

Table 2. 調査対象製品一覧

No.	Classification	Ingredients	Country
1	室内消臭剤・芳香剤	精製水、エチルアルコール、除菌剤、防腐剤、香料、その他	韓国
2	室内消臭剤・除菌剤	重曹、エタノール、天然植物性抽出エキス、香料	日本
3	ハウスダスト除去剤	精製水、エタノール、硫酸ナトリウム、炭酸カリウム、植物抽出物消臭剤、植物抽出物除菌剤、イソチアゾリノン	中国
4	室内芳香剤	柿タンニンエキス、シクロデキストリン、水、エッセンシャルオイル(精油)、エタノール	日本
5	室内芳香剤	香料、エタノール、色素	日本
6	室内芳香剤	不明(日本語ラベルをはがすと、アルコール、水、香料、Alpha-Isomethyl Ionone、hydroxy isomethyl 3-cyclohexene carboxaldehyde、Linalool)	フランス
7	リネンウォーター	水、ポリソルベート20、香料、グルタミン酸ジ酢酸4Na、ベンザルコニウムクロリド、クエン酸	フランス
8	布製品用消臭剤	水、エタノール、香料(日本語ラベルをはがすと、精製水、アルコール、エッセンシャルオイル、香料)	アメリカ
9	室内芳香剤	香料、エタノール、色素	日本
10	消臭剤	オーブス高密度安定純水、オーストラリアン天然ユーカリオイル	不明
11	消臭・除菌剤	大豆脂肪酸(ナノイソコロイド)、水	日本
12	消臭剤	植物性酵素液(パパイヤ、マンゴ、ノニ他40種類)	不明
13	消臭・除菌剤	バイオDM(クローバー・ユーカリ・ミント・イトスギ・サヴォーリー・松・ローズマリー・タチジャコウ草)、香料(天然植物精油配合)、精製水、食品用フレーバー	日本
14	消臭・除菌剤	銀イオン水溶液、シクロデキストリン、チャエキス、水、香料、エタノール	日本
15	室内洗浄剤	鉱物ミネラル、純水(H ₂ O)	日本
16	衣類・布製品用芳香剤	香料、消臭剤、除菌剤、繊維潤滑剤	日本
17	衣類・布製品用芳香剤	香料、消臭剤、除菌剤、シリコン、エタノール	不明
18	室内・布製品用消臭剤	エタノール、両性界面活性剤系消臭剤、第四級アンモニウム塩	日本
19	衣類・布製品用消臭剤	植物抽出物、エタノール、抗菌剤、香料	日本
20	衣類・布製品用消臭剤	植物抽出物、エタノール、抗菌剤、香料	日本
21	衣類・布製品用消臭剤	植物抽出物、エタノール、抗菌剤、香料	日本
22	芳香剤	天然エッセンシャルオイル、ウレタン樹脂、界面活性剤、精製水	日本
23	芳香剤	ヒノキ精油、エタノール	不明
24	室内芳香剤	エタノール、香料、水	日本
25	消臭・除菌剤、室内芳香剤	ユーカリ精油、緑茶エキス、柿渋エキス、銀イオン水溶液、カチオン系抗菌成分、水、香料、エタノール	日本
26	消臭・除菌剤、室内芳香剤	柿渋エキス(消臭成分)、カチオン系除菌成分、水、香料、エッセンシャルオイル(精油)、エタノール	日本
27	芳香剤	精製水、アルコール、香料、トレハロース、活性剤、フェノキシエタノール	日本
28	消臭・芳香剤	エタノール(植物由来)、水、シベリヤモミ油、ギンバイカ油、レモン果皮油、ユーカリ葉油、スパイクラベンダー油、アオモジ果実油、リモネン、リナロール	オーストラリア
29	芳香剤	不明	フランス
30	芳香剤	伊予柑ウォーター、茶乾留液、伊予柑オイル、エタノール、グループフルーツ種子エキス、植物性界面活性剤	日本
31	芳香剤	アルコール・香料	日本
32	消臭・芳香剤	水・緑茶抽出物・非イオン系界面活性剤・香料・イソチアゾリン系防腐剤	日本

Table 3. GC/MS条件

Chemicals	RT(min)	Monitoring ions	IS ^b
		[<i>m/z</i>] ^a	
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> , <u>45</u> , 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. 検出下限値 (Limit of detection: LOD), 定量下限値 (Limit of quantification: LOQ) および回収率 (n=3)

