

- る健康被害病院モニター報告」より一、
中毒研究, 26, 72-77, 2013.
- 9) Casas L., Zock J.P., Carsin A.E.,
Fernandez-Somoano A., Esplugues A.,
Santa-Marina L., Tardón A., Ballester F.,
Basterrechea M., Sunyer J.: The use of
household cleaning products during
pregnancy and lower respiratory tract
infections and wheezing during early life,
Int. J. Public Health, 58, 757-764, 2013.
- 10) Zock J.P., Plana E., Jarvis D., Antó J.M.,
Kromhout H., Kennedy S.M., Künzli N.,
Villani S., Olivieri M., Torén K., Radon K.,
Sunyer J., Dahlman-Hoglund A., Norbäck
D., Kogevinas M.: The use of household
cleaning sprays and adult asthma: an
international longitudinal study, *Am. J.
Respir. Crit. Care Med.*, 176, 735-741,
2007.
- 11) Mehta A.J., Adam M., Schaffner E.,
Barthélémy J.C., Carballo D., Gaspoz J.M.,
Rochat T., Schindler C., Schwartz J., Zock
J.P., Künzli N., Probst-Hensch N.,
SAPALDIA Team.: Heart rate variability
in association with frequent use of
household sprays and scented products in
SAPALDIA, *Environ. Health Perspect.*,
120, 958-964, 2012.
- 12) Singer B.C., Destailats H., Hodgson A.T.,
Nazaroff W.W.: Cleaning products and air
fresheners: emissions and resulting
concentrations of glycol ethers and
terpenoids, *Indoor Air*, 16, 179-191, 2006.
- 13) Jo W.K., Lee J.H., Kim M.K.:
Head-space, small chamber and in-vehicle
tests for volatile organic compounds
(VOCs) emitted from air fresheners for
Korean market, *Chemosphere*, 70,
1827-1834, 2008.
- 14) 神野透人・香川(田中)聡子・小濱と
も子・宮川真琴・吉川淳・小松一裕・
徳永裕司: 室内空気中の総揮発性有機
化合物(TVOC)に対する芳香剤・消臭
剤の影響に関する研究, 国立衛研報,
125, 72-78, 2007.
- 15) Nazaroff W.W., Weschler C.J.: Cleaning
products and air fresheners: exposure to
primary and secondary air pollutants,
Atmos. Environ., 38, 2841-2865, 2004.
- 16) 厚生労働省: シックハウス(室内空気
汚染)問題に関する検討会,
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/other-iyaku.html?tid=128714>
- 17) World Health Organization (WHO):
Indoor air quality, organic pollutants.
Report on a WHO meeting, EURO reports
and Studies, vol.111, WHO regional office
for Europe, Copenhagen, Denmark, 1989.
- 18) Stenerson K.K.: ENVI-Carb Plus for the
Extraction of Propylene Glycol and
Ethylene Glycol from Water,
<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/reporter-us/envi-carb-plus-for.html#sthash.N96uUs9L.dpuf>
- 19) 井上嘉則: 測定の信頼性と精度管理,
環境測定絵とき基本用語(YAN環境測
定技術委員会編), オーム社, 東京,
p52-65, 2001
- 20) 高取聡・阿久津和彦・近藤文雄・和泉
俊一郎・牧野恒久・中澤裕之: 高速液体
クロマトグラフィー/タンデム型質量分
析法によるヒト母乳中のフタル酸モノ

- エステル類の分析, 分析化学, 56,
1025-1031, 2007.
- 21) 化学工業日報社: 15710 の化学商品,
化学工業日報社, 東京, pp2168, 2010
- 22) 独立行政法人製品評価技術基盤機構
(NITE) , GHS 表示のための消費者製
品のリスク評価手法の ガイダンス-付
属書 1 消費者製品のリスク評価に用
いる推定ヒト暴露量の求め方,
http://www.nite.go.jp/chem/risk/ghs_risk_consumer_exposure.pdf
- 23) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報
部: 国際化学物質安全性カード「ジエチ
レングリコール」 ,
<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0619c.html>
- 24) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報
部: 国際化学物質安全性カード「ジエチ
レングリコールモノグリジルエーテ
ル」 ,
<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0039c.html>
- 25) Aschmann S.A., Martin P., Tuazon E.C.,
Arey J., Atkinson R.: Kinetic and product
studies of selected glycol ethers with OH
radicals, Environ. Sci. Technol., 35,
4080-4088, 2001.

Table 1. Abbreviations, CAS numbers, physical and chemical properties, and suppliers of the investigated chemicals.

Chemicals	Abbreviation	CAS	Molecular weight	logKow	Boiling point (°C)	Supplier ^a
Propylene glycol	PG	57-55-6	76.1	-0.92	188	A
1,2-Butanediol	12BG	584-03-2	90.1	-0.34	194	B
1,3-Butanediol	13BG	107-88-0	90.1	-0.29	207	B
1,4-Butanediol	14BG	110-63-4	90.1	-0.83	228	B
2,3-Butanediol	23BG	513-85-9	90.1	-0.92	182	B
Diethylene glycol	DEG	111-46-6	106.1	-1.98	245	B
Dipropylene glycol ^b	DPG	110-98-5 ^b	134.2	-0.7~-1.5	232	B
Hexylene glycol	HG	107-41-5	118.2	0.58	197	B
Diethylene glycol monoethyl ether	DGMEE	111-90-0	134.2	-0.15	196	B
Diethylene glycol monobutyl ether	DGMBE	112-34-5	162.2	0.56	230	B
Propylene glycol monomethyl ether	PGMME	107-98-2	90.1	-0.49	120	A
Propylene glycol monoethyl ether	PGMEE	1569-02-4	104.2	0.3	132	C
Propylene glycol monobutyl ether	PGMBE	5131-66-8	132.2	1.15	170	B
Propylene glycol monomethyl ether acetate	PGMMEA	108-65-6	132.2	0.3	146	B
Diethylene glycol monoethyl ether acetate	DGMEEA	112-15-2	176.2	0.32	217	B
Diethylene glycol monobutyl ether acetate	DGMBEA	124-17-4	204.3	1.3	245	B
2-Ethyl-1-hexanol	2E1H	104-76-7	130.2	2.28	187	B
3-Methoxy-3-methylbutanol	MMB	56539-66-3	118.2	0.18	174	B

^a A: Kanto Chemical Co., Inc., B: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., C: Junsei Chemical Co., Ltd.

