

瞬時型放散源の探索

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及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、VOC 及び 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。そこで、1 年目にハンドポンプスプレー製品を、2～3 年目には水性塗料及び水性ワックス製品を対象として、指針値の改定及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及び加水分解によって 2E1H を生成する可能性のある可塑剤等について分析法を開発し、その実態を調査した。ハンドポンプスプレー製品 33 製品について、フタル酸エステル類は 6 製品から 4 化合物 (0.47～9.8 µg/mL) が、グリコール類は 32 製品から 15 化合物 (0.46～3,200 µg/mL) が、その他の VOC は 8 製品から 2 化合物 (0.51～10 µg/mL) 検出された。検出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 及び 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 及び DGMEE は比較的高い濃度を示した。そのため、本研究で対象としたスプレー製品について、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。水性塗料や水性ワックス製品 13 製品について、フタル酸エステル類及び 2E1H を生成する可能性のある可塑剤等 23 種類の化合物を調査したところ、2E1H、TPMI、TPDI、DnBP 及び DINP-2 の 5 種類の化合物が検出された。フタル酸エステル類では DnBP が 1 製品から 8,400 µg/g 検出され、TPMI 及び TPDI は 1% (10,000 µg/g) を超えて含有された製品が複数確認された。2E1H については、11 製品から検出されたが、加水分解により 2E1H を生成する可能性のある化合物が検出されていないことから、検出された 2E1H は溶剤等として使用された可能性が高いものと考えられた。本調査では、製品中の含有量を測定しているが、製品使用時の室内空気質への影響については、今後、放散試験等によって検討する必要がある。

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) 及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。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及び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。1年目にハンドポンプ式スプレー製品を、2～3年目に水性塗料及び水性ワックス製品対象とした。ハンドポンプスプレー製品では指針値の改定及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、製品使用時の室内空気質への影響を検討した。また、水性塗料及び水性ワックスで製品では、フタル酸エステル類等12種類及び加水分解によって2-エチル-1-ヘキサノール(2E1H)を生成する可能性のあるテレフタル酸2-エチルヘキシルやアジピン酸2-エチルヘキシル等5種類、並びにそれらに該当しない可塑剤等4種類も対象とした。それらの一覧及び化学構造式を表1及び図1にそれぞれ示した。

B. 研究方法

1. 測定対象試料

ハンドポンプスプレー製品

布やお部屋の消臭・芳香等を目的としたハンドポンプスプレー33製品を選定し、国内のインターネット市場及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及び成分名を表2に示した。O4及び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。

水性塗料及び水性ワックス製品

国内のインターネットサイトより入手した。最終的に塗料10製品、水性ワックス2製品及び床用洗浄剤1製品の13製品を対象とした。これらの製品の製造国、成分及び用途情報などを表3に示した。なお、No.10のみエアゾール製品であり、氷冷したフラスコに噴出物を集めた後、穏やかに振り混ぜて噴射剤であるジメチルエーテルを揮発させた物を分

析試料とした。

2. 測定対象化合物

ハンドポンプスプレー製品

測定対象化合物は、室内濃度指針値の改定及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種及びVOC 4種とした。それらの購入先などを表1に示した。

水性塗料及び水性ワックス製品

測定対象とした21化合物の入手先を表1に示した。TPMI、DINP、DIDP及びDINCHは異性体混合物であり、特にDINPについてはCAS番号の異なる二種類(DINP-1: CASRN.68515-48 及び DINP-2: CASRN.28553-12-0)をそれぞれ対象とした。

3. 試薬

各測定対象化合物の購入先は表1に示した。内部標準物質として使用した、DEP-d₄、DnBP-d₄及びDEHP-d₄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。ナフタレン-d₈(Nap-d₈)、DiBP-d₄及び水性塗料等分析時のDEHP-d₄は関東化学社製環境分析用をプロピレングリコール-d₈(PG-d₈)及びジエチレングリコール-d₈(DEG-d₈)はCIL社製、ジクロロベンゼン-d₄(DCB-d₄)はAcros Organics社製をそれぞれ用いた。TPDI-d₁₇はToronto Research Chemicals Inc.製を用いた。

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、ヘキサン及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。

4. 分析方法

ハンドポンプスプレー製品

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、測定試料溶液とした。この測定溶液をガスクロマトグラフ三連四重極型質量分析計(GC-MS/MS)にて測定した。

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⁴⁾。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測定溶液とした。この溶液をGC-MSにて測定した。

水性塗料及び水性ワックス製品

試料0.5 gを50 mL容ガラス遠心管に入れ、30%塩化ナトリウム水溶液を10 mL加え攪拌した。次に、抽出溶媒として酢酸エチル/ヘキサン=1/1 (v/v)を10 mL加え、10分間270 rpmで水平振とうした。振とう後、3000 rpmで10分間遠心分離した。遠心分離後、有機溶媒相を分取し、もう一度同様に抽出した。有機溶媒相を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、40°C以下の湯浴温度でロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。そして、10 mLに定容し試料溶液とした。この試料溶液を適宜希釈し、内部標準物質を添加後、GC-MS/MSを用いて測定した。

5. 機器分析条件

ハンドポンプスプレー製品

フタル酸エステル類の測定はThermoFisher

Scientific製のTraceGC-Quantum XLSを用いた。カラムはAgilent technologies社製のDB-5MS UI (長さ30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm)を用い、オープン温度は50°Cで1分保持後、20°C/分で200°Cまで昇温した。その後、10°C/分で270°Cまで昇温した。さらに、20°C/分で310°Cまで昇温した後、10分保持した。注入口、トランスファーライン及びイオンソースは250°C、250°C及び250°Cに設定した。注入法はスプリットレス、注入量は1 µLとし、キャリアーガスにはヘリウム (1 mL/分)を用いた。イオン化法は電子イオン化 (EI) 法、イオン化電圧は70 eVとした。コリジョンガスにはアルゴン (0.13 pa)を用い、選択反応モニタリング (SRM) 法にて定量した。各測定対象化合物の定量イオン、コリジョンエネルギー及び保持時間を表4に示した。

