

第3章 リン酸エステル難燃剤の使用により火災
リスク低減評価

- 3.1 既存の評価法について
 - 3.1.1 火災リスク評価法について
 - 3.1.2 難燃剤と火災リスク
- 3.2 火災リスク評価案
 - 3.2.1 難燃剤添加による死亡リスク低減評価
 - 3.2.1.1 自己消炎時間
 - 3.2.1.2 量－反応関係
 - 3.2.1.3 リスク低減の金銭換算
 - 3.2.2 難燃剤添加による負傷リスク低減評価
 - 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
- 3.3 まとめ
- 3.4 参考文献

3.1 既存の評価法について

3.1.1 火災リスク評価法について

一般の火災リスク評価方法は評価手法による火災統計解析リスク評価 (Use of Statistics for fire risk analysis) とシナリオを用いてのリスク評価 (Scenario-Based Fire Risk Analysis) 2つが分類できる¹⁾。

火災統計解析リスク評価は一定の集団を対象とし、過去の火災統計データを用いて、火災リスクを評価する。火災統計解析リスク評価は引火、延焼、発煙など火災のすべての段階を細かく分析しなくてもリスクの計算できるが、リスク評価の対象は集団ではない場合に (例えば、1つの部屋、1つの住宅など) 適用できない。また、過去にない火災の発生を予測できない。火災統計解析リスク評価の既往研究例は数多くある²⁻⁶⁾。

シナリオを用いてのリスク評価は火災発生前から火災中のすべての段階や影響因子 (火災報知システム、消防の状況など) をシナリオに入力し、火災リスクを計算する。シナリオを用いての火災リスク評価は火災リスクが細かく予測できるが、集団への適用が難しい。FIRECAM (カナダ)、FRAME (アメリカ)、CRESPII (英国) およびFire Phase (日本) は火災リスク評価に多く使われているソフトウェアである¹⁾。

近年、人工衛星やsavanna ecosystemsなど新たな方法を用いて火災リスクを評価する研究例もあった⁷⁻⁸⁾。

3.1.2 難燃剤と火災リスク

難燃剤の添加による火災リスクの変化に関する研究例はかない少ない。SimonsonらはEU製テレビ (HB基準、難燃剤添加しない) とアメリカ製テレビ (V0基準、難燃剤添加) の違いを着目し、FIRE-LCAモデルを用いて、難燃剤の添加による火災リスクを評価した。アメリカではテレビから (引火物として) の火災による死者が見られないものの、EUは年間160人の死者が出ると予測された⁹⁾。この研究は難燃剤の使用により火災リスクの低減を証明し

た。また、武藤らは難燃剤の規制によるコストー便益分析した。難燃剤の規制による火災リスクの増加は因子として分析した¹⁰⁾。

しかし、以上いずれの研究にも、難燃剤の添加は火災リスクが削減できると主張し、使用する必要があると認識したが、適切な使用量を科学的検討するアプローチではなかった。本研究は過去の火災統計データを用い、難燃剤の使用による集団的の火災リスク評価を行う。

3.2 火災リスク評価案

本研究は難燃剤の添加による火災死亡リスクの低減、火災負傷リスクの低減および火災財産損失の低減を考慮し、火災リスクを評価する。評価案は図3-1に示す。

3.2.1 難燃剤添加による死亡リスク低減評価

3.2.1.1 自己消炎時間

材料の自己消炎時間は材料の難燃性を表す指標である。自己消炎時間は材料の試験片は一定期間に接炎してから、自力で消炎するまでの期間とする。測定方法はUL94基準で定めている。UL燃焼実験による自己消炎時間の測定は、垂直、水平、薄肉、発泡など合理的に試験方法を使いわけ、実際の製品の燃焼挙動を模擬する試験方法として有用である。世界的に最も広く採用されている方法と指標である。UL94基準の水平燃焼試験方法、垂直燃焼試験方法、薄肉材料燃焼試験方法、発泡材料燃焼試験方法は図3-2から3-5に示す。

3.2.1.2 量－反応関係

各国の官庁や民間機関は火災の統計データを公表している。難燃剤の使用による、火災リスクを低減することを証明している論文いくつかがあるが、リスク評価するための量－反応関係は今まで報告されていない。

英国は1988年から家具用建材の難燃規制を実施した。この規制によって5年後の2003年に家具に関連する火災により死者数は1988の247人から1993年の146人に減少し、関連火災件数は4818から3746件に低減した。火災10万件あたり死者数は5127人から3897人に減少した¹¹⁾。Troitzschらはこれが難燃剤の効果と主張したが、1988年から1993年にかけて、英国の住宅火災報知器の普及率は25%から66%に増加した。この間の住宅用火災警報器普及の影響も考えなければならない。英国火災統計書により、火災報知器ない住宅は火災報知器ある住宅より火災1000件あたりの死者数約5人多くなる。これらのデータを用いて、住宅火災報知器の影響を除き、難燃剤の規制により火災10万件あたり死者数は5127人から4102人に減少したと推定した^{12),13)}。

本研究は英国の難燃規制により火災死者率の差を用いて、図3-6のように火災死亡リスクと難燃剤使用の量-反応関係を算出した。

3.2.1.3 リスク低減の金銭換算

材料の自己消炎時間データは3.2.1.2の量-反応関係に代入し、火災10万件当たりの死者数を推算できる。曝露集団人数データ、火災1件当たりの罹災者数を用いて、集団の死者数が計算し、難燃剤使用しない場合の死者数と比べ、死者数の低減が算出できる。さらに、火災による死亡のWTPを用いて、難燃剤の使用により火災リスクの低減が金銭で定量できる。計算の方法は式3-1のようになる。

$$Rd = \frac{(N0 - N1) * G * P * Wd}{Pf} \quad (\text{式3-1})$$

$N1$: 難燃剤添加する場合火災10万件当たりの死者数

$N0$: 難燃剤添加しない場合火災10万件当たりの死者数

G : 集団人数

P : 生涯火災遭う確率

P_f : 火災1件当たりの罹災者数

W_d : 火災による死亡のWTP

R_d : 難燃剤添加により火災死亡リスクの低減

3.2.2 難燃剤添加による負傷リスク低減評価

火災による負傷者数と死者数の比率、火災により軽傷者と重傷者の割合などのデータを用いて、難燃剤添加による火災負傷者数の低減を計算し、災害による軽傷と重傷のWTPデータを使い、難燃剤添加による火災負傷者数低減の金銭換算する。

$$R_i = N_d * R * W_i \quad (\text{式3-2})$$

N_d : 難燃剤添加による死亡者数の低減

R : 火災による負傷者数と死者数の比率

R_i : 難燃剤添加により火災負傷リスクの低減

W_i : 火災による負傷のWTP

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

難燃剤の添加により、火災発生の確率を低減する。この量-反応関係は英国の難燃規制のデータを用いて算出し^{12),13)}、図3-7に示す。材料の自己消炎時間を代入し、火災発生率の変化を求める。また、難燃剤添加しない場合の火災件数と火災1件あたりの損害金額データを用いて、難燃剤添加による火災財産損失リスク低減の金銭換算ができる。

$$R_a = N_f * P_f * M_d \quad (\text{式 3-3})$$

R_a : 難燃剤添加により火災財産損失リスクの低減

N_f : 難燃剤添加しない場合の火災件数

P_f : 難燃剤添加により火災発生確率

M_d : 火災一件あたりの損害金額

3.3 まとめ

本章は以下の知見を得られた。

- ① 本研究は難燃剤添加による死亡リスク、負傷リスク、財産損失の低減を着目し、火災リスクの評価案を提案し、WTPおよび平均財産損失の統計データを用いてリスクを金銭換算する。
- ② 難燃効果の指標は自己消炎時間を使用した。
- ③ 量-反応関係は英国の火災統計データを用いて算出した。

3.4 参考文献

- 1) Sekizawa, A., Fire Risk Analysis: Its Validity and Potential for Application in Fire Safety, Fire Safety Science, Proceedings of the Eighth International Symposium, International Association for Fire Safety Science, 85-100, 2005
- 2) Sekizawa, A., International Comparison Analysis on Fire Risk Among the United States, the United Kingdom and Japan, Fire Safety Science, Proceedings of the Fourth International Symposium, International Association for Fire Safety Science, 961-969, 1994
- 3) Sekizawa, A., Study of Potential Alternative Approach to Fire Death Reduction, Fire Safety Science, Proceedings of the Sixth International Symposium, International Association for Fire Safety Science, 171-181, 1999
- 4) Rosenberg, T., Statistics for fire prevention in Sweden, Fire Safety Journal, 33, 283-294, 1999
- 5) Ono, R., et al., An Analysis of Fire Safety in Residential Building through Fire Statistics, Fire Safety Science, Proceedings of the Fifth International Symposium, International Association for Fire Safety Science, 219-230, 1999
- 6) Holborn, P.G., et al., Fires in workplace premises: risk data, Fire Safety Journal, 37, 303-327, 2002
- 7) P.A. Hernandez-leal et al., Fire risk assessment using satellite data, Advances in Space Research, 37, 741-746, 2006
- 8) Cheikh Mbow et al., Spectral indices and fire behavior simulation for fire risk assessment in savanna ecosystems, Remote Sensing of Environment, 91, 1-13, 2004
- 9) M.Simonson et al., Fire-LCA study of TV sets with V0 and HB enclosure material, Chemosphere, 46, 737-744, 2002
- 10) 武藤 慎一, 東海 明宏ら: 応用一般均衡分析による難燃剤規制策の評価, 環境システム研究論文集, 32, 287-296, 2004
- 11) Home office. Fire statistics UK 1993. London: Home office, 1995

Chapter 3

12) Fire Statistics United Kingdom, 2000, 2002.

(<http://www.communities.gov.uk/index.asp?id=1163176>)

13) Emsley Alan, et al., International Fire Statistics and the Potential Benefits of Fire Counter-Measures. Polymer Research Centre Report, University of Surrey, UK, 2005.

