

た (Fig. 1)。製品の秤量には天秤 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。

ジェルネイルからの抽出液は、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS, GCMS-TQ8030, Shimadzu) に注入し、Scan 測定により化合物の暫定的な同定を行った。

アクリル酸エステル類を含む揮発性有機化合物 (VOC) 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。

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。

B-3 吸入曝露チャンバーに用いた装置および器具

吸入曝露モデル試験に使用するチャンバーは、グローブポートを側面に配置したグローブボックス (サンプラテック) を改造した。試験時用いたガスは純空気

G2 (大陽日酸株式会社)、気流の測定には多機能型風速・風量計 クリモマスター 6501-B0 に風向指向性のプローブ 6541-21 (日本カノマックス) を使用した。ジェルネイルから放散される化学物質の捕集には、SP 208 100 Dual ポンプ (GL Sciences) を用いた。

B-4 放散化学物質の捕集

ジェルネイルから放散される可能性のある化学物質を定性する方法として、シリカを母材とする吸着剤 MonoTrap ディスクを用いて固層吸着を行った。約 300 mg のジェルネイルを入れた 40 mL バイアルに MonoTrap ディスクを吊して室温で 30 分間放置し、吸着した揮発性成分をアセトン 500 μ L で抽出した。

マイクロチャンバーにおける試料の準備として、製品は約 100 mg、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。

VOC 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、10 もしくは 30 min で放散した化学物質を TenaxTA 捕集管に捕集した。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。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-5 TD-GC/MS の定性および定量条件

TD-GC/MS の測定条件を Table 3 に示す。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 種を定量の対象とした。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ラリティ検索 (NIST11.lib および FFNSC 1.2.lib) を用い、化合物を同定した。

B-6 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 4 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た。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-7 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 (µg/unit/h) を算出した。

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

(c: チャンバー内の対象化合物の濃度 µg/m³, n: 換気回数 回/h, V: チャンバーの容積 m³)

呼吸器近傍を 1 m³、また、室内空気として床面積 8 m² および壁面積を 28 m²、体積 20 m³ と想定して、気中濃度増分予測値 ΔC (µg/m³) 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 µg/unit/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 m³)

B-8 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 ジェルネイル製品からの放散化学物質の定性

MonoTrap および GC/MS を用いて、ジ

ジェルネイル製品体から放散される可能性のある化学物質を暫定的に同定した。その結果、使用用途に関わらず、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、シロキサン、酢酸エステル、酪酸エステル、アルコール、香料等が検出された。購入したジェルネイル15製品のすべてから検出された化合物はアクリル酸エステル類であり、主にアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルが検出された。

ジェルネイルはアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル等からなるジェルを使い、UVライト等を用いて光化学反応で重合させて人工爪を作る技法である。この作業の間、ベース→カラー→トップと使用用途の異なる複数種のジェルが用いられ、さらに、さまざまなアートやテーマを表現するため、いくつものカラージェルが重複して使用されることも多いと考えられる。ネイル製品自体の化粧品としての安全性は薬事法により担保されているが、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの中には気道に対する刺激性や皮膚感作性を示すことが知られているものも存在することから、製品から放散されるアクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類の呼吸器近傍での濃度を定量的に評価することは室内環境中での曝露評価を行う上で極めて重要であると考えられた。

C-2 局所曝露チャンバーの設計および

作製

ジェルネイルから放散される化学物質について、温度、湿度、気流等、さまざまな条件下でシミュレーションできるように、局所曝露チャンバーを作製した。チャンバーは呼吸器近傍を評価するため、容積が小さく(約 34 L (0.0342 m³))、グローブポートを側面に配置したグローブボックスをベースとして使用した (Fig. 2a)。温度および気流を計測するため、チャンバー側面上部に穴をあけ、プローブの差し込み口とした (Fig. 2b)。チャンバー内の空気の流れを均一にするため、空気の入口部分に穴をあけたビニールバックまたはチューブを接続し、これを介して空気を流入させた (Fig. 2c)。サンプリングポートは濃度のばらつきをみるために上部の 4 か所に作製した (Fig. 2d)。また、サンプリングの際の空気の逆流を防止し、サンプルの濃度を考慮して適切なスプリット比で空気採取を行うために、サンプリングポートのベント側のチューブを長めに設定した (Fig. 2e)。これらの条件を考慮に入れて、Fig. 2f に示した局所曝露チャンバーを完成させた。このチャンバーを用いることで、実際の使用に則したサンプリングが可能となった。