^b Mixture of three isomers. CAS number were described on the product label.

Table 2. List of samples studied.^a

No.	Classification	Ingredients
1	衣料用お手入れ剤	繊維潤滑剤、除菌剤、消臭剤、エタノール、香料
2	消臭機能付きリネンウォーター	消臭液(液体イオン交換体)、精製水、香料、防腐剤
3	消臭機能付きリネンウォーター	消臭液(液体イオン交換体)、精製水、香料、防腐剤
4	リネンウォーター	水、ラベンダー水、防腐剤
5	リネンウォーター	水、香料、防腐剤 ^b
6	消臭・芳香剤	消臭液(液体イオン交換体)、精製水、香料、防腐剤
7	衣類用消臭剤	消臭液、精製水、香料、界面活性剤、防腐剤
8	リネンウォーター	消臭液(液体イオン交換体)、精製水、香料、防腐剤
9	芳香剤	消臭液(液体イオン交換体)、精製水、香料、防腐剤
10	リネンウォーター	香料、界面活性剤 ^c
11	リネンウォーター	蒸留水、エッセンシャルオイル(天然香料)、防腐剤
12	衣類・布製品・空間用芳香消臭剤	非イオン界面活性剤、植物抽出エキス、エタノール、安定化剤、香料、防腐剤
13	布製品用消臭剤	植物抽出物消臭剤、除菌剤、香料
14	アイロン用のリンスプレー	水溶性ポリマー、シリコン、香料
15	ルームスプレー	— ^c
16	空間用芳香剤	—
17	空間用芳香剤	—
18	アイロン用仕上げ剤	水溶性ポリマー、シリコン、香料
19	ルームフレグランス	— ^d
20	防臭下着スプレー	アルコール、除菌剤、消臭剤、香料、水
21	室内清浄用	ポリシロキサン誘導体、界面活性剤、エタノール、凝集剤、二酸化チタン、香料
22	衣類しわとり剤	繊維潤滑剤、消臭剤、エタノール、香料
23	衣類・布製品・空間用消臭剤	両性界面活性剤、緑茶エキス、除菌剤、香料、エタノール
24	衣類・布製品用消臭剤	トウモロコシ由来消臭成分、除菌成分(有機系)、香料

^a No. 14 およびNo.18は未測定

^b 貼付されていた日本語表示をはがすと英語で成分表示されていた[aqua (purified water), hexylene glycol, trideceth-9, peg-40 hydrogenated castor oil, perfume (fragrance), polysorbate 20, hexyl cinnamal, citronellol, limonene, butylphenyl methylpropional, linalool, benzyl salicylate, alpha-isomethyl ionone, citral, coumarin, geraniol, magnesium nitrate, magnesium chloride, methylchlorisothiazolinone, methylisothiazolinone]

^c 表示なし

^d 貼付されていた日本語表示をはがすと英語で成分表示されていた[fragrance contains essential oils vetiver (grass) + patchouli + black currant, zinc ricinolate, sodium iminodisuccinate, alcohol ethoxylate, deionized water, benzoisothiazolinone]

Table 3. GC/MS conditions in this study.

Chemicals	RT(min)	Monitoring ions [m/z] ^a	IS ^b
PGMME	5.53	<u>45</u> , 47, 75	DCB-d ₄
PGMEE	5.97	31, <u>45</u> , 59	DCB-d ₄
PGMMEA	6.72	<u>43</u> , 45, 72	DCB-d ₄
PGMBE	8.26	45, <u>57</u> , 87	DCB-d ₄
MMB	9.52	41, <u>73</u> , 103	DCB-d ₄
2E1H	10.18	41, 43, <u>57</u>	DCB-d ₄
23BG	11.29	43, <u>45</u> , 57	PG-d ₈
PG	11.49	31, 43, <u>45</u>	PG-d ₈
DGMEE	11.82	45, 59, <u>72</u>	PG-d ₈
HG	11.90	43, <u>56</u> , 59	PG-d ₈
DGMEEA	12.54	43, 72, <u>87</u>	Nap-d ₈
12BG	12.56	<u>39</u> , 58, 59	Nap-d ₈
13BG	13.24	<u>43</u> , 45, 57	Nap-d ₈
DGMBE	13.84	45, <u>57</u> , 75	Nap-d ₈
DPG-1	14.24	<u>45</u> , 59, 89	DEG-d ₈
DGMBEA	14.41	43, 57, <u>87</u>	DEG-d ₈
DPG-2	14.77	45, <u>59</u> , 103	DEG-d ₈
DPG-3	14.84	45, <u>59</u> , 103	DEG-d ₈
14BG	15.21	<u>42</u> , 57, 71	DEG-d ₈
DEG	15.86	<u>45</u> , 75, 76	DEG-d ₈
DCB-d ₄	10.28	150	
PG-d ₈	11.41	49	
Nap-d ₈	13.38	136	
DEG-d ₈	15.78	49	

^a Underline means quantifying ion.

^b Internal standard used for quantification.

Table 4. Limit of detection (LOD), limit of quantification, and recoveries of chemicals investigated.

	LOD ^a (µg/mL)	LOQ ^a (µg/mL)	Recoveries					
			0.8 µg/mL		4 µg/mL		40 µg/mL	
			Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
PG	0.17	0.56	105	6.6	94	4.6	95	0.44
12BG	1.6	5.5	- ^b	-	96	5.7	100	2.3
13BG	0.68	2.3	-	-	87	2.6	93	1.9
14BG	0.096	0.32	97	4.1	99	0.48	98	1.1
23BG	0.13	0.43	86	6.2	95	2.0	96	1.5
DEG	0.26	0.88	111	9.8	97	1.1	99	1.1
DPG ^c	0.20	0.65	-	-	109	1.5	98	1.7
HG	0.043	0.14	74	2.5	90	1.6	89	3.3
DGMEE	0.087	0.29	95	3.8	89	0.46	92	1.6
DGMBE	n.c. ^d	2.0 ^e	-	-	122	1.7	98	1.3
PGMME	0.11	0.38	96	4.9	95	2.1	98	0.49
PGMEE	1.3	4.3	-	-	94	4.6	97	1.3
PGMBE	0.068	0.23	95	3.0	96	2.1	98	0.61
PGMMEA	0.069	0.23	87	3.7	99	1.7	99	0.87
DGMEEA	0.055	0.18	100	2.3	96	0.35	98	1.2
DGMBEA	n.c.	2.6 ^e	-	-	132	2.0	101	1.9
2E1H	0.047	0.16	96	2.1	95	1.5	97	1.5
MMB	0.053	0.18	89	2.5	94	1.3	98	2.3

^a LOD and LOQ were calculated based on three and ten times the standard deviation obtained from the recovery test (12BG, 13BG, DPG and PGMEE: 4 µg/mL, others: 0.8 µg/mL).

