

Table 3 TD-GC/MS の測定条件

(a) TD 条件

| | |
|-------------------|----------------------------|
| Instrument | Shimadzu TD-20 |
| Desorption | 280°C, 8 min, 50 mL He/min |
| Cold trap | -20°C |
| Trap desorption | 280°C, 5 min |
| Line temperature | 250°C |
| Valve temperature | 250°C |

(b) GC/MS 条件

| | |
|---------------------------|------------------------------------|
| Instrument | Shimadzu GC/MS-QP2010 Ultra |
| Column | Rtx-1 (0.32 mm i.d.×60 m, 1.00 μm) |
| Column temperature | 40°C-5°C/min→250°C (3 min) |
| Carrier gas | Helium |
| Inlet mode | Split (ratio 10.0) |
| Ionization mode | EI |
| Ionization voltage | 70 eV |
| Ion source temperature | 200°C |
| Interface temperature | 250°C |
| Scan range (<i>m/z</i>) | 35-450 |

(c) 各化合物のモニターイオンおよび保持時間

| Acrylate | abbr. | SIR monitor ion (<i>m/z</i>) | Retention time (min) |
|---------------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------|
| Methyl acrylate | MA | 55 | 5.284 |
| Ethyl acrylate | EA | 55 | 7.091 |
| Methyl methacrylate | MM | 41 | 7.521 |
| Ethyl methacrylate | EM | 69 | 9.713 |
| <i>n</i> -Butyl acrylate | BA | 55 | 13.315 |
| 2-Hydroxyethyl acrylate | HEA | 55 | 14.045 |
| Butyl methacrylate | BM | 69 | 16.296 |
| 2-Hydroxyethyl methacrylate | HEM | 69 | 16.982 |
| 2-Hydroxypropyl methacrylate | HPM | 69 | 18.028 |
| 2-Ethylhexyl acrylate | EHA | 70 | 24.415 |
| Tetrahydrofurfuryl methacrylate | THFM | 71 | 24.736 |
| <i>n</i> -Octyl acrylate | OA | 55 | 26.212 |
| Isobornyl acrylate | IA | 95 | 29.031 |
| Isobornyl methacrylate | IM | 69 | 31.466 |

Table 4 呼吸器近傍での家庭用品からの放散速度

(a) 合成樹脂塗料および粘着剤等 1-15

| 放散速度 (μg/unit/h) | 合成樹脂塗料 | | | | | 接着剤/粘着剤 | | | | | | その他 | | | |
|---------------------------------|--------|-----|------|---|--------|---------|-------|-------|-------|------|----|------|---------|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Methyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl acrylate | | | | | | 1.79 | 0.110 | | | | | | | | |
| Methyl methacrylate | 24.4 | 433 | 35.7 | | 29.8 | 1.05 | | | | | | | | | |
| Ethyl methacrylate | | | | | 0.397 | 0.709 | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Butyl acrylate | | | | | 0.0592 | | | 23.4 | 51.9 | 9.94 | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl acrylate | 938 | | | | | | | | | | | | | | |
| Butyl methacrylate | 94.9 | | | | | | | | 0.509 | | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxypropyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Ethylhexyl acrylate | | | | | 2.71 | 0.121 | | 21300 | | 122 | | 4.22 | 0.00839 | | |
| Tetrahydrofurfuryl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Octyl acrylate | | | | | | | | | | 93.9 | | | | | |
| Isobornyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |

Table 4 続き 呼吸器近傍での家庭用品からの放散速度

(b) 床材および壁紙 16-30

| 放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) | クッションフロア | | | | フロアタイル | | | カーペット | | | 壁紙 | | | | |
|--|----------|------|----|------|--------|------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Methyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Methyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Butyl acrylate | 9.77 | 12.5 | | 18.3 | | 10.5 | | 7.95 | 2.36 | 14.4 | 3.13 | 15.1 | 7.25 | 7.48 | 14.8 |
| 2-Hydroxyethyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Butyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxypropyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Ethylhexyl acrylate | | | | | | | | 15.9 | | 20.9 | | | | | |
| Tetrahydrofurfuryl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Octyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |

Table 5 呼吸器近傍での家庭用品からの気中濃度増分子測値

(a) 合成樹脂塗料および粘着剤等 1-15

| 呼吸域の気中濃度 増分子測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 合成樹脂塗料 | | | | | 接着剤/粘着剤 | | | | | その他 | | | | |
|--|--------|-----|------|---|--------|---------|-------|-------|------|------|-----|------|--------|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Methyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl acrylate | | | | | | 3.59 | 0.220 | | | | | | | | |
| Methyl methacrylate | 48.8 | 866 | 71.4 | | 59.6 | 2.09 | | | | | | | | | |
| Ethyl methacrylate | | | | | 0.7932 | 1.42 | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Butyl acrylate | | | | | 0.118 | | | 46.8 | 104 | 19.9 | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl acrylate | 1880 | | | | | | | | | | | | | | |
| Butyl methacrylate | 190 | | | | | | | | 1.02 | | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxypropyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Ethylhexyl acrylate | | | | | 5.42 | 0.242 | 42600 | | | 244 | | 8.45 | 0.0168 | | |
| Tetrahydrofurfuryl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Octyl acrylate | | | | | | | | | | 188 | | | | | |
| Isobornyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Total | 2120 | 866 | 71.4 | | 66.0 | 7.34 | 0.220 | 42600 | 105 | 451 | | 8.45 | 0.0168 | | |