	LOD ^a (µg/mL)	LOQ ^a (µg/mL)	Recoveries (Milli-Q)						Recoveries (Sample)	
			0.8 µg/mL		4 µg/mL		40 µg/mL		40 µg/mL	
			Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
PG	0.17	0.56	105	6.6	94	4.6	95	0.44	42	3.3
12BG	1.6	5.5	- ^b	-	96	5.7	100	2.3	97	1.8
13BG	0.68	2.3	-	-	87	2.6	93	1.9	93	1.7
14BG	0.096	0.32	97	4.1	99	0.48	98	1.1	94	0.62
23BG	0.13	0.43	86	6.2	95	2.0	96	1.5	97	2.9
DEG	0.26	0.88	111	9.8	97	1.1	99	1.1	96	1.7
DPG ^c	0.20	0.65	-	-	109	1.5	98	1.7	105	1.1
HG	0.043	0.14	74	2.5	90	1.6	89	3.3	99	3.6
DGMEE	0.087	0.29	95	3.8	89	0.46	92	1.6	101	0.95
DGMBE	n.c. ^d	2.0 ^e	-	-	122	1.7	98	1.3	103	1.1
PGMME	0.11	0.38	96	4.9	95	2.1	98	0.49	100	2.3
PGMEE	1.3	4.3	-	-	94	4.6	97	1.3	99	0.21
PGMBE	0.068	0.23	95	3.0	96	2.1	98	0.61	100	0.82
PGMMEA	0.069	0.23	87	3.7	99	1.7	99	0.87	99	0.64
DGMEEA	0.055	0.18	100	2.3	96	0.35	98	1.2	97	0.98
DGMBEA	n.c.	2.6 ^e	-	-	132	2.0	101	1.9	103	0.96
2E1H	0.047	0.16	96	2.1	95	1.5	97	1.5	99	2.2
MMB	0.053	0.18	89	2.5	94	1.3	98	2.3	100	1.4

^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 = (average of control sample) + 5×(standard deviation obtained from control

Table 5. 試料中の測定対象化合物濃度 (µg/mL)

No.	Chemicals						
	PG	13BG	DEG	DPG	DGMEE	2E1H	MMB
1	3.5	- ^a	-	2.2×10 ²	-	-	-
2	-	-	-	1.3×10 ²	-	-	-
3	3.3×10 ²	-	-	3.1×10 ¹	-	-	-
4	-	1.3×10 ¹	-	-	-	-	-
5	2.8	-	-	1.8×10 ⁴	2.2×10 ¹	-	-
6	1.7	-	-	1.2×10 ⁴	1.3×10 ¹	-	-
7	-	-	-	8.0×10 ²	-	-	-
8	-	-	-	2.4	-	5.7×10 ⁻¹	-
9	-	-	-	1.2×10 ³	1.1×10 ¹	-	-
10	-	-	-	1.7	-	-	-
11	-	4.9×10 ²	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	1.3×10 ²	3.1×10 ²	-	-
14	1.5×10 ⁴	1.5×10 ¹	-	2.1×10 ²	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	6.3×10 ²	7.9×10 ²	-	-	-
17	-	-	-	1.1×10 ¹	-	-	2.4
18	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	8.1×10 ²	-	-	-
20	-	-	-	4.9×10 ²	-	-	-
21	-	-	-	1.1×10 ²	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	1.4×10 ⁴	1.3×10 ³	-	-
25	4.8×10 ¹	-	-	4.3×10 ²	-	3.8	-
26	4.5×10 ¹	-	-	2.3×10 ²	-	4.4	-
27	-	-	-	2.6×10 ²	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-
29	6.7	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-
31	5.9	-	-	4.1×10 ³	2.9×10 ¹	-	-
32	2.3×10 ³	-	-	2.2×10 ²	-	-	-

^a Not detected.

Table 6. 検出された化合物の濃度範囲、検出数および検出頻度

Year	Range ($\mu\text{g/mL}$)	PG	13BG	DEG	DPG	DGMEE	2E1H	MMB
2014 (n=22)	10<	5	1	0	5	6	2	0
	10~100<	0	0	7	3	2	0	0
	100~1000<	5	0	0	9	0	0	1
	1000~10000<	1	1	1	5	1	0	0
	10000 \geq	1	0	0	0	0	0	0
	Detection number	12	2	8	22	9	2	1
Detection frequency (%)	55	9.1	36	100	41	9.1	4.5	
2015 (n=32)	10<	5	0	0	2	0	3	1
	10~100<	2	2	0	2	4	0	0
	100~1000<	1	1	1	13	1	0	0
	1000~10000<	1	0	0	2	1	0	0
	10000 \geq	1	0	0	3	0	0	0
	Detection number	10	3	1	22	6	3	1
Detection frequency (%)	31	9.4	3.1	69	19	9.4	3.1	
All (n=54)	10<	10	1	0	7	6	5	1
	10~100<	2	2	7	5	6	0	0
	100~1000<	6	1	1	22	1	0	1
	1000~10000<	2	1	1	7	2	0	0
	10000 \geq	2	0	0	3	0	0	0
	Detection number	22	5	9	44	15	5	2
Detection frequency (%)	41	9.3	17	81	28	9.3	3.7	

