

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）

R5～7 年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び規制基準設定に関する研究

エアゾール製品中の塩化ビニルの妥当性評価に向けた試験法の検討

未規制物質の分析法開発と実態に関する研究

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
櫻井 光 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専任研究員

要旨

「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）におけるエアゾール製品中の塩化ビニル試験法について、想定される規制基準値案に合わせた方法を検討した。先行研究で開発した塩化ビニル（VC）の分析方法の改良法、すなわちサンプリングバッグに捕集した噴射ガス 5 mL をシリンジで採取し、VC をジメチルスルホキシドに捕集してヘッドスペースガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）法で分析する方法を検討した結果、検量線は 4～200 $\mu\text{g/L}$ 及び 40～2000 $\mu\text{g/L}$ の範囲で相関係数 0.9999 以上の良好な直線性を示し、標準ガスは加圧注入することにより回収率 96%と良好な結果が得られた。また、VC を既知濃度添加したエアゾール試料を試作し分析した結果、作製したエアゾール試料は均一性が高く、また、本法は噴射剤である DME や多くの溶剤の影響を受けない、再現性の高い分析法であることが示されたが、回収率は VC 濃度が高くなるほど低下する現象が見られたことから、エアゾール試料から捕集バッグまでのライン上での損失を低減する検討をする必要があると考えられた。一方、妥当性評価試験で使用するエアゾール試料については、主溶剤の揮発性が回収率の算出の基となる VC 濃度の試算に影響を与えた可能性があるため、主溶剤を揮発性の低い溶剤に切り替えるなどエアゾール試料の更なる検討が必要であると考えられた。

家庭用品規制法で規制されていない揮発性有機化合物（VOCs）について、非エアゾール製品及び 6 歳以上を対象とした玩具について実態調査を行った。非エアゾール製品 34 製品について、家庭用品規制法におけるエアゾール製品の規制項目であるメタノール（MeOH）、トリクロロエチレン（TCE）及びテトラクロロエチレン（PCE）を分析した結果、MeOH（剥離剤 1 製品）及び PCE（靴補修剤 2 製品）がエアゾール製品の規制値（MeOH:5%、PCE:0.1%）を超えて検出された。併せて欧州の Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals（REACH）規則を参考に 1,1-ジク

ロロエチレン、ジクロロメタン (DCM)、クロロホルム、シクロヘキサン (CYH)、ベンゼン (BEN)、トルエン (TOL)、1,1,2-トリクロロエタン、1,4-ジクロロベンゼン及び1,2,4-トリクロロベンゼンの分析を行った結果、DCM (合成ゴム系接着剤及び剥離剤 3 製品)、CYH (合成ゴム系及び溶剤形接着剤 2 製品)、TOL (靴補修剤及び合成ゴム系接着剤 3 製品) が 0.1%を超えて検出された。MeOH、PCE、DCM、CYH 及び TOL については、今後検出された製品の使用時のリスク評価の実施を検討する必要があると考えられた。また、玩具については欧州玩具安全規格 EN71-11 : 2005 に従い DCM、*n*-ヘキサン (HEX)、BEN、TCE、TOL、エチルベンゼン (EB)、キシレン (XYL)、シクロヘキサノン (CHO)、1,3,5-トリメチルベンゼン (1,3,5-TMB)、ニトロベンゼン (NB) 及びイソホロン (IP) についてスタティックヘッドスペース GC-MS 法による分析方法を検討し、23 製品 96 試料の分析を行った結果、BEN、TOL、EB、XYL、CHO 及び IP が検量線範囲の上限である 200 ng (2 µg/g) を超えて検出された。BEN は 1 製品が REACH 規則の玩具の基準 (5 µg/g) を超えていた。TOL、EB、XYL、CHO 及び IP では EN71-11 : 2005 で示されている各カテゴリーの排出限度値 (µg/g) を超えた製品があったが、BEN 以外の VOCs については EN71 の規格基準が玩具からの初期蒸発速度で示されていることから、今後これらの初期蒸発速度 (µg/m³) を測定する必要があると考えられた。

令和 6 年に策定された「検討対象物質選定スキーム」で詳細評価対象物質に挙げられたオキシラン (別名：酸化エチレン、エチレンオキシド、EO) について、家庭用品における EO の分析方法の検討を行った。夾雑物を簡便に除去して分析できるヘッドスペース GC-MS 法を用いて、カラム (VF-WAXms、ZB-1 及び PoraBOND Q) について EO と分析上干渉の恐れがあるアセトアルデヒド (AA) 及び MeOH との分離を評価した結果、ZB-1 及び PoraBOND Q では EO が AA 及び MeOH と分離したが、VF-WAXms では EO と AA の保持時間が重なった。AA は EO の異性体であり、家庭用品から一般的に検出される物質であることから、VF-WAXms は家庭用品中の EO 分析には適さないと考えられた。今後エアゾール製品の噴射剤や家庭用品の成分との分離を検討し、適切なカラムを選定する。一方、標準溶液の調製溶媒として水を用いたところ、水中に含まれる塩化物イオンによる EO からの 2-CE の生成及び水酸化物イオンによる 2-CE からの EO の生成と考えられる現象が確認された。今後、水中におけるこれらのイオンの低減化や水以外の調製溶媒の検討を行う。

A. 研究目的

塩化ビニル (VC) について、「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)¹⁾ ではエアゾール製品の噴射剤に含まれないこととして規

制しているが、規制値は設定されておらず、試験方法も定性試験法で定量ができない。先行研究ではエアゾール製品中の VC の分析法を開発し、VC の実態調査及びリスク評価を行った^{2,3)}。本研究では想

定される規制基準値案に合わせた VC の通知試験法の確立を目的に、検量線の作製方法等の試験方法を検討し、妥当性評価試験用試料を作製し分析した。

揮発性有機化合物（VOCs）であるメタノール（MeOH）並びにトリクロロエチレン（TCE）及びテトラクロロエチレン（PCE）について、家庭用品規制法¹⁾では規制対象製品は前者がエアゾール製品、後者はエアゾール製品及び洗浄剤に限られ、それ以外の VOCs は規制されていない。本研究では未規制の製品及び物質について実態を把握することを目的に、非エアゾール製品の接着剤、芳香剤、塗料、剥離剤について、MeOH、TCE 及び PCE の実態調査並びに欧州の Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals（REACH）規則⁴⁾を参考に VOCs 9 物質の実態調査を行った。また、6 歳以上を対象とした玩具について欧州玩具安全規格 EN71-9⁵⁾を参考に VOCs のスタティックヘッドスペース法による総排出量の実態調査を行った。

家庭用品に使用・含有される可能性のある物質は多岐にわたり、必要に応じて管理措置が求められる。厚生労働省では、令和 6 年には、家庭用品への適切な使用状況の確認が必要な物質のスクリーニングを行うため、有害性や暴露ポテンシャルを踏まえたスクリーニング手順である「検討対象物質選定スキーム」⁶⁾が策定され、同スキームにより優先的に調査する詳細評価対象物質として 9 物質が選定された⁷⁾。本研究では、そのうちの一つであるオキシラン（EO）について、家庭用品における実態調査を踏まえた分析方法の

検討を行った。

B. 研究方法

B1. 試料、試薬及び材料

B1-1. VC 分析

妥当性評価試験試料は表 1 に示した溶液（500 g）を作製し、そこに VC を 10 mg（試料 A）、5 mg（試料 B）、1 mg（試料 C）を添加して原液を作製した。その原液 50 g とジメチルエーテル（DME）50 g を用いてエアゾール試料を作製した。

MeOH は関東化学製残留農薬・PCB 用 5000、ジメチルスルホキシド（DMSO）は関東化学製残留溶媒試験用を用いた。VC 標準液はシグマアルドリッチ製 2000 µg/ml をメタノールで適宜希釈して用い、VC-d₃ 標準液はシグマアルドリッチ製 1000 µg/ml を用いた。窒素ガスは 99.99%を用いた。

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 50 m、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 CEK-1 を窒素で 2 回洗浄して用いた。

B1-2. 非エアゾール製品の VOCs 分析

試料は、2023 及び 2024 年に小売店から購入した芳香剤 10 製品、接着剤 8 製品、塗料（屋内用）11 製品、剥離剤 5 製品の合計 34 製品を用いた（表 2）。

標準物質の MeOH、TCE 及び PCE はシグマアルドリッチ製 analytical Standard を、1,1-ジクロロエチレン（1,1-DCE）、ジクロロメタン（DCM）、クロロホルム（CLF）、シクロヘキサン（CYH）、ベンゼン（BEN）、トルエン（TOL）、1,1,2-トリクロロエタン

(1,1,2-TCE)及び1,2,4-トリクロロベンゼン(1,2,4-TCB)はAccuStandard製2.0 mg/mL (MeOH溶液)を、1,4-ジクロロベンゼン(1,4-DCB)は関東化学製1 mg/mL (MeOH溶液、水質試験用)を用いた。内部標準物質としてMeOH-d₃及びTCE-dはCambridge Isotope Laboratories製を、BEN-d₆は東京化成製99.6 atom%Dを、TOL-d₈は富士フイルム和光純薬製99.5%を用いた。エタノールは関東化学製の残留農薬試験・PCB試験用300倍濃縮検定品を、乳酸エチル(EL)は関東化学製の残留溶媒試験用を、水はナチュラルミネラルウォーター(採水地:ボルヴィック)を用い、カラムはRxi-624Sil MS (60 m × 0.32 mm、膜厚1.8 µm)を用いた。

B1-3. 玩具のVOCs分析

試料は2024年に小売店から購入した6歳以上を対象とした玩具23製品を用いた。内訳は欧州玩具安全規格EN71-9⁵⁾で溶媒(吸入曝露)の規格を適用する4つのカテゴリの製品、膨らませたときの表面積が0.5 m²以上となる膨らませる玩具(Cat.1)6製品、鼻又は口を覆って着用する玩具(Cat. 2)5製品、子供が入ることができる玩具(Cat. 3)5製品、風船製作の化合物(Cat.4)7製品の合計23製品であった(表3)。

標準物質のDCM、*n*-ヘキサン(HEX)、BEN、TCE、TOL、エチルベンゼン(EB)、*o*-キシレン(XYL)、*m*-XYL、*p*-XYL及び1,3,5-トリメチルベンゼン(1,3,5-TMB)はAccuStandard製2000 µg/mL (MeOH溶液)を、シクロヘキサノン(CHO)、ニトロベンゼン(NB)及びイソホロン(IP)は

AccuStandard製1000 µg/mL (MeOH溶液)を、内部標準物質のTOL-d₈は富士フイルム和光純薬製99.5%を、IP-d₈はCDN Isotopes製99.4%-d₈を用いた。MeOHは関東化学製の残留農薬試験・PCB試験用5000倍濃縮検定品を、ELは関東化学製の残留溶媒試験用を用い、カラムはRxi-624Sil MS (60 m × 0.32 mm、膜厚1.8 µm)を用いた。

B1-4. EO分析

EOはSupelco製500 µg/mL DMSO溶液、エチレンクロロヒドリン(2-CE)はSupelco製2000 µg/mL MeOH溶液、アセトアルデヒド(AA)はAccuStandard製1000 µg/mL MeOH溶液を用いた。水はナチュラルミネラルウォーター(採水地:ボルヴィック)及びMilli-Q Integral MT(メルクミリポア製)で精製した超純水(比抵抗18.2 MΩ・cm以上)を用いた。