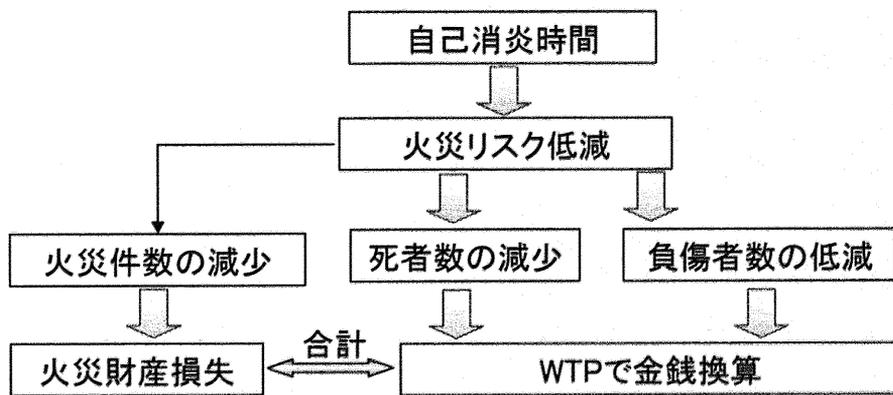


図 3-1 火災リスク評価案

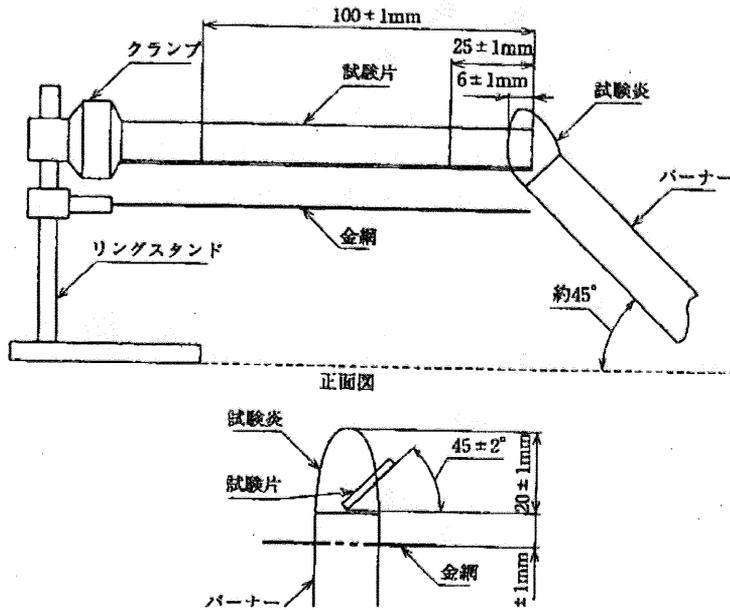


図 3-2 UL94 基準水平燃焼試験方法

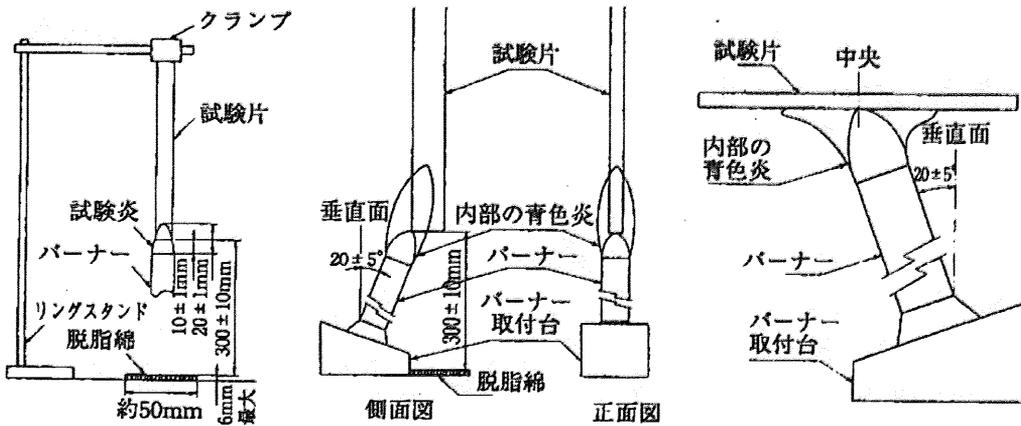


図 3-3 UL94 基準垂直燃焼試験方法

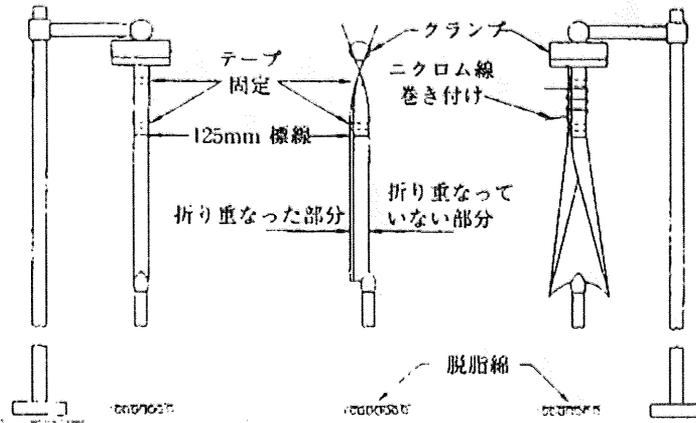


図 3-4 UL94 基準薄肉材料燃焼試験方法

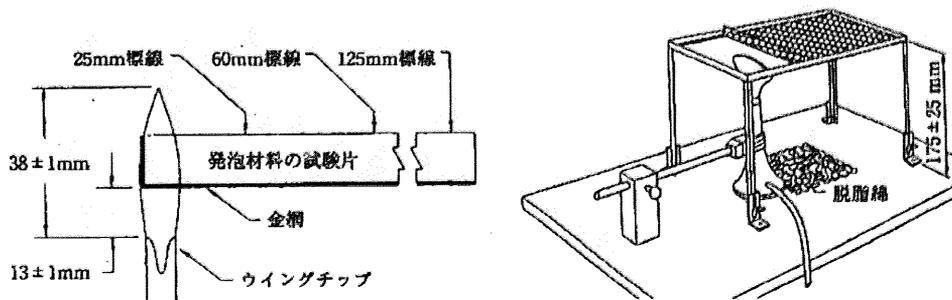


図 3-5 UL94 基準発泡材料燃焼試験方法

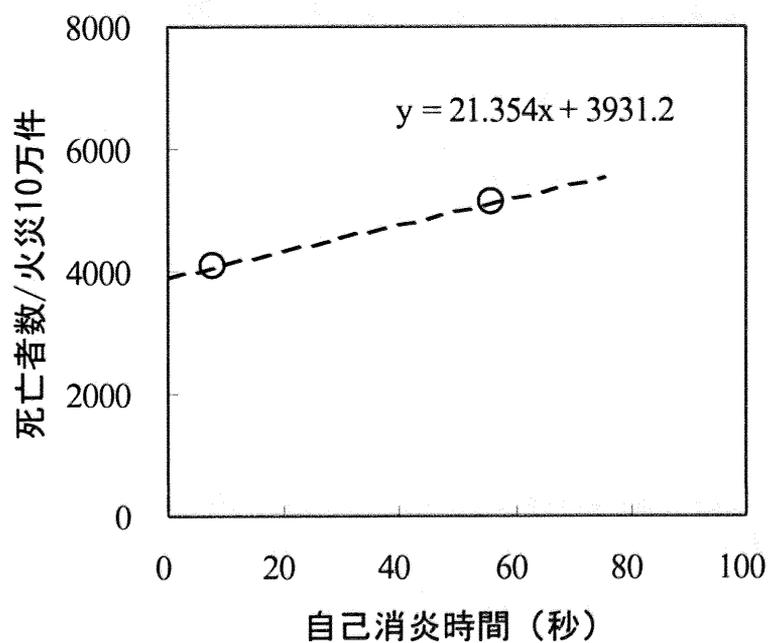


図 3-6 火災死亡リスクと難燃剤使用の量-反応関係

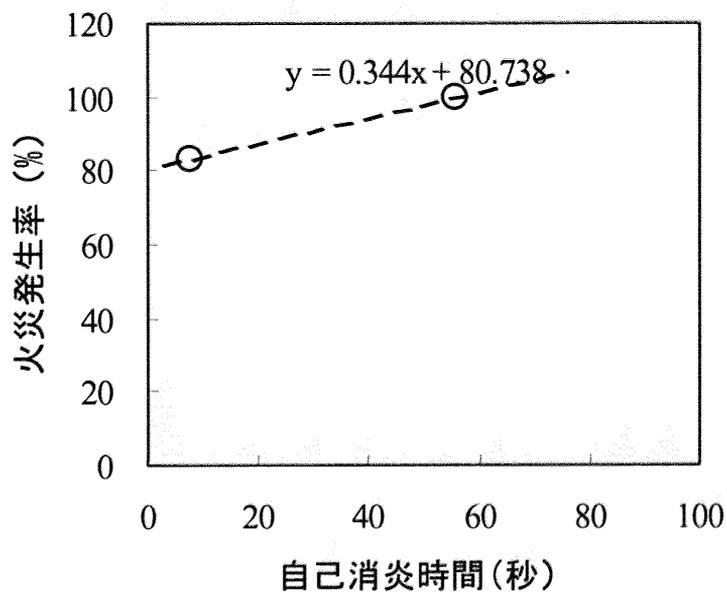


図 3-7 難燃剤の添加と火災発生確率の量-反応関係

第4章 室内材料、製品のケーススタディー

- 4.1 リン酸エステル難燃剤の室内発生源について
- 4.2 リン酸エステル添加量別の壁紙サンプルについて
- 4.2 放散量の測定
 - 4.3.1 放散量と添加量の関係
 - 4.3.2 放散量の温度依存性
- 4.3 曝露量評価
- 4.4 健康リスク評価
 - 4.5.1 曝露集団の特定
 - 4.5.2 発ガンリスク評価
 - 4.5.3 遅発性神経毒性評価
- 4.6 火災リスク評価
- 4.7 最適添加量の検討
- 4.8 最適添加量の不確かさ解析
 - 4.8.1 仮定したデータ
 - 4.8.2 不足するデータ
- 4.9 まとめ
- 4.10 参考文献

4.1 リン酸エステル難燃剤の室内発生源について

リン酸エステル難燃剤の用途および室内環境の特徴から、建材と電化製品は室内環境中リン酸エステル難燃剤の主な発生源と考えられる。

電化製品用材料および建材からリン酸エステル難燃剤放散量のデータは極めて少ないが、Kemmlleinらの研究および本研究の測定データを用いて、電化製品と建材からリン酸エステル難燃剤の放散量を比較した。表4-1に示したように電化製品は60℃の高温条件で測定しても、25℃測定した建材の放散量の1/10–1/100程度しかなかった。従って、建材特に密度が低い壁材料は室内リン酸エステルの主な発生源だと考えられる。

4.2 リン酸エステル添加量別の壁紙サンプルについて

本研究はTCPP添加量別（1%、3%、5%、10%、15%、20%（w/w））の壁紙サンプルからのTCPP放散量を測定した。壁紙のサンプルは関東レザー株式会社から提供を受けた。主要成分は樹脂のPVC[40%（w/w）]、充填剤のCaCO₃[28%（w/w）]、可塑剤のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（以下DINP）である。リン酸エステル添加量別の壁紙サンプルの詳細について表4-2に示す。

4.3 放散量の測定

4.3.1 放散量と添加量の関係

25℃の温度条件で、リン酸エステル難燃剤測定用 PFS を用いて、難燃剤添加量別の壁紙サンプルからの TCPP 放散量を測定した。サンプリング時間は6時間とした（但し、添加量20%の場合は2時間とした）。測定結果を表4-3に、測定の風景は図4-1に示す。図4-2に示したように添加量と放散量の間には正の相関関係が見られた（スピアマン順位相関係数 $r=0.973$, $P=0.000$ ）。

4.3.2 放散量の温度依存性

TCPP 添加量 5%の壁紙サンプルを用いて、25℃、40℃、60℃の温度条件で TCPP の放散量を測定した。インキュベーターを使い、測定温度をコントロールした。図 4-2 に示すように TCPP 放散量の自然対数と 1/温度の間に正相関関係が見られた(スピアマン順位相関係数 $r=0.992$, $P=0.000$)。また、図 4-3 のデータを基づいて TCPP の活性化エネルギーを計算し、既往研究の VOC およびフタル酸エステル²⁾の活性化エネルギーデータと比較した²⁾。表 4-4 に示したように TCPP の活性化エネルギーはフタル酸エステル、特にフタル酸ジエチル(以下 DEP)と同じレベルであった。これは、リン酸エステル難燃剤とフタル酸エステルは同じレベルの沸点と飽和蒸気圧があるからと考えられる。

4.4 曝露量評価

本研究は TCPP の健康影響を評価するため、TCPP の耐容一日摂取量(tolerable daily intake、以下 TDI)を試算した。TDI は以下の計算式から算出できる。

$$TDI = NOAEL / UF$$

TDI: 耐容一日摂取量

NOAEL: no-observed-adverse-effect level、無毒性量

UF: Uncertainty Factor、不確実係数

スイス連邦厚生省(以下 BAG)の報告書により、TCPP の NOAEL は 36mg/kg/day である(ラット、経口)³⁾。TCPP の TDI を算出するための不確実係数は 10000 とする考え方もあるが⁴⁾、日本の室内空気質ガイドライン策定の手順を参考し⁵⁾、本研究は不確実係数 1000 とし、TCPP の TDI は 36ug/kg/day を算出した。

2.2 の方法を用いて曝露量評価を行った。曝露量評価の結果は図 4-4 のようになった。添加量 20%にしても個人曝露濃度は TDI に超えない。

4.5 健康リスク評価

4.5.1 曝露集団の特定

曝露される集団は日本におけるリン酸エステル難燃剤が添加される壁紙を使う人とし、難燃剤添加壁紙は壁紙総量の 50%と仮定し、リン酸エステル難燃剤は難燃剤総消費量の 23%を占めているので、集団人数は以下の式で計算した。

$$\begin{aligned} \text{集団人数} &= \text{日本人口数 (127687000)} \times 50\% \times 23\% \\ &= 14686000 \text{ 人} \end{aligned}$$