^b -: Not tested.

^c Calculated as mixture.

^d n.c.: Not calculated.

^e LOQs of DGMBE and DGMBEA were calculated as follow: $LOQ = (\text{average of control sample}) + 5 \times (\text{standard deviation obtained from control sample})$.

Table 5. Concentrations ($\mu\text{g/mL}$) of chemicals investigated in the samples.

Samples ^a	Chemicals																	
	PG	12BG	13BG	14BG	23BG	DEG	DPG	HG	DGMEE	DGMBE	PGMME	PGMEE	PGMBE	PGMMEA	DGMEEA	DGMBEA	2E1H	MMB
1	^b	-	-	-	-	-	6.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2.2	-	tr ^c	-	-	1.6×10^1	1.4×10^3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	1.4×10^1	1.1×10^3	-	9.2×10^{-1}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	7.4×10^3	-	-	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	6.0×10^1	-	1.9×10^3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	1.6×10^1	4.1×10^2	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	5.4×10^2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	1.1×10^1	6.1×10^2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	1.9	-	-	-	-	1.5×10^1	1.0×10^3	-	8.8×10^{-1}	2.1	-	-	-	-	-	-	4.1×10^{-1}	-
10	3.3×10^2	-	-	-	-	-	4.7×10^2	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	9.9×10^2	-	-	-	-	-	2.8×10^2	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-
12	2.9×10^4	-	-	-	-	-	5.1×10^2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	1.1	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	1.1×10^3	-	-	-	-	-	1.4×10^3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	1.5	-	-	-	-	2.0×10^1	1.9×10^2	-	7.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	4.4	-	-	-	-	1.0×10^1	3.5×10^1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	8.1	-	-	-	-	-	5.1×10^3	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-
20	8.7×10^2	-	-	-	-	-	2.4×10^2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.7×10^2
21	1.1×10^2	-	-	-	-	-	1.1	-	4.5×10^1	7.1	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	4.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-	2.1×10^1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2×10^{-1}	-
24	4.4×10^2	-	-	-	-	2.4×10^3	2.8×10^2	-	1.5×10^1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a No.14 and No.18 were absent.

^b Not detected.

^c Between LOD and LOQ.

Table 6. Concentration, detection number, and detection frequency of target chemicals detected.

Range ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	PG	13BG	DEG	DPG	DGMEE	DGMBE	2E1H	MMB
10<	5	1	0	5	6	4	2	0
10~100<	0	0	7	3	2	0	0	0
100~1000<	5	0	0	9	0	0	0	1
1000~10000<	1	1	1	5	1	0	0	0
10000 \leq	1	0	0	0	0	0	0	0
Detection number	12	2	8	22	9	4	2	1
Detection frequency (%)	55	9.1	36	100	41	18	9.1	4.5

