

# 最近のリン系難燃剤の安全性、環境問題について ーリスクアセスメントによる環境安全性ー

---

日本難燃剤協会 環境委員会  
リン酸エステル環境対策WG

## なぜ？リン酸エステル系難燃剤が問題にされるのか

---

1. 化学物質過敏症の原因物質の一つ？として有機リン系農薬が挙げられているが、同じ有機リン系化合物としてリン酸エステル系難燃剤も同様と考えられている？
2. 動物実験等の安全性試験データが少ない？
3. 難燃剤用途への使用量の増加によりヒトや環境への暴露が増えた？（暴露データが少ない？）

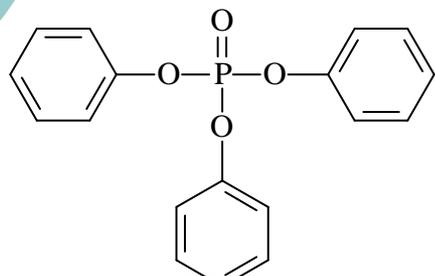
## リン酸エステル系難燃剤の安全性実証への方法

---

1. 有機リン系農薬、殺虫剤とは同じ「有機リン系化合物」であるが、化学構造や毒性挙動が全く異なる事を証明する。
2. リン酸エステル系難燃剤の毒性データを検証する。  
(毒性データは多数有るが、評価がまとめられている文献が少ない)
3. ヒトや環境へのリン酸エステル系難燃剤の暴露はどの程か？  
を調査する。暴露データの取得を行う。  
(室内環境濃度測定データが少ない)

※毒性×暴露 →リスクアセスメントによる立証が効果的である。

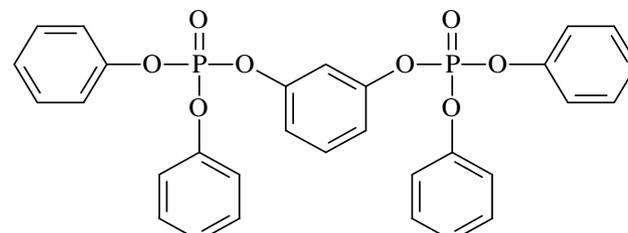
# リン酸エステル系難燃剤の種類 (家電、OA機器筐体部材用途)



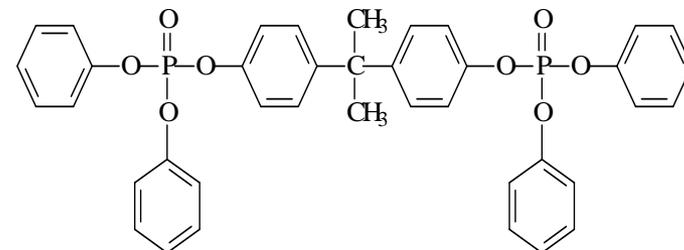
リン酸トリフェニル  
(TPP)

・縮合系に移行  
(沸点を持たない化合物)

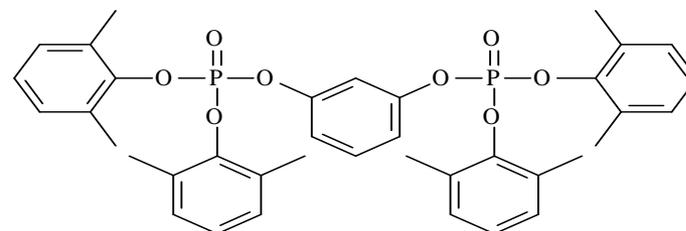
・室内環境放散の限りなく  
少ない化合物へ移行



ビスフェノールAビス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスファイト(CR-733S)



