

学位論文

リン酸エステル難燃剤最適添加量に関する研究

— 二律背反型環境問題へのリスク最小化手法の適用 —

平成 18 年 12 月博士（環境システム学）申請

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

倪 悦勇

第1章 序論	4
1.1 緒言（二律背反型の環境問題について）	6
1.1.1 水道水の塩素消毒	6
1.1.2 アスベスト問題	7
1.1.3 室内環境汚染と地球温暖化	7
1.1.4 難燃剤の添加量問題	8
1.1.5 二律背反型の環境問題の解決に関する問題点	8
1.2 難燃剤の歴史	8
1.3 難燃剤の役割および難燃基準	9
1.3.1 難燃剤の役割	9
1.3.2 難燃規格	9
1.3.2.1 電気製品の難燃規格	10
1.3.2.2 建材の難燃規格	10
1.3.2.3 自動車用材料の難燃規格	10
1.4 難燃剤の分類および難燃原理	11
1.5 難燃剤の使用量	11
1.6 難燃剤に関連する法規制	11
1.6.1 塩素系	11
1.6.2 臭素系	11
1.7 臭素難燃剤の代替	12
1.7.1 無機系難燃剤	12
1.7.2 リン酸エステル難燃剤	13
1.8 リン酸エステル難燃剤について	13
1.8.1 常用リン酸エステル難燃剤	13
1.8.2 リン酸エステル難燃剤の使用量	16
1.8.3 リン酸エステル難燃剤の健康影響	16
1.8.3.1 急性毒性	16
1.8.3.2 発ガン性	17
1.8.3.3 生殖毒性	17
1.8.3.4 神経毒性	17
1.8.4 環境中の検出および健康リスクの報告	18
1.9 本研究の目的	19
1.10 まとめ	20
1.11 参考文献	21
第2章 リン酸エステル難燃剤の健康リスク評価	37

2.1	材料からの放散量測定法について	39
2.1.1	既存測定法について	39
2.1.2	PFS 法の開発	39
2.1.2.1	PFS の構造	40
2.1.2.2	測定概要	40
2.1.2.2.1	使用試薬及び器具	40
①	使用試薬	40
②	使用器具	40
2.1.2.2.2	サンプリング、抽出、分離方法	41
2.1.2.2.3	使用機械と分析方法	41
①	検量線	41
②	定量下限	41
2.1.2.3	ブランク実験および回収率実験	42
2.1.2.4	再現性実験	42
2.2	曝露評価法について	42
2.2.1	曝露経路	42
2.2.2	リン酸エステル難燃剤放散量の経時変化	43
2.2.3	曝露量の計算法	43
2.3	健康リスク計算方法	43
2.3.1	発ガンリスク評価	43
2.3.2	遅発神経毒性リスク評価	44
2.4	健康リスク評価案	46
2.5	まとめ	46
2.6	参考文献	47
第 3 章	リン酸エステル難燃剤の使用により火災リスク評価	61
3.1	既存の評価法について	63
3.1.1	火災リスク評価法について	63
3.1.2	難燃剤と火災リスク	63
3.2	火災リスク評価案	64
3.2.1	難燃剤添加による死亡リスク低減評価	64
3.2.1.1	自己消炎時間	64
3.2.1.2	量－反応関係	64
3.2.1.3	リスク低減の金銭換算	65
3.2.2	難燃剤添加による負傷リスク低減評価	66
3.2.3	難燃剤添加による火災財産損失リスク低減の評価	66

3.3	まとめ	67
3.4	参考文献	68
第4章	室内材料、製品のケーススタディー	75
4.1	リン酸エステル難燃剤の室内発生源について	77
4.2	リン酸エステル添加量別の壁紙サンプルについて	77
4.3	放散量の測定	77
4.3.1	放散量と添加量の関係	77
4.3.2	放散量の温度依存性	78
4.4	曝露量評価	78
4.5	健康リスク評価	79
4.5.1	曝露集団の特定	79
4.5.2	発ガンリスク評価	79
4.5.3	遅発性神経毒性評価	79
4.6	火災リスク評価	80
4.7	最適添加量の検討	80
4.8	不確かさ分析	80
4.8.1	仮定したデータ	80
4.8.2	不足するデータ	81
4.9	まとめ	82
4.10	参考文献	83
第5章	結言	97
謝辞		101

APPENDIXES

- I Y. Ni et al., Measuring emissions of organophosphate flame retardants using a passive flux sampler. Atmospheric Environment (In press)
- II Y. Ni et al., A study for measuring emissions of organophosphate flame retardants using a passive flux sampler and health risk assessment. Proceedings of Healthy Buildings2006, 239-242, 2006
- III 倪 悦勇ら、Passive FLUX Samplerによる壁紙からの有機リン系難燃剤放散量の測定について、2005年度日本建築学会大会、近畿、2005年9月

第1章 序論

- 1.1 緒言（二律背反型の環境問題について）
 - 1.1.1 水道水の塩素消毒
 - 1.1.2 アスベスト問題
 - 1.1.3 室内環境汚染と地球温暖化
 - 1.1.4 難燃剤の添加量問題
 - 1.1.5 二律背反型の環境問題の解決に関する問題点
- 1.2 難燃剤の歴史
- 1.3 難燃剤の役割および難燃規格
 - 1.3.1 難燃剤の役割
 - 1.3.2 難燃規格
 - 1.3.2.1 電気製品の難燃規格
 - 1.3.2.2 建材の難燃規格
 - 1.3.2.3 自動車用材料の難燃規格
- 1.4 難燃剤の分類および難燃原理
- 1.5 難燃剤の使用量
- 1.6 難燃剤に関連する法規制
 - 1.6.1 塩素系
 - 1.6.2 臭素系
- 1.7 臭素難燃剤の代替
 - 1.7.1 無機系難燃剤
 - 1.7.2 リン酸エステル難燃剤
- 1.8 リン酸エステル難燃剤について
 - 1.8.1 常用リン酸エステル難燃剤
 - 1.8.2 リン酸エステル難燃剤の使用量
 - 1.8.3 リン酸エステル難燃剤の健康影響
 - 1.8.3.1 急性毒性
 - 1.8.3.2 発ガン性
 - 1.8.3.3 生殖毒性
 - 1.8.3.4 神経毒性
 - 1.8.4 環境中の検出および健康リスクの報告
- 1.9 本研究の目的
- 1.10 まとめ
- 1.11 参考文献

1.1 緒言（二律背反型の環境問題について）

60 億人を超える世界の人々の中で、意図的に環境を汚染しようとしている人は殆どいない。しかし環境は汚染されていく。汚染に関する十分な情報が明らかになるまで、人々はその汚染物質の利用による利便性を享受し、使用とともに環境問題を引き起こしていることが大半であるといえる。さらに、その汚染物質を使用せざるを得ない場合、その化学物質の使用によるリスクは長所と短所のそれぞれが存在する。

哲学で、相互に矛盾する二つの命題（定立と反定立）が同等の妥当性をもって主張されることは二律背反と言う。このような環境問題は我々が二律背反型の環境問題と定義する。ここで、例として、近年注目されている二律背反型の環境問題を紹介する。

1.1.1 水道水の塩素消毒

塩素は非常に多くの物質と容易に反応するため、近代化学において広く利用されている元素である。多くの国の公的な水道供給システムにおいて消毒に塩素が用いている。水道水で用いられる微量な塩素は急性毒性が極めて低いが、塩素消毒工程の主要副産物のひとつであるトリハロメタンの長期曝露により発ガンリスクが生じる。アメリカ環境署（以下 EPA）は1979年にクロロホルムなどトリハロメタンの規制をはじめ、水道水中の総トリハロメタン0.1mg/Lを最大汚染レベルと設定した。この濃度のクロロホルムの生涯発ガンリスクはおよそ十万分の二となる。換言すれば、2億人の人が人生を通じてEPAの決めた最大汚染レベルのクロロホルムを曝露すると、およそ4000人はクロロホルムが原因のガンで死亡する。

しかし、この反面、消毒されていない水道水の中にサルモネラなどの細菌、ギアルディア、ランブリアなどの原生動物、伝染性肝臓炎ウイルスなど病原性微生物がいる、これらの微生物により胃腸炎、コレラ、ギアルディ、伝染性肝臓炎などのリスクを発生する。Holfらは原生動物やウイルスは消毒に対する強い抵抗力を病原性細菌よりも持っているため、

水道水中その数を効果的に減らすにはより多くの塩素など消毒剤を必要であると主張した¹⁾。

1.1.2 アスベスト問題

アスベストは、保温性能など数々の優れた性質を持ち極めて有用な工業材料となることから、建築材料をはじめ様々な用途に用いられてきた。

その一方で、アスベスト粉塵を吸入することにより種々の健康障害が引き起こされる。大量に使用されてきたアスベストの影響が長い潜伏期間を経て、製造や取り扱いに携わってきた人への健康影響として現れ、近年その労災者数が急増している。石綿肺（アスベスト肺）、肺がん、胸膜、腹膜、心膜又は精巣鞘膜の中皮腫、良性石綿胸水、びまん性胸膜肥厚などの健康リスクが重視されてきた。

また、1989年にアメリカ環境署（以下EPA）は吸入によるガンリスクを減らすために、アスベストの多くの使用を禁止した。一部には代替品もまた発ガンリスクがあるため、またブレーキにはアスベストを使った方が急ブレーキで止まる距離が短いので交通事故の防止によいという根拠にもとづいて連邦裁判所はEPAに対してこの禁止を再考するように指示した。

1.1.3 室内環境汚染と地球温暖化

近年の住宅・建物は、冷暖房効率を高めるため、建物の気密性を向上させ換気熱負荷を低減させてきたことに加え、天然建材の枯渇、建築工法の簡略化等の社会的、資源的及び経済的な要因により人工建材が増加してきたことに起因して、住宅・建物中のホルムアルデヒド、揮発性有機化合物（以下VOC）などの化学物質濃度の増加を招き、室内環境中の化学物質による健康影響が社会問題となっている。

室内空気の質を望ましいレベルに維持するには、換気を頻繁に行うのも一つの方法であ

る。しかし換気量の増加は、空調に使われるエネルギー消費量の増加をもたらす。エネルギー消費量の増加は温室効果ガスである二酸化炭素の排出量の増加につながるため、地球温暖化リスクを高くなる。