グリコール類の測定はThermo Fisher Scientific社製のTRACE1310-ISQ7000を使用した。カラムはAgilent technologies社製のDB-WAX UI (長さ30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm)を用い、オープン温度は30°Cで1分保持後、10°C/分で180°Cまで昇温した。その後、20°C/分で250°Cまで昇温した後、20分保持した。注入口、トランスファーライン及びイオンソースは250°C、250°C及び230°Cに設定した。注入法はスプリットレス、注入量は1 µLとし、キャリアーガスにはヘリウム (1 mL/分)を用いた。イオン化法は電子イオン化 (EI) 法、イオン化電圧は70 eVとし、選択イオンモニタリング (SIM) 法にて定量した。各測定対象化合物の定量イオン及び保持時間等を表5に示した。

なお、TPMI、DINP、DIDP及びTPGは異性体混合物であり、検出ピークの面積値を合計して定量した。

水性塗料及び水性ワックス製品

試料溶液はTraceGC-Quantum XLSを用いて測定した。カラム及びGC-MS/MS条件はハンドポンプスプレーにおけるフタル酸エステル類と同じ条件で実施した (イオンソース温度のみ280°C)。各化合物濃度は、SRM法に

て定量した。各測定対象化合物の定量イオン、コリジョンエネルギー及び保持時間を表6に示した。TPMI、DINP、DIDP及びDINCHは異性体混合物であり、検出ピークの面積値を合計して定量下。なお、2年目と3年目で分析法の改良により用いた内部標準物質が異なる化合物があるが、GCメンテナンスに伴うカラム交換により、それらの保持時間が変化している（表7）。

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。そこで、ハンドポンプスプレー製品について、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」⁵⁾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。

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

Ca_t: 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. 研究結果及び考察

1. ハンドポンプスプレー製品

1.1 フタル酸エステル類

測定対象化合物が検出されないことを確認した製品に標準物質を添加し、各5回試行で添加回収試験を行った。その結果、回収率及び再現性共に良好な結果が得られた（表8）。2E1Hは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) 及び定量下限値 (Limit of quantification, LOQ) については、DnBPは0.25 µg/mL、それ以外の化合物は1.4 (DINP及びDIDP: 7.0) µg/mLの添加試料を分析した際の標準偏差の3倍及び10倍とした⁴⁾。その結果、LOD及びLOQはそれぞれ0.066~0.43 µg/mL及び0.22~1.4 µg/mLであった（表8）。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（表9）。

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及びDEHPの室内濃度指針値改定案の1/100 (0.17及び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。

1.2 グリコール類

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。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。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種及びVOC 4種について、良好なピーク形状及び十分な分離が認められた。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 µg/Lのみ3回試行）を表10に示す。MIBK及び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 µg/mL及びMMBAの水添加の3濃度で73～76%と回収率が低かった。その他は良好な結果が得られた。各化合物のLOD及びLOQは、DGMME、DGMEEA、DEG、TPG及びTEGは2.0 µg/mL、それ以外は0.2 µg/mLの添加試料を分析した際の標準偏差の3倍及び10倍とした⁴⁾。その結果、LOD及びLOQはそれぞれ0.013～0.50 µg/mL及び0.042～1.7 µg/mLであった（表10）。

スプレー31製品のうち全ての製品から、測定対象とした24化合物のうち15化合物が検出された（表9）。検出頻度はDPGが高く、33製品中29製品から検出された（2.2～3,200 µg/mL）。次いで、PGが20製品（0.70～1,600 µg/mL）、DEGが19製品（0.74～310 µg/mL）、TEGが17製品（0.46～45 µg/mL）、DGMMEが13製品（0.37～340 µg/mL）、2E1Hが7製品（0.51～10 µg/mL）、DGMEEAが6製品（2.0～440 µg/mL）、13BG及びTPGが5製品（それぞれ0.61～240 µg/mL及び0.59～3.3 µg/mL）、MMBが2製品（0.15及び1.1 µg/mL）、PGMMEA、23BG、DGMME、TPMIが1製品（それぞれ0.74, 45, 6.4, 1.6 µg/mL）から検出された。TPMIは固相抽出法及び溶媒抽出法の定量値は、1.6 及び1.4 µg/mLと同程度であった。

グリコール類及び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、DGMEEA、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及び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

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（DGMEEA、DGMME、2E1H、TPMI、MMB、PGMMEA、TPDI）について、フタル酸エステル類同様に製品使用時を想定した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 µg/m³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 µg/m³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DGMEEAは比較的高い値を示しており、特にDGMEEA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り、製品の用途別の評価も必要と考えられた。

2. 水性塗料及び水性ワックス製品

測定対象化合物のうち、DEHPと保持時間の近接するフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）は保持時間が近接し、かつSRMにおける選択イオンも同じであるため、その分離状況を確認した結果、少しピークの重なりが認められるものの、それぞれの化合物について十分に定性及び定量が可能であった。定

量下限値については、各化合物の検量線の最下限値を実試料濃度換算した値とした。具体的には、各化合物の検量線の再下限値が2E1Hで40 ng/mL、TMPI、DINP、DIDP及びDINCHで10 ng/mL、その他は1 ng/mLであったことから、定量下限値は2E1Hで0.80 µg/g、TPMI等で0.20 µg/g、その他は0.020 µg/gとした。ただし、DEHPについてはブランク試料から検出されたことから、既報⁴⁾に従いブランク試料の繰り返し測定値 (n=4) から、定量下限値 = 空試験値 + 5×標準偏差として定量下限値を算出したところ、0.28 µg/gであった。

