

平成30年度 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

瞬時型放散源の探索・定量的リスク評価

研究分担者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第四室長
研究分担者 神野 透人 名城大学 薬学部 教授

研究要旨

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会では室内濃度指針値の見直し作業が行われており、新たな策定候補化合物の詳細な曝露評価およびリスク評価の実施には、発生源の特定が必要である。本研究では、瞬時放散型であるハンドポンプ式スプレー製品を選定し、指針値の改定および新規策定の候補物質に挙げられている化合物を中心に、フタル酸エステル類 9 種、グリコール類 20 種および可塑剤等の揮発性有機化合物（VOC）4 種の計 33 種類の化合物を対象に、分析法の検討と製品中の実態調査を行うとともに製品使用時の平均室内空气中濃度を算出し、室内空気質への影響を検討した。

スプレー33 製品のうち、フタル酸エステル類は 6 製品から 4 化合物（0.47～9.8 mg/L）が、グリコール類は 32 製品から 15 化合物（0.46～3200 mg/L）が、VOC は 8 製品から 2 化合物（0.51～10 mg/L）が検出された。検出した化合物について製品使用時の平均室内空気濃度を算出したところ、フタル酸エステル類および VOC は室内濃度指針値案と比べて十分に低い値となり、室内空気汚染の放散源となり得る可能性は低いことが考えられた。一方、グリコール類ではジエチレングリコールモノメチルエーテルおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルが比較的高い濃度を示し、製品使用時に室内空気質への寄与が高くなることが予想された。そのため、スプレー製品はグリコール類の放散源となり得る可能性が高い製品群であることが明らかとなった。

研究協力者

田原 麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部主任研究官

A. 研究目的

厚生労働省は現在、室内空気環境汚染化学物質として揮発性化合物（VOC）および準揮発性有機化合物（SVOC）の13化合物について室内濃度指針値を策定している¹⁾。しかし、最終策定から15年以上が経過し、その間、それらの代替化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されている。厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する

検討会では、室内濃度指針値の見直し作業を進めているが、指針値の新規策定に際しては、室内における汚染化学物質の主要な発生源を特定し、その発生源によってもたらされる定量的なリスクに関する情報を提供する必要がある。しかし、多様な消費者製品について、そのような情報は極めて限られているのが現状である。

本研究は、VOCおよびSVOCの放散源となり得る家庭用品として瞬時放散型製品について、その室内空気質に及ぼす影響を評価することを目的としている。今年度はハンドポンプ式スプレー製品を選定し、指針値の改定

および新規策定の候補物質に挙げられている化合物を測定対象^{2, 3)}に、製品使用時の室内空気質への影響を検討した。

B. 研究方法

1. 瞬時放散型家庭用品

布やお部屋の消臭・芳香等を目的としたハンドポンプ式スプレー33製品を選定し、国内のインターネット市場および量販店より入手した。これらの製品を主な使用用途により、布用 (F)、室内空間用 (R)、その他 (O) に分類し、各製品に記載されていた生産国および成分名をTable 1に示した。

O4およびO5は水で希釈して使用する製品のため、製品に記載の推奨希釈濃度を製品濃度とし、O4は3%、O5は0.5%に希釈して試験に供した。

2. 測定対象化合物

測定対象化合物は、室内濃度指針値の改定および新規策定の候補物質に挙げられている化合物^{2, 3)}を中心に、フタル酸エステル類9種、グリコール類20種およびVOC 4種とした (Table 2およびFig. 1)。フタル酸エステル類およびVOC 3種 (2E1H, TPMI, TPDI) を溶媒抽出法、グリコール類およびVOC 4種を固相抽出法にて、それぞれ別々に抽出、測定した。

3. 試薬および装置

DMPはGL Sciences社製、DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP、DOPおよびDIDP、並びにDnBP-*d*₄およびDEHP-*d*₄は富士フィルム和光純薬社製のフタル酸エステル試験用並びに環境分析用を使用した。DINP-1、DINP-2およびナフタレン-*d*₈ (Nap-*d*₈) は関東化学社製 環境分析用を使用した。DGMMEおよびDGMEE、PGMMEおよび2E1H、並びにMMBは富士フィルム和光純薬社製 和光一級、和光特級、並びに一般試薬を、PGは関東化学社製 特級、PGMEEは純正化学社製 純正特級、プロピレングリコール-*d*₈ (PG-*d*₈) およびジエチレングリコール-*d*₈ (DEG-*d*₈) はCIL社製、ジクロロベンゼン-*d*₄ (DCB-*d*₄) はAcros Organics社製を、そ

の他の試薬は東京化成工業社製を用いた。DCB-*d*₄は1 mg/mLのメタノール溶液であった。

塩化ナトリウムは関東化学社製 フタル酸エステル試験用、ヘキサンおよびジクロロメタンは関東化学社製 残留農薬試験・PCB試験用、メタノールはSigma-Aldrich社製 残留農薬・PCB分析用、無水硫酸ナトリウムはSigma-Aldrich社製 試薬特級、水はミリポア社製超純水製造装置Milli-Q Advantage A10で製造した水を使用した。フタル酸エステル類の標準試料調製および器具洗浄には富士フィルム和光純薬社製 残留農薬・PCB試験用のアセトンを用いた。

振とう機はTAITEC RECIPRO SHAKER SR-1、遠心機はHITACHI himac CT6E、測定機器は、Thermo Fisher Scientific社製のTRACE GC ULTRA および TSQ QUANTUM XLSのガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS)、Thermo Fisher Scientific社製のTRACE1310およびISQ7000のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を使用した。

フタル酸エステル類の分析で使用する器具はすべてアセトンに浸漬し、超音波洗浄してから使用した。

4. スプレー製品中のフタル酸エステル類等の分析

4.1 標準溶液の調製

DINPおよびDIDPを除く7種のフタル酸エステル類はアセトンを用いてそれぞれ500 mg/Lを作製し、さらに50 mg/Lに希釈した。DINPとDIDPについては、アセトンを用いて500 mg/Lの2種混合標準液を作製した。VOC 3種 (2E1H, TPMI, TPDI) はアセトンを用いて1000 mg/Lを作製し、さらに50 mg/Lに希釈した。これらの標準原液は適宜アセトンもしくはヘキサンを用いて混合標準溶液とし、検量線試料および添加回収試料とした。内部標準物質 (IS) となるDnBP-*d*₄とDEHP-*d*₄についてはヘキサンを用いて500 mg/Lを作製し、さらに100 μg/Lに希釈して検

量線試料および抽出溶媒に使用した。飽和塩化ナトリウム水溶液は、室温で100 mLの水に約30 gの塩化ナトリウムを溶解させ、上清を使用した。

4.2 フタル酸エステル類等の抽出方法

スプレー製品中フタル酸エステル類の分析は溶媒抽出法を用いて行った。試料1 mLに飽和塩化ナトリウム水溶液9 mLを加えた後、ISが添加されたヘキサン10 mLを加え250回/minで10分振とうして3000 rpmで5分遠心機を用いて分離した。その上清を取り、再度ヘキサン10 mLを加えて振とう、遠心を行い、2回目の上清を1回目の抽出液と合わせて、測定試料とした。

