

表 2 粒子径分布の測定結果

商品	試料 番号	方式 ⁶	中央値 (μm)	算術 平均	10 μm 以下の 体積割合(%)
殺虫剤 2 (企業 B)	2	C	107.90	118.11	1.75
虫除け 2 (企業 D)	6	C	108.93	154.83	0.17
虫除け 3 (企業 B)	7	P	48.71	54.05	2.17
芳香・消臭剤 1 (企業 E)	9	C	19.57	22.49	14.91
芳香・消臭剤 3 (企業 G)	11	P	71.40	83.19	0.30
芳香・消臭剤 4 (企業 H)	12	P	75.79	84.84	2.09
制汗 1 (企業 H)	13	C	56.55	63.68	3.83
制汗 2 (企業 I)	14	C	14.49	50.78	13.11
制汗 3 (企業 J)	15	P	66.15	72.65	0.18
整髪 2 (企業 H)	17	C	45.19	46.30	3.75
整髪 4 (企業 L)	19	P	72.15	81.17	0.05
洗剤 2 (企業 M)	21	C	191.33	201.35	0.12

⁶ C は缶スプレー、P はポンプまたはトリガー式スプレー

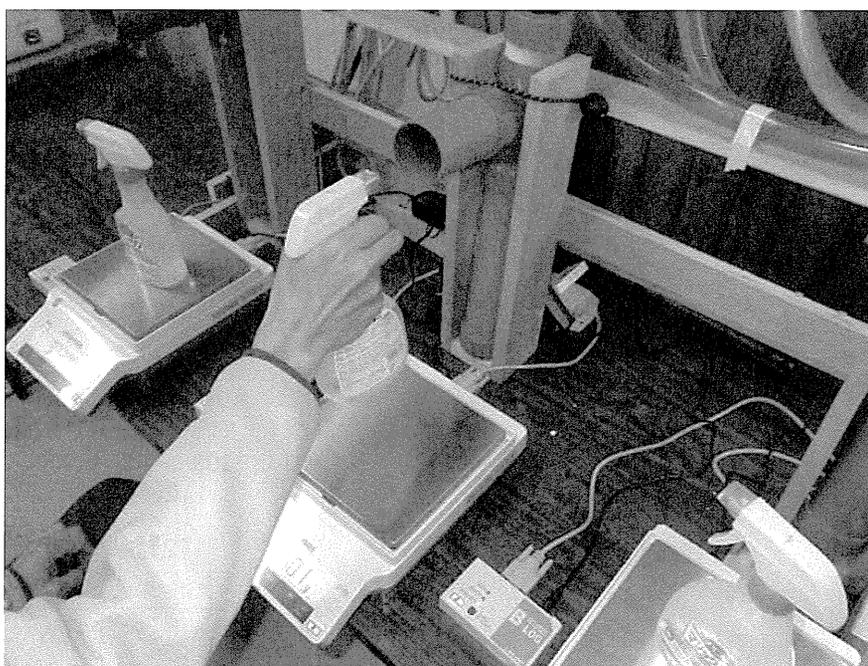


(1) 缶スプレー

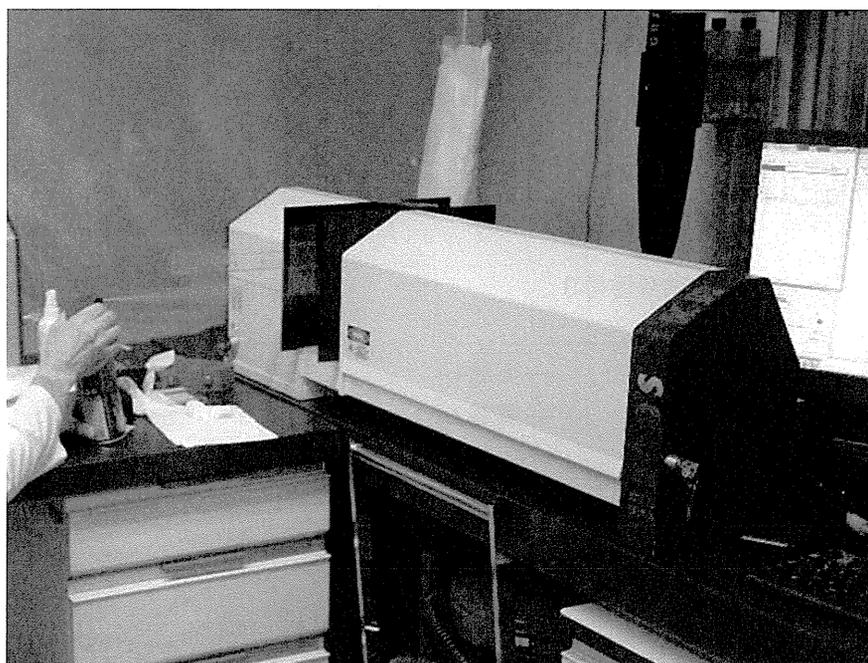


(2) ポンプまたは
トリガースプレー