実試料を用いた添加回収試験を実施した。その際、No.13を除く全ての試料から1種類以上の測定対象化合物が検出されたことから、検出化合物の重複しない2種類の試料 (No.1及びNo.11) を用いて試験を実施した。試料No.1は2E1H及びTPMIが、No.11はTPDIがそれぞれ検出されており、それらはそれぞれの試料で回収率試験の対象から除外した。各試料に低濃度 (2 µg/g) 及び高濃度 (20 µg/g) となるように各測定化合物を添加した (n=3)。その際、DINPについては、DINP-2のみ試験を実施した。回収率試験の結果を表4に示した。その結果、おおむね良好な結果を示したが、DINCH、DINP-2、DEHP、DIDP、DEHP、DEHS及びDnOPについては、No.1で57~69%と回収率が低くなった (表11)。これらの化合物について、No.11では良好な回収率が得られていることから、夾雑物の差異が影響していると示唆された。さらに、TPDI、DiBP及びDnBPについては120%以上の高回収率を示したものがあり、特に試料No.1の低濃度添加時のTPDIでは200%以上を示した。この要因として、試料夾雑物によるGC注入口等での分解抑制 (マトリックス効果) が考えられた⁶⁾。これらの化合物は全てDEP-d₄を内部標準物質にしており、同じ内部標準物質を用いているフタル酸ジエステル類であるDMP、DEP及びDEHPでは良好な回収率が得られている。そこで、化学構造の類似した内部標準物質を検討し、マトリックス効果の抑制を図る必要があると考え、TPDIはTPDI-d₁₇をDiBP

及びDnBPではDiBP-d₄を内部標準物質に用いて、再度、回収率試験を実施した。その結果、良好な回収率が認められた (表11)。

実試料から検出された化合物濃度を表12に示した。測定対象とした23化合物のうち、2E1H、TPMI、TPDI、DnBP及びDINPの5化合物が定量下限値以上で検出された。それ以外の化合物は定量下限値以上で検出されなかった。2E1Hは検出頻度が最も高く、11試料から3.1~510 µg/gで検出された、次いで、TPDIが9試料 (14~36,000 µg/g)、TPMIが8試料 (24~78,000 µg/g) 検出された。TPMI及びTPDIは検出濃度が高く、1% (10,000 µg/g) を超える試料もあった。DINPはDINP-2のみが2試料から低濃度 (0.35~0.48 µg/g) で検出され、DnBPは1試料 (8,400 µg/g) からのみ検出された。また、床用洗浄剤からは対象化合物は検出されなかった。2E1Hは、11製品から検出されたが、加水分解により2E1Hを生成する可能性のある化合物は同製品から検出されなかった。そのため、検出された2E1Hは溶剤や可塑剤等としてそれ自体が使用された可能性が高いと考えられた。TPMI及びTPDIは数百から数万µg/gで検出されており、可塑剤や溶剤として使用されているためと考えられた。DnBPについてもエアゾール製品であるNo.10からのみ検出されたが、可塑剤として使用されているためと考えられた。

本調査では、製品中の含有量を測定しているが、実際に製品を使用した際の室内空気質への影響については、製品を塗布した状態での放散試験等によって検討する必要がある。

D. 結論

本研究では、VOC 及び 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。そこで、1年目にハンドポンプスプレー製品を、2~3年目には水性塗料及び水性ワックス製品を対象として、指針値の改定及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及び加水分解によって 2E1H を生成する可能性のある可塑剤等

について分析法を開発し、その実態を調査した。ハンドポンプスプレー製品 33 製品について、フタル酸エステル類は 6 製品から 4 化合物 (0.47~9.8 µg/mL) が、グリコール類は 32 製品から 15 化合物 (0.46~3,200 µg/mL) が、その他の VOC は 8 製品から 2 化合物 (0.51~10 µg/mL) 検出された。検出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 及び 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 及び DGMEE は比較的高い濃度を示した。そのため、本研究で対象としたスプレー製品について、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。水性塗料や水性ワックス製品 13 製品について、フタル酸エステル類及び 2E1H を生成する可能性のある可塑剤類等 23 種類の化合物を調査したところ、2E1H、TPMI、TPDI、DnBP 及び DINP-2 の 5 種類の化合物が検出された。フタル酸エステル類では DnBP が 1 製品から 8,400 µg/g 検出され、TPMI 及び TPDI は 1% (10,000 µg/g) を超えて含有された製品が複数確認された。2E1H については、11 製品から検出されたが、加水分解により 2E1H を生成する可能性のある化合物が検出されていないことから、検出された 2E1H は溶剤等として使用された可能性が高いものと考えられた。本調査では、製品中の含有量を測定しているが、製品使用時の室内空気質への影響については、今後、放散試験等によって検討する必要がある。

E. 研究発表

1. 論文発表

1) Kawakami T., Isama K., Ikarashi Y., Jinno H.: Evaluation of the sensitization potential of volatile organic compounds (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs)

using the direct peptide reactivity assay (DPRA), *J. Toxicol. Sci.*, 45, 725-735, 2020.

2) Kawakami T., Isama K., Jinno H.: Skin transferability of phthalic acid ester plasticizers and other plasticizers using model polyvinyl chloride sheets, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 55, 1163-72, 2020.

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)
- 4) 河上強志・伊佐間和郎・五十嵐良明・神野透人: 揮発性及び準揮発性有機化合物類の *in chemico* 試験による感作性評価, 第 28 回環境化学討論会(2019.6)
- 5) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明: スプレー製品中の揮発性有機化合物のスクリーニング調査における前処理法の比較, 第 32 回におい・かおり環境学会 (2019.8)
- 6) 田原麻衣子・河上強志・酒井信夫・五十嵐良明: 芳香・消臭・脱臭剤等中のグリコール類及びフタル酸エステル類の実態調査, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会(2019.12)
- 7) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 芳香・消臭・脱臭剤中のイソチアゾリノン系防腐剤の分析法の開発及び実態調査, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 8) 森葉子・青木明・岡本誉士典・埴岡伸光・

香川(田中)聡子・田原麻衣子・河上強志・酒井信夫・神野透人 2-Ethyl-1-hexanol含有エステルの加水分解性評価に関する研究, フォーラム2020衛生薬学・環境トキシコロジー(2020.9)

- 9) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明 家庭用芳香・消臭・脱臭剤に使用されている第四級アンモニウム系化合物の実態調査, 第57回全国衛生化学技術協議会年会(2020.11)
- 10) 香川(田中)聡子・斎藤育江・酒井信夫・河上強志・田原麻衣子・上村仁・千葉真弘・大貫文・大泉詩織・三浦伸彦・河村伊久雄・五十嵐良明・埴岡伸光・神野透人, 室内空气中フタル酸エステル類標準試験法の妥当性評価(2020.12)

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/you.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-Soumuka/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-Soumuka/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-Soumuka/0000166137.pdf>, cited March 1st 2019.
- 6) 中村幸二: GC, GC/MS分析のための留意点, 有機化学物質の機器分析法 -農薬と化学物質- 小林裕子・中村幸二 編集, pp110-114, ソフトサイエンス社, 2008.

