

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）

R2～R4 年度年度終了報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

家庭用品中の揮発性有機化合物類の試験法及びその実態に関する研究

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

要旨

家庭用エアゾール製品中の噴射ガスに含まれる塩化ビニルモノマー（VC）を定量的に測定する方法として、液体捕集によるヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法を開発し、市販のエアゾール製品の分析及びリスク評価を行った。VCの液体捕集の検討では、捕集溶媒として乳酸エチル及びジメチルスルホキシド（DMSO）を検討した結果、室温での回収率が高く、測定時のVCのピーク面積値が高いDMSOを捕集溶媒に選定した。キャピラリーカラムの検討では7種類のカラムを検討した結果、PoraBOND Q PT（パーティクルトラップ一体型、50 m、0.32 mm、5 μm）が噴射剤との分離、VCのピーク形状及び保持時間の安定性において優れていた。VC-d<sub>3</sub>を内部標準物質に用いて、窒素、噴射剤であるジメチルエーテル（DME）及び液化石油ガス（LPG）の存在下で調製した標準ガスを基に検量線を作成した結果、0.16～80 μg/mLの範囲で相関係数0.9994以上と良好な直線性を示し、特に0.16～8.0 μg/mLの範囲で相関係数0.9999以上と良好であった。窒素下の検量線を用いてDME及びLPG下のVC濃度を定量した結果、実際の濃度の±10%以内であったため、試料の定量は窒素下で調製した検量線を用いて行った。エアゾール式塗料を中心に39製品を分析した結果、いずれも成分に塩化ビニル樹脂（PVC）と表示された3製品からのみ0.095、0.098及び0.28 μg/LのVCが検出された。0.28 μg/LのVCが検出された製品の吸入曝露によるリスク評価を行った結果、ハザード比は0.0012と十分に低く、検出された濃度に基づく推定曝露量では人への健康影響はないと考えられた。

また、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律で規制されていない揮発性有機化合物の実態調査を行った。欧州のRegistration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals（REACH）規制を参考に、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、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を分析対象物質とし、エアゾール式消臭剤9製品、抗菌剤2製品、剥離剤13製品、接着剤9製品及び塗料23製品の合計56製品の分析を、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法を用いて

行った。その結果、1,1-ジクロロエチレン、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はいずれの試料からも検出されなかった。ジクロロメタンは 19 製品、クロロホルムは 2 製品、シクロヘキサンは 41 製品、ベンゼンは 33 製品、トルエンは 50 製品から検出されたが、ジクロロメタン、クロロホルム及びベンゼンは REACH 規制の基準を満たしていた。シクロヘキサンはクロロプロレンを基剤とