

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

噴射剤（塩化ビニルモノマー）試験法に関する研究

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 室長  
研究協力者 菅谷 なえ子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専門研究員

要旨

昨年度検討したエアゾール製品中の塩化ビニルモノマー（VC）のヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法について、検量線の検討、実試料の分析及びVCが検出された製品中 VC の曝露及びリスク評価を行った。

VC-d<sub>3</sub> を内部標準物質に用いて窒素、ジメチルエーテル（DME）及び液化石油ガス（LPG）を含むガス中での検量線を作成した結果、窒素、DME、LPG 下での検量線を作成した結果、0.16～80 µg/mL の範囲で  $R^2 \geq 0.9989$  と良好な直線性を示し、特に 0.16～80 µg/mL の範囲で  $R^2 \geq 0.999$  と良好であった。窒素下の検量線を用いて DME 及び LPG 下の VC 濃度を算出した結果、実際の濃度の±10%以内に入ることが確認された。

エアゾール式塗料を中心とした 39 製品について分析を行った結果、3 製品から 0.095、0.098 及び 0.28 µg/L の VC が検出された。検出された製品はいずれも成分に塩化ビニル樹脂（PVC）を含んでいたことから、VC は PVC の残存モノマーの可能性が示唆された。

VC 濃度が最も高く検出された製品の吸入経路における曝露量を推定し、発がん性に対する有害性評価値との比較によるリスク評価を行った結果、検出された濃度に基づく推定曝露量ではヒトへの健康影響はないと考えられた。

A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（家庭用品規制法）の施行規則<sup>1)</sup>では、家庭用エアゾール製品の噴射剤に発がん性のある塩化ビニルモノマー（VC）を使用させない目的で昭和49年に規制され試験法が定められた。現行の試験法は家庭用エアゾール製品の噴射ガスを赤外

吸収スペクトル測定用ガスセルに導入し VC 特有の赤外吸収スペクトルを測定するが、噴射剤として VC が使用されているか否かを判定する方法として開発されたため感度が低く、定量的に測定することはできない。VC は規制が開始されて以来噴射剤として使用された実績はないが、近年、塩化ビニル樹脂（PVC）の残存 VC

が注目され、製品中の VC の低濃度分析に関心が高まっている。本分担研究は、家庭用エアゾール製品における噴射ガス中の VC を低濃度まで定量的に分析する方法の開発を目的とする。

本年度は、昨年度検討した VC の分析方法、ジメチルスルホキシド (DMSO) による液体捕集及びキャピラリーカラムに用いたヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析 (HS-GC/MS) 法について、検量線の検討、実試料の分析及び VC が検出された製品中 VC の曝露及びリスク評価を行ったので報告する。

## B. 研究方法

### B1. 試料及び試薬類

検量線の検討にはジメチルエーテル (DME) 及び液化石油ガス (LPG) を噴射剤に使用したエアゾール製品を用いた (表 1)。

実試料としてエアゾール式の PVC 塗料 20 製品、アクリル樹脂塗料 7 製品、シリコン変性アクリル樹脂塗料 2 製品、アルキド樹脂塗料 2 製品、塩素化ポリオレフィン樹脂塗料 1 製品、石油樹脂塗料 1 製品、ウレタン樹脂塗料 1 製品、ビニル樹脂塗料 1 製品、シリコン樹脂塗料 1 製品、ポリビニルブチラル樹脂コーティング剤 1 製品、樹脂の種類が明記されていない合成樹脂塗料 2 製品の合計 39 製品について分析を行った (表 3)。1 製品は 2017 年に、38 製品は 2021 年に購入した。

メタノールは関東化学製残留農薬・PCB 用 5000、DMSO は関東化学製残留溶媒試験用を用いた。VC 標準溶液はシグマアルドリッチ製 2000 µg/ml、VC-d<sub>3</sub> 標準溶

液はシグマアルドリッチ製 1000 µg/ml をメタノールで適宜希釈して用いた。窒素ガスは 99.99%を用いた。

HS オートサンプラーは日本電子製 S-trap HS を、GC/MS はアジレントテクノロジー製 7890B 及び 5977B を用いた。キャピラリーカラムはアジレントテクノロジー製 CP-PoraBOND Q PT (パーティクルトラップ一体型) の長さ 55 m (パーティクルトラップ 5 m を含む)、内径 0.32 mm、膜厚 5 µm を用いた。捕集バッグ (1L) は GL サイエンス製アルミニウムバッグ CCK-1 を窒素で 2 回洗浄して用いた。

### B2. 試験方法

#### B2-1. 検量線試料の調製

窒素はボンベから捕集バッグに直接捕集し、DME 及び LPG を含むガスは表 1 のエアゾール製品の噴射ガスを図 1 の通り捕集バッグに捕集した。エアゾール製品からのバッグへの捕集は 300 mL 以上の噴射ガスでバッグ内の洗浄を 2 回行ったのちに行った。バッグ内の噴射ガスは 20 hPa 以下にした 125 mL 真空捕集瓶 (バッグ内の噴射ガスで 1 回洗浄) に採取し、直ちに VC-d<sub>3</sub> 標準溶液を 3.2 µg/L 及び VC 標準溶液を 0.16~80 µg/L になるように添加したのち窒素を 100 mL/分で 3 分間通気して DMSO 25 mL に捕集し (図 2)、捕集溶液 5 mL を表 2 の分析条件で分析した。

#### B2-2. 実試料の分析

B2-1. 検量線試料の調製と同様に捕集バッグに試料の噴射ガスを採り (図 1)、125 mL 真空捕集瓶に噴射ガスを採取後 VC-d<sub>3</sub> 標準溶液を 0.32 µg/L になるように添加し、窒素

を 100 mL/分で 3 分間通気して DMSO 25 mL に捕集し(図 2)、捕集溶液 5 mL を表 2 の分析条件で分析した。

実試料の分析では検量線に窒素下の 0、0.16、0.32、0.8 µg/L の4点を用い、VC-d<sub>3</sub> 標準溶液を 0.32 µg/L になるように添加した。各試料は4回測定し平均値を測定値とした。また、試料 No.2 の4回の測定値を用いて標準偏差を求め、その 10 倍の 0.095 µg/L を定量下限値(LOQ)とした。

### B2-3. 製品中の VC に関する曝露及びリスク評価

VC 濃度が最も高く検出された製品について「GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス 付属書 1<sup>2)</sup>」を参考に吸入経路における曝露量(EHE(inh))を推定し、化審法の「優先化学物質のリスク評価(一次) 人健康影響にかかる評価II クロロエチレン(別名塩化ビニル) 優先評価物質通し番号 13<sup>3)</sup>」の発がん性に対する有害性評価値(10<sup>-5</sup>リスク)からハザード比を算出してリスク評価を行った。

曝露シナリオは、使用量(/回)(Ap):10 L、VC の含有量(Wr):0.28 µg/L、部屋の体積(V):20 m<sup>3</sup>、呼吸量(Q):0.833 m<sup>3</sup>/h、体内吸収率(a):100%、噴射後の滞在時間(t):1 h/回、体重(BW):50 kg、1 日の噴射回数(n):2 回/日とし、曝露期間中の平均空気濃度(Ca<sub>t</sub>)の算出には単純推算モードを使用した。Ca<sub>t</sub>及び EHE(inh)のアルゴリズムは以下の通りである。

$$Ca_t = \frac{Ap \times Wr}{V}$$

$$EHE(inh) = \frac{Ca_t \times Q \times t \times a \times n}{BW}$$

ハザード比は以下の通り算出しリスク評価を行った。

$$\text{ハザード比} = \frac{\text{推定曝露量}}{\text{有害性評価値}}$$

## C. 結果及び考察

### C1. 検量線の検討

VC-d<sub>3</sub> は分子イオンとして m/z 65 及び m/z 67 が検出され、強度は約 3:1 で m/z 65 が高いが、VC の濃度が高くなると VC の持つ微小の m/z 65 により VC-d<sub>3</sub> のレスポンスが実際より高くなることが懸念されたため、m/z 67 を定量イオンとした。窒素、DME、LPG 下での検量線を作成した結果、0.16~80 µg/mL の範囲で R<sup>2</sup>≥0.9989 と良好な直線性を示し、特に 0.16~8.0 µg/mL の範囲で R<sup>2</sup>≥0.999 と良好であった(図 3、4、5)。窒素下の検量線を用いて DME 及び LPG 下の VC 濃度を算出した結果、実際の濃度の 90~105%と±10%以内に入ることが確認されたため、実試料において窒素下の検量線で濃度を算出することとした。