1.1.4 難燃剤の添加量問題

難燃剤はプラスチックや合成ゴム、建材、繊維、紙などの素材を燃えにくくするための添加剤である。多くの難燃剤は毒性があるため、添加により火災リスクの低減が可能となる一方、健康リスクを生じる。

1.1.5 二律背反型の環境問題の解決に関する問題点

二律背反型の環境問題の解決対策について、目標リスクしか考えなく、目標リスクを抑える同時に、対立リスクを増加させていることはほとんどの現実である。リスク対立の観点で、科学的にリスクを定量評価し、最小リスクを求める必要があると考えられる。

本研究は難燃剤の添加量問題を着目し、二律背反型の環境問題の解決法について検討する。

1.2 難燃剤の歴史

難燃技術は、古くは紀元前に木材の難燃化にミョウバンが使用されたことから始められ、歴史的に古くから行われている。

1940年代に第二次世界大戦の中でアメリカ軍がパイロットを救うための飛行服の難燃化研究ははじめでの近代プラスチック難燃化研究であった。その成果として、ハロゲン（塩素化パラフィン）・アンチモンを発見した。このきっかけで、戦後更に難燃剤研究が行われ、リン系難燃剤を始めとした多くの難燃剤が登場した²⁾。

1960年代には不飽和ポリエステル³⁾の難燃研究などを通じて「燃えないもの」としての無

機化合物を混練する方法が開発された。現在の水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムがこれに相当する。更に1963年Fenimoreの酸素指数*測定法の開発によって炭化に関する研究が進み、1970年代にvan Krevelenらが高分子構造と炭化層の研究を、Factorらが炭化の研究を進めて、リン化合物を使用する一連の難燃材料が出現した^{3), 4)}。そして1980年代初頭になると、燃焼材料表面に発泡層を形成するという新しいアイデアが登場し、イントメッセージント系という特殊な呼称で分類されるようになった。この方法は物理的な難燃化方法とも言えるもので、それまで難燃化が困難であったPP（ポリプロピレン）などを難燃化する有用な方法と考えられた⁵⁾。

*酸素指数：燃焼継続性を評価する方法の一つ、酸素指数テスト(ASTM D2863)があり、このテストでは、継続燃焼に必要な雰囲気中の酸素の限界濃度が測定されます。一般に、酸素指数が21以上であれば継続的に燃焼することはない、酸素指数が25～27以上であれば、極端な条件でない限り継続的に燃焼しない。

1.3 難燃剤の役割および難燃基準

1.3.1 難燃剤の役割

難燃剤は材料に添加することによりその材料の燃焼開始時間の遅延や消炎の効果があるため、火災から逃げる時間を稼ぎ、消防が来るまでの損失を最小化する役割である。

図1-5は日本における火災件数および死傷者数の推移を示す⁶⁾。火災件数を増えていないものの、負傷者数と死亡者は増加する傾向が見える。火災の統計データにより、日本における火災の死亡原因は70%逃げ遅れである。近年、人口構成の老齢化を進み、火災の逃げ遅れにより死傷者増加問題は顕在化されている。難燃剤の合理使用はこのようなリスクの低減に役に立つと考えられる。

1.3.2 難燃規格

難燃材料は、建材、電気電子機器をはじめ自動車、車両、繊維衣類など広範囲の製品に使用されている。消費者の安全性を守るために規定された難燃性規格に合格しない製品は、製造販売できないからである。

1.3.2.1 電気製品の難燃規格

難燃製品の中で、電気電子製品、OA機器の規格は最も整備され、詳細に定められている。代表的な規格はアメリカUnderwriter Laboratories社のUL規格である。具体的に、UL94（プラスチック燃焼試験）、UL114（事務機器）、UL1410（TV）、UL1270（音響機器）などの安全規格が決められている。他に世界的の基準となっているのはIEC規格であり、IEC65（電気機器）、IEC950（事務機器）、IEC335（家庭用電気機器）などが関連する規格がある。また、日本では、電気用品取締法の改正で第3者認証制度Sマークが発足し、Sマークを取得すると認証マークが付けられ、一般の消費者に製品の安全性を知らせると共にメーカーの責任を明確にしている⁵⁾。

1.3.2.2 建材の難燃規格

日本の建築基準法は数年前に改定され、より具体的なより定量的な規格に改正されている。日本の建築火災件数および火災により死亡者数は全体の約半分以上である。最近プラスチック材料、新建材の使用も増加しているため、建築材料に対する火災対策がいかに重要だと考えられる。今後難燃建材使用量が増加することが予測されている⁵⁾。

1.3.2.3 自動車用材料の難燃規格

自動車用材料は主として内装材料について難燃性が規定されている。日本の内装材料の難燃性は、道路運送車両保安基準第20条第4項に規定されている。これはアメリカの安全基準FMVSS302を参考にして作成されている。試料の水平燃焼速度を評価して難燃性を分類す

る規格である⁵⁾。

1.4 難燃剤の分類および難燃原理

大きく分けると難燃剤はハロゲン系、リン系、イントメッセント系、無機系と分類できる。種類別の難燃原理は表 1 に示す。また、イントメッセント系はポリリン酸アンモンおよび窒素系化合物から構成され、リン系に分類されるケースもある。ハロゲン系はさらに臭素系と塩素系に分類できる⁵⁾。

1.5 難燃剤の使用量

現在世界における難燃剤の消費量は約 105－110 万トン/年に達し、2002 年の難燃剤種類別の構成比は図 1 のようになる。また、2000 年の世界各地域別の使用比率は表 2 に示す^{8)、9)}。表 1-2 から見ると、欧州をはじめの先進国は非ハロゲン系の動向があるものの、日本以外のアジア地域に臭素系は主流難燃剤としての使用されている¹⁰⁾。

1.6 難燃剤に関連する法規制

1.6.1 塩素系

主要な塩素系難燃剤である塩素化パラフィンは難分解性と高蓄積性を有することから、水系への排出に伴う生態系へのリスクが懸念され、欧州では 2004 年から金属加工用途と皮産業用途において、短鎖塩素化パラフィンの規制が行われている。また、米国でも 1995 年から短鎖塩素化パラフィンを有害物質排出目録 (Toxics Release Inventory; TRI) のリストに追加している¹¹⁾。

1.6.2 臭素系

1982 年、スイスの Buser 氏が DBDPO を添加したプラスチックを燃焼させた時 (510-

630℃) に、臭素化ダイオキシンが発生することがはじめて報告された¹²⁾。臭素系難燃剤の環境問題が注目を集めた。その後、たくさんの研究が行われ、1994 年ドイツにおいて臭素化ダイオキシンに関する規制が議会で可決されたきっかけで、産業界の自主規制が始まった。2002 年 10 月 WEEE (電気電子機器廃棄物指令) と RoHS (特定化学物質制限指令) が EU で決議され、2006 年から臭素系難燃剤 PBB および PBDE は使用禁止となった^{13), 14)}。

しかしながら禁止された以外の臭素系難燃剤が、全く問題にならないわけではない。北欧では、すべての臭素系を禁止する方向がある。日本を含む電気電子産業界は予防措置を取って、すべての臭素系難燃剤の調達と使用を避けている¹⁵⁾。

1.7 臭素難燃剤の代替

1.7.1 無機系難燃剤

プラスチックに燃えない無機物を混入させて燃焼を抑制しようと言う単純な原理である。1960-70 年代にポリエステル関係の難燃性を高めるために研究が盛んに行われた。^{16), 17)} 近年、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムは注目され、以下の理由で有望なハロゲン系代替難燃剤と考えられた。

- ① 水酸化アルミニウムなどの無機物自体が燃えない
- ② 分解の時に吸熱して燃焼熱を緩和する
- ③ 分解反応の時に水を放出する
- ④ 一般的にプラスチックより安価

しかし、武田らはこのような無機系難燃剤は難燃効果が少なく、十分な難燃効果を出すため、50%の添加量が必要であり、プラスチックの特性を著しく落とす領域になることを指摘された (図 1-7)。この原因は燃焼開始と共に高分子表面が後退し、無機化合物が表面に露出する。既に温度が高く高分子内部は溶融しているので、液体状の分解生成物が毛細管現象で表面に供給され燃焼は加速される (ロウソク現象)。このような現象を改善するた

め、かなり粒径が小さい物を添加しなければならない。そうするとコスト面が厳しくなる¹⁸⁾。

1.7.2 リン酸エステル難燃剤

ハロゲン系以外には、リン酸エステル難燃剤の難燃効果が優れる。図 1-8 はリン含有量と酸素指数の関係を示したように、難燃効果は無機系より遥かによい。また、成型性や混合性がよいため、数多くの材料に添加できる。また、ライフサイクルの視点からみると、燃焼で生成する PH_3 ガスはリンの自然循環に入れ、環境への悪影響が殆どないと考えられる¹⁸⁾。以上の原因で、近年、リン酸エステル難燃剤は主な臭素系難燃剤代替品として幅広く使われ、生産量、使用量と共に著しく増加している。

1.8 リン酸エステル難燃剤について¹⁹⁻²¹⁾

1.8.1 常用リン酸エステル難燃剤

①リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) (TCPP)

化学式: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$

化学構造: 図1-9

CAS NO.: 13674-84-5

分子量: 327.55

物性状態: 透明で無色の液体

融点: -42°C

沸点: $235-248^\circ\text{C}$

引火点: 218°C

蒸気圧: $<2\text{mmHg}$ (25°C)

比重: 1.29 (25°C)

年間消費量： 40000トン以上（全世界、1997）

②リン酸トリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）（TDCPP）

化学式： $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$

化学構造： 図1-9

CAS NO.： 13674-87-8

分子量： 430.91

物性状態： 粘性の液体

沸点： $236-237^\circ\text{C}$

引火点： 252°C

蒸気圧： 0.01mmHg (30°C)

年間消費量： 8000トン以上（全世界、1997）

③リン酸トリス（2-クロロエチル）（TCEP）

化学式： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$

化学構造： 図1-9

CAS NO.： 115-96-8

分子量： 285.5

物性状態： 粘性の液体

沸点： 330°C

融点： -35°C

蒸気圧： 0.0613mmHg (25°C)

年間消費量： 4000トン以下（全世界、1997）

④リン酸トリフェニル (TPP)