4.3 フタル酸エステル類等の分析方法

試料はGC-MS/MSに供し、選択反応モニタリングモード (SRM) により測定し、ISにDnBP-*d*₄とDEHP-*d*₄を用いて、内部標準法にて定量した。GC-MS/MSの分析条件、各化合物の保持時間 (Rt) およびモニターイオン、コリジョンエネルギー、定量に使用したISはTable 3に示す。

4.4 フタル酸エステル類等の添加回収試験

添加回収試験の製品中濃度は、製品を1日3 mL使用し、製品中に含まれるフタル酸エステル類の全量が室内空気に放散され、その空気を4320 L (3 L/minで24時間) 捕集した際の24時間平均濃度がDnBPの室内濃度指針値改定案 (17 µg/m³) の1/100 (DnBPのみ実施)、DEHP (100 µg/m³) の1/100および1/10を想定した3濃度 (製品中濃度として0.25, 1.4, 14 mg/L) で4.2の溶媒抽出法を用いて実施した。

5. スプレー製品中のグリコール類等の分析

5.1 標準溶液の調製

グリコール類20種とVOC 4種は、4~5種類ずつメタノールを用いて1000 mg/Lを作製し、各化合物が50 mg/Lになるようメタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v) で混合溶液を作製し検量線試料とした。また、100 mg/Lになるよう水で希釈した混合溶液を添加回収試料とした。ISについては、メタノール/ジクロ

ロメタン (1/1, v/v) を用いてDCB-*d*₄、PG-*d*₈、Nap-*d*₈の1000 mg/Lの混合溶液を作製し、さらにDEG-*d*₈と混合して各2 mg/LとなるようIS混合溶液を調製した。

5.2 グリコール類の抽出方法

スプレー製品中グリコール類の分析は固相抽出法を用いて行った。試料0.5 mLに水4.5 mLを加えて希釈し、ジクロロメタン1 mL、メタノール2 mL×2、精製水3 mLでコンディショニングした Supelclean™ ENVI-Carb Plus Reversible Tube (400 mg/mL, Sigma-Aldrich) に通液した。その後、ENVI-Carb Plus Reversible Tube に Carboxen™ 1000 (100 mg/0.5 mL, Sigma-Aldrich) をつなげて10分空気を吸引して乾燥させ、ENVI-Carb Plus Reversible Tubeにメタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v) 10 mLを通液して対象化合物を溶出した。無水硫酸ナトリウムで脱水し、そのうちの1 mLにIS 50 µLを添加して測定試料とした (ISの最終濃度100 ng/mL)。

5.3 グリコール類等の分析方法

試料はGC-MSに供し、選択イオンモニタリング (SIM) モードにより測定し、ISにDCB-*d*₄、PG-*d*₈、Nap-*d*₈、DEG-*d*₈を用いて、内部標準法にて定量した。GC-MSの分析条件、各化合物のRt およびモニターイオン、定量に使用したISはTable 4に示す。

5.4 グリコール類等の添加回収試験

水に0.2, 2.0, 20 mg/Lとなるよう標準物質を添加したものと、測定対象化合物およびそれらを妨害するピークが検出されないことを確認した製品に、製品中濃度として20, 200 mg/Lとなるよう標準物質を添加したものの計5種の添加回収試験を行った。

6. 製品使用時の平均室内空気濃度の算出

瞬時放散型製品は、意図的に室内に化学物質を放散し、瞬時に室内の化学物質濃度を上昇させるが、換気等によりその後減少する傾向を示すと考えられる。そのため、製品使用時の室内空気濃度の評価として、製品技術評価基盤機構の「消費者製品のリスク評価に用いる推定ヒト暴露量の求め方」における「瞬

間蒸発モード：単純減少」のシナリオを適用して、式1により製品使用時の平均室内空気濃度を算出した。

$$Ca_t = \frac{\left[\frac{Ap \times Wr}{V} \right]}{N} \times \frac{[1 - \exp(-N \times t)]}{t} \quad (\text{式1})$$

Cat: 暴露期間中の平均空気中濃度 (mg/m³)

Ap: 使用製品重量 (mg)

Wr: 対象化学物質含有率 (無次元)

V: 空間体積 (m³)

N: 換気回数 (回/h)

t: 暴露時間 (h)

本研究では、製品に記載の使用量を参考に1回当たりのスプレー使用量1.5 mL (一度に5回スプレーを想定) とし、朝晩の2回使用すると仮定して、1.5 mL使用時の12時間における平均室内空気濃度を算出した。空間体積は6畳間の20 m³、暴露時間は12 hとした。2003年より建築基準法において、原則として住宅の居室には0.5 回/h以上の機械換気設備の設置が義務付けられているため、換気回数は0.5 回/hとした。

C. 研究結果および考察

1. スプレー製品中のフタル酸エステル類等の分析

1.1 フタル酸エステル類等の抽出および分析方法の構築

本法における測定対象化合物はフタル酸エステル類9種とVOC 3種とした (Table 2およびFig. 1の1-9および30-32)。そのうち、TPMIは2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール1-モノイソブチラートと2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール3-モノイソブチラートの、DINPおよびDIDPは複数の異性体混合物であるため、それぞれ異性体ピークを合算して検量線を作成し定量した。標準溶液100 μg/L (DINPおよびDIDPは500 μg/L) におけるクロマトグラムをFig. 2に示す。

測定対象化合物が検出されないことを確認した製品に、製品中濃度として0.25 1.4, 14 mg/Lとなるよう標準物質を添加し、各5回試行で添加回収試験を行った。DINPおよびDIDPは異性体によりピークがブロードになるため (Fig. 2)、5倍量の7.0, 70 mg/Lとなる

よう添加した。その結果、設定濃度0.25 mg/L (DnBPのみ) で84% (5回試行の平均値) (Relative standard deviation, RSD 10%)、1.4 (DINPおよびDIDPは7.0) mg/Lで85~106% (1.2~8.0%)、14 (70) mg/Lで85~96% (2.7~11%)と良好な結果が得られた (Table 5)。2E1Hは、14 mg/Lにおける添加回収率が88% (RSD 1.1%)、LODおよびLOQはそれぞれ0.42および1.4 mg/Lと良好な結果が得られたが、本条件では香料のリモネン等のピークと重なる恐れがあるため測定対象化合物から除外した。

各化合物の検出下限値 (Limit of detection, LOD) および定量下限値 (Limit of quantification, LOQ) については、DnBPは0.25 mg/L、それ以外の化合物は1.4 (7.0) mg/Lの添加試料を分析した際の標準偏差の3倍および10倍とした⁴⁾。その結果、LODおよびLOQはそれぞれ0.066~0.43 mg/Lおよび0.22~1.4 mg/Lであった (Table 5)。

1.2 スプレー製品中フタル酸エステル類等の定量

構築した方法を用いて、スプレー33製品中のフタル酸エステル類等12化合物を定量した結果、5化合物が検出された。すなわち、DEPが4製品から0.32~9.8 mg/Lの濃度で、DiBP、DnBP、DEHP、TPMIが各1製品からそれぞれ0.47、0.53、0.80、1.4 mg/Lの濃度で検出された (Table 6)。