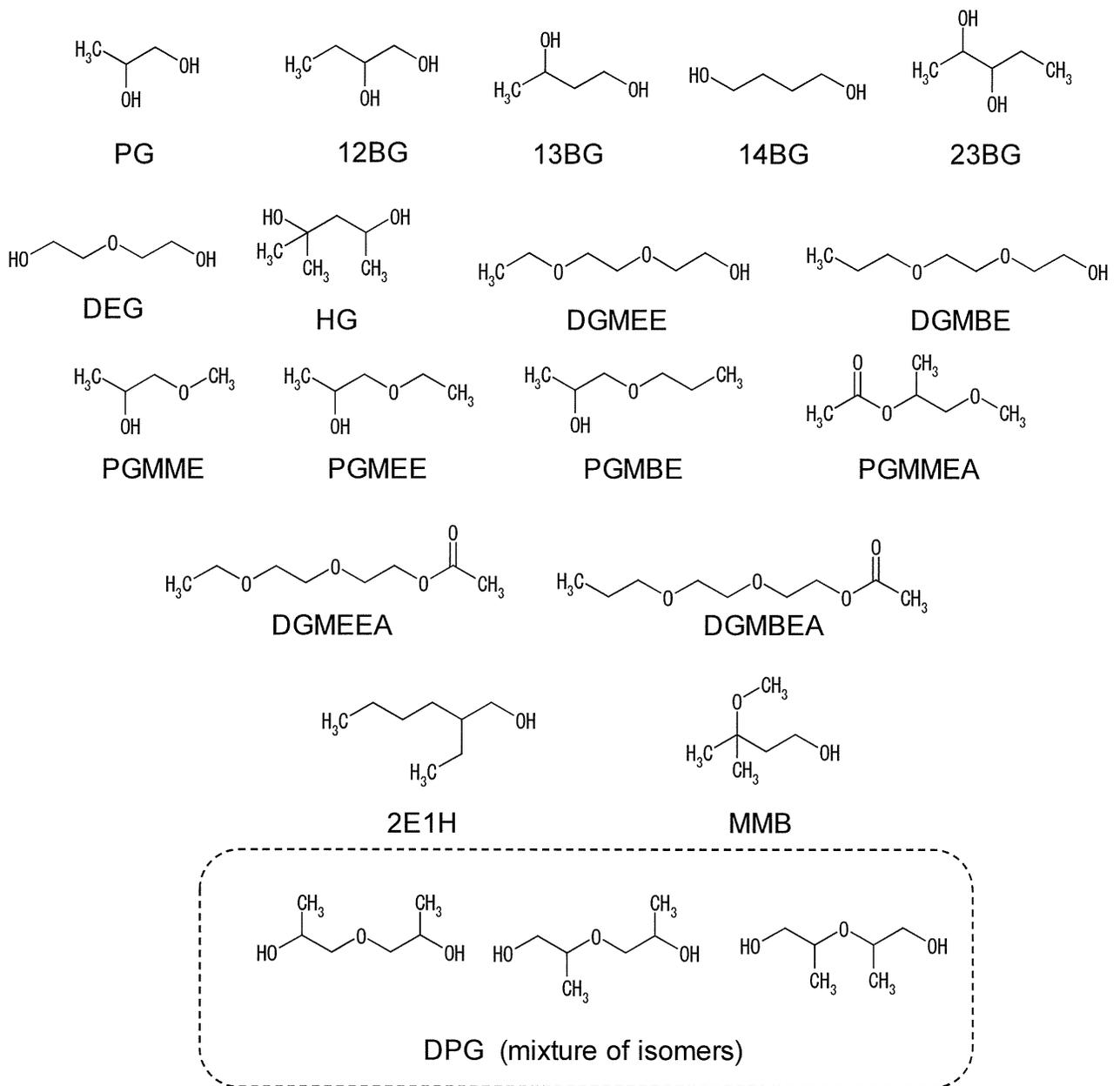


Fig.1 測定対象とした化学物質の構造式
(DPG は異性体混合物)

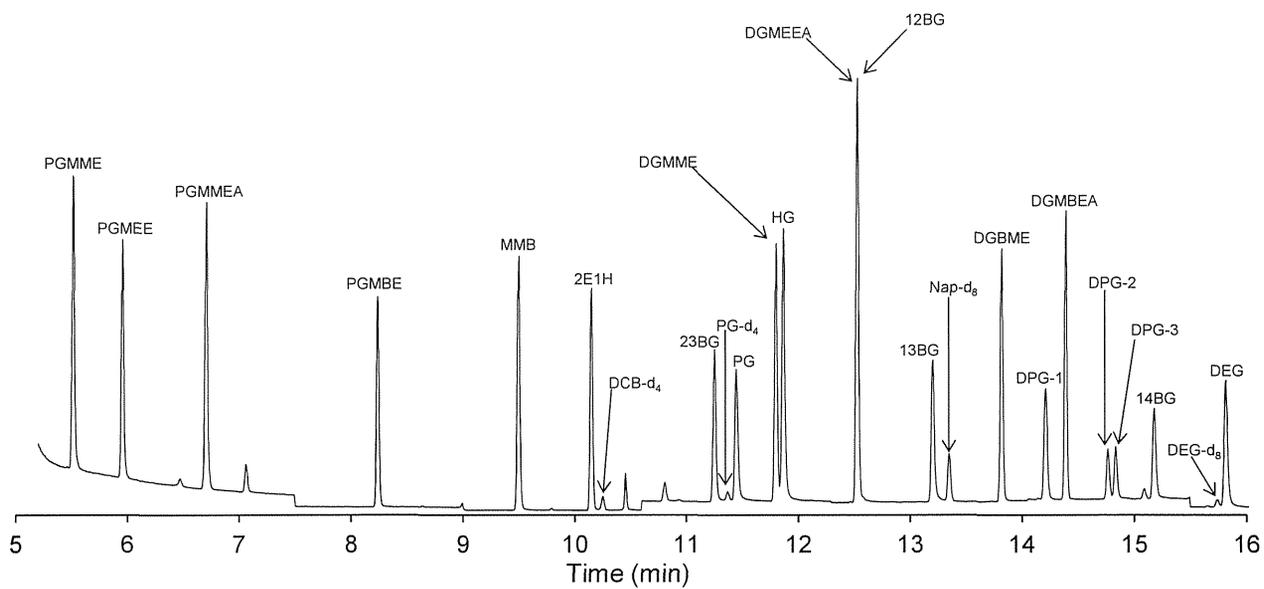


Fig.2 標準溶液の TIC クロマトグラム (4 µg/mL)

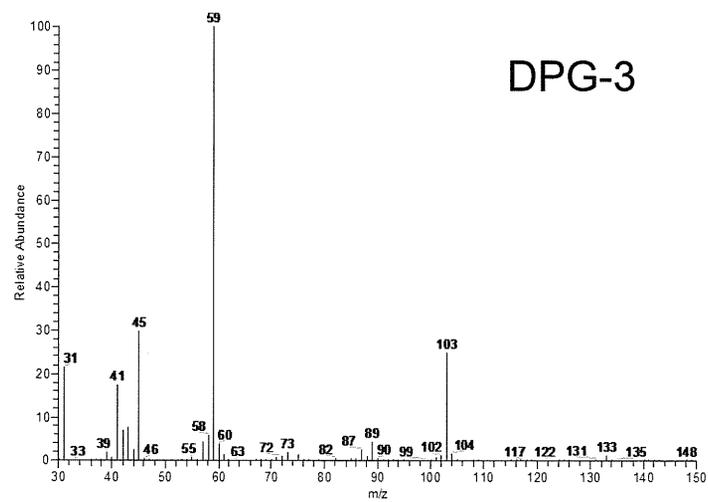
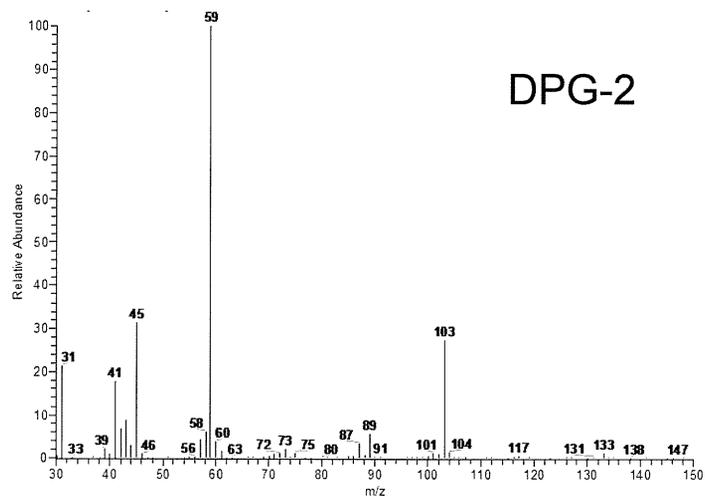
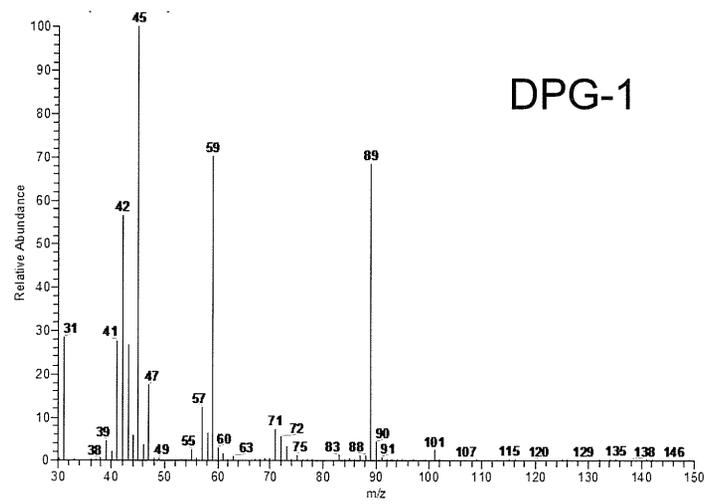