化学式: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$

化学構造: 図1-9

CAS NO.: 115-86-6

分子量: 326.3

物性状態: 無色、結晶性の固体、白色の針状又は柱状晶体

融点: 50.5°C

沸点: 245°C

引火点: 220°C

蒸気圧: $6.28\text{E-}6\text{mmHg}$ (25°C)

比重: 1.185-1.268

⑤リン酸トリメチル (TMP)

化学式: $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$

化学構造: 図1-9

CAS NO.: 512-56-1

分子量: 140.1

物性状態: 透明液体, 無色

融点: -46°C

沸点: 192°C

引火点: 110°C

蒸気圧: 0.85mmHg (25°C)

比重: 1.2-1.97

⑥リン酸トリ-n-ブチル (TBP)

化学式:	$C_{12}H_{27}O_4P$
化学構造:	図1-9
CAS NO.:	126-73-8
分子量:	266.3
物性状態:	無色の液体
融点:	-80℃
沸点:	177-289℃
引火点:	146℃
蒸気圧:	0.00113mmHg (25℃)
比重:	0.98

1.8.2 リン酸エステル難燃剤の使用量

今までプラスチック工業で最も大量に使っていた臭素系難燃剤は、燃焼により臭素系ダイオキシンを放出するため、欧州連合 (EU) および米国において、2006年から規制により使用禁止となる。そのため、リン酸エステル難燃剤は臭素系難燃剤の代替品として使われている。その一例として、図1-10に示したように日本国内でリン酸エステル2000年の消費量は約4,600トン、2001年には、22,000トンなり、5倍に増加した²²⁾。リン系難燃剤市場占有率の75%になった。今後、リン酸エステル難燃剤の使用量はさらに大量に増加することが予測されている。

1.8.3 リン酸エステル難燃剤の健康影響**1.8.3.1 急性毒性**

TCEP、TCPP、TPP など工業で大量に使用しているリン酸エステル難燃剤の LD50 (Lethal

dose, 50 percent kill) は表 1 に示した²³⁾⁻²⁹⁾。ほとんどのリン酸エステル難燃剤の LD50 は体重 1kg 当たり g オーダーであるため、急性毒性が弱いと考えられる。

1.8.3.2 発ガン性

NTPTR (National Toxicology Program Technical Report)により、TCEP はラットおよびマウスの腎臓、膀胱、尿管ガンの発ガン物質である。Lowest published toxic dose (以下 TDLo) は 45760 mg/kg/2Y-C (ラット)、182 g/kg/2Y-C (マウス) である³⁰⁾。TDCPP はラットの肝臓、腎臓、膀胱ガンの発ガン物質であり、TDLo は 58400 mg/kg/2Y-C (肝臓ガン)、14560 mg/kg/2Y-C (腎臓、膀胱ガン) である^{31)、32)}。TMP はラットおよびマウスの皮膚ガンの発ガン物質であり、TDLo は 31g/kg/2Y-C (ラット)、154 g/kg/2Y-C (マウス) である³³⁾。THCP はマウスの肝臓ガンの発ガン物質であり、TDLo は 520g/kg/2Y-C である³⁴⁾。世界衛生組織 (以下 WHO) は TCEP、TDCPP は動物の発ガン物質として報告したが、これ以外のリン酸エステル難燃剤のデータは不足なので、今後の研究を期待されている。

1.8.3.3 生殖毒性

リン酸エステル曝露によるの生殖毒性について、TCEP はラット新生児の行動障害、TDCPP はラット胎児体重減少、生存率低下、TBP はラット胎児数の減少、生存率低下、TEP はラット胎児数の減少、TCP、TMP はラット精子生成障害を報告されたが³⁵⁾⁻⁴⁰⁾、生殖毒性を解明するため、今後の研究は必要である。

1.8.3.4 神経毒性

TPP のアレルギー性⁴¹⁾、TCP の神経毒性⁴²⁾ を報告されたが、WHO の報告書はほとんどのリン酸エステルの神経毒性がないという結論を出した²³⁾⁻²⁹⁾。しかし、最近の研究により、有機リンの遅発性神経障害のメカニズムが分かってきた。Gary B. Quistad らの研究によ

る、有機リンは、けいれんなど急性の神経障害が起きない場合でも、後になって手足のまひなどの遅発性神経障害が出ることで知られ、その仕組みを遺伝子操作したマウスを使って解明し、酵素は脳内などにあるリソフォスホオリパーゼといわれる酵素のひとつで、情報伝達などで重要な役割を演じる物質、リソレシチンを代謝する。有機リンがこの酵素の代謝機能を阻害し、神経に障害を与えることを証明した（図 1-11）。リソレシチンが代謝されずに蓄積すると、神経を覆さやが壊れる「脱髄」が起き、多様な神経障害のほか、手足のまひなど深刻な機能障害が出る。これは有機リン農薬の遅発性神経障害として知られる症状と一致する。また、遅発性神経障害を起こす有機リンを投与したところ、その遅発性障害が現れない程度の少量でもマウスに多動障害が起こることを確認した。哺乳類共通のメカニズムとし、ほかにも有機リンで阻害される酵素がある可能性が大きく⁴³⁻⁴⁴⁾。現在、アメリカ EPA、EU の研究機関において、今後深く動物実験を行う予定がある。

1.8.4 環境中の検出および健康リスクの報告

リン酸エステルの分析方法は主に、ガスクロマトグラフ/炎光光度検出器法 (GC/FPD)、ガスクロマトグラフ/窒素・リン検出器法 (GC/NPD)、ガスクロマトグラフ/質量検出器法 (GC/MS) である。WHO の報告書によると、水環境、土壌、大気中の TPP、TCEP、TCP、TBP など物質の濃度は 0.1-10ng/l, ng/m³, ng/kg 極めて低い濃度であったが²³⁻²⁹⁾。近年、室内環境中のリン酸エステルが注目され、Sweden の Håkan Carlsson, Ulrika Nilsson らの研究はパソコンのディスプレイから TPP を放出し、1 台のパソコンがある家の TPP 濃度最大 94ng/m³、少なくとも 10ng/m³ レベルがあり、TPP はアレルギー物質であるため、健康影響は懸念されると報告した⁴⁵⁾。同じ研究グループは家、事務室、病院、大学などにおいて、ハウスダスト中のリン酸エステルを測定した、TCEP、TCPP、TDCPP、TPP など難燃剤は検出され、特に、パソコン付近で収集したダストの濃度は相対的に高かった⁴⁶⁾。Hartmann らはスイスの

住宅、オフィス、映画館、車など数多くの室内環境に TBP、TCEP および TCPP が検出した⁴⁷⁾ (図 1-12)。

日本国内の研究については、東京衛生研究所は 2000 年 7 月～2001 年 3 月に、東京都内の住宅(44 軒、88 室)、オフィスビル(22 棟、44 室)および外気(34 カ所)で、空気中のリン系難燃剤濃度を調査し、TCPP、TBP、TPP などは数から数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度が検出された住宅とオフィスがあった⁴⁸⁾。また、河原ら群馬県の 35 軒住宅を調査し、TPP、TCPP、TCEP など $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーに検出された⁴⁹⁾。

1.9 本研究の目的

本研究はリスクの定量評価で全体リスクの最小値を求めることにより、健康リスクおよび火災リスクを同時に考慮し、リン酸エステル難燃剤最適添加量問題を系統的に検討すること、またこのような二律背反型環境問題への取り組みの方向性を社会に提案することを目的とする。

1.10 まとめ

本章は以下の知見が得られた。

- ① 難燃剤は我々の生活に不可欠の化学物質である。
- ② 臭素系難燃剤の規制による、今後リン酸エステルは主な難燃剤として使われると考えられる。
- ③ 難燃剤の添加量問題は典型的な二律背反型の環境問題である。
- ④ リン酸エステル難燃剤最適添加量の評価は健康リスクおよび火災リスクを同時に考えなければならない。
- ⑤ 本研究はリスクの定量評価で全体リスクの最小値を求めることにより、リン酸エステル難燃剤最適添加量問題を系統的に検討すること、またこのような二律背反型環

境問題への取り組みの方向性を社会に提案することを目的とする。

1.11 参考文献

- 1) リスク対リスク、昭和堂、1998
- 2) 武田邦彦ら、最新難燃剤・難燃化技術、技術情報協会、1999
- 3) C.P.Fenimore and G.W.Jones, Combust. Flame, Vol.8, p.133, 1964
- 4) A. Granzow, J. Applied Polymer Science, Vol.20, p.689-701, 1976
- 5) 西沢仁、これでわかる難燃化技術、工業調査会、2003
- 6) 図説わかりやすい国民安全、平成 17 年版
- 7) 武田邦彦、ジックリ・完全に理解する難燃材料の基礎から最新技術まで、情報機構難燃講習会、2003
- 8) 西沢仁、プラスチックスエージ、April,95、2003
- 9) Boran R., Kunststoff, 91, No. 10,2001
- 10) Plastics Additives and Compounding May 2000, Polymer Digest Vol.52, No.1, 2000
- 11) 中西準子ら、詳細リスク評価書シリーズ〈5〉短鎖塩素化パラフィン、丸善、2005
- 12) 西沢仁、プラスチック、53、No. 7、2002
- 13) DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment .
- 14) The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. 2002
- 15) グリーン調達共通化ガイドライン、JEITA、2004
- 16) Hindersinn,R.R., Porter,J.F., U.S.Patent、Vol.598, No.3, p.733 , 1971

- 17) Connolly, C.F., Thornton, A.M., Modern Plastics, Vol.43, No.2, p.154, 1965
- 18) 武田邦彦ら、ノンハロゲン系難燃材料による難燃化技術、エヌ・ティー・エス、2001
- 19) WebKis-Plus, <http://w-chemdb.nies.go.jp/kis-plus/>
- 20) NIST webbook, <http://webbook.nist.gov/>
- 21) Syracuse Research Corporation, <http://www.syrres.com/esc/default1.htm>
- 22) 化学工業日報社調査資料、2000
- 23) Environmental Health Criteria 218, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 2000
- 24) Environmental Health Criteria 209, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 1998
- 25) Environmental Health Criteria 192, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 1997
- 26) Environmental Health Criteria 112, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 1991
- 27) Environmental Health Criteria 111, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 1991
- 28) Environmental Health Criteria 110, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 1990
- 29) Material Safety Data Sheet (MSDS), Safety Information Resources on the Internet
- 30) National Toxicology Program Technical Report Series.No.206- Volume (issue)/page/year:
NTP-TR-391, 1991