4.5.2 発ガンリスク評価

表 4-5 は発ガンリスク評価に必要なデータを示している。いままでガンの非死亡 WTP データまだないが、アメリカ EPA は慢性気管炎の WTP を用いてガンの非死亡リスクを評価している。本研究は EPA の方法を参考し、ガンの非死亡リスクを評価した⁶⁾。リスクに対する支払い意識は経済発展による変動するため、この誤差を除くため、アメリカのインフレデータを用いて、本研究で使用する WTP データをすべて 2004 年に調整した⁷⁾。また、日本人の腎臓ガンの 5 年生存率データを用いてリスク評価を行った⁸⁾。

これらのデータを使い、2.3.1 に示した発ガンリスク評価法を用いて、TCPP 添加量別に発ガンリスクを計算した。結果は表 4-6 に示す。

4.5.3 遅発性神経毒性リスク評価

2.3.2 に示した評価方法を用いて、壁紙に TCPP 添加により遅発性神経毒性リスクを算出した (表 4-7)。WTP データは慢性気管炎の WTP を使用した。なお、リン酸エステル難燃剤の神経毒性は閾値があるモデルであるため、NOAEL/10000 以下のリスクは 0 にした。

4.6 火災リスク評価

曝露集団は健康リスク評価と同じとし、自己消炎時間は UL94 基準の薄肉材料の測定方法を沿い、実測した。また、既往研究や統計資料から日本人の生涯火災罹災確率、火災 1 件あたりの罹災人数、火災による負傷者数と死亡者数の比率、火災 1 件あたりの平均損害額、火災死亡の WTP、火災負傷の WTP などの必要データを集め⁹⁻¹¹⁾、3.2 の評価方法を用いて火災リスクの低減を試算した。なお、使用したデータはインフレ調整などをし、すべて 2004 年に統一した。引用データの詳細について表 4-8 に示す。壁紙に TCPP 添加により火災死亡リスクの低減、負傷リスクの低減、財産損失リスクの低減の評価結果は表 4-9 から 4-11 に示す。

4.7 最適添加量の検討

4.6 および 4.7 のリスク評価で得た健康リスクおよび火災リスクデータを用いて、総健康リスク、総火災リスクそれぞれ計算した。添加量により健康リスク、火災リスクの変化は図 4-4 のように示す。曲線は健康リスクの量-反応関係、リン酸エステル難燃剤の添加量と自己消炎時間の関係を根拠とし¹²⁾、作成した。

図 4-5 に示した壁紙に TCPP 添加量により健康リスクおよび火災リスク変化の計算式を用いて、トータルリスクを計算した。この結果は表 4-6 のようになる。トータルリスクの最小値を求め、TCPP の添加量 12.5%となる。

4.8 最適添加量の不確かさ解析

4.8.1 仮定したデータ

本研究では、いくつかのデータを仮定し、リスク評価を行った。ここで、仮定したデータ由来の誤差を検討する。本研究には主に以下 2 つのデータを仮定した。

① 曝露集団人口数

② 曝露期間

まず、曝露集団人口数の変動による TCPP 最適添加量のばらつきを検討する。曝露集団人口数は $\pm 50\%$ に変化する場合は、最適添加量値はわずか $\pm 5\%$ しか変化しなかった。集団人口数の変化により、火災リスク、健康リスク同時に変化し、最適添加量評価への影響が少ないと考えられる。

また、曝露期間は仮定した 12 時間から $\pm 50\%$ に変化する場合、最適添加量値は $\pm 20\%$ の範囲内変化する。これは、曝露期間を変動したら、健康リスクを変化するが、火災リスクほとんど変化しないと考えられる。

4.8.2 不足するデータ

本研究では以下の不十分、不足なデータを使用した。

① WTP データ

② 毒性データ

③ 量-反応関係データ

まず、WTP のデータについて、環境経済評価について、アメリカでは研究や調査が数多く行われていた。データベースなども整備されている。本研究はデータの豊富性を考え、また国による WTP の差からの誤差を除くため、すべてアメリカの WTP データを採用した。また、経済発展による WTP 値の変化の誤差を避けるため、すべての WTP データをインフレ調整で同じ年代に直した。しかし、本研究は日本人を対象して、壁紙への TCPP 最適添加量を試算した。今後、日本での WTP データを揃えられたら、改めて検討する必要があると考えている。

また、リン酸エステル難燃剤の毒性および量-反応関係の基礎研究はかなり遅れている。現在、リン酸エステル難燃剤の使用量を著しく増加する背景で、EU など政府研究機関をはじめ、毒性および量-反応関係の基礎研究を進んでいるようである。火災リスクの量-反応

関係は英国の家具難燃規制に関連する火災統計データを用いて算出した。この量-反応関係は壁紙への応用の適切性について、検討する余地がある。今後、精密な毒性、量-反応関係および関連データが出たら、本研究の評価の信頼性や精密性を向上する予定である。

以上の不確かさ解析による、壁紙への TCPP 最適添加量は $12.5 \pm 2.5\%$ にて提案する。

4.9 まとめ

本章は以下の知見が得られた。

- ① 建材特に密度が低い壁材料は室内リン酸エステルの主な発生源だと考えられる。
- ② 難燃剤添加量別の壁紙サンプルからの TCPP 放散量を測定した結果、添加量と放散量の間に正の相関関係が見られた。
- ③ TCPP 添加量 5% の壁紙サンプルを用いて、TCPP 放散量の温度依存性を測定した結果、放散量の自然対数と $1/\text{温度}$ の間に正相関関係が見られた。
- ④ 曝露量評価したところ、壁紙へ TCPP 添加量 20% にしても個人曝露濃度は TDI に超えない。
- ⑤ 2、3 章の健康リスクおよび火災リスク評価法を用いて、壁紙に TCPP を添加することによる火災リスクの低減と健康リスクの増加を比較し、最小トータルリスクを求め、不確かさを評価した上、最適添加量は $12.5 \pm 2.5\%$ が提案できた。本研究で開発した最適添加量評価法の実用性を証明した。

4.10 参考文献

- 1) 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
- 2) M. Fujii, et.al: A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler. Atmospheric Environment, Volume 37, Issues 39-40, December 2003, Pages 5495-5504
- 3) BAG-Inernes Produkteregister mit Angaben zu den Anwendungsgebieten von Stoffen, 2001
- 4) Hartmann, P., Bürgi, G. and Giger, W, 2004. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air, Chemosphere, 57(8), 781-787.
- 5) 厚生労働省:室内空気汚染に係るガイドライン(案)に対する意見の募集結果について、
<http://www.mhlw.go.jp/public/kekka/2002/p0215-1.html>、2002
- 6) EPA815-R-00-013, Proposed Arsenic in Drinking Water Rule Regulatory Impact Analysis, 2000
- 7) Consumer Price Index (USA) , <http://minneapolisfed.org/Research/data/us/calc/hist1913.cfm>
- 8) <http://www.bea.hi-ho.ne.jp/~ahcc/ahcc21.htm>
- 9) Fire-Hazard and Fire risk assessment of Fire-Retardant Polymers. National Institute of Standards and Technology, 1999
- 10) 損害保険料率算出機構、ディスクロージャー資料、No.64, 22-25, 2002
- 11) 消防白書、2005
- 12) 武田邦彦ら、最新難燃剤・難燃化技術, 技術情報協会 ,1999

表 4-1 電化製品と建材からのリン酸エステル難燃剤放散量の比較

	材料名	対象物質	添加量(%)	測定温度	放散量(ug/m ² h)	出典
電化製品	TV	TPP		60°C	0.496ug/unit・h	S.Kemmllein et al (2003)
	HIPS板	TPP	5%	60°C	0.05	本研究
建材	内装材	TCP	9%	25°C	28	S.Kemmllein et al (2003)
	包装用発泡材	TCP	2%	25°C	50	S.Kemmllein et al (2003)
	壁紙	TCP	5%	25°C	59.6	本研究

表 4-2 TCPP 添加量別の壁紙サンプルについて

単位(g)		1%	3%	5%	10%	20%
樹脂	PVC	100	100	100	100	100
可塑剤	DINP	48	43	38	26	1
難燃剤	TCPP	2	7	12	24	49
充填剤	CaCO ₃	70	70	70	70	70
発泡剤		4	4	4	4	4
安定剤		3	3	3	3	3
減粘剤		2	2	2	2	2
チタン		15	15	15	15	15
希釈剤		4	4	4	4	10
合計重量/枚		248	248	248	248	254

表 4-3 TCPP の放散量測定結果 (ug/m²h ,n=5, 25°C)

添加量(w/w)	平均値	標準偏差	相対標準偏差 (RSD%)
1%	262.3	29.3	11.2
3%	452.6	60.6	13.4
5%	644.8	94.2	14.6
10%	1119.1	116.3	10.4
20%	2166.8	146.3	6.8

表 4-4 VOC、フタル酸エステル、リン酸エステルの活性化エネルギーの比較

	物質名	活性化エネルギー (KJ/mol)
VOCs	Ethylbenzene	81.6
	m,p-xylene	63.7
	styrene	66.0
フタル酸エステル	DiBP	37
	DEP	17
リン酸エステル難燃剤	TCPP	18.8

表 4-5 壁紙に TCPP 添加により発ガンリスク評価用基礎データ

	データ
ガンによる死亡のWTP	\$687.6万
ガンの非死亡WTP	\$68.9万
腎臓ガンの生存率(日本)	56%

表 4-6 壁紙に TCPP 添加により発ガンリスク試算

TCPP添加量	ガン患者数	死亡者数	生存者数	リスク(万ドル)
1%	78	34	44	26,608
3%	205	90	115	69,931
5%	312	137	175	106,432
10%	1100	484	616	375,309
20%	2129	937	1192	726,323

表 4-7 壁紙に TCPP 添加により遅発性毒性リスク試算

TCPP添加量	患者数	リスク(万ドル)
1%	0	0
3%	0	0
5%	0	0
10%	2203	151,759
20%	7342	505,864

表 4-8 火災リスク評価の基礎データ

	データ	出典	インフレ調整
火災による死亡WTP	\$ 300万	NIST(1988)	\$ 479.2万(2004)
火災による負傷WTP	\$ 3.5万	NIST(1998)	\$ 4.2万(2004)
火災1件当たり損害額	\$ 3.46万	消防白書(2005)	
集団人口	14686000		
火災1件当たり罹災人数	2.3	消防白書(2005)	
火災による負傷者数/死者数	3.8	損害保険料率算出機構(2002)	
生涯火災罹災確率	0.05	消防白書(2005)	

表 4-9 壁紙に TCPP 添加により火災死亡リスクの低減

TCPP添加量	自己消炎時間(S)	死者数(人)	減少死者数(人)	便益の金銭換算(万ドル)
1%	/	/	/	/
3%	/	/	/	/
5%	/	/	/	/
10%	16	13640	2727	1306563
20%	9	13163	3204	1535218

表 4-10 壁紙に TCPP 添加により火災負傷リスクの低減

TCPP添加量	減少負傷者数(人)	リスク削減(万ドル)
1%	/	/
3%	/	/
5%	/	/
10%	10361	42051
20%	12174	49410

表 4-11 壁紙に TCPP 添加により財産損失リスクの低減

TCPP添加量	減少火災件数(件)	リスク低減(万ドル)
1%	/	/
3%	/	/
5%	/	/
10%	43924	151735
20%	51612	178293