Table 7. 各化合物の推定放散量および平均空気中濃度

Chemicals	Ap×Wr (mg)	Ca _t (mg/m ³)
PG	6.1 × 10 ¹	1.8
13BG	1.1 × 10 ¹	3.2 × 10 ⁻¹
DEG	8.5	2.5 × 10 ⁻¹
DPG	6.8	2.0 × 10 ⁻¹
DGMEE	2.8	8.2 × 10 ⁻²
2E1H	6.4 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻⁴
MMB	1.4	4.1 × 10 ⁻²

Ap: 使用製品重量(噴射量) (mg)

Wr: 対象化学物質含有率(無次元)

Cat: 暴露期間中の平均室内空気中濃度

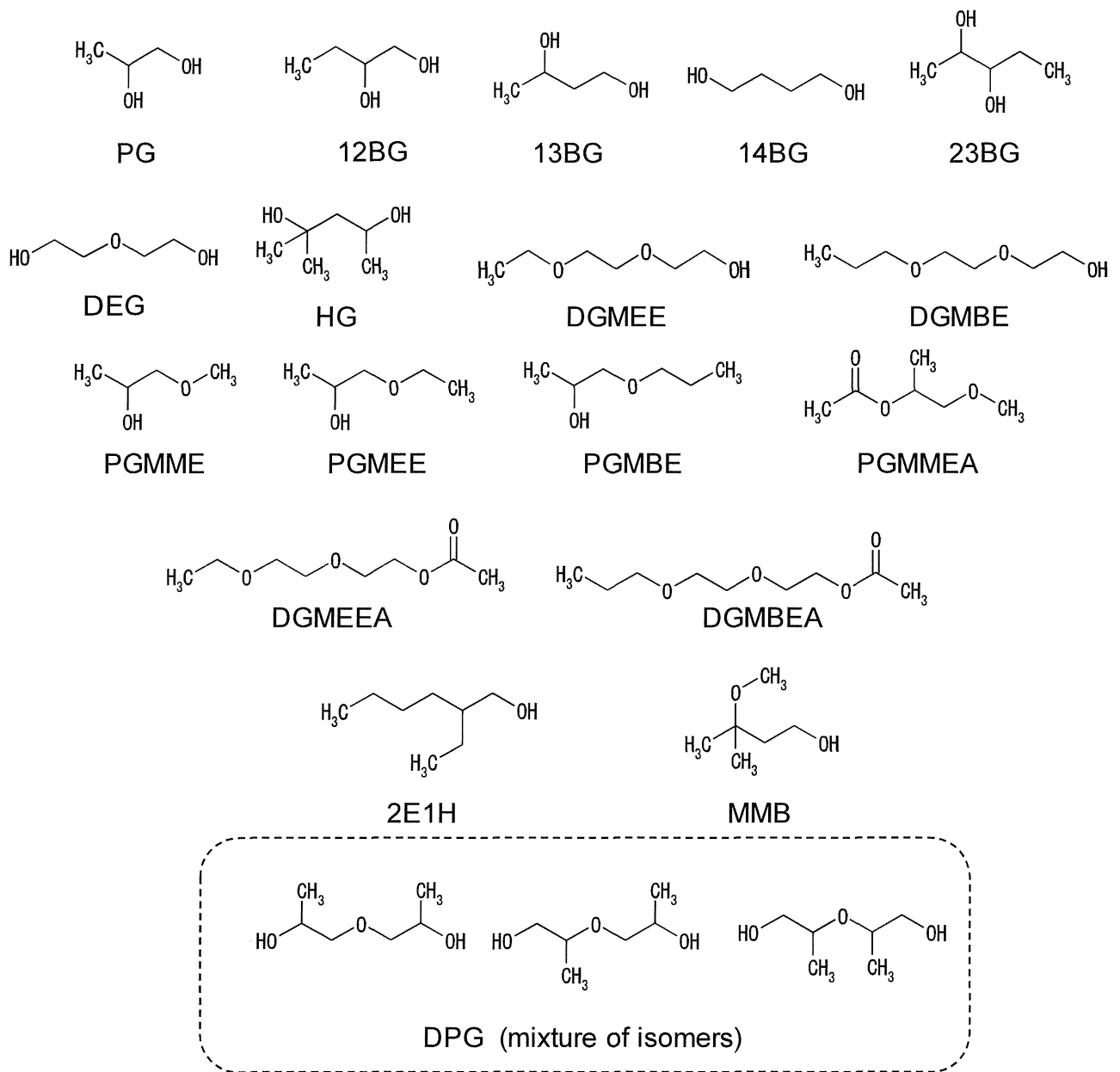


Fig.1 測定対象とした化学物質の構造式
(DPG は異性体混合物)

