

< 試験結果 平成 25 年度 >

Table 4 ジェルネイル 5 製品の原料と定量化合物の比較

Use	Ingredient	Identified acrylate*
B-1 Base	Polyurethane acrylate oligomer	2-Hydroxyethyl methacrylate
	Hydroxyethyl methacrylate	Isobornyl acrylate
	Isobornyl acrylate	<u>Methyl methacrylate</u>
	Trimethylolpropane triacrylate	<u>Ethyl methacrylate</u>
	Hydroxypropyl methacrylate	<u>n- Butyl acrylate</u>
C-1 Color	Polyurethane acrylate oligomer	2-Hydroxyethyl methacrylate
	2-Hydroxyethyl methacrylate	<u>2-Hydroxyethyl acrylate</u>
	Hydroxyethyl methacrylate	<u>n- Butyl acrylate</u>
		<u>Methyl methacrylate</u>
C-3 Color	Polyurethane methacrylate	2-Hydroxyethyl methacrylate
	Hydroxyethyl methacrylate	<u>Isobornyl methacrylate</u>
	Hydroxypropyl methacrylate	2-Hydroxypropyl methacrylate
		<u>Ethyl methacrylate</u>
		<u>Ethyl acrylate</u>
	<u>n- Butyl acrylate</u>	
C-7 Color	Epoxy acrylate oligomer	2-Hydroxyethyl methacrylate
	Urethane acrylate oligomer	<u>2-Hydroxyethyl acrylate</u>
	Hydroxyethyl methacrylate	
	Bis(2-HEMA) phosphate	
	Polyethylene telephthalate polymethyl methacrylate laminated film powder	
T-3 Top	Bis-HEMA Poly(1,4-butanediol)-22/IPDI copolymer	Tetrahydrofurfuryl methacrylate
	Di HEMA trimethylhexyl dicarbamate	2-Hydroxypropyl methacrylate
	Tetrahydrofurfuryl methacrylate	<u>2-Hydroxyethyl methacrylate</u>
	PPG-5 methacrylate	
	Hydroxypropyl methacrylate	

* 下線を引いたアクリル酸エステルが原料に記載されてない化合物

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予測値

(a) 合成樹脂塗料および粘着剤等 1-15

呼吸域の気中濃度 増分子予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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予測値

(b) 床材および壁紙 16-30

呼吸域の気中濃度 増分予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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予測値

室内空気の気中濃度 増分予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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

<試験結果 平成 27 年度>

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

<試験結果 平成 27 年度>

Table 6 家庭用品 6-15 の放散温度 28°C と 40°C 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

Table 7 家庭用品 16-30 からの放散速度および気中濃度増分予測値

No.	用途	品名	放散速度 (μg/unit/h)			気中濃度増分予測値 (μg/m ³)					
						呼吸器近傍			室内空気		
			ICA	PIC	PhI	ICA	PIC	PhI	ICA	PIC	PhI
16		セメダイン シューズドクターN									
17		超強力接着剤 ボンドウルトラ多用途 S・U	0.0670			0.134			0.00670		
18	接着剤	ボンド 1液型ウレタン樹脂系接着剤 床職人			0.0154			0.0308			0.00154
19		ウレタンフォーム 住まいるフォーム mini	0.0191		0.159	0.0381		0.318	0.00191		0.0159
20		室内引き戸のすきまを防ぐ新ソフトテープ	122			244			12.2		
21	合成樹脂塗料	水性つやありEXE	0.0371			0.0742			0.00371		
22		環境対応塗料高品質 水性ウレタンニス	0.0527			0.105			0.00527		
23		SPARA オーダーカーペット	16.2			32.4			12.9		
24		快適音静 軽量 スゴ静 コニー	31.4			62.9			25.2		
25	カーペット等	EXマイクロファイバーマット	45.9			91.8			36.7		
26	床用敷物	低反発高反発フランネルラグマット	30.2			60.3			24.1		
27		ジーロックフローリング	148			296			118		
28		45cm正方形フローリングマット	82.3	5.02		165	10.0		65.9	4.02	
29	壁紙等	サンゲツ/ウレタンコート	82.6			165			231		
30		ビニールレザー	89.6	8.37		179	0.837		251	23.4	

