

論文内容の要旨

論文題目：

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 -

氏名 倪 悦勇

1. 背景

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。このような環境問題は二律背反型の環境問題となる。

難燃剤の添加量問題は典型的な難燃効果と健康影響の二律背反型環境問題である。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り、我々の生活環境中に一般的に存在する化学物質である。難燃剤には臭素系のものとリン酸エステルのものであり、いずれも材料に添加することによってその材料の燃焼開始時間の遅延や消炎の効果がある。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 年から使用禁止になっている。そのため、リン酸エステル難燃剤が臭素系難燃剤の代替品として使われている。実際に、日本国内ではリン酸エステルの 2000 年の消費量は約 4,600 トンであったが、2001 年には、22,000 トンになり、5 倍に増加した¹⁾。また、今後、リン酸エステル難燃剤の使用

量はさらに増加することが予測されている。リン酸エステル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、リン酸エステルを含む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ホ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リン酸エステル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が危惧されている。

しかし、現状では、材料中のリン酸エステル難燃剤添加量には一定の基準が存在せず、多くのメーカーは重量比で 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。現状では、これが考慮されておらず不適切な添加がなされている可能性がある。

2. 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。

3. 研究内容

3.1 リン酸エステル難燃剤の健康リスク評価

3.1.1 材料からの放散量測定法について

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らはチャンバー法で、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)(以下 TCPP)を含有するプラスチック材料からの TCPP 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、チャンバー法は大きな設備投資が必要であることから、本研究では、Passive Flux Sampler(以下 PFS)を用いた簡便で、精度が高く、安価なリン酸エステル難燃剤放散量の測定法を検討した。

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47mm、外径49mm、高さ5mm)、Empore C18FF ディスク(直径47mm、厚さ0.5mm; 3M Inc., USA)から構成されている。PFSの構造を図1に示した。添加回収実験、再現性実験を行い、チャンバー法と比較し、PFS法の信頼性を確認した。

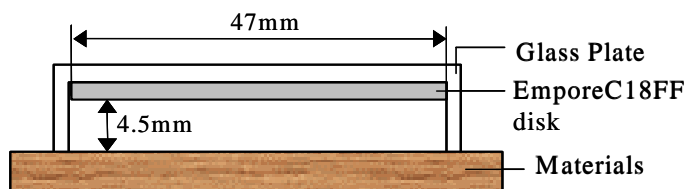


図1 リン酸エステル難燃剤測定用 PFS の構造

3.1.2 曝露評価法について

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⁶⁾。また、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。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。

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を用いて⁷⁾、リン酸エステル難燃剤の室内濃度を予測できる。放散されたすべてのリン酸エステルは何らかの経路で人に曝露する。また被曝者はモデルルームにいる時間は12時間を仮定し、個人曝露量を計算する。

3.1.3 健康リスクの計算方法

3.1.3.1 発ガンリスク評価

リン酸トリス(2-クロロエチル)(以下 TCEP)は腎臓癌の発ガン物質である。動物実験により、量-反応関係を明らかになっている²⁾。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、腎臓癌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

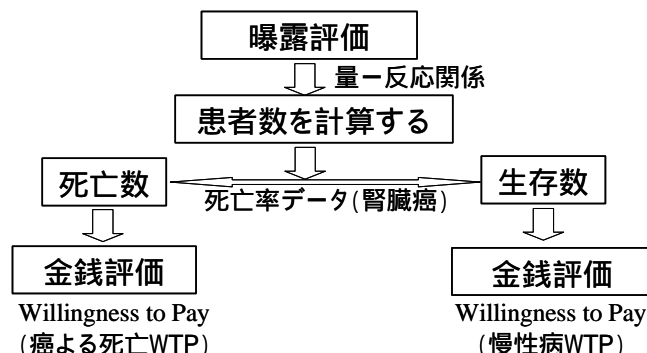


図2 発ガンリスク評価の流れ

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。

3.1.3.2 遅発神経毒性リスク評価

Quistadらはリン酸トリクレシル(以下 TCP)異性体の遅発性神経毒性を報告した³⁾。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

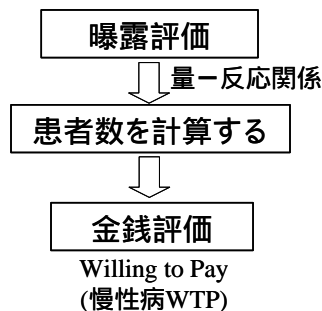


図3 遅発神経毒性リスク評価の流れは図3に示す。

3.2 リン酸エステル難燃剤の使用により火災リスク低減の評価

3.2.1 難燃剤添加による死亡リスク低減の試算

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年後規制される家具に関連する火災により死者数は1988年の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。住宅火災報知器の影響を除くと、火災10万件あたり死者数は5127人から4102人に減少した⁸⁾。本研究は難燃規制により火災死者率の差を用いて、火災リスクと難燃剤使用の量-反応関係を算出した。また、燃焼実験によって自己消炎時間のデータを得て、難燃剤添加量別の火災死亡者数を計算し、WTPのデータを用いて、難燃剤添加による火災死亡リスク低減の金銭換算を行う。

3.2.2 難燃剤添加による負傷リスク低減の評価

火災による負傷者数と死者数の比率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、火災による負傷のWTPデータを使い、難燃剤添加による火災負傷リスク低減の金銭換算する。