図 4-1 放散量の測定

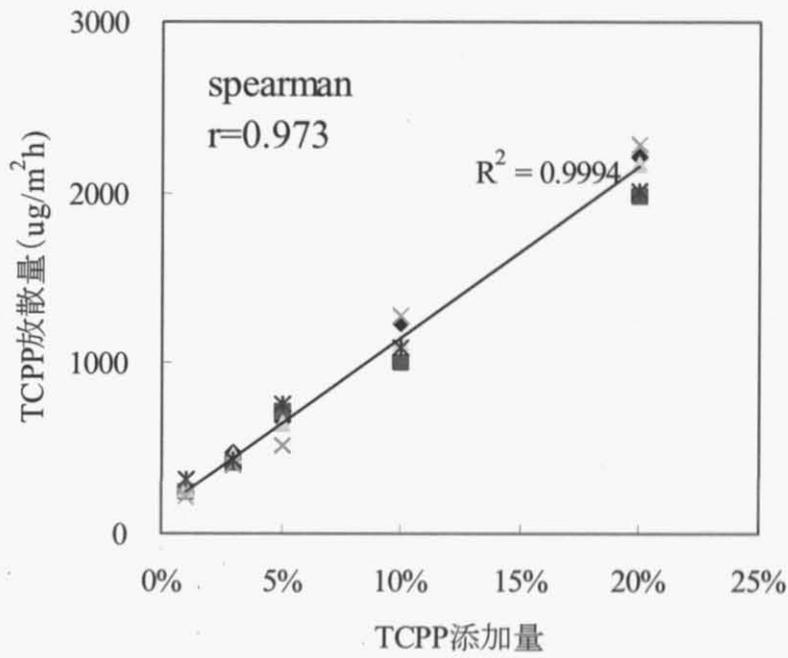


図 4-2 TCPP 添加量と放散量の関係

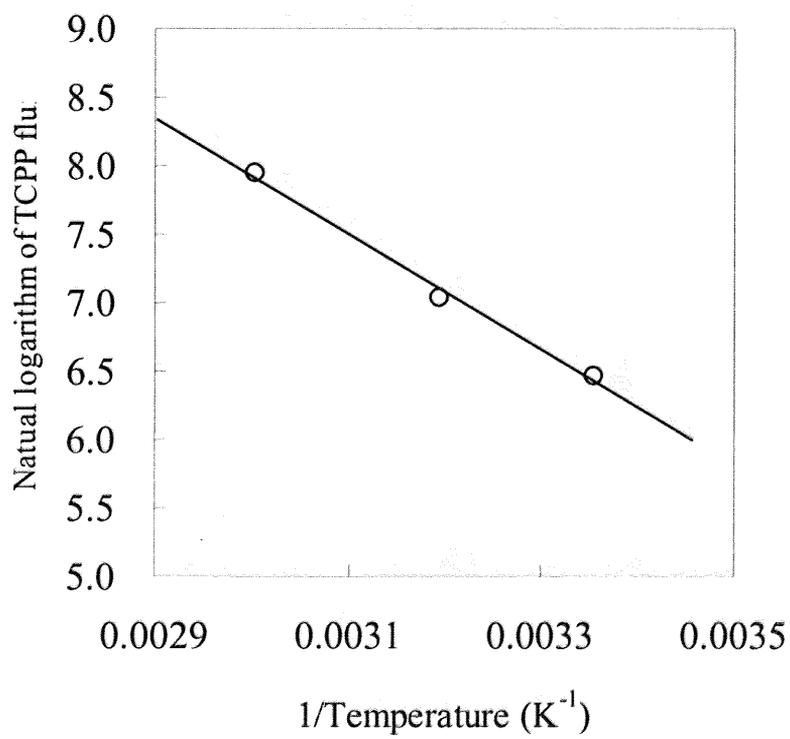


図 4-3 TCPP 放散の温度依存性

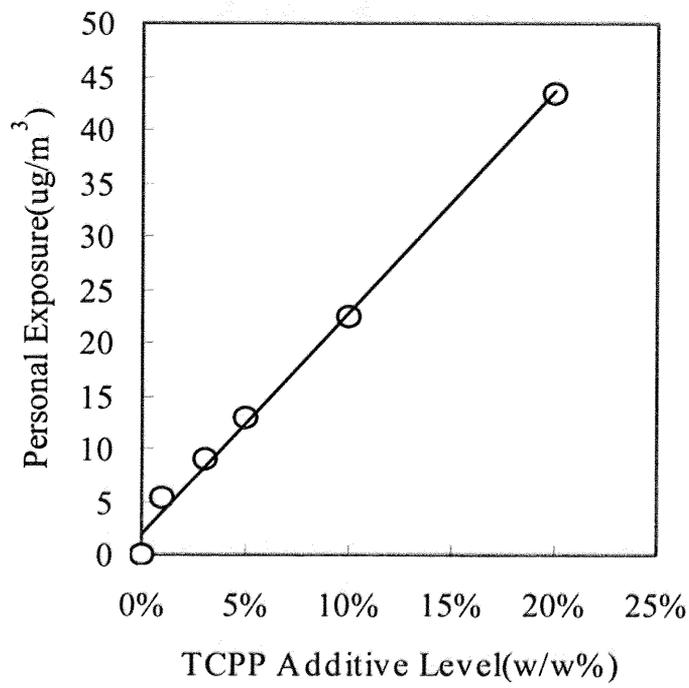


図 4-4 壁紙サンプルにより曝露量評価

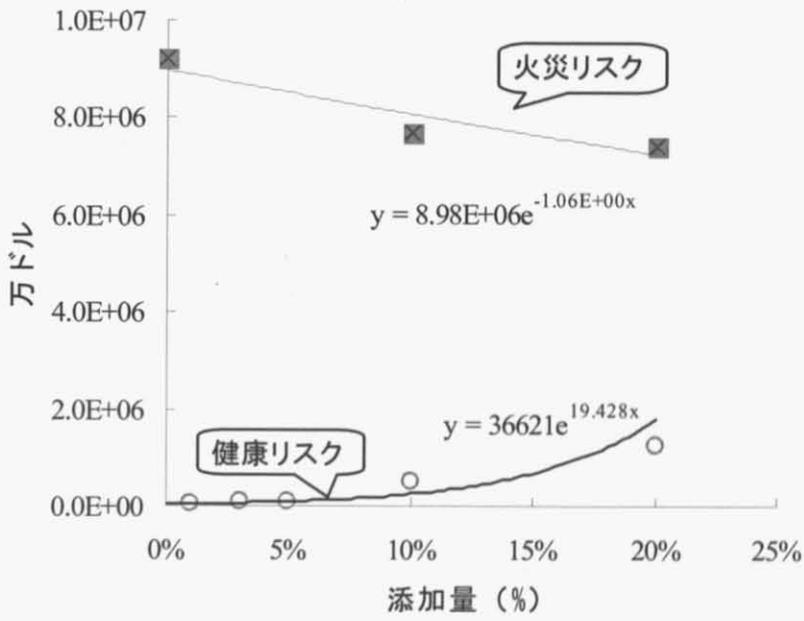


図 4-5 火災リスクと健康リスクの比較

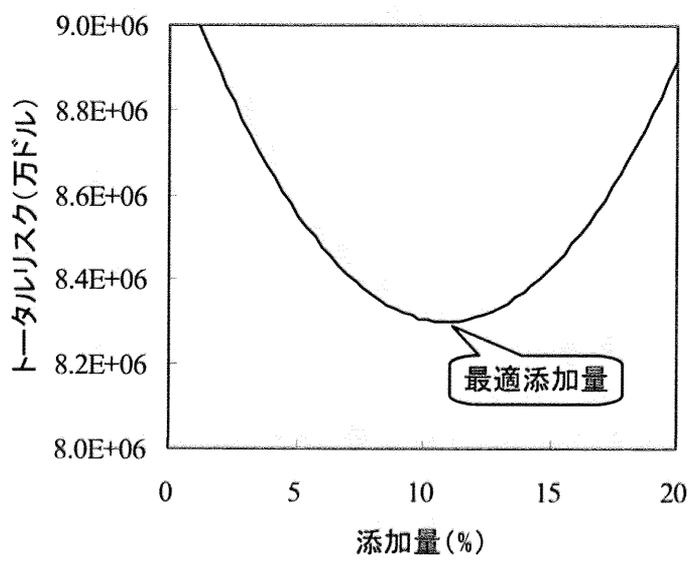


図 4-6 壁紙に TCP 最適添加量提案

第 5 章 結言

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の健康リスクおよび火災リスクの定量評価法、最適添加量評価法を開発した(図5-1)。以下の成果が得られた。

- 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、リスクは WTP を用いて金銭換算する健康リスク評価法を提案した。
- ④ 英国の火災統計データを用いて難燃剤使用量と火災リスクの量-反応関係を算出し、難燃剤添加による死亡リスク、負傷リスク、財産損失の低減を着目し、WTP および平均財産損失の統計データを用いて火災リスクを金銭換算する火災リスク評価法を提案した。
- ⑤ トータルリスクの最小点を求め、リン酸エステル難燃剤の最適添加量が提案できた。
- ⑥ 開発した方法を用いて壁紙に TCPP の最適添加量を検討した。方法の実用性を証明した。

しかし、本研究は学際的研究であり、データの不足、不十分問題があるので、今後各関連分野の発展と共に、評価の精密度を向上する工夫が必要である。また、本研究提案したリン酸エステル難燃剤最適添加量評価法の適用について、地域の天気、建物の状況、難燃剤の使用事情の異なるにより最適添加量が変わると考えられる。本研究の成果を応用する際、実際環境中の各影響因子を考慮した上、評価した方が望ましい。

本研究は二律背反型環境問題へのリスク最小化手法の適用研究である。過去における目標リスクを減らす成果によって最も明らかに防ぎうるリスクの多くは既に征服され

てしまったのではないかと思われる。これから先の全体のリスクを減らす努力は、代わりのリスクを生む傾向が増加することになる。また、我々はより小さい目標リスクを取り上げれば、それだけそれに対する対抗リスクの重要性が増やしてくるということになる。最後に、我々が地球環境のようなより複雑な組織や技術に潜む問題を取り上げることになると、二律背反型の環境問題を起こる機会が増すと考えられる¹⁾。今後の環境問題は二律背反型が主な形になると考えられる。従って、本研究の理論と手法は他分野の応用は期待している。