1.3 製品使用時のフタル酸エステル類の平均室内空気中濃度の推定

製品使用時の室内空気への負荷を評価するため、製品使用時の平均室内空気濃度を算出した。その結果、DEP、DiBP、DnBP、DEHPの平均室内空気濃度はそれぞれ、0.0040~0.12、0.0059、0.0066、0.010 μg/m³と、いずれの化合物もDnBPおよびDEHPの室内濃度指針値改定案の1/100 (0.17および1.0 μg/m³) 以下であった。スプレー製品中のフタル酸エステル類は溶剤や香料の保留剤、不純物として含まれていると考えられるが、室内空気汚染の放散源となり得る可能性は低いことが明らかとなった。

2. スプレー製品中のグリコール類等の分析

2.1 グリコール類等の一斉分析法の構築

我々は既にスプレー製品中のグリコール類の実態調査について報告しており⁴⁾、抽出にENVI-Carb Plus Reversible Tubeを、GCのキャピラリーカラムにWAX系カラムを使用することで良好な分析結果が得られている。本研究では、キャピラリーカラムには、既報と同じWAX系カラムであるDB-WAX UIを使用した。

測定対象化合物は既報に、TEG、TPG、DGMME、MMBA、TPMI、TPDI、MIBKの7種を追加し、グリコール類20種とVOC 4種を対象とした (Table 2およびFig. 1の10-33)。その結果、MMBとMMBA、PGとDGMME、DGMEEAと12BGの保持時間が近く、測定に影響を及ぼすことが認められた。そのため、MMB、PG、DGMME、12BGについては、ベースイオンではなくそれぞれの化合物の測定に干渉しないイオンを選択した (Table 4)。また、既報からカラムオープンの昇温条件等を一部変更した。その結果、グリコール類20種およびVOC 4種について、良好なピーク形状および十分な分離が認められた (Fig. 3)。なお、DPGおよびTPG、TPMIの試薬は異性体混合物であり、異性体含有率が不明であることから、異性体ピークを合算して検量線を作成し、定量した。

2.2 グリコール類の抽出方法の構築

既報ではENVI-Carb Plus Reversible Tubeからの溶出は5 mLであるが、高濃度の添加回収試験の際に溶出が不十分であったため、溶出溶媒量を10 mLに変更した。水を用いてバックグラウンドを検討した結果、既報の通り、DGMBEおよびDGMBEAと同じ保持時間にピークが確認された。また、同様の現象がDGMEEおよびDGMEEA、DEG、TEGについても認められたため、これらは水を用いたブランク操作を5回試行し、得られたISとのピーク面積比を差し引いて定量した。

構築した抽出方法により行った添加回収試験の結果について、5回試行の平均値 (200 mg/Lのみ3回試行) を Table 7 に示す。MIBKおよびPGは添加濃度が高くなるほど回収率が低くなる傾向が認められた。また、PGMMEAの0.2 mg/LおよびMMBAの水添加の3濃度で73~76%と回収率が低かった。その他は水添加の0.2 mg/Lで83~108% (RSD 2.1~9.7%)、2.0 mg/Lで84~102% (0.49~9.3%)、20 mg/Lで80~108% (0.24~4.6%)、製品添加の20 mg/Lで84~113% (0.97~8.3%)、200 mg/Lで89~101% (0.11~4.4%)と良好な結果が得られた。

各化合物のLODおよびLOQ については、DGMBE、DGMBEA、DEG、TPGおよびTEGは2.0 mg/L、それ以外の化合物は0.2 mg/Lの添加試料を分析した際の標準偏差の3倍および10倍とした⁴⁾。その結果、LODおよびLOQはそれぞれ0.013~0.50 mg/Lおよび0.042~1.7 mg/Lであった (Table 7)。

2.3 スプレー製品中グリコール類等の定量

スプレー33製品のうち32製品から、測定対象とした24化合物のうち15化合物が検出された (Table 8)。検出頻度はDPGが高く、33製品中29製品から検出された (2.2~3200 mg/L)。次いで、PGが20製品 (0.70~1600 mg/L)、DEGが19製品 (0.74~310 mg/L)、TEGが17製品 (0.46~45 mg/L)、DGMMEが13製品 (0.37~340 mg/L)、2E1Hが7製品 (0.51~10 mg/L)、DGMEEが6製品 (2.0~440 mg/L)、13BGおよびTPGが5製品 (それぞれ0.61~240 mg/Lおよび0.59~3.3 mg/L)、MMBが2製品 (0.15および1.1 mg/L)、PGMMEA、23BG、DGMBE、TPMIが1製品 (それぞれ0.74, 45, 6.4, 1.6 mg/L) から検出された (Table 9)。TPMIは固相抽出法および溶媒抽出法の定量値は、1.6 および1.4 mg/Lと同程度であった。既報においても⁴⁾、グリコール類はスプレー製品中に高頻度かつ高濃度に検出されており、本研究は同傾向を示した。

グリコール類およびVOC 4種はわが国で実施されている室内空気汚染全国実態調査

においても、高頻度かつ高濃度で検出されることが報告されており、PGMME、PGMMEA、MMB、DGMME、DGMEE、MIBK、2E1H、TPMI、TPDIの9化合物は室内濃度指針値の新たな策定候補化合物に挙げられている³⁾。このうちPGMMEおよびMIBK、TPDIを除く6化合物がスプレー製品から、LOQ以上で検出された。

2.4 製品使用時のグリコール類等の平均室内空气中濃度の推定

検出された化合物について、室内空気質への影響を評価するため、それぞれの化合物の製品中における最高濃度を用いて、製品使用時(1.5 mL)の放散量を算出した。その結果、放散量の多い順に、DPG 4.8 mg、PG 2.4 mg、DGMEE 0.66 mgとなった(Table 10)。

室内濃度指針値の新たな策定候補化合物に挙げられ、かつ本研究で検出された7化合物(DGMEE、DGMME、2E1H、TPMI、MMB、PGMMEA、TPDI)について、製品技術評価基盤機構の「消費者製品のリスク評価に用いる推定ヒト暴露量の求め方」における「瞬間蒸発モード：単純減少」のシナリオを適用して平均室内空気濃度を算出した。その結果、それぞれ5.5、4.3、0.13、0.020、0.013、0.0093、0.00085 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。グリコール類の室内濃度指針値案は示されていないが、TPDI、2E1H、TPMIの室内濃度指針値案はそれぞれ100、130、240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である⁵⁾。そのため、スプレー製品中のこれら3種の化合物については、室内空気質への影響は少ないものと考えられた。一方、DGMMEやDGMEEは比較的高い値を示しており、特にDGMEEが最高濃度を検出したF6はスプレーによる布への香り付けだけでなく、アイロンのスチーム水(希釈せずに使用)や洗濯時の衣類への香り付け用途も推奨している。このような用途で製品を使用した際にも、これらの化合物が室内空気に放散する可能性があるため、必要に応じて使用用途別の評価も必要があると考えられた。