Table 5 続き 呼吸器近傍での家庭用品からの気中濃度増分子測値

(b) 床材および壁紙 16-30

| 呼吸域の気中濃度 増分子測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | クッションフロア | | | | フロアタイル | | | カーペット | | | 壁紙 | | | | |
|--|----------|------|----|------|--------|------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Methyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Methyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Butyl acrylate | 19.5 | 24.9 | | 36.6 | | 21.1 | | 15.9 | 4.72 | 28.8 | 6.25 | 30.2 | 14.5 | 15.0 | 29.6 |
| 2-Hydroxyethyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Butyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxypropyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Ethylhexyl acrylate | | | | | | | | 31.8 | | 41.9 | | | | | |
| Tetrahydrofurfuryl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Octyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Total | 19.5 | 24.9 | | 36.6 | | 21.1 | | 47.7 | 4.72 | 70.6 | 6.25 | 30.2 | 14.5 | 15.0 | 29.6 |

Table 6 室内空気での床材および壁紙 16-30 からの気中濃度増分子測値

| 室内空気の気中濃度 増分子測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | クッションフロア | | | | フロアタイル | | | カーペット | | | 壁紙 | | | | |
|---|----------|------|----|------|--------|------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Methyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Methyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Butyl acrylate | 7.82 | 10.0 | | 14.6 | | 8.44 | | 6.36 | 1.89 | 11.5 | 8.76 | 42.3 | 20.3 | 20.9 | 41.4 |
| 2-Hydroxyethyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Butyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxyethyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Hydroxypropyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Ethylhexyl acrylate | | | | | | | | 12.7 | | 16.7 | | | | | |
| Tetrahydrofurfuryl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>n</i> -Octyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl acrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Isobornyl methacrylate | | | | | | | | | | | | | | | |
| Total | 7.82 | 10.0 | | 14.6 | | 8.44 | | 19.1 | 1.89 | 28.3 | 8.76 | 42.3 | 20.3 | 20.9 | 41.4 |

(1)



(2)



(3)



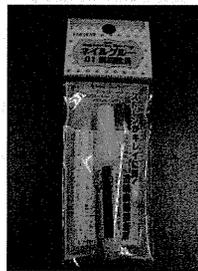
(4)



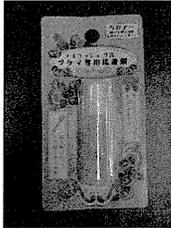
(5)



(6)



(7)



(8)



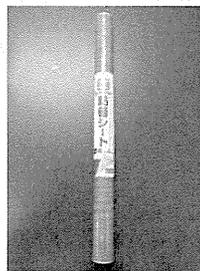
(9)



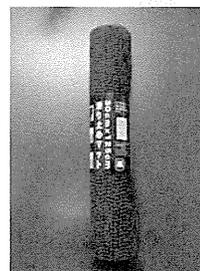
(10)



(11)



(12)



(13)



(14)

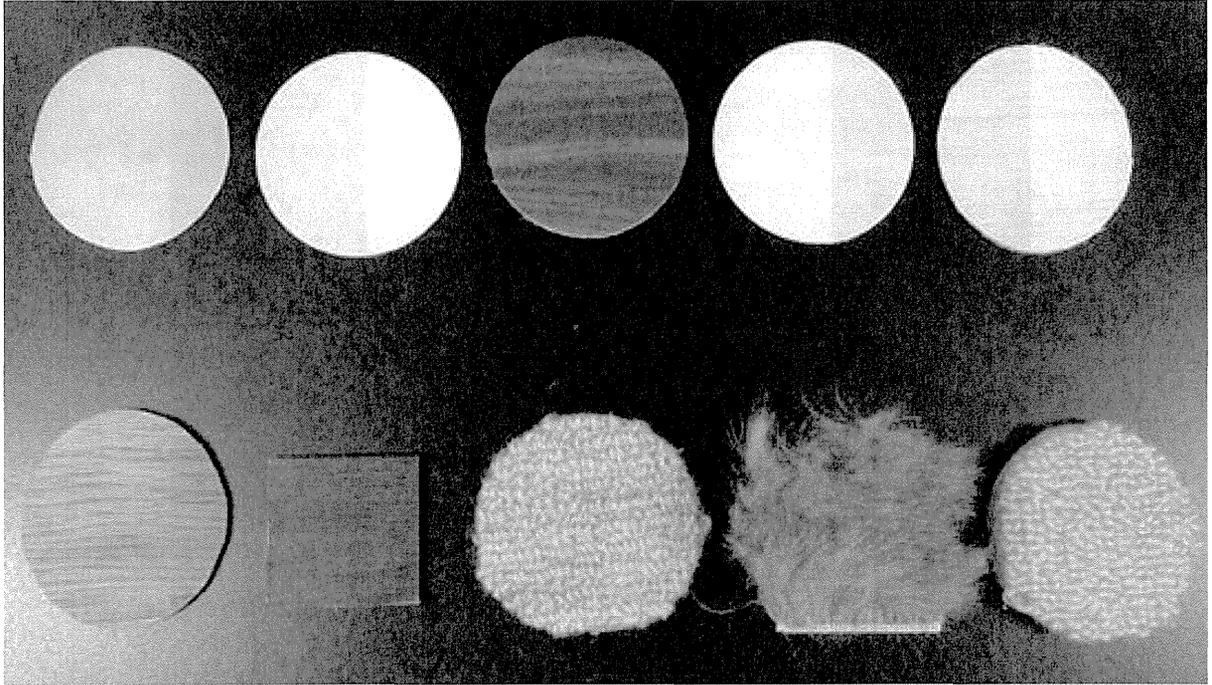


(15)