C-3 ジェルネイル中のアクリル酸エステル類の経気道曝露評価

ジェルネイルから放散されるアクリル酸エステル類の評価には、C-2 で実際のジェルネイル製品から検出された化合物に加え、皮膚感作性や刺激性を示すことが知られている化合物を含めたアクリル酸エステル類 14 種、アクリル酸メチル、ア

クリル酸エチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルおよびメタクリル酸イソボニルを対象とした。換気回数が 0.5 回/h となるように、フローコントローラーを用いて 285 mL/min の流速で構築したチャンバーに純空気を流した。この局所曝露チャンバー内で、メーカーおよび使用用途の異なるジェルネイル 5 製品について 5 分間ネイリング作業をした後に、チャンバー排気口の空気を 20 mL/min で 1 分間捕集した。また、吸入曝露量の評価するためのパラメーターとして、ヒトの 1 日あたりの呼吸量を 20 m³ として推算した。なお、それぞれの実験に際して、バックグラウンドとして、作業前のチャンバー内からアクリル酸エステル類が検出されないことを確認して実験を行った。

その結果、ジェルネイル使用時の呼吸器近傍の空気中からは、1 製品から複数種のアクリル酸エステル類がそれぞれ 46-7600 μg/m³ という比較的高い濃度で検出された。また、5 分間のネイリング作業中のアクリル酸エステル類放散速度 EF が一定と仮定し、1 製品当たりのネイリング作業における放散速度 EF は 0.78-130 μg/operation/h であった。さらに、5 分間の使用時間中の呼吸量は約 0.07 m³ となることから、各アクリル酸エステル類の吸入曝露量は 3.2-530 μg となり、1 回の作業で

この 5 製品をすべて 5 分間ずつ使用した場合を想定すると、総量として最高で 2.5 mg 程度のアクリル酸エステル類を吸入する可能性があることが明らかとなった。

居住住宅における室内空気調査では 24 時間の採取が推奨されており、本研究で検討を行ったネイリングのように一過性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の場合、そのような平均濃度による評価では過小評価されたり、見過ごされたりするおそれがある。また、従来の建材等からの放散試験で用いられるチャンバーでは、実際の作業に伴う化学物質の評価は想定されておらず、静置した製品からの均一な放散濃度しか評価できない。これに対して、本研究で考案した局所曝露チャンバーでは実際に家庭用品を使用した場合の曝露濃度、曝露量を把握することが可能である。

さらに、ジェルネイル製品に記載されていた成分と検出されたアクリル酸エステル類を比較した結果、原料として記載されていないモノマーが検出される例がみられた。このことから、ポリマーやオリゴマーを用いて製造された製品中では、残留モノマーへの非意図的な曝露も考慮に入れる必要のあることが明らかとなった。

C-4 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

C-3 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、局所的に高濃度となり、ヒトに曝露される可能性がある

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。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、作業時にヒトに曝露されることが予想された。

C-5 家庭用品から放散されるアクリル酸エステル類の経気道曝露における最高曝露濃度

C-4 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。

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。一過性の放散は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。

アクリル酸エステル類の他には、合成樹脂塗料では 2-プ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。

C-6 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。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。

本研究に供したアクリル系樹脂製およびウレタン製家庭用品のほとんどは、原料として使用されているモノマーの記載

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、実際にはアクリル酸エステルおよび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-7 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。なかでも、DIY でのセルフリ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中の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 でのセルフリ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-8 家庭用品から放散されるイソシア