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
ならびに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 名城大学 薬学部 衛生化学研究室 教授
研究協力者 香川(田中)聡子 横浜薬科大学 薬学部 環境科学研究室 教授

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、ウレタン製の枕やアイロン台、ジェルネイル、接着剤、床用敷物、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 27 製品により、呼吸器系や眼、皮膚等に影響を与える可能性があるイソシアネート類が呼吸器近傍の空气中 0.0210-296 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で非意図的に曝露され、温度がかかるほどその濃度は高くなる傾向が得られた。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意図的あるいは非意図的に化学物質が放散されている。建材等からの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十分

に攪拌された完全混合の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、一時的かつ局所的な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、実際の呼吸器近傍(呼吸域)で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。本研究では呼吸器の近傍で使用される家庭用品等から放散される化学物質、特に刺激性が問題となる化学物質の曝露濃度予測手法を開発し、家庭用品使用時の呼吸器近傍における濃度を定量的に評価することとした。

今年度は、非意図的に曝露される可能性があるモノマーとして、ポリウレタンやプラスチック製の家庭用品に広く用いられているイソシアネートに着目した。マイクロチャンバーを用いた簡便な放散試験を構築し、呼吸器近傍で使用されるウレタン製家庭用品を網羅的に調査し、放散されるイソシアネート類について、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。さらに、温度がイソシアネートの放散量に及ぼす影響について検討を行った。

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ウレタン製の枕やアイロン台、ジェルネイル、接着

剤、床用敷物、壁紙等計30種を選定した。試験に供した製品の概要をTable 1に、製品写真をFig. 1に示す。

放散化学物質の定量にはイソシアン酸(ICA)、イソシアン酸メチル(MIC)、イソシアン酸エチル(EIC)、イソシアン酸プロピル(PIC)、イソシアン酸フェニル(PhI)、ジイソシアン酸ヘキサメチレン(HDI)、ジイソシアン酸2,4-トルエン(2,4-TDI)、ジイソシアン酸2,6-トルエン(2,6-TDI)、ジイソシアン酸イソホロン(IPDI)、ジイソシアン酸4,4-メチレンジフェニル(4,4-MDI)のイソシアネート10種に着目した。構造式、分子式、分子量をFig. 2に示す。前記のイソシアネート10種のジブチルアミン(DBA)誘導体混合溶液および10種DBA誘導体の重水素化体混合溶液はSUPELCOから、アセトニトリル(高速液体クロマトグラフ用)、ギ酸(高速液体クロマトグラフ用)、1 mol/L 硫酸(容量分析用)、メタノール5000(残留農薬・PCB試験用)、トルエン(試薬特級)、アセトニトリル5000(残留農薬・PCB試験用)は和光純薬工業株式会社から購入した。精製水はMillipore製のGradient A10より精製して得られた超純水を用いた。

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。枕のウレタンチップや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)を用いて裁断した。

イソシアネート類は ASSET EZ4-NCO Dry Sampler (SUPELCO) により捕集し、溶媒抽出後、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LCMS-8040, Shimadzu) により定量を行った。抽出には、振とう機 Cute Mixer CM-1000 (EYELA)、多本架冷却遠心機 理化学用 EX-125 (トミー精工)、超音波洗浄機 L-021 (AS ONE) を使用した。室内空気のサンプリングでは、ポンプは GSP-400FT (ガステック)、温度計はスティック温度計 TT-508 (TANITA)、アイロンは Aquaspeed 110 (T-FAL) を用いた。

イソシアネート類以外の放散化学物質は TC-20 (MARKES) でコンディショニングした InertSUS Tube TenaxTA 捕集管 (CAMSCO) 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試料の準備として、枕のウレタンチップや接着剤等の製品は約 1 もしくは 2 g を秤量し、床用敷物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いた。