Fig. 1 30 製品の写真 (番号は Table 1 に該当)

(a)



(b)

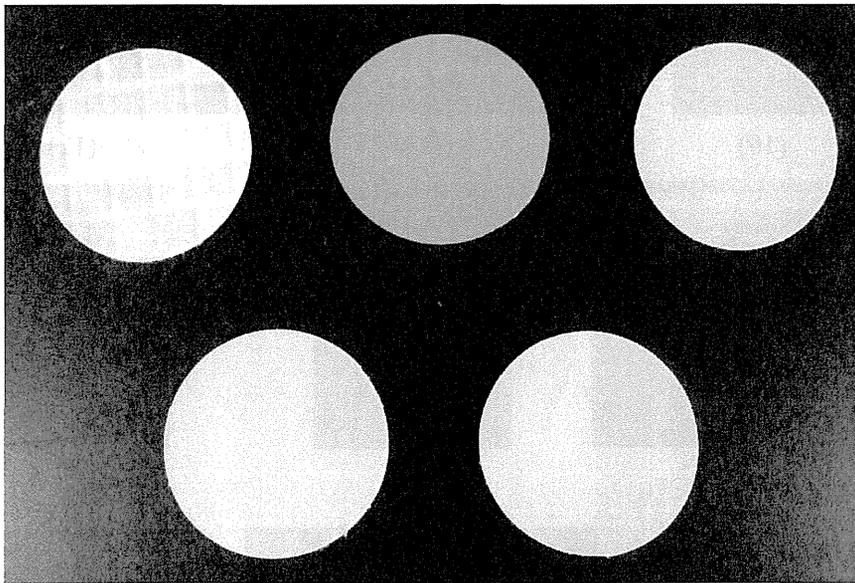


Fig. 1 の続き 30 製品の写真

(a) 上段左から 16-20, 下段 21-25, (b) 上段 26-28, 下段 29, 30 (番号は Table 1 に該当)