<試験結果 平成 27 年度>

Table 8 GC/MS シミラリティ検索結果

No.	用途	主な検出化合物
1	枕	Butylated Hydroxytoluene
2		2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
3		<i>p</i> -Dichlorobenzene
4		Triethyl phosphate
5		Triethylenediamine
6	アイロン台	Octane
7		2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
8		<i>p</i> -Dichlorobenzene
9		Octane
10	ジェルネイル	Isobornyl acrylate
11		Decamethyltetrasiloxane
12		Isobornyl acrylate
13		<i>n</i> -Butyl acetate
14		Diketone alcohol
15		2-Hydroxyethyl methacrylate
16	接着剤	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
17		<i>n</i> -Undecane
18		Ethyl Acetate
19		Bis(2-chloroisopropyl) ether
20		1-Butanol
21	合成樹脂塗料	Butyl glycol
22		1-(2-Hydroxy-1-methylethyl)- 2,2-dimethylpropyl 2-methylpropanoate
23	カーペット等 床用敷物	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
24		2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
25		<i>n</i> -Octane
26		2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
27		Toluene
28		2,2,4,6,6-Pentamethylheptane
29	壁紙等	<i>n</i> -Octane
30		Dimethylformamide

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 総合研究報告書

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

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

国立研究開発法人 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、スプレー噴霧を対象としたシミュレーション手法の開発、スプレー噴霧および防虫剤の使用に関する暴露係数の収集、およびスプレー噴霧および防虫剤使用に関するシミュレーション手法の適用を試みた。

スプレー噴霧を評価対象として開発したモデルは既存のモデルと同等の推定精度であった。既存のスプレーモデルは、入力データとして一般に入手が困難である粒径分布が必要であるが、今回開発したモデルは粒子径 10 μm 以下の粒子存在率がわかれば計算を行うことができ、より簡便に利用可能であった。

また防虫剤を対象としたマルチボックス（マルチゾーン）モデルの検証を実施した。モデルによる推定値は既報の再現試験の実測値とおおむね一致し、実測値の 1/2～2 倍の範囲内であった。開発したモデルを用いることにより、収納空間に設置された放散源の居室濃度へ及ぼす影響を考慮することが可能となる。

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。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、トルエンやキシレンなどの室内濃度に経時的な減少傾向が認められ、厚生労働省の室内空气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、防虫剤の使用量やクローゼットの開閉頻度や時間のような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、スプレー噴霧および防虫剤使用を対象としたシミュレーション手法の開発、スプレー噴霧および防虫剤の使用に関する暴露係数の収集、およびスプレー噴霧および防虫剤使用に関してのシミュレーション手法の適用を試みた。

B. 研究方法

B.1 暴露係数の収集

スプレー噴霧および防虫剤使用に関する暴露係数の収集を実施した。

B.1-1 衣料用収納容器等の空気漏洩率の測定

換気回数測定法の一つである二酸化炭素 (CO₂) 減衰法 (JIS A1406) に準じて算出した容器の換気回数を空気漏洩率とした。試験は測定対象容器に CO₂ ガスを封入し、容器の開口部を閉じた条件で 10 分間、開口部を開いた条件で 10 分間の CO₂ 濃度の変化を測定した。測定対象は表 1 に示した 30 種類の衣料用収納容器である。

B.1-2 スプレー噴霧量の測定

精密電子天秤を用いて噴霧 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、重量の差分を 1 回または 1 秒あたりの噴霧量とした。測定対象は、殺虫剤 4 種類、虫よけ 4 種類、芳香・消臭剤 4 種類、制汗剤 3 種類、整髪料 4 種類、洗剤 6 種類、塗料 4 種類、その他 2 種類の計 31 種類である。

B.1-3 スプレー噴霧時の粒子径分布の測定

B.1-2 で測定対象とした商品の中から 12 種類(表 2)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粒子径分布を測定した。測定は「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.1-4 既報文献の調査

既存文献等を中心として暴露係数に関する情報収集を実施した。対象は衣類用収納容器のサイズ、押入れ・クローゼットのサイズ、防虫剤の使用個数、スプレー噴霧 1 回あたりの噴霧量、スプレー噴霧時粒子径分布等である。

B.2 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

スプレー噴霧時の非揮発性化学物質濃度を評価するための、粒子径分布を反映したスプレーモデル式の構築を目的として、既存の ConsExpo モデル (Delmaar ら 2006) を参考に、推定精度を保ちながら入力情報の単純化を図ることとした。