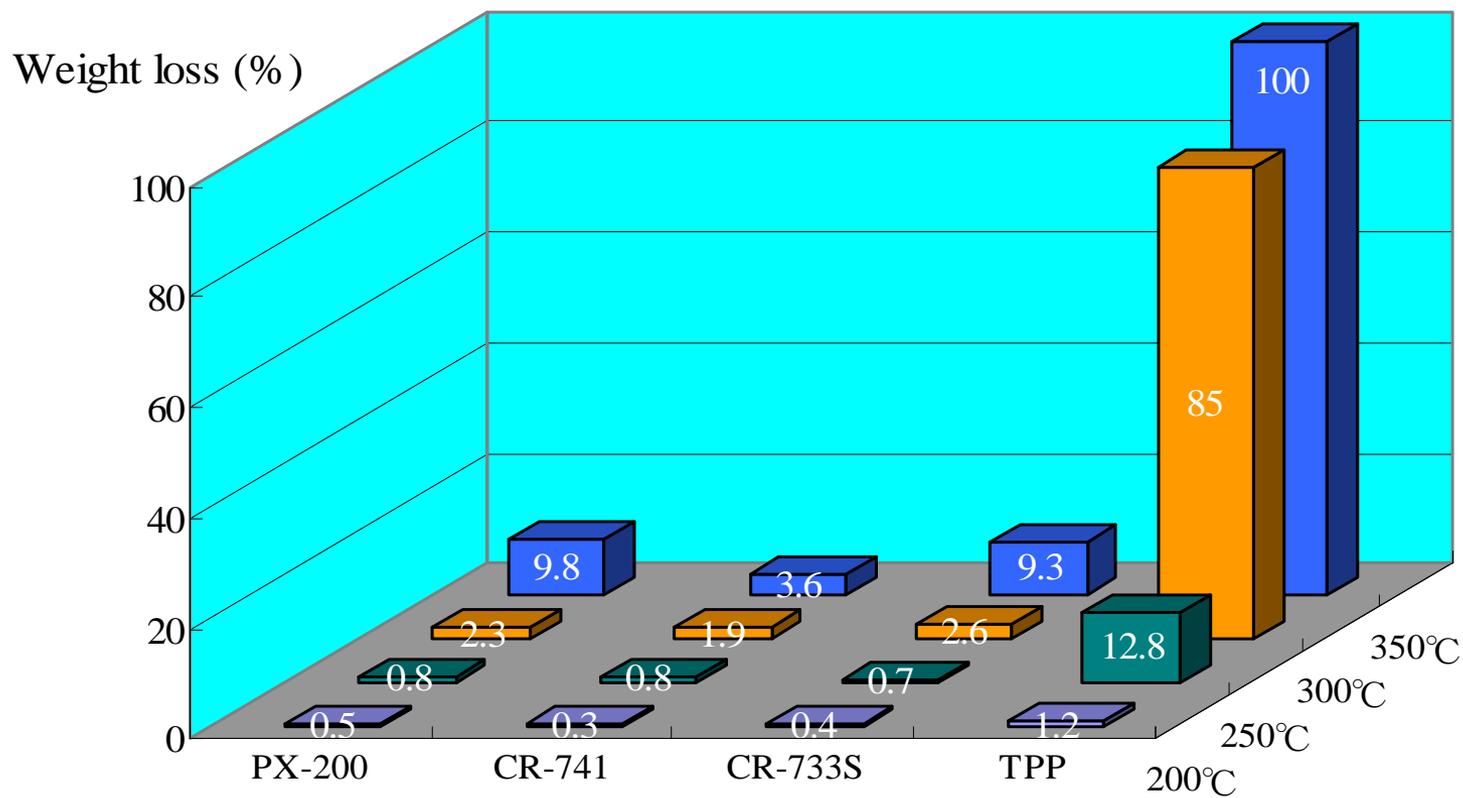
ビスフェノールAビス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスファイト(CR-741)



ビスフェノールAビス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスファイト(PX-200)