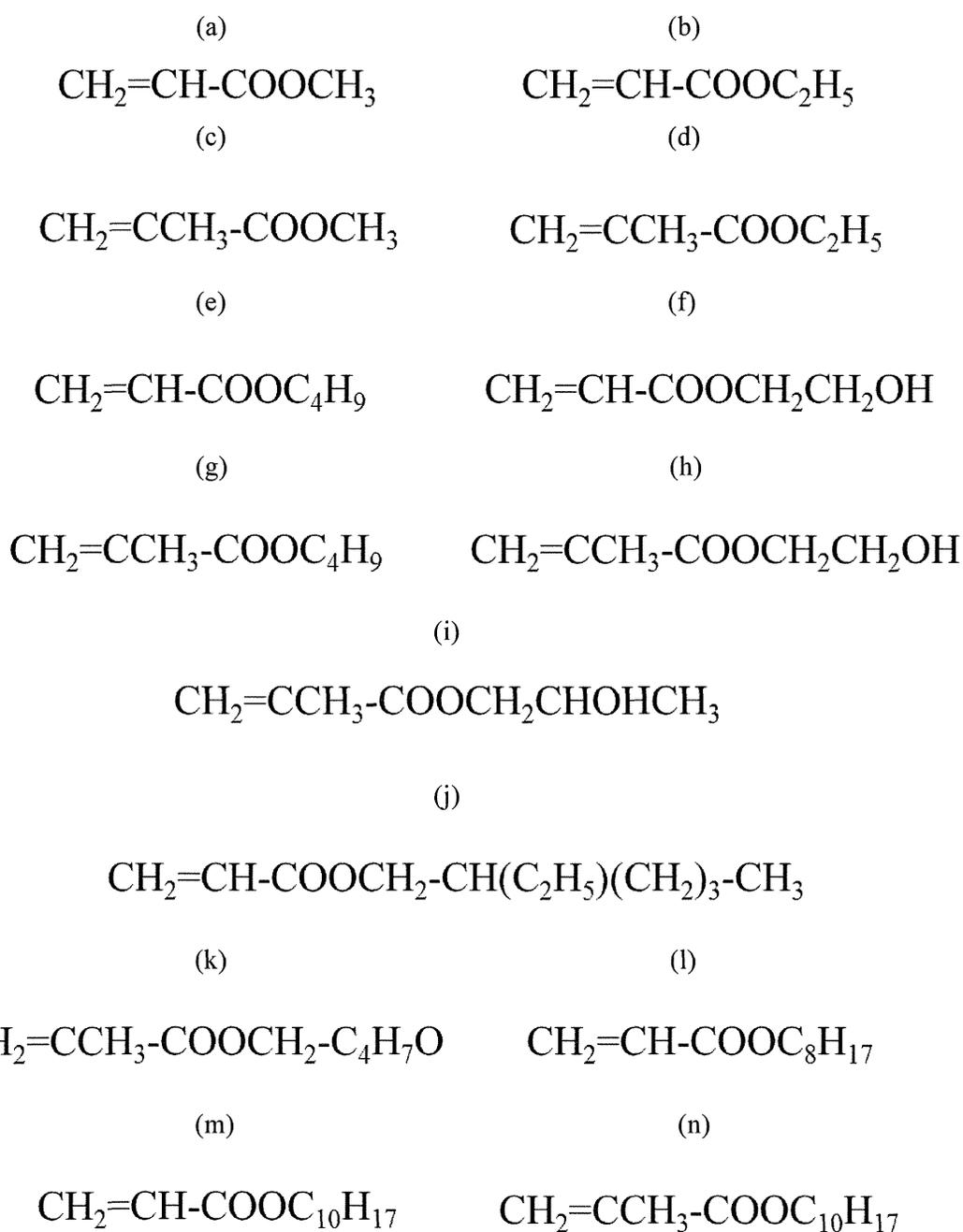


Fig. 2 測定対象としたアクリル酸エステル類の構造式

(a) Methyl acrylate, (b) Ethyl acrylate, (c) Methyl methacrylate, (d) Ethyl methacrylate, (e) *n*-Butyl acrylate, (f) 2-Hydroxyethyl acrylate, (g) Butyl methacrylate, (h) 2-Hydroxyethyl methacrylate, (i) 2-Hydroxypropyl methacrylate, (j) 2-Ethylhexyl acrylate, (k) Tetrahydrofurfuryl methacrylate, (l) *n*-Octyl acrylate, (m) Isobornyl acrylate, (n) Isobornyl methacrylate

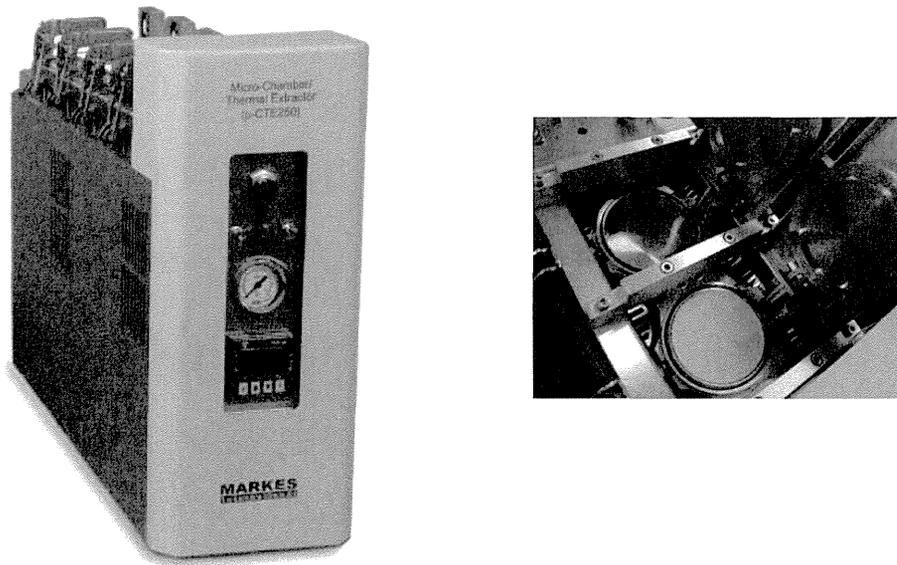


Fig. 3 マイクロチャンバー μ -CTE の装置概略図
(左: 全体, 右: チャンバー内試料設置時)