参考文献

- 1) リスク対リスク、昭和堂、1998

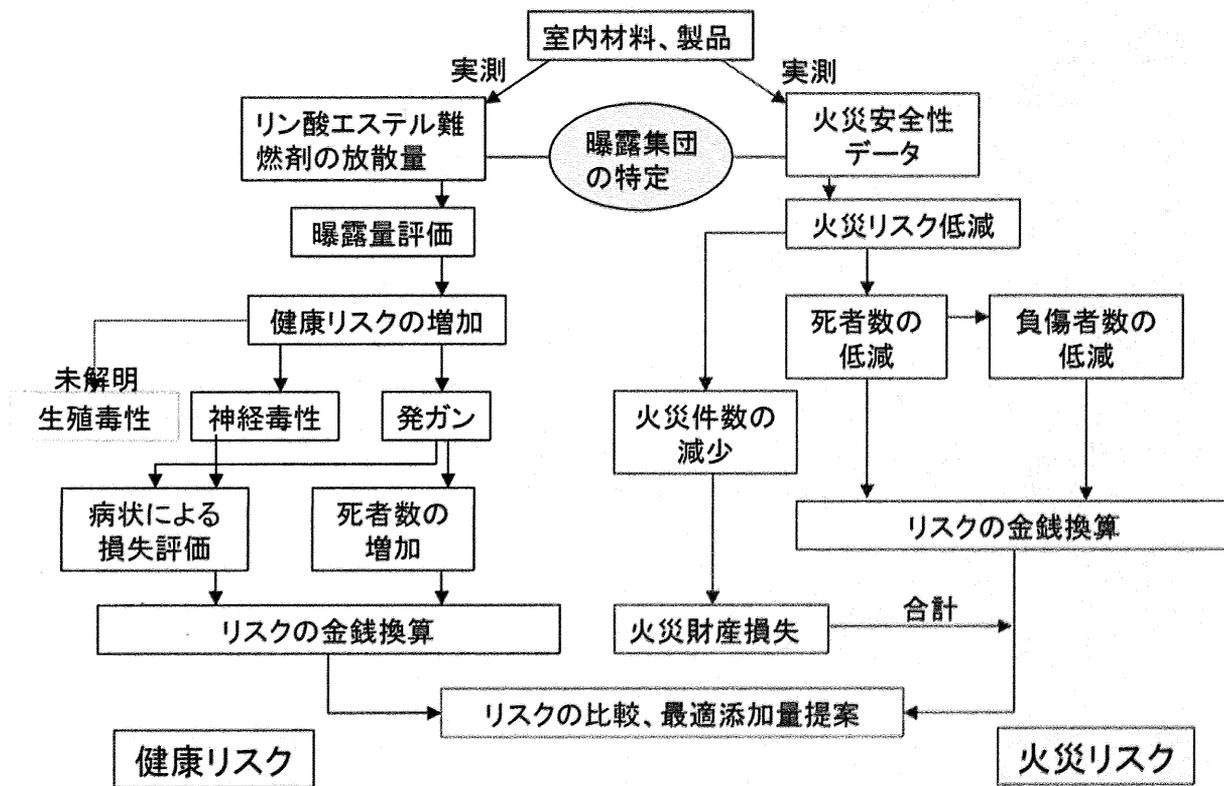


図 5-1 リン酸エステル難燃剤最適添加量評価案の流れ

謝辞

本研究を進めるにあたり、数多くの方々のご協力を頂きました。この場を借りて謝辞申し上げます。

指導教官である東京大学の柳沢幸雄先生、熊谷一清先生、常に広い視点で助言を頂きました。研究のアドバイスだけではなく、研究者としての考え方など教えていただきまして、深く感謝しております。また、研究生活全般においてお世話になりました東京大学の吉永淳先生、産業総合研究所の山崎章弘先生に厚くお礼申し上げます。東京大学の大島義人先生、加藤信介先生、関沢愛先生には、本研究に関する貴重なアドバイスを頂きました。心より御礼申し上げます。関東レザー株式会社の石切山幹雄様、古沢友介様、日本壁装協会の森下加代子様に貴重な壁紙サンプルを提供して頂きました。心より謝意を表します。また、私の研究生活を支援して下さっている OSF 岡本国際奨学財団に厚く御礼申し上げます。研究室の皆様方にも多くのご協力を頂き、研究を進めていくことができました。心より感謝申し上げます。

この論文は、本当に多くの方々に支えられてできあがったものであると改めて感じております。皆様に重ねて感謝申し上げます。

平成 18 年 12 月

倪 悦勇

APPENDIX I



Measuring emissions of organophosphate flame retardants using a passive flux sampler

Y. Ni*, K. Kumagai, Y. Yanagisawa

Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba, Japan

Received 16 March 2006; received in revised form 19 June 2006; accepted 10 October 2006

Abstract

Flame retardants are used in polymers to reduce the flammability of building materials, electric appliances, fabric and papers. In recent years, organophosphate flame retardants have been used as substitutes for polybrominated flame retardants (BFRs). In Japan, the amount of organophosphate flame retardants used in 2001 was about five times more than in 2000. Recently, several studies have shown the health concerns for some organophosphate flame retardants. Little research has been performed on the emission of organophosphate flame retardants, especially the relationship between content and emissions. In this study, a new type of passive sampler was developed to measure emissions of organophosphate flame retardants from plastic materials. With this sampler, emissions from polyvinyl chloride wallpaper samples with different content of tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP) at different temperatures were examined. The observed maximum emissions of TCPP from 1, 3, 5, 10 and 20 w/w% content wallpaper materials were 262.3, 452.6, 644.8, 1119.1 and 2166.8 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, respectively. Emissions from 5% TCPP content materials at 40 and 60 °C were 1135.7 and 2841.2 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, respectively. A significantly positive correlation between the flux of TCPP and the TCPP content of the wallpaper samples was observed. A linear relationship was found between the inverse of temperature and the logarithm of TCPP emission. The results imply that the use of materials with a high organophosphate flame retardant content can lead to high emission rates in high-temperature indoor environments.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Organophosphate flame retardants; Passive flux sampler; Wallpaper; TCPP

1. Introduction

In 2000, worldwide usage of flame retardants was estimated at 1.08 million tons of which 23% were organophosphate flame retardants (Nishizawa, 2003). Polybrominated diphenyl ether (PBDE) and polybrominated biphenyls (PBB) are the most frequently used types of polybrominated flame retardants (BFRs) and will be regulated by the executive branch of EU in 2006 (Directive 2002/95/

EC, 2003). In recent years, organophosphate flame retardants were used as substitutes for BFRs. In Japan, the consumption of organophosphate flame retardants in 2001 was 22,000 tons, about five times that of 2000 (Japan Chemical Daily, 2002). Organophosphate flame retardants are additives to polymeric materials that typically constitute 1–30% of the composition with an average of 5–15% (Hartmann et al., 2004). Reducing the risk of fire is the main advantage of using organophosphate flame retardants. However, there are possible health risks from the toxicity of organophosphate flame retardants. Tris(2-chloroethyl)phosphate

*Corresponding author. Tel./fax: +81 47 136 4712.

E-mail address: yueyong.ni@yy.t.u-tokyo.ac.jp (Y. Ni).

(TCEP) and tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) are carcinogenic for animals, and tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP) and tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP) are possible carcinogens (WHO, 1998). Triphenyl phosphate (TPP) and tributyl phosphate (TBP) are associated with delayed neurotoxicity (WHO, 1991a, b).

Many organophosphate flame retardants have been detected in indoor air (Carlsson et al., 2000; Saito et al., 2001; Hartmann et al., 2004) and house dust (Marklund and Andersson, 2003; Kawahara and Yanagisawa, 2003). TCPP is also found in surface water (Andresen et al., 2004). TCPP and TCEP were the most predominantly detected organophosphate flame retardants in indoor air in Japan, the observed maximum indoor concentration of TCPP was higher than $10 \mu\text{g m}^{-3}$ in Tokyo residence (Saito et al., 2001). Few studies have been performed on the emission of organophosphate flame retardants, especially the relationship between organophosphate flame retardant content and emission. In this study, a passive flux sampler was developed to determine the emission sources and evaluate the amounts of emission directly from the sources. Furthermore, the sampler was applied to establish the relationship between TCPP content and emission rate from wallpaper samples. Diffusion length dependence and temperature dependence of TCPP from the wallpaper samples were also evaluated.

2. Methods and materials

2.1. Design of the passive flux sampler

A passive sampler for organophosphate flame retardants (PFS-OFR) was developed in this study. The structure of the passive sampler is shown in Fig. 1. The PFS-OFR consisted of a circular glass plate (internal $\varnothing 47$ mm, height 5 mm) and an Empore C18FF adsorbent disk ($\varnothing 47$ mm, thickness 0.5 mm; 3M Inc., USA).

The principle of the passive flux sampler has been described in Kumagai et al. (2002), Shinohara et al.

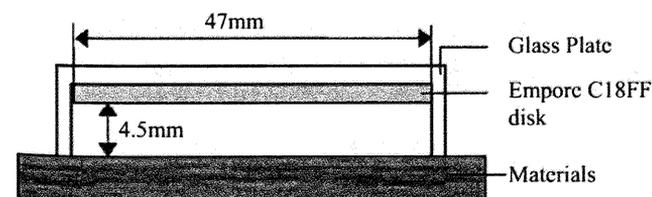


Fig. 1. Structure of PFS-OFR.

(2003) and Fujii et al. (2003). Assuming the organophosphate flame retardant diffuses only by molecular diffusion, the flux of organophosphate flame retardants from plastic material surface can be determined by Fick's law

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{L}, \quad (1)$$

where J ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) is the flux of the target organophosphate flame retardant; D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) is the diffusion coefficient in the air; C_1 (kg m^{-3}) and C_2 (kg m^{-3}) are the surface gas phase concentrations at the emission source and adsorbent, respectively; and L (m) is the diffusion length of the sampler. In this study, the diffusion length was set at 4.5 mm. The maximum emission rates from plastics materials were determined.

2.2. Analysis

The organophosphate flame retardants adsorbed by the Empore C18FF disk were ultrasonically extracted (W-113 MK-2, Honda Electronics Co. Ltd., Japan) for 30 min in 3 ml acetone (HPLC grade, Wako Pure Chemicals Co. Ltd., Japan). The organophosphate flame retardants were determined by a gas chromatography-flame photometric detection (GC-FPD, HP6890, Hewlett-Packard, USA) equipped with an HP-1 column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ i.d., $0.32 \mu\text{m}$ film thickness). The column was maintained at 70°C for 2.0 min and then increased at $8.5^\circ\text{C min}^{-1}$ to 290°C where it was maintained for 3 min. The injection temperature was maintained at 250°C . An auto-sampler HP-7683 was used for sample injection. The injection volume was $3.0 \mu\text{l}$ and the pulsed-splitless injection mode was used. Helium was used as the carrier gas (20 ml min^{-1} , constant flow mode). The hydrogen and air flow were 90 and 100 ml min^{-1} , respectively. The 10 organophosphate flame retardant compounds studied—(trimethyl phosphate (TMP), triethylphosphate (TEP), TCEP, tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), TDCPP, tricresyl phosphate (TCP), TCPP, TBP, TBEP and TPP)—were purchased from Wako Pure Chemicals Inc.

2.3. Sample materials

The wallpaper samples with different TCPP content (1%, 3%, 5%, 10%, 20%, by weight) were donated by Kanto Leather Ltd., Japan. The main components of the wallpaper sample were polyvinyl chloride (PVC) and CaCO_3 , 40% and 28%,

respectively. All experiments started immediately after delivery of the wallpaper samples.

2.4. Quality assurance and quality control

Five Empore C18FF disks were examined to investigate the limit of detection (LOD). To determine the recovery rate of the disks, 0.1 ml acetone solution containing $10\ \mu\text{g ml}^{-1}$ of each of the 10 organophosphate flame retardant compounds was spiked on an Empore C18FF disk with a micro syringe. It was then placed in a desiccator for 60 min to remove the solvent. Each disk was analyzed as described above. Repeatability of the PFS-OFR was evaluated by measuring emissions from a wallpaper sample with 5% TCPP content at 25 °C. Fluxes of TCPP were measured five times at the same point (changing samplers every 2 h); simultaneous sampling was also carried out at five different points on the same wallpaper sample for 2 h.

2.5. Diffusion length dependence and temperature dependence

To evaluate the diffusion length dependence of the PFS-OFR, TCPP emissions at 25 °C from the 5% content wallpaper sample were determined using glass plates of different depths. The diffusion layer thicknesses were 1.5, 4.5, 9.5 and 14.5 mm. Sampling was carried out for 2 h when the diffusion length was 1.5 or 4.5 mm, and for 6 h while the diffusion lengths were 9.5 or 14.5 mm. Emissions of TCPP from the wallpaper sample with 5% TCPP content was also measured at 40 and 60 °C using the PFS-OFR with a 4.5 mm diffusion length. Temperature was controlled with an incubator (DX 300, Yamato Kagaku Co. Ltd., Japan).

2.6. TCPP emissions from wallpaper samples

To investigate the relationship between TCPP content and emission rate, the fluxes of TCPP at 25 °C from wallpaper samples with different TCPP contents (1%, 3%, 5%, 10%, 20%, by weight) were measured.

3. Results and discussion

3.1. Quality assurance and quality control

No organophosphate flame retardant was detected in any of the medium blanks. The LOD and

limits of quantification (LOQ) were defined as signal/noise ratios of three and ten, respectively. LOD and LOQ were 15–30 and 50–100 ng disk^{-1} , respectively. Except for TMP (78.4%), the recovery rates of all the organophosphate flame retardants were in the range 85–105%. The relative standard deviation (RSD) for the five repeated determinations at the same point was 4.6%, while for simultaneous sampling at five different points it was 14.6%. It suggests that repeatability of the PFS-OFR should be influenced predominantly by inhomogeneity of materials. This result can be explained by the fact that the sampling area of the PFS-OFR is significantly smaller than that of other methods; for example, emission chambers. Overall, the PFS-OFR can be used reliably to determine the flux of organophosphate flame retardants from materials. However, multi-point sampling should be required to avoid the potential influence of inhomogeneity of materials.