Fig.3 DPG の各異性体のマススペクトル

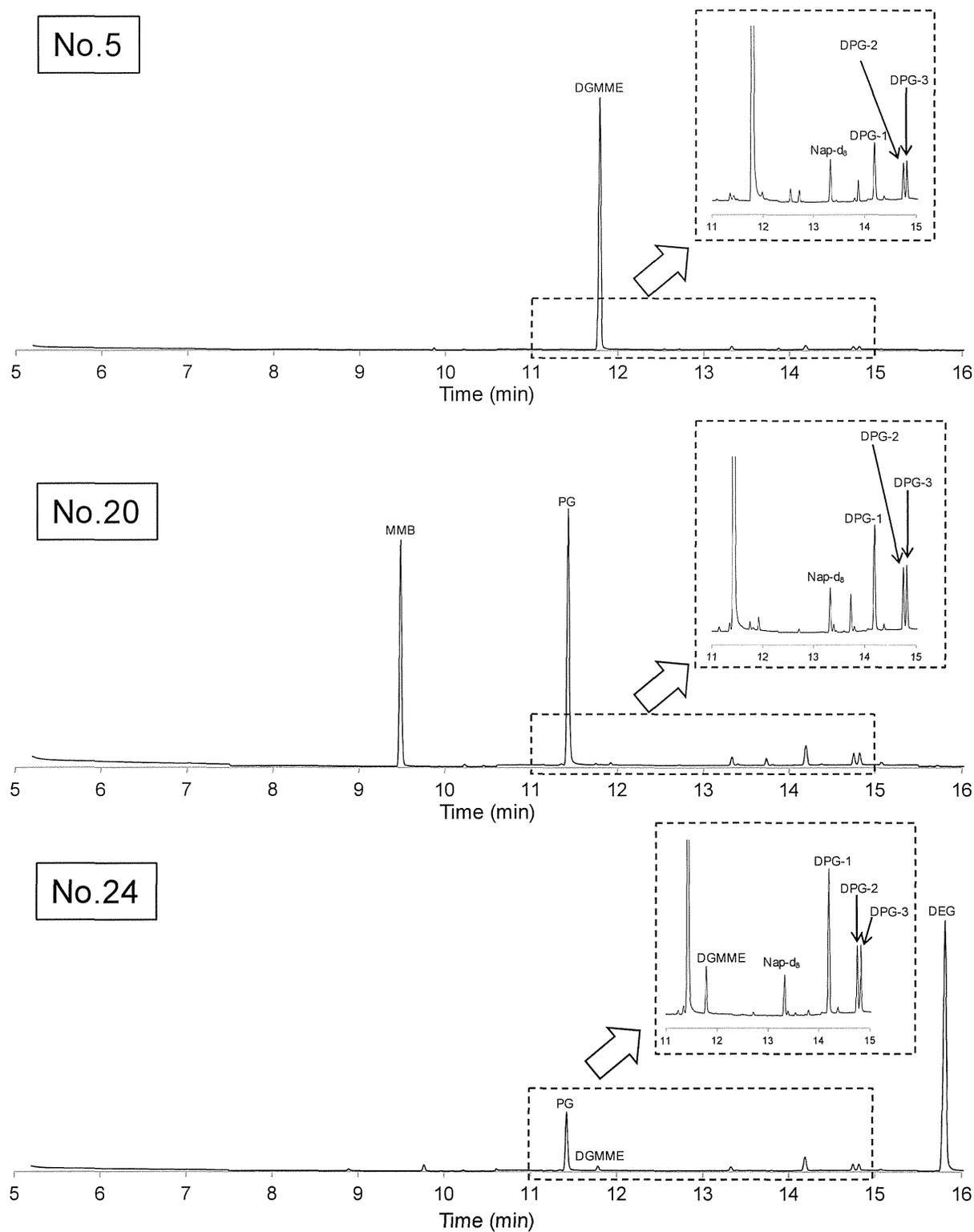


Fig.4 試料溶液の TIC クロマトグラム

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究年度終了報告書

家庭用品から放散される揮発性有機化合物/準揮発性有機化合物の
健康リスク評価モデルの確立に関する研究

非定常型暴露シミュレーション手法の開発

研究分担者 東野 晴行

独立行政法人 産業技術総合研究所安全科学研究部門

環境暴露モデリンググループ 研究グループ長

研究要旨

室内環境の化学物質濃度は、居住者のライフスタイルによって大きく異なる可能性がある。したがって試料採取時間が限定される実態調査のみで暴露評価を実施することに限界がある。そこで本研究では、非定常型暴露シミュレーション手法の開発を目的として、スプレー型消費者製品の暴露評価に必要なスプレー噴霧量およびスプレー噴霧の粒子径分布などの暴露係数の調査を実施したところ、国内流通スプレー製品 31 種類の平均噴霧量は 0.85 g/回または g/秒であり、そのうち 12 試料の粒子径の中央値は 73.18 μm であった。スプレー噴霧を対象としたシミュレーション手法の開発として、測定値と検証されている粒子径分布を考慮した既存モデルを簡略化し、粒子径分布が不明な場合でも適用可能なモデルを作成した。開発したモデルの計算結果は参考とした既存モデルの計算結果とほぼ一致した。

A. 研究目的

室内環境はヒトの生涯のうち最も長く過ごす場所であり、吸入暴露評価においてきわめて重要である。室内環境中の化学物質濃度は多様性に富む製品の、多様な使用方法・使用形態によって化学物質が空気中に放散することで成り立っている。家庭内にある製品には構成的な放散源と一過性の放散源となるものがあり、前者の放散速度はほぼ一定、すなわち定常的な放散と見なせるのに対して、後者は使用時のごく短期間に放散がみられる