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

自己消炎時間、難燃剤添加による火災件数減少の量-反応関係、生涯火災の罹災率、火災1件当り罹災者数などのデータを使い、難燃剤添加による火災件数の減少を試算し、火災1件あたりの損害金額を用いて、難燃剤添加による火災財産損失リスク低減を計算する。

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の流れは図4のようである。

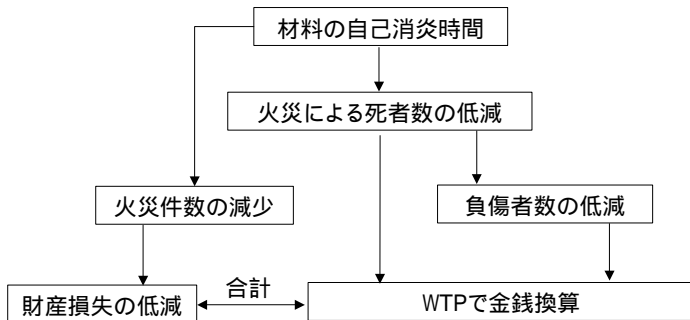


図4. 難燃剤の使用により火災リスク低減評価の流れ

3.3 室内材料のケーススタディー

既往の研究および本研究の測定データにより、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である。そこで、本研究はリン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル) (以下 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 PVC[40%(w/w)]と CaCO₃[28%(w/w)]

表1. TCPPの放散量測定結果 (ug/m²h, n=5, 25)

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

である。

3.3.1 壁紙サンプルから TCPP 放散量の測定

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1に示す。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)。

3.3.2 個人曝露量の試算

3.1.2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5のようになった。添加量10%と20%の場合で個人曝露濃度はTDI (tolerable daily intake) に超えた。そのため、リン酸エステル難燃剤による健康影響が懸念される。

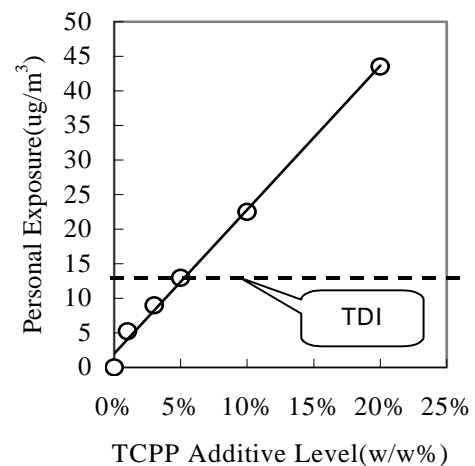


図5 壁紙サンプルにより曝露評価

3.3.3 健康リスクの試算

曝露集団は日本における有機リン難燃剤が添加される壁紙を使用する人とし、3.1.3に検討したリスク評価法を用いて、壁紙に TCPP を添加により発ガンリスクおよび遅発神経毒性リスクを計算し、それぞれ表2と表3に示す。

表 2. 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 3. 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

3.3.4 火災リスク低減の試算

曝露集団は健康リスク評価と同じとし、日本人の生涯火災遭う確率などのデータを使い、3.2 の評価方法を用いて火災リスクの低減を試算した。この結果は表 4-6 のようになる。

表 4. 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)	減少死者数(人)	リスク削減(万ドル)
1%	/	/	/
3%	/	/	/
5%	/	/	/
10%	16	2727	1306563
20%	9	3204	1535218

注: / はすべて燃焼してしまい、自己消炎時間の測定不可能。

表 5. 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 6. 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)	リスク削減(万ドル)
1%	/	/
3%	/	/
5%	/	/
10%	43924	151735
20%	51612	178293

3.3.5 最適添加量の検討

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た結果は図 6 に示す。誤差を評価した上、最適添加量は $12.5 \pm 2.5\%$ が提案できる。

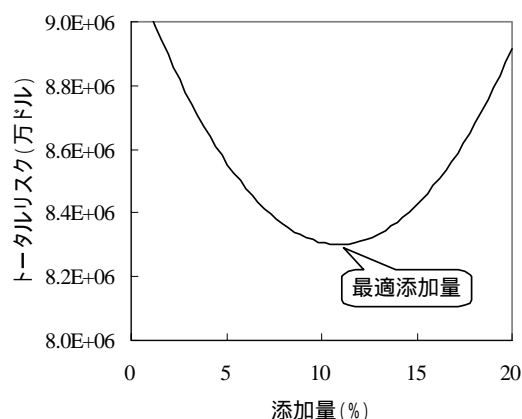


図 6. 壁紙に TCPP の最適添加量提案

4. まとめ

本研究は二律背反型環境問題へのリスク最小化手法を用いて、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。さらに、この方法を用いて壁紙に TCPP の最適添加量を検討した。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。

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, Vol. 196, No.3, 319-326, 2004
- 4) Paul C. Hartmann, Daniel Bürgi : Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air., Chemosphere, Vol.57, No.8, 781-787, 2004
- 5) Sabine Kemmlin, 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
- 6) Håkan Carlsson, Ulrika Nilsson: Video Display Units: An Emission Source of the Contact Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment, Environmental Science & Technology ,Vol. 34, No. 18, 3885 - 3889, 1999
- 7) European pre-standard ENV 13419-1, 1999
- 8) Home office. Fire statistics UK 1993. London: Home office, 1995