D. 結論

本研究では、VOCおよびSVOCの放散源となり得る家庭用品のうち、瞬時放散型製品の影響を明らかにすることを目的としている。今年度は、製品としてはハンドポンプ式スプレーを選択し、室内濃度指針値の改定および新規策定の候補物質に挙げられている化合物を中心に、フタル酸エステル類9種、グリコール類20種、VOC4種を測定対象として、製品中の濃度実態および製品使用時の室内空気質への影響を検討した。スプレー33製品のうち、フタル酸エステル類は6製品から4化合物(0.47~9.8 mg/L)が、グリコール類は32製品から15化合物(0.46~3200 mg/L)が、VOCは8製品から2化合物(0.51~10 mg/L)が検出された。検出した化合物について製品使用時の平均室内空気濃度を算出したところ、フタル酸エステル類については室内空気汚染の放散源となり得る可能性は低いことが考えられた。また、2E1HおよびTPDI、TPMIについては、室内濃度指針値案と比べて十分に低い値となり、スプレー製品中のこれらの化合物の室内空気質への影響は少ないものと考えられた。一方で、DGMMEおよびDGMEEは比較的高い濃度を示した。これまで、グリコール類は内装材のインキや塗料、接着剤等が主な放散源であると考えられていたが³⁾、本研究で対象としたスプレー製品についても、製品の使用方法等によっては室内空気質に影響する可能性が示唆された。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 河上強志, 伊佐間和郎, 五十嵐良明, 神野透人: Direct peptide reactivity assay (DPRA) を用いた揮発性及び準揮発性有機化合物類の感作性評価. 第62回日本薬学会関東支部大会(2018.9)
- 2) 河上強志, 田原麻衣子, 五十嵐良明: 放散型家庭用品等に使用されるイソチア

ゾリノン系防腐剤について. 第 48 回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会 (2018.11)

- 3) 田原麻衣子, 河上強志, 酒井信夫, 五十嵐良明: スプレー製品中フタル酸エステル類の室内空気への負荷. 日本薬学会第139年会 (2019. 3)

F. 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

G. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 室内濃度指針値一覧,
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>, cited March 1st 2019.
- 2) 第 20 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料 1-2, 指針値の見直し候補となる揮発性有機化合物について (案) (2016.10.26)
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumu>

ka/0000141174.pdf, cited March 1st 2019.

- 3) 第 20 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料 1-1, 室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質の初期暴露評価・初期リスク評価の結果について (2016.10.26)

<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumu-ka/0000141173.pdf>, cited March 1st 2019.

- 4) T. Kawakami, K. Isama, T. Tanaka-Kagawa, H. Jinno: Analysis of glycols, glycol esters, and other volatile organic compounds present in household waterbased hand pump sprays. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(13), 1204-1210 (2017).

- 5) 第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料 1-1, 室内空気汚染に係るガイドライン案について -室内濃度に関する指針値案- (2017.4.19)

<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumu-ka/0000166137.pdf>, cited March 1st 2019.

Table 1 試験に供したハンドスプレー製品

番号	生産国	成分
F1	アメリカ	水、エタノール、香料
F2	日本	ユーカリ精油、緑茶エキス、柿渋エキス、銀イオン水溶液、カチオン系除菌成分、水、香料、エタノール
F3	日本	ユーカリ精油、緑茶エキス、柿渋エキス、銀イオン水溶液、カチオン系除菌成分、水、香料、エタノール
F4	日本	水、エタノール、消臭成分、除菌成分、香料
F5	—	植物抽出エキス（無香料）
F6	イタリア	水、香料、防腐剤
F7	フランス	水、香料
F8	—	水、エタノール、ラベンダー精油、マジョラム精油、カモマイル・ローマン精油、ベルガモット（ベルガブテンフリー）精油、レモンマートル精油、パチュリ精油、PEG-40水添ヒマシ油
F9	日本	消臭液、精製水、香料、メントール、エタノール、乳酸メンチル、界面活性剤、防腐剤
F10	タイ	—
F11	—	精製水、界面活性剤、香料、消臭剤、安定剤、除菌剤
F12	日本	消臭剤、除菌剤、香料、シワとり剤
F13	日本	越後杉ウォーター、茶乾留液、越後杉オイル、エタノール、グレープフルーツ種子エキス、青森ヒバウォーター、植物性界面活性剤
F14	—	液状イオン交換体、エタノール、精製水
F15	韓国	植物抽出物消臭剤、除菌剤、香料
F16	中国	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
R1	日本	水、エタノール、PEG-40水添ヒマシ油、ローズマリー・カンファー精油、レモン精油
R2	フランス	変性アルコール、香料、水
R3	韓国	植物抽出物消臭剤、除菌剤、香料、緑茶エキス
R4-1		
R4-2	タイ	消臭成分、トウモロコシ由来成分、香料、保存料、水、エタノール
R4-3		
R5	アメリカ	—（日本語ラベルには記載なし）
R6	アメリカ	界面活性剤（3.5%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、非イオン性界面活性剤）、pH調整剤、防腐剤
R7	日本	香料、精製水、エタノール、柿タンニン、緑茶エキス、除菌剤、非イオン界面活性剤
R8	アメリカ	非イオン界面活性剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、香料（ラベンダーエッセンシャルオイル、パチュリエッセンシャルオイル、セイヨウノコギリソウエッセンシャルオイル配合）
R9	中国	水、界面活性剤、香料、防腐剤
R10	中国	消臭剤、除菌剤、エタノール、香料
O1	—	防カビ剤（有機窒素ハロゲン系化合物）、エタノール、消臭成分、香料
O2	韓国	界面活性剤、金属イオン封鎖剤、エタノール、防虫剤（ピレスロイド系）、香料
O3	—	塩化ベンザルコニウム、2-フェノキシエタノール
O4	シンガポール	脱イオン水、パーム核油脂肪酸PEG-45グリセリズ、PEG-6（カプリル酸/カプリン酸）グリセリズ、Nアルキルアミノプロピルグリシン、イミノジコハク酸4ナトリウム、リシノール酸亜鉛、DPG、香料
O5	中国	水、香料、界面活性剤、防腐剤

Table 2 測定対象物質

No.	Chemicals	Abbr.	CAS No.	M.W.	b.p.
1	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	194	282
2	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	222	298-299
3	Diisobutyl phthalate	DiBP	84-69-5	278	327
4	Dibutyl phthalate	DnBP	84-74-2	278	340
5	Butylbenzyl phthalate	BBP	85-68-7	312	370
6	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	384
7	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DOP	117-84-0	391	380
8	Diisononyl phthalate-1 Diisononyl phthalate-2	DINP	68515-48-0 28553-12-0	418	403
9	Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	446	420
10	Diethylene glycol	DEG	111-46-6	106	244
11	Triethylene glycol	TEG	112-27-6	150	287
12	Propylene glycol	PG	57-55-6	76	187
13	Dipropylene glycol	DPG	110-98-5	134	232
14	Tripropylene glycol	TPG	24800-44-0	192	268
15	3-Methoxy-3-methylbutanol	MMB	56539-66-3	118	174
16	Diethylene glycol monomethyl ether	DGMME	111-77-3	120	194
17	Diethylene glycol monoethyl ether	DGMEE	111-90-0	134	203
18	Diethylene glycol monobutyl ether	DGMBE	112-34-5	162	231
19	Propylene glycol monomethyl ether	PGMME	107-98-2	90	121
20	Propylene glycol monoethyl ether	PGMEE	52125-53-8	104	133
21	Propylene glycol monobutyl ether	PGMBE	5131-66-8	132	170
22	3-Methoxy-3-methyl butylacetate	MMBA	103429-90-9	160	188
23	Diethylene glycol monoethyl ether acetate	DGMEEA	112-15-2	160	217
24	Diethylene glycol monobutyl ether acetate	DGMBEA	124-17-4	204	247
25	Propylene glycol monomethyl ether acetate	PGMMEA	108-65-6	132	146
26	1,2-Butanediol	12BG	584-03-2	90	193
27	1,3-Butanediol	13BG	107-88-0	90	208
28	1,4-Butanediol	14BG	110-63-4	90	228
29	2,3-Butanediol	23BG	513-85-9	90	183-184
30	2-Ethyl-1-hexanol	2E1H	104-76-7	130	185
31	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	TPMI	25265-77-4	216	253
32	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TPDI	6846-50-0	286	280
33	Methyl isobutyl ketone	MIBK	108-10-1	100	118