次に開発したモデルを用いて粒子径 10 μm 以下の粒子濃度の推定を実施し、既存モデルによる推定結果と比較した。また

モデルの適用および検証として既報の一般的なスプレー噴霧を再現した粒子物質の濃度測定結果 (Delmaar & Bremmer 2009) と、開発したモデルによる推定結果を比較した。計算条件は再現試験と同じとした。なお、文献に示されていない条件は一般的な値を採用した。

B.3 防虫剤を対象としたシミュレーション手法の開発

家庭における防虫剤の使用を想定した典型的な暴露シナリオを作成し、暴露シナリオを簡易な数式として記述することで、防虫剤モデルを開発した。

次に検証としてモデルを用いて *p*-ジクロロベンゼン濃度の推定を実施し、既報の一般的な防虫剤の使用を再現したモデル住環境における測定結果 (山本ら 2002、東京都消費生活総合センター 2004、望月ら 2004) と比較した。計算条件は再現試験と同じとした。なお、文献に示されていない条件は一般的な値を採用した。

また、モデルケースとして 8 畳間に併設されたクローゼット内に一般的な密閉型樹脂製収納容器を設置しているとしたシナリオを設定し、室内濃度などを計算した。この時、クローゼット使用時はクローゼット内の空気を吸入すると仮定した。加えて、使用時間や使用状態などが分単位で変化することを考慮できる時間分解暴露シナリオを想定したシナリオとして、ある日の 10:30 にクローゼット内の密閉型収納容器に防虫剤を設置し、1 日 3 回 (7:30、10:30、19:30)、1 回 3 分クローゼットに立ち入ると仮定したシナリオを設定し、室内濃度などを計算した。

C. 結果

C.1 暴露係数の収集

C.1-1 衣料用収納容器等の空気漏洩率の測定

図 1 に衣料用収納容器等の換気回数の測定結果を示した。開口部を閉じた条件の換気回数は平均 1.5 回/h で、一方、開口部を開いた条件では平均 45.5 回/h であった。開いた条件の換気回数は閉じた条件の換気回数と比較すると 10~100 倍高かった。種類別の開口部を閉じた場合の換気回数は、密閉型衣類用収納で 0.2 回/h、引出型収納容器で 0.4 回/h、チェストで 2.4 回/h、カラーボックスで 3.1 回/h、洋服ダンスで 3.5 回/h、簡易型収納容器で 5.1 回/h であった。一方、開口部を開いた場合の換気回数は、チェストで 31 回/h、密閉型収納容器で 31 回/h、引出型収納容器で 35 回/h、洋服ダンスで 44 回/h、簡易型収納容器で 73 回/h、カラーボックスで 89 回/h であった。

C.1-2 スプレー噴霧量の測定

スプレー 1 回または 1 秒あたりの噴霧量は使用開始直後および使用終了直前を除き一定であった。噴霧量の平均は 0.85 g/回または g/秒で、その標準偏差は 0.55 であった。噴霧剤式 (缶スプレー) とポンプまたはトリガー式の平均噴霧量は 1.04 g/秒と 0.58 g/回であった。

C.1-3 スプレー噴霧時の粒子径分布の測定

図 2 に測定結果を示した。粒子径の中央値の平均は 73.18 μm で、算術平均の

平均は 86.12 μm であった。噴霧剤式では中央値の平均は 77.71 μm で、算術平均の平均は 93.93 μm であった。ポンプまたはトリガー式では中央値の平均は 66.84 μm で、算術平均の平均は 75.18 μm 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。また粒子径 10 μm 以下の粒子存在率は算術平均 3.1%、幾何平均 0.86% であった。

C.1-4 既報文献の調査

[噴霧量]

噴霧量の測定では、噴霧剤式では 1 sec または 10 sec あたりと、ポンプまたはトリガー式では 1 回あたりの単位が使い分けられていた。今回収集した情報 (Delmaar & Bremmer 2009) ではポンプまたはトリガー式の 10 回あたりの使用時間を 6 sec と仮定しており、この数値を参考として収集した情報に基づき我が国での 1 sec あたりの平均噴霧量を求めると 0.84 g/sec であった。なお、検討には本研究での測定データを含めた。

[粒子径 10 μm 以下の粒子存在率]