図1 一般的なスプレー製品

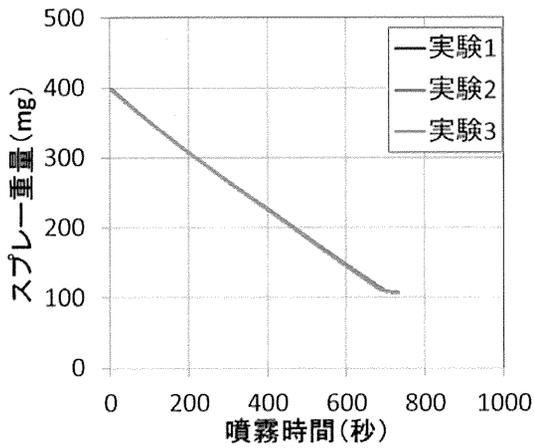


(1) 噴霧量測定

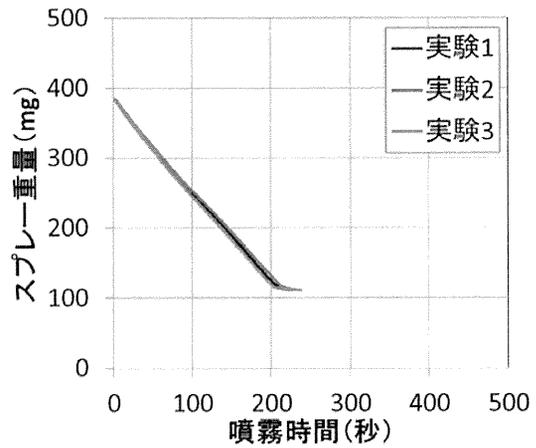


(2) 粒子径分布測定

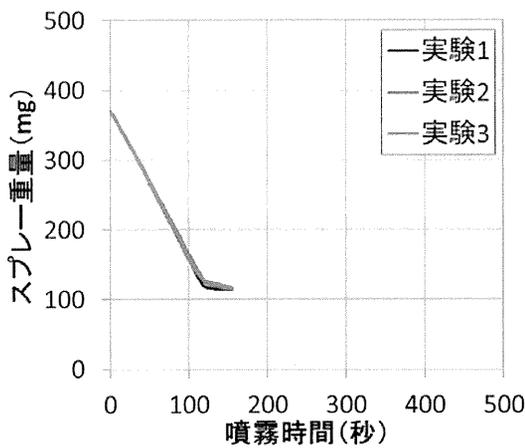
図2 噴霧量測定と粒子径分布測定の状態



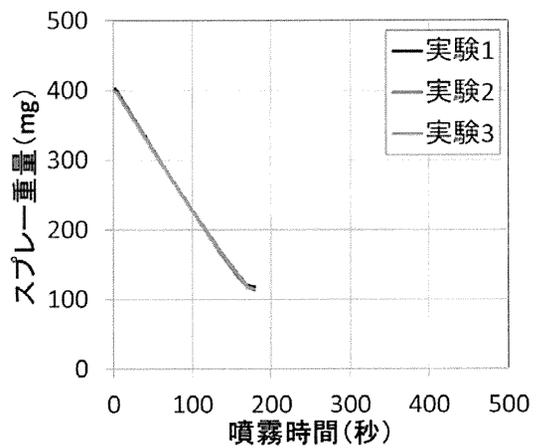
(1) 試料番号1



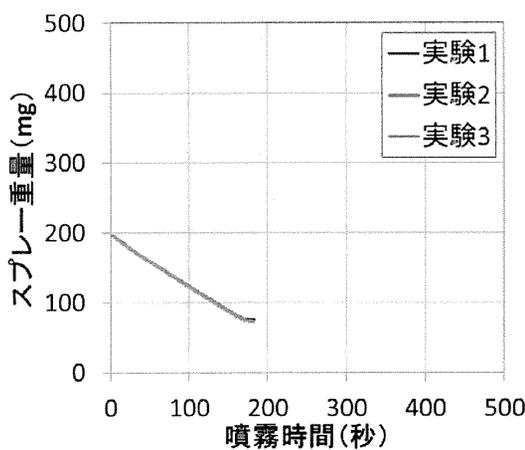
(2) 試料番号2



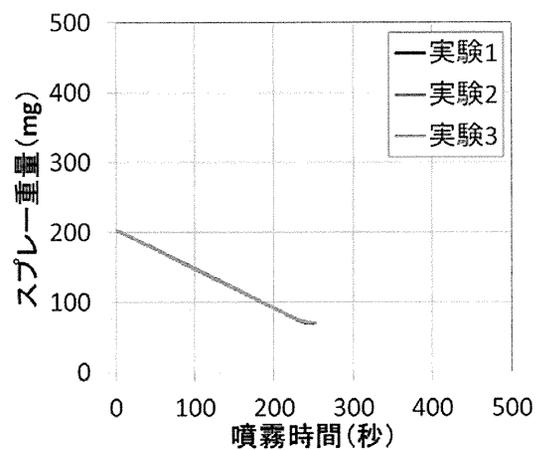
(3) 試料番号3



(4) 試料番号4

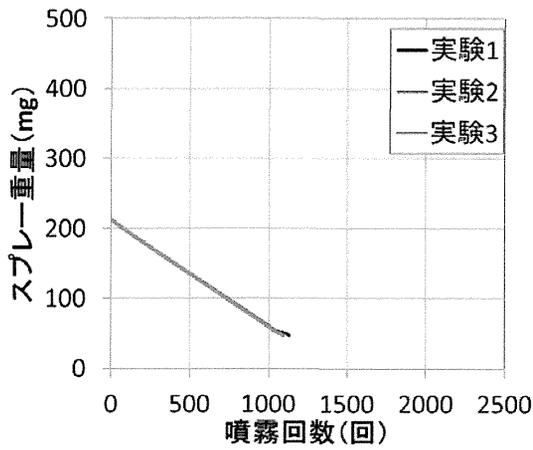


(5) 試料番号5

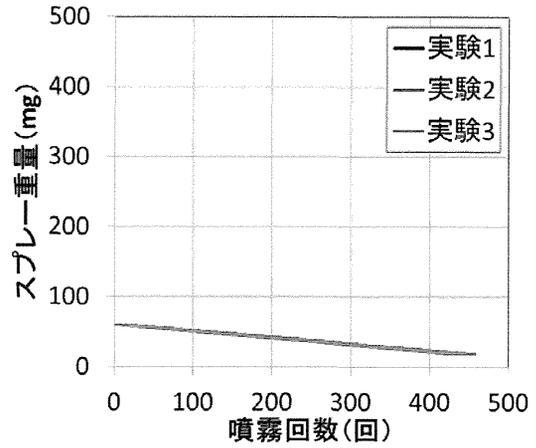


(6) 試料番号6

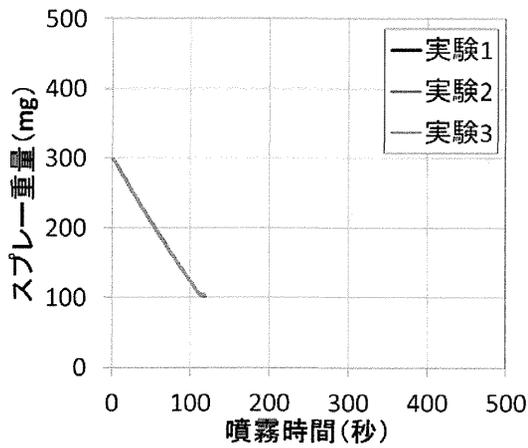
図3 スプレーの使用開始から終了直後までの重量の変化



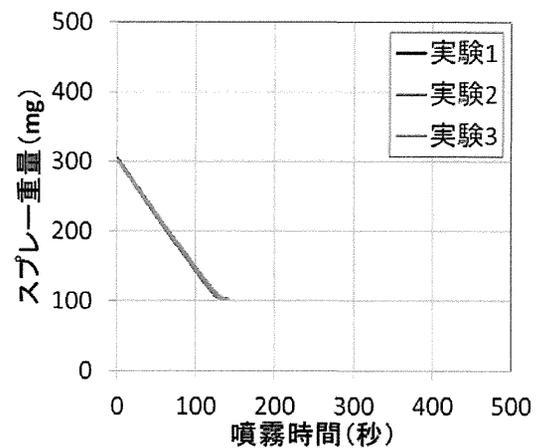
(7) 試料番号7



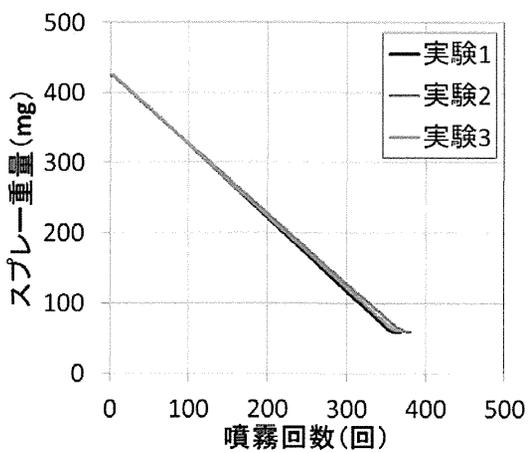