1-9: Phthalate, 10-29: Glycol, 30-33: VOC

Abbr.: abbreviation, M.W.: Molecular weight, b.p.: Boiling point (°C)

Table 3 フタル酸エステル類の分析条件
(a) GC-MS/MS 測定条件、(b) 各化合物の測定条件

(a)						
Column	DB-5MS UI (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm)					
Column temperature	50°C (1 min)→20°C/min→200°C→10°C/min →270°C→20°C/min→310°C (10 min)					
Carrier gas	He, Constant flow 1 mL/min					
Injection mode	Splitless					
Injection volume	1 μL					
Inlet temperature	250°C					
MS transferline temperature	250°C					
Ion source temperature	250°C					
Ionization	Electron Ionization, 70 eV					
Analysis mode	Selected reaction monitoring (SRM)					

(b)						
	Rt (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (V)	IS	
2E1H	4.18	57	41	5	DnBP-d4	
TPMI-1	6.60	71	43	6	DnBP-d4	
TPMI-2	6.75					
DMP	7.62	163	135	10	DnBP-d4	
DEP	8.08	149	121	10	DnBP-d4	
TPDI	8.09	71	43	6	DnBP-d4	
DiBP	9.73	149	121	12	DnBP-d4	
DnBP	10.38	149	121	12	DnBP-d4	
DnBP-d4	10.38	153	125	11	—	
BBP	13.25	149	121	10	DEHP-d4	
DEHP	14.62	149	121	13	DEHP-d4	
DEHP-d4	14.63	153	125	13	—	
DOP	16.01	279	149	8	DEHP-d4	
DINP	15.6-17.3	293	149	9	DEHP-d4	
DIDP	16.2-17.7	307	149	11	DEHP-d4	

Table 4 グリコール類の分析条件 (a) GC-MS 測定条件、(b) 各化合物のモニターイオン

(a)	
Column	DB-WAX UI (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm)
Column temperature	30°C (1 min)→10°C/min→180°C (1 min) →20°C/min→250°C (20 min)
Carrier gas	He, Constant flow 1 mL/min
Injection mode	Splitless
Injection volume	1 μL
Inlet temperature	250°C
MS transferline temperature	250°C
Ion source temperature	230°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Analysis mode	Selected ion monitoring (SIM)

(b)				
	Rt (min)	Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Qualifying ion (<i>m/z</i>)	IS
MIBK	5.21	43	58, 100	DCB-d4
PGMME	6.57	45	47, 75	DCB-d4
PGMEE	7.07	45	59, 31	DCB-d4
PGMMEA	7.80	43	45, 72	DCB-d4
PGMBE	9.47	57	45, 87	DCB-d4
MMBA	10.72	85	72, 43	DCB-d4
MMB	10.73	103	73, 41	DCB-d4
2E1H	11.36	57	41, 43	DCB-d4
DCB-d4	11.38	150	115	—
23BG	12.44	45	43, 57	PG-d8
PG-d8	12.54	49	46	—
PG	12.63	61	45, 43	PG-d8
DGMME	12.64	59	45, 90	PG-d8
DGMEE	13.03	45	59, 72	PG-d8
DGMEEA	13.70	87	43, 72	Nap-d8
12BG	13.70	39	59, 31	Nap-d8
13BG	14.38	43	45, 72	Nap-d8
Nap-d8	14.48	136	108	—
DGMBE	15.04	57	45, 75	Nap-d8
DPG-1	15.40	45	89, 59	DEG-d8
DPG-2	15.96	59	103, 45	DEG-d8
DPG-3	16.02	59	103, 45	DEG-d8
DGMBEA	15.56	87	57, 43	DEG-d8
TPMI-1	15.80	71	43, 56	DEG-d8
TPMI-2	16.02	71	56, 43	DEG-d8
TPDI	15.91	71	43, 159	DEG-d8
14BG	16.35	42	44, 71	DEG-d8
DEG-d8	16.92	49	81	—
DEG	17.02	45	75, 76	DEG-d8
TPG	18.37-19.42	59	103, 117	DEG-d8
TEG	20.06	45	89, 58	DEG-d8

Table 5 フタル酸エステル類の添加回収試験結果

Table 5 フタル酸エステル類の添加回収試験結果

	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	1.4 (7.0) mg/L*		14 (70) mg/L*	
			Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
TPMI	0.34	1.1	100	8.0	86	6.9
TPDI	0.11	0.35	85	3.0	89	11
DMP	0.18	0.59	106	4.0	96	4.5
DEP	0.079	0.26	96	2.0	94	6.2
DiBP	0.094	0.31	103	2.2	92	4.6
DnBP	0.066	0.22	104	3.9	94	3.9
BBP	0.11	0.38	103	2.6	92	2.7
DEHP	0.20	0.66	102	4.6	91	3.4
DOP	0.067	0.22	92	1.7	89	4.4
DINP	0.27	0.89	103	1.2	86	6.0
DIDP	0.43	1.4	100	2.1	85	6.7

*添加濃度は1.4, 14 mg/Lで実施 (DINPおよびDIDPは7.0, 70 mg/L)

Table 6 フタル酸エステル類の製品中濃度

	TPMI	TPDI	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP	DOP	DINP	DIDP
F1				9.8							
F2								tr *			
F3								0.80			
F4											
F5											
F6				8.5							
F7				tr							
F8	1.4										
F9											
F10											
F11											
F12											
F13				0.32							
F14											
F15											
F16											
R1											
R2											
R3											
R4-1											
R4-2											
R4-3											
R5											
R6											
R7											
R8											
R9											
R10				1.5	0.47						
O1											
O2						0.53					
O3											
O4											
O5											