### C2. 実試料の分析

エアゾール式塗料を中心とした 39 製品について分析を行った結果、3 製品から 0.095、0.098 及び 0.28 µg/L の VC が検出された(表 3)。検出された製品はいずれも成分に PVC を含んでいたが、PVC を含む 20 製品中 3 製品からのみ検出された。噴射ガスから検出された VC は PVC の残存モノマーの可能性が示唆されたが、PVC を成分に含んでも検出されない製品が多数あること、同ロットの製品で同程度の濃度が検出されて

いることから、使用されている PVC の残存モノマー量の違いが濃度に影響している可能性が考えられた。

### C3. 製品中の VC に関する曝露及びリスク評価

VC が 0.28 µg/L 検出された製品の EHE (inh) は 0.0047 µg/kg/日と算出された。発がん性に対する有害性評価値 ( $10^{-5}$  リスク) を 4.0 µg/kg/日<sup>3)</sup>として、同製品を使用した時のリスク評価を行った結果、ハザード比は 0.0012 となり推定曝露量が有害性評価値を十分下回っていた。したがって、当該製品を曝露シナリオ通りに使用した場合は、製品中 VC の吸入曝露によるヒトへの健康影響はないと考えられた

### D. まとめ

エアゾール製品中の噴射ガスを定量的に採取し、液体捕集後 HS-GC/MS 法で VC を分析する方法について、検量線の検討、エアゾール式塗料を中心とした実試料の分析及び VC が検出された製品中 VC の曝露及びリスク評価を行った。

VC-d<sub>3</sub> を内部標準物質に用いて窒素、DME、LPG 下での検量線を作成した結果、0.16~80 µg/mL の範囲で  $R^2 \geq 0.9989$  と良好な直線性を示し、特に 0.16~8.0 µg/mL の範囲で  $R^2 \geq 0.999$  と良好であった。窒素下の検量線を用いて DME 及び LPG 下の VC 濃度を算出した結果、実際の濃度の±10%以内に入ることが確認された。

エアゾール式塗料を中心とした 39 製品について分析を行った結果、3 製品から 0.095、0.098 及び 0.28 µg/L の VC が検出された。検出された製品はいずれも成分に PVC を含

んでいたことから、VC は PVC の残存モノマーの可能性が示唆された。しかし、PVC を成分に含んでいても検出されない製品が多数あること、同ロットの製品で同程度の濃度が検出されていることから、使用されている PVC の残存モノマー量の違いが濃度に影響している可能性が考えられた。

VC が 0.28 µg/L 検出された製品について吸入経路における曝露量を推定し、最も感度が高い毒性エンドポイントである発がん性に対する有害性評価値によるリスク評価を行った結果、検出された濃度に基づく推定曝露量ではヒトへの健康影響はないと考えられた。

### E. 研究発表

#### E1. 論文発表

なし

#### E.2 学会発表

- 1) 菅谷なえ子・田原麻衣子・河上強志: 家庭用品規制法における噴射剤(塩化ビニルモノマー)試験法の検討について、第 58 回全国衛生化学技術協議会年会 (2021. 11)

### 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. 引用文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則，昭和四十九年厚生省令第三十四号
- 2) GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス 付属書 1 消費者製品のリスク評価に用いる推定ヒト曝露量の求め方、独立行政法人 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター、2008年 4 月
- 3) 優先化学物質のリスク評価(一次) 人健康影響にかかる評価Ⅱ クロロエチレン(別名塩化ビニル) 優先評価物質通し番号 13、厚生労働省 経済産業省 環境省、平成 26 年 12 月