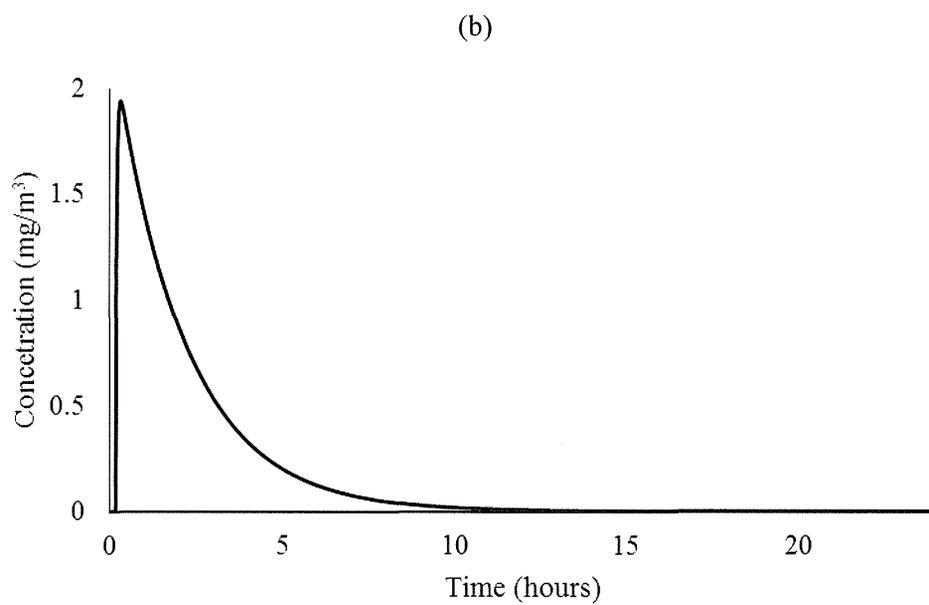
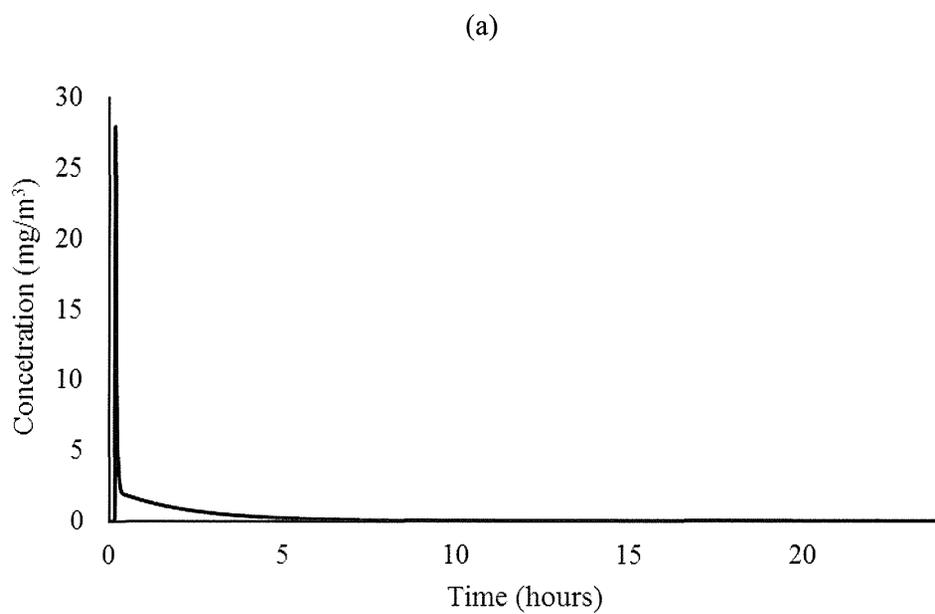


Fig. 4 Contam シミュレーションによる一過性に放散された化学物質の室内濃度変化
(a) 呼吸器近傍および (b) 室内空気

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

室内空気汚染物質定常型放散源の定量的スクリーニング

— CONTAM ソフトウェアによる呼吸域曝露濃度のシミュレーションに関する研究 —

研究分担者 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 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 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

研究要旨: 本研究では、呼吸器の近傍で使用される家庭用品から放散・放出される化学物質の曝露濃度を適切に評価するためのシミュレーションモデルを開発する目的で、NISTが開発したMultizone Airflow and Contaminant Transport Analysis SoftwareであるCONTAMを用いて、呼吸域曝露濃度シミュレーションへの適用可能性について検討を行った。容積 20 m³、換気回数 0.5 回/h (10 m³/h) の部屋の中に呼吸域 1 m³の人が在室する状況を想定し、呼吸域の気流が 0.01、0.05 および 0.1 m/s の 3 通りの場合についてシミュレーションを行った。1 日 1 回、呼吸域に 100 mg の化学物質を瞬時に放出させ、呼吸域および室内の経時的な化学物質濃度を解析した。その結果、気流 0.01 m/s の場合には、一過性に放出された化学物質の室内濃度は最高で 4.5 μg/m³まで上昇し、24 時間の平均濃度として 0.39 μg/m³となるのに対して、1 m³の呼吸域の最高濃度は 63.9 μg/m³と予想され、室内最高濃度の約 14 倍、24 時間平均濃度の 160 倍にまで達する可能性があることが明らかになった。「室内空气中化学物質の測定マニュアル」に則った実態調査等では 24 時間平均濃度が求められるが、家庭用品からの化学物質の放散・放出様式によっては、実態調査で得られた値と実際の曝露濃度が乖離するおそれがある。したがって、特に健康影響として刺激性が問題となる化学物質については、それが含まれる家庭用品の使用形態も加味した調査結果の評価を進めるとともに、呼吸域濃度を考慮した曝露評価が必要不可欠であると考えられる。

A. 研究目的

室内環境中におけるさまざまな化学物質

の曝露量を評価する手法として、実態調査で

得られた室内空气中の化学物質濃度を基に、

呼吸量および在室時間から曝露量を推計する方法が一般に用いられている。しかし、家庭用品から放散・放出される多種多様な化学物質すべてについて実態調査を実施することは困難であり、補完手法の開発/確立が必要不可欠である。このような背景から、著者らは小形チャンバーや μ -CTE (Micro-Chamber/Thermal Extractor) を用いて家庭用品からの化学物質放散速度を定量的に評価し、その値から定常状態における室内空気への影響を推定する方法を確立し、これまでにカーペットやカーテンなどに適用して有用性を明らかにしてきた。

一方、家庭用品から瞬時あるいは一時的に放出される化学物質については、放出量を部屋の容積で除して最高濃度を概算する手法が用いられることが多い。この場合、田原らが本研究班の分担研究報告書「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」で指摘しているように、呼吸器の近傍で使用される家庭用品から放散・放出される化学物質の曝露濃度を適切に評価できていない可能性がある。そこで、本研究では、NIST が開発した Multizone Airflow and Contaminant Transport Analysis Software である CONTAM を用いて、呼吸域曝露濃度シミュレーションへの適用可能性について検討を行った。