- 31) United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticides and Toxic Substances
Volume/page/year:8EHQ-1280-0401S
- 32) IJTOFN International Journal of Toxicology. V.16- 1997- Volume (issue)/page/year: 19,
119,2000
- 33) National Cancer Institute Carcinogenesis Technical Report Series. (Bethesda, MD) No.0-205.
For publisher information, Volume (issue)/page/year: NCI-TR-81, 1978
- 34) Environmental Health Perspectives. No.1- 1972-Volume (issue)/page/year: 65,271,1986
- 35) ESKHA5 Eisei Shikenjo Hokoku. Bulletin of the Institute of Hygienic Sciences. V.1- 1886-
(101), 55,1983
- 36) JTSCDR Journal of Toxicological Sciences. V.1- 1976- Volume (issue)/page/year: 24,347,1999
- 37) ESKHA5 Eisei Shikenjo Hokoku. Bulletin of the Institute of Hygienic Sciences V.1- 1886-
Volume (issue)/page/year: (99),50, 1981
- 38) EPASR* United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticides and Toxic
Substances. Volume (issue)/page/year:8EHQ-0491-1007S
- 39) TXAPA9 Toxicology and Applied Pharmacology.
V.1-1959-Volume(issue)/page/year:12,360,1968
- 40) TOXID9 Toxicologist V.1- 1981- Volume (issue)/page/year: 6,292,1986
- 41) Carlsen, L., et al. Triphenyl Phosphate Allergy from Spectacle Frames. Contact Dermatitis, 1986,
15, 274-277
- 42) 可塑剤 TCP(リン酸トリクレジル)の安全性について(昭和 51 年 7 月、可塑剤工業会)
- 43) Gary B. Quistad, Carrolee Barlow : Evidence that mouse brain neuropathy target esterase is a
lysophospholipase. PNAS 2003 100: 7983-7987.

- 44) Gary B. Quistad and John E. Casida : Lysophospholipase inhibition by organophosphorus toxicants Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 196, Issue 3, 1 May 2004, Pages 319-326

- 45) Carlsson, H., et al. Video Display Units: An Emission Source of the Contact Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment. Environ. Sci. Technol., 2000, 34, 3885-3889

- 46) Sjodin, A.; Carlsson, H.; Thuresson, K: Flame Retardants in Indoor Air at an Electronics Recycling Plant and at Other Work Environments. Environ. Sci. Technol.; (Article); 2001; 35(3); 448-454

- 47) Hartmann, P., Bürgi, G. and Giger, W, 2004. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air, Chemosphere, 57(8), 781-787.

- 48) 斎藤育江、大貫 文、瀬戸 博、上原真一、鈴木孝人：住宅オフィスビルにおける室内空気中有機リン系難燃剤・可塑剤の測定、平成 13 年度室内環境学会総会講演集、194-197、2001

- 49) Kawahara, J., Yanagisawa, Y., 2003. organophosphorus compound in indoor environment. Journal of Society of Indoor Environment, Japan, 6 (2), 180-181.

表 1-1 難燃剤の難燃原理

分類	難燃原理
ハロゲン系	気相のラジカル反応を止める
リン系	材料表面に炭化層を形成する
無機系	燃えないものを入れることによって難燃化する
イントメッセント系	発泡層を形成し、火源と高分子の分解場の間の距離が長くなり、伝熱量が減少する。

表 1-2 難燃剤世界地域別消費比率 (%)

種類	日本	米国	欧州	アジア
対全消費量	18	30	33	19
臭素系	40	35	28	60
塩素系	2	8	4	8
無機系	30	24	33	25
有機リン系	20	26	25	7
その他	8	7	10	0
合計	100	100	100	100

表 1-3 10 種類リン酸エステル難燃剤の LD50

物質名	CAS NO.	経口 (mg/kg, ラット)	経口 (mg/kg, マウス)	経気 (mg/m ³)
TCEP	115-96-8	1230	1866	
TCPP	13674-84-5	1500		
TDCPP	13674-87-8	1850	2250	
TBP	126-73-8	1400	1389	1300
TEP	78-40-0	1165	1180	
TCP	1330-78-5	3000	3900	
TBEP	78-51-3	3000		
TPP	115-86-6	3500		4200
TMP	512-56-1	840	1470	
THCP	78-42-2	30000	12800	

表 1-4 リン酸エステル難燃剤の発ガン性データ

物質名	エンドポイント	TDLo(mg/kg, ラット)	TDLo(g/kg, マウス)
TCEP	腎臓ガン	45760	182
TDCPP	腎臓ガン	14560	
	肝臓ガン	58400	
TMP	皮膚ガン	31000	154
THCP	肝臓ガン		520

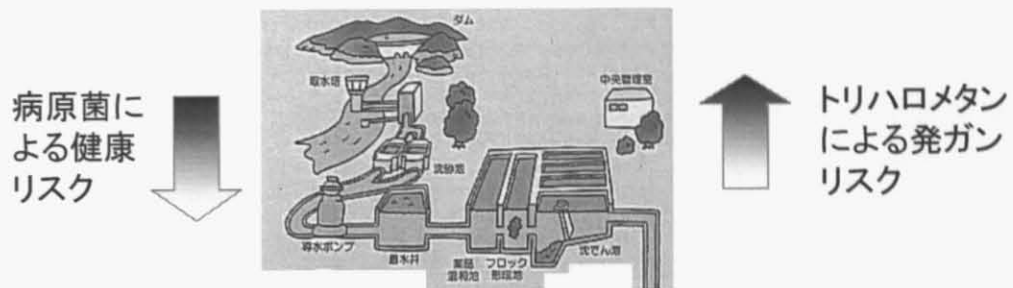
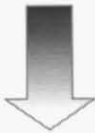