カラムはVF-WAXms(長さ60 m、内径0.32 mm、膜厚0.50 µm)、ZB-1(長さ60 m、内径0.32 mm、膜厚1.00 µm)及びPoraBOND Q(パーティクルトラップ一体型、長さ50 m、内径0.32 mm、膜厚5 µm)を用いた。

B2. 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)はアジレントテクノロジー製5977B、ヘッドスペースオートサンプラーは日本電子製S-trap HSを用いた。

B3. 試験方法

B3-1. VC分析

試料の採取及び調製は、室温25±2℃の

環境で行った。

検量線は、図 1-a の通り、窒素 100 mL/分を通気しているライン上にシリンジでサロゲート標準液(VC-d₃1000 µg/mL) 5 µL を注入して 1 分間通気し、20、200 及び 2000 µg/mL の VC 標準液を 1、2.5 及び 5 µL を各々注入して再び 1 分間通気して DMSO 25 mL に捕集した。この DMSO 5 mL をヘッドスペース GC-MS 法で表 4 の分析条件で分析した。この検量線はガス 5 mL を分析した時のガス濃度として 4～2000 µg/L に相当する。

標準ガス分析は、2 kPa 以下まで減圧した 125 mL 真空捕集瓶に VC 2000 µg/mL 標準液を 10 µL 注入したのち窒素を大気圧までサンプリングバッグから注入して試料ガスを調製した(VC ガス濃度 160 µg/L)。

図 1-a の通り、窒素 100 mL/分を通気しているライン上にサロゲート標準液 5 µL を注入して 1 分間通気し、真空捕集瓶内のガスをバルブ付きガスタイトシリンジで 5 mL 採取し、バルブを閉じて 3 mL 程度までバレルを押し込み加圧し、ラインに注入後 1 分間通気して DMSO 25 mL に捕集した。この DMSO 5 mL を検量線と同様に分析し、検量線 (40、100、200 µg/L の 3 点) より濃度を算出した。

妥当性評価試験試料の分析は、エアゾール試料を図 1-b の通り 100 mL ガス洗浄瓶及び 1 L 捕集バッグにつなぎ、エアゾール試料を噴射させて噴射ガスを捕集バッグに捕集した。この捕集したガスを抜き、再びガスを捕集して抜く作業を行うことによりライン上を噴射ガスに置換させたのち、分析用のガスを捕集した。図 1-a の通り、窒素 100 mL/分を通気している

ライン上にサロゲート標準液 5 µL を注入して 1 分間通気し、捕集バッグのセプタム付き採取口からガスをバルブ付きガスタイトシリンジで 5 mL 採取し、バルブを閉じて 3 mL 程度までバレルを押し込み加圧し、注入後 1 分間通気して DMSO 25 mL に捕集した。DMSO 5 mL を検量線と同様に分析し、検量線 (4、10、20、40 µg/L の 4 点) より濃度を算出した。

B3-2. 非エアゾール製品の VOCs 分析

MeOH、TCE 及び PCE の分析は、家庭用品規制法における通知試験法⁸⁾に準じた。定量は内部標準法 (ISTD 法) で行い、定量下限値は MeOH で 0.25%、TCE 及び PCE で 0.005%とした。

1,1-DCE 等 9 物質の分析は、日本薬局方⁹⁾の残留溶媒試験法を参考に、ヘッドスペース GC-MS 法を用いて表 5 の条件で分析を行った。標準溶液は、ヘッドスペースバイアル (容量 : 20 mL) に水 5 mL を入れ、BEN-d₆・TOL-d₈ 混合内部標準液 (2 µg/mL) 50 µL を添加後、0.01～10 µg/mL の各混合標準液 (エタノール溶液) 1 mL を加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。試料は 0.50 g を正確に量り採り、エタノールで 10 mL とし、その 1 mL を標準溶液と同様に操作した。1,1-DCE、DCM、CLF、CYH 及び BEN は BEN-d₆ を内部標準物質とし、TOL、1,1,2-TCE、1,4-DCB 及び 1,2,4-TCB は TOL-d₈ を内部標準物質として補正を行った。定量下限値は 1,1-DCE、DCM、CLF、BEN、TOL、1,4-DCB 及び 1,2,4-TCB で 0.2 µg/g (溶液濃度 : 0.01 µg/mL)、CYH 及び 1,1,2-TCE で 1 µg/g

(溶液濃度：0.05 µg/mL) とした。測定対象物質が検量線を超えて検出された場合は、検量線の範囲内になるよう試料を希釈して測定し、定量には 0.01～0.5 µg/mL (CYH 及び 1,1,2-TCE は 0.05～0.5 µg/mL) と 0.5～10 µg/mL の 2 つの検量線を用いた。

B3-3. 玩具の VOC s 分析

ヘッドスペース GC-MS 法の条件は BS EN 71-11:2005¹⁰⁾ の Annex A、A.2 Static headspace - GC/MS – method に従った (表 6)。

EN71-11 に準じた方法では、標準試料はヘッドスペースバイアルに TOL-d₈ 内部標準液 (20 µg/mL、MeOH 溶液) 10 µL を添加後 2 µg/mL 混合標準液 (MeOH 溶液) の 5、10 及び 25 µL、20 µg/mL 混合標準液の 5、10、25 及び 50 µL をそれぞれ加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。それぞれの検量点は 5 回測定の平均値を用いた。

改良法では標準試料はヘッドスペースバイアルに TOL-d₈・IP-d₈ 内部標準液 (20 µg/mL、EL 溶液) 5 µL を添加後 0.1～40 µg/mL 混合標準液 (EL 溶液) 5 µL を加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。DME、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、XYL、1,3,5-TMB 及び CHO は TOL-d₈ で補正し、NB 及び IP は IP-d₈ で補正した ISTD 法で定量を行った。

試料は約 100 mg を正確に採取し、TOL-d₈・IP-d₈ 内部標準液 (20 µg/mL、EL 溶液) 5 µL を添加後 PTFE 付きアルミキャップで密封し、改良法を用いて分析した。

検量線範囲を超えて検出された BEN の

再測定は、試料 0.3～0.7 g を量り採り、「B3-2. 非エアゾール製品の VOCs 分析」の方法で分析した。

B3-4. EO 分析

標準溶液はヘッドスペースバイアルに水 (ミネラルウォーターまたは超純水) 5 mL を加え、EO 500 µg/mL、AA 1000 µg/mL、2-CE 2000 µg/mL の各溶液を、目的濃度が 5 µg/mL または 10 µg/mL になるように添加したのち PTFE 付きアルミキャップで密封した。この標準溶液を 80 °C で 30 分間平衡化し、ヘッドスペースガス 1 mL を GC-MS 法で分析した (表 7)。

C. 結果及び考察

C1. VC の分析

C1-1. 検量線及び標準ガス分析

4～200 µg/L 及び 40～2000 µg/L の 2 つの検量線を検討した結果、いずれも 0.9999 以上の相関係数が得られ、良好な直線性を示した (図 2)。

VC160 µg/L の標準ガスを 6 本作製し、図 1-a における DMSO での液体捕集の際に加圧せずにガス 5 mL を注入し、それぞれの回収率を求めた結果、5 本目の回収率が 29% と極端に低かった (表 8 右)。5 本目を除いた測定結果は平均ガス濃度 155.7 µg/L、相対標準偏差 4.8%、平均回収率 97% と良好であったことから、ガスが拡散しライン上に入らない等の物理的な要因により、安定した分析ができていないことが考えられた。

そこで、採取した 5 mL のガスをライン上に加圧して注入した結果、8 本の標準ガスの分析で、平均ガス濃度 153.9 µg/L、相

対標準偏差 5.1%、平均回収率 96%と良好な結果が得られた（表 8 左）。

以上の結果より、安定した分析のためにはガス注入時の加圧が必要であることが明らかとなった。また、回収率が 96%と良好であったことから、標準溶液をライン上に直接注入して作製した検量線試料による定量に問題ないことが確認された。

C1-2. 妥当性評価試験試料の検討

作製した試料 A、B 及び C の各 4 本について検討した方法により分析した結果、平均濃度及び相対標準偏差は、試料 A は 24.6 µg/L 及び 7.2%、試料 B は 13.7 µg/L 及び 0.78%、試料 C は 3.01（検量線範囲外）及び 7.0%であった（表 9）。作製したエアゾール試料は均一性が高く、また、本方法は噴射剤である DME や多くの溶剤の影響を受けない、再現性の高い分析法であることが示された。

回収率を算出するため、以下の通り噴射ガス中の VC 濃度（µg/L）を推算した。なお、DME の蒸気圧は 25℃の時 4450 mmHg¹¹⁾と大気圧（760 mmHg）と比較して高いため、噴射剤としてすべてガス化すると仮定した。

$$\text{VC 濃度 (}\mu\text{g/L)} = \frac{\text{VC 量 (}\mu\text{g)} \times \text{DME}_{\text{MW}}}{\text{DME 量 (g)} \times V}$$

DME_{MW} (DME のモル質量) を 46.07 g/mol¹¹⁾、 V (1 mol、25℃の理想気体の体積) を 24.45 L、 DME 量 を 50 g、 VC 量 を試料 A は 1000 µg、試料 B は 500 µg、試料 C は 100 µg としたとき、VC 濃度は試料 A で 37.7 µg/L、

試料 B で 18.8 µg/L、試料 C で 3.77 µg/L と推算された。この推定値を基に回収率を計算すると、試料 A は 65%、試料 B は 73%、試料 C は 80%となった。回収率は VC 濃度が高くなるほど低下した。VC は 25℃の時の蒸気圧は 2980 mmHg¹²⁾と高く、25℃の環境では DME と同様にガス化していると考えられるため、エアゾール試料から捕集バッグまでのライン上のつなぎ目等からの漏れが回収率低下の一つの要因であると考えられた。今後分析法においてはエアゾール試料から捕集バッグまでのライン上の漏れを低減する検討が必要であると考えられた。

一方、エアゾール試料の原液成分には揮発性の高いものも含まれ、特に主溶剤であるアセトンの蒸気圧は 231 mmHg¹³⁾と比較的高いため、回収率の算出の基となる VC 濃度の試算に影響を与えた可能性がある。今後、妥当性評価試験試料の主溶剤を揮発性の低い溶剤に切り替えなどエアゾール試料の更なる検討が必要であると考えられた。

C2. 非エアゾール製品の VOC s 分析

34 製品中 MeOH は 3 製品、PCE は 2 製品、1,1-DCE は 4 製品、DCM は 15 製品、CLF は 6 製品、CYH は 8 製品、BEN は 9 製品、TOL は 24 製品、1,1,2-TCE は 2 製品、1,4-DCB は 1 製品から定量下限値を超えて検出された（表 10）。TCE 及び 1,2,4-TCB はいずれの製品からも検出されなかった。

MeOH 及び PCE について、家庭用品規制法のエアゾール製品に適用されている基準値を超えて検出された製品は MeOH が

塗装剥離剤の 1 製品 (7.7%)、PCE が靴補修剤の 2 製品 (74%及び 49%) であった。いずれの製品も成分に MeOH 及び PCE の表示がされていた。大貫ら¹⁴⁾は 2001 年に室内空気汚染発生源の推定事例として靴補修剤からの PCE の発生を報告していることから、PCE を多量に含有する製品は 20 年以上に亘り販売・使用されていることが推測された。MeOH は剥離剤の、PCE は靴補修剤の使用時におけるリスク評価の実施について検討する必要があると考えられた。