(8) 試料番号8



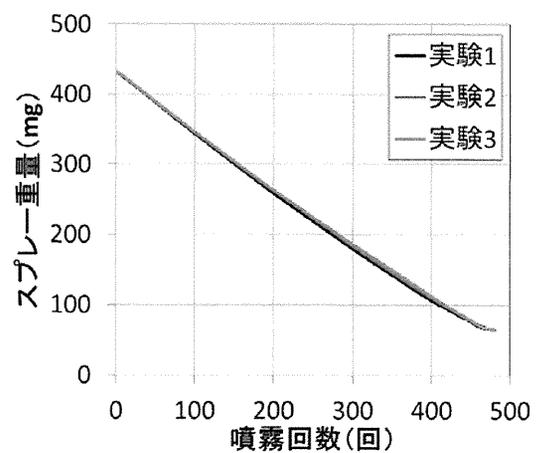
(9) 試料番号9



(10) 試料番号10

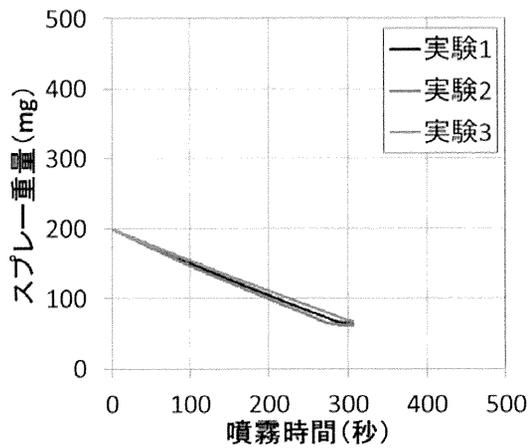


(11) 試料番号11

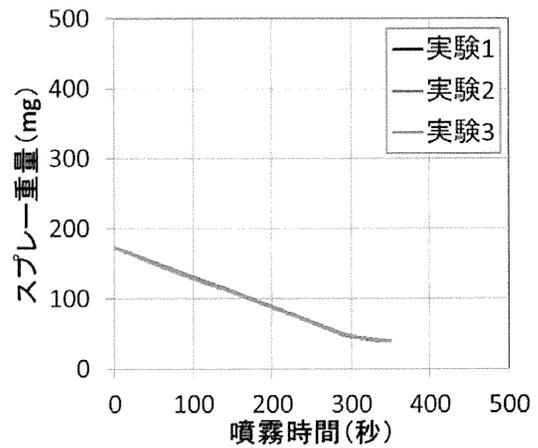


(12) 試料番号12

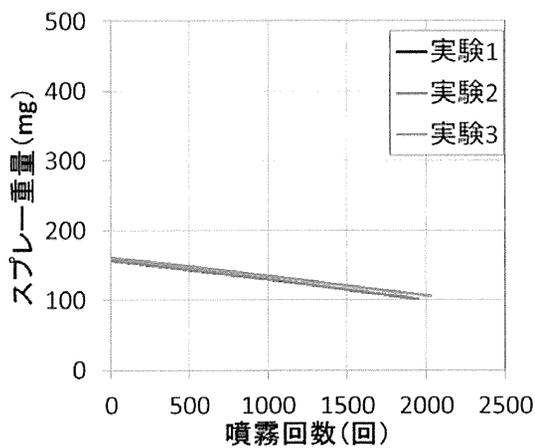
図3 スプレー使用開始から終了直後までの重量の変化 (つづき)



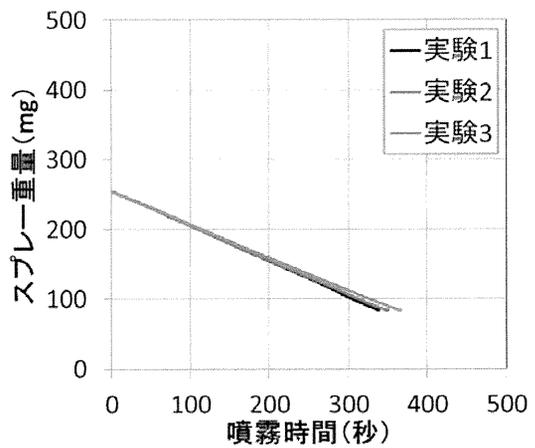
(13) 試料番号13



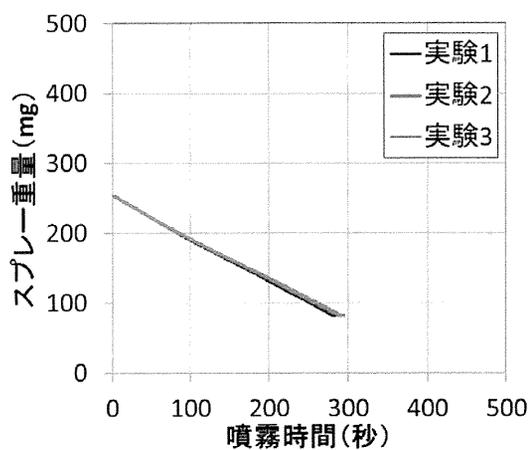
(14) 試料番号14



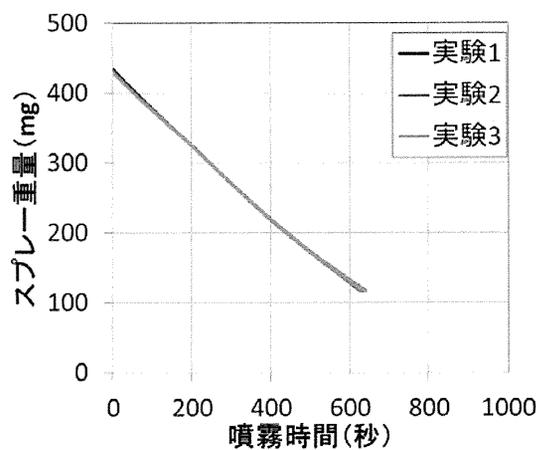
(15) 試料番号15



(16) 試料番号16

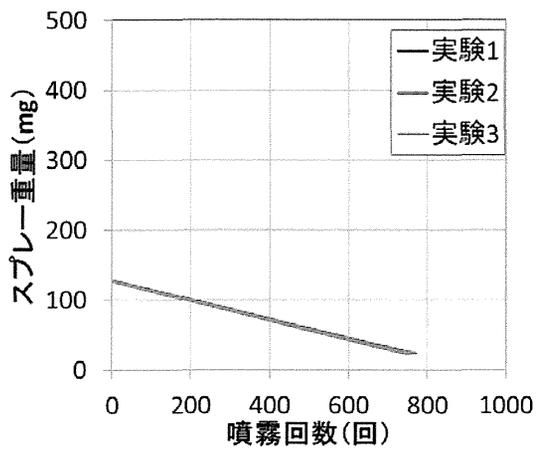


(17) 試料番号17

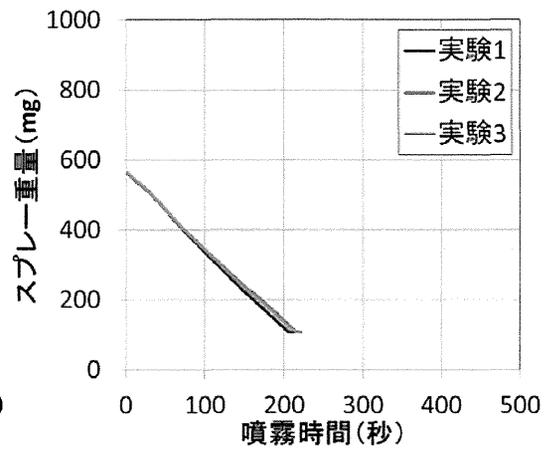


(18) 試料番号18

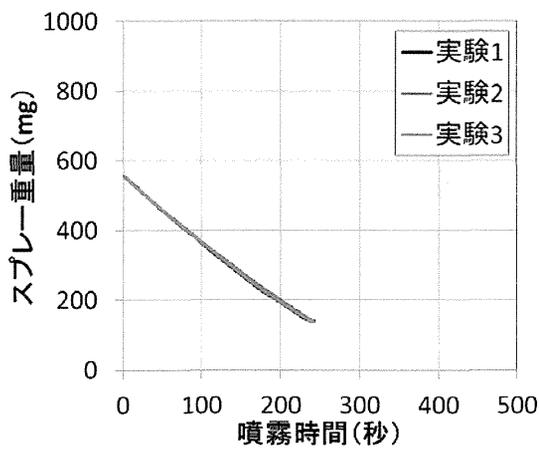
図3 スプレー使用開始から終了直後までの重量の変化 (つづき)