ネッ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。

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。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 (Fig. 3)。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. 3 (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-9 ウレタン製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のうち、ピーク面積の大きい順に 2 つの化合物について、GC/MS シミラリティ検索を行った。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 C-1 および C-5 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ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) が検出された。また、枕についてはクロマトグラム 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。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。

C-10 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、室内空気では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 m^3 、室内を 20 m^3 、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 (Table 1 の番号に該当) のテープとし、 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際には、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。

平成 25 年度は、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放散量および曝露濃度の推定に用いる局所曝露チャンバーを設計し、ジェルネイルの使用による曝露評価モデルを構築した。ジェルネイル使用時の呼吸器近傍ではアクリル酸エステル類が非常に高濃度とな

っており、1回の作業でmgオーダーの吸入曝露量に達する可能性があることが明らかとなった。構築した本評価モデルはネイリングだけでなく、呼吸器近傍で使用されるスプレー式家庭用品やペンキ等にも対応可能であり、局所気中濃度の推定手法として有用であると考えられる。

平成26および27年度は、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、使用実態に則し、室内空気中で一過性に経気道曝露される化学物質の曝露量を予測することができた。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。本研究により、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た。

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 平成 26 年度の試験に供したアクリル系樹脂製家庭用品 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	クロスの穴うめ材	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

Table 1 の続き 平成 26 年度の試験に供したアクリル系樹脂製家庭用品 30 製品の概要

(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/ファーティアー	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 平成27年度の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-60THT	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 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 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

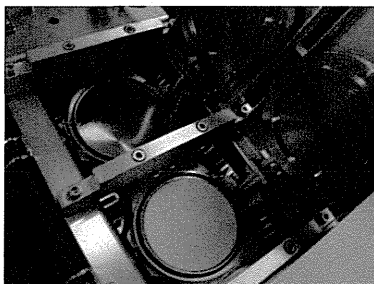
(b) 各化合物のモニターイオンおよび保持時間

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

(a)



(b)



(c)