B. 実験方法

CONTAM 3.1.0.3 は NIST Multizone Modeling Website (<http://www.bfrl.nist.gov/IAQanalysis/software/index.htm>) から入手した。

シミュレーションモデルは、図 1 に概略を示したように、容積 20 m^3 、換気回数 0.5 回/h ($10 \text{ m}^3/\text{h}$) の部屋の中に呼吸域 1 m^3 (幅 $1 \text{ m} \times$

奥行 $1 \text{ m} \times$ 高さ 1 m) の人が在室している状況を想定した。呼吸域と室内の間の空気の移動は、気流 0.01 、 0.05 および 0.1 m/s として、換気量 36 、 180 および $360 \text{ m}^3/\text{h}$ の 3 通りの場合についてシミュレーションを行った。1 日 1 回、呼吸域に 100 mg の化学物質を瞬時に放出させ、呼吸域および室内の経時的な化学物質濃度を解析した。

C. 結果と考察

図 2~4 に、それぞれ呼吸域の気流 0.01 、 0.05 および 0.1 m/s の場合を想定したシミュレーション結果を示した。

気流 0.01 m/s の場合 (図 2)、一過性に放出された化学物質 (100 mg) の室内濃度は最高で $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで上昇し、その後 0.5 回/h の換気に伴って漸減する。このような化学物質の放出、換言すれば家庭用品の使用が 1 日に 1 回の頻度で起こるとすると、24 時間の平均濃度として $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。これに対して、 1 m^3 の呼吸域の最高濃度は $63.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と予想され、室内最高濃度の約 14 倍、24 時間平均濃度の 160 倍にまで達する可能性がある。

呼吸域の気流、すなわち呼吸域と室内との間の換気量が増加した場合、室内濃度の最高値 ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と 24 時間平均値 ($0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$) はほとんど影響を受けないのに対し、呼吸域での最高濃度は気流 0.05 m/s ($180 \text{ m}^3/\text{h}$) で $27.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (図 3)、気流 0.1 m/s ($360 \text{ m}^3/\text{h}$) で $17.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (図 4) まで低下する。

家庭用品からの化学物質放出量を部屋の容積で除して最高濃度を推算する、いわゆる「瞬時拡散モデル」を用いると、本研究のシミュレーション条件下での室内最高濃度は $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と見積もられる。一方、呼吸域を想定したシミュレーションモデルの解析結果で

は3.5～13倍高い濃度で家庭用品由来の化学物質に曝露する可能性がある。

著者らが実施してきた室内空气中化学物質の全国実態調査では、室内空気を24時間にわたって採取し、その間の平均濃度を算出している。本研究で行ったシミュレーションでは、短時間の最高濃度が24時間平均濃度の160倍にまで達する場合がある、という結果が得られている。したがって、健康影響として特に刺激性が問題となるような化合物については、実態調査等で得られる平均濃度のみではリスクを適切に評価できない場合があることが懸念される。

D. 結論

Multizone Airflow and Contaminant Transport Analysis SoftwareであるCONTAMを用いて呼吸域を考慮した曝露評価シミュレーションモデルについて検討を行った結果、呼吸域の最高濃度が室内最高濃度の約14倍、24時間平均濃度の160倍にまで達する可能性を示す解析結果が得られた。このように、家庭用品からの化学物質の放散・放出様式によっては、室内空气中化学物質の測定マニュアルに則った実態調査で得られる値と実際の曝露濃度が乖離するおそれがあることから、特に健康影響として刺激性が問題となる化学物質については、それが含まれる家庭用品の使用形態も加味した調査結果の解析を進めるとともに、呼吸域濃度を考慮した曝露評価が必須であると考えられる。