1,1-DCE、DCM、CLF、CYH、BEN、TOL、1,1,2-TCE 及び 1,4-DCB について、REACH 規制の規制基準の目安である 0.1%を超えて検出された製品は、DCM が合成ゴム系接着剤、塗装及び塗料剥離剤の 3 製品 (5.8%、84%及び 82%)、CYH が合成ゴム系及び溶剤形接着剤の 2 製品 (17%及び 29%)、TOL が靴補修剤、溶剤形及び合成ゴム系接着剤の 3 製品 (0.13%、0.2%及び 30%) であった。芳香剤及び塗料(屋内用)では 0.1%を超えて検出される製品は確認されなかった。DCM は接着剤及び剥離剤の、CYH 及び TOL は接着剤の使用時におけるリスク評価を実施する必要があると考えられた。

C3. 玩具の VOCs 分析

C-2-1. 分析方法の検討

EN 71-11:2005 に準じた方法で分析物の量として 10~1000 ng の ISTD 法及び絶対検量線法 (ESTD 法) を作成した (図 3)。m-及び p-XYL は使用したカラムでは分離して分析することが困難だったため、合計して検量線を作成した。DCM、HEX、

BEN、TCE、TOL、EB、m、p-及び o-XYL は ESTD 法では直線性が低かったが、TOL-d₈ で補正した ISTD 法により相関係数 0.998 以上の直線性が得られた。しかし、CHO、1,3,5-TMB、NB 及び IP では ESTD 法及び TOL-d₈ で補正した ISTD 法において検量線の直線性は得られなかった。上記 4 物質については溶媒量による感度変化が顕著に見られ、特に CHO、NB 及び IP で、標準液の添加量が 25 µL を超えると 5 回の測定値 (面積比) の相対標準偏差が 80%を超え再現性が得られなかった。以上の結果より、標準試料の作製では標準溶液の添加量を一定にし、CHO、1,3,5-TMB、NB 及び IP の補正に IP の重水素化体などの他の内部標準物質を検討する必要があると考えられた。また、EN 71-11:2005 の方法ではヘッドスペースオートサンプラーの加温温度が 90℃であることから、溶媒の MeOH が大量に気化し検出感度や装置に影響を及ぼしていると考えられた。

改良法として溶媒を沸点の高い EL に変更し、標準試料の作製では標準溶液の添加量を一定にし、NB 及び IP について IP の重水素化体での補正を行うことにより、DME、HEX、BEN、TCE、TOL、EB、XYL 及び 1,3,5-TMB は絶対量として 0.5~200 ng、CHO は 5~200 ng、NB 及び IP は 20~200 ng で相関係数 0.999 以上の良好な直線性を示した (図 4)。

C-2-2. 玩具中 VOCs の分析

23 製品を色及び素材ごとに分けた 96 試料について分析した結果、NB はいずれの試料からも検出されなかった (表 11)。

BEN、TOL、EB、XYL、CHO 及び IP が検量線範囲の上限である 200 ng (2 µg/g) を超えて検出された。

BEN は REACH 規則により玩具又は玩具の部品について 5 µg/g の規制がかかっている。今回風船製作の化合物 (Cat. 4) の 2 製品 (No. 17 及び 19) 3 試料から 2 µg/g を超える BEN を検出したため、再測定を実施した。No. 19 の樹脂は再測定でも 35 µg/g 検出され、REACH 規則の玩具の規制値を超過していることが確認された。

EN 71-11:2005 では BEN 以外の VOCs について、初めに本研究の分析方法であるスタティックヘッドスペース法による製品 1 g あたりの総排出量 (µg/g) を測定し、高濃度検出された場合にサーマルデソープション法を用いて初期蒸発速度 (µg/m³) を求め、EN 71-9:2005 に示された規格基準 (µg/m³) と照合するとされている。EN 71-11:2005 にはスタティックヘッドスペース法による製品 1 g あたりの総排出量 (µg/g) とサーマルデソープション法による玩具からの初期蒸発速度 (µg/m³) の結果から算出された VOCs の排出限度値 (µg/g) が示されている (表 12)。この表では特定の製品における排出限度値を示しているが、表にある膨らませる玩具を Cat. 1、ヘルメットを Cat. 2、テントを Cat. 3 として検出された濃度を排出限度値と比較した。Cat. 1 では BEN、EB、XYL、CHO 及び IP が検出された。CHO については分析した Cat. 1 (No. 1~6) 製品のすべての採取部位で排出限度値 (0.25 µg/g) を超えて検出された。IP については No. 5 (黄) を除くすべての製品の採取部

位で検量線の上限值である 2 µg/g を超え、推定濃度で排出限度値 (5 µg/g) を超えている採取部位も多かった。特に No. 1 及び 6 の IP については%オーダーで検出されている可能性が示された。

Cat. 2 では、DCM、HEX、BEN、TOL、EB、XYL、1,3,5-TMB、CHO 及び IP が検出された。CHO については Cat. 2 (No. 7~11) 製品のすべての採取部位で排出限度値 (0.1 µg/g) を超えて検出され、No. 8 及び 11 については%オーダーで検出されている可能性が示された。TOL については No. 7 (黒)、No. 8 (黒、白)、No. 9 (金) で排出限度値 (0.1 µg/g) を超え、EB では No. 7 (黒) 及び No. 8 (黒) で、XYL では No. 7 (黒)、No. 8 (黒、白)、No. 11 (赤、茶、緑) で、IP では No. 7 (黒、黒 (ゴム))、No. 9 (赤、金、黒)、No. 10、No. 11 (緑) で排出限度値 (各々 0.5 µg/g) を超えて検出された。

Cat. 3 では、DCM、BEN、TCE、TOL、XYL、CHO 及び IP が検出された。CHO については No. 12、13 及び 15 のすべての採取部位で排出限度値 (0.5 µg/g) を超えていた。今後、今回測定した総排出量の分析結果を踏まえて初期蒸発速度 (µg/m³) を実施する必要があると考えられた。また、表 3 には製品に表示されている主な材質について記したが、塩化ビニル樹脂において IP が高濃度検出する傾向がみられたことから、材質の分析と併せた多角的な分析が必要であると考えられた。

C4. EO 分析

C4-1. 分析対象物質、前処理方法及びカラムの検討

EO は医療用具の殺菌剤（燻蒸剤）として使用され、塩化物イオンと容易に反応し2-CEを生成することが知られている¹⁵⁾。そのため、日本産業規格（国際標準化機構）¹⁶⁾ではEO及び2-CEを併せて測定することによりEO残留を評価している。家庭用品には多様な化学物質が配合され、塩化物イオンが含まれる可能性が高いことから、本研究ではEO及び2-CEを分析対象物質として検討した。

医療用具中の残留EO分析では、水、エタノール及び*N,N*-ジメチルアセトアミドを抽出溶媒とするヘッドスペースGC法が日本産業規格（国際標準化機構）¹⁶⁾及び米国薬局方¹⁷⁾で提示されている。本研究では家庭用品（エアゾール製品、芳香剤、接着剤及び塗料等）を想定し、GC分析において夾雑物質との分離不良が報告されている点も踏まえ¹⁸⁾、夾雑物を簡便に除去できるヘッドスペースGC-MS法を採用した。

AA及びMeOHは家庭用品から一般的に検出される物質だが、EOとAA及びMeOHのマススペクトルは高強度イオンが多数共通し、特にEOとAAはスペクトルが非常に類似している（図5）。そこで、GCカラムにおけるEOとAA及びMeOHの分離性能を比較した。

揮発性有機化合物の分析で一般的に使用される6%シアノプロピルフェニル-94%ジメチルポリシロキサン（USP Phase G43 相当）を液相とするカラムでEOとMeOHとの分離が良好でないことが報告されているため¹⁹⁾、今回はVF-WAXms（液相：ポリエチレングリコール、USP Phase G16 相当）、ZB-1（液相：100%ジメチル

ポリシロキサン、USP Phase G2 相当）及びPoraBOND Q（液相：スチレンジビニルベンゼン、多孔質層オープンチューブカラム）について検討した。ZB-1及びPoraBOND QではEOがAA及びMeOHと分離されたが、VF-WAXmsではEOとAAの保持時間が重なった（図6）。EOとAAは組成式が同一の異性体であることから、VF-WAXmsは家庭用品中のEO分析には適さないと考えられた。今後はエアゾール製品の噴射剤や家庭用品成分との分離をさらに検討し、最適カラムを選定する。

C4-2. 溶液の調製溶媒について

ミネラルウォーターで標準溶液を調製した結果、EOのみ添加した標準溶液からEO及び2-CEが検出され、また、2-CEのみ添加した標準溶液から2-CE及びEOが検出される現象が確認された。超純水で調製した結果、EOのみ添加した標準溶液からは2-CEが検出されなくなったが、2-CEのみ添加した標準溶液からは引き続きEOが検出された。EOは塩化物イオンの存在により2-CEを生成することが知られ¹⁵⁾、超純水による調製でEOからの2-CE生成が抑制されたことから、ミネラルウォーター中の塩化物イオンとEOが反応して2-CEが生成したと考えられた。一方、2-CEのみ添加した標準溶液からEOが検出される現象は、調製溶媒を超純水に変えても確認された。2-CEは水酸化物イオンの存在によりEOが生成されることが知られている²⁰⁾。超純水中で2-CEからEOが生成した原因として、ヘッドスペースバイアル（ガラス）からのナトリウムイ

オンの溶出による水酸化物イオンの生成が考えられた。今後バイアル由来のナトリウムイオン除去方法の検討に加え、水以外の調製溶媒の適用可能性を検討する。

D. まとめ

エアゾール製品中の VC について、想定される規制基準値に合わせた方法を検討した。先行研究で開発した VC の分析方法の改良法について、検量線、標準ガス分析における回収率及び再現性を検討した結果、検量線は良好な直線性を示し、標準ガス分析では加圧注入することにより相対標準偏差 5.1%、回収率 96%と良好な結果が得られた。また、VC を添加したエアゾール製品（噴射ガス中の推定 VC 濃度は試料 A で 37.7 µg/L、試料 B で 18.8 µg/L、試料 C で 3.77 µg/L）を試作し分析した結果、平均濃度及び相対標準偏差は、試料 A で 24.6 µg/L 及び 7.2%、試料 B で 13.7 µg/L 及び 0.78%、試料 C で 3.01 µg/L（検量線範囲外）及び 7.0%であった。作製したエアゾール試料は均一性が高く、また、本方法は噴射剤である DME や多くの溶剤の影響を受けない、再現性の高い分析法であることが示されたが、回収率は VC 濃度が高くなるほど低下する現象が見られたため、今後エアゾール試料から捕集バッグまでのライン上での損失を低減する検討をする必要があると考えられた。妥当性評価試験におけるエアゾール試料の作製については、主溶剤の揮発性が回収率の算出の基となる VC 濃度の試算に影響を与えた可能性があるため、今後、主溶剤を揮発性の低い溶剤に切り替えなどエアゾール試料の更なる検討が

必要であると考えられた。

非エアゾール製品の VOCs 分析では、MeOH が塗装剥離剤の 1 製品 (7.7%)、PCE が靴補修剤の 2 製品 (74%及び 49%) が家庭用品規制法のエアゾール製品に適用されている基準値を超えて検出された。REACH 規則の規制基準の目安である 0.1%を超えて検出された製品は、DCM が合成ゴム系接着剤、塗装及び塗料剥離剤の 3 製品 (5.8%、84%及び 82%)、CYH が合成ゴム系及び溶剤形接着剤の 2 製品 (17%及び 29%)、TOL が靴補修剤、溶剤形及び合成ゴム系接着剤の 3 製品 (0.13%、0.2%及び 30%) であった。MeOH、PCE、DCM、CYH 及び TOL については今後検出された製品の使用によるリスク評価の実施について検討する必要があると考えられた。