表1. 測定対象化合物一覧

分類	化合物	略称	CASRN.	分子量	入手先 ^a	測定 ^b
グリコール類 グリコールエーテル類	Diethylene glycol	DEG	111-46-6	106	T	H
	Triethylene glycol	TEG	112-27-6	150	T	H
	Propylene glycol	PG	57-55-6	76	K	H
	Dipropylene glycol	DPG	110-98-5	134	T	H
	Tripropylene glycol	TPG	24800-44-0	192	T	H
	3-Methoxy-3-methylbutanol	MMB	56539-66-3	118	W	H
	Diethylene glycol monomethyl ether	DGMME	111-77-3	120	W	H
	Diethylene glycol monoethyl ether	DGMEE	111-90-0	134	W	H
	Diethylene glycol monobutyl ether	DGMBE	112-34-5	162	T	H
	Propylene glycol monomethyl ether	PGMME	107-98-2	90	W	H
	Propylene glycol monoethyl ether	PGMEE	52125-53-8	104	J	H
	Propylene glycol monobutyl ether	PGMBE	5131-66-8	132	T	H
	3-Methoxy-3-methyl butylacetate	MMBA	103429-90-9	160	T	H
	Diethylene glycol monoethyl ether acetate	DGMEEA	112-15-2	160	T	H
	Diethylene glycol monobutyl ether acetate	DGMBEA	124-17-4	204	T	H
	Propylene glycol monomethyl ether acetate	PGMMEA	108-65-6	132	T	H
	1,2-Butanediol	12BG	584-03-2	90	T	H
	1,3-Butanediol	13BG	107-88-0	90	T	H
	1,4-Butanediol	14BG	110-63-4	90	T	H
	2,3-Butanediol	23BG	513-85-9	90	T	H
フタル酸エステル類及び代 替可塑剤	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	194	G/W	H/P
	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	222	W	H/P
	Dibutyl phthalate	DnBP	84-74-2	278	W/K	H/P
	Diisobutyl phthalate	DiBP	84-69-5	278	W/K	H/P
	Benzylbutyl phthalate	BBP	85-68-7	312	W	H/P
	Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	W/K	H/P
	Di-n-octyl phthalate	DOP	117-84-0	391	W/F	H/P
	Diisononyl phthalate	DINP-1	68515-48-0	419	K	H/P
		DINP-2	28553-12-0		W	H/P
	Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	447	W/E	H/P
	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	330	T	P
	Di(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	391	SA	P
	Di(2-ethylhexyl) isophthalate	DEHIP	137-89-3	391	T	P
Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate	DINCH	166412-78-8	425	B	P	
溶剤	Methyl isobutyl ketone	MIBK	108-10-1	100	T	H
	2-Ethyl-1-hexanol	2E1H	104-76-7	130	W/T	H/P
	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	TPMI	25265-77-4	216	T/A	H/P
	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TPDI	6846-50-0	286	T	H/P
その他	Di(2-ethylhexyl) malate	DEHM	142-16-5	341	T	P
	Di(2-ethylhexyl) fumarate	DEHF	141-02-6	341	T	P
	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	371	K	P
	Di(2-ethylhexyl) azelate	DEHAZ	103-24-2	413	T	P
Di(2-ethylhexyl) sebacate	DEHS	122-62-3	427	T	P	

^a T:東京化成工業, K: 関東化学, W: 富士フィルムと光純薬, J: 純正化学, G: GI Sciences, F:Fulka, E:Dr. Ehrenstorfer, SA:Sigma-Aldrich, B: BASF, A:Alfa aesar

^b H: ハンドポンプスプレー製品, P:水性塗料及び水性ワックス製品

表2. ハンドボンプスプレー試料一覧

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(ベルガペンフリー)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、シフトリ剤
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、パチュリー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

表3. 試料一覧

試料タイプ	試料番号	製造国	成分	用途	その他
水性塗料	No.1	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・水	屋内壁用(木部・ビニールクロス・コンクリート・プラスチックボード)、屋内木部(床を除く)	
	No.2	不明	顔料・合成樹脂(アクリル)・水	屋内の木材、紙、金属など	
	No.3	不明	合成樹脂(アクリル・シリコン)、顔料、防カビ剤、水	屋内外の木部・木製品、鉄部・鉄製品、コンクリート・モルタル壁、プラスチック、発泡スチロール、プラスチック(硬質塩ビ、アクリル、ABS)	つやあり
	No.4	中国	合成樹脂(アクリル)・顔料・防カビ剤・水	木、紙、プラスチック(アクリル等)、布製の上靴、Tシャツ等	低臭タイプ(ペンタイプ)
	No.5	日本	合成樹脂(アクリル・ウレタン)、顔料、水	手作り家具、建具・木工品・工作品等の木部、無垢木材床	無鉛塗料
	No.6	日本	合成樹脂(アクリル)・顔料・水・防カビ剤	室内壁や天井(壁紙・ビニール製壁紙、窓枠などの木部)、和室壁や天井(しつくい・土壁・砂壁・繊維壁・コンクリート・モルタル)、浴室・キッチン、洗面所・トイレなどの壁や天井	低VOC塗料(VOC0.1%以下) 無鉛塗料 シックハウス対応環境保護塗料
	No.7	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・水	屋内外の木部や鉄部、コンクリート壁、モルタル、浴室、ビニールクロス壁紙、家具、インテリア品、ウッドクラフト、ベンチ、ドア	
	No.8	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・水・防カビ剤	鉄部、木部、コンクリート、プラスチック	
	No.9	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・防カビ剤・水	扉・フェンス・鉄サッシ・鉄階段・鉄部・羽目板・雨戸・戸袋・木製品・合板・屋外木部・屋内木部(床を除く)・トタン・内壁・浴室・台所の壁や天井・コンクリート・モルタル・ブロック・かわら・スレート	
	No.10	日本	合成樹脂(アクリル)・有機溶剤・水	鉄、木工品、プラスチック、発泡スチロール、コンクリート、ガラスなど	
	No.11	不明	合成樹脂(アクリル樹脂・ウレタン樹脂)・水	フローリング床、ビニール製の床	
	No.12	不明	合成樹脂(弾性特殊アクリル樹脂)・グリコール系溶剤・水	フローリング床・ニス塗りの合板床	天然抗菌剤(竹エキス) 除菌剤(グリシン系消毒剤)
	合成洗剤	No.13	日本	界面活性剤(2%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、溶剤、アルカリ剤	フローリング床、ビニール製のシート床やタイル床、天然石等の石質床の洗浄、ワックスの剥離