がその他の時間には放散が認められないなどの定常的な放散とは見なせない、すなわち非定常的な放散であると考えられる。

これまで行われた国内一般住宅における室内濃度の実態調査では、近年トルエンやキシレンなどの室内濃度に減少傾向が認められ、厚生労働省の室内空気中化学物質の室内濃度指針値の超過も少ない（国交省 2006）。一方で、防虫剤の主成分として用いられている *p*-ジクロロベンゼンは高濃度の検出事例があり、多くの

実態調査でガイドラインを超過している（たとえば国衛研 2013）。*p*-ジクロロベンゼン濃度は、クローゼット・押入の扉の開閉などの生活行動の違いなどの居住者のライフスタイルに依存し、住宅間の差が大きい。このようなライフスタイルに依存する化学物質の場合には試料採取時間が限定される実態調査のみで暴露評価を実施することに限界がある。

そこで本研究では、非定常型暴露シミュレーション手法の開発を目的として、スプレー型消費者製品の暴露評価に必要なスプレー噴霧量およびスプレー噴霧の粒子径分布などの暴露係数に関する調査するとともに、スプレー噴霧を対象としたシミュレーション手法を開発した。

B. 研究方法

B.1 スプレー噴霧量の測定

B.1-1 試料の選択

スプレー製品とは、圧縮空気や高圧ガスにより圧力を加えた液体を噴出する缶スプレーと、機械的な動作で噴霧するポンプまたはトリガー式スプレーの2つに分けられる（図1）。これらのスプレーは、日用品としてラッカー、塗料、防水・撥水、さび止め、芳香・消臭、洗浄、エアダスター、殺虫剤、虫除け、除草剤、化粧品として香水、化粧水、整髪、制汗、日焼け止め、医薬品として殺菌・消毒、噴霧薬などの用途に用いられている。どの製品も一般住宅でよく用いられていることから測定対象として各用途3～6商品を選択し、計31種類の商品を試験に供した（表1）。商品は茨城県つくば市近郊のホームセンター、ドラッグストアな

どで購入した。

B.1-2 測定方法

精密電子天秤（メトラー製ME2002、最小単位0.01g）を用いてスプレー製品の使用開始直前から使用終了直後まで噴霧1回または噴霧1秒ごとにスプレー缶・ボトルの重量を測定した（図2（1））。測定は各試料3連とし、その結果をデータロガー（アズワン B-LOG-01）に取り込んだ。ここでは、重量の差分を1回または1秒あたりの噴霧量とした。

B.2 スプレー噴霧時の粒子径分布の測定

B.2-1 測定方法

B.1で測定対象とした商品の中から12種類を選択し、レーザー回折式粒度分布測定装置（Sympatec社製 HLEOS/KR）を用いてスプレー噴霧時の体積基準粒子径分布および体積基準平均粒子径を測定した（図2（2））。本装置は、レーザー光を粒子に照射し、その散乱光の強度を測定することで、粒子径分布を測定する。測定は製品1種類あたり3連とし、「防水スプレー安全確保マニュアル作成の手引き」（厚生省1998）に準拠して行った。

B.2-2 試料

試料は缶スプレーから7種類、ポンプまたはトリガー式スプレーから5種類を、一つの用途に偏らないよう配慮しつつ、用途内シェア等を考慮して選択した（表2）。

B.3 スプレーモデルの開発

既存の文献データベース、放散速度データベースおよび各国の製品暴露評価に関するホームページなどを対象として、既存のスプレーモデルにおけるモデル式、必要パラメータ、出力内容などについての情報を収集した。収集した情報を参考として、スプレー噴霧特有である非揮発性化学物質の液滴を評価するための、スプレーの粒子径分布を反映したスプレーモデル式を構築し、室内濃度推定モデルを開発した。

C. 結果

C.1 スプレー噴霧量の測定 (図3)

同一試料の3連測定間誤差について検討を行った。1回または1秒あたりの噴霧量が時間的な変化しないと仮定して単位あたりの噴霧量を推定し、変動係数を算出すると0.31%~5.86%であり、試験の再現性は良好で、測定手法に依存する誤差は少ないものと思われた。試料は同一時期、同一店舗での購入のため同一ロットである可能性が高く、ロットの違いは評価できないが、個々の試料での噴霧量の差異は小さいものと思われた。

使用回数あるいは使用時間と製品重量に関して線形回帰分析を行ったところ、決定係数が0.975~1.000であり、1回または1秒あたりの噴霧量が一定で時間的に変化しないと仮定は妥当であることが示された。ただし、使用開始直後および使用終了直前に関してはいくつかの試料で単位あたりの噴霧量が少なくなる傾向が認められ、特に缶スプレーの使用終了直前ではその傾向が顕著であった。

平均的な噴霧量を算出すると0.85 g/

回またはg/秒で、その標準偏差は0.55であった。内容量に対する噴霧量の割合で評価した場合には0.34%/回または%/秒、その標準偏差は0.20であった。なお、この場合のスプレー製品1缶あたりの平均的な使用回数は429回となる。

缶スプレーとポンプまたはトリガー式スプレーの平均噴霧量は1.04 g/秒と0.58 g/回であり、1回と1秒が同じだと仮定して平均の差の検定を実施したところ、有意 ($p<0.05$) な差が認められた。

C.2 スプレー噴霧時の粒子径分布の測定 (図4)

噴霧1回を一つの単位とすることから、0.5 sec の変化を全て含んだ体積基準粒子径分布を今回は代表値とした。

測定した12試料の粒子径の中央値の平均と標準偏差は $73.18 \pm 47.17 \mu\text{m}$ で、算術平均の平均と標準偏差は $86.12 \pm 50.14 \mu\text{m}$ であった。缶スプレー式では中央値の平均と標準偏差は $77.71 \pm 62.82 \mu\text{m}$ で、算術平均の平均と標準偏差は $93.93 \pm 65.81 \mu\text{m}$ であった。ポンプまたはトリガー式では中央値の平均と標準偏差は $66.84 \pm 10.71 \mu\text{m}$ で、算術平均の平均と標準偏差は $75.18 \pm 12.71 \mu\text{m}$ であった。ポンプまたはトリガー式は測定したどの製品でもほぼ同じ中央値と算術平均を持っていた。