収集した文献によると噴霧剤式における粒子径 10 μm 以下の製品群別粒子存在率は 0.1~38.1% と幅広く、高い存在率の製品群もあった。一方、ポンプおよびトリガー式の 10 μm 以下の製品群別粒子存在率は 0.1~0.7% で低い値に収斂していた。10 μm 以下の粒子存在率が高い製品群は、噴霧剤式の静電防止剤、噴霧剤式の制汗剤、噴霧剤式の芳香・消臭剤であった。一方、10 μm 以下の粒子存在率が低い

製品群は、両タイプの洗剤、ポンプまたはトリガー式の整髪剤、ポンプまたはトリガー式の制汗剤であった。噴霧剤式の 10 μm 以下の平均粒子存在率は 13.8%、ポンプまたはトリガー式の平均は 0.3% で、全体では 9.3% であった。なお、検討には本研究での測定データを含めた。

図 3 に粒子径 10 μm 以下の粒子存在率と粒子径の算術平均、図 4 に 10 μm 以下の粒子存在率と粒子径の中央値の相関関係の検討結果を示した。共に決定係数が 0.89~0.92 でありパラメータ間の関連性が認められた。なお、検討には本研究での測定データを含めた。

[収納容器の漏洩率]

収集した文献によると収納容器の換気回数は高気密衣装用収納容器 (樹脂製) で 0.2 回/h、低気密衣装用収納容器 (樹脂製) で 0.4 回/h、タンス・チェストで 2.4 回/h、洋服ダンスで 3.5 回/h、簡易型クローゼット (布製) で 10 回/h 等が一般的な値だと考えられた。なお、検討には本研究での測定データを含めた。

[押入れ・クローゼットのサイズ]

収集した文献によると個室専用収納空間は寝室に設置されることが多く、寝室は他の個室専用収納空間よりも容積が大きい傾向があることから、一般的な容積は 3.24 m^2 程度と設定可能であった。

C.2 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

粒子径 10 μm 以下の粒子の寄与が暴露に対して重要 (Cope ら 2014) であること

から粒子径 10 μm 以下の粒子存在率に着目した。

まず、噴霧開始から 120 sec までの濃度変化の再現を目的として粒子径 10 μm 以下の粒子存在率を用いた経験式を作成した。この経験式は噴霧からの経過時間と換気回数に比例して濃度が減少する。

次に、既存モデルの簡略化として複数ある粒子径 10 μm 以下の粒径画分を単一区分と仮定し、モデル式を構築した。

$$C_{air}(t) = \frac{A_{air}(t)}{V} \quad \text{式 1}$$

$$\frac{dA_{air}}{dt} = EF \times Q_{10} + \left(-q_v - v_s \times \frac{S}{V}\right) \times A_{air} \quad \text{式 2}$$

ここで C_{air} : 液滴濃度 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 A_{air} : 液滴量 [μg]、 q_v : 換気回数 [1/sec]、 V : 部屋の容積 [m^3]、 v_s : 終端速度 [m/s]、 S : 液滴が落下する面の表面積 [m^2]、 V : 部屋の容積 [m^3]、 EF : 放散速度 [$\mu\text{g}/\text{sec}$]、 Q_{10} : 粒子径 10 μm 以下の粒子存在率 (%) である。 v_s は既存モデルで推定した 10 μm 以下の粒子濃度の時間変化に対して式 1、式 2 をフィッティングして算出した。算出した v_s は粒子径 10 μm 以下の平均終端速度 (\bar{v}_s [m/s]) と補正係数の積と仮定し、補正係数と粒子径 10 μm 以下の粒子存在率の非線形回帰式を v_s 推定式 (式 3) とした。なお、 \bar{v}_s は粒子径 5 μm の v_s とした。

$$V_s = \bar{v}_s \times (-0.425 \ln Q_{10} + 3.136) \quad \text{式 3}$$

本研究では式 1 ~ 3 を組み合わせて簡略化モデルとした。このモデルは換気回数、容積や放散速度など一般的な入力パラメータに加え、粒子径 10 μm 以下の粒子存在率を準備することで粒子径 10 μm 以下の室内濃度が計算可能である。

図 5 では 3 つの手法による 11 種類の製品を対象とした 120 sec 後と 1800 sec 後の推定濃度の比較結果を示した。120 sec 後の推定濃度の比較では、簡略化モデル、経験式モデルの推定結果は既存モデルによる推定結果とよく一致したが、1800 sec 後の推定濃度の比較では、経験式モデルによる推定結果が負の値となり既存モデルの推定結果から大きくはずれた。一方、簡略化モデルによる推定結果と既存モデルの推定結果はよく一致していた。