Unit: mg/L, Blank: Not detected, * Between LOD and LOQ

Table 7 グリコール類の添加回収試験結果

	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Water						Spray product					
			0.2 mg/L		2.0 mg/L		20 mg/L		0.2 mg/L		20 mg/L		200 mg/L	
			Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
MIBK	0.024	0.081	100	4.0	87	4.2	80	2.1	53	4.7	55	2.6		
PGMME	0.028	0.095	85	5.6	100	3.1	101	1.3	102	2.6	99	0.28		
PGMEE	0.045	0.15	98	7.6	98	3.7	100	2.1	101	3.2	99	0.47		
PGMMEA	0.016	0.053	73	3.6	98	4.1	97	2.4	101	3.1	99	0.27		
PGMBE	0.050	0.17	102	8.1	98	3.2	93	1.9	99	2.7	97	0.37		
MMBA	0.044	0.15	76	9.7	74	3.1	76	3.2	84	3.2	96	1.2		
MMB	0.029	0.095	90	5.3	95	2.2	98	1.8	97	1.8	98	0.76		
2E1H	0.027	0.091	104	4.4	97	4.5	94	2.2	97	1.9	95	0.88		
23BG	0.019	0.065	100	3.2	99	3.4	98	2.3	99	0.97	97	0.88		
PG	0.051	0.17	108	7.9	100	4.2	95	2.6	88	1.8	40	3.1		
DGMME	0.030	0.10	104	4.9	96	4.1	93	2.6	98	2.8	94	1.5		
DGMEE	0.038	0.13	100	6.4	99	2.9	100	2.1	102	1.4	100	0.90		
DGMEEA	0.044	0.15	83	8.8	84	1.8	87	3.0	92	4.9	89	1.7		
12BG	0.048	0.16	100	8.0	100	0.49	97	3.6	101	2.0	101	0.68		
13BG	0.035	0.12	93	6.3	94	2.4	94	2.3	100	1.0	100	0.11		
DGMBE	0.41	1.4	—	—	98	7.1	100	0.24	109	4.5	100	2.2		
DPG	0.22	0.75	83	6.8	99	1.1	100	2.7	103	1.6	98	3.2		
DGMBEA	0.50	1.7	—	—	107	7.9	108	4.6	110	4.0	94	3.5		
TPMI	0.030	0.099	102	3.6	89	6.1	98	1.8	102	3.6	98	3.4		
TPDI	0.026	0.087	96	4.6	75	4.5	93	2.3	99	3.8	89	4.1		
14BG	0.013	0.042	101	2.1	99	2.1	100	3.8	102	2.1	101	1.5		
DEG	0.19	0.62	—	—	102	9.3	101	4.3	113	1.7	100	0.58		
TPG	0.053	0.18	—	—	99	0.88	95	2.9	100	2.2	96	2.7		
TEG	0.12	0.40	—	—	96	2.1	99	2.8	99	8.3	90	4.4		

Table 8 グリコール類等の製品中濃度

	PGMMEA	MMB	2E1H	23BG	PG	DGMME	DGMEE	13BG	DGMBE	DPG	TPMI	DEG	TPG	TEG
F1			5.9			tr*	tr	0.61		160		tr		tr
F2			9.8		94	13	2.9			730		2.8		1.8
F3			10		87	11				1100		5.1		3.1
F4							2.0	6.4		52		4.1		3.4
F5					510	27				tr		2.3		0.88
F6					0.88		440			74		2.0		1.0
F7					1600	33				690		tr	1.1	tr
F8					3.2			1.3		6.6	1.6	tr		tr
F9			1.5		1.3		240			86		tr		tr
F10					420	7.7				680				2.6
F11					660	9.5		7.1		98		1.8		0.97
F12			2.0		99	2.4		7.3		270		310		0.46
F13					0.70					2.2		3.0		0.95
F14					tr					tr		tr		tr
F15					tr					32		1.4		1.3
F16					260	2.8				18		tr		tr
R1														2.1
R2	0.74	1.1		45						3300				
R3					390					19				
R4-1					150		160			940			1.7	
R4-2					170		220			1400			2.6	
R4-3					190		250			1700			3.3	
R5						0.98				36		5.5		7.9
R6						0.73				290		7.4		8.8
R7										1600		4.0		
R8			0.51		7.1	0.40				3200		34		45
R9		0.15			150					490		5.5		3.6
R10						340				100		3.6		1.5
O1					430					190		0.74	0.59	
O2					420					2.2		1.5		0.60
O3												1.2		
O4			1.9							350		1.9		
O5						0.37				160		tr		

Unit: mg/L, Blank: Not detected, * Between LOD and LOQ

Table 9 グルコール類等の検出濃度範囲および検出頻度

Range (mg/L)	PGMMEA	MMB	2E1H	23BG	PG	DGMME	DGMEE	13BG	DGMBE	DPG	TPMI	DEG	TPG	TEG
10 >	1	2	6	0	5	8	2	4	1	3	1	17	5	16
10~100 >	0	0	1	1	3	4	0	0	0	8	0	1	0	1
100~1000 >	0	0	0	0	11	1	4	1	0	12	0	1	0	0
1000~10000 >	0	0	0	0	1	0	0	0	0	6	0	0	0	0
Detection number	1	2	7	1	20	13	6	5	1	29	1	19	5	17
Detection frequency (%)	3.0	6.1	21	3.0	61	39	18	15	3.0	88	3.0	58	15	52

Table 10 製品使用時のグリコール類等の推定放散量および平均室内空气中濃度

	Emission volume (mg)	Average concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
DPG	4.8	40
PG	2.4	20
DGMEE	0.66	5.5
DGMME	0.52	4.3
DEG	0.46	3.8
13BG	0.36	3.0
TEG	0.068	0.57
23BG	0.068	0.57
2E1H	0.016	0.13
DGMBE	0.0096	0.079
TPG	0.0049	0.041
TPMI	0.0024	0.020
MMB	0.0016	0.013
PGMMEA	0.0011	0.0093