表4. ハンドポンプスプレー製品分析時の測定対象化合物のGC-MS/MS条件

化合物	保持時間(分)	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	CE(V)	内部標準物質
2E1H	4.18	57	41	5	DnBP-d ₄
TPMI-1	6.60	71	43	6	DnBP-d ₄
TPMI-2	6.75	71	43	6	DnBP-d ₄
DMP	7.62	163	135	10	DnBP-d ₄
DEP	8.08	149	121	10	DnBP-d ₄
TPDI	8.09	71	43	6	DnBP-d ₄
DiBP	9.73	149	121	12	DnBP-d ₄
DnBP	10.38	149	121	12	DnBP-d ₄
BBP	13.25	149	121	10	DEHP-d ₄
DEHP	14.62	149	121	13	DEHP-d ₄
DOP	16.01	279	149	8	DEHP-d ₄
DINP	15.6-17.3	293	149	9	DEHP-d ₄
DIDP	16.2-17.7	307	149	11	DEHP-d ₄
DnBP-d ₄ ^b	10.38	153	125	11	—
DEHP-d ₄ ^b	14.63	153	125	13	—

^a Q₁: プリカーサーイオン, Q₃: プロダクトイオン, CE: コリジョンエネルギー

^b 内部標準物質

表5. ハンドポンプスプレー製品分析時の測定対象化合物のGC-MS/MS条件

化合物	保持時間 (min)	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)	内部標準物質
MIBK	5.21	43	58, 100	DCB-d ₄
PGMME	6.57	45	47, 75	DCB-d ₄
PGMEE	7.07	45	59, 31	DCB-d ₄
PGMMEA	7.80	43	45, 72	DCB-d ₄
PGMBE	9.47	57	45, 87	DCB-d ₄
MMBA	10.72	85	72, 43	DCB-d ₄
MMB	10.73	103	73, 41	DCB-d ₄
2E1H	11.36	57	41, 43	DCB-d ₄
23BG	12.44	45	43, 57	PG-d ₈
PG	12.63	61	45, 43	PG-d ₈
DGMME	12.64	59	45, 90	PG-d ₈
DGMEE	13.03	45	59, 72	PG-d ₈
DGMEEA	13.70	87	43, 72	Nap-d ₈
12BG	13.70	39	59, 31	Nap-d ₈
13BG	14.38	43	45, 72	Nap-d ₈
DGMBE	15.04	57	45, 75	Nap-d ₈
DPG-1	15.40	45	89, 59	DEG-d ₈
DPG-2	15.96	59	103, 45	DEG-d ₈
DPG-3	16.02	59	103, 45	DEG-d ₈
DGMBEA	15.56	87	57, 43	DEG-d ₈
TPMI-1	15.80	71	43, 56	DEG-d ₈
TPMI-2	16.02	71	56, 43	DEG-d ₈
TPDI	15.91	71	43, 159	DEG-d ₈
14BG	16.35	42	44, 71	DEG-d ₈
DEG	17.02	45	75, 76	DEG-d ₈
TPG	18.37-19.42	59	103, 117	DEG-d ₈
TEG	20.06	45	89, 58	DEG-d ₈
DCB-d ₄ ^a	11.38	150	115	—
PG-d ₈ ^a	12.54	49	46	—
Nap-d ₈ ^a	14.48	136	108	—
DEG-d ₈ ^a	16.92	49	81	—

^a 内部標準物質

表6. 水性塗料及び水性ワックス製品分析時の測定対象化合物のGC-MS/MS条件

化合物	保持時間(分)	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	CE(V)	内部標準物質
2E1H	5.20	57	41	5	DEP-d ₄
TPMI-1	7.73	71	43	6	DEP-d ₄
TPMI-2	7.87	71	43	6	DEP-d ₄
DMP	8.35	163	135	10	DEP-d ₄
DEP	9.27	149	121	10	DEP-d ₄
TPDI	9.27	71	43	6	DEP-d ₄
DiBP	11.19	149	121	12	DEP-d ₄
DnBP	11.92	149	121	12	DEP-d ₄
DEHM	13.34	117	99	7	DEHP-d ₄
DEHF	14.00	211	99	10	DEHP-d ₄
BBP	15.04	149	121	10	DEHP-d ₄
DEHA	15.30	147	129	5	DEHP-d ₄
DCHP	16.30	167	149	4	DEHP-d ₄
DEHP	16.34	167	149	4	DEHP-d ₄
DINCH	16.8-18	155	109	5	DEHP-d ₄
DINP-1	16.8-19	293	149	9	DEHP-d ₄
DINP-2	17-19	293	149	8	DEHP-d ₄
DEHIP	17.18	261	149	10	DEHP-d ₄
DEHAZ	17.28	171	97	8	DEHP-d ₄
DIDP	17.5-20	307	149	11	DEHP-d ₄
DEHTP	17.54	261	149	10	DEHP-d ₄
DEHS	17.83	185	139	7	DEHP-d ₄
DOP	17.84	279	149	8	DEHP-d ₄
DEP-d ₄ ^b	9.25	153	121	14	—
DEHP-d ₄ ^b	16.33	171	153	4	—