スプレー噴霧の粒子径分布を測定した12種類の粒子径 $10 \mu\text{m}$ 以下の割合は算術平均3.1%、幾何平均0.86%であった(表2)。

C.3 スプレーモデルの開発

C.3-1 既存モデル

スプレーモデルはスプレー噴霧特有である非揮発性化学物質の液滴等を評価する数理モデルと、揮発性化学物質の拡散を、瞬時拡散と仮定して一時的な放散として評価する数理モデルの2種類がある。これまで公開されている前者の非揮発性のためのスプレーモデルは多くなく、SprayExpo と ConsExpo (仮に非揮発性モデルと呼ぶ) の二つが知られている。一方、後者の揮発性のためのスプレーモデルは、ConsExpo (仮に揮発性モデルと呼ぶ)、E-Fast や iAIR などが知られており、ConsExpo は、非揮発性、揮発性化学物質の両者を評価できる。

ドイツの労働安全衛生研究所によって開発された SprayExpo は、労働環境における噴霧装置の使用に伴う非揮発性化学物質への暴露を評価することを目的として開発されたモデルである。乱流拡散、液滴蒸発、重力沈降などを考慮した液滴輸送モデルを基本としている。さらにオーバースプレーによる被塗物に塗布されない液滴の割合を計算するモジュールなども搭載され、労働環境における塗布作業のシナリオを想定したモデルである。

オランダ国立公衆衛生環境研究所 (RIVM) によって開発された ConsExpo は、消費者製品の暴露評価を行うために開発されたモデルの一つで、評価対象の一つとしてスプレー噴霧があり、揮発性および非揮発性化学物質の評価を行うことが可能である。この ConsExpo (非揮発性モデル) による非揮発性化学物質の推定では、粒子径別重力沈降を考慮したワンボックスモデルを採用しており、各

種暴露シナリオに関するパラメータをデータベースに搭載していることが特徴である。粒子径別重力沈降に関してはストークスの式 (式1) によって推定される。

$$v_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta} \quad \text{式1}$$

ここでは、 v_s : 終端速度 [m/s]、 D_p : 液滴径 [m]、 ρ_p : 液滴密度 [kg/m³]、 ρ_f : 流体密度 [kg/m³]、 g : 重力加速度 [m/s²]、 η : 流体粘度 [g/(cm·s)] で、C.3 の検討時には、液滴を水、流体を空気と仮定して、 ρ_p を 999.973、 ρ_f を 1.293、 η を 1.81×10^{-5} とした。なお、 g は 9.807 と設定した。液滴粒子量・濃度は以下の数式 (式2、式3) を用いて推定されている。

$$\frac{dA_{air}(\delta)}{dt} = \left(-q_{vent} - v_s(\delta) \times \frac{S}{V}\right) \times A_{air}(\delta) \quad \text{式2}$$

$C_{air}(t) = \frac{1}{V} \int A_{air}(\delta, t) d\delta \quad \text{式3}$
 A_{air} : 液滴量 [μg]、 q_{vent} : 換気回数 [1/sec]、 v_s : 終端速度 [m/s]、 S : 液滴が落下する面の表面積 [m²]、 V : 部屋の容積 [m³]、 δ : 液滴の粒子径 [μm]、 C_{air} : 液滴濃度である。以上のように ConsExpo (非揮発性モデル) では、一般的な室内濃度推定時のパラメータである容積や換気回数以外に粒子径分布情報 (平均値とばらつき、あるいは粒子径別割合) を入力する必要がある。

C.3-2 モデルの開発

昨年度開発した非定常シミュレーションモデルがワンボックスモデルを基本としていることから、ワンボックスモデルに搭載可能であり、実測値との比較によって精度が確認されている、粒子径別重力沈降を考慮した ConsExpo (非揮発性

モデル)を参考としてシミュレーション手法を検討することとした。ConsExpo(非揮発性モデル)は、粒子径分布の情報を必要とするが、粒子径分布の情報は暴露評価者にとって準備することが難しいパラメータの一つである。そこで、精度を保ちながら簡略化、主として入力情報の単純化を図ることとした。

一般に吸入暴露への影響は粒子径 10 μm 以下の粒子の寄与が重要とされていることから 10 μm 以下の粒子濃度に着目して、スプレー噴霧シミュレーション手法を開発した。具体的には ConsExpo(非揮発性モデル、式1~式3)を用いて 10 μm 以下の粒子濃度を計算した。計算条件は C.2 で測定したスプレーの一部を放散源として粒子径分布を設定し、換気回数を 0.5 回/h、床面積を 10 m^3 、容積を 25 m^3 とした。この結果、経過時間と室内濃度との間に線形の関係性が認められた(図5)。この関係性を利用し、以下のような近似式を求めた。

$$C_{air}(t) = \frac{W_p \times Q_{10}}{V} (\alpha t + 1) \quad \text{式4}$$

ここで t : 噴霧からの経過時間[sec]、 α : 係数 -0.00080、 W_p : 一回当たりの噴霧量[μg]、 Q_{10} : 粒子径 10 μm 以下の液滴割合 [%]である。さらに係数 α について換気回数との関連性を検討したところ、換気回数との間に比例関係が認められ、これを式で表すと以下となった。

$$\alpha = \beta n + \gamma \quad \text{式5}$$

ここで β : 係数 -0.00020、 γ : 係数 -0.00074、 n : 換気回数 [回/h] であり、決定係数は 0.997 と高い。これらの式をまとめると以下となった。

$$C_{air}(t) = \frac{W_p \times Q_{10}}{V} [(\beta n + \gamma)t + 1] \quad \text{式6}$$

D. 考察

D.1 スプレー噴霧量の測定

缶スプレーとポンプまたはトリガー式スプレーの平均噴霧量には有意な差が認められたが、これは1回=1秒と仮定した場合の結果である。実際には缶スプレーの噴霧時間は1秒より長いと思われ、(独)産業技術総合研究所と(独)製品評価技術基盤機構のアンケート調査(AIST&NITE 2010)では殺虫剤の缶スプレーの1プッシュ当たりの時間が2.77秒との報告がある。この値を一般的な缶スプレーの噴霧時間として噴霧一回あたりの缶スプレーの平均噴霧量を算出すると2.88 (=1.04 x 2.77) g/回となり、ポンプまたはトリガー式スプレーの噴霧量より缶スプレーの噴霧量が約5倍多く、暴露係数としては缶スプレーの数値は別に設定しなければ暴露量を過少評価する可能性が高い。したがって1回あたりの噴霧量としては、缶スプレーで2.88 g/回、ポンプまたはトリガー式スプレーで0.58 g/回を用いることで精度の高い暴露評価が可能になると思われる。