図 1-1 水道水の塩素消毒



図 1-2 アスベスト問題

エネルギー消費による地球
温暖化リスク



室内有害化学物質の濃度上昇による健康リスク

図 1-3 室内環境汚染と地球温暖化

火災リスク



健康リスク

図 1-4 難燃剤の添加量問題

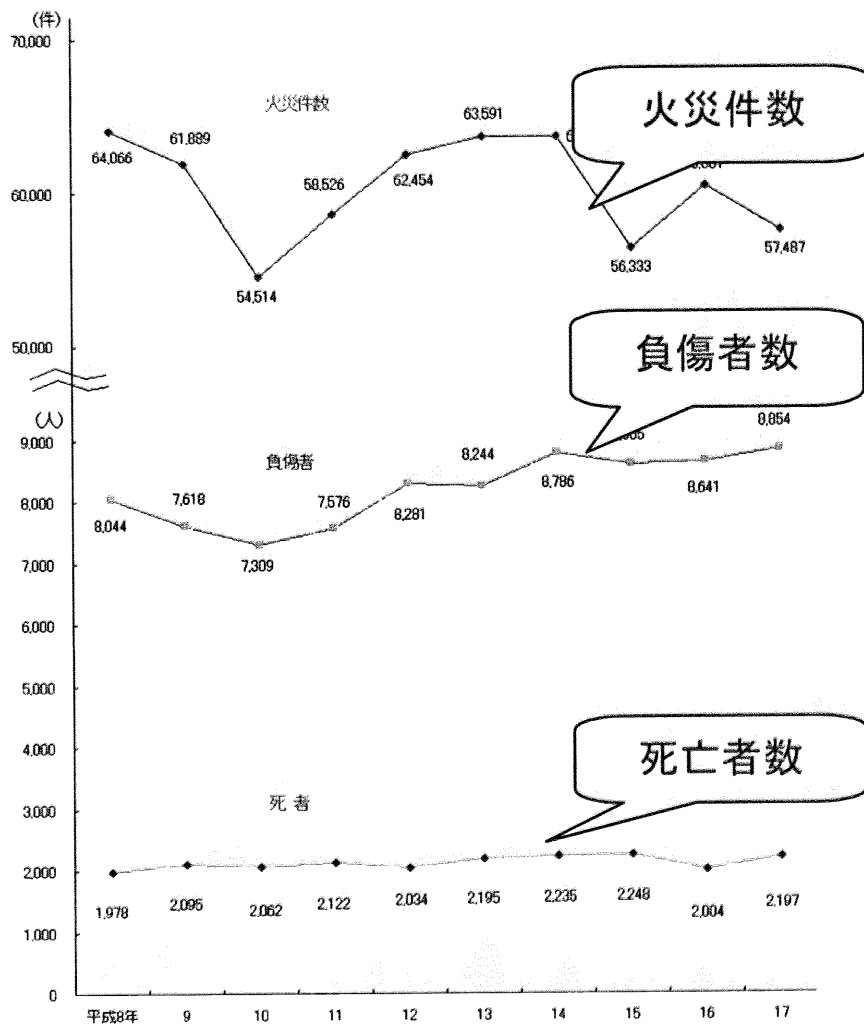


図 1-5 日本における火災事情の変化

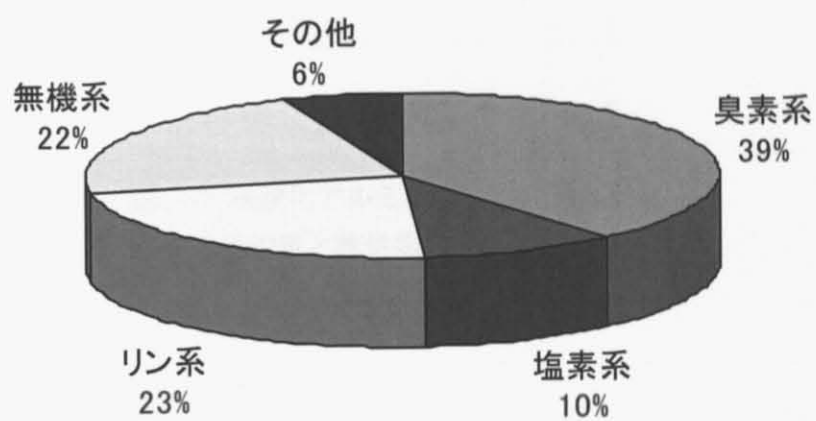


図 1-6 世界における難燃剤消費量の構成比

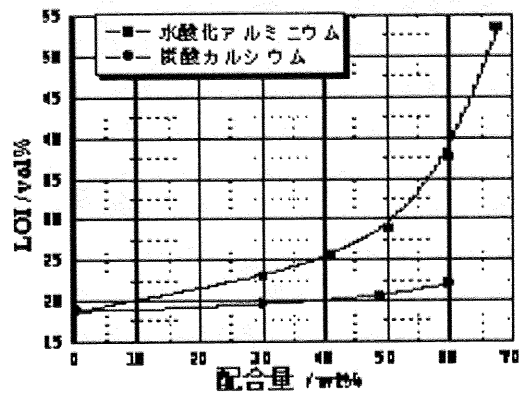


図 1-7 水酸化アルミニウムと炭酸カルシウムの添加量と酸素指数

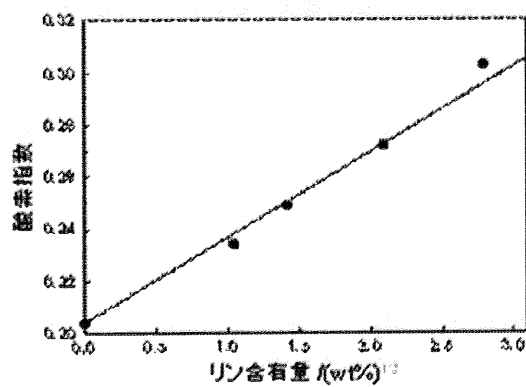
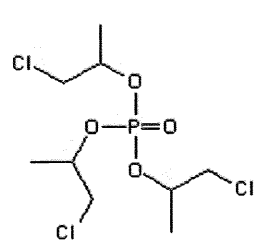
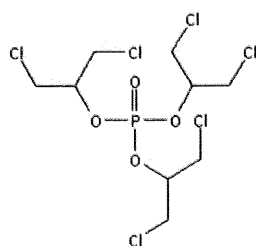


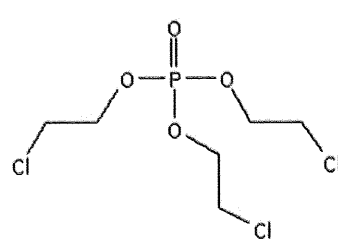
図 1-8 リン含有量と酸素指数



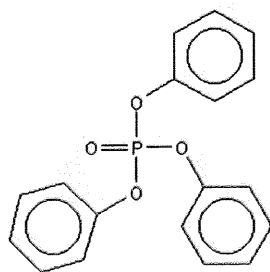
TCPP



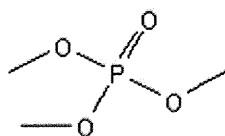
TDCPP



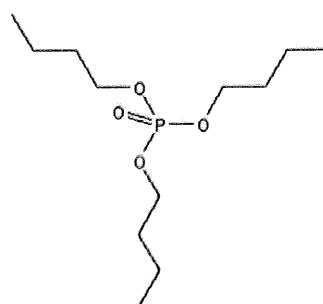
TCEP



TPP



TMP



TBP

図 1-9 主要リン酸エステル難燃剤の化学構造

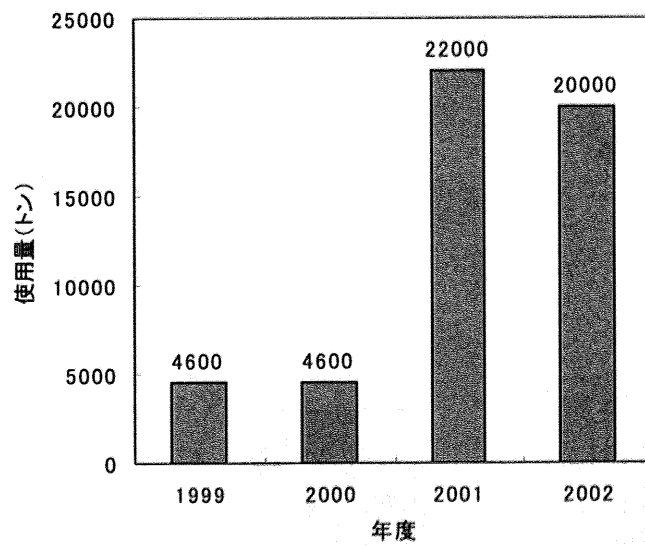


図 1-10 日本におけるリン酸エステル難燃剤の使用量変化

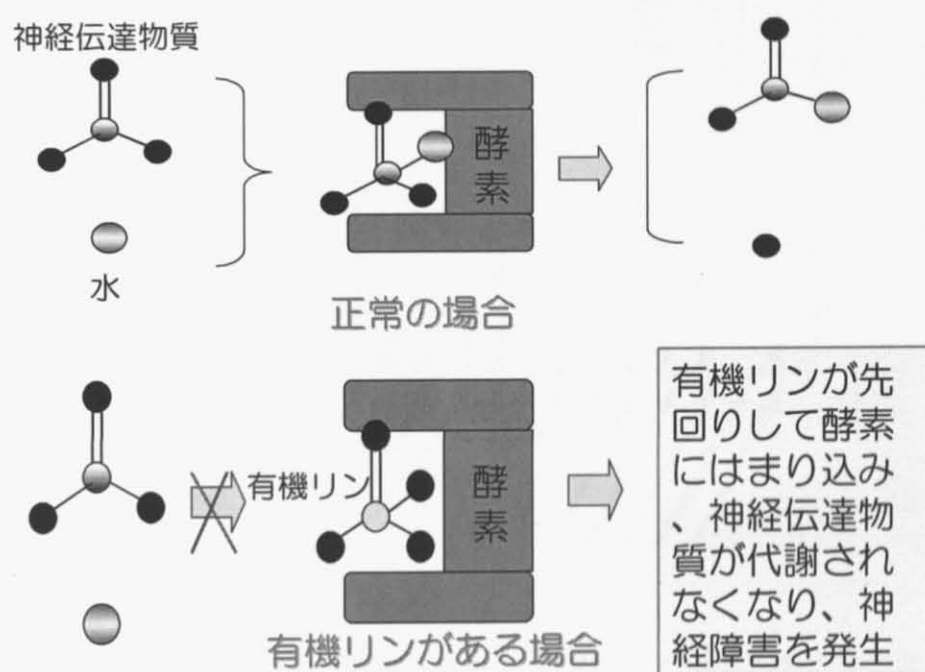


図 1-11 有機リンの遅発性神経毒性のメカニズム

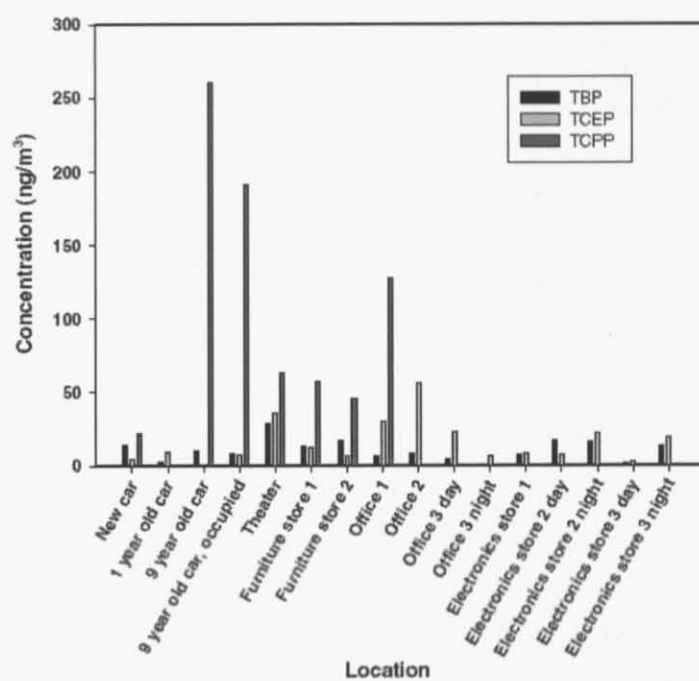


図 1-12 スイスにおける室内空气中リン酸エステル難燃剤の検出例

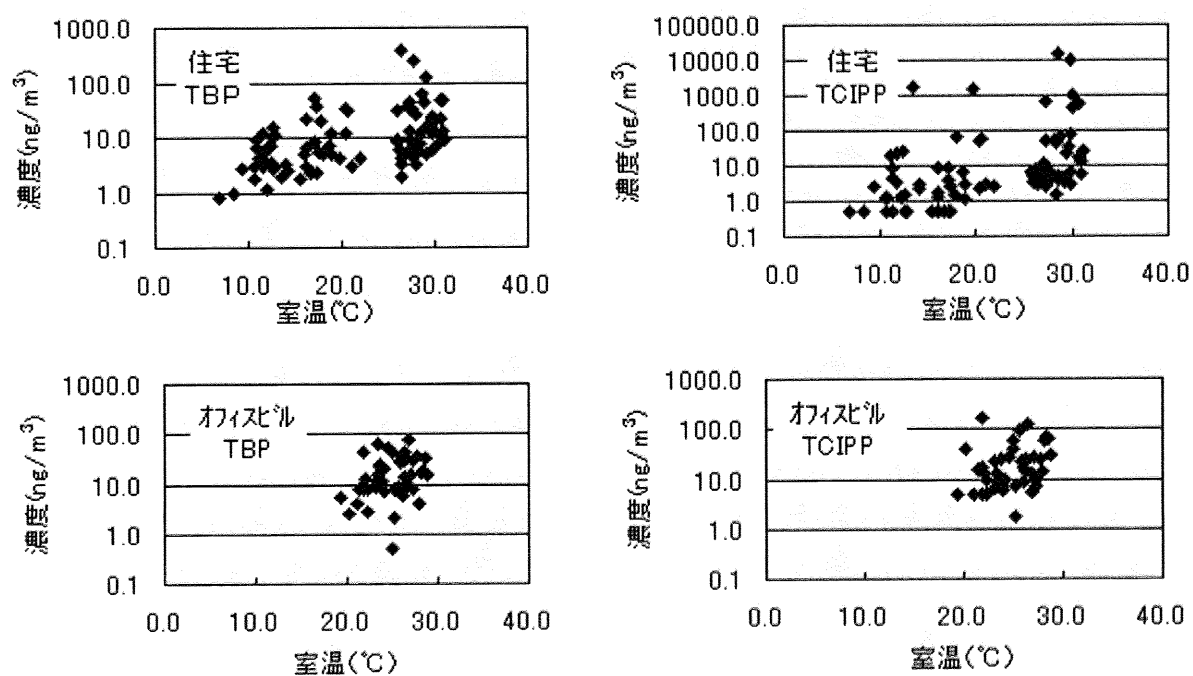


図 1-13 日本における室内空气中リン酸エステル難燃剤の検出例

第2章 リン酸エステル難燃剤の健康リスク評価

- 2.1 材料からの放散量測定法について
 - 2.1.1 既存測定法について
 - 2.1.2 PFS 法の開発
 - 2.1.2.1 PFS の構造
 - 2.1.2.2 測定概要
 - 2.1.2.2.1 使用試薬及び器具
 - ① 使用試薬
 - ② 使用器具
 - 2.1.2.2.2 サンプルング、抽出、分離方法
 - 2.1.2.2.3 使用機械と分析方法
 - ① 検量線
 - ② 定量下限
 - 2.1.2.3 ブランク実験および回収率実験
 - 2.1.2.4 再現性実験
- 2.2 曝露評価法について
 - 2.2.1 曝露経路
 - 2.2.2 リン酸エステル難燃剤放散量の経時変化
 - 2.2.3 曝露量の計算法
- 2.3 健康リスク計算方法
 - 2.3.1 発ガンリスク評価
 - 2.3.2 遅発神経毒性リスク評価
- 2.4 健康リスク評価案
- 2.5 まとめ
- 2.6 参考文献