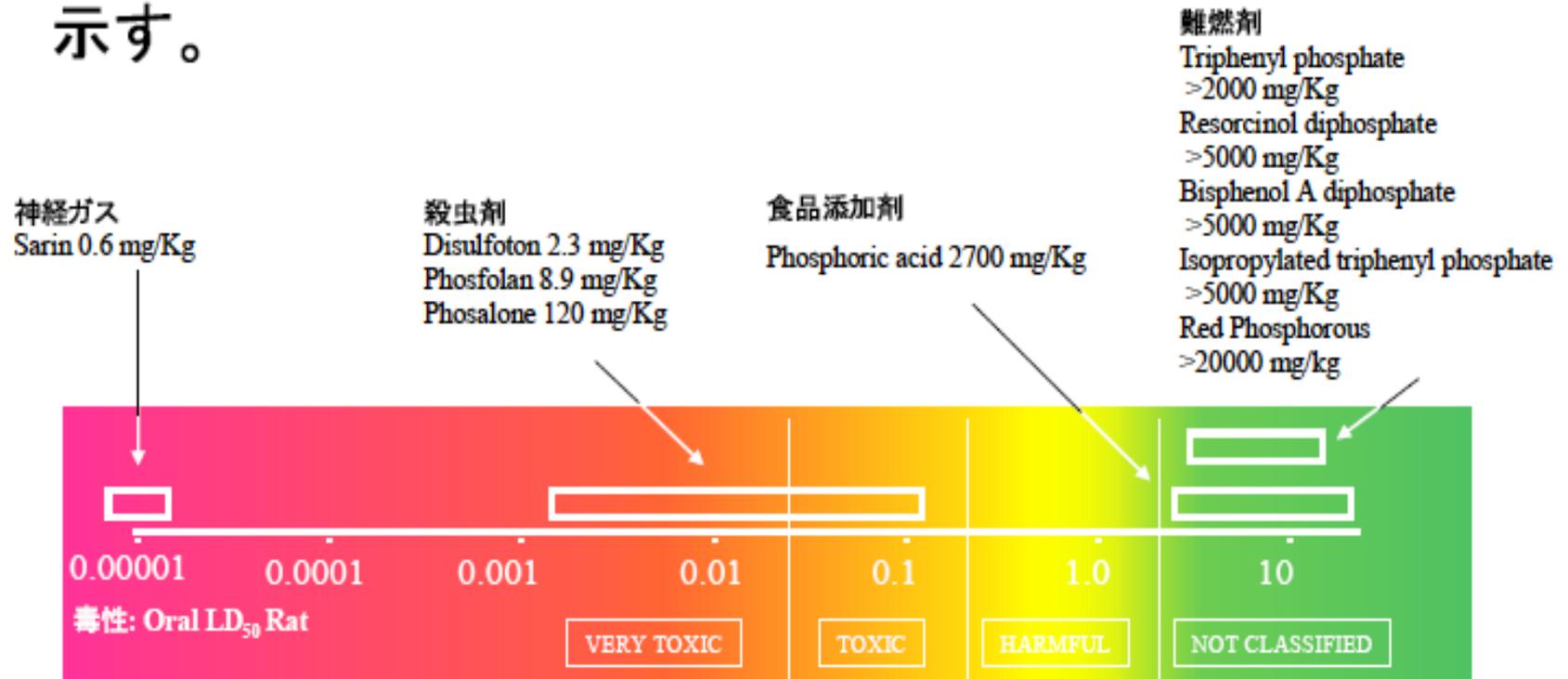
# リン酸エステル系難燃剤の加熱ロス

Weight loss



# リン酸エステル系難燃剤と 有機リン系農薬、殺虫剤との急性毒性比較

- リン系難燃剤は、食品添加剤と同レベルの低い毒性を示す。



※有機リン系農薬とリン酸エステル系難燃剤は、毒性強度が全く異なる。

# リン酸エステル系難燃剤と有機リン系農薬との 神経毒性比較

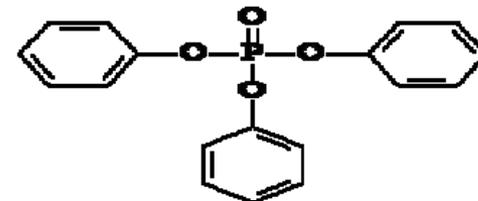
## ※NOAEL（無毒性影響量；神経毒性）と化学構造

### ・ TPP（リン酸トリフェニル；難燃剤、可塑剤）

Sprague-Dawleyラット雄 最大711mg/Kg/日で4ヶ月間投与。

この用量でも神経系の影響は無かった。

（環境省；TPP初期リスク評価書から引用）

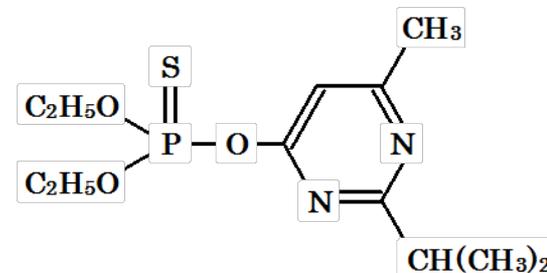


### ・ ダ イ ズ ル（有機リン系農薬）

ラット雄雌でアセチルコリンエステラーゼ 活性低下（急性神経毒性）をテスト。（99週）

無毒性影響量は雄で0.004mg/Kg/日、雌で0.005mg/Kg/日

（厚生労働省；シックハウス問題に関する中間報告第4～5回まとめから引用）



# リン酸エステルのリスク評価

## 1. マスコミ報道

2004年(平成16年)1月19日 月曜日 12版N \*24

2004.1.19 朝日新聞

### 有機リンの毒性

石川哲・北里研究所病院センター長に聞く