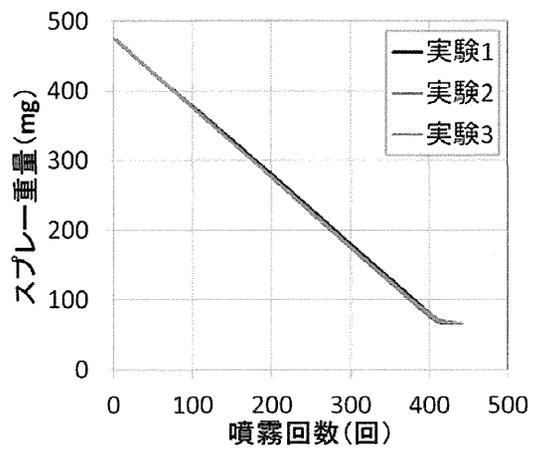
(19) 試料番号19



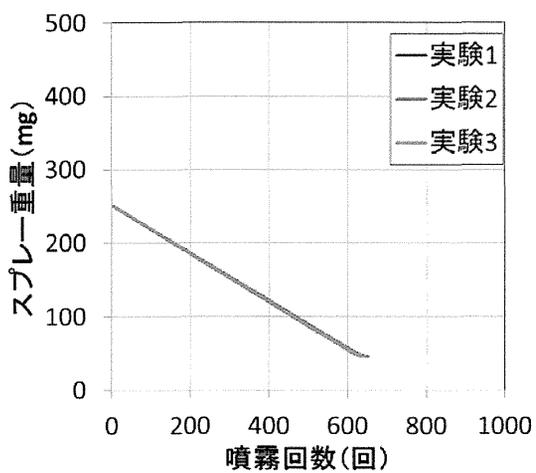
(20) 試料番号20



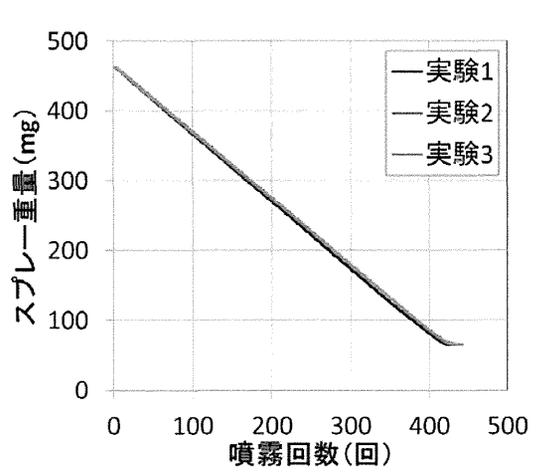
(21) 試料番号21



(22) 試料番号22

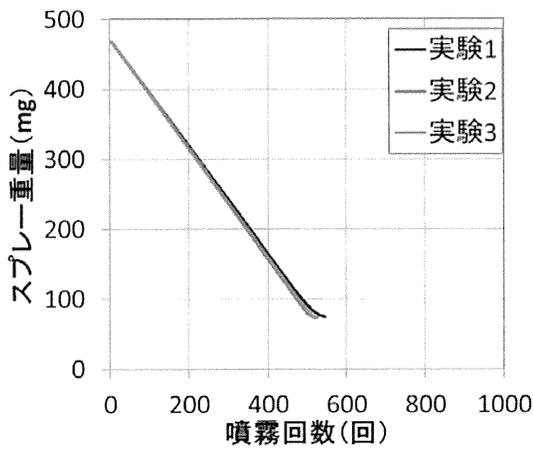


(23) 試料番号23

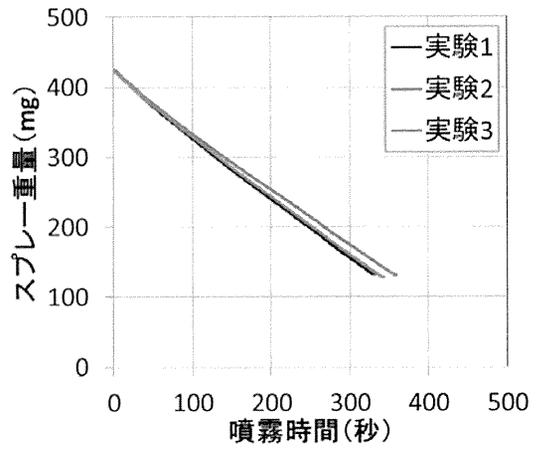


(24) 試料番号24

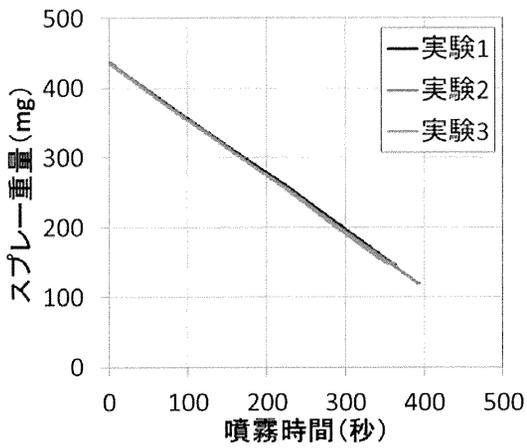
図3 スプレー使用開始から終了直後までの重量の変化 (つづき)



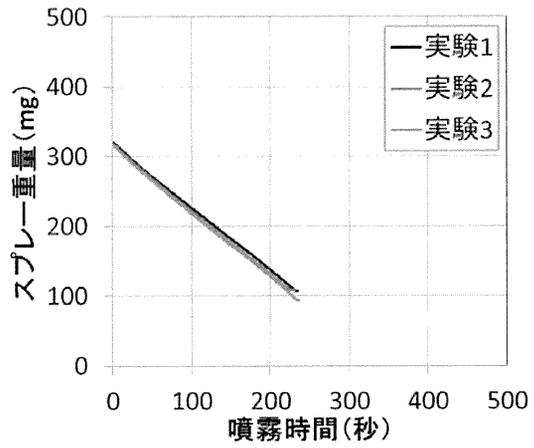
(25) 試料番号25



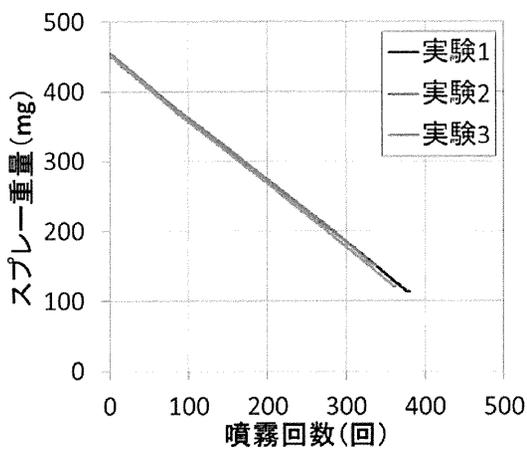
(26) 試料番号26



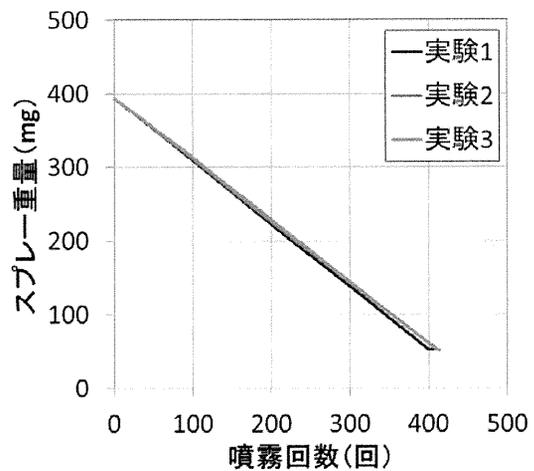
(27) 試料番号27



(28) 試料番号28

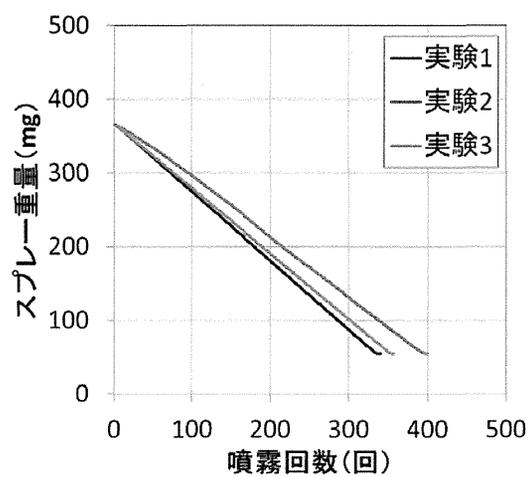


(29) 試料番号29



(30) 試料番号30

図3 スプレー使用開始から終了直後までの重量の変化 (つづき)