3.2. Diffusion length dependence and temperature dependence

By studying the relationship between flux and $1/\text{diffusion length}$, the determining step of organophosphate flame retardants emission could be distinguished. In theory, if the flux of organophosphate flame retardants depends on diffusion in the boundary layer (external diffusion), the flux will vary according to diffusion length, and the relationship between flux and $1/\text{diffusion length}$ should be linear (Eq. (1)). However, if organophosphate flame retardant flux depends on diffusion, reaction, adsorption or desorption in the wallpaper sample (internal diffusion), the maximum emission rate would be determined. Flux would not change with diffusion length. As shown in Fig. 2, the diffusion length dependence of TCPP flux from wallpaper sample can be described as a linear relationship, and flux varied according to diffusion length. This suggests that the sampling rate of TCPP from wallpaper depends predominantly on external diffusion. Recent research also showed that the emission rate of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) from vinyl flooring in a small chamber is controlled by external phenomena such as the convective mass transfer coefficient and sorption to interior surfaces (Xu and Little, 2006). This implies that there are the same emission mechanisms of some semi-volatile organic compounds (SVOCs) in plastic materials.

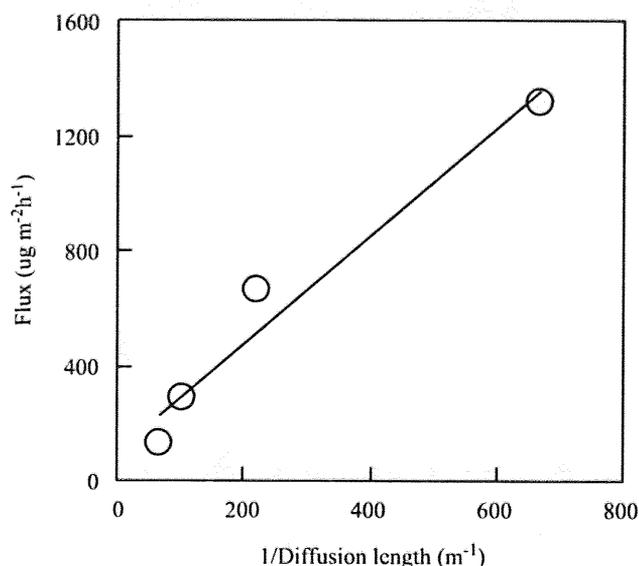


Fig. 2. Diffusion length dependence.

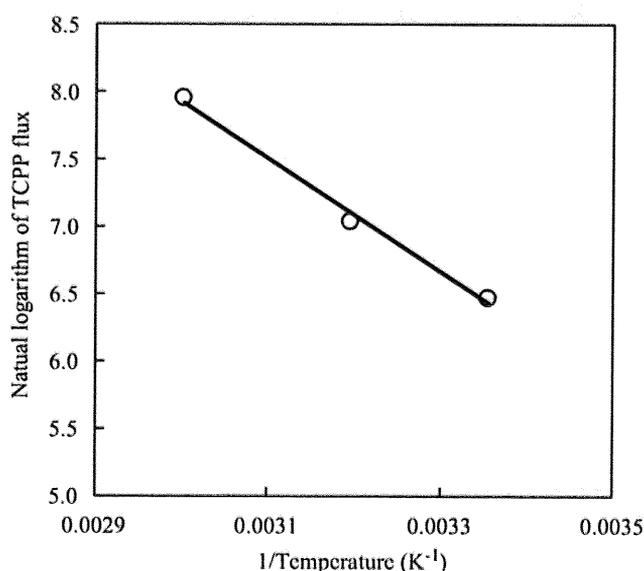


Fig. 3. The relationship between TCPP flux and temperature.

Table 1
Temperature dependence of TCPP emission

Temperature (°C)	Emission ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
25	644.8
40	1135.7
60	2841.2

The results of the temperature dependence experiment are presented in Table 1. The experimental temperatures were set at normal room temperature (25 °C), maximum room temperature in Japanese residences without air conditioning (40 °C) and the interior temperature of a car left under the sun in summer (60 °C). The flux from wallpaper material at 40 °C was $1135.7 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, about two times higher than that at 25 °C. At 60 °C, it was $2841.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, about 4.5 times higher than that at 25 °C. This result implies that the risks of organophosphate flame retardant exposure are greater in high-temperature environments. An Arrhenius plot of TCPP from wallpaper samples is shown in Fig. 3. A linear relationship was found between $1/\text{temperature}$ and the logarithm of TCPP emission. The activation energy of TCPP calculated by the slope of the Arrhenius plot was 18.8 kJ mol^{-1} . The activation energy of TCPP was compared with some volatile organic chemicals (VOCs) and phthalate esters (Fujii et al., 2003, 2004). The result is shown in Table 2. The activation energy levels of TCPP and some phthalate esters,

Table 2
Comparison of activation energy of TCPP to those of VOCs and phthalate esters

Compounds	Activation energy of emission (kJ mol^{-1})
VOCs	
Ethylbenzene	81.6
<i>m,p</i> -Xylene	63.7
Styrene	66.0
Phthalate esters	
DBP	90
DiBP	37
DEP	17
Organophosphate flame retardants	
TCPP	18.8

such as diethyl phthalate (DEP), are similar. This is not a surprising result, because organophosphate flame retardants have similar boiling points and saturated vapor pressures as phthalate esters, but different from the corresponding properties of VOCs.

3.3. TCPP emissions from wallpaper samples

The fluxes of TCPP were measured at 25 °C from different TCPP content wallpaper samples. The results are presented in Table 3 and Fig. 4. There is a significant positive correlation between the fluxes of TCPP and TCPP contents in wallpaper materials

Table 3
Fluxes of TCPP from wallpaper materials of different content (25 °C, $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

Content (w/w%)	Measurement number					Mean	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5			
1	273.8	248.1	259.3	220.7	309.4	262.3	29.3	11.2
3	467.3	410.6	564.3	397.3	423.5	452.6	60.6	13.4
5	661.1	724.9	559.0	516.5	762.7	644.8	94.2	14.6
10	1234.9	1011.3	989.1	1275.6	1084.8	1119.1	116.3	10.4
20	2211.0	1984.6	2344.7	2287.3	2006.4	2166.8	146.3	6.8

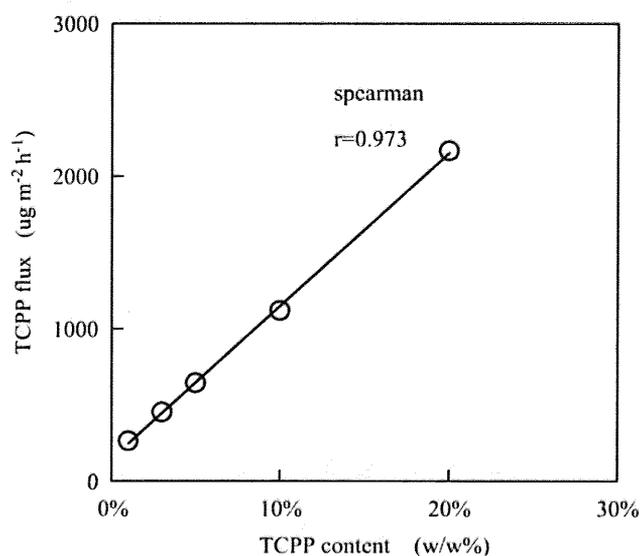


Fig. 4. The relationship between TCPP contents and emissions.

(Spearman, $r = 0.973$, $P = 0.000$). Furthermore, as shown in Fig. 4, the relationship between TCPP content and fluxes can be described as linear ($R^2 = 0.935$). This means that organophosphate flame retardant emissions from plastic materials should be predominantly influenced by their content in the materials. It also implies that high indoor air concentrations could be found in rooms containing materials with a high organophosphate flame retardant content.

The organophosphate flame retardants emissions in our study are significantly higher than those found in other research (Kemmlin et al., 2003). This can be explained in two ways.

First, in theory, to determine emissions of volatile compounds using a passive flux sampler, the thickness of the boundary layer should be set at 14–16 mm (in a general indoor environment without mechanical air flow when the wind velocity is

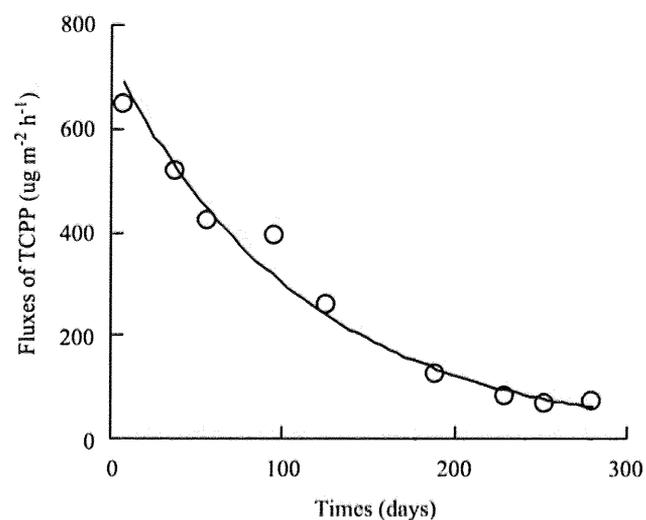


Fig. 5. The relationship between elapsed time and TCPP emissions.

0.08 m s^{-1} , Tichenor et al., 1993). Emissions of toluene from the same materials were measured using both a chamber and a passive flux sampler in our previous study. Good correlation has been observed between the two methods (Fujii et al., 2004). However, because SVOC tend adhere to surfaces, measuring only gas phase emissions would be underestimated for exposure assessment. In this study, the diffusion length of the PFS-OFR was set at 4.5 mm and the maximum emissions were measured.

Second, the wallpaper samples used in this study were very new products. We obtained them directly from a wallpaper factory and all experiments were carried out immediately after delivery of the samples. Emissions of TCPP from a wallpaper sample with 5% TCPP as a function of time is shown in Fig. 4. The experiment was carried out in room temperature (22–28 °C). Over the test period of 280 days, TCPP emissions decreased from 644.8 to $73.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Fig. 5).

4. Conclusions

A new type of passive sampler for measuring the emission of organophosphate flame retardants from materials was developed in this study. The diffusion length dependence indicates that TCPP emission from a wallpaper sample predominantly depends on external diffusion. A linear relationship was found between $1/\text{temperature}$ and the logarithm of the TCPP emission rate. A significant positive correlation between the flux of TCPP and TCPP content in wallpaper samples was observed. These results suggest that indoor concentrations may be higher when new materials with a high organophosphate flame retardant content are used in high-temperature indoor environments.

Acknowledgments

The authors are grateful to Mr. Y. Furusawa, Mr. M. Ishikiriyama and Ms. K. Morishita for their cooperation in the study. We also thank Professor J. Yoshinaga, Professor A. Yamazaki, Ms. M. Noguchi, Dr. N. Shinohara and Dr. J. Kawahara for their advice. This work was supported by No. 043381 from Sumitomo Fund.