**有機リンの毒性**  
 石川哲・北里研究所病院センター長に聞く

「有機リン系農薬は、殺虫剤として広く使われており、その毒性は強い。特に神経障害を引き起こすことが知られている。また、環境中に残留し、食物連鎖を通じて人体に蓄積するリスクがある。」

「有機リン系農薬は、殺虫剤として広く使われており、その毒性は強い。特に神経障害を引き起こすことが知られている。また、環境中に残留し、食物連鎖を通じて人体に蓄積するリスクがある。」

**気づかずに吸う殺虫剤 多様な神経障害起こす**

「有機リン系農薬は、殺虫剤として広く使われており、その毒性は強い。特に神経障害を引き起こすことが知られている。また、環境中に残留し、食物連鎖を通じて人体に蓄積するリスクがある。」



石川哲 北里大学 70年位 医学部 教授 40年から 有機リン系殺虫剤の慢性毒性研究で 国際シンポジウムで賞状を受賞

2005.4.25号 アエラ



「有機リン系農薬は、殺虫剤として広く使われており、その毒性は強い。特に神経障害を引き起こすことが知られている。また、環境中に残留し、食物連鎖を通じて人体に蓄積するリスクがある。」

**都市に広がる有機燐汚染**

引き起こされる神経・精神障害 第2弾

アエラ3月7日号で、主に有機燐農薬の散布による健康被害を報告した。今回は都市の日常生活に入り込んでいる有機燐の恐ろしさを伝えたい。

「有機リン系農薬は、殺虫剤として広く使われており、その毒性は強い。特に神経障害を引き起こすことが知られている。また、環境中に残留し、食物連鎖を通じて人体に蓄積するリスクがある。」