D. 健康危険情報

なし

E. 研究発表

論文発表

なし
学会発表

なし

F. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

特許取得

なし

実用新案登録

なし

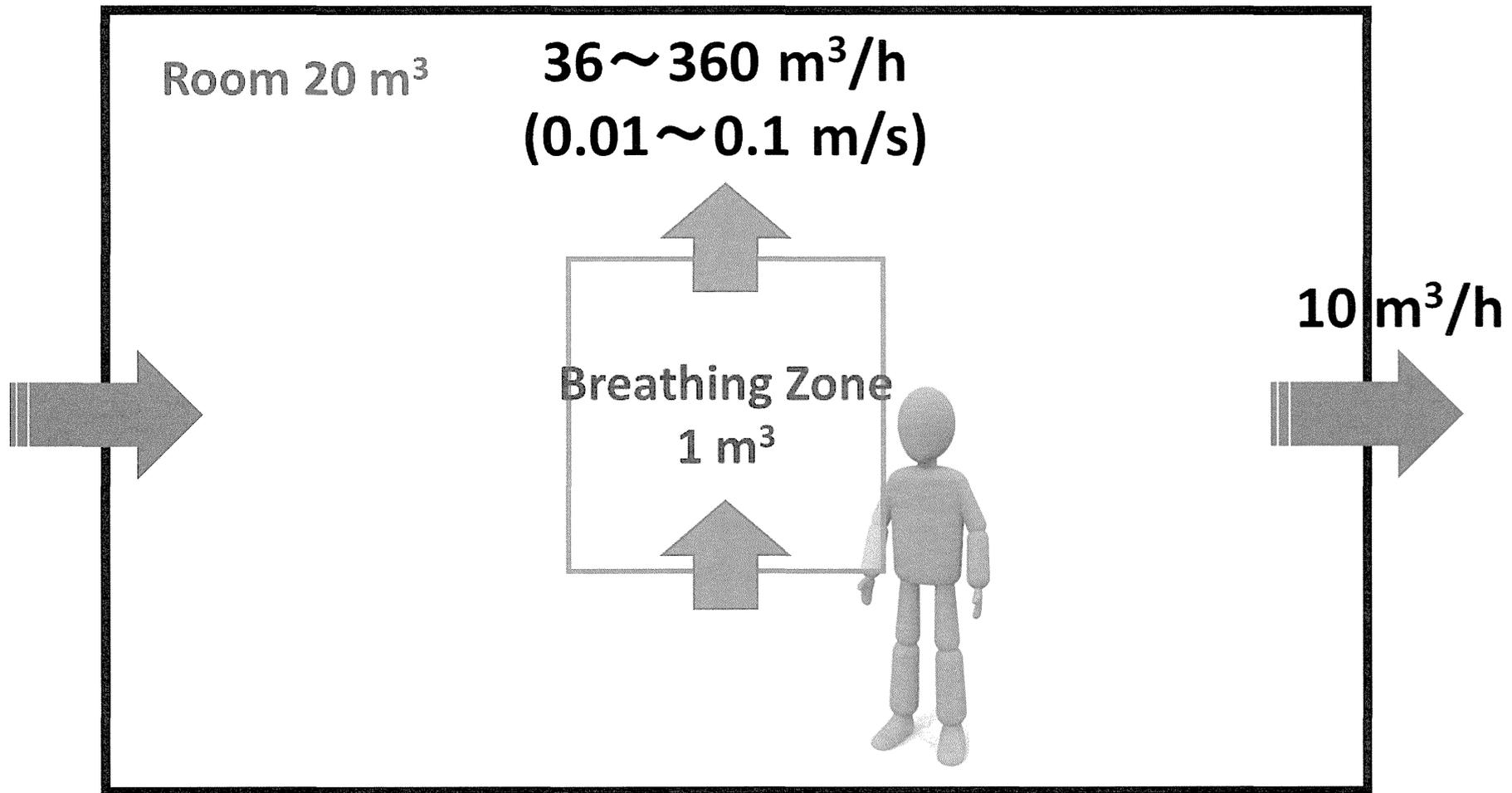
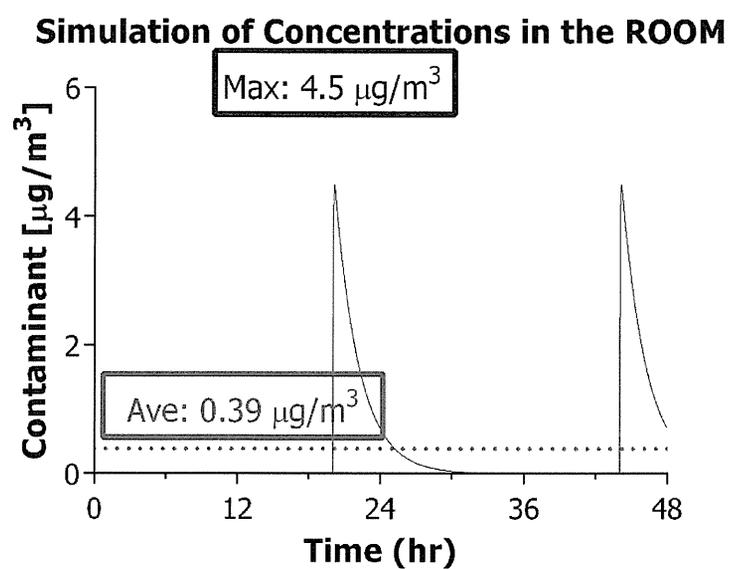


図1 CONTAM ソフトウェアによる呼吸域曝露濃度シミュレーションモデルの概略図



Simulation of Concentrations in the Breathing Zone

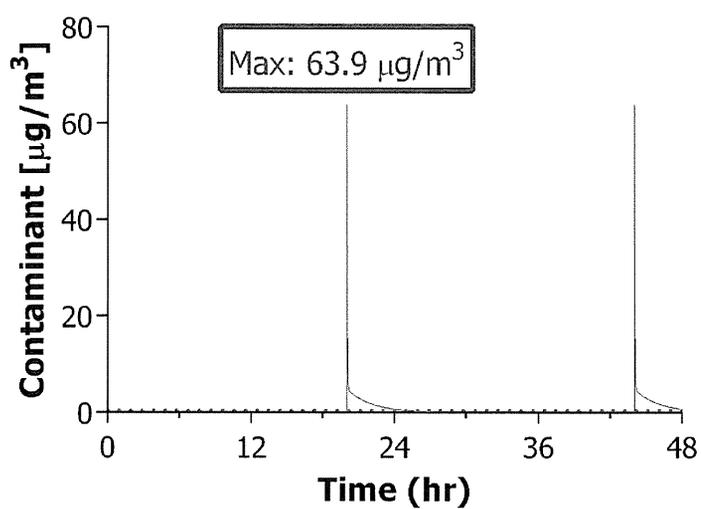
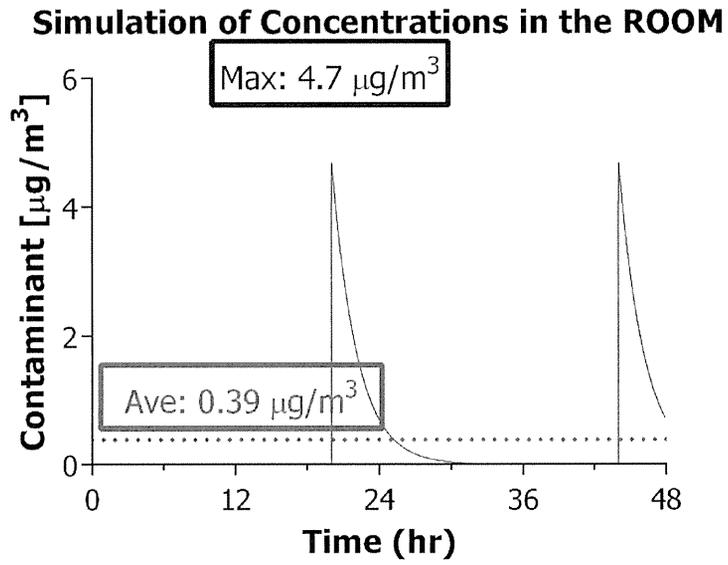