玩具中の VOCs の分析方法について、分析方法を検討し、23 製品 96 試料の分析を行った結果、BEN、TOL、EB、XYL、CHO 及び IP が検量線範囲の上限である 200 ng (2 µg/g) を超えて検出された。EB、XYL、CHO 及び IP では EN71-11 : 2005 で示されている各カテゴリーの排出限度値を超えて検出された製品があった。BEN では REACH 規則での玩具の基準 (5 µg/g) を超えている製品が 1 製品確認された。TOL、EB、XYL、CHO 及び IP では EN71-11 : 2005 で示されている各カテゴリーの排出限度値を超えて検出された製品があった。BEN 以外の VOCs については EN71 の規格基準は玩具からの初期蒸発速度で示されているため、今回測定した総排出量の分析結果を踏まえて初期蒸発速度を測定する必要があると考えられた。

「検討対象物質選定スキーム」により優先的に調査すべき詳細評価対象物質に挙げられた EO について、家庭用品における実態調査を踏まえた分析方法の検討を行った。夾雑物を簡便に除去して分離分析することができるヘッドスペース GC-MS 法を用いて、カラムの検討を行った結果、ZB-1 及び PoraBOND Q が AA やメタノールと分離が良好であったが、VF-WAXms では EO と AA の保持時間が重なった。また、標準溶液の調製溶媒として水を用いた場合の副反応について検討した結果、塩化物イオンにより EO から生成する 2-CE は、超純水での調製により抑えられることが確認された。一方、2-CE から生成する EO はバイアル由来のナトリウムイオンが関与する可能性が示唆された。今後カラムについて噴射剤や家庭用品成分との分離をさらに検討するとともに、調製溶媒及びバイアル由来のナトリウムの低減化など、条件の最適化を検討する。

E. 研究発表

E.1 学会発表

- 1) 菅谷 なえ子・田原 麻衣子・河上 強志: 家庭用エアゾール製品中の未規制揮発性有機化合物の実態調査、第 60 回全国衛生化学技術協議会年会 (2023. 11)
- 2) 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塩化ビニル試験法の検討—塩化ビニルモノマーを既知量添加したエアゾール試作品を用いた検討—、第 61 回全国衛生化学技術協議会年会 (2024. 11)

- 3) 櫻井 光・菅谷 なえ子・田原 麻衣子・河上 強志: 玩具中揮発性有機化合物 (VOCs) の分析法の検討と実態調査、日本食品衛生学会第 121 回学術講演会 (2025.10)
- 4) 菅谷 なえ子・田原 麻衣子・河上 強志: 家庭用芳香剤・接着剤・塗料・剥離剤中の未規制揮発性有機化合物の実態調査、第 62 回全国衛生化学技術協議会年会 (2025. 11)
- 5) 菅谷 なえ子・田原 麻衣子・河上 強志: 家庭用品中未規制揮発性有機化合物の実態調査、日本薬学会第 146 年会 (2026.3)

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. 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、昭和四十八年法律第百十二号
- 2) Naeko Sugaya, Kaoru Inoue, Maiko Tahara, Tsuyoshi Kawakami: Analysis and risk assessment of vinyl chloride emitted from aerosol products, J. Environ. Sci. Health A, 58, 284–294, 2023.
- 3) 河上 強志、菅谷 なえ子: 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)、家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

- (20KD2001) R2～4 年度終了報告書、家庭用品中の揮発性有機化合物の実態に関する研究、13-37、2023
- 4) REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC
 - 5) British Standards Institution, BS EN71-9: 2005 +A1:2007, Safety of toys—Part 9: Organic chemical compounds—Requirements
 - 6) 厚生労働省医薬局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 家庭用品の化学的安全性確保に向けた検討対象物質選定スキームとその後の進め方に関する考え方、令和 6 年 7 月第 1 版。
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001317561.pdf>. Accessed Mar. 13, 2026.
 - 7) 厚生労働省医薬局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 検討対象物質選定スキームを活用した今後の家庭用品の安全対策について。
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001317560.pdf>. Accessed Mar. 13, 2026.
 - 8) 薬生薬審発 0404 第 1 号、令和 4 年 4 月 4 日、(別添) 家庭用品中の有害物質試験法、
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001317751.pdf>, Accessed Mar. 13, 2026.
 - 9) 第十八改正日本薬局方、一般試験法、2.46 残留溶媒、p53、
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/000788359.pdf>, Accessed Mar. 13, 2026.
 - 10) British Standards Institution, BS EN71-11: 2005, Safety of toys—Part 11: Organic chemical compounds—Methods of analysis
 - 11) National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 8254, Dimethyl Ether.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Ether>. Accessed Mar. 13, 2026.
 - 12) National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 6338, Vinyl Chloride.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vinyl-Chloride>. Accessed Mar. 13, 2026.
 - 13) National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 180, Acetone.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone>. Accessed Mar. 13, 2026.
 - 14) 大貫 文、斎藤 育江、瀬戸 博、上原 眞一、藤井 孝: 室内空気汚染発生源の推定事例—靴用補修剤からの

- テトラクロロエチレンの発生一、東京衛研年報、52、217-220、2001
- 15) A. M. Eastham, G. A. Latremouille: The Chemistry of Ethylene Oxide: V. The Reaction of Ethylene Oxide with Halide Ion in Neutral and Acid Solution, Canadian Journal of Chemistry, 1952, 30, 3, 169-227.
<https://doi.org/10.1139/v52-025>
 - 16) 日本産業規格、JIS T 0993-7: 2012 (ISO 10993-7: 2008)、医療機器の生物学的評価-第7部：エチレンオキサイド滅菌残留物
 - 17) United States Pharmacopeia, <228> Ethylene Oxide and Dioxane, 2013.
 - 18) Tyler C. Huang, Gaosheng Chu, Sushma Singh: Analytical method development, validation, and out-of-specification investigations for polyethylene glycol, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2023, 235, 115613.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115613>
 - 19) Jason Hoisington, Jason S. Herrington: Rapid Determination of Ethylene Oxide and 75 VOCs in Ambient Air with Canister Sampling and Associated Growth Issues, Separations, 2021, 8, 35.
<https://doi.org/10.3390/separations8030035>
 - 20) C. Gardner Swain, Arthur D. Ketley, Richard F. W. Bader: The Mechanism of Ethylene Oxide Formation from 2-Chloroethanol, Organic and Biological Chemistry, 1959, 2353-2359.

表 1 妥当性評価試験試料における VC 注入前の溶液組成

	目標濃 (w/w%)	比重 (g/mL)	500 g 中重量 (g)	体積 (mL)
アセトン	90	0.79	450	571.1
メタノール	0.8	0.79	4	5.00
メチルイソブチルケトン	1.0	0.80	5	6.24
酢酸イソブチル	1.0	0.87	5	5.75
酢酸 n-ブチル	1.0	0.88	5	5.67
酢酸エチル	1.0	0.90	5	5.56
メチルエチルケトン	1.0	0.81	5	6.21
エタノール	1.0	0.79	5	6.34
1-プロパノール	1.0	0.81	5	6.21
2-プロパノール	1.0	0.79	5	6.37
1-ブタノール	1.0	0.81	5	6.17
メチルシクロヘキサン	0.1	0.77	0.5	0.65
イソブタノール	0.1	0.80	0.5	0.62

表2 非エアゾール製品リスト

No.	品名	容量	成分
芳-1	芳香剤	70 mL	香料、溶剤
芳-2	Reed diffuser	140 mL	アルコール、香料、溶剤
芳-3	消臭・芳香剤	400 mL	アミノ酸系消臭剤、香料、界面活性剤（非イオン、陰イオン）
芳-4	消臭・芳香剤	6.3 mL	香料
芳-5	消臭・芳香剤	50 mL	香料、溶剤
芳-6	芳香・消臭剤	160 mL	香料、植物抽出物、界面活性剤、溶剤、エタノール、ゲル化剤、水
芳-7	芳香・消臭剤	210 mL	香料、植物抽出物、界面活性剤、溶剤、エタノール、水
芳-8	芳香・消臭剤	220 mL	消臭剤、界面活性剤（非イオン、陰イオン）
芳-9	芳香・消臭剤	80 mL	香料、溶剤
芳-10	Reed diffuser	200 mL	記載なし
接-1	靴底補修剤	50 g	溶剤：エチルシクロヘキサン 66%、メチルイソブチルケトン 34% 材質：合成ゴム
接-2	靴補修剤	100 g	未加硫炭化水素樹脂、合成ゴム、 <u>テトラクロロエチレン</u>
接-3	靴補修剤	100 g	未加硫炭化水素樹脂、合成ゴム、 <u>テトラクロロエチレン</u>
接-4	靴用接着剤	10 mL	シリル化ウレタン樹脂（100%）
接-5	溶剤形接着剤	100 g	クロロプレンゴム等（29%）、有機溶剤（71%、メチルシクロヘキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン）
接-6	合成ゴム系接着剤	25 mL	合成ゴム（16%、クロロプレンゴム）、合成樹脂（9%、フェノール樹脂）、有機溶剤（75%、 <u>トルエン</u> 、ヘキサン、 <u>シクロヘキサン</u> 、 <u>ジクロロメタン</u> ）
接-7	化学反応形接着剤	51 mL	変性シリコーン（96%）、その他成分（4%）
接-8	溶剤形接着剤	20 mL	スチレンブタジエンゴム（20%）、石油樹脂（25%）、有機溶剤（55%、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、 <u>シクロヘキサン</u> ）
塗-1	合成樹脂塗料（水性）	0.7 L	合成樹脂（アクリル）、顔料、防カビ剤、水
塗-2	合成樹脂塗料	200 mL	水、合成樹脂（アクリル）、顔料、ミルクカゼインペプチド
塗-3	合成樹脂塗料	0.2 L	合成樹脂（アクリル）、顔料、防カビ剤、水
塗-4	合成樹脂塗料	0.7 L	合成樹脂（アクリル・シリコン）、顔料、防カビ剤、水
塗-5	合成樹脂塗料	0.7 L	合成樹脂（アクリル）、顔料、水
塗-6	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アクリル）、有機溶剤、顔料
塗-7	水溶性合成樹脂塗料	18 mL	合成樹脂（アクリル）、水、有機溶剤、パール
塗-8	水性アクリル樹脂塗料	18 mL	合成樹脂（アクリル）、水、有機溶剤、顔料
塗-9	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アクリル）、有機溶剤、顔料
塗-10	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アクリル）、有機溶剤、水、顔料、シリカ
塗-11	合成樹脂塗料	10 mL	合成樹脂（アルキド変性アクリル樹脂）、顔料、有機溶剤
剥-1	非塩素系塗料はがし剤	100 mL	有機溶剤、界面活性剤
剥-2	塗装剥離剤	400 mL	<u>ジクロロメタン</u> （83%）、 <u>メタノール</u> （5~10%）
剥-3	塗料剥離剤	250 mL	<u>塩素系有機溶剤</u> 、増粘剤等
剥-4	値札はがし	63 g	石油ナフサ、メチルシクロヘキサン、ヘキサン、揮発性有機溶剤
剥-5	らくがき落とし	70 mL	炭化水素系、第二石油類