2005.12.12号 アエラ

- ◆ 有機リンの神経毒性問題
  - ★ 主に殺虫剤に関する記事
  - ★ リン酸エステル系難燃剤も有機リンの一種であるとの記載

# リン酸エステルリスク評価

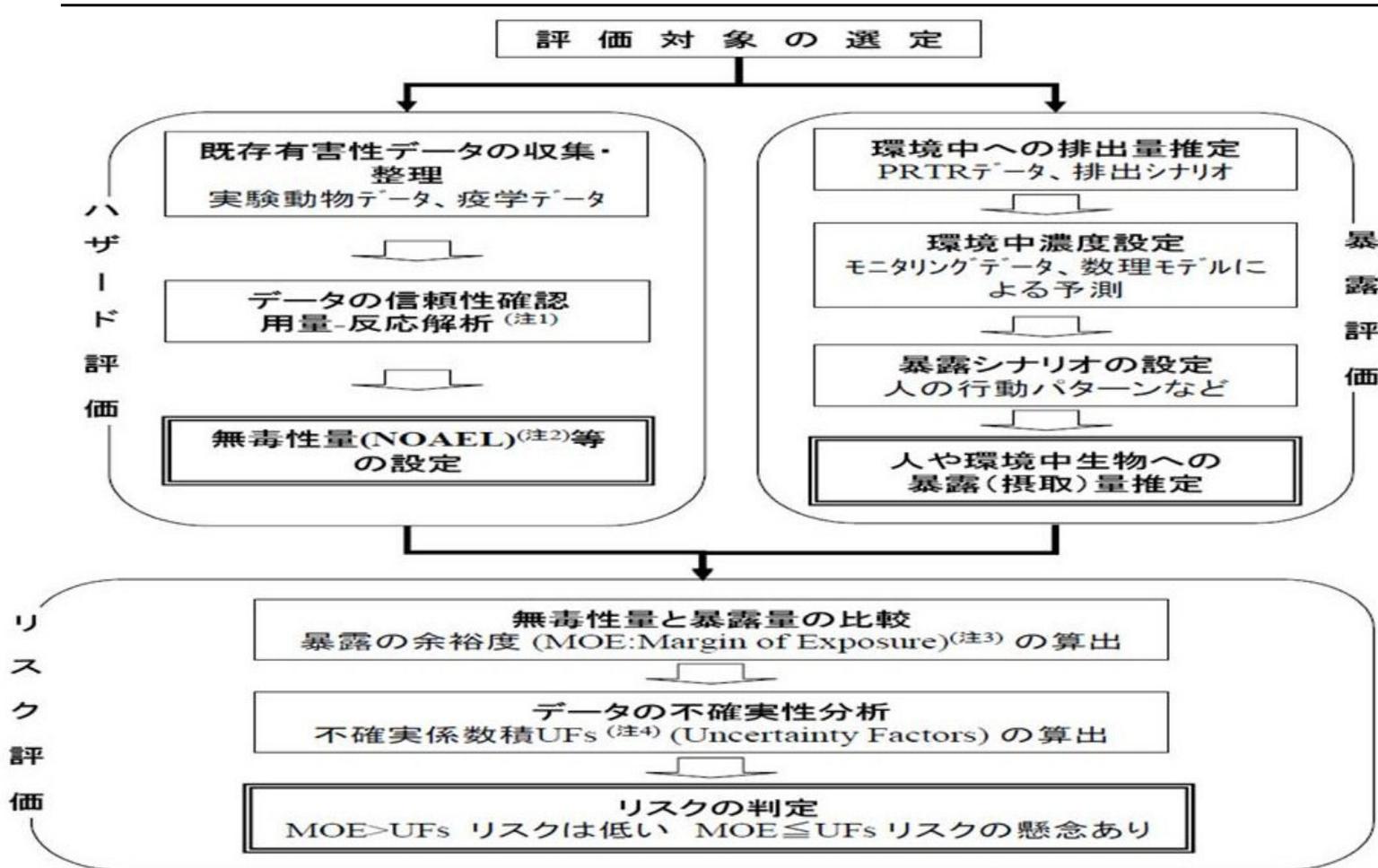
## 2. マスコミ報道～リスク評価の実施

AERA（2005.12.12号「パソコンにも有機リンの恐怖」）より抜粋

- ・ 西日本、首都圏の女性3人が密室でパソコンを使用し、「気持ちが悪くなり、息が苦しくなり、思考回路が無くなる」という症状が出た。しかし友人は発症していないことから、米国で研究されている解毒酵素の遺伝子の差が原因と報道。
  - 酵素の遺伝子の差（遺伝子多系）と化学物質過敏症の因果関係は最新の研究でも立証されていない。
- ・ パソコンからの有機リンの揮発は、北海道大学 村尾教授が5時間密閉使用した空間で、数ナノ～数十ナノ g/m<sup>3</sup>のリン酸トリフェニルを確認。「この濃度ならヒトによっては有機リンの中毒症状を引き起こす」と報道。
  - リスクアセスメントでヒトに対する影響を科学的に検証

# リン酸エステルのリスク評価

## 3. リスク評価とは？



# リン酸エステルリスク評価

## 3. リスク評価とは？

**リスク = 危険・有害性 (ハザード) × 暴露量**

**Hazard !**



**Risk ?**



# リン酸エステルのリスク評価

## 4. リスク判定方法

---

※MOE (Margin Of Exposure ; 暴露余地)

$$\text{MOE} = \text{NOAEL} / \text{EHI}$$

(無毒性量 (NOAEL) を推定ヒト摂取量 (EHI) で除した値。)

毒性量が推定ヒト摂取量に比べてどれぐらいの暴露余地があるかを算出する。

※不確実係数積 (UF<sub>s</sub>) ; 毒性試験(動物) をヒトに外挿する場合の考察

UF-1 ; 個体差 (毒性上の体内挙動に対してヒトの個体差が有るか?)