(31)試料番号31

図3 スプレー使用開始から終了直後までの重量の変化 (つづき)

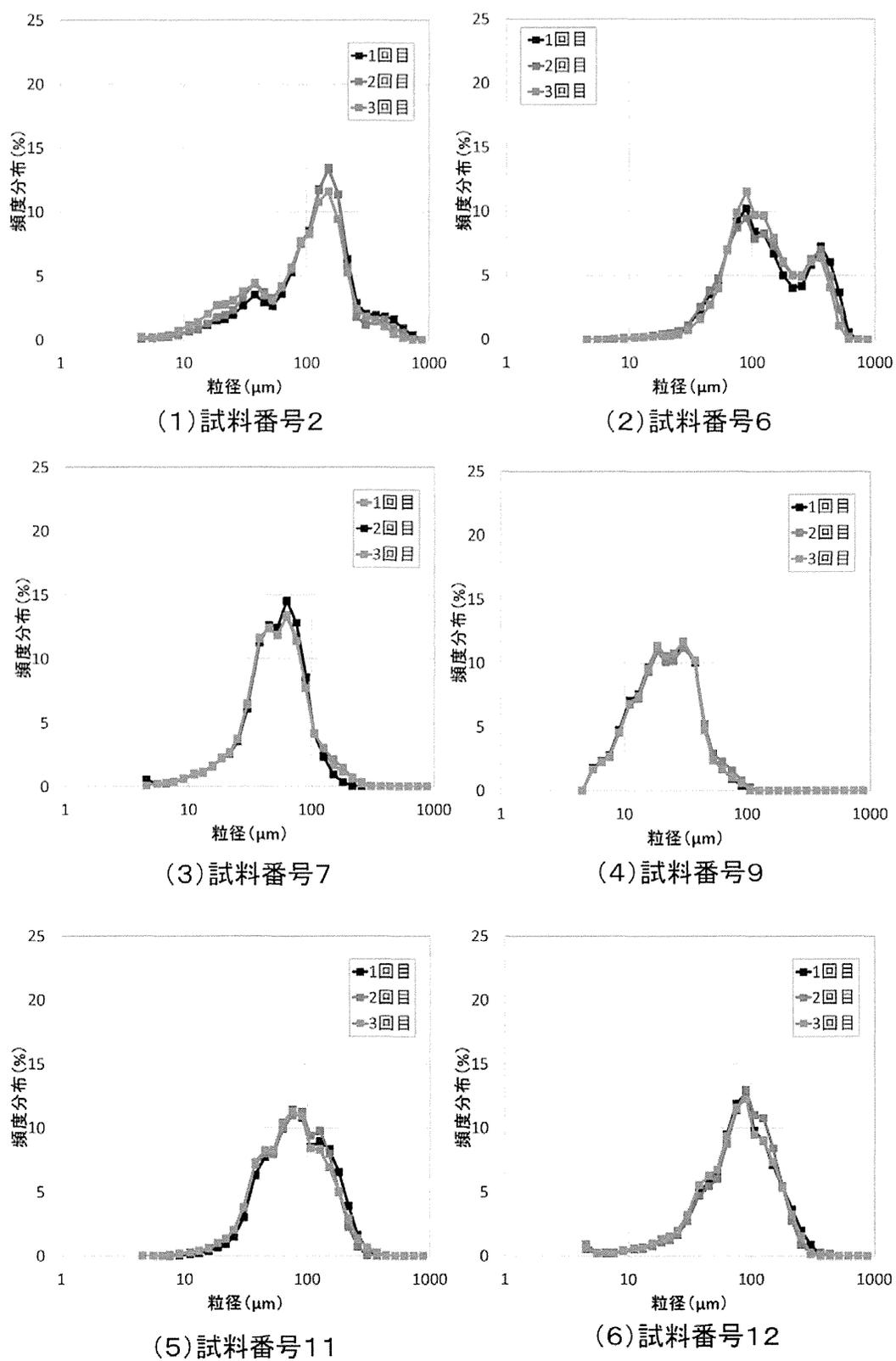
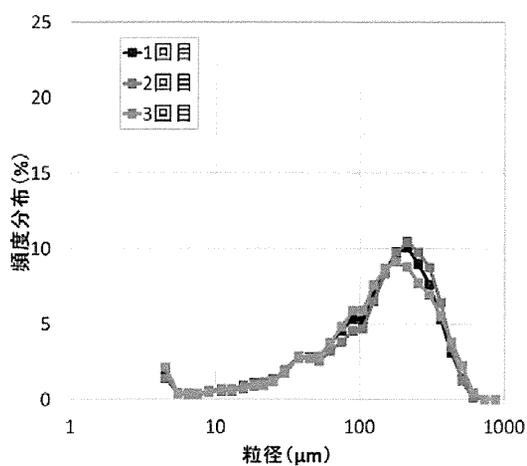
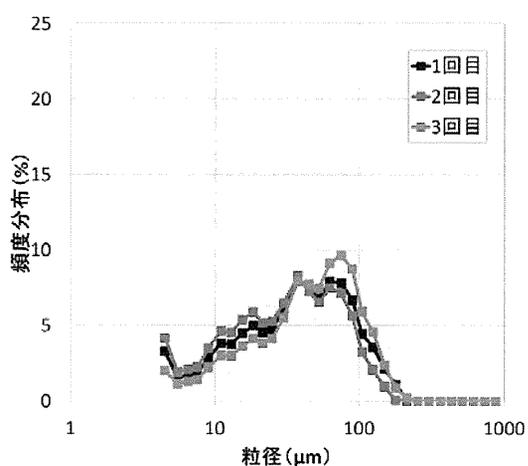