2.1 材料からの放散量測定法について

2.1.1 既存測定法について

材料からの放散量の測定法について、チャンバー法およびField and Laboratory Emission Cell（以下FLEC）法は主流である（図2-1）。しかし、いずれの方法も高価な設備投資が必要である。

チャンバー法を用いて材料からの揮発性化合物（以下VOC）とカルボニル化合物の放散量測定について、Myersら（1983）；Tichenorら（1989）；American Society for Testing and Materials（1996, 1997）；Institute for Health and Consumer Protection（1999）など研究例があり¹⁻⁵⁾、FLEC法に関連する研究例はWolkoffら（1991）、Uhdeら（1998）、Risholm-Sundmanら（1999）などが報告された⁶⁻⁸⁾。

しかし、本研究の対象物質であるリン酸エステル難燃剤の放散量測定に関する研究はかなり少ない現状である。ここで、リン酸エステル難燃剤の放散量測定法について紹介すると、Kemmlleinらはチャンバー法にて、TCPPが含有するプラスチック材料の放散量を測定し、安定した放散量を得たと報告しているが、放散された50%以上のTCPPはチャンバーの内壁に付着し、溶媒でチャンバーの内壁を洗わなければならない⁹⁾。測定の手間を掛かる上、分析の感度が悪くなる。

そこで、既存リン酸エステル難燃剤放散量測定法はコストが高い、感度低下、測定現場での応用が難しいなどの欠点がある。安価、高感度の簡易測定法の開発は急務だと考えられる。

2.1.2 PFS法の開発

本研究は、Passive Flux Sampler（以下PFS）を用いて簡便で、精度が高く、安価なリン酸エステル難燃剤放散量測定法を検討した。

2.1.2.1 PFSの構造

リン酸エステル難燃剤測定用 PFS はガラス製のシャーレ（内径 45mm、外径 47mm、高さ 5mm）、Empore C18FF ディスク(直径 47 mm, 厚さ 0.5mm; 3M Inc., USA). から構成されている。PFS の構造を図 2-2 に示す。

2.1.2.2 測定概要**2.1.2.2.1 使用試薬及び器具****①使用試薬**

残留農薬用アセトン（和光純薬）、

リン酸トリメチル（TMP）、

リン酸トリエチル（TEP）、

リン酸トリプロピル（TPP）、

リン酸トリ-n-ブチル（TBP）、

リン酸トリス（2-クロロエチル）（TCEP）、

リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル）（TCPP）、

リン酸トリス（2-エチルヘキシル）（TEHP）、

リン酸トリス（ブトキシエチル）（TBEP）、

リン酸トリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）（TDCPP）、

リン酸トリクレシル（TCP）

等 10 種類のリン酸エステル難燃剤純薬（和光純薬）を使用した。英語名および CAS NO は表 2-1 に示す。

②使用器具

褐色試験管（10ml）、メスフラスコ（10ml、100ml）、メスピペット（1ml、10ml）、ビペッ

ター（以上柴田科学）、パスツールピペット、バイアル（以上 Agilent 社）。使用器具の詳細について、表 2-2 に示す。

2.1.2.2.2 サンプルング、抽出、分離方法

材料から放散されるリン酸エステル難燃剤は 2.1.2.1 に説明した PFS 中の吸着剤 (Empore C18FF ディスク) に吸着させて捕集し、その後、溶媒抽出により脱着した。PFS から Empore C18FF ディスクを取り出し、10ml の褐色試験管に移す。アセトン 3mL を用いて 30 分間超音波抽出し、その上清液は 1.5ml をバイアルに移し、分析機械に導入する。抽出の流れは図 2-3 に示す。

2.1.2.2.3 使用機械と分析方法

本研究はガスクロマトグラフ/炎光光度検出器（以下 GC/FPD）（HP-GC6890、Hewlett-Packard USA）を用いて、リン酸エステル難燃剤の定量を行った。設定条件には、カラム:HP-1（Agilent、0.32mm i.d.×30m length）、試料注入量 3 μ l、注入口温度:250℃、カラム温度条件:初期温度 70℃（2 分間保持）から毎分 8.5℃ずつ 290℃（3 分間保持）まで昇温、検出器温度は 250℃とした。GC/FPD の分析条件は表 2-3 に示した。

① 検量線

本実験では絶対検量線法を用いたリン酸エステル難燃剤の検量線作成に、GC/FPD 分析で得られたピーク面積と各標準溶液濃度の値が最小二乗法を用い、回帰直線の切片および傾きを算出する。10 物質検量線の詳細情報は表 2-4 に示す。

② 定量下限

定量下限値は、トラベルブランク 5 試料を分析して求めたブランクの標準偏差（SD）か

ら定量下限値は 10 倍標準偏差 (ng/ml) とし、試算した。ブランクで検出されなかった物質に関しては、検量線の最低濃度 (50ng/ml) を定量下限値とした。リン酸エステル難燃剤の定量下限値は表 2-4 に示す。

2.1.2.3 ブランク実験および回収率実験

10 種類のリン酸エステル難燃剤のブランク実験および回収率試験を行った。いずれの物質もブランクは検出されなかった。

0.1ug の 10 種類リン酸エステル難燃剤の混合標準を Empore C18FF ディスクに添加し、2 時間を置き、溶媒を揮発させた後、普通のサンプラーと同じように測定し、添加回収実験を行った。その結果、TMP (78.4%) を除いて、全ての物質の回収率は 85-105%であった (表 2-5)。

2.1.2.4 再現性実験

TCPP 添加量 5%の壁紙サンプルを用いて、PFS の再現性実験を行った。図 2-4 に示したように、まず、別の 5ヶ所に PFS に置き、再現性を求めたところ、TCPP 放散量の相対標準偏差 (以下 RSD) 14.6%の高い結果であった。その後、1ヶ所連続 5回サンプリングし、再現性を確認したところ、RSD は 4.6%のより低い結果が得られた。この原因は PFS のサンプリング面積はチャンバー等他の方法より小さく、測定材料の不均一性による測定への影響が比較的大きいと考えられる。この影響を除くため、実測する際に、多数のサンプラーを使用し、測定の平均値を取る必要がある。

2.2 曝露評価法について

2.2.1 曝露経路

リン酸エステル難燃剤の曝露経路について、現在まだデータが少ない状況である。WHO

の報告書による、経口曝露、経気曝露の可能性が高いと考えられる。本研究は健康リスク評価の安全重視の原則で、放散されたすべてのリン酸エステルは経気で人に曝露すると仮定し、評価を行う。

2.2.2 リン酸エステル難燃剤放散量の経時変化

TPP放散量経時変化にかんする既往の研究による、新品使用開始1ヶ月後の放散量は1/10になり、その後1-2年間放散量を安定した¹⁰⁾。本研究はTCPP添加量5%の壁紙サンプルを用いて放散量の経時変化を測定した。図2-5に示すように新品使用開始8ヶ月後壁紙からTCPPの放散量は最初の約1/10になり、8ヶ月後の放散量は相対的に安定になった。

2.2.3 曝露量の計算法

安定した放散量データとEUの標準モデルルームのデータ（European pre-standard ENV 13419-1）を用いて、リン酸エステル難燃剤の室内濃度が予測できる¹¹⁾。また被曝者は室内にいる時間は12時間、建物の換気量は0.5回/時間を仮定し、個人曝露量を計算する。計算の制約条件は表2-6に示す。

2.3 健康リスク計算方法

2.3.1 発ガンリスク評価

TCEPは腎臓癌の発ガン物質である。マウスの動物実験により、量-反応関係を明らかになっている¹²⁾、種の差および個体差を考慮し、不確実係数は100を設定し、図2-6のような人の量-反応関係を推定した。

本研究はすべてのリン酸エステル難燃剤はTCEPと同じような発ガン性を持つと仮定し、発ガンリスク評価を行った。発ガンリスク評価の流れは図2-7のようである。TCEP発ガンの量-反応関係と曝露量データを使い、患者数を計算し、腎臓ガンの死亡率データを用いて

死亡者数および生存者数が推測できる。ガンより死亡の支払い意識 (Willingness to Pay, 以下 WTP*) およびガンの非死亡 WTP (慢性気管炎 WTP データ) を用いてリスクの金銭換算が行える。発ガンリスクの計算式は式 2-1 に示す。

$$Rc = Wd \times D + Ws \times S \quad (\text{式 2-1})$$

Rc : 発ガンリスク

Wd : ガンより死亡の WTP

D : 死亡者数

Ws : ガンの非死亡 WTP

S : 生存者数

2.3.2 遅発神経毒性リスク評価

Quistad らは TCP 異性体の遅発性神経毒性を報告した。マウスの動物実験により、量-反応関係を明らかになっている¹³⁾。種の差を考慮し、不確実係数は 100 を設定し、図 2-8 のような人の量-反応関係を推定した。