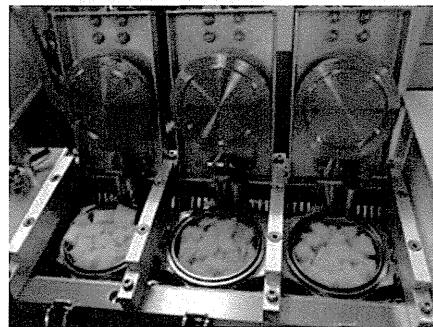


Fig. 1 マイクロチャンバー μ -CTE の装置概略図

(a) 全体, (b) チャンバー内壁紙等の円形試料設置時, (c) 枕チップ試料設置時

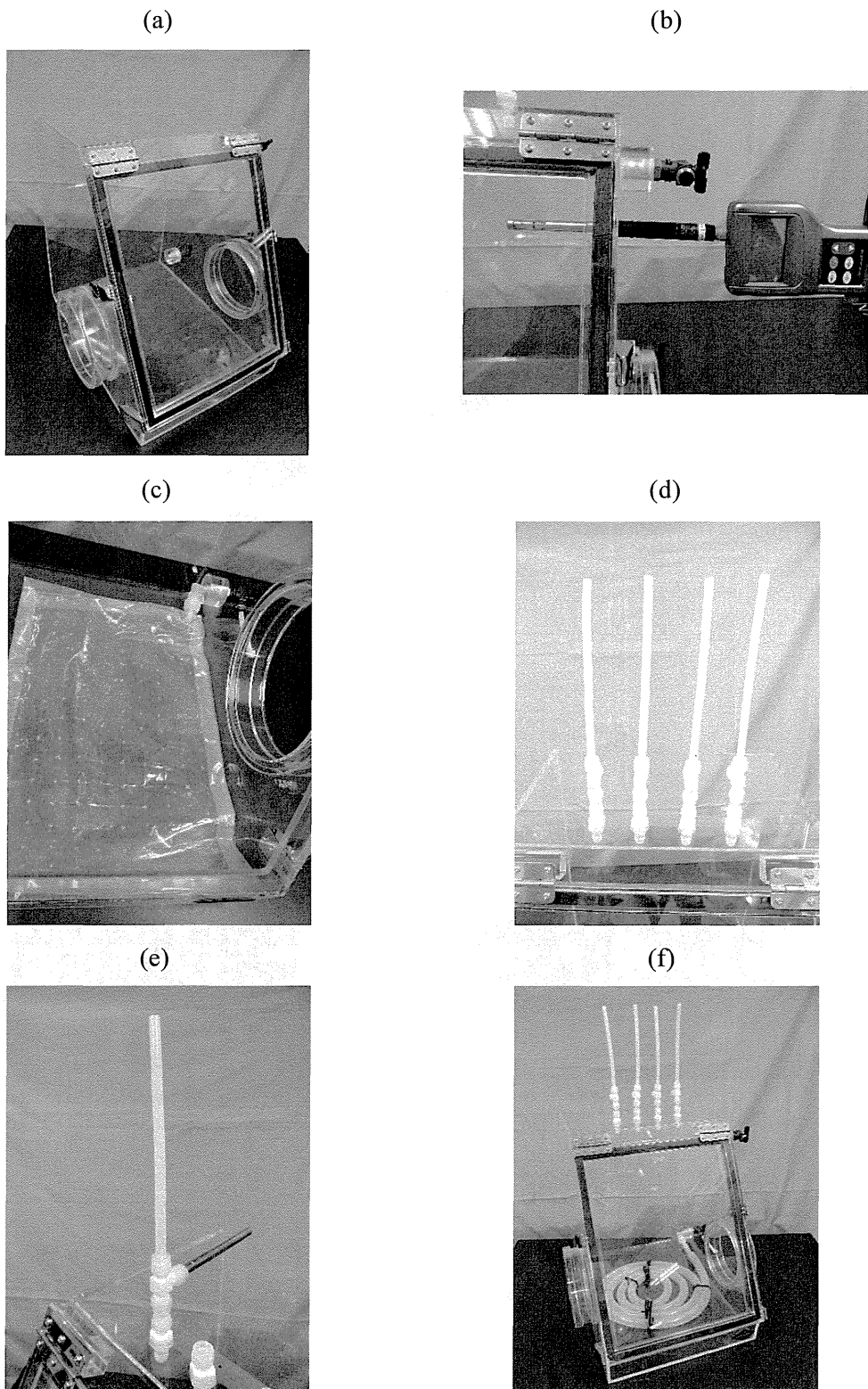


Fig. 2 作製した局所曝露チャンバー

(a) グローブボックス, (b) 温度および気流の計測, (c) 空気の流入方法例, (d) サンプル
 ングポート, (e) サンプルングポートのベント, (f) 完成した局所曝露チャンバーの全体