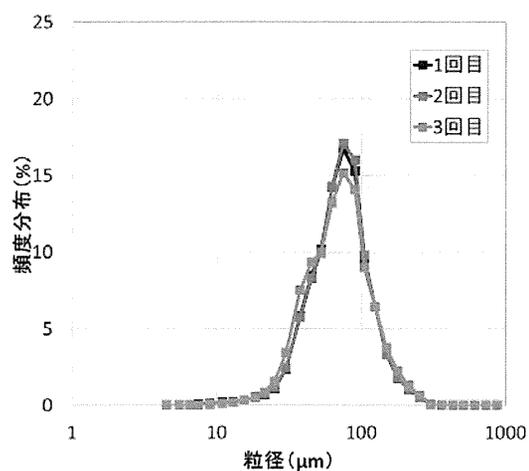
図4 スプレー噴霧時の粒子径分布



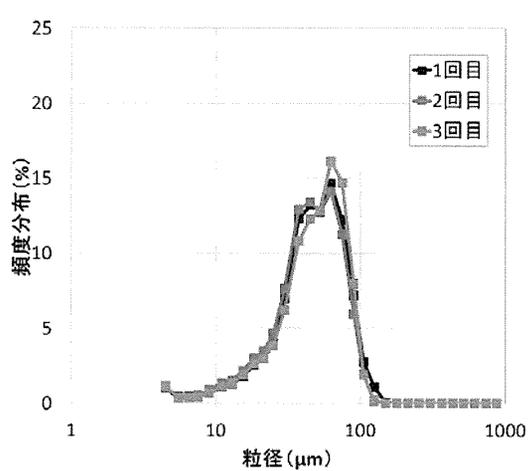
(7) 試料番号13



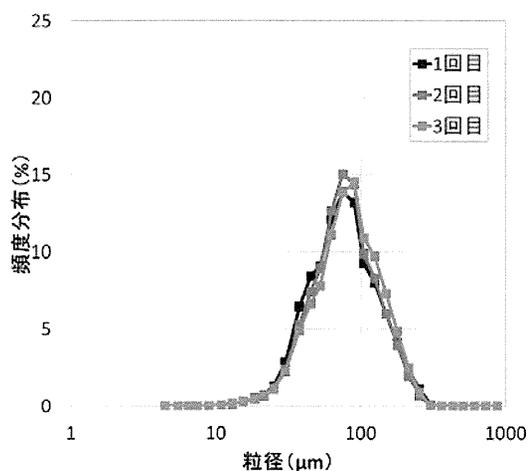
(8) 試料番号14



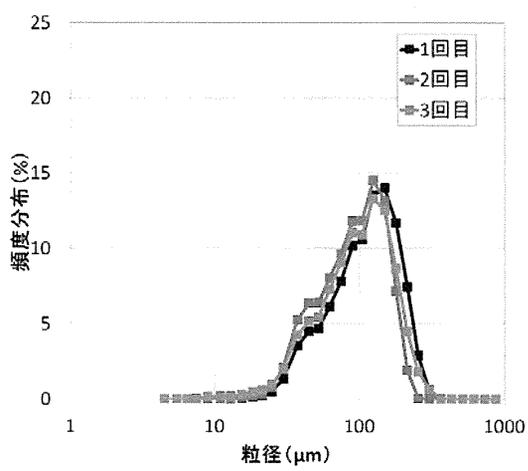
(9) 試料番号15



(10) 試料番号17



(11) 試料番号19



(12) 試料番号21

図4 スプレー噴霧時の粒子径分布 (つづき)

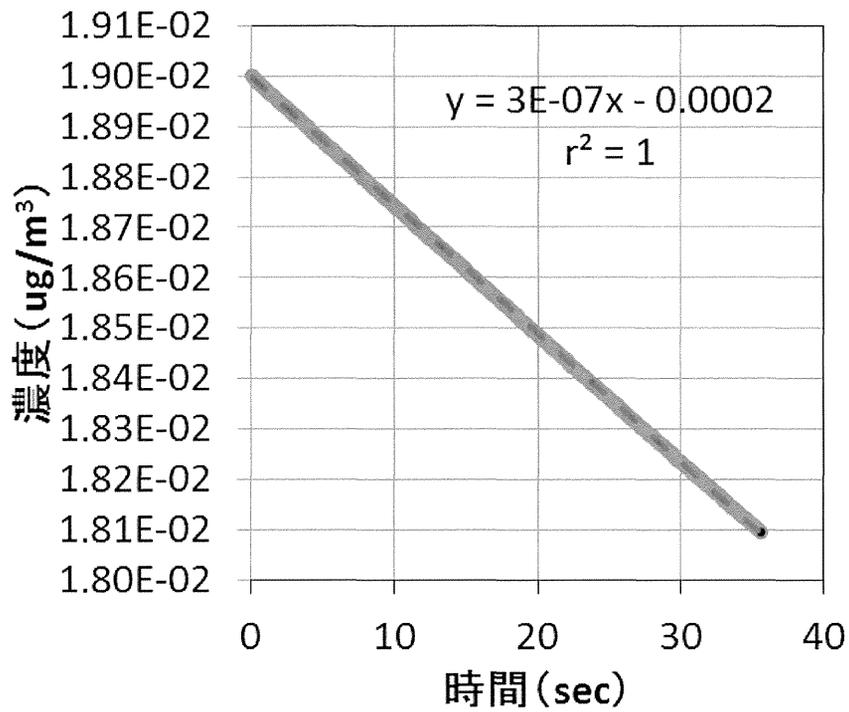


図5 噴霧後における液滴濃度の時間変化の例 (試料 1 1)
 灰色は測定値、赤点線は近似直線

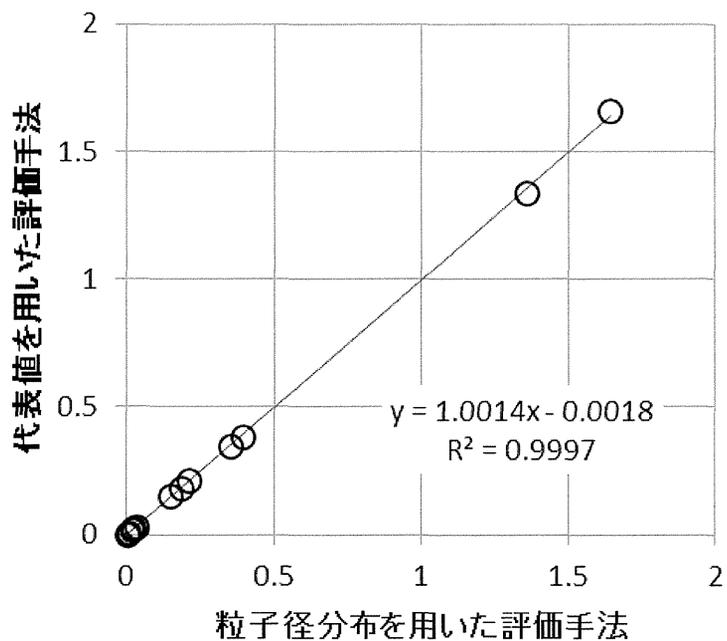


図6 粒子径分布を用いた推定方法と代表値を用いた簡易推定方法による結果の比較

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

家庭用品等からの放散化学物質の呼吸域曝露評価手法の開発

研究分担者	田原 麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	第一室
研究協力者	神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	第一室長
研究協力者	香川(田中)聡子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	主任研究官
研究協力者	真弓 加織	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	第一室
研究協力者	川原 陽子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	第一室

研究要旨 呼吸器近傍（呼吸域）で使用される家庭用品として、アクリル系樹脂製の接着剤やスプレー、クッションフロア、壁紙等 30 製品について、マイクロチャンバーを用いた放散試験により、家庭用品から放散される化学物質の放散速度および呼吸器近傍での気中濃度増分予測値を算出した。その結果、家庭用品の使用により、皮膚感作性および刺激性が知られているアクリル酸エステル類が呼吸器近傍の空气中で 0.0168-42600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度になることが予測された。また、室内濃度変化のシミュレーションを行うことで、その濃度は局所的に高濃度となるが、換気に伴い減少し、平均濃度としては約 1/150 の濃度で評価されていることが明らかとなった。本研究により、マイクロチャンバーを用いて呼吸器近傍で使用される家庭用品等からの放散化学物質の最高曝露濃度を網羅的に評価し、生活および行動様式に基づいた一時的かつ局所的に放散される化学物質の曝露を考慮した健康リスク評価を行うことが重要であると考えられた。

A. 研究目的

居住空間の室内空気には建材からだけでなく、さまざまな家庭用品から化学物質が放散されている。放散化学物質の測定にはチャンバー法を用いた放散速度試験が日本工業規格 (JIS) 等に規格化されており、得られた放散速度から気中濃度、すなわち、室内空気質を評価する。この

場合、チャンバー内および室内空気は均一な濃度として表される。また、実態調査等で室内空気汚染物質を調査する場合、居住住宅での空気の採取は 24 時間行われ、時間加重平均濃度が評価される。一方、一過性の放散源に分類される化学物質は、製品の使用に伴って急激に局所濃度が増加し、主に換気によって除去されるとい

う挙動を示す。そのため、一時的かつ局所的に使用される家庭用品から放散される化学物質については、実際の曝露濃度より過小評価されるおそれがある。このことから、JISのチャンバー法や実態調査では、実際の使用に則した曝露量を評価することには限界があり、呼吸器近傍（呼吸域）で一時的かつ局所的に使用される家庭用品等からの放散化学物質の最高曝露濃度を推定するための手法や補完法としての適切なシミュレーション手法の構築が必要不可欠である。

昨年度は、局所曝露チャンバーを作製することにより、生活および行動様式による局所気中濃度の推定を行うことができた。すなわち、ジェルネイルからの放散化学物質として、一部に皮膚感作性や刺激性を示すことが知られているアクリル酸エステル類が局所的に高濃度となり、ヒトに曝露することが予想された。このことから、呼吸器近傍における家庭用品からの放散化学物質濃度を定量的に評価することは重要であると示唆された。