表3 玩具のリスト

No.	EN71-9 カテゴリー	主な材質
1	Cat. 1 :	塩化ビニル樹脂
2	膨らませたときの表面積が 0.5 m2	塩化ビニル樹脂
3	以上となる膨らませる玩具	塩化ビニル樹脂
4		塩化ビニル樹脂
5		塩化ビニル樹脂
6		不明
7	Cat. 2 :	プラスチック
8	鼻又は口を覆って着用する玩具	プラスチック
9		紙
10		不明
11		不明
12	Cat. 3 :	紙、ポリプロピレン
13	子供が入ることができる玩具	紙、ポリプロピレン
14		ポリエステル
15		ポリエステル
16		ポリエステル
17	Cat. 4 :	酢酸ビニル、エタノール
18	風船製作の化合物	酢酸ビニル樹脂、エタノール、天然香料、酢酸エチル
19		酢酸ビニル、酢酸エチル、エタノール
20		酢酸ビニル樹脂、エタノール、酢酸エチル、食紅色素
21		酢酸ビニル、酢酸エチル、エタノール、食用色素、天然香料
22		酢酸ビニル樹脂、エタノール、酢酸エチル、食紅色素
23		アクリルゴム

表 4 VC の分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度及び時間	30℃、30 分
注入方式	ループ法 (1 mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	100℃、190℃
GC-MS	
オープン温度	50℃ (2 分)→10℃/分→250℃ (5 分)
注入口温度及び注入法	200℃、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℃、230℃
測定イオン	VC: m/z 62 (定量)、 m/z 64 (定性) VC-d3: m/z 67 (定量)、 m/z 65 (定性)

表 5 1,1-DCE 等 9 物質の分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度及び時間	30℃、30 分
注入方式	ループ法 (1 mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	200℃、200℃
GC-MS	
オープン温度	35℃ (5 分)→5℃/分→170℃ →20℃/分→240℃ (5 分)
注入口温度及び注入法	200℃、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℃、230℃
測定モード	SCAN (m/z 30–250)

表 6 玩具中 VOCs の分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度及び時間	90℃、45 分
注入方式	ループ法 (1 mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	220℃、220℃
GC-MS	
オープン温度	35℃ (5 分)→5℃/分→170℃→20℃/分→240℃ (5 分)
注入口温度及び注入法	235℃、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	240℃、230℃
測定モード	SIM

表 7 EO の分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度及び時間	80 °C、30 分
注入方式	ループ法 (1 mL)
バルブブロック温度	100 °C
トランスファー温度	190 °C
ガスクロマトグラフ質量分析計	
オープン温度 (VF-WAXms 及び ZB-1)	35 °C (5 分)→5 °C/分→120 °C →20 °C/分→200 °C (5 分)
オープン温度 (PoraBOND Q)	80 °C (2 分)→5 °C/分→150 °C →20 °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
インターフェース温度	200 °C
イオン源温度	230 °C
測定モード	SCAN (m/z 20–300)

表 8 標準ガスの分析結果

	加圧サンプリングあり		加圧サンプリングなし	
	濃度 (μg/L)	回収率 (%)	濃度 (μg/L)	回収率 (%)
1 本目	164.7	103	150.5	94
2 本目	166.5	104	165.1	103
3 本目	149.6	94	158.7	99
4 本目	154.7	97	146.1	91
5 本目	153.1	96	46.9	29
6 本目	144.7	90	158.1	99
7 本目	148.2	93		
8 本目	149.8	94		
平均	153.9	96	137.6	86
標準偏差 (自由度 n-1)	7.83		44.93	
相対標準偏差 (%)	5.1		32.7	

表 9 作製したエアゾール試料の分析結果

	濃度 (μg/L)
A-1	24.7
A-2	24.5
A-3	26.8
A-4	22.4
平均	24.6
標準偏差	1.77
相対標準偏差 (%)	7.2
B-1	13.6
B-2	13.8
B-3	13.7
B-4	13.8
平均	13.7
標準偏差	0.107
相対標準偏差 (%)	0.78
C-1	2.87
C-2	3.18
C-3	3.20
C-4	2.79
平均	3.01
標準偏差	0.212
相対標準偏差 (%)	7.0

表 10 非エアゾール製品中の VOCs 測定結果

No.	MeOH*1	PCE*1	1,1-DCE*2	DCM*2	CLF*2	CYH*2	BEN*2	TOL*2	1,1,2-TCE*2	1,4-DCB*2
芳-1	- ^{*3}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-4	-	-	-	-	-	-	-	0.33 µg/g	-	-
芳-5	-	-	-	-	-	-	-	0.57 µg/g	-	-
芳-6	-	-	-	0.59 µg/g	-	-	-	-	-	-
芳-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
芳-9	-	-	-	-	-	-	0.21 µg/g	-	-	-
芳-10	-	-	-	-	-	-	0.19 µg/g	-	-	-
接-1	-	-	-	4.0 µg/g	-	9.3 µg/g	-	16 µg/g	-	-
接-2	-	<u>74%</u>	0.38 µg/g	0.60 µg/g	2.1 µg/g	-	0.93 µg/g	<u>1300 µg/g (0.13%)</u>	16 µg/g	-
接-3	-	<u>49%</u>	0.25 µg/g	2.4 µg/g	1.7 µg/g	-	0.23 µg/g	450 µg/g	15 µg/g	-
接-4	4.1%	-	-	-	-	-	-	0.28 µg/g	-	-
接-5	-	-	-	32 µg/g	-	65 µg/g	0.20 µg/g	<u>2000 µg/g (0.20%)</u>	-	-
接-6	-	-	-	<u>58000 µg/g (5.8%)</u>	0.43 µg/g	<u>170000 µg/g (17%)</u>	17 µg/g	<u>300000 µg/g (30%)</u>	-	-
接-7	1.7%	-	-	-	-	-	0.62 µg/g	7.3 µg/g	-	0.36 µg/g
接-8	-	-	-	測定不能	-	<u>290000 µg/g (29%)</u>	-	13 µg/g	-	-
塗-1	-	-	-	-	-	-	-	1.4 µg/g	-	-
塗-2	-	-	-	0.49 µg/g	-	-	-	-	-	-
塗-3	-	-	-	-	-	1.5 µg/g	-	75 µg/g	-	-
塗-4	-	-	-	-	-	-	-	0.31 µg/g	-	-
塗-5	-	-	-	-	-	-	-	1.3 µg/g	-	-
塗-6	-	-	-	0.25 µg/g	-	2.8 µg/g	0.29 µg/g	30 µg/g	-	-

No.	MeOH*1	PCE*1	1,1-DCE*2	DCM*2	CLF*2	CYH*2	BEN*2	TOL*2	1,1,2-TCE*2	1,4-DCB*2
塗-7	-	-	-	-	-	-	-	400 µg/g	-	-
塗-8	-	-	-	-	-	-	-	16 µg/g	-	-
塗-9	-	-	-	0.28 µg/g	-	-	-	12 µg/g	-	-
塗-10	-	-	-	0.40 µg/g	-	-	-	5.5 µg/g	-	-
塗-11	-	-	-	1.0 µg/g	-	1.1 µg/g	48 µg/g	130 µg/g	-	-
剥-1	-	-	-	-	-	-	-	28 µg/g	-	-
剥-2	<u>7.7%</u>	-	71 µg/g	<u>840000 µg/g (84%)</u>	140 µg/g	-	-	5.2 µg/g	-	-
剥-3	-	-	3.4 µg/g	<u>820000 µg/g (82%)</u>	7.2 µg/g	-	-	-	-	-
剥-4	-	-	-	10 µg/g	-	87 µg/g	-	8.2 µg/g	-	-
剥-5	-	-	-	2.4 µg/g	-	-	-	2.1 µg/g	-	-

*1 1回の測定結果、*2 2回の測定結果の平均値、*3 定量下限値未満

表 11 玩具中の VOCs 測定結果 (µg/g)

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XYL ^{*1}	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. I	1	青	^{-*2}	-	-	-	0.0075	0.0051	0.027	-	-	>2 (130) ^{*3}	>2 (3300)
		淡青	-	-	-	-	0.0066	-	0.017	-	-	>2 (96)	>2 (4300)
		黄	-	-	-	-	0.0070	-	0.026	-	-	>2 (70)	>2 (4700)
		白	-	-	-	-	0.0064	-	0.018	-	-	>2 (120)	>2 (4600)
		透明	-	-	-	-	0.0071	-	0.029	-	-	>2 (140)	>2 (5500)
	2	青	-	-	-	-	0.0071	0.0052	0.0050	-	-	>2 (11)	>2 (89)
		赤	-	-	-	-	0.0070	-	0.0055	-	-	>2 (7.8)	>2 (27)
		淡グレー	-	-	-	-	0.0067	-	0.011	-	-	>2 (7.5)	>2 (13)
		オレンジ	-	-	-	-	0.0073	-	0.010	-	-	>2 (7.9)	>2 (25)
		黄	-	-	-	-	0.0068	-	-	-	-	>2 (6.5)	>2 (23)
		グレー	-	-	-	-	0.0071	-	-	-	-	>2 (7.6)	>2 (11)
		黒	-	-	-	-	0.0066	-	-	-	-	>2 (7.7)	>2 (12)
		白	-	-	-	-	0.0068	-	-	-	-	>2 (6.4)	>2 (22)
		淡緑	-	-	-	-	0.0067	-	0.0051	-	-	>2 (7.2)	>2 (10)
		透明	-	-	-	-	0.0070	-	0.0053	-	-	>2 (6.9)	>2 (56)
3	3	緑	-	-	-	-	0.0066	-	0.014	-	-	>2 (9.2)	>2 (9.2)
		青	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (62)	>2 (4.6)
		黄	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (39)	>2 (8.9)
		透明	-	-	-	-	0.0069	-	-	-	-	>2 (130)	>2 (7.9)
		ピンク	-	-	-	-	0.0061	-	-	-	-	>2 (87)	>2 (6.2)
	4	緑	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (17)	>2 (3.0)
		青	-	-	-	-	0.0060	-	-	-	-	>2 (7.4)	>2 (6.3)
		オレンジ	-	-	-	-	0.0062	-	-	-	-	>2 (5.5)	>2 (8.7)
		黄	-	-	-	-	0.0065	-	-	-	-	>2 (3.8)	>2 (6.2)
			-	-	-	-		-	-	-	-		