イソシアネート類の捕集のための試験条件として、温度は 28、40°C で行い、放散ガスの流量 200 mL/min で製品の試験片から 1 もしくは 2 hr で放散した化学物質を ASSET サンプラーに捕集した。家庭用品それぞれの試料条件は Table 2 に示す。イソシアネート類以外の放散化学物質の捕集は、すべて放散温度 28°C で行い、放散ガスの流量 50 mL/min で製品の試験片

から 3、5 もしくは 10 min で放散した化学物質を TenaxTA 捕集管に捕集した。放散時のガスはヘリウムを用い、捕集後は直ちに測定に供した。

一般家庭における空気サンプリングは、十分に換気を行った後、実際にアイロンをかけている際の室内空気を流量 200 mL/min で 30 min、ASSET サンプラーに捕集した。

B-4 ASSET サンプラーを用いた溶媒抽出-LC/MS/MS の定量条件

サンプリング後、ASSET サンプラーからフィルターを 40 mL バイアルに取り出し、アセトニトリル 1.0 mL、1mM 硫酸 3.0 mL、メタノール 3.0 mL、トルエン 6.0 mL、内部標準物質として 10 µg/mL イソシアネート 10 種 DBA 誘導体の重水素化体混合溶液 1.0 mL を混合し、振とう 5 min、超音波抽出 10 min、振とう 20 min、遠心 10 min を行った。トルエン層を取り出し、残存した水相にトルエン 6.0 mL を追加し、先程と同様の作業を行い、再びトルエン層を取り出し、前述のトルエン層と合わせた。これを乾固させ、アセトニトリル 1.0 mL を加え、超音波抽出 5 min 後、バイアルに移し LC/MS/MS で分析した。LC/MS/MS の測定条件を Table 3 に、最適化により得られたクロマトグラム Fig. 3 に示した。IPDI は *cis*-, *trans*-の幾何異性体が存在するため、2 本のピークで観察される。検量線範囲は 10-200 ng/mL とし、範囲を超えた場合は概算値を算出した。

B-5 TD-GC/MS 測定による定性

サンプリング後、TenaxTA 捕集管を TD-

GC/MS により Table 4 に示す条件で測定した。検出されたピークは、GC/MS (GCMSsolution) 内ライブラリーのシミュリティ検索 (NIST11.lib および FFNSC 1.2.lib) を用い、化合物を同定した。

B-6 放散速度および気中濃度増分予測値の計算式

家庭用品の使用時を想定した際の放散速度 EFu ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$) を算出した。

$$EFu = c \times n \times V$$

(c: チャンバー内のイソシアネート類濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, n: 換気回数 回/h, V: チャンバーの容積 m^3)

呼吸器近傍を 1 m^3 、また、室内空気として床面積 8 m^2 および壁面積を 28 m^2 、体積 20 m^3 と想定して、気中濃度増分予測値 ΔC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。それぞれの空気は均一であると仮定し、0.5 回換気が行われているものとした。

$$\Delta C = \frac{EFu \times U}{n \times V}$$

(EFu: 単位個体当たりの放散速度 $\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$, U: 個数 unit, n: 室内空気モデル内の換気回数 回/h, V: 室内空気モデル内の体積 20 m^3)

C. 結果および考察

C-1 イソシアネート類の捕集方法の構築

イソシアネートはポリウレタンやプラスチックの生産過程で広く用いられている。イソシアネートは強度的性質に優れた製品が得られる一方で、非常に反応性に富んでおり、呼吸器系や眼、皮膚等に

影響を受ける可能性がある。これまでのイソシアネート類の捕集方法は試薬の輸送や被験者への曝露、捕集サンプラー内での安定性やそれに伴う捕集時間の制限などが課題であり、完全ではなかった。また、イソシアネート類はモノマーおよびオリゴマーで存在し、気中に気体と粒子状で存在することが知られている。これらを包括的に捕集し測定できないと測定結果が過小評価となる危険が伴っていた。本法で用いた ASSET サンプラーはこれらの問題を解消して International Organization for Standardization (ISO) 17734-1: 2013 にも準拠し、作業環境における時間加重平均のサンプリングが可能である。使用した ASSET サンプラー写真とその測定原理を Fig. 4 に示した。サンプラー内に捕集されたイソシアネート類は、サンプラー内部の DBA と反応し、尿素誘導体となり、その誘導体を LC/MS/MS で測定する。

本研究では、この ASSET サンプラーとマイクロチャンバーを組み合わせ、放散イソシアネート類の曝露評価を行った。対象製品は、主に呼吸器近傍で使用され、使用が一時的かつ局所的でヒトへの曝露が懸念されるウレタン製枕 5 製品、アイロン台 4 製品、ジェルネイル 6 製品 (使用用途によりベース・カラー・トップ各 2 種)、接着剤 5 製品や塗料 2 製品、カーペットやフロアタイル等 6 製品、壁紙 2 製品を計 30 製品選定した。