表 1 検量線検討試料

製品	噴射剤	成分
作製品	DME	メタノール(5%)、トリクロロエチレン(0.1%)、テトラクロロエチレン(0.1%)、アセトン(48%)、酢酸イソブチル(5%)、酢酸n-ブチル(5%)、酢酸エチル(5%)、メチルエチルケトン(5%)、エタノール(5%)、1-プロパノール(5%)、2-プロパノール(5%)、1-ブタノール(5%)、メチルシクロヘキサン(1%)、イソブタノール(1%)
消臭・芳香剤	LPG	脂肪酸塩系消臭剤、第四級アンモニウム塩、エタノール、香料

表 2 分析条件

<b>HSオートサンプラー</b>	
加熱温度及び時間	30°C、30分
注入方式	ループ法 (1mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	100 °C、190 °C
<b>GC-MS</b>	
オープン温度	50°C (2分) →10°C/分→250°C (5分)
注入口温度及び注入法	200°C、スプリット (1:5)
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min (定流量モード)
イオン化法及びイオン化電圧	EI、70 eV
インターフェース及びイオン源温度	200°C、230°C
測定イオン	VC: 62 m/z (定量)、64 m/z (定性) VC-d <sub>3</sub> : 67 m/z (定量)、65 m/z (定性)

表3 実試料の分析結果

No.	製品	色	容量・重量	販売者	成分	噴射剤	VC 濃度 (µg/L)	備考
1	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	白	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
2	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	マスタードイエロー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	0.095	
3	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	偏光ピンク/ゴールド	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	0.28	2017年購入品
4	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	白	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	No.1と同色・ロット違い
5	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	赤	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
6	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	青	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
7	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	黒	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
8	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	黄	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
9	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	シルバー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
10	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	ゴールド	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
11	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	フロストシルバー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
12	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	ブライトシルバー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
13	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	偏光パープル/グリーン	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
14	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	偏光ピンク/ゴールド	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	No.3と同色・ロット違い
15	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	サテンシルバーアルマイト	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
16	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	シャンパンゴールドアルマイト	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
17	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	ラメフレーク	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
18	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	フラットクリヤー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
19	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	マスタードイエロー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	0.098	No.2と同色・同ロット
20	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	パールクリヤー	100 mL	A	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	

表3 実試料の分析結果 (つづき)

No.	製品	色	容量・重量	販売者	成分	噴射剤	VC 濃度 (µg/L)	備考
21	ラッカー塗料	白	100 mL	A	アクリル樹脂、ニトロセルロース、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
22	ラッカー塗料	赤	100 mL	A	アクリル樹脂、ニトロセルロース、顔料、染料、有機溶剤	DME	ND	
23	合成樹脂塗料	透明	300 mL	B	合成樹脂、有機溶剤	DME	ND	
24	合成樹脂塗料(プライマー)	透明	400 mL	B	塩素化ポリオレフィン、有機溶剤	DME	ND	
25	合成樹脂塗料	白	300 mL	B	アルキド樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
26	水性合成樹脂塗料	白	150 mL	B	シリコン変性アクリル樹脂、顔料、有機溶剤、水	DME	ND	
27	ラッカー塗料	白	300 mL	B	ニトロセルロース、アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
28	ラッカー塗料	白	300 mL	B	ニトロセルロース、合成樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
29	合成樹脂塗料	ゴールド	300 mL	C	石油樹脂、顔料、有機溶剤	LPG	ND	
30	水性合成樹脂塗料	白	300 mL	C	アクリル樹脂、顔料、水、有機溶剤	DME	ND	
31	合成樹脂塗料	白	100 mL	C	アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
32	合成樹脂塗料	白	300 mL	C	ウレタン樹脂、顔料、有機溶剤	DME, LPG	ND	
33	ラッカー塗料(木用プライマー)	透明	100 mL	C	ビニル樹脂、ニトロセルロース、有機溶剤	DME	ND	
34	ラッカー塗料	白	300 mL	C	ニトロセルロース、シリコン変性アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
35	合成樹脂塗料	黒	312 g	D	アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	LPG	ND	
36	合成樹脂塗料	白	300 mL	D	アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
37	合成樹脂塗料	黒	300 mL	D	シリコン樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
38	ラッカー塗料	白	300 mL	D	ニトロセルロース、アルキド樹脂、顔料、有機溶剤	DME	ND	
39	プリント回路基板用コーティング剤	透明	290 mL	E	ポリビニルブチラール樹脂、有機溶剤、二塩基性エステル	DME	ND	