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XYL	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. 2	4	ピンク	-	-	-	-	0.0066	-	-	-	-	>2 (3.7)	>2 (3.8)
		緑	-	-	-	-	0.0070	-	-	-	-	>2 (9.8)	>2 (5.5)
	5	青	-	-	-	-	0.0061	-	-	-	-	1.3	>2 (6.0)
		赤	-	-	-	-	0.0060	-	-	-	-	1.2	>2 (3.7)
		オレンジ	-	-	-	-	0.0063	-	-	-	-	0.77	>2 (2.9)
		黄	-	-	-	-	0.0063	-	-	-	-	0.45	1.7
		白	-	-	0.0058	-	0.0059	-	-	-	-	1.2	>2 (7.0)
		緑	-	-	-	-	0.0062	-	-	-	-	0.62	>2 (2.1)
	6	青	-	-	-	-	0.0071	0.0080	0.035	-	-	>2 (110)	>2 (6300)
		黒	-	-	-	-	0.0071	0.012	0.060	-	-	>2 (81)	>2 (3300)
		白	-	-	-	-	0.0064	-	-	-	-	>2 (81)	>2 (7300)
		淡青	-	-	-	-	0.0059	-	0.012	-	-	>2 (130)	>2 (6200)
		緑	-	-	-	-	0.0063	-	0.007	-	-	>2 (26)	>2 (2600)
		赤茶	-	-	-	-	0.0076	0.016	0.031	-	-	1.2	>2 (2.3)
Cat. 2	7	淡茶	-	-	-	-	0.016	0.028	0.051	-	-	0.53	0.30
		黄	-	0.010	-	-	0.016	0.016	0.023	-	-	0.27	-
		黒	-	-	0.074	-	0.11	>2 (18)	>2 (3.7)	-	-	>2 (11)	0.97
		黒 (ゴム)	-	-	-	-	0.016	0.016	0.038	-	-	>2 (5.8)	>2 (8.7)
		茶	-	0.0058	-	-	0.017	0.027	0.050	-	-	0.44	0.20
		透明	-	-	-	-	0.036	0.011	0.090	-	-	0.15	-
	8	黒	0.0054	0.0084	0.010	-	0.44	0.57	>2 (22)	0.16	-	>2 (2200)	-
		白	0.013	0.016	0.016	-	0.15	0.14	0.54	-	-	>2 (6.3)	-
	9	赤	-	0.12	-	-	0.050	0.0076	0.018	0.015	-	>2 (5.3)	1.5
		金	-	0.012	0.17	-	0.13	0.021	0.11	0.48	-	>2 (8.1)	1.3
		黒	-	0.0079	-	-	0.055	0.0086	0.015	-	-	>2 (6.0)	1.9

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XYL	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. 3	10		-	-	-	-	0.0062	0.027	0.33	-	-	>2 (660)	>2 (2.2)
	11	赤	-	0.013	0.055	-	0.043	0.19	2.8	-	-	>2 (3300)	0.22
		黒	-	0.012	0.021	-	0.020	0.059	0.39	-	-	>2 (2400)	0.25
		茶	-	0.012	0.026	-	0.038	0.28	>2 (10)	0.035	-	>2 (3400)	0.31
		ベージュ	-	0.012	0.025	-	0.015	0.038	0.071	-	-	>2 (8.1)	-
		緑	-	0.014	0.023	-	0.035	0.10	1.1	0.013	-	>2 (5400)	0.55
	12	赤	-	-	-	-	-	-	0.0051	-	-	>2 (3.0)	0.32
		淡青	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2 (2.6)	0.30
		淡黄	-	-	-	-	-	-	0.0055	-	-	>2 (5.2)	1.2
		黄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2 (2.6)	0.35
Cat. 3	13	茶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>2 (2.5)	0.38
	14	青	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.47
		青緑	-	-	-	0.015	0.039	0.026	0.055	-	-	0.15	-
		グレー	-	-	-	0.015	0.039	0.028	0.058	-	-	0.14	-
		ピンク	0.0054	-	-	0.016	0.039	0.031	0.068	-	-	0.21	-
		ベージュ	-	-	-	0.016	0.038	0.030	0.067	-	-	0.30	0.39
		緑	-	-	-	0.016	0.037	0.029	0.058	-	-	0.15	-
	15	青	0.011	-	-	0.014	0.059	0.059	0.21	-	-	0.54	-
		赤	0.0093	-	-	0.014	0.054	0.058	0.20	-	-	0.55	-
		黄	0.010	-	-	0.015	0.062	0.062	0.22	-	-	0.57	-
Cat. 3		白	0.010	-	-	0.016	0.065	0.067	0.23	-	-	0.62	-
		ピンク	0.011	-	-	0.014	0.059	0.060	0.22	-	-	0.52	-
		緑	0.011	-	-	0.015	0.061	0.061	0.22	-	-	0.58	-
	16	青	0.021	-	-	0.014	0.044	0.033	0.077	-	-	0.33	-

分類	検体 No.	採取部位	DCM	HEX	BEN	TCE	TOL	EB	XYL*	1,3,5-TMB	NB	CHO	IP
Cat. 4	16	赤	0.022	-	0.017	0.012	0.040	0.026	0.065	-	-	0.25	-
		淡青	0.023	-	-	0.013	0.042	0.029	0.066	-	-	0.24	-
	17	樹脂 (赤)	0.65	0.48	<u>>2 (3.5)</u>	-	0.90	0.42	2.3	0.083	-	0.94	-
		樹脂 (黄)	0.26	0.10	<u>>2 (2.4)</u>	-	0.016	-	0.027	-	-	-	-
		樹脂 (緑)	0.18	0.20	1.1	-	0.33	0.090	0.98	0.040	-	-	-
		ストロー	0.0079	-	0.018	-	0.44	<u>>2 (89)</u>	<u>>2 (7.4)</u>	0.0054	-	1.1	-
	18	樹脂	-	0.072	0.091	-	0.31	0.31	0.26	0.032	-	-	-
		ストロー	0.010	-	0.058	-	1.4	<u>>2 (92)</u>	0.061	-	-	0.95	-
	19	樹脂	0.60	0.11	<u>>2 (40)</u>	-	<u>>2 (3.6)</u>	0.43	<u>>2 (4.4)</u>	0.073	-	-	-
		ストロー	0.012	-	0.058	-	<u>>2 (170)</u>	<u>>2 (51)</u>	<u>>2 (3.7)</u>	0.0061	-	0.39	-
	20	樹脂	-	0.031	0.20	-	0.99	0.031	0.030	0.060	-	32	-
		ストロー	-	0.0075	0.0080	-	0.25	<u>>2 (21)</u>	0.10	-	-	1.2	-
	21	樹脂	-	0.025	0.27	-	0.46	0.027	0.018	0.057	-	-	-
		ストロー	0.0052	0.0063	0.0075	-	0.23	<u>>2 (20)</u>	0.073	-	-	1.3	-
	22	樹脂	-	0.027	0.13	-	<u>>2 (2.4)</u>	0.043	0.060	0.060	-	-	-
		ストロー	0.0058	0.0084	0.0079	-	0.38	<u>>2 (23)</u>	0.10	-	-	1.1	-
	23	青	-	-	0.028	0.0059	0.0064	0.029	0.13	0.0088	-	<u>>2 (52)</u>	<u>>2 (5.6)</u>
		透明	-	-	0.074	0.0054	0.0075	0.073	0.15	0.0056	-	<u>>2 (120)</u>	1.8
		ピンク	-	-	0.14	0.0054	0.0065	0.026	0.069	0.015	-	<u>>2 (97)</u>	1.5
		緑	-	-	0.092	0.0050	0.0076	0.019	0.065	0.0081	-	<u>>2 (87)</u>	<u>>2 (2.4)</u>
		紫	-	-	0.065	0.0053	0.0061	0.045	0.17	0.013	-	<u>>2 (70)</u>	<u>>2 (9.2)</u>
		ストロー	-	0.0061	0.0064	-	0.0053	0.36	0.67	0.022	-	<u>>2 (7.3)</u>	-

定量下限値 : NB 及び IP は 0.2 µg/g、CHO は 0.05 µg/g、その他の物質は 0.005 µg/g

*1 *m*-, *p*-及び *o*-XYL の合算値、*2 定量下限値未満、*3 検量線の上限超過 (カッコ内は検量線からの推定濃度)

表 12 EN71－11:2005 に示された玩具からの排出限度値

化合物	排出限度値 (µg/g)		
	膨らませる玩具	ヘルメット	テント
BEN	－	－	－
TOL	1	0.1	2
EB	5	0.5	10
<i>m</i> -, <i>p</i> -XYL	5	0.5	10
<i>o</i> -XYL			
1,3,5-TMB	1	0.1	2
TCE	0.1	0.05	0.2
DCM	0.1	0.05	0.2
HEX	10	1	20
NB	0.2	0.2	0.2
CHO	0.25	0.1	0.5
IP	5	0.5	10

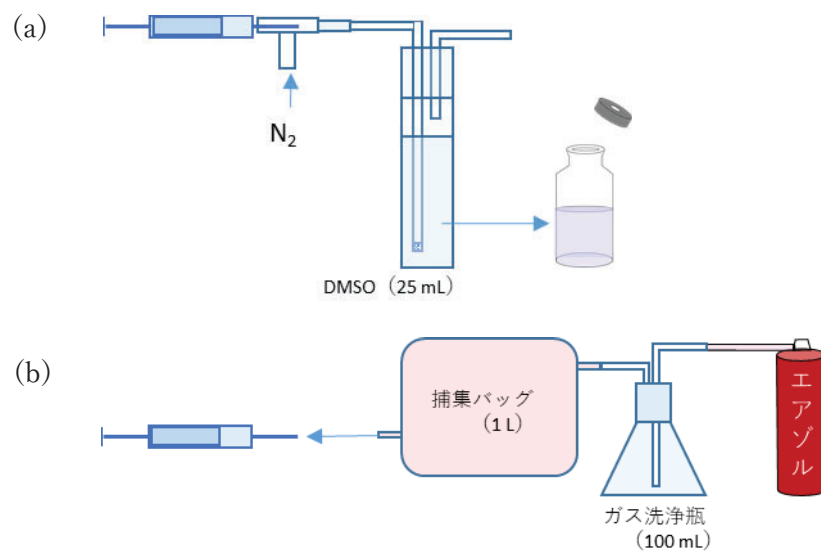


図1 VCの分析方法

(a)：液体捕集による試験溶液の作製方法、(b)：エアゾール製品からの噴射ガスの捕集及び採取方法

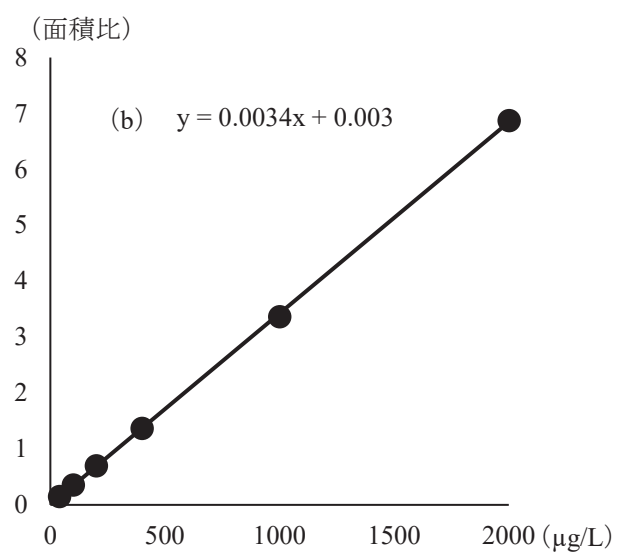
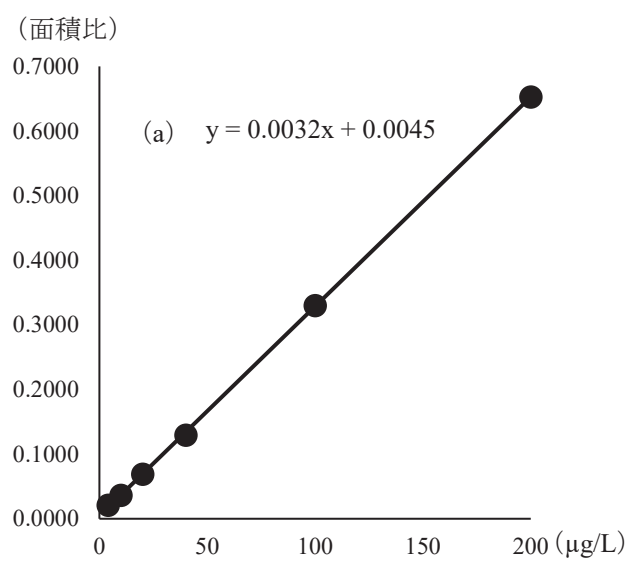