本研究はすべてのリン酸エステル難燃剤は TCP と同じような遅発性神経毒性を持つと仮定し、TCP の遅発性神経毒性の量-反応関係と曝露量データを使い、患者数を計算する。慢性病の WTP を用いて、リスクの金銭換算をする。遅発性神経毒性発ガンリスク評価の流れは図 2-9 に示す。神経毒性リスクの計算式は式 2-2 に示す

$$Rn = Ws \times P \quad (\text{式 2-2})$$

Rn : 神経毒性リスク

W_s : 慢性病のWTP

P : 患者数

* WTPについて

環境汚染削減や自然環境保全などが含まれる環境関連政策を実施する際には、環境価値を金銭換算し、便益を加算する必要がある。しかし、多くの場合、環境は市場で取引されていない非市場財または非市場サービスであり、金銭評価は困難なことが多い。環境価値を適切に評価し、費用便益分析のための環境評価手法は求められている。

WTPは現在最も使われている環境経済評価手法仮想市場評価法（contingent valuation method、以下CVM）の指標である。

CVMは、Knetsch et al. (1966) が米国メイン州においてハンターと自然愛好家の価値評価を得るために適用した事例が最初のものであった¹⁴⁾。1970年代半ば以降、環境財の評価手法としてCVMの適用が徐々に盛んになるとともに、手法上の改良が逐次進められてきた。

1989年のバルディーズ（Valdez）号原油流出事件に対して、Carton et al. (1992) がCVM法を用いて環境被害評価を推算した¹⁵⁾。この推算結果の基にエクソン（Exxon）社に損害賠償を請求した。これで、CVM法の妥当性と信頼性の論争を引き起こした。その後、NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) は多くの専門家を集め、検討委員会をつくり、1993年1月に「CVMは被害額算定の司法上の出発点として十分な信頼性がある」という結論を出した。現在では、様々な論争はあるものの、主に環境経済評価法として確実に位置づけられるようになっている。

CVMは非常に単純なやり方である。アンケート調査で受益者のWTP (willingness to pay) やWTA (willingness to accept compensation) を収集することだけである。

CVMによって得られる評価額は、受益者のWTPやWTAを集計したものであるため、評価額は環境財への財政支出に対する市民の何らかの政策合意点を示すことができる。

WTPに関する研究や調査は欧米、特にアメリカでよく行われている。様々なデータベースを整備されている。本研究はアメリカのWTPデータを用いて、リスクの金銭換算を行う¹⁶⁻¹⁷⁾。

2.4 健康リスク評価案

本研究はリン酸エステル難燃剤の発ガン性および遅発性神経毒性をエンドポイントとし、健康リスクを評価する。室内材料や製品のリン酸エステル難燃剤の放散量を実測し、安定する放散量データと EU 標準モデルルームのデータを用いて、曝露量評価を行い、得た曝露量および量-反応関係データを使い、患者数を計算し、WTP データを用いて、リスクを金銭換算する。健康リスク評価案の流れは図 2-10 に示す。

2.5 まとめ

本章は以下の知見が得られた。

- ① Passive Flux Sampler（以下 PFS）を用いて簡便で、精度が高く、安価なリン酸エステル難燃剤放散量測定法を開発した。回収率、再現性などの実験で測定方法の実用性と信頼性を確認した。
- ② 安定した放散量と EU の標準モデルルームなどのデータを用い、曝露量評価法を提案した。
- ③ 発ガンリスクと遅発性神経毒性リスクを着目し、健康リスク評価案を提案し、リスクは WTP を用いて金銭換算する。

2.6 参考文献

- 1) Myers,G.E. Formaldehyde emission of particleboard and plywood paneling: measurement, mechanism and product standards, Forest Products Journal 33(5) 27-37, 1983
- 2) Tichenor, B.A. Indoor Air Sources. Using Small Environmental Test Chambers to Characterize Organic Emissions from Indoor Materials and Products, EPA-600 8-89-074, 1989
- 3) American Society for Testing and Materials (ASTM). E1333-96, Standard Test Method for determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a larger Chamber. 1996
- 4) American Society for Testing and Materials (ASTM). D5116-97, standard Guide for Small-scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials /Products. 1997
- 5) Institute for Health and Consumer Protection (European Commission). ENV717-1, Wood-based Panels. Determination of Formaldehyde Release, Formaldehyde emission by the chamber method.
- 6) Wolkoff,P., Clausen,P.A., et al. Field and laboratory emission cell: FLEC. Proceeding of Healthy building 1991, 160-165. 1991
- 7) Uhde, E., Borgschulte,A. and Salthammer, T. (1998). Characterization of the field and laboratory emission cell-FLEC: flow field and air velocities. Atmospheric Environment 32 (4), 733-781, 1998
- 8) Risholm-Sundman,M. Determination of formaldehyde emission with field and laboratory emission cell (FLEC)-recovery and correlation to the chamber method. Indoor Air 9, 268-272. 1999
- 9) Sabine Kemmlein, Oliver Hahn: Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials, Atmospheric Environment, Vol. 37, No. 39-40, 5485-5493, 2003
- 10) Håkan Carlsson, Ulrika Nilsson: Video Display Units: An Emission Source of the Contact

Chapter 2

Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment, Environmental Science & Technology, Vol. 34, No. 18, 3885 – 3889, 1999

- 11) European pre-standard ENV 13419-1, 1999
- 12) Environmental Health Criteria 209, IPCS (International Programme on Chemical Safety), WHO, 1998
- 13) Gary B. Quistad and John E. Casida : Lysophospholipase inhibition by organophosphorus toxicants Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 196, Issue 3, 1 May 2004, Pages 319-326
- 14) Knetsch , J.L, Davis,R.: Compare of methods for recreation evaluation, Water Research, Baltimore: Johns Hopkins Press for Resources for the Future, 125-142, 1966
- 15) Carton, R.T., Mitchell, R.C.: A contingent valuation study of lost passive use values resulting from the Exxon Valdez oil spill. Report to the attorney general of the state of Alaska, National Resource Damage Assessment, Inc.
- 16) 竹内憲司：環境評価の政策利用、勁草書房、1999
- 17) 栗山浩一、竹内憲司：環境評価ワークショップ、築地書館、1999

表 2-1 測定対象物質の詳細

日本語名	英語名	製品名	CASNO.
リン酸トリメチル	trimethyl phosphate	TMP	512-56-1
リン酸トリス(2-クロロエチル)	tris(chloropropyl)phosphate	TCEP	115-96-8
リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	tris(2-ethylhexyl) Phosphate	TEHP	78-42-2
リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP	13674-87-8
リン酸トリクレシル	tricresyl phosphate	TCP	1130-78-5
リン酸トリエチル	Triethylphosphate	TEP	78-40-0
リン酸トリ-n-ブチル	trisbutyl phosphate	TBP	126-73-8
リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	Tris(2-chloroisopropyl)phosphate	TCPP	13674-84-5
リン酸トリス(ブトキシエチル)	tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBEP	78-51-3
リン酸トリフェニル	triphenyl phosphate	TPP	115-86-6

表 2-2 使用器具および試薬の詳細

試薬	メーカー	器具	メーカー
残留農薬用アセトン	和光純薬	褐色試験管(10ml)	柴田科学
リン酸エステル難燃剤10種類純薬	和光純薬	メスフラスコ(10、100ml)	柴田科学
		メスピペット(1、10ml)	柴田科学
		ピペッター	柴田科学
		パスツールピペット	Agilent社
		バイアル	Agilent社

表 2-3 GC/FPD の分析条件

Column	HP-1(Agilent, 0.32mmi.d*30m)
Carrier gas	He 20ml/min
Hydrogen flow	90ml/min
Air flow	100ml/min
Injection temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Oven temp.	70°C (2min)--8.5°C/min-- 290°C(3min)
injection volume	3ul (plused splitless)

表 2-4 放散量測定 of 検量線、直線性および定量下限

物質名	定量範囲(ng/ml)	直線性(R ²)	定量下限(ng/ml)
TPP	50-10000	0.999	50
TBP	50-10000	0.999	50
TCEP	50-10000	0.999	50
TMP	50-10000	0.999	50
TEP	50-10000	0.999	50
TCPP	50-10000	0.999	50
TEHP	50-10000	0.999	50
TBEP	50-10000	0.999	50
TDCPP	50-10000	0.999	50
TCP	50-10000	0.999	50

表 2-5 回収率実験

物質名	回収率 (%)
TPP	102.4
TBP	96.5
TCEP	85.9
TMP	78.4
TEP	96.8
TCPP	89.4
TEHP	103.9
TBEP	84.6
TDCPP	87.5
TCP	92.1

表 2-6 曝露量評価の制約条件

Cubic Volume of Room(m^3)	17.4
Area of Wall Covering (m^2)	7
Air Change rate(times/h)	0.5
Spend Time in Room(hrs/day)	12