家庭用品 30 製品から定量した結果、測定対象とした 10 種のイソシアネート類のうち、イソシアン酸 (ICA)、イソシアン酸プロピル (PIC)、イソシアン酸フェニル

(PhI) の 3 種のいずれかが家庭用品 30 製品中 27 製品から検出された (Table 5-7, 製品 1 については C-3 で後述)。

本研究に供した家庭用品のほとんどは、原料として使用されているイソシアネート類の記載がされておらず、ポリマーやオリゴマーと記載されていたが、実際にはイソシアネートモノマーが検出され、非意図的に生成されてヒトに曝露される可能性があることが明らかになった。

C-2 家庭用品から放散されるイソシアネート類の放散

本研究で選定した家庭用品の中から製品 16-30 については、家庭用品の 1 g の使用もしくは 1 m² 当たりの放散速度を算出した。その結果、0.0154-148 µg/unit/h であった (Table 7)。なかでも、DIY でのセルフフォーム等で入手可能なフローリングマットや壁紙で特にイソシアネート類の放散が高かった。床材や壁紙は化学物質の構成的な放散源にも分類できるため、家庭用品 16-30 については、呼吸器近傍と室内空気の気中濃度増分予測値を算出した。その結果、呼吸器近傍では 0.0308-296 µg/m³、室内空気では 0.00154-251 µg/m³ となり、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。

イソシアネートは国際がん研究機関 (IARC) において、人に対して発がん性を評価するには十分な証拠が得られていない物質に分類されているが、呼吸器系や眼、皮膚等に影響を与える可能性がある。このことから、健康リスクを評価する際には、DIY でのセルフフォーム等にお

ける呼吸器近傍での作業を考慮し、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。

C-3 家庭用品から放散されるイソシアネート類の温度による影響

本研究で選定した家庭用品の中から製品 1-15 について、枕は 0.2 m² もしくは 1 kg、アイロン台は 0.2 m² と想定し、ジェルネイルは 1 g の使用当たりの放散速度を算出した。その結果、0.0105-29.0 µg/unit/h であった (Table 5 および 6)。

枕からは ICA が検出され、28°C における気中濃度増分予測値は 4.33-57.9 µg/m³ となり、比較的検出濃度の高いグループであった (Table 5)。睡眠時の呼吸器近傍を想定し 40°C でも同様に測定した結果、製品 2-5 については 28°C とほぼ同様の濃度だったが、製品 1 については、28°C で検出されていなかった ICA の気中濃度増分予測値が 6.03 µg/m³ となった。

アイロン台およびジェルネイルからは ICA と PIC が検出され、28°C と 40°C における気中濃度増分予測値を比較した結果、40°C の方が濃度が高くなる傾向がみられた (Table 6 および Fig. 5)。また、アイロン台 6-8 については、実際にアイロンをかけている際の室内空気を捕集して定量した結果、アイロン台 8 は 28°C と 40°C より ICA が高濃度となることが分かった (Fig. 5 (a))。実際のアイロン作業では、表面温度が一時的に約 80°C 以上となり、スチーム等の水の影響を受けることから、使用実態に則した評価が必要であると考えられた。

使用時に温度がかかるものとして、枕、

アイロン台、ジェルネイルを選定したが、いずれの試料も温度が高い方が放散濃度が高くなる傾向が得られた。本研究では、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できた。

C-4 家庭用品から放散される化学物質の定性分析

TD-GC/MS 測定により得られた検出ピークについて、GC/MS シミラリティ検索を行った。検出ピークのうち、ピーク面積の大きい順に2つの化合物について Table 8 に示す。ジェルネイルからは主な構成成分であるアクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類、有機溶剤が検出され、合成樹脂塗料や接着剤ではトルエンやアルコール等の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。また、カーペットや床材等の床用敷物および壁紙からは、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタンやオクタンをはじめとするさまざまな脂肪族炭化水素類、シロキサン類が検出された。これらの製品別の検索結果は一昨年、昨年に行われた製品の異なる家庭用品における TD-GC/MS 定性分析の結果とほぼ同様の結果が得られた。

枕およびアイロン台の9製品については、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シロキサン類の他に、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-ヘキサノールや *p*-ジクロロベンゼン、抗酸化剤として用いられる BHT が検出された。また、枕についてはクロマトグラムで 17 min 付近に、テトラメチルこはく酸ニトリ

