置したパッシブサンプラーによる評価においては、最も発熱の大きい中央演算装置 (CPU) 近傍に設置したパッシブサンプラーから、他部位と比較して 1 オーダー高い濃度で TCEP を主体とする OPEs が検出された。主記憶装置(HDD) および映像演算装置(GPU)近傍においても近い組成の放散が示唆されたが、その濃度は CPU と比較して低い水準であった。一方で電源ユニット内においては、TPhP が高い組成割合で捕集されており、TPhP の主たる放散源は電源からの排気であることが示唆された。

上記の検討において得られた PC 全体からのリン系難燃剤の排出速度および電源ユニットなど PC の各部位からの排出速度から各化合物のヘンリー定数および蒸気圧に

基づいて、部位ごとの各化合物の含有量を類推した。

各部位からの放散特性の傾向としてはリン酸トリフェニル (TPhP) 及びリン酸トリスクロロエチル (TCEP) の2種のリン系難燃剤についてはすべての機種において普遍的に検出され、TPhP に関してはいずれの機種においても電源ユニットから高い濃度での排出が確認された。一方で TCEP に関しては中央演算装置 (CPU) 近傍において TPhP よりも最大で1オーダー程度高い濃度で検出されるケースが見られたが、その濃度やほかの塩素化 OPE との組成比は機種によって異なっていた。排出濃度そのものは CPU と比較して1オーダー程度低いものの、同様の傾向は主記憶装置(HDD)および映像演算装置(GPU)近傍においても確認された。これらの塩素化 OPE は主として基盤および基板上に実装されている各種の回路装置に由来していると考えられ、その実装数や種類に応じて変動したと考えられた。

これらの化合物の含有量を試算した結果、各化合物の含有率は0.01～数 wt.%のオーダーで含まれると予想され、難燃剤用途の含有量とおおよそ一致する濃度からそれよりも2オーダー程度低い値であった。これらの化合物の中でも数 wt.%のオーダーでの含有が予想された TPhP および TCEP については難燃剤用途の添加と考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

松神秀徳, 戸舘侑孝, Sicco H. BRANDSMA, Pim E.G. LEONARDS, 滝上英孝. リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証, 環境化学, 出版中, (2014)

Matsukami H., Kose T., Watanabe M., Takigami H., Destruction behavior of organo phosphorus flame retardants during incineration of solid wastes. Organohalogen Compounds, 75, 925-931, (2013)

〔学会発表〕(計8件)

戸舘侑孝, 小瀬知洋, 川田邦明, 梶原夏子, 鈴木剛, 滝上英孝., 使用済み自動車部材

および車内ダスト中の難燃剤等の調査(第2報), 第22回環境化学討論会, 2013年7月31日

梶原夏子, 小瀬知洋, 鈴木剛, 滝上英孝., 使用済み自動車部材および車内ダスト中の難燃剤等の調査(第3報), 第22回環境化学討論会, 2013年7月31日

小瀬知洋, 戸舘侑孝, 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樹脂添加剤等の分解挙動, 第22回環境化学討論会, 2013年7月31日

黒瀬航, 小瀬知洋, 滝上英孝, 川田邦明., 樹脂廃棄物埋め立て処分時を想定した縮合リン酸エステル類難燃剤の分解性生物の発生リスク評価, 第47回日本水環境学会年会, 2013年3月11日

黒瀬航, 小瀬知洋, 滝上英孝, 川田邦明., 縮合リン酸エステル類難燃剤による難燃化製品から生じる分解生成物の使用時および排気時における排出評価, 第21回環境化学討論会, 2012年7月11日

黒瀬航, 小瀬知洋, 滝上英孝, 川田邦明., 廃棄物埋め立て処分場における縮合リン酸エステル類難燃剤の分解生成物の溶出挙動, 第46回日本水環境学会年会, 2012年3月15日

黒瀬航, 小瀬知洋, 滝上英孝, 川田邦明., マイクロチャンバー法を用いた縮合リン酸エステル類難燃剤の分解生成物の室内放散挙動とリスク評価, 第20回環境化学討論会, 2011年7月17日

滝上英孝, 梶原夏子, 小瀬知洋, 鈴木剛, 藤森崇, 大野正貴, 黒瀬航, 戸舘侑孝., 使用済み自動車部材および社内出す途中の難燃剤等の調査(第1報), 第20回環境化学討論会, 2011年7月17日

6. 研究組織

(1)研究代表者

小瀬 知洋 (Tomohiro KOSE)

新潟薬科大学 応用生命科学部 助教

研究者番号: 60379823