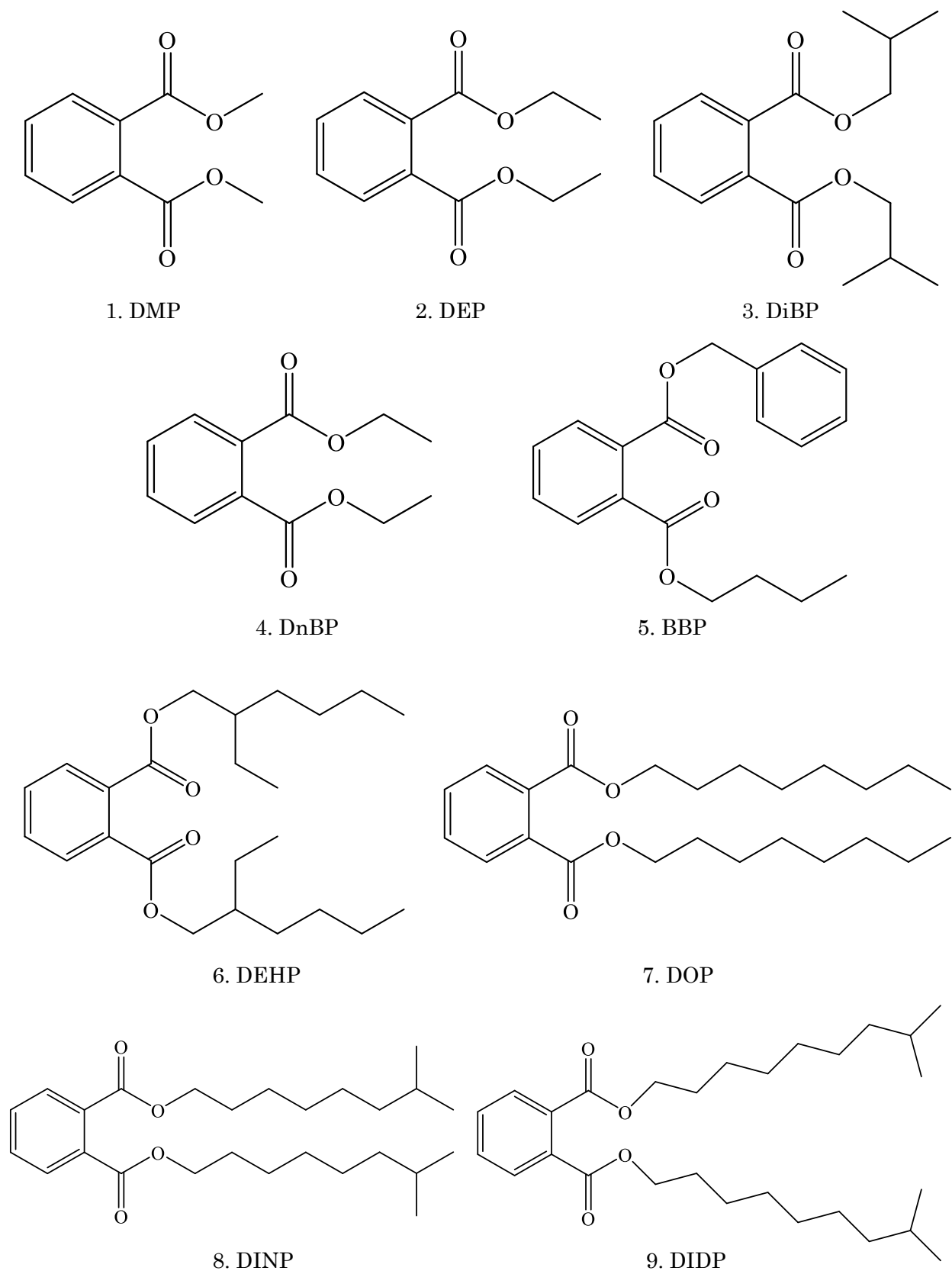


Fig. 1 測定対象物質1~9の構造式

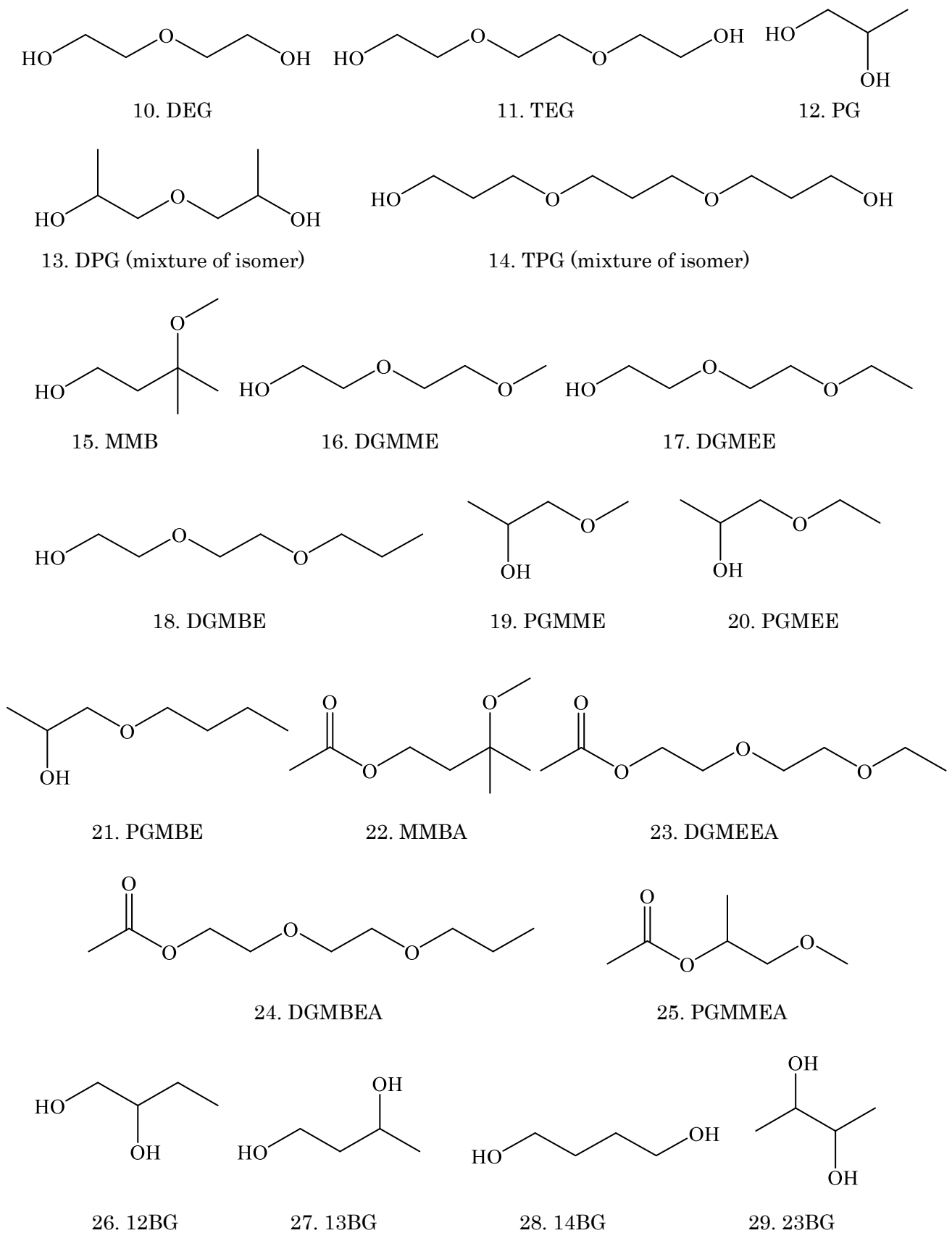
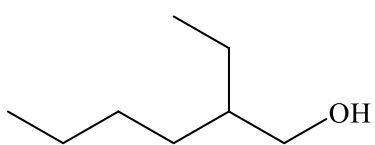
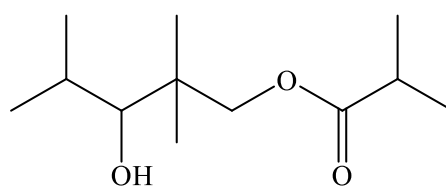