UF-2 ; 種間差 (動物、ヒトのデータか?)

UF-3 ; データーがNOAELか?

UF-4 ; 動物実験がGLP機関で行われたか?

UF-5 ; 暴露期間 (暴露シナリオと動物実験の期間の差の考察)

UF-6 ; 暴露シナリオの経路差 (経口? 吸入)

あてはまなければ、各UF- を10として積とする。

### ※リスク判定

MOE > UF<sub>s</sub>    リスクは低い

MOE ≤ UF<sub>s</sub>    リスク懸念有り

# リン酸エステルリスク評価

## 5. TPPのリスク評価

### ※リスクアセスメントの設定条件

#### 1. ヒトへの暴露条件

☆室内に放散されたTPPの吸入暴露とする。

☆TPPの室内濃度測定データ

・エアロゾル研究16(3)、209-216 (2001) を引用。

(東京都立衛生研究所測定)

・測定条件 (固相ディスクに捕集後、溶媒脱着しGC-FPDにて分析)

・測定結果

House (n=44)

Office (n=22)

Outdoor(n=17)

n.d~15.1

n.d~11.2

n.d

(ng/m<sup>3</sup>)

#### 2. TPPの毒性データ (環境省のTPP初期リスク評価書から引用)

☆ラットの反復投与試験; NOAEL (無毒性影響量) 161mg/Kg体重/日

☆ヒトの吸入暴露データ; NOAEL 0.7mg/m<sup>3</sup>

(平均7.4年間の34人の労働者の暴露)

# リン酸エステルリスク評価

## 6. TPPのリスク判定

### ※リスク判定

1. NOAEL ; 161mg/Kg体重/日 (ラット)

$$\text{MOE} = 161 / 0.00000695 \doteq 23,000,000$$

☆ TPPの摂取量 (経口→吸入)

室内のリン酸エステル濃度 × ヒト呼吸係数 (一日あたり)

(ヒト呼吸係数 ; 体重65kgの成人男性の呼吸量1.25m<sup>3</sup>/時間

$$= 1.25 \times 24 \text{時間} / 65 = 0.46 \text{m}^3 \text{kg体重/日}$$

☆ TPPの吸入摂取量 = 0.0000151mg/m<sup>3</sup> × 0.46

$$= 0.00000695 \text{mg/Kg体重/日}$$

$$\text{UF}_s = 10(\text{UF-2}) \times 10(\text{UF-5}) \times 10(\text{UF-6}) = 1,000$$

2. NOAEL ; 0.7mg/m<sup>3</sup>(ヒト)

$$\text{MOE} = 0.7 / 0.0000151 \doteq 46,000$$

$$\text{UF}_s = 1$$

※いずれもMOE > UF<sub>s</sub>であることから、室内に放散したTPPのヒト健康リスクは限りなく小さいと判定出来る。

# リン酸エステルリスク評価

## 7. その他リン酸エステル室内環境測定データ (東京都衛生研究センター測定)

難燃剤	住宅(n=88) ng/m <sup>3</sup>		オフィス(n=44) ng/m <sup>3</sup>	
	最大値	最小値	最大値	最小値
リン酸トリス(2-クロロイソプロピル) TCPP(硬質ウレタン断熱材)	14,230	<1.0	171	1.8
リン酸トリス(2-クロロエチル) TCEP(硬質ウレタン断熱材;日本では無し)	372	<1.0	553	<1.0
リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) TDCPP(ウレタンフォーム用難燃剤)	100	<1.0	212	<1.0
リン酸トリフェニル TPP	15.1	<1.0	13.5	<1.0
リン酸トリメチル TMP(PET重合触媒)	5.8	<1.0	99.7	<1.0
リン酸トリエチル TEP(PET重合触媒、硬質ウレタン用可塑剤)	212	<0.5	41.6	1.0
リン酸トリプロピル 工業生産実績無し	0.57	<0.5	11.2	<0.5
リン酸トリブチル TBP(ゴム、塗料用可塑剤)	396	0.78	77.1	<0.5
リン酸トリスブトキシエチル TBEP(フロアーワックス用可塑剤)	66.5	<1.0	218	<1.0
リン酸トリス2-エチルヘキシル TOP(ゴム、塩ビ内装材用可塑剤)	(不検出)			
リン酸トリクレジル TCP(塩ビ内装材用可塑剤)	9.2	<4.0	5.0	<4.0