図2 室内 (上段) および呼吸域 (下段) の化学物質濃度変化のシミュレーション
(気流 0.01 m/s)



Simulation of Concentrations in the Breathing Zone

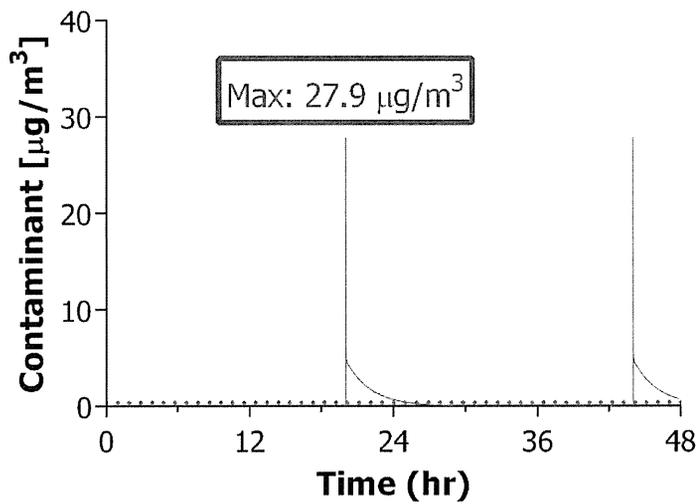
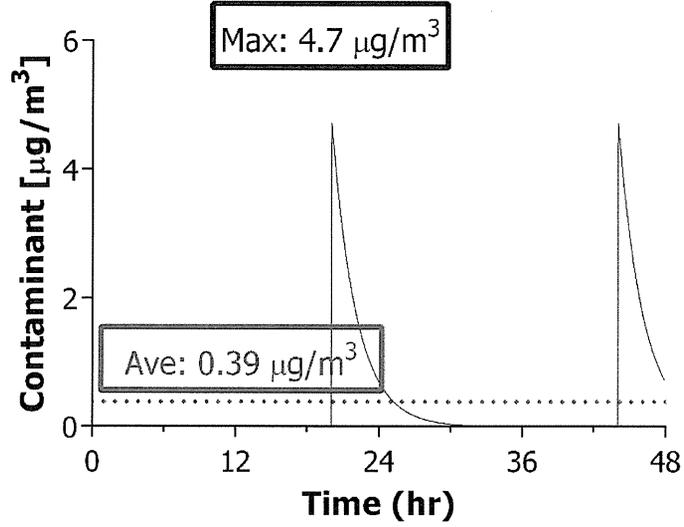


図3 室内 (上段) および呼吸域 (下段) の化学物質濃度変化のシミュレーション
(気流 0.05 m/s)

Simulation of Concentrations in the ROOM



Simulation of Concentrations in the Breathing Zone

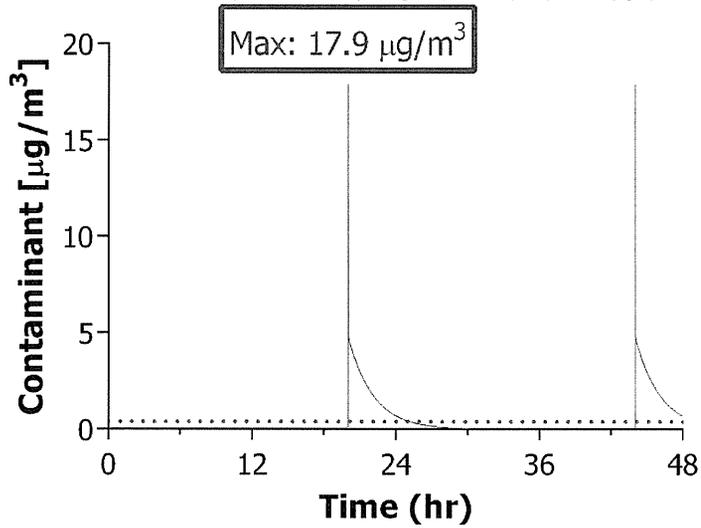


図4 室内 (上段) および呼吸域 (下段) の化学物質濃度変化のシミュレーション (気流 0.1 m/s)