図 6 に既報の再現試験の実測値と、簡略化モデルによるスプレー噴霧後の濃度変化の推定値の比較結果を示した。1800 sec 時の比較では、推定値が実測値の 0.01 ~ 17.18 倍で、1/5 ~ 5 倍となったのは 9 ケース中 3 ケース、1/10 ~ 10 倍では 9 ケース中 6 ケースであった。

C.3 防虫剤を対象としたシミュレーション手法の開発

衣料用収納容器、収納空間、及び居室の各空間をリンクしたマルチボックス (マルチゾーン) モデルを開発した。図 7 に既報の再現試験の *p*-ジクロロベンゼンの実測値と、開発した防虫剤モデルによる *p*-ジクロロベンゼンの濃度変化の推定値の比較結果を示した。推定値は実測値とおおむね一致し、推定値は実測値の 1/2 ~ 2 倍に含まれた。過大評価や過小評価が見られた再現試験はケース 4 の収納空間、ケース 5 の収納容器、ケース 9 の部屋、ケース 10 の部屋、ケース 11 の部屋の各濃度であった。

再現試験の条件下において推定された *p*-ジクロロベンゼン濃度は、収納容器内

ではいずれも mg オーダーであり、また収納容器を設置した収納空間および部屋でも μ -ジクロロベンゼンの室内指針値である $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。一方で、収納空間に収納容器を設置した場合の部屋の濃度は、防虫剤の使用量を通常の 2 倍とした試験を除き、室内指針値である $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過しなかった。

モデルの適用として実施した、一般的な暴露シナリオの計算では、収納空間の換気回数や使用時間等の違いによって推定結果に幅があり、暴露に対して収納空間の寄与は 2.2~28 % と見積もられた。

さらに、仮想的な時間分解暴露シナリオを設定して各空間濃度を推定した結果を図 8 に示した。シナリオで設定した収納空間の扉を開くことにより収納空間濃度が約 50 % まで低下するが、扉が閉じると徐々に濃度が増加し、約 60 分後には平衡濃度へ達した。一方、部屋の濃度は扉を開いた時に約 20 % 上昇するが、扉が閉じると徐々に濃度が減少し、約 40 分後には平衡濃度へ達した。

D. 考察

D.1 暴露係数の収集

D.1-1 衣料用収納容器等の空気漏洩率について

本研究では、開口部を閉じた場合と開いた場合の空気漏洩率（換気回数）の測定を実施した。これまでも開口部を閉じた場合の換気回数については報告があり、本研究の結果はこの既存の測定結果とおおむね一致していた。一方、開口部を開いた場合の換気回数データはこれまで得られてなかった。本研究において形

状の異なる複数の衣類用収納容器についての調査を実施したことで、代表的な開閉別に換気回数を設定することが可能となり、暴露評価の精度向上に寄与するものと考えられる。

容器容積の異なる同一商品シリーズの測定結果を見ると、容器容積が大きくなると換気回数が小さくなる傾向が認められた。容器の開口部面積が同じであり、計測された換気量も一部を除きほぼ同じであったことから、容器容積が大きくなったために換気回数が小さくなったものと推察される。

D.1-2 スプレー噴霧量について

Delmaar と Bremmer (2009) が実施したスプレーモデル開発に関する研究の報告書で、60 種類のスプレーについて噴霧量がまとめており、報告書によると噴霧量の範囲は $0.08 \sim 2.6 \text{ g/s}$ で、平均 1.15 g/sec であった。国内製品噴霧量として本研究で収集した情報 ($n=51$) と比較したところ、有意な差が認められた ($p < 0.01$)。消費者製品に関する暴露係数は文化・風習やライフスタイルによって異なる可能性があり、噴霧量はその例の一つだと思われる。

D.1-3 スプレー噴霧時の粒子径分布について

粒子径 $10 \mu\text{m}$ 以下の割合は、国民生活センターが実施した消臭剤の調査 (2001) では平均 17.67 %、虫よけ剤の調査 (2005) では平均 9.75 %、衣類用スプレーの調査 (2013) では 17.04 %、防水スプレーの調査 (2013) では 0.37 % で、本研究での 12