^a Q₁: プリカーサーイオン, Q₃: プロダクトイオン, CE: コリジョンエネルギー

^b 内部標準物質

表7. 水性塗料及び水性ワックス製品分析時の測定対象化合物のGC-MS/MS条件(改良後)

化合物	保持時間(分)	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	CE(V)	内部標準物質
TPDI	8.96	71	43	6	TPDI-d ₁₇
DiBP	10.83	149	121	12	DIBP-d ₄
DnBP	11.55	149	121	12	DIBP-d ₄
TPDI-d ₁₇ ^b	8.89	78	50	6	—
DiBP-d ₄ ^b	10.82	153	121	12	—

^a Q₁: プリカーサイオン, Q₃: プロダクトイオン, CE: コリジョンエネルギー

^b 内部標準物質

表8. フタル酸エステル類の添加回収試験結果^a

	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)	1.4 (7.0) µg/mL		14 (70) µg/mL	
			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

^a 添加濃度は1.4, 14 µg/mLで実施 (DINPおよびDIDPは7.0, 70 µg/mL)

表9. ハンドポンプスプレー 製品中の測定対象化合物濃度 (µg/mL)

試料番号	液々抽出法 (GC-MS/MS分析)										固相抽出法 (GC/MS分析)									
	TPMI	DEP	DIBP	DnBP	DEHP	PGMMEA	MMB	2E1H	23BG	PG	DGMME	DGMEE	13BG	DGMBE	DFG	TPMI	DEG	TPG	TEG	
F1		9.8			tr*		5.9		94	tr*	tr	0.61		160		tr			tr	
F2					0.80		9.8		87	13	2.9			730		2.8			1.8	
F3							10			11				1100		5.1			3.1	
F4									510	27	2.0		6.4	52		4.1			3.4	
F5									0.88	tr				tr		2.3			0.88	
F6		8.5							1600	33	440			74		2.0			1.0	
F7		tr							3.2	tr				690		tr			tr	
F8		1.4							1.3	6.6	1.6			6.6		tr			tr	
F9							1.5		1.3	tr	240			86		tr			tr	
F10									420	7.7				660					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	tr				2.2		3.0			0.95	
F14									tr	tr				tr		tr			tr	
F15									tr	tr				32		1.4			1.3	
F16									260	2.8				18		tr			tr	
R1																				
R2																				
R3										0.74	1.1			3300		tr			2.1	
R4-1								45	390					19						
R4-2									150		160			940					1.7	
R4-3									170		220			1400					2.6	
R5									190		250			1700					3.3	
R6										0.98				36		5.5			7.9	
R7										0.73				290		7.4			8.8	
R8														1600		4.0				
R9									7.1	0.40				3200		34			45	
R10									150					490		5.5			3.6	
O1									1.5	0.47				100		3.6			1.5	
O2														190		0.74			0.59	
O3														2.2		1.5			0.60	
O4																1.2				
O5																1.9				
											0.37					tr				

Blank: Not detected, * Between LOD and LOQ

表10.グリコール類の添加回収試験結果

LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)	Water						Spray product					
		0.2 $\mu\text{g/mL}$		2.0 $\mu\text{g/mL}$		20 $\mu\text{g/mL}$		20 $\mu\text{g/mL}$		200 $\mu\text{g/mL}$		200 $\mu\text{g/mL}$	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
MBK	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	

表11. 水性塗料及び水性ワックス試料(No.1及びNo.11)における各化合物の回収率^a

化合物	No.1				No.11			
	Low		High		Low		High	
	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)
2E1H	- ^b	-	-	-	102	8.9	119	5.2
TPMI	-	-	-	-	117	9.0	104	1.0
DMP	113	9.1	108	4.3	112	9.5	97	5.8
DEP	102	9.9	99	5.2	115	2.1	95	4.7
TPDI ^c	208 (84)	9.3 (2.4)	148 (89)	9.2 (2.2)	-	-	-	-
DiBP ^c	128 (80)	10 (3.9)	113 (85)	3.0 (4.2)	118 (90)	1.2 (8.8)	98 (85)	0.14 (3.2)
DnBP ^c	120 (78)	10 (4.7)	111 (87)	0.66 (1.5)	114 (89)	1.8 (4.1)	98 (103)	2.2 (2.3)
DEHM	86	9.5	73	2.6	102	1.2	79	3.6
DEHF	102	4.4	87	4.9	105	0.15	85	5.9
BBP	76	1.5	71	0.89	105	0.37	82	5.3
DEHA	94	5.2	71	7.8	122	0.62	85	6.0
DCHP	85	3.8	92	5.9	93	3.6	94	4.1
DEHP	97	7.2	78	0.85	117	1.9	89	4.5
DINCH	69	0.65	69	4.8	81	2.6	86	3.4
DINP-2	67	2.2	68	1.8	81	2.7	83	4.1
DEHIP	61	0.69	67	0.21	77	0.93	87	6.3
DEHAZ	75	2.9	72	2.1	92	0.34	87	5.9
DIDP	62	6.4	67	2.2	81	1.5	82	2.5
DEHTP	57	4.7	62	5.0	70	0.94	78	4.3
DEHS	60	2.7	61	0.49	73	2.1	80	8.9
DOP	62	0.83	67	2.3	76	2.4	81	3.0

^a Low: 2 µg/g, High: 20 µg/g

^b -:未計算

^c カッコ内が内部標準物質変更後の値

表12. 水性塗料及び水性ワックス製品中の検出化合物濃度

Sample No.	Concentration (ug/g)				
	2E1H	TPMI	TPDI	DnBP	DINP-2
NO.1	3.1	24	- ^a	-	-
NO.2	210	16000	100	-	-
NO.3	280	360	36000	-	-
NO.4	170	-	-	-	-
NO.5	110	78000	41	-	0.48
NO.6	290	300	8700	-	-
NO.7	250	340	27000	-	-
NO.8	250	25000	110	-	-
NO.9	270	21000	100	-	-
NO.10	510	-	-	8400	-
NO.11	-	-	14	-	-
NO.12	15	730	-	-	0.35
NO.13	-	-	-	-	-