References

- Andresen, J., Grundmann, A., Bester, K., 2004. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. *Science of the Total Environment* 332 (1–3), 155–166.
- Carlsson, H., Nilsson, U., Östman, C., 2000. Video display units: an emission source of the contact allergenic flame retardant triphenyl phosphate in the indoor environment. *Environmental Science and Technology* 34 (18), 3885–3889.
- Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, Official Journal of the European Union, 13 February 2003, L37, 19–23.
- Fujii, M., Shinohara, N., Lim, A., Otake, T., Kumagai, K., Yanagisawa, Y., 2003. A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler. *Atmospheric Environment* 37 (39–40), 5495–5504.
- Fujii, M., Kai, Y., Murase, Y., Shinohara, N., Kumagai, K., Ochiai, S., Jona, M., Gishi, S., Yanagisawa, Y., 2004. An analytical method to characterize the emission of chemical substances from building materials using a passive sampler (PFS). *Journal of Society of Indoor Environment, Japan* 7 (2), 17–24.
- Hartmann, P., Bürgi, G., Giger, W., 2004. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere* 57 (8), 781–787.
- Japan Chemical Daily, 2002. Kagakukogyo Nenkan (The Annu. Chem. Tnd.) Available from: <http://www.chemicaldaily.co.jp/> (in Japanese).
- Kawahara, J., Yanagisawa, Y., 2003. Organophosphorus compound in indoor environment. *Journal of Society of Indoor Environment, Japan* 6 (2), 180–181.
- Kemmlin, S., Hahn, O., Jann, O., 2003. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment* 37 (39–40), 5485–5493.
- Kumagai, K., Fujii, M., Yamazaki, A., Shinohara, N., Yanagisawa, Y., 2002. Development of a passive flux sampler (PFS). In: *Proceeding of the EPIC 2002 AVIC*, vol. 1, Lyon, pp. 147–152.
- Marklund, A., Andersson, B., 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere* 53 (9), 1137–1146.
- Nishizawa, H., 2003. *Koredewakaru nannenkagijyutu*. Kougyoutyousakai Press, Tokyo, pp. 62–64 (in Japanese).
- Saito, I., Onuki, A., Seto, H., 2001. Determination of organic phosphate triesters in indoor and outdoor air. *Aerosol Research, Japan* 16, 209–216.
- Shinohara, N., Fujii, M., Yamazaki, A., Kumagai, K., Gishi, S., Yanagisawa, Y., 2003. Development of passive flux sampler (PFS) for measurement of formaldehyde emission rates. In: *Proceeding of Healthy Building 2003*, vol. 3, Singapore, pp. 763–769.
- Tichenor, B.A., Guo, Z., Sparks, L.E., 1993. Fundamental mass transfer model for indoor emission from surface coatings. *Indoor Air* (3), 263–268.
- WHO, 1991a. Environmental Health Criteria 111. International Program on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1991b. Environmental Health Criteria 112. International Program on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1998. Environmental Health Criteria 209. International Program on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva.
- Xu, X., Little, J., 2006. Predicting emissions of SVOCs from polymeric materials and their interaction with airborne particles. *Environmental Science and Technology* 40 (2), 456–461.

APPENDIX II

A Study for Measuring Emissions of Organophosphate Flame Retardants and Exposure Assessment

Y. Ni¹, K. Kumagai¹, Y. Yanagisawa¹

¹ Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 7-3-Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan e-mail: yueyong.ni@yy.t.u-tokyo.ac.jp
<http://www.yy.tu-tokyo.ac.jp>

Summary: A simple, low cost, reliable passive flux sampler for measuring the emissions of organophosphate flame retardants was developed in this study. With this sampler, the emissions from polyvinyl chloride wall covering samples with different contents of tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP) in different temperatures were examined. Exposure assessment was also carried out. The results implied that there are possible high health risks while using high organophosphate flame retardants content materials in high temperature indoor environment.

Keywords: Organophosphate flame retardants, Flux, Exposure

Category : Materials as sources of indoor pollutants, Indoor Air exposure

1. Introduction

In 1992, world wide usage of flame retardants was estimated at 600000 tons of which 102000 tons about 17% are organophosphate flame retardants¹⁾. By 2001, these numbers had risen to 1217000 and 186000 tons, respectively²⁾. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) and polybrominated biphenyls (PBB) the most frequently used 2 kinds of BFRs will be regulated by executive branch of EU in 2006. In recent years, organophosphate flame retardants were used as substitutes for polyminated flame retardants (BFRs). The consume amounts of organophosphate flame retardants in 2001 was 22000 tons about 5 times than that of 2000 in Japan³⁾. The organophosphate flame retardants are additives to polymeric materials that typically make up 1-30% of the composition with an average of 5-15%²⁾ Reducing the risk of fire is the main advantage of using organophosphate flame retardants. However, there are possible health risks from the toxicity of organophosphate flame retardants.

Recently some study about the toxicity of organophosphate flame retardants have been carried out. Tris (chloropropyl) phosphate (TCEP), tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) are carcinogenic for animals, Tris(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP), tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP) are possible carcinogens. Triphenyl phosphate (TPP) and trisbutyl phosphate (TBP) are supposed with delayed neurotoxicity. The acute effect of TCEP, an increase in the spontaneous ambulatory activity in male mice caused by neurochemical mechanism was also reported. Organophosphate flame retardants are of concern because they emits out of the products over the course of their lifetime with exposure to humans mainly through ingestion, inhalation of particles, gas phase and dermal sorption¹⁾⁴⁾⁵⁾.

Many organophosphate flame retardants have been detected in indoor air²⁾⁶⁾⁷⁾ and house dust⁸⁾⁹⁾. TCPP and TCEP were the most predominantly detected organophosphate flame retardants in indoor air in Japan⁷⁾. TCPP also be found in surface water range 100-400ng/L¹⁰⁾.

Few study about indoor pollution of organophosphate flame retardants, especially exposure assessment about organophosphate flame retardants have been performed. In this study, a simple, low cost, reliable passive flux sampler for measuring the emissions of organophosphate flame retardants was developed. Using the passive flux sampler, The fluxes of wall covering samples with different TCPP contents (w/w) were measured. Personal exposure assessment has also been carried out using the emission data.

2. Methods and materials

2.1. Design of the passive flux sampler

A passive sampler for organophosphate flame retardants (PFS-OFR) was developed in this study. Structure of the passive sampler was shown in Fig.1. The PFS-OFR consisted of a circular glass plate (internal diameter 47mm, height 5mm) and an Empore C18FF disk adsorbent (diameter 47 mm, thickness 0.5mm; 3M Inc., USA). The structure of PFS-OFR is shown in Fig. 1.

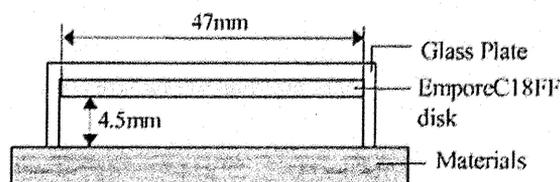


Fig. 1. Structure of PFS-OFR

2.2. Analysis

The organophosphate flame retardants adsorbed at the Empore C18FF disk were ultrasonic-extracted (W-13 MK-2, Honda Electronics Co. Ltd, Japan) for 30 minutes in 3ml acetone (HPLC grade, Wako Pure Chemicals Co. Ltd, Japan). Determination of the organophosphate flame retardants conducted by gas chromatography- Flame Photometric Detection (GC-FPD, HP6890, Hewlett-packard, USA) equipped with a HP-1 column (30m \times 0.25mm i.d., 0.32 μ m film thickness). The column was maintained at 70°C for 2.0 minutes and then increased at 8.5°C/min to 290°C where it was held for 3 minutes. The injection temperature was held at 250 °C. An auto-sampler HP-7683 was used for sample injection. The injection volume was 3.0 μ l and the pulsed splitless injection mode was used. Helium was used as carrier gas (20ml/min, constant flow mode), The hydrogen and air flow were 90ml/min and 100ml/min, respectively. The detailed detected conditions of GC/FPD is shown in table 1.

10 organophosphate flame retardants compounds under study- trimethyl phosphate (TMP), triethylphosphate (TEP), tris(chloropropyl)phosphate (TCEP), tris(2-ethylhexyl) Phosphate (TEHP), tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), tricresyl phosphate (TCP), Tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP), trisbutyl phosphate (TBP), tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBEP) and triphenyl phosphate (TPP) were purchased from Wako Pure Chemicals Inc.

Table 1. The detected conditions of GC/FPD

Column	HP-1(Agilent, 0.32mm.i.d*30m)
Carrier gas	He 20ml/min
Hydrogen flow	90ml/min
Airflow	100ml/min
Injection temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Oven temp.	70°C (2min)-8.5°C/min- 290°C(3min)
injection volume	3.0 μ l (pulsed splitless)

2.3. Sample materials

The wall covering samples with different TCPP content (1%, 3%, 5%, 10%, 20%, by weight) were donated by Kanto leather Ltd, Japan. The main content of the wall covering sample were polyvinyl chloride (PVC) and CaCO₃, 40% and 28%, respectively. All experiments started immediately after delivery of the wall covering samples.

3. Results and discussion

3.1 Quality assurance and quality control

No organophosphate flame retardant was detected in any of the blank samples. The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) were

defined as signal/noise ratios of three and ten, TMP (78.4%), TBEP (84.6%), the recovery rates of all the organophosphate flame retardants were in the range of 85%-105%.

3.2. TCPP emissions from wall covering samples

The fluxes of TCPP at 25 °C from different TCPP content wall covering samples and the temperature dependence of them were reported in our previous study¹¹. The results were shown in table 2 and 3.

Organophosphate flame retardants emissions results in our study are significantly higher than found in other research¹². The wall covering samples determined in this study were very new products. We bring them directly from a wall covering factory and all experiments were carried out immediately after delivery of the samples.

3.3. Long-term emission rate

The emissions of TCPP from a wall covering sample with 5% TCPP additive level as a function with time is shown in Fig.4. The experiment was carried out in room temperature (22-28 °C). Over the test period of 280 days, TCPP emissions decreased from 644.8 to 73.2 μ g m⁻²h⁻¹ (Fig. 3). This experiment result shows there may be higher organophosphate flame retardants emissions from new plastic materials.

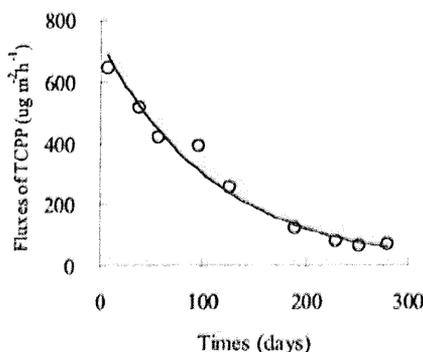


Fig.3. The relationship between elapsed time and TCPP emissions

Table 2. Fluxes of TCPP from different content wall covering materials (25°C, μ g m⁻²h⁻¹)

content (w/w)	mean	SD	RSD(%)
1%	262.3	29.3	11.2
3%	452.6	60.6	13.4
5%	644.8	94.2	14.6
10%	1119.1	116.3	10.4
20%	2166.8	146.3	6.8

Table 3. Temperature dependence of TCPP emission

temperature(°C)	emission (μ g m ⁻² h ⁻¹)
25	644.8
40	1135.7
60	2841.2

3.4. Exposure Assessment

TCPP indoor air concentrations have been predicted using the emission data after 280days. The data of model room has been used upon JIS A1901. It is assumed that people spend their time 12hours/day in the model room. TCPP emitted from wall covering is permitted as perfect diffusion in the room. Personal exposures were calculated using the predicted indoor air concentrations. The constrained conditions of exposure assessment were shown in table4. The results of exposure assessment were described in Fig.4.

Table4. Constrained conditions of exposure assessment

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

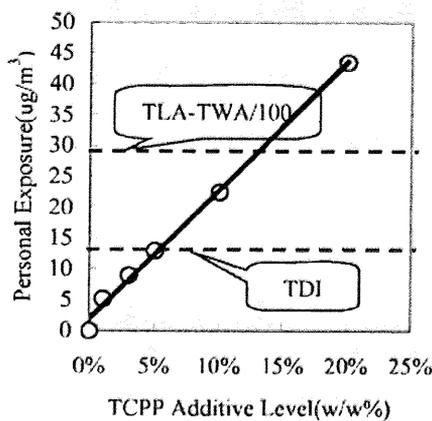


Fig.4. Exposure assessment of TCPP

The exposure was higher than 1/100 TLA-TWA (Threshold Limit Value-Time Weighted Average). Assuming that a Japanese person inhales 15m³ air daily and the weight of an adult is 60 kg, the human daily intake of TCPP from air was estimated using the predicted TCPP personal exposure. The results were shown in table 4.

