

平成 18 年 3 月 6 日

日本難燃剤協会 リン部会

## リン酸エステル系難燃剤・可塑剤のヒト健康リスク評価に関する報告書

リン酸エステル系難燃剤、可塑剤に関して、空気中からの吸入摂取暴露によるリスク評価を行った。

### 1. 室内空気及び外気中のリン酸エステル濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

: 東京都健康安全センター測定 2001 年 12 月報告

難燃剤	住宅(n=88) ng/m <sup>3</sup>		オフィスビル(n=44) ng/m <sup>3</sup>		外気(n=34) ng/m <sup>3</sup>	
	最大値	最小値	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) TCIPP	14,230	<1.0	171	1.8	26.9	<1.0
リン酸トリス(2-クロロエチル) TCEP	372	<1.0	553	<1.0	3	<1.0
リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) TDCPP	100	<1.0	212	<1.0	<1.0	<1.0
リン酸トリフェニル TPP	15.1	<1.0	13.5	<1.0	2.9	<1.0
可塑剤、潤滑油用添加剤、その他	住宅(n=88) ng/m <sup>3</sup>		オフィスビル(n=44) ng/m <sup>3</sup>		外気(n=34) ng/m <sup>3</sup>	
	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値
リン酸トリメチル TMP	5.8	<1.0	99.7	<1.0	1.2	<1.0
リン酸トリエチル TEP	212	<0.5	41.6	1.0	6.2	<0.5
リン酸トリプロピル	0.57	<0.5	11.2	<0.5	<0.5	<0.5
リン酸トリブチル TBP	396	0.78	77.1	<0.5	2.2	<0.5
リン酸トリスブトキシエチル TBEP	66.5	<1.0	218	<1.0	1.8	<1.0
リン酸トリス2-エチルヘキシル TOP	(不検出)					
リン酸トリクレジル TCP	9.2	<4.0	5.0	<4.0	<4.0	<4.0

以上の様に東京都のホームページ上において、室内及び外気中のリン酸エステル濃度が公表されている。このデータを元に各リン酸エステルのリスク評価を行った。

尚、TOPは不検出であった為、また、リン酸トリプロピルは世界市場において生産、流通実績がない為、今回のリスク評価対象から除外した。

## 2. リスク評価条件

### 2-1. リン酸エステルの毒性値

リン酸エステルの毒性値は、スイス連邦厚生省が Friedli Geotechnik 社 / ALTEC 社へ委託調査した「室内空気中の有機リン系難燃剤 - 最終報告」(2002年6月24日)から主に引用した。TMP、TEPについてはこの報告書に記載されていなかったため、それぞれ厚生労働省、OECD 初期評価データセット (SIDS: Screening information data set) から引用した。TBPについても SIDS から引用したが、NOAEL 値が4種類記載されていたため、安全性を考慮して最も毒性があるとされる数値を採用した。(表下の「注2」参照)

リン酸エステル	反復経口投与 毒性値 mg/kg/day	イント ポイント	動物種	投与期間	出典
TCIPP	36	NOAEL	ラット(雄)	亜急性	BAG(原典: Lisewits2001)
TCEP	22	NOEL	ラット	18週(雄) 16週(雌)	BAG(原典:WH01998)
TDCPP	15.3	NOEL	マウス	90日	BAG(原典:WH01998)
TPP	161	NOAEL	ラット	120日	BAG(原典:ECB2000)
TMP	40未満	NOEL	ラット	42日	厚生労働省
TEP	1000	NOAEL	ラット	28日	SIDS
TBP	9	NOAEL	ラット	2年	SIDS
TBEP	15	NOEL	ラット	18週	BAG(原典:WH02000)
TCP	5	NOAEL	めんどり	90日	BAG(原典:WH01990)

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 Flammschutzmittel in der Innenraumluft」(2002年6月24日)

注2) TBP の NOAEL 値

試験 A : ラット, 2年間混餌試験 NOAEL : 9 mg/kg/day (雄)、12 mg/kg/day (雌)