種類の商品の測定結果は若干低かった（表 3）。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暴露全体にしめる寄与は小さいが、最も高い存在率が 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。

既存文献では粒子径 10 μm 以下の粒子存在率が示されていず、粒子径に関して中央値あるいは平均値が示されている場合がある。収集した情報を検討したところ平均値の逆数と粒子径 10 μm 以下の粒子存在率との間に正の相関関係 ($r^2=0.92$) が認められた（図 3）。また同様に中央値の逆数との間にも正の相関関係 ($r^2=0.89$) があった（図 4）。平均値あるいは中央値から粒子径 10 μm 以下の粒子存在率を推定することが可能であると思われた。

D.2 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

スプレー噴霧から 120 sec までの濃度推定結果を基にした経験式モデルは濃度が線形に減少することから、ある程度の時間が経過すると濃度が負の値になることが想定された。1800 sec の比較において、経験式モデルの計算結果はすべての製品において負の値となった。一方で、簡略化モデルではそのような懸念はなく、1800 sec の比較においても、実測値と推定値の相関式の傾きは 0.42~1.34 倍であり、推定値はおおむね実測値と一致した。既存のスプレーモデルは、入力データとして一般に入手が困難である粒径分布が必要であるが、今回開発したモデルは粒子径 10 μm 以下の粒子存在率がわかれば

計算を行うことができ、より簡便に利用可能であった。

再現試験では全粒子濃度が測定されていることから全粒子濃度についても推定を行った。その比較では、実測値の 1/10 以下あるいは 10 倍を超える推定値はケース 4（約 1/10 倍）とケース 6（約 30 倍）の 2 ケースであった。これらのケースで、放散初期のチャンバー濃度の実測値と、放散量をチャンバー容積で除して算出した放散初期の仮想チャンバー濃度を比較したところ 3/20~24 倍の違いがあった。参考としてこれらの比にて全粒子濃度推定結果を補正したところ、すべてのケースで推定値は実測値の 1/10~1.5 倍以内となった。したがって、推定値の誤差は入力パラメータに起因するものと思われた。

入力設定の問題や、実測値が全粒子濃度、推定値が粒子径 10 μm 以下の粒子濃度であることを考慮すると、直接の比較は困難であるが、図 6 のように推定値は実測値より過小傾向にあったことは妥当な結果と考えられる。

D.3 防虫剤を対象としたシミュレーション手法の開発

p -ジクロロベンゼンを主成分とする防虫剤の使用を再現した試験データとの検証の結果、開発モデルによる推定結果はおおむね実測値と一致していた。過大評価や過小評価が見られた試験のうちケース 9~11 はいずれも過大評価となっている。これらのケースが同じ文献からのデータであること、他の文献からの場合に特定の偏った結果となっていないこと

から、過大評価の原因はモデル式等の問題ではなく入力パラメータに起因する可能性が高い。

一般的な暴露シナリオによる推定では、クローゼットの換気回数、クローゼットの使用時間の違いによって推定結果に幅が生じている。クローゼットの滞在時間に平均を用いた場合、クローゼットでの暴露は寝室での暴露に対して 2.2~9.8 % の寄与となり、97.5%ile を用いた場合には 7.6~28%の寄与であった。なお、この計算ではクローゼットの扉を開閉したときの部屋への化学物質流入は考慮していない。実環境では一時的な部屋濃度上昇が見られたはずである。そこで、実際の使用を考慮して、クローゼットの扉開閉を再現した時間分解暴露シナリオを用いた推定も実施した結果、どの空間においても数時間以内には平衡濃度に達した。したがって、扉の開閉が長期的な濃度変化のトレンドに及ぼす影響は少ないと考えられる。しかしながら、クローゼット使用時に部屋の濃度の上昇が認められており、クローゼット使用者以外の部屋の滞在者の暴露濃度が増加すると思われる。部屋滞在者の詳細な評価には、クローゼット使用時の部屋の滞在者に関する代表的な暴露シナリオを設定する必要があるが、現在ではシナリオを設定できる情報が少なく今後の課題である。

E. 結論

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、スプレー噴霧および防虫剤の使用に関する暴露係数の取得、モデル構築を実施した。