図2 VCの検量線

(a) : 4~200 μg/L、(b) : 40~200 μg/L

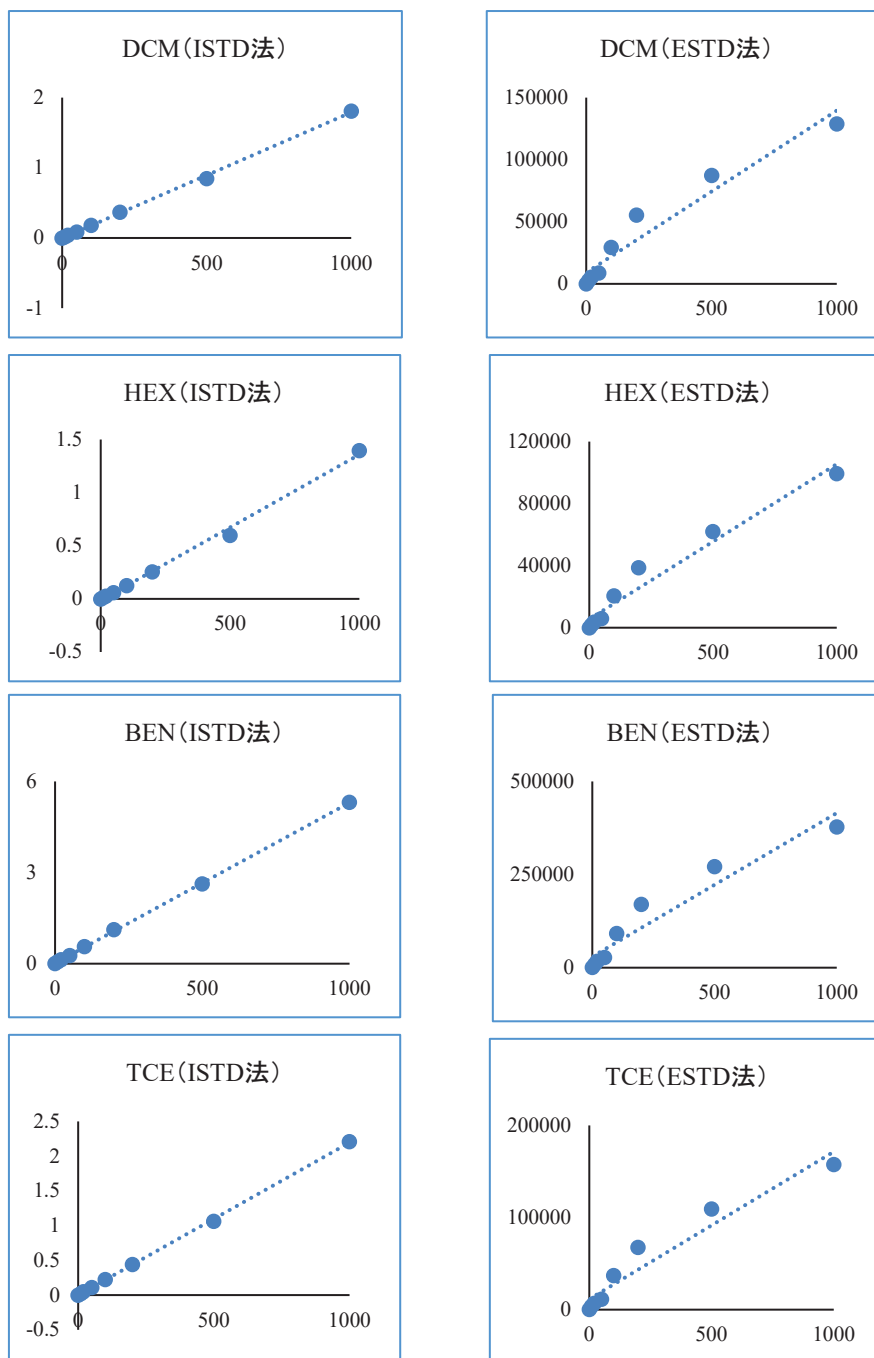


図3 EN71-11: 2005 の試験方法による玩具中 VOCs の検量線

縦軸：面積比 (ISTD 法)、面積 (ESTD 法)

横軸：分析物の量 (ng、ISTD 法及び ESTD 法)

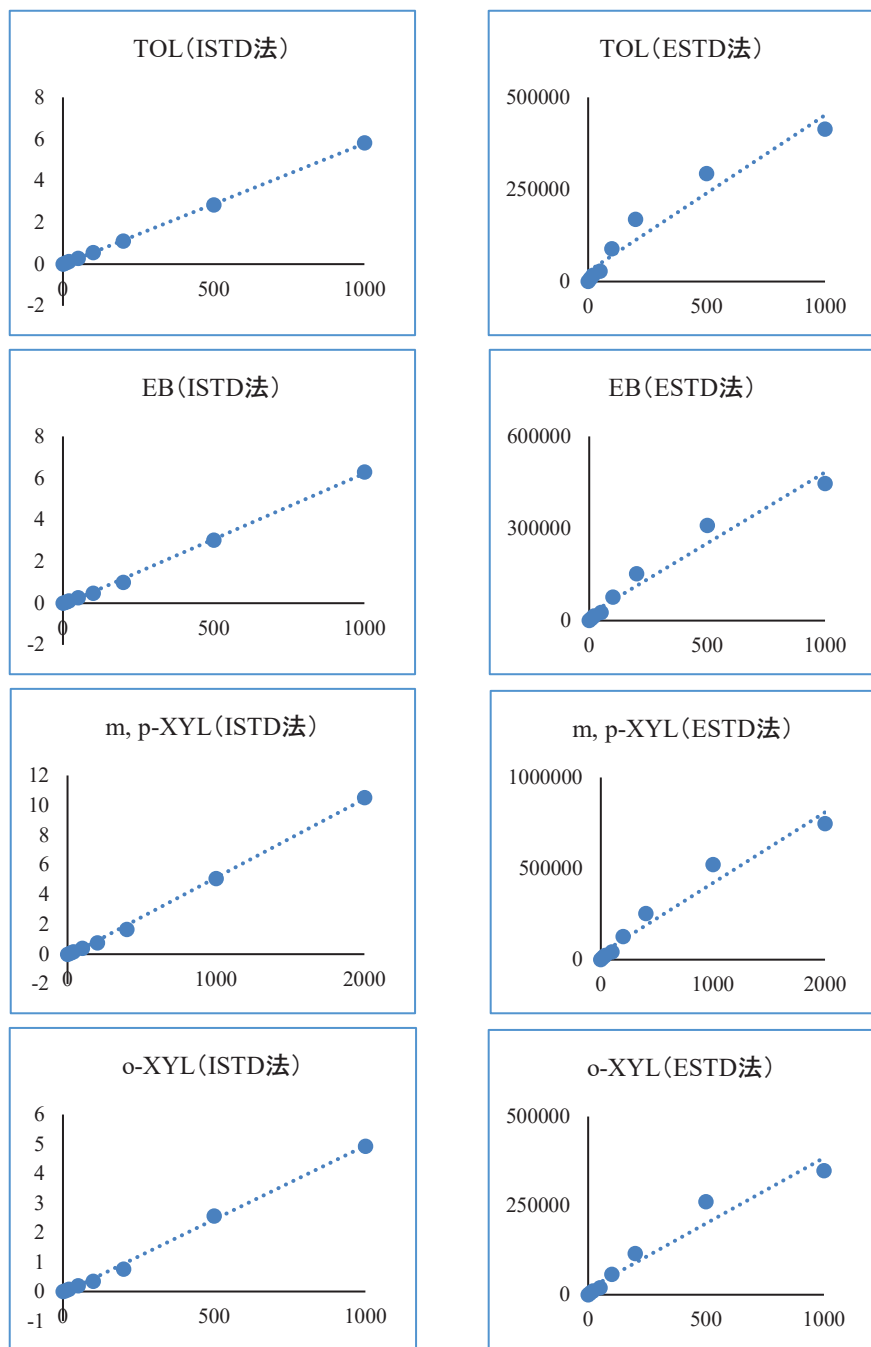


図3 EN71-11: 2005 の試験方法による玩具中 VOCs の検量線 (つづき)

縦軸：面積比 (ISTD 法)、面積 (ESTD 法)

横軸：分析物の量 (ng、ISTD 法及び ESTD 法)

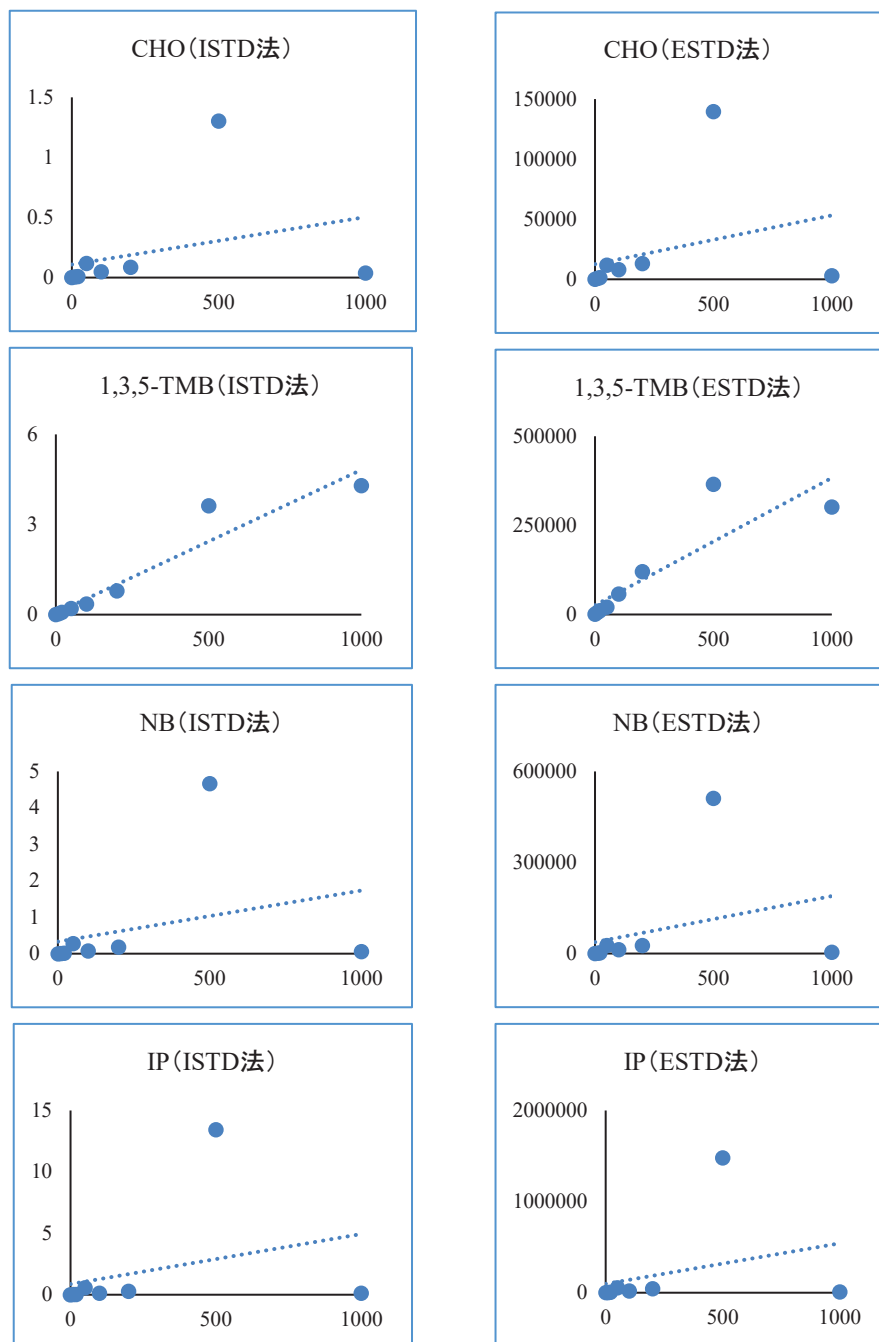


図3 EN71-11: 2005 の試験方法による玩具中 VOCs の検量線 (つづき)