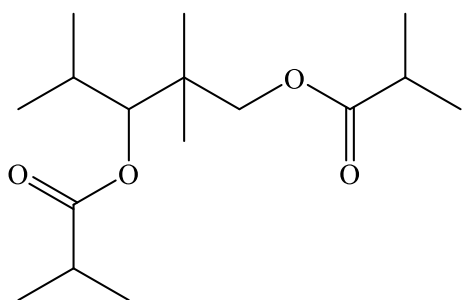
Fig. 1 (続き) 測定対象物質10~29の構造式



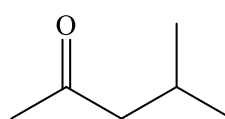
30. 2E1H



31. TPMI (mixture of isomer)



32. TPDI



33. MIBK

Fig. 1 (続き) 測定対象物質30~33の構造式

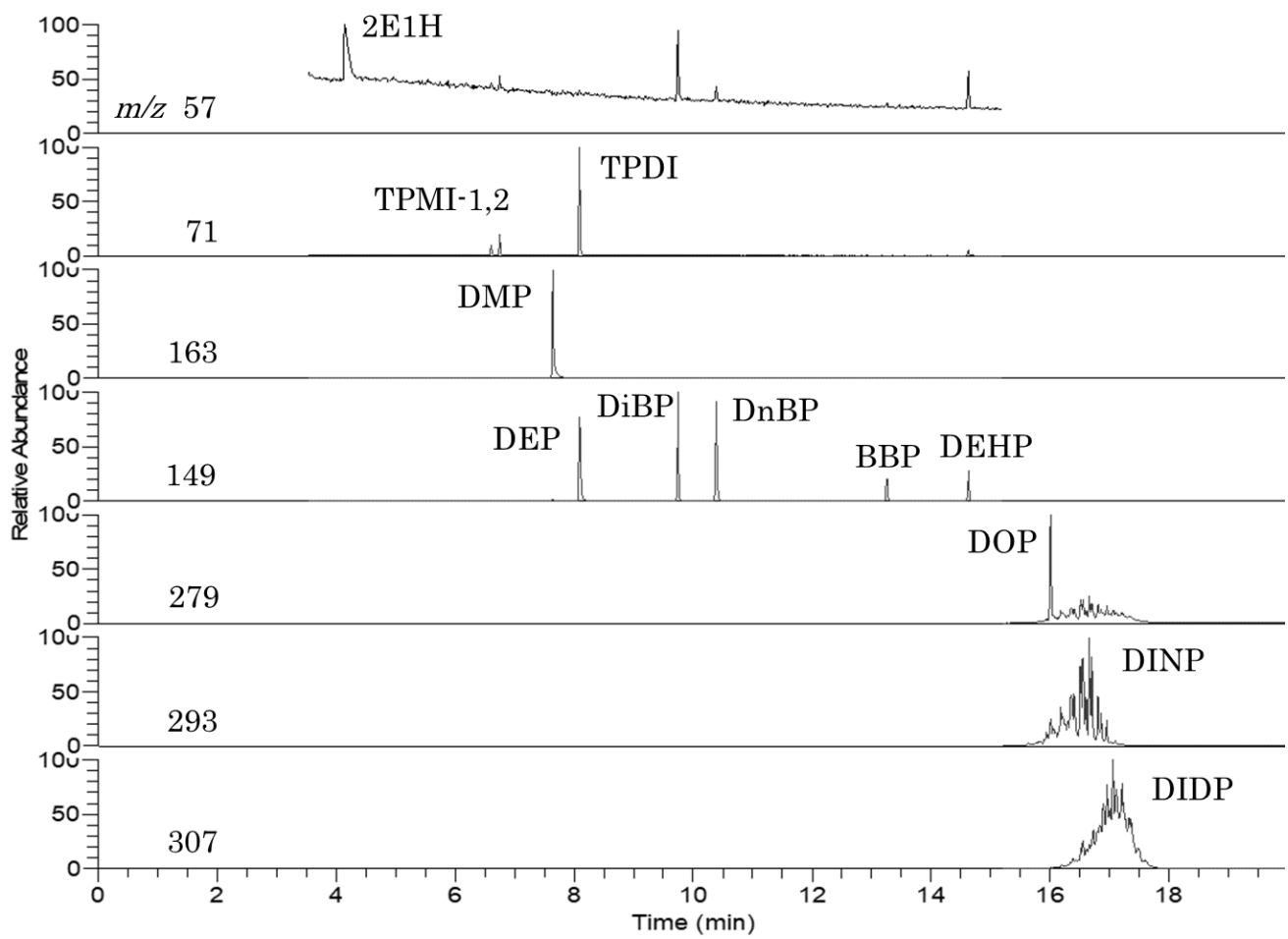


Fig. 2 フタル酸エステル類9種およびVOC 3種のマスクロマトグラム
(DINPおよびDIDP以外の測定対象物質: 100 $\mu\text{g/L}$, DINPおよびDIDP: 500 $\mu\text{g/L}$)

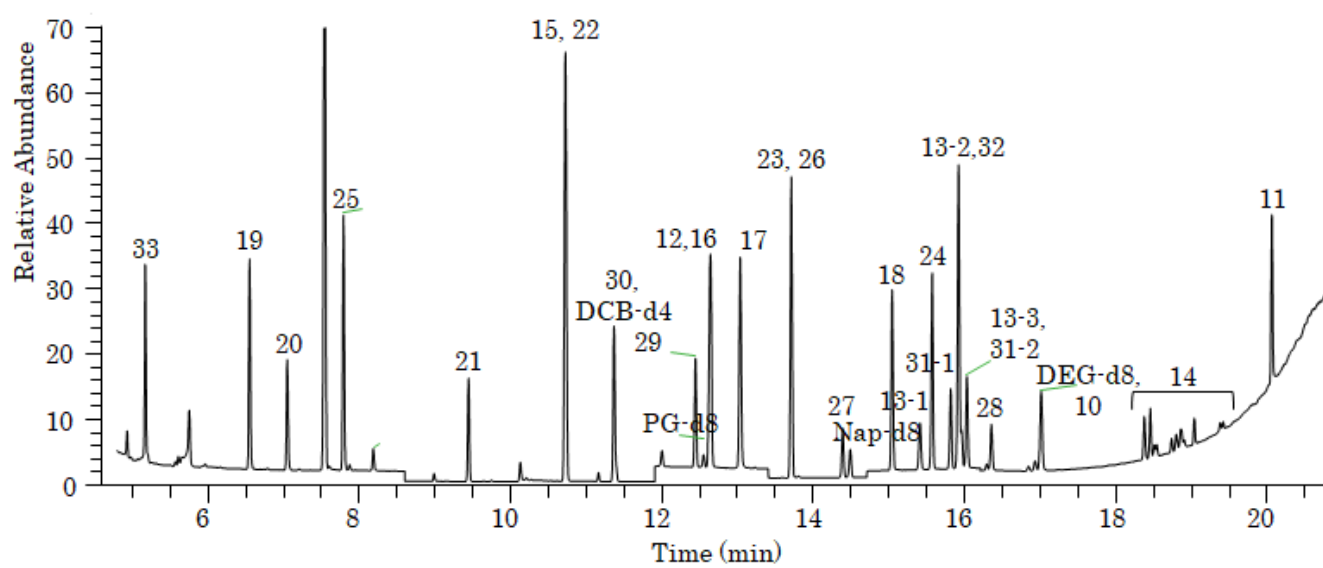


Fig. 3 DB-WAX UIカラムを用いたグリコール類20種およびVOC 4種のTICクロマトグラム
(No.はTable 2参照, 測定対象物質の濃度: 1 mg/L, IS: 100 µg/L)