ConsExpo に代表される既存のスプレーモデルは、入力データとして粒径分布のばらつきに関する情報が必要であるが、一般に入手が困難である。今回開発したモデルは粒子径 10 μm 以下の粒子存在率がわかれば計算を行うことができる。この値はすでに約 60 種類以上のスプレー製品についての情報が集積されており、粒径分布のばらつきの情報と比べると比較的容易に入手できる。

また防虫剤を対象としたマルチボックス（マルチゾーン）モデルの検証を実施した。モデルによる推定値は既報の再現試験の実測値とおおむね一致し、実測値の 1/2~2 倍の範囲内であった。開発したモデルを用いることにより、収納空間に設置された放散源の居室濃度へ及ぼす影響を考慮することが可能となる。

F. 参考文献

- 1) 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>
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 国民生活センター 2005. 虫よけ剤—子供への使用について—.

- 6) 国民生活センター 2013. フッ素樹脂、シリコン樹脂等を含む衣類用スプレー製品の安全性.
- 7) 産業技術総合研究所、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報告書.
- 8) 東京都消費生活総合センター 2002. 衣類用防虫剤・トイレ用防臭剤—家庭内の化学物質・パラジクロロベンゼン—. 東京.
- 9) 望月大介、菅野尚子、鈴木由利子、浮島美之、房家正博 2004. 家具の中に含まれる化学物質過敏症等に関連した化学物質—p-Dichrolobenzene を主成分とする防虫剤および衣類収納容器—静岡県環境衛生科学研究所報告. 47:57-61.
- 10) 山本俊介、浅川富美雪、須那滋、載紅、大西聡、北窓隆子、平尾智広、福永一郎、實成文彦. 2000. 生活行動と VOCs 暴露について—パラジクロロベンゼン暴露に関する実験的検討—. 地域環境保健福祉研究. 4(1):106-109
- 11) Cope RB, Nance P, Dourson M. 2014. Human Health Risk Assessment of Inhaled Materials, In: Salem H & Katz SA. eds., *Inhalation toxicology, Third edition*. Boca Raton, FL. pp.71-119.
- 12) Delmaar JE, van der Zee Park M, van Engelen JGM(2006). ConsExpo - Consumer Exposure and Uptake Models -Program Manual. RIVM Report 320104004
- 13) Delmaar JE, Bremmer HJ. 2009. The ConsExpo spray model - Modelling and experimental validation of the inhalation exposure of consumers to aerosols from spray cans and trigger sprays. RIVM Report 320104005.
- G. 研究発表
1. 論文発表
なし
 2. 学会発表
 - 1) 篠崎、梶原、東野 (2013) 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 (2)、第 54 回大気環境学会年会、p284.
 - 2) 篠崎、東野 (2013) CO₂ 減衰法による押入の換気回数測定. 2013 年室内環境学会学術大会、p130-131.
 - 3) 篠崎、梶原、東野 (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.
- 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 測定対象の衣類用収納容器の一覧

番号	製品			対象引出等 容積 (L)	
1	収納容器	引出型	樹脂製収納容器 T-1	22	
2			樹脂製収納容器 T-2	31	
3			樹脂製収納容器 T-3	42	
4			樹脂製収納容器 T-4	60	
5			樹脂製収納容器 Y-1	26	
6			樹脂製収納容器 Y-2	38	
7		前開型	樹脂製収納容器 Y-3	43	
8			樹脂製収納容器 Y-4	55	
9		密閉型	樹脂製収納容器 T-5	52	
10			樹脂製収納容器 T-6	65	
11			樹脂製収納容器 T-7	22	
12			樹脂製収納容器 T-8	35	
13			樹脂製収納容器 T-9	43	
14			樹脂製収納容器 I-1	23	
15			樹脂製収納容器 I-2	39	
16		簡易型	樹脂製収納容器 I-3	53	
17			布製ケース Y-5	33	
18		布製ケース Y-6	37		
19	家具	カラーボックス (引出など)	布製ケース Y-7	22	
20			木製扉 Y-8	38	
21			木製引出 I-4	13	
22		洋服ダンス	ハンガーラック Y-9	350	
23			木製洋服ダンス Nn-1	383	
24			木製洋服ダンス Ns-2	450	
25		チェスト	樹脂製チェスト T-10	16	
26			樹脂製チェスト Nn-3	36	
27			木製チェスト Ns-4	15	
28			木製チェスト Y-10	39	
29		桐箆筥	桐箆筥 Y-11	33	
30		その他	スーツケース	スーツケース J-1	76