今年度は、マイクロチャンバーを用いた簡便な放散試験により、呼吸器近傍で使用される家庭用品を網羅的に調査し、放散されるアクリル酸エステル類について、放散速度および呼吸器近傍での気中濃度増分予測値を算出した。また、構造的な放散源からのアクリル酸エステル類の放散と濃度を比較した。次に、一過性の放散源の室内空気における濃度変化のシミュレーションを行い、局所曝露を定量的に検証した。

B. 研究方法

B-1 市販家庭用品および試薬

市販家庭用品として、日本の市場（インターネットおよび量販店）で入手可能でメーカーや製品の機能の異なるアクリル系樹脂製接着剤やスプレー等 15 製品、クッションフロアやフロアタイル等 10 製品、壁紙 5 種の計 30 種を選定した。製品の概要を Table 1 に、製品写真を Fig. 1 に示す。

放散化学物質の定量にはアクリル酸エステル 7 種およびメタクリル酸エステル 7 種に着目した。構造式を Fig. 2 に示す。アクリル酸メチル (MA)、アクリル酸エチル (EA)、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA)、アクリル酸 2-エチルヘキシル (EHA)、メタクリル酸メチル (MM)、メタクリル酸エチル (EM)、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEM)、メタクリル酸ブチル (BM) は Sigma-Aldrich、アクリル酸イソボニル (IA)、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル (HPM)、メタクリル酸イソボニル (IM) は和光純薬工業株式会社、アクリル酸ブチル (BA) およびメタクリル酸テトラヒドロフルフリル (THFM) は東京化成工業株式会社、アクリル酸オクチル (OA) は Scientific Polymer Products, Inc. より購入した。

B-2 装置および器具

家庭用品からの放散試験には、マイクロチャンバー (Micro-Chamber/Thermal Extractor μ -CTE250, MARKES) を使用した (Fig. 3)。接着剤等の秤量には天秤 CP225P (Sartorius) を使用し、床材や壁紙等は円切りカッター (NT カッター ec-1500P, エヌティー株式会社) で裁断し

た。

放散化学物質は TC-20 (MARKES) でコンディショニングした TenaxTA 捕集管 (MARKES) により捕集し、加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (TD-GC/MS, TD-20 および GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu) により定量を行った。

B-3 放散化学物質の捕集

マイクロチャンバーにおける家庭用品それぞれの試料条件は Table 2 に示す。すべての放散試験は 28°C で行った。アクリル系樹脂製接着剤やスプレー等の製品は約 100 mg から 5 分間で、クッションフロアや壁紙等は中心のピン跡を残さないようにして直径約 6.5 cm の円形もしくは必要な大きさに切り抜き、試験片の表面から 30 分間で放散した化学物質を捕集管で捕集した。放散時のガスはヘリウム、流量は 50 mL/min で捕集した。捕集後は直ちに測定に供した。

B-4 TD-GC/MS の測定および定量条件

TD-GC/MS の測定条件を Table 3 に示す。検量線範囲は 0.5-100 ng とし、範囲を超えた場合は概算値を算出した。

アクリル酸エステル類以外のピークについては、GC/MS (GCMSsolution) 内ライブラリーのシミュレーション (NIST11.lib および FFNSC 1.2.lib) を用い、化合物を同定した。

B-5 室内濃度変化のシミュレーション

呼吸器近傍および室内の濃度変化のシミュレーションには、Contam3.1 (NIST) を用いた。部屋の広さを 20 m³、呼吸器近

傍を 1 m³、室内と呼吸器近傍は 0.5 回/h 換気を考慮して、呼吸器近傍で放散された化学物質の濃度変化を算出した。

C. 結果および考察

C-1 家庭用品から放散されるアクリル酸エステル類の放散速度

昨年度の結果より、ポリマーやオリゴマーで作成された製品の使用でも、原料として記載されていないアクリル酸エステルモノマーが非意図的に生成され、ヒトに曝露される可能性があることが明らかになったことから、呼吸器近傍で使用される家庭用品から放散されるアクリル酸エステル類について、その曝露濃度を算出するため、マイクロチャンバーにより放散速度を測定した。対象製品は、使用が一時的かつ局所的でヒトへの放散化学物質曝露が懸念されるアクリル系樹脂製接着剤やスプレー等 15 製品、また、DIY でのセルフリフォームにおける呼吸器近傍での作業を考慮し、クッションフロアやフロアタイル等 10 製品、壁紙 5 製品を選定した。その結果、検出されたアクリル酸エステルは、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチルであった。家庭用品の 1 g の使用もしくは 1 m² 当たりの放散速度 EF_μ を算出した結果、0.00839-21300 μg/unit/h であった (Table 4)。なかでも、アクリル系基材および粘着剤を用いた両面テープや合成樹脂塗料の水性スプレーにおいて特に高濃度

でアクリル酸エステル類が検出され、これらの製品は試験終了後も塗布面が乾いてなかったことから、作業時に Table 4 (a) の放散速度でヒトに曝露されることが予想された。

C-2 家庭用品から放散される化学物質の経気道曝露における最高曝露濃度

C-1 より得られた放散速度を用いて、呼吸器近傍の 1 m³ における 1 時間で家庭用品の 1 g の使用もしくは 1 m² 当たりの気中濃度増分予測値を算出した。その結果、0.0168-42600 µg/m³ となった (Table 5)。

化学物質の放散源は構成的な放散源と一過性の放散源に分類できる。構成的な放散源としては床材や壁紙がある。このことから、本研究で選定した家庭用品の中から、製品 16-30 の床材や壁紙を構成的な放散源と仮定し、床面積 8 m² もしくは壁面積を 28 m² として、室内空気 20 m³ における気中濃度増分予測値を算出した。その結果、C-1 の放散速度から室内空気の気中濃度増分予測値は 1.89-42.3 µg/m³ となった (Table 6)。一過性の放散は Table 5 の気中濃度増分予測値を製品ごとに検出されたアクリル酸エステル類の総和として構成的な放散と比較すると、明らかに呼吸器近傍で使用した家庭用品から放散される化学物質の濃度の方が高かった。

本研究に供した家庭用品のほとんどは、使用されているアクリル酸エステル類の記載がされておらず、ポリマーやアクリル樹脂と記載されていたが、実際にはアクリル酸エステルモノマーが高濃度で検出された。さらに、アクリル酸エステル類の他には、合成樹脂塗料では 2-ブトキ

シエタノールやテキサノールのようなアルコール等の有機溶剤、接着剤では有機溶剤や酢酸エチルのようなエステル類が検出された。床材やカーペット、壁紙ではシックハウス症候群との関連が指摘されている 2-エチル-1-ヘキサノール、デカンをはじめとするさまざまな脂肪族炭化水素類が検出された。このように高頻度で検出された化合物は建材に使用されている化合物もあるが、建材からだけでなく家庭用品からも放散される化学物質として室内空気環境汚染問題に大きく寄与することが示唆された。

C-3 呼吸器近傍および室内における濃度変化シミュレーション

一過性に放散された化学物質は、室内空気でのどのような挙動を示すのか、Contam3.1 (NIST) のマルチゾーンモデリングおよび C-2 の曝露濃度を用いて、呼吸器近傍および室内における濃度変化のシミュレーションを行った。家庭用品の使用時を想定した際の呼吸器近傍を 1 m³、室内を 20 m³、温度はどちらも 28°C で一定とした。また、室内と呼吸器近傍は 0.5 回換気が行われているものとし、それぞれの空気は均一であると仮定した。放散源は最も放散濃度が高かった製品 8 のテープとし (Table 5)、42.6 mg のアクリル酸 2-エチルヘキシルが放散された時をモデルとした。

一時的かつ局所的に使用する製品は、呼吸器近傍では製品の使用に伴って急激に化学物質の濃度が増加する。室内では、拡散後最高濃度となり、呼吸器近傍および室内ともに、換気によって室外に除去