Table4. Estimation of TCPP human daily intake

additive level	personal exposure (ug/m ³)	daily intake (ug/kg/day)
1%	5.3	1.3
3%	9.0	2.3
5%	13.0	3.2
10%	22.5	5.6
20%	43.5	10.9

The tolerable daily intake (TDI: NOAEL/safety factor: 10000) of TCPP is 3.6 ug/kg/day. Comparing the estimated TCPP human daily intake of this study to TDI, the TCPP daily intake of 10% and 20%

additive level were higher than TDI (Fig 4).

Little is known about mechanism of organophosphate flame retardants diffusion in indoor environment. TCPP was assumed as perfect diffusion in this study. The maximum exposures have been predicted. Although there were some excessive assessment, the result of this study indicate that there are potential high health risks in some special situations, for example, a new built residence with high organophosphate flame retardants content materials. An indoor air investigation research in Japan also showed the maximum indoor concentration of TCPP was higher than 10ug/m³ in Tokyo residence (Saito et al.,2001).

4. Conclusion

The emissions from PVC wallpaper samples with different contents of TCPP in different temperatures were examined. Exposure assessment was also carried out. The results suggested that there are possible high health risks while using high organophosphate flame retardants content materials in indoor environment.

References

- [1] Inchem.1998 United Nations Environment Programme International labour Organisation. World Health Organisation, International Programme on Chemical safety, 209 Flame retardant, Geneva.
- [2] Hartmann, P., Bürgi, G. and Giger, W., Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air, *Chemosphere*, 57(8), 781-787,2004.
- [3] Japan chemical daily, 2002. Available from: <http://www.chemicaldaily.co.jp/> (in Japanese).
- [4] Inchem.1991 United Nations Environment Programme International labour Organisation. World Health Organisation, International Programme on Chemical safety, 111 Flame retardant, Geneva.
- [5] Inchem.1991 United Nations Environment Programme International labour Organisation. World Health Organisation, International Programme on Chemical safety, 112 Flame retardant, Geneva.
- [6] Carlsson, H., Nilsson, U., and Östman, C., Video Display Units: An Emission Source of the Contact Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment. *Environmental science and technology*. 34(18), 3885-3889.2000.
- [7] Saito, I., Onuki, A., and Seto, H., Determination of organic phosphate trimesters in indoor and outdoor air, *Aerosol research*, Japan. 16,209-216,2001.
- [8] Marklund, A., Andersson, B. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*, 53(9),

1137-1146,2003.

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

[10]Andresen, J., Grundmann, A., and Bester.K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. *Science of The Total Environment*, 332(1-3), 155-166,2004.

[11] Ni Y., Kumagai.K., Yanagisawa Y., A study for measuring emissions of organophosphate flame retardants using a passive flux sampler. *Proceeding of the 10th international conference on indoor air quality and climate. Belling*, pp:2099-2102. 2005.

[12] Kemmlein,S., Hahn, O., and Jann, O.,Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials, *Atmospheric Environment*, 37(39-40), 5485-5493.2003.

APPENDIX III

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

正会員 ○倪 悦勇*
 正会員 熊谷 一清*
 正会員 古澤 友介**
 正会員 野口 美由貴*
 正会員 柳澤 幸雄*

難燃剤 有機リン PFS
 壁紙 TCPP

1. はじめに

建材の難燃化は、日本の建築基準法で強制的に要求されている。今まで建材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、有機リン系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、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。リン系難燃剤市場占有率の 75% になった¹⁾。今後、有機リン系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。有機リン系難燃剤は毒性が比較的弱いと考えられてきたが²⁾、最近の報告では、有機リンによる遅発性神経障害のメカニズムが明らかになってきた。Quistad らはマウスの実験から、有機リンがリソフォスフォリパーゼの代謝機能を阻害し、神経に障害を与えると報告している³⁾近年室内空気、ハウスダストおよび水環境からの有機リン系難燃剤の検出例が報告され、経気曝露や経口曝露による健康影響の危惧されている。

しかし現状では、建材中の有機リン系難燃剤添加量には一定の基準がないにもかかわらず、多くのメーカーは重量比の 5-15% を添加している⁴⁾。難燃剤は多く添加すると火災のリスクを抑えるが、人への健康リスクは高くなると考えられる。

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、Kemlein らはチャンパー法にて、リン酸トリス (1-クロロ-2-プロピル) (以下 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⁵⁾。しかし、チャンパー法は大量の設備投資が必要であることから、本研究は、Passive FLUX Sampler (以下 PFS) を用いて簡便で、精度が高く、安価な有機リン系難燃剤放散量測定法を検討し、壁紙サンプルから TCPP の放散量を実測した。

2. 実験方法

有機リン系難燃剤測定用 PFS はガラス製のシャーレ (内径 40mm、外径 42mm、高さ 16mm)、テフロンディスク (直径 40 mm、厚さ 10mm)、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。Passive FLUX Sampler の構造を図 1 に示した。

前処理方法については、PFS から Empore C18FF ディスクを取り出し、遠沈管に移す。アセトン (残留農薬用ア

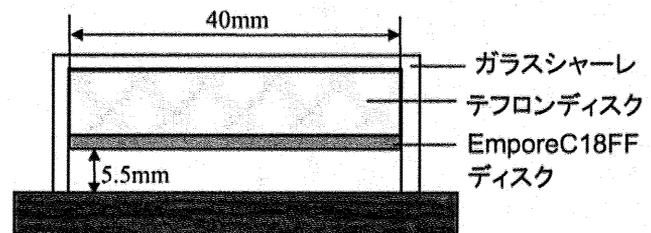


図 1. 難燃剤測定用 Passive FLUX Sampler の構造

セトン、和光純薬) 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 GC/FPD (HP-GC6890) にて分析を行う。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 $^{\circ}$ C、カラム温度条件:初期温度 70 $^{\circ}$ C (2 分間保持) から毎分 8.5 $^{\circ}$ C ずつ 290 $^{\circ}$ C (3 分間保持) まで昇温、検出器温度は 250 $^{\circ}$ C とした。

壁紙サンプルは関東レザ一株式会社から頂き、主要成分は PVC[40% (w/w)] と CaCO₃[28% (w/w)] である。TCPP 添加量 1%、3%、5%、10%、15%、20% (w/w) のサンプルを測定した。

3. 結果および考察

3-1. PFS の評価

有機リン系難燃剤測定用 PFS を用いて、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) (THEP)、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。0.1 μ g の 10 種類有機リン系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%) と TBEP (84.6%) を除いて、全ての物質の回収率は 85-105% であった。また、TCPP 添加量別の壁紙サンプルを用いて、PFS の再現性実験を行った (n=5)。表 1 に示したように、TCPP 放散量の相対標準偏差 (RSD%) は添加量 20% のサンプル (RSD=6.8%) 以

外にすべて 10%以上の高い結果であった。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いため、建材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。

表 1. TCPP の放散量測定結果 (n=5, 25°C, ug/m²h)

添加量 (w/w)	平均値	標準偏差	相対標準偏差 (RSD%)
1%	262.3	29.3	11.2
3%	452.6	60.6	13.4
5%	644.8	94.2	14.6
10%	1119.1	116.3	10.4
20%	2166.8	146.3	6.8

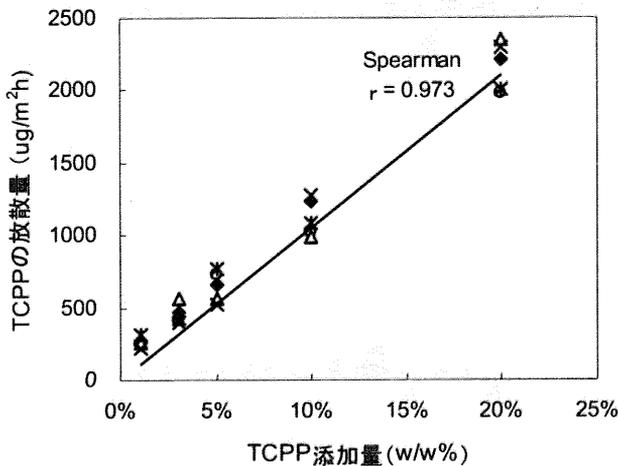


図 2. TCPP の添加量と放散量の関係

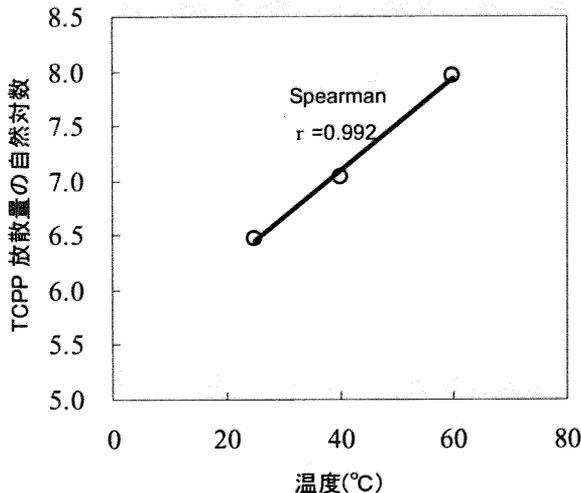


図 3. 放散量の温度依存性

3-2. TCPP の添加量と放散量の関係

25°Cの温度条件で、有機リン系難燃剤測定用 PFS を用いて、難燃剤添加量別の壁紙サンプルからの TCPP 放散量を測定した。サンプリング時間を 6 時間とした (但し、添加量 20%の場合は 2 時間とした)。測定結果は表 1 と図 2 に示した。図 2 のように添加量と放散量の間には正相関関係が見られた (スピアマン順位相関係数 $r=0.973$, $P=0.000$)。

3-3. TCPP 放散量の温度依存性

TCPP 添加量 5%の壁紙サンプルを用いて、25°C、40°C、60°Cの温度条件で TCPP の放散量を測定した。TCPP 放散量の自然対数と温度条件の間には正相関関係が見られた。(スピアマン順位相関係数 $r=0.992$, $P=0.000$) フタル酸エステルの放散量と温度条件の間には同じような関係が報告されている⁶⁾。これは、リン酸エステル難燃剤とフタル酸エステルは同じレベルの沸点と飽和蒸気圧があるからと考えられる。

4. まとめ

本研究では建材中に添加される有機リン系難燃剤の放散量測定用 PFS を開発した。このサンプラーを用いて、壁紙からの TCPP 放散量を測定し、放散量と添加量の関係、放散量の温度依存性を検討した。難燃剤の添加量が多い材料を使う場合、そして室内温度が高い場合に、健康影響が懸念される。

参考文献

- 1) 化学工業日報社調査資料,2000
- 2) Inchem.1998 United Nations Environment Programme International labour Organisation. World Health Organisation: International Programme on Chemical safety, 209 Flame retardant, Geneva.
- 3) Gary B. Quistad and John E. Casida : Lysophospholipase inhibition by organophosphorus toxicants Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 196 (3) , May 2004, Pages 319-326
- 4) Paul C. Hartmann, Daniel Bürgi. 2004. "Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air." Chemosphere, Volume 57, Issue 8, November 2004, Pages 781-787.
- 5) Sabine Kemmlin, Oliver Hahn : Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials, Atmospheric Environment, Volume 37, Issues 39-40, December 2003, Pages 5485-5493
- 6) M. Fujii, N. Shinohara. 2003. "A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler." Atmospheric Environment, Volume 37, Issues 39-40, December 2003, Pages 5495-5504

謝辞：本研究は住友財団環境研究助成金(助成番号 043381、プラスチック中難燃剤最適添加量評価に関する研究)に基づいて実施しました。関東レザー株式会社石切山氏、日本壁装協会の森下氏、国立環境研究所の河原氏には多大な協力を頂きました。関係者各位に心より謝意を表します。また、僕の研究生生活を支援して下さいの OSF 岡本国際奨学財団に厚く御礼申し上げます。

*東京大学 大学院新領域創成科学研究科

**関東レザー株式会社

* Graduate School of Frontier Sciences, Univ. of Tokyo

**Kanto Leather Cloth Co.,Ltd.