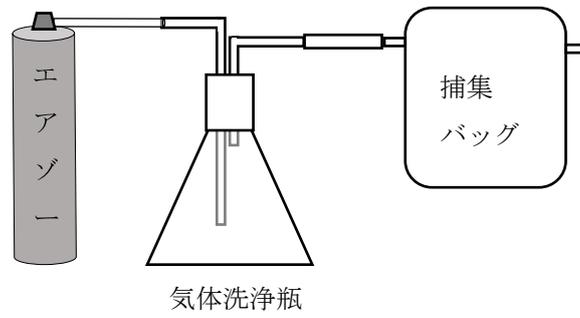


図1 エアゾール製品の噴射ガスの捕集方法

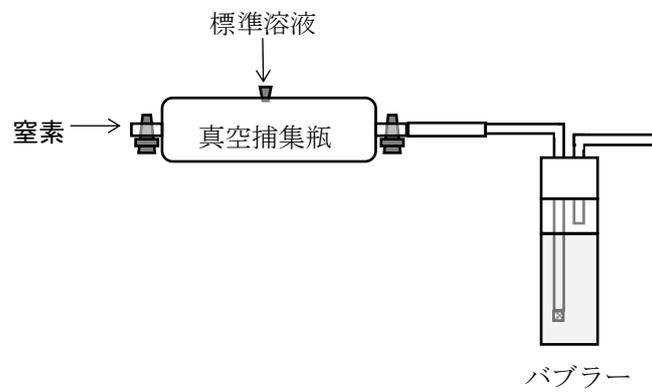


図2 真空捕集瓶からの気体の捕集方法

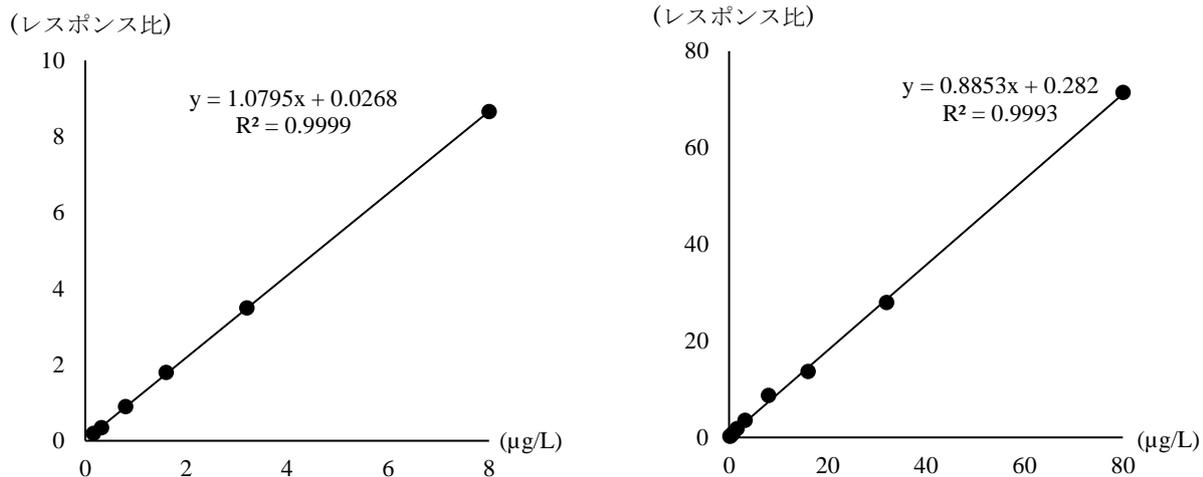


図3 窒素下の VC 検量線  