^a 定量下限値以下

(2E1H: 0.80 µg/g, DEHP: 0.28 µg/g, TPMI, DINP, DIDP, DINCH: 0.20 µg/g, その他: 0.020 µg/g)

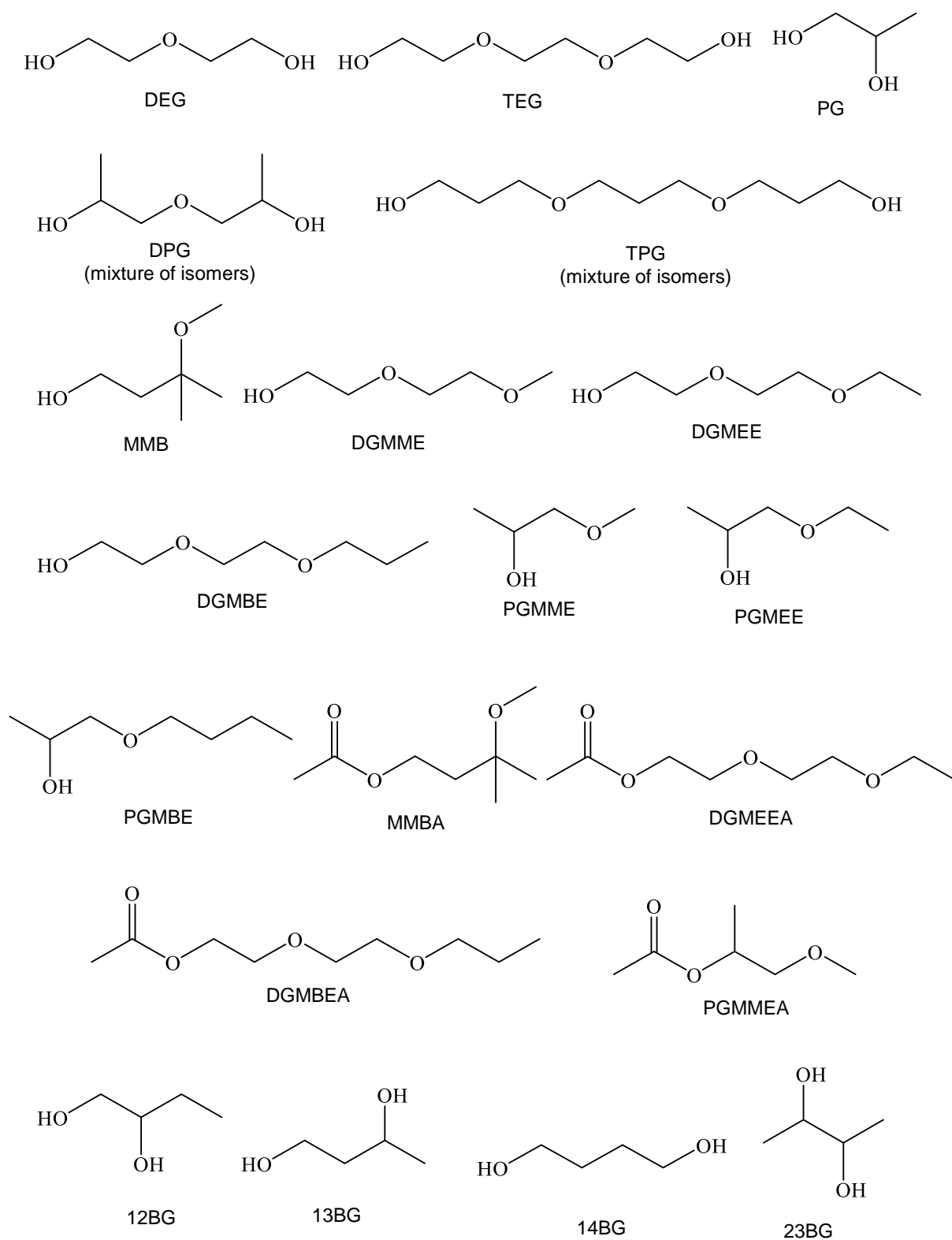


図1. 測定対象化合物（略称は表1を参照）

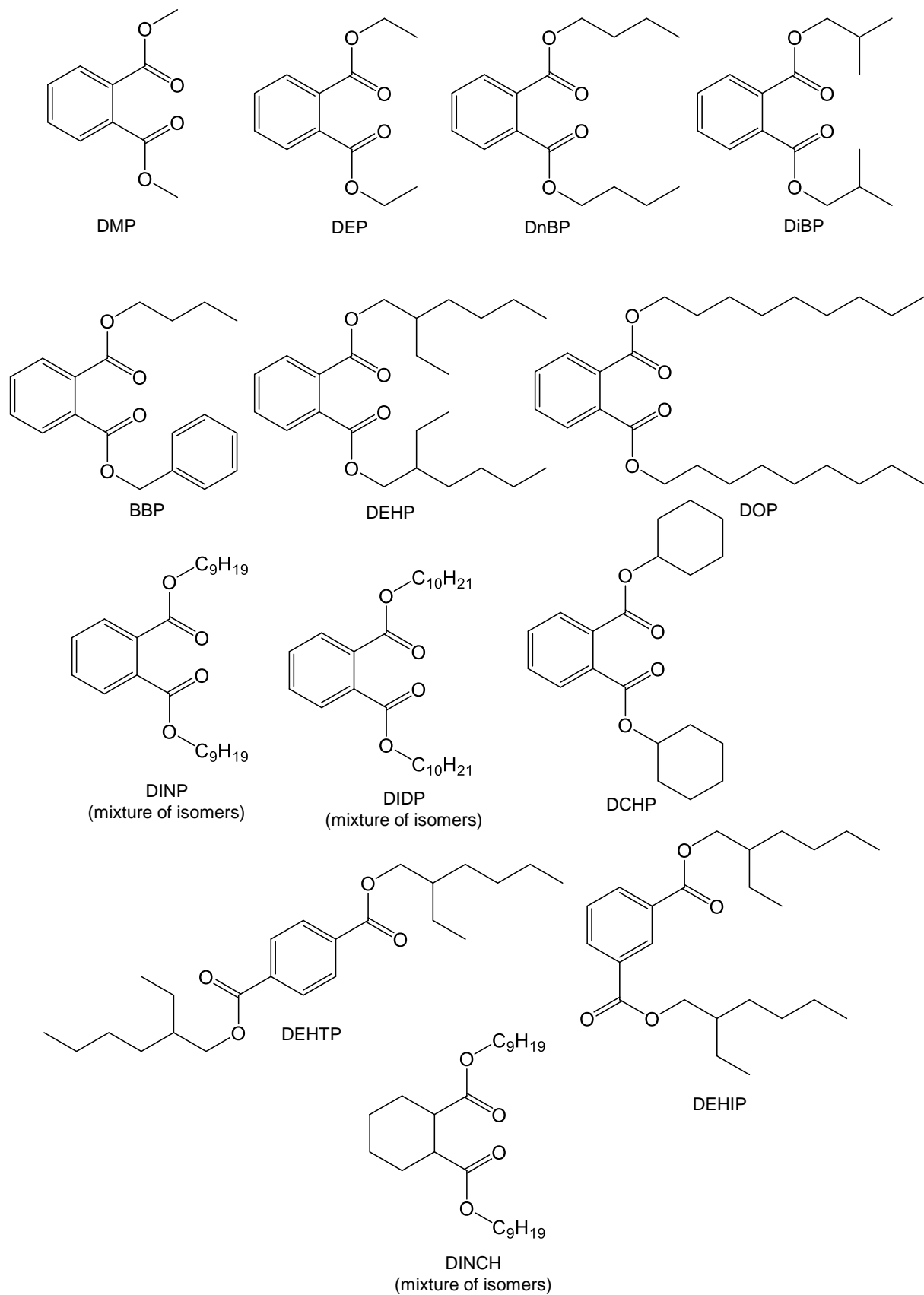


図1. 測定対象化合物（略称は表1を参照）（続き）

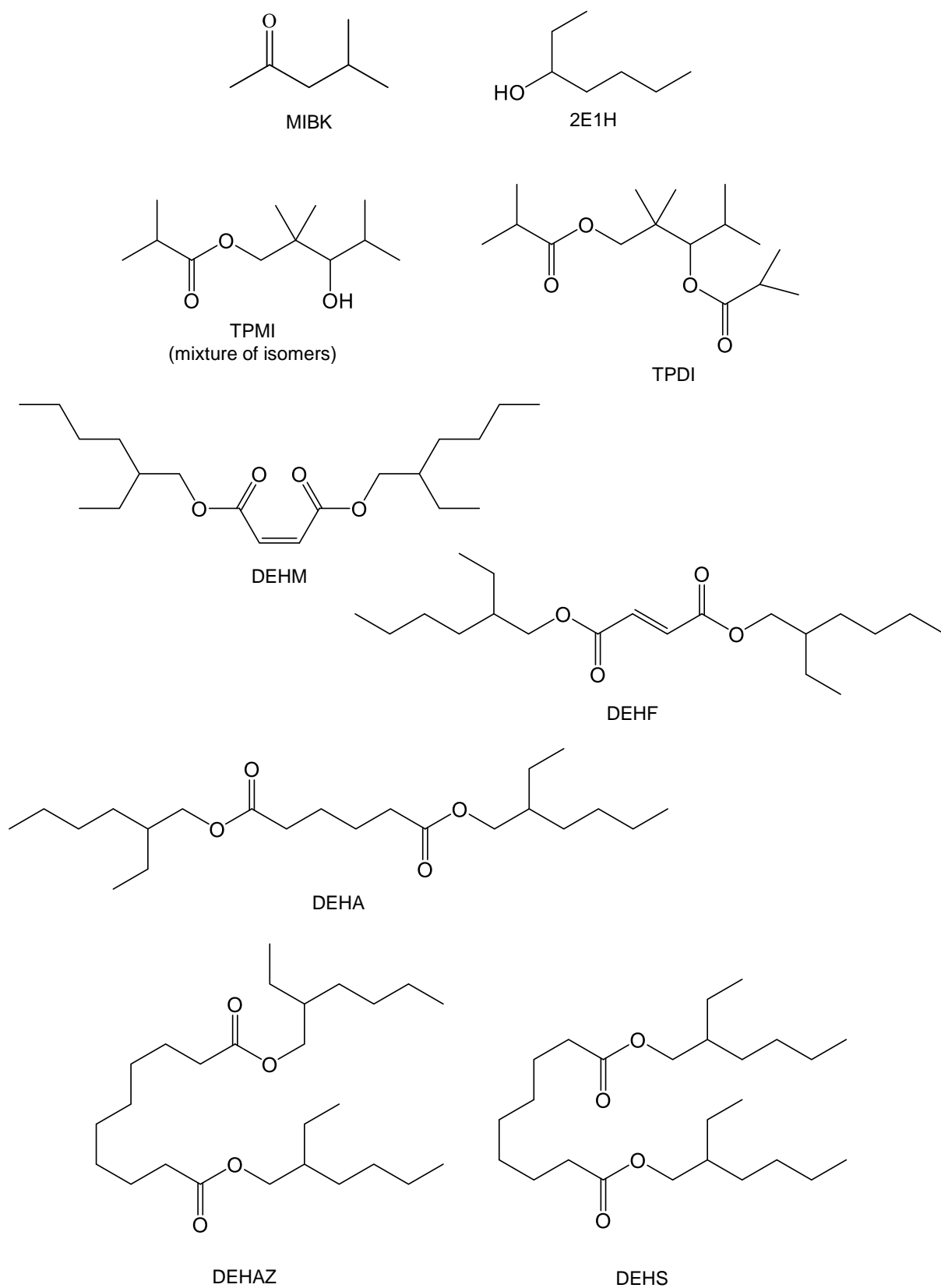


図1. 測定対象化合物（略称は表1を参照）（続き）