ル (TMSN) もしくはアゾビスイソブチロニトリル (AZIB) が検出された (Fig. 6)。これらの化合物は重合開始剤としてプラスチック製品等に広く用いられ、非常に反応性に富んでいるため、製品に残存し、使用時に製品から放散されるのであれば、詳細な検討が必要であると考えられる。

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。実際、建材に関する放散化学物質の情報は多いが、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。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増分予測値を算出し、使用実態に則した曝露量を示すことができた。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る。
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
される未規制の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でき、室
内空気環境汚染問題に大きく寄与するこ
とができると考えられる。

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 試験に供したウレタン製家庭用品 30 製品の概要

No.	用途	品名	素材/主な成分
1	枕	リバーシブル低反発チップ枕	中材：ウレタンフォーム（低反発チップ）
2		い草まくら 初狩角枕	詰め物：ウレタンフォーム
3		快眠時間 低反発枕 ピロケース付	中材：特殊低反発ウレタン
4		マシュマロ低反発まくら	本体：ポリウレタン
5		低反発チップウレタン	ポリウレタン
6	アイロン台	アイロンマット 折りたたみアイロン台	ウレタン
7		アイロン台スタンド式NZ-60THH	低反発ウレタン
8		アルミコートアイロン台 角型	クッション材：ウレタン
9		アイロン掛け手袋 セラミックス アイロンミトン	中芯：ポリウレタン
10	ジェルネイル	ベースジェル	ポリウレタンアクリル酸オリゴマー
11		ツーウェイジェル ベースフィット	ウレタンアクリレートオリゴマー
12		ベラフォーマカラー	ウレタンアクリレート
13		カルジェル カラージェル	ウレタンオリゴマー、ポリウレタンメタアクリル酸
14		ツーウェイジェル クリスタルトップ	ウレタンアクリレートオリゴマー
15	トップジェル	ポリウレタンアクリル酸オリゴマー	
16	接着剤	セメダイン シューズドクターN	特殊ポリウレタン系補修剤
17		超強力接着剤 ボンドウルトラ多用途 S・U	シリル化ウレタン樹脂
18		ボンド 1液型ウレタン樹脂系接着剤 床職人	ウレタン樹脂系接着剤
19		ウレタンフォーム 住まいるフォームmini	ポリジフェニルメタンジイソシアネート系プレポリマー
20	室内引き戸のすきまを防ぐ新ソフトテープ	基材：ポリウレタンフォーム	
21	合成樹脂塗料	水性つやありEXE	合成樹脂（アクリル・ウレタン）
22		環境対応塗料高品質 水性ウレタンニス	合成樹脂（アクリルウレタン）
23	カーペット等 床用敷物	SPARA オーダーカーペット	裏面：発砲ポリウレタン樹脂
24		快適音静 軽量 スゴ静 コニー	ポリウレタン樹脂を発砲させた特殊裏材
25		EXマイクロファイバーマット	中身：ウレタンフォーム
26		低反発高反発フランネルラグマット	中材：低反発および高反発ウレタンフォーム
27		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
28	45cm正方形フローリングマット	表面：ポリウレタン	
29	壁紙等	サンゲツ/ウレタンコート	塩化ビニル系樹脂
30		ビニールレザー	表皮：ポリウレタン

Table 2 家庭用品 30 製品の ASSET サンプラーにおける放散試験条件

No.	用途	試験片	放散時間 (hr)	放散温度 (°C)
1	枕	チップ	2	28, 40
2		直径6.5 cm円形	1	28, 40
3		チップ	2	28, 40
4		チップ	2	28, 40
5		チップ	1	28, 40
6	アイロン台	直径6.5 cm円形	1	28, 40
7		直径6.5 cm円形	1	28, 40
8		直径6.5 cm円形	1	28, 40
9		直径6.5 cm円形	1	28, 40
10	ジェルネイル	ペースト	2	28, 40
11		ペースト	1	28, 40
12		ペースト	1	28, 40
13		ペースト	1	28, 40
14		ペースト	1	28, 40
15		ペースト	1	28, 40
16	接着剤	ペースト	1	28
17		ペースト	1	28
18		ペースト	1	28
19		液体	1	28
20		3.0×6.0 cm	1	28
21	合成樹脂塗料	ペースト	1	28
22		液体	1	28
23	カーペット等 床用敷物	直径6.5 cm円形	1	28
24		直径6.5 cm円形	1	28
25		直径6.5 cm円形	1	28
26		直径6.5 cm円形	1	28
27		4.5×4.5 cm	1	28
28		直径6.5 cm円形	1	28
29	壁紙等	直径6.5 cm円形	1	28
30		直径6.5 cm円形	1	28