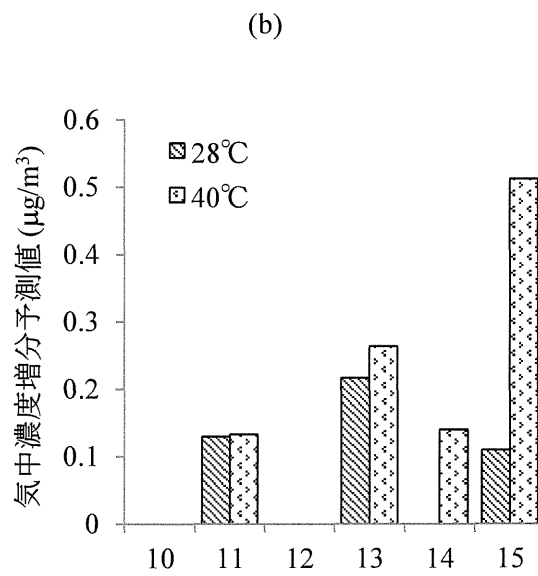
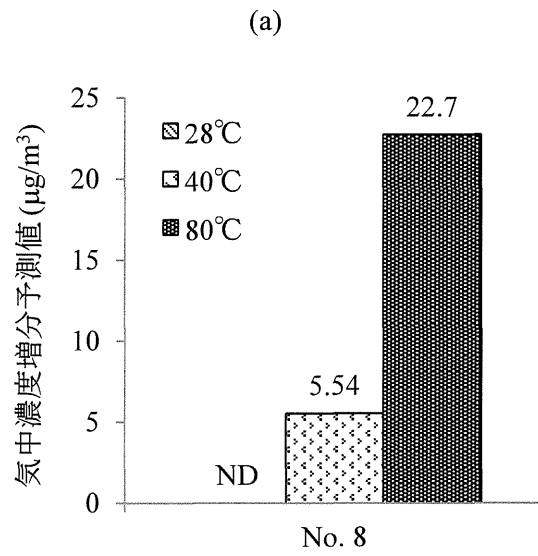
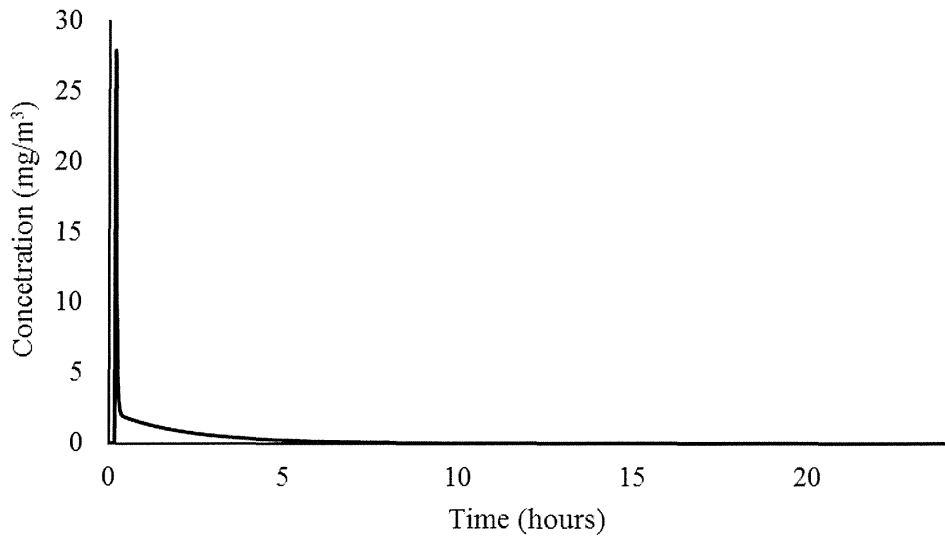


Fig. 3 温度による家庭用品からの ICA 放散量の影響
 (a) アイロン台 8, (b) ジェルネイル 10-15 (番号は Table 2 に該当)

(a)



(b)