# リン酸エステルのリスク評価

## 8. その他リン酸エステルのNOAEL (無毒性量)

リン酸エステル	反復経口投与 毒性値 mg/kg/day	エンド ポイント	動物種	投与期間	出典
T C I P P	3 6	NOAEL	ラット (雄)	亜急性	BAG (原典 : Lisewits2001)
T C E P	2 2	NOEL	ラット	18週 (雄) 16週 (雌)	BAG (原典 : WHO1998)
T D C P P	1 5 . 3	NOEL	マウス	90日	BAG (原典 : WHO1998)
T P P	1 6 1	NOAEL	ラット	120日	BAG (原典 : ECB2000)
T M P	4 0 未満	NOEL	ラット	42日	厚生労働省
T E P	1 0 0 0	NOAEL	ラット	28日	SIDS
T B P	9	NOAEL	ラット	2年	SIDS
T B E P	1 5	NOEL	ラット	18週	BAG (原典 : WHO2000)
T C P	5	NOAEL	めんどり	90日	BAG (原典 : WHO1990)

注1) BAG:スイス連邦厚生省(BAG)委託「室内空気中の有機リン系難燃剤－最終報告:  
Phosphorbasierte Flammenschutzmittel in der Innenraumluft」(2002年6月24日)

# リン酸エステルリスク評価

## 9. その他リン酸エステルリスク判定

リン酸エステル	NOAEL、NOEL	リン酸エステル濃度	一日最大吸入摂取量	MOE	UFs
	mg/kg.day	mg/m <sup>3</sup>	mg/kg.day		
TCPP	36	0.01423	0.0065500	5,496	1,000
TCEP	22	0.000553	0.0002540	86,614	1,000
TDCP	15.3	0.000212	0.0000975	156,923	1,000
TPP	161	0.0000151	0.0000070	23,165,468	1,000
TMP	40	0.0000997	0.0000459	871,460	1,000
TEP	1000	0.000212	0.0000975	10,256,410	1,000
TBP	9	0.000396	0.0001820	49,451	1,000
TBEP	15	0.000218	0.0001000	150,000	1,000
TCP	5	0.0000092	0.0000042	1,182,033	1,000

# リン酸エステルのリスク評価

## 10.まとめ

---

1. 有機リン系農薬とリン酸エステル系難燃剤とは、その毒性強度が明らかに異なる化合物である。
2. 現有するリン酸エステルの毒性データと暴露データを用いたリスクアセスメントを行った結果、ヒトの健康に影響を与えるリスクは限りなく小さいと考察できる。
3. リン酸エステルを題材にしたマスコミ報道は、「ヒトによっては。。」という曖昧な表現を用い、科学的な根拠に乏しい論調と言える。

# リン酸エステルのリスク評価

## 11. 日本難燃剤協会の取り組み

※リン酸エステルの環境安全性を推進していく為に、サプライチェーンの中で連携・協力しながらリスクアセスメントを積極的に対応中。

### 1. リン酸エステル毒性データの調査

・ Pefrc (Phosphate Ester Flame Retardants Consortium)と連携し世界に存在する毒性データの収集と考察を行う。現在、神経毒性に注力して対応中。



### 2. リン酸エステル室内放散の原因究明と室内濃度測定

- ・ 室内内装材関係（ビニル製品）
- ・ 住宅、オフィスビル残熱材（硬質ウレタン）
- ・ 家電、OA機器関係

の3分野に注力し、チャンバー法等による放散原因の究明と濃度測定を行う。

### 3. 専門家によるコンサルティング

毒性データの考察並びに室内環境測定については、第三者の専門家の意見を仰ぎながら対応する。

### 4. リン酸エステルの自主的リスク削減

第二監視化学物質（ヒトへの長期毒性の疑い有り）については、生産の中止や室内環境用途への使用制限を設ける。（第二種監視化学物質；TCEP,TBP、TMP）