縦軸：面積比 (ISTD 法)、面積 (ESTD 法)

横軸：分析物の量 (ng、ISTD 法及び ESTD 法)

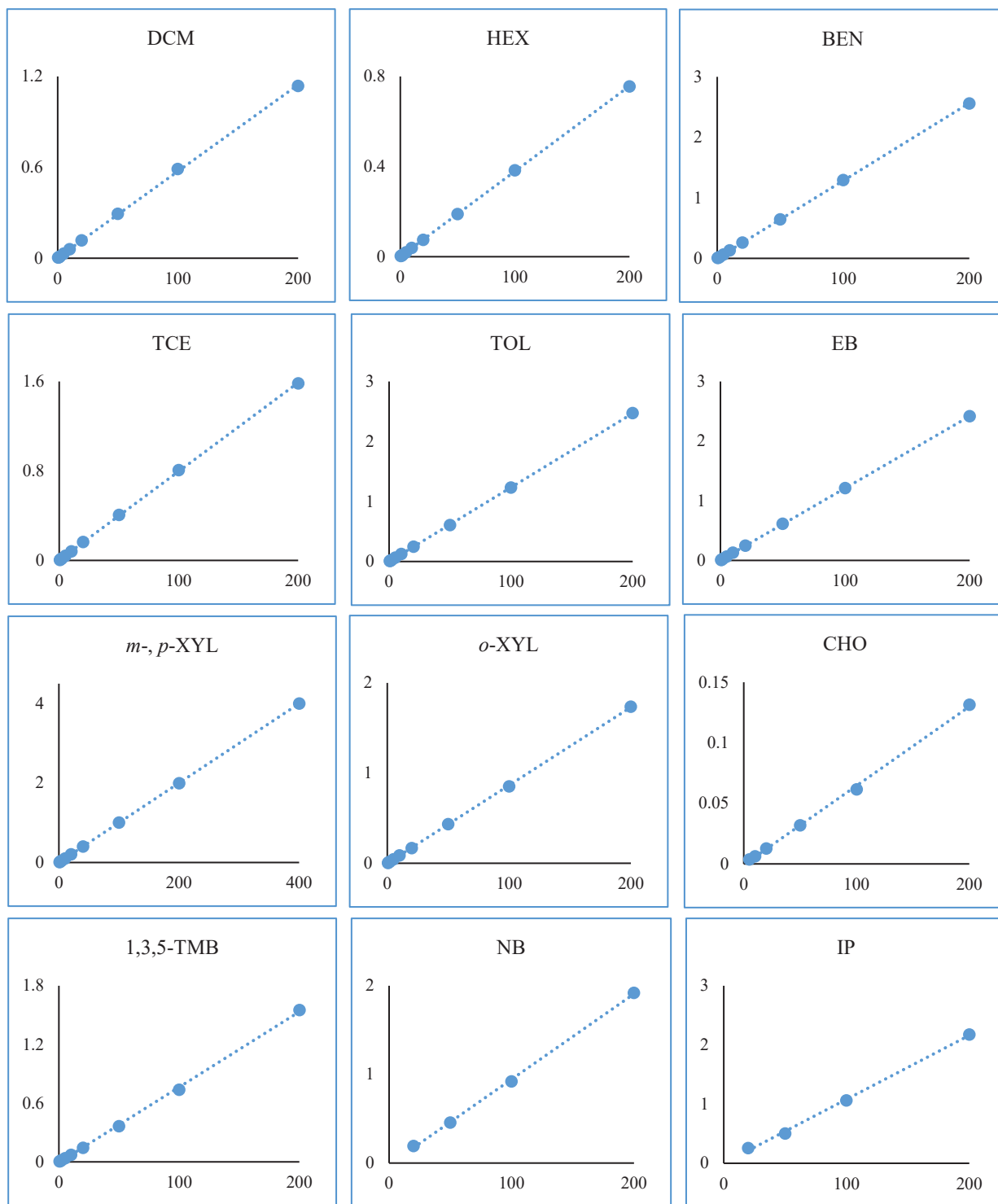


図4 改良法による玩具中 VOCs の検量線 (ISTD 法)

縦軸：面積比、横軸：分析物の量 (ng)

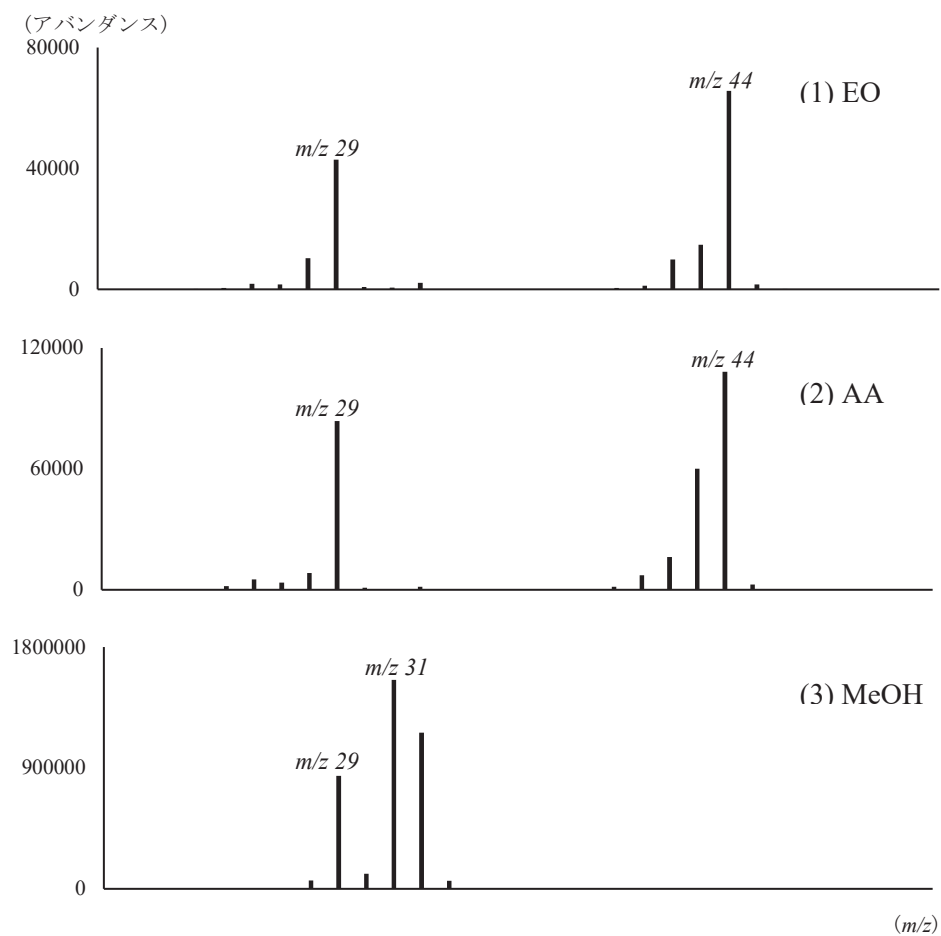


図 5 EO、AA 及び MeOH のマススペクトル

EO 及び AA 濃度 : 5 $\mu\text{g/mL}$ (超純水で調製)

カラム : PoraBOND Q

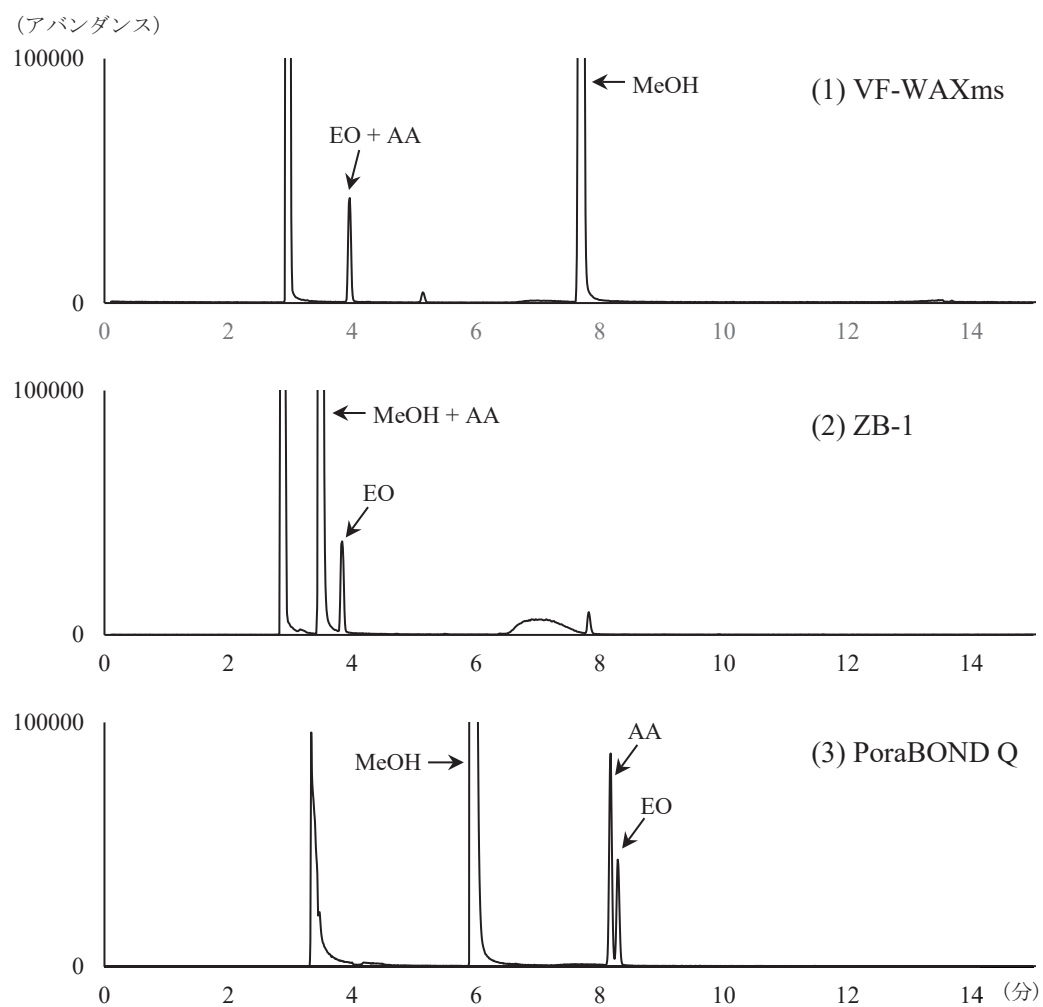


図 6 VF-WAXms、ZB-1 及び PoraBOND Q の抽出クロマトグラム (m/z 29)