試験 B : ラット, 18ヶ月混餌試験 NOAEL : 28.9 mg/kg/day (雄)、24.1 mg/kg/day (雌)

## 2 - 2 . リン酸エステルの T D I 値 (耐用一日摂取量) の算定 : NOAEL / 不確定係数

不確定係数を下記のように設定し、T D I 値を算出した。

リン酸エステル	T D I (mg/kg/day)	不確定係数
T C I P P	0 . 0 3 6	1 , 0 0 0
T C E P	0 . 0 2 2	1 , 0 0 0
T D C P P	0 . 0 1 5 3	1 , 0 0 0
T P P	0 . 1 6 1	1 , 0 0 0
T M P	0 . 0 4 0	1 , 0 0 0
T E P	1 . 0 0 0	1 , 0 0 0
T B P	0 . 0 0 9	1 , 0 0 0
T B E P	0 . 0 1 5	1 , 0 0 0
T C P	0 . 0 0 5	1 , 0 0 0

\* 不確定係数 : UF-1:種内差、UF-2:種間差、UF-3:NOAEL or not、UF-4:GLP 準拠 or not  
UF-5:暴露期間、UF-6:経路差

評価は、簡易的に UF-1、UF-2、UF-6=10 としての積で算出 = 1,000

UF-5 については、蓄積性無しとして UF-5=1 として考察。

## 2 - 3 . 一日最大吸入摂取量の算出

一日最大吸入摂取量の算出にあたり、リン酸エステル濃度については東京都が測定した濃度の最大値を採用した。

一日空気摂取量は、OECD が採用している室内作業時の呼吸量  $1.25\text{m}^3/\text{hr}$  (作業中成人) と成人体重  $65\text{kg}$  を使用した。すなわち「一日空気摂取量 = 呼吸量  $1.25\text{m}^3/\text{hr} \times 24$  時間 / 体重  $65\text{kg} = 0.460\text{m}^3/\text{kg}$  体重/day」と計算した。

そして、「一日最大吸入摂取量 = リン酸エステル測定最大濃度  $\times$  一日空気摂取量」という計算式を用いて、一日最大吸入摂取量を算出した。

リン酸エステル	リン酸エステル測定最大濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	一日最大吸入摂取量 (mg/kg/day)
T C I P P	0.01423	0.00655
T C E P	0.000553	0.000254
T D C P P	0.000212	0.0000975
T P P	0.0000151	0.00000695
T M P	0.0000997	0.0000459
T E P	0.000212	0.0000975
T B P	0.000396	0.000182
T B E P	0.000218	0.000100
T C P	0.0000092	0.00000423

#### 2 - 4 . リスク評価

2 - 3 項で得られたヒトに対する一日最大吸入摂取量と 2 - 2 項で得られた T D I ( 耐用一日摂取量 ) から、リスク指標 ( 別名 : ハザード比 ) を算出した。

計算式は、「リスク指標 = 一日最大吸入摂取量 / T D I」を用いた。

リン酸エステル	リスク指標
T C I P P	0.182
T C E P	0.0115
T D C P P	0.00637
T P P	0.0000432
T M P	0.00115
T E P	0.0000975
T B P	0.0202
T B E P	0.00667
T C P	0.000846

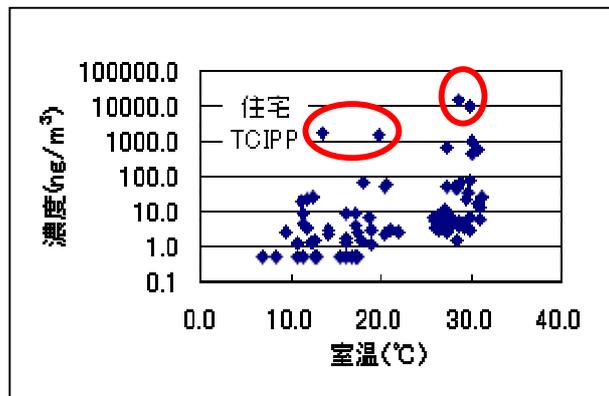
### 3. 考 察

リスクの有無はTDI値を越える吸入摂取が有るか無いかで判断されるのが一般的であり、リスク指標が1以上の場合は「リスク有り」と判定される<sup>1)</sup>。リスク指標値が1未満の場合はリスクが小さいと判断されるが、「リスク指標値<0.1」をひとつの目標指標値とする考え方が提案されている<sup>2)</sup>。