Table 3 LC/MS/MS 条件

(a) 測定条件

Instrument	Shimadzu LCMS-8040
Column	Ascentis Express C18 (2.1 φ × 50 mm, 2.7 μm)
Column temperature	35 °C
Mobile phase	Water-0.05% formic acid / Acetonitrile-0.05% formic acid = 60:40 - (6 min) → 30:70 (14 min)
Flow rate	0.2 mL/min
Injection volume	2 μL
Ionization mode	ESI, Positive
MRM transition	Table 3 (b)
Desolvation line temp.	200°C
Heat block temp.	200°C

(b) 各化合物のモニターイオンおよび保持時間

Isocyanate	abbr.	SRM monitor ion (<i>m/z</i>)		Retention time (min)
		Quantitation ion	Identification ion	
Isocyanic acid	ICA- <i>d</i> ₉	182.2	139.2	1.825
	ICA	173.2	130.2	1.803
Methyl isocyanate	MIC- <i>d</i> ₉	196.2	139.2	2.393
	MIC	187.2	130.2	2.486
Ethyl isocyanate	EIC- <i>d</i> ₉	210.2	139.2	3.384
	EIC	201.2	130.2	3.513
Propyl isocyanate	PIC- <i>d</i> ₉	224.2	139.2	4.558
	PIC	215.2	130.2	4.628
Phenyl isocyanate	PhI- <i>d</i> ₉	258.2	139.2	6.206
	PhI	249.2	130.2	6.311
Hexamethylene diisocyanate	HDI- <i>d</i> ₁₈	445.4	139.2	8.608
	HDI	427.4	130.2	8.692
2,6-Toluene diisocyanate	2,6-TDI- <i>d</i> ₁₈	451.3	139.2	8.759
	2,6-TDI	433.4	130.2	8.901
2,4-Toluene diisocyanate	2,4-TDI- <i>d</i> ₁₈	451.3	139.2	9.355
	2,4-TDI	433.4	130.2	9.439
Isophorone diisocyanate	IPDI- <i>d</i> ₁₈ _1	499.4	139.2	10.516
	IPDI_1	481.4	130.2	10.731
4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate	4,4-MDI- <i>d</i> ₁₈	527.4	139.2	11.479
	4,4-MDI	509.4	130.2	11.73
Isophorone diisocyanate	IPDI- <i>d</i> ₁₈ _2	499.4	139.2	13.132
	IPDI_2	481.4	130.2	13.497

Table 4 TD-GC/MS 条件

(a) TD 測定条件

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 測定条件

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

Table 5 枕 1-5 からの ICA の放散速度および呼吸器近傍での気中濃度増分予測値

No.	品名	放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)	気中濃度増分予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	リバーシブル低反発チップ枕		
2	い草まくら 初狩角枕	2.16	4.33
3	快眠時間 低反発枕 ピロケース付	17.1	34.3
4	マシュマロ低反発まくら	18.7	37.4
5	低反発チップウレタン	29.0	57.9

Table 6 家庭用品 6-15 の放散温度 28℃と 40℃における放散速度

および呼吸器近傍での気中濃度増分予測値の比較

(a) アイロン台 6-9, (b) ジェルネイル 10-15

(a)

No.	品名	放散温度 (°C)	放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)		気中濃度増分予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			ICA	PIC	ICA	PIC
6	アイロンマット 折りたたみアイロン台	28				
		40				
7	アイロン台スタンド式 NZ-60THT	28				
		40				
8	アルミコートアイロン台 角型	28				
		40	2.77	1.10	5.54	2.20
9	アイロン掛け手袋 セラミックスアイロンミトン	28	4.78		9.56	
		40	8.10		16.2	

(b)

No.	品名	放散温度 (°C)	放散速度 ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)		気中濃度増分予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			ICA	PIC	ICA	PIC
10	ベースジェル	28				
		40		0.0157		0.0313
11	ツーウェイジェル ベースフィット	28	0.0648		0.130	
		40	0.0664	0.0110	0.133	0.0221
12	ベラフォーマカラー	28				
		40		0.0203		0.0405
13	カルジェル カラージェル	28	0.108		0.216	
		40	0.132	0.0183	0.263	0.0365
14	ツーウェイジェル クリスタルトップ	28				
		40	0.0700	0.0105	0.140	0.0210
15	トップジェル	28	0.0548		0.110	
		40	0.256	0.0126	0.512	0.0251