D.2 スプレー噴霧時の粒子径分布

粒子径 10 μm 以下の割合は、国民生活センターが実施した 2001 年の消臭剤の調査(2001)では平均 17.67%、2005 年の虫よけ剤(2005)では平均 9.75%、2013 年の衣類用スプレーの調査では 17.04%、防水スプレーでは 0.37%で、本研究での 1 2 種類の商品の測定結果は若干低く

(表2)、スプレー製品から放散される粒子による吸入暴露に対する影響は全体的には小さい。しかし、最も高い商品では14.9%であったことから、使用頻度や使用量によっては暴露に関して詳細な評価が必要であると思われた。

D.3 非定常型暴露シミュレーション手法の開発

経過時間と室内濃度との間に線形の関係性が認められ(図5)、時間当たりの濃度の減少量が一定であった。本来、液滴濃度に比例して沈着量が決まるので、時間経過に伴う濃度の減少によって沈着量も減少するはずであるが、微小な変化であったため、近似的に線形とみなすことができたものと思われた。

測定値と検証されている粒子径分布を考慮した ConsExpo (非揮発性モデル) と、今回構築したモデル式(式6)を、C.2 で取得したデータを用いて比較した。その結果、両者はほぼ一致していることを確認した(図6)。

E. 結論

スプレー噴霧に関する暴露評価手法の開発を目的として、スプレー噴霧に関する暴露係数を取得し、また簡便な濃度推定手法を構築した。既存のスプレー評価モデルの一つである ConsExpo (非揮発性モデル) では濃度推定のために粒子径分布の入力が必要であるが、国内製品において粒子径分布データ、特にばらつきに関するデータは公開されていず、計算を行うためのハードルが極めて高い。これに対して今回開発したモデルは粒子径

10 μm 以下の割合から計算を行うことができ、すでに本調査および国民生活センターによる調査によって国内の約 50 種類の商品についての情報が集積されており、本モデルを用いた暴露評価の基盤が整備されている。

F. 参考文献

- 1) 国土交通省 2006. 新築住宅における化学物質濃度の実態調査.
- 2) 国立医薬品食品衛生研究所 2013. 平成24年度室内空気汚染全国実態調査・新築住宅調査結果の概要. 第17回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 配付資料.
- 3) (独)産業技術総合研究所と(独)製品評価技術基盤機構 2010. 生活行動パターン情報等のアンケート調査.
- 4) 厚生省 1998. 防水スプレー安全確保マニュアル作成の手引き(概要版). <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/katei/manu/bousui/bousuimanual.html>
- 5) 国民生活センター 2001. スプレータイプの消臭剤の商品テスト結果.
- 6) 国民生活センター 2005. 虫よけ剤ー子供への使用についてー.
- 7) 国民生活センター 2013. フッ素樹脂、シリコーン樹脂等を含む衣類用スプレー製品の安全性.

G. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
 - 1) 篠崎裕哉、梶原秀夫、東野晴

行 (2014) シックハウス症候
群の評価のための室内暴露
評価ツールの開発(3)、第 55
回大気環境学会年会、p339.
(2014年9月、松山)

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

表 1 測定対象のスプレー製品一覧

用途	商品	方式 ¹	試料番号	備考 ²
殺虫剤	殺虫剤 1 (企業 A)	C	1	ハエ・カ用シェア 23%
	殺虫剤 2 (企業 B)	C	2	ハエ・カ用シェア 41%
	殺虫剤 3 (企業 C)	C	3	ハエ・カ用シェア 12%
	殺虫剤 4 (企業 B)	C	4	ゴキブリ用シェア 63%
虫除け	虫除け 1 (企業 B)	C	5	シェア 6%
	虫除け 2 (企業 D)	C	6	シェア 7%
	虫除け 3 (企業 B)	P	7	シェア 6%
	虫除け 4 (企業 D)	P	8	シェア 7%
芳香・消臭剤	芳香・消臭剤 1 (企業 E)	C	9	シェア 8%
	芳香・消臭剤 2 (企業 F)	C	10	シェア 9%
	芳香・消臭剤 3 (企業 G)	P	11	シェア 14%
	芳香・消臭剤 4 (企業 H)	P	12	シェア 6%
制汗	制汗 1 (企業 H)	C	13	アンケートシェア 1位 ³
	制汗 2 (企業 I)	C	14	アンケートシェア 2位 ³
	制汗 3 (企業 J)	P	15	アンケート男性使用 1位 ⁴
整髪	整髪 1 (企業 H)	C	16	ロコミ 2位 ⁵
	整髪 2 (企業 H)	C	17	ロコミ 2位 ⁵
	整髪 3 (企業 K)	C	18	ロコミ 1位 ⁵
	整髪 4 (企業 L)	P	19	ロコミ 3位 ⁵
洗剤	洗剤 1 (企業 D)	C	20	ガラス用シェア 22%
	洗剤 2 (企業 M)	C	21	ガラス用シェア 10%
	洗剤 3 (企業 H)	P	22	浴室用シェア 58%
	洗剤 4 (企業 N)	P	23	トイレ用シェア 15%
	洗剤 5 (企業 H)	P	24	ガラス用シェア 55%
	洗剤 6 (企業 D)	P	25	
塗料	塗料 1 (企業 O)	C	26	
	塗料 2 (企業 P)	C	27	
	塗料 3 (企業 O)	C	28	
	塗料 4 (企業 P)	C	29	
その他	容器 1 (企業 Q)	P	30	
	容器 2 (企業 S)	P	31	

¹ C は缶スプレー、P はポンプまたはトリガー式スプレー

² シェアは 2009 年 SRI 調査結果より

³ <http://trendy.nikkeibp.co.jp/article/column/20090630/1027409/?ST=life>

⁴ <http://release.center.jp/2009/03/2702.html>

⁵ http://www.cosme.net/item/item_id/1091/top (2014 年 9 月 10 日閲覧)