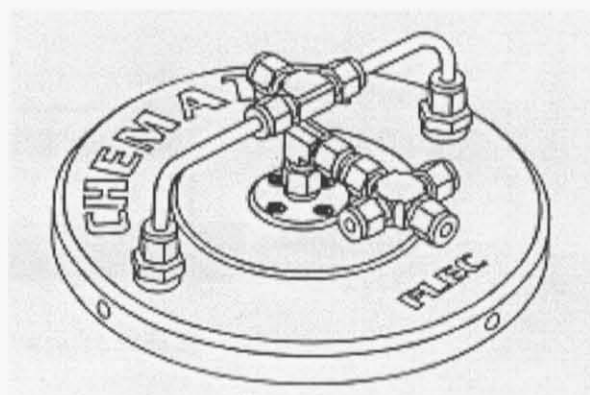


図 2-1 放散チャンバー法と FLEC 法

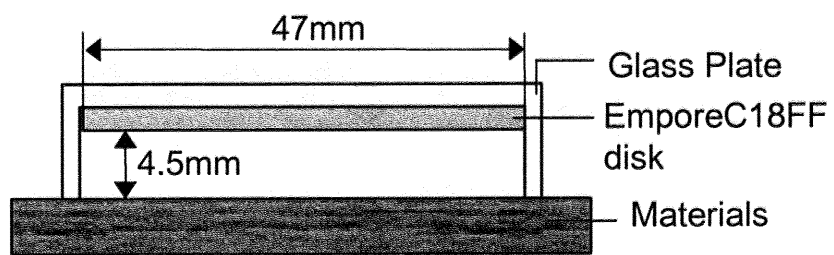


図 2-2 Passive Flux Sampler の構造

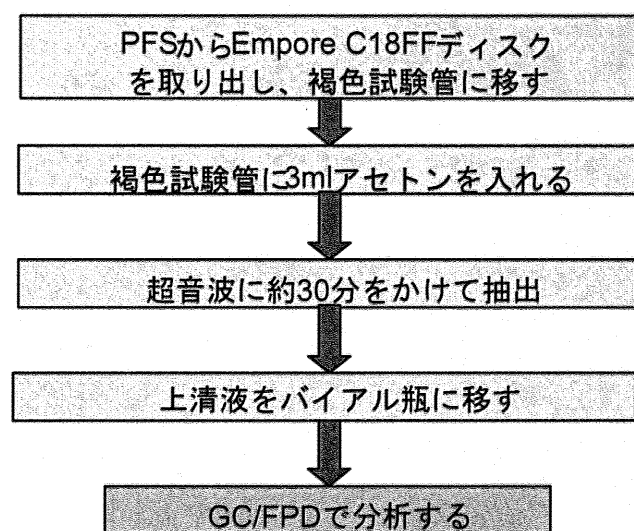


図 2-3 測定の流れ

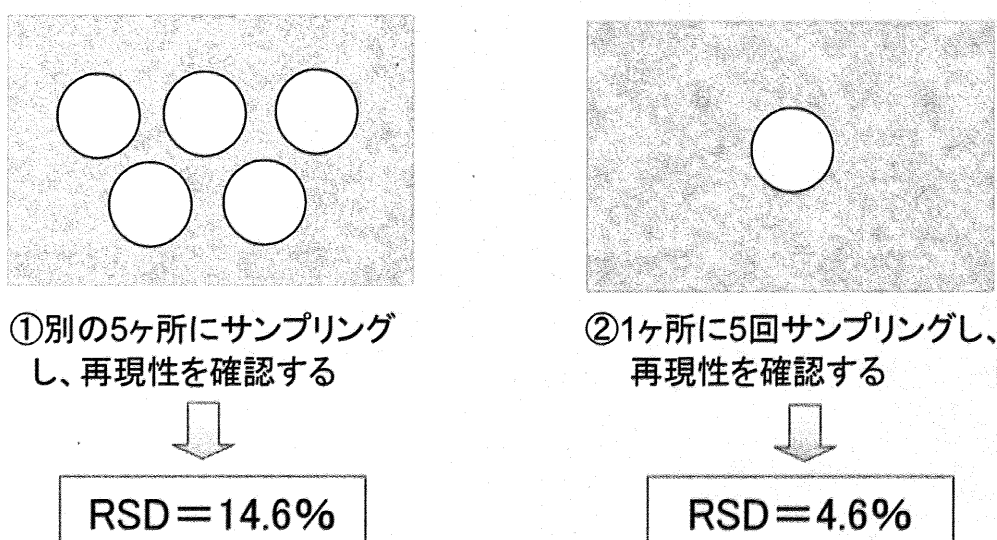


図 2-4 再現性実験

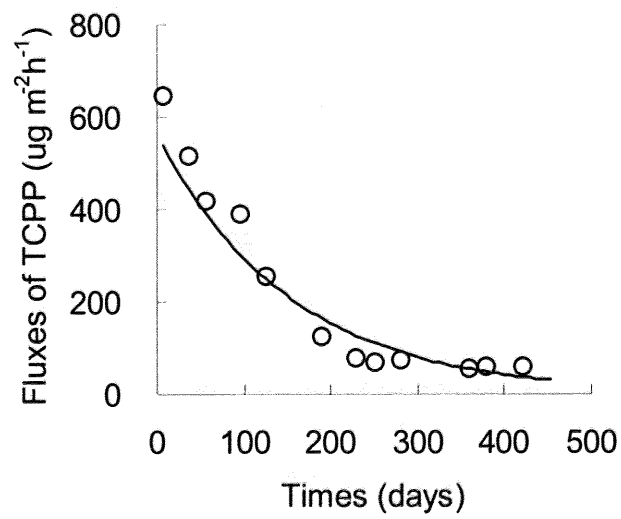


図 2-5 添加量 5%の壁紙から TCPP 放散量の経時変化

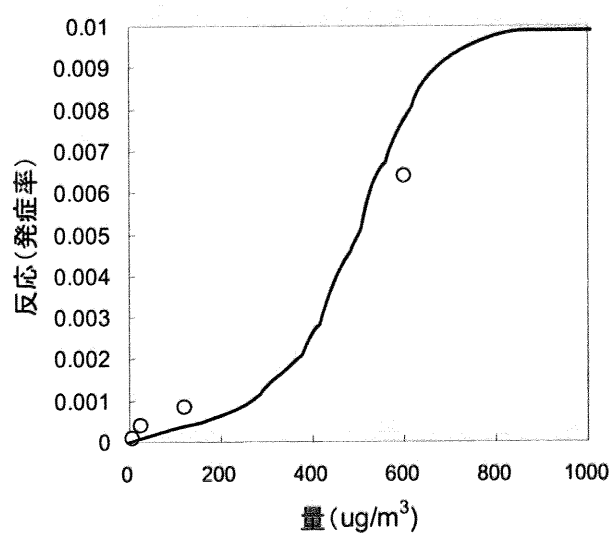


図 2-6 TCEP による腎臓癌発症する量－反応関係

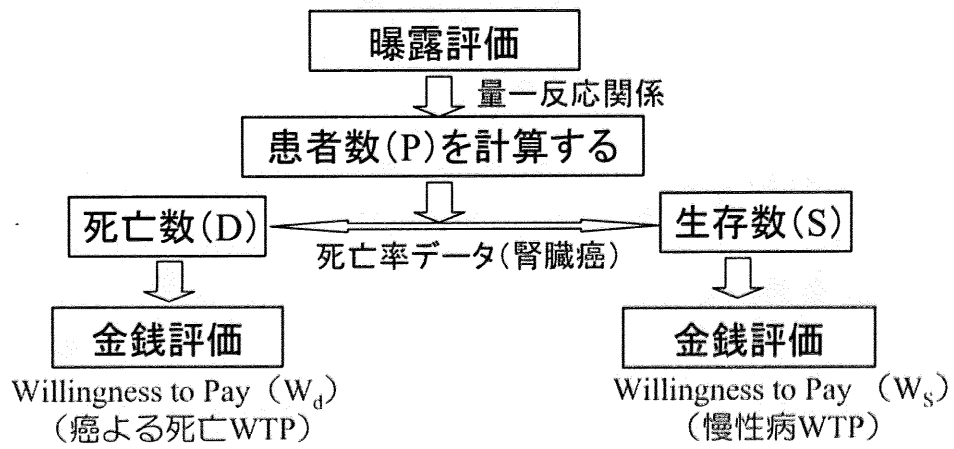


図 2-7 発ガンリスク評価案

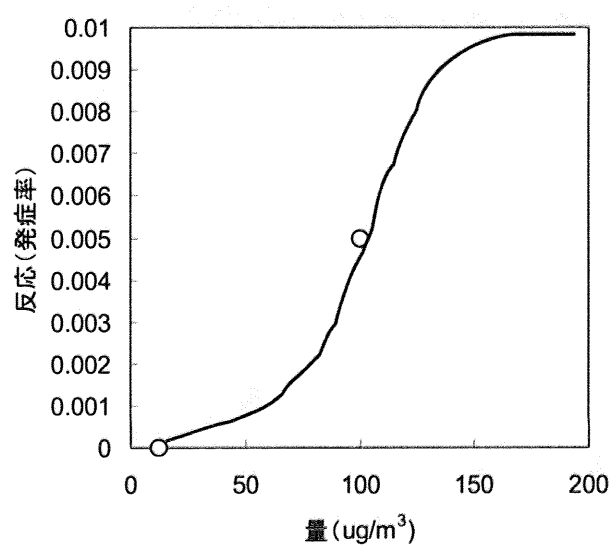


図 2-8 TCP による遅発性神経毒性の量一反応関係

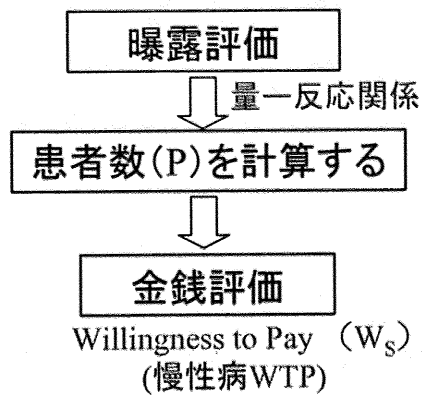


図 2-9 遅発性神経毒性リスク評価案

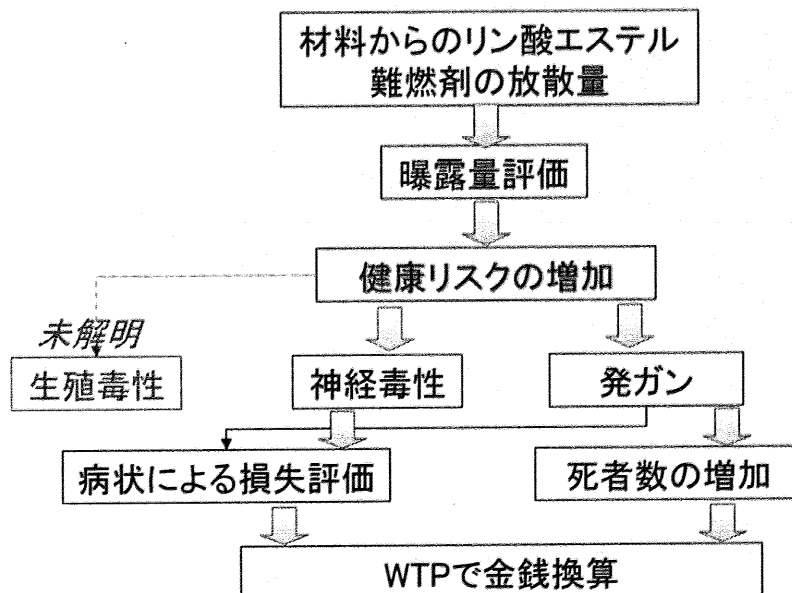


図 2-10 健康リスク評価案の流れ