されるという挙動を示した (Fig. 4)。しかしこのとき、室内と呼吸器近傍での最高濃度は、それぞれ 27.4 mg/m^3 および 1.94 mg/m^3 となり、呼吸器近傍で 14 倍濃度が高くなった。一方、放散から 24 時間で空気を捕集した場合、積算面積は平均化されるため、計算上は 0.177 mg/m^3 で検出されることとなり、呼吸器近傍の局所的な濃度とは約 150 倍も異なることが明らかとなった。

本研究により、呼吸器近傍で使用される家庭用品から放散される化学物質について、室内濃度のシミュレーションを示すことができた。容積負荷率の高いカーペットや壁紙等の建材に関する情報は多いが、一時的かつ局所的に使用する家庭用品の使用時の濃度に関する情報はない。しかし、実際の曝露濃度は非常に高いことから、健康リスクを評価するには、曝露濃度に曝露係数をかける等の考慮が必要であることが示唆された。

D. 結論

室内環境中の化学物質濃度は多様な放散様式を示すさまざまな製品に由来する化学物質の総和として観察される。そのため、試料採取時間が限定される実態調査のみで室内環境中での正確な曝露量を評価することには自ずと限界があり、一時的かつ局所的に使用される家庭用品から放散される化学物質については、注視されていないおそれがある。一方で、消費者庁の事故情報データシステムにおいても、吸入事故として、防水スプレー、UV カットスプレー、マットレス等の呼吸

器近傍で使用される家庭用品が原因の事故が報告されている。そのため、健康リスク評価を行う上で、室内環境での化学物質の曝露量を適切に評価することは重要であると考えられた。

本研究では、呼吸器近傍で使用される家庭用品等からの化学物質の放散量やヒトへの曝露濃度等の健康リスクを定量的に評価する推定手法として、マイクロチャンバーを用いた放散試験により化学物質の放散速度および気中濃度を算出し、呼吸器近傍および室内空気中の化学物質濃度のシミュレーション評価モデルを構築することができた。本法により、少量の試料で放散化学物質の簡便なスクリーニングが可能となり、室内環境での最高曝露濃度の推定や発生源調査を行うことができた。また、部屋の大きさや生活様式に基づいた家庭用品の使用頻度等をシミュレーションすることにより、室内空気中で一過性に経気道曝露される化学物質の濃度を予測することができた。このような情報により、生活および行動様式に基づいた一時的かつ局所的に放散される化学物質の曝露を考慮した健康リスク評価を行うことが重要である。

E. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

F. 知的所有権の取得状況

なし

Table 1 試験に供した家庭用品 30 製品の概要

(a) 合成樹脂塗料および粘着剤等 15 製品

No.	一般名	製品名	主な成分
1	合成樹脂塗料	水性スプレー	合成樹脂(水溶性アクリル), 水, 有機溶媒
2	合成樹脂塗料	ラッカースプレー 鉄部、木部用	合成樹脂 アクリル, 有機溶剤
3	合成樹脂塗料	油性タッチ 鉄部、木部、コンクリート、プラスチック (つやあり)	合成樹脂 アクリル, 顔料, さび止め剤, 有機溶剤
4	合成樹脂塗料	環境対応塗料高品質 水性ウレタンニス屋内木部用	合成樹脂(アクリルウレタン), 水
5	合成樹脂塗料	水性つやありEXE 屋内外の木部、鉄部、コンクリート用	合成樹脂 アクリル ウレタン, 顔料, 防かび剤, 水
6	接着剤	ネイルグルー ストーンがキレイに輝く 透明瞬間接着剤	—
7	接着剤	つけまつげ接着剤	アクリル樹脂, 水
8	テープ	超強力 合板・タイル用 [厚手タイプ]	アクリルハインソフトフォーム基材, アクリル系粘着剤
9	テープ	梱包用のOPPテープ	粘着剤: アクリル系粘着剤
10	テープ	新ソフトテープ 室内引き戸のすきまを防ぐ	粘着剤: アクリル系
11	粘着シート	こだわりの質感 ヨーロッパ製 デコレーション 粘着シート	粘着剤: 水性アクリル系樹脂
12	シート	滑り止めマット	糸芯 ポリエステル, 本体: 塩化ビニル樹脂
13	補修材	クロス穴うめ材	ポリアクリル酸エステルエマルジョン, 着色顔料, 無機鉱物充填材
14	粘土	カラーかみねんど	カルボメチルセルロース, 防カビ剤, 紙, 樹脂粉末, 顔料, 水
15	絵の具	アクリルカラー 透明樹脂えのぐ	顔料, アクリル樹脂エマルジョン

(b) 床材およびカーペット 10 製品

No.	製品名	素材 (材料区分)	機能	全厚 (mm)
16	クッションフロア テラコッタ	—	抗菌性	1.8
17	クッションフロア テラコッタ	—	—	1.8
18	クッションフロア 濃い色の木目	—	抗菌性, 防かび性, 防汚加工	1.8
19	クッションフロア 白い木目	—	—	1.8
20	フロアタイル ロイヤルウッド (ホホワイトペインウッド)	—	—	3
21	フロアタイル ビンテージオーク	—	—	2.5
22	フロアタイル ジーロックフローリング	表面: ポリウレタンでコーティングしたラミネート 基盤層・中間層: 塩ビと石灰石とガラス繊維の混合物	—	4
23	カーペット SOARA/ソアラ	表面: アクリル65%, アクリル系35%	防炎, 制電, 防音, 遮音等級35 (LL-35)	10
24	カーペット FURTEA/ファーティー	アクリル100%	防カビ加工, 耐熱加工, 防炎, 消臭加工	40
25	カーペット 快適音静 軽量 スゴ静 コニー	難燃アクリル40%, 抗菌アクリル30%, ポリエステル30%	防炎, 抗菌防臭効果, 防音, 耐熱加工, クッション性, 遮音性	10.3

(c) 壁紙 5 製品

No.	製品名	素材 (材料区分)	機能
26	パワー/東リ	塩化ビニル樹脂系	防かび性, 不燃, 準不燃
27	パワー/東リ	塩化ビニル樹脂系	防かび性, 抗菌, 不燃, 準不燃
28	リリカラ/ウィル	塩化ビニル樹脂系	防かび, 不燃, 準不燃
29	シンコールベスト	塩化ビニル樹脂系	防かび, 準不燃, 難燃
30	ルノン/フレッシュ	TF金属、TF窒素化合物	サイクル消臭機能, 準不燃, 難燃

Table 2 家庭用品 30 製品の放散試験条件

No.	一般名	試験片	放散時間 (min)
1	合成樹脂塗料	液体	5
2	合成樹脂塗料	液体	5
3	合成樹脂塗料	液体	5
4	合成樹脂塗料	液体	5
5	合成樹脂塗料	液体	5
6	接着剤	ペースト	5
7	接着剤	ペースト	5
8	テープ	1.9×5.4 cm	5
9	テープ	直径6.5 cm円形	5
10	テープ	3×5.4 cm	30
11	粘着シート	直径6.5 cm円形	30
12	シート	直径6.5 cm円形	30
13	補修材	ペースト	5
14	粘土	固体	5
15	絵の具	ペースト	5
16	クッションフロア	直径6.5 cm円形	30
17	クッションフロア	直径6.5 cm円形	30
18	クッションフロア	直径6.5 cm円形	30
19	クッションフロア	直径6.5 cm円形	30
20	フロアタイル	直径6.5 cm円形	30
21	フロアタイル	直径6.5 cm円形	30
22	フロアタイル	4.5×4.5 cm	30
23	カーペット	直径6.5 cm円形	30
24	カーペット	5×5 cm	30
25	カーペット	直径6.5 cm円形	30
26	パワー/東リ	直径6.5 cm円形	30
27	パワー/東リ	直径6.5 cm円形	30
28	リリカラ/ウィル	直径6.5 cm円形	30
29	シンコールベスト	直径6.5 cm円形	30
30	ルノン/フレッシュ	直径6.5 cm円形	30