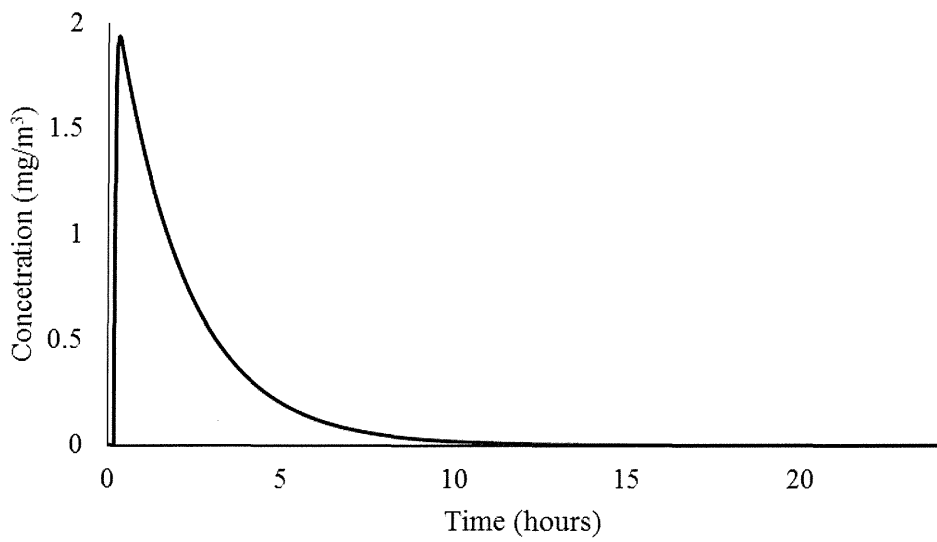


Fig. 4 Contam シミュレーションによる一過性に放散された化学物質の室内濃度変化

(a) 呼吸器近傍および (b) 室内空気

< 試験結果 平成 25 年度 >

Table 2 ジェルネイルからの放散化学物質として同定された主な化合物

Use		Main identified compounds	
B-1	Base	Isobornyl acrylate	2-Hydroxyethyl methacrylate
B-2	Base	Diketone alcohol	2-Hydroxypropyl methacrylate
B-3	Base	<i>n</i> -Butyl acetate	Tetrahydrofurfuryl methacrylate
C-1	Color	2-Hydroxyethyl methacrylate	2-Hydroxyethyl acrylate
C-2	Color	Isobornyl acrylate	Camphene
C-3	Color	<i>n</i> -Butyl acetate	2-Hydroxyethyl methacrylate
C-4	Color	Diketone alcohol	2-Hydroxyethyl acrylate
C-5	Color	<i>n</i> -Octyl acrylate	Diketone alcohol
C-6	Color	Isobornyl acrylate	Diketone alcohol
C-7	Color	2-Hydroxyethyl methacrylate	2-Hydroxyethyl acrylate
C-8	Color	<i>n</i> -Butyl acetate	Tetrahydrofurfuryl methacrylate
C-9	Color	<i>n</i> -Octyl acrylate	Diketone alcohol
T-1	Top	2-Hydroxyethyl methacrylate	Octamethyltetrasiloxane
T-2	Top	2-Hydroxypropyl methacrylate	2-Hydroxyethyl methacrylate
T-3	Top	<i>n</i> -Butyl acetate	Tetrahydrofurfuryl methacrylate

<試験結果 平成 25 年度>

Table 3 ジェルネイル 5 製品から放散されたアクリル酸エステル類

Use	Identified acrylate	Local concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Emission rate ($\mu\text{g}/\text{unit}/\text{h}$)	Exposure volume ($\mu\text{g}/5 \text{ min}$)
B-1 Base	2-Hydroxyethyl methacrylate	7600	130	530
	Isobornyl acrylate	3700	63	260
	Methyl methacrylate	130	2.3	9.3
	Ethyl methacrylate	130	2.2	9.0
	<i>n</i> -Butyl acrylate	65	1.1	4.5
C-1 Color	2-Hydroxyethyl methacrylate	4200	72	290
	2-Hydroxyethyl acrylate	4100	71	290
	<i>n</i> -Butyl acrylate	150	2.6	10
	Methyl methacrylate	46	0.78	3.2
C-3 Color	2-Hydroxyethyl methacrylate	3600	61	250
	Isobornyl methacrylate	710	12	49
	2-Hydroxypropyl methacrylate	630	11	44
	Ethyl methacrylate	140	2.4	9.7
	Ethyl acrylate	120	2.1	8.6
	<i>n</i> -Butyl acrylate	65	1.1	4.5
C-7 Color	2-Hydroxyethyl methacrylate	3900	67	270
	2-Hydroxyethyl acrylate	3700	63	260
T-3 Top	Tetrahydrofurfuryl methacrylate	2300	39	160
	2-Hydroxypropyl methacrylate	320	5.5	22
	2-Hydroxyethyl methacrylate	150	2.6	11