今回、東京都が公開している室内空気及び外気中のリン酸エステル濃度から簡易的なヒト健康リスク評価を行ったが、リスク指標値はどの物質も1を下回る数値であり、リン酸エステルのヒト健康に対するリスクはこの結果を見る限りでは小さいと考えられる。

TCIPPはリスク指標が1未満であるものの0.18であり、他のリン酸エステルと比べて1桁以上高い。これは、東京都が測定した室内空気及び外気中の最大濃度が他のリン酸エステルと比べて特異的に高くなっているからである。東京都に確認したところ、このデータは調査対象住宅22軒中1物件のみ（夏場と冬場、1階と2階で測定）から得られたものであり、その住宅におけるTCIPPの発生源については特定できなかったとのコメントであった。

右図は東京都がホームページ上で公開しているグラフであるが、丸で囲んだ4点が特異的に濃度の高かった住宅における測定値とのことであった。（夏場と冬場、1階と2階の計4点で測定）



東京都健康安全センター ホームページ

「図1. 室内空気中リン系難燃剤濃度と室内との関係」より抜粋

この特異的な数値を除くと、リン酸エステル濃度の最大値は1000ng/m<sup>3</sup>（住宅）であり、この数値からリスク指標を算出すると0.0128となり、リスクは1桁小さくなった。従って、TCIPPのリスク指標は10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>のオーダーであると考察される。また、TCIPPはOECD初期評価データセット(SIDS)において「経口、皮膚、吸入曝露後に低い急性毒性を示す。皮膚と眼に対して軽微な刺激性を持ち、遺伝子には作用しない。反復投与試験で

は有害作用を示さず、神経毒性も催奇形性も持たない。」と評価されており、今後はこれらデータも含めてさらに解析し、リスク評価の精度を上げていきたいと考えている。

TCEPはリスク指標が $10^{-2}$ のオーダーであるが、市場推定数量は年間10t未満であり、さらにTCIPPへの切り替えが進んでいるため、環境中への排出量は年々減少していくと予想している。

TBPについてもリスク指標が $10^{-2}$ のオーダーである。TBPの主用途は製紙生産時の消泡剤、希土類金属抽出剤であり、TBPは市場へ流通する前の段階で製品中から除外され、工場内で回収・管理されている状態にあると認識している。しかし、実際に住宅内から検出されていることを考慮すると、TCIPPと同様にハザードデータや暴露データを収集し、更なるリスク評価をしていく必要があると考えている。

視点を変えて市場規模から見てみると、この中で市場推定数量が一番多いのはTPPであり、エンジニアリングプラスチックの難燃剤やフェノール積層板等の難燃可塑剤として家電製品に多く使用されている。今回のリスク評価で得られたリスク指標( $4.3 \times 10^{-5}$ )から考えて、TPPのリスクは小さいと考えられる。また、この分野の難燃剤に関してはTPPよりもさらに分子量が大きく揮散しにくい「縮合型オリゴマータイプ」への置換えが進められており、TPPの室内中への放散濃度は今後減少していくと予想している。

今後も引き続きリスクアセスメントの精度を上げることを目的として、日本難燃剤協会の組織内に「リン酸エステル環境対策ワーキンググループ」を新たに発足した。これは、リスクアセスメントの観点から各社の専門家を集結させ、関連諸団体とも連携しながら有効なデータ取得を組織的に行っていくことを主眼としている。また、ここで得られた様々な情報については、ホームページなどを通じて積極的に公開していきたいと考えている。

#### 参考資料

- 1) 中西準子, 益永茂樹, 松田裕之「演習 環境リスクを計算する」, 岩波書店, 2003年
- 2) 花井荘輔「化学物質のリスクアセスメント」, 丸善, 2003年, page9-24

以 上