左:0.16~8.0 µg/L、右:0.16~80 µg/L

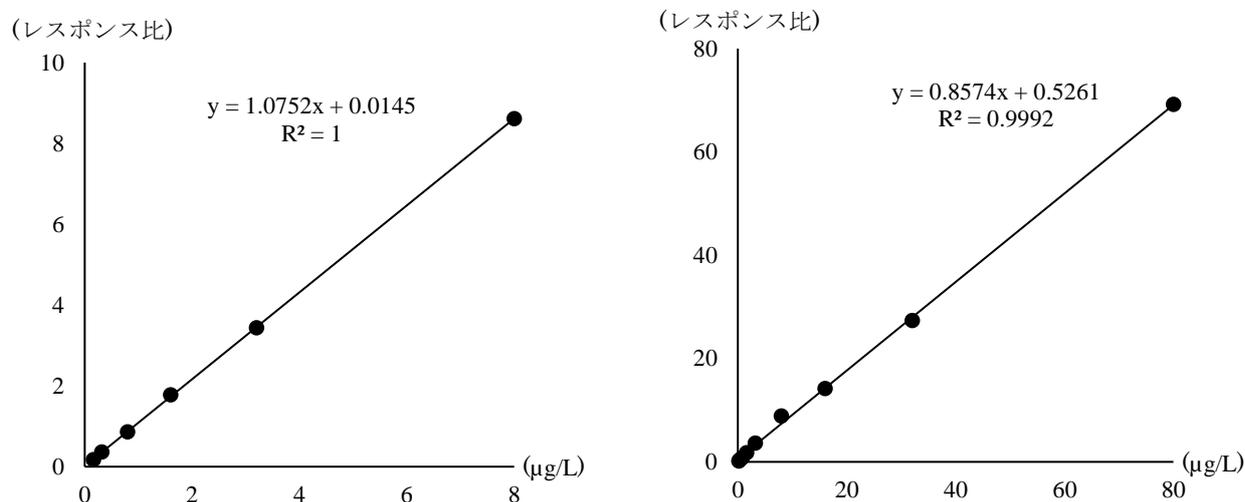


図4 DME 下の VC 検量線  
左:0.16~8.0 µg/L、右:0.16~80 µg/L

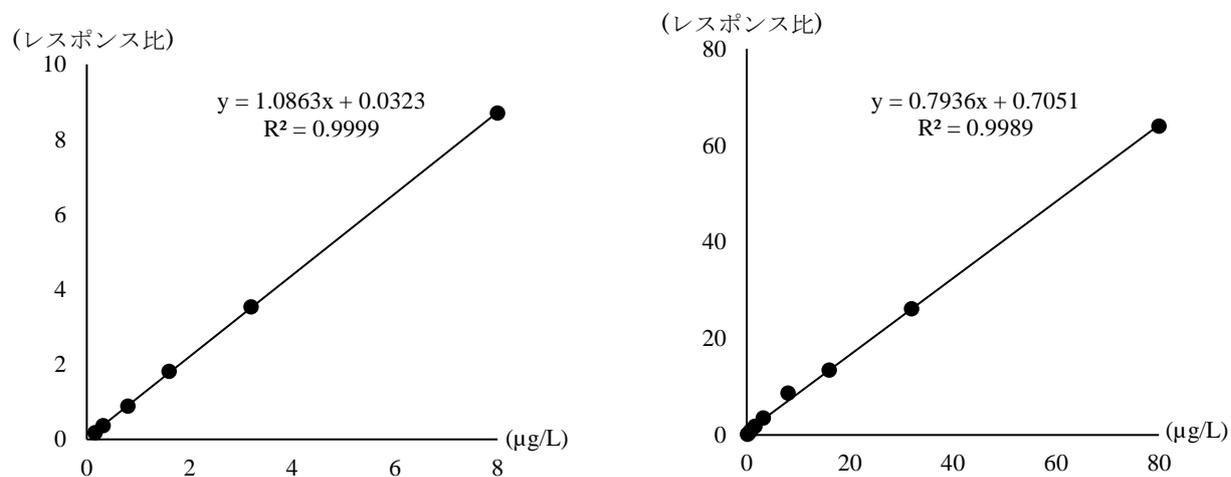


図5 LPG 下の VC 検量線  
左:0.16~8.0 µg/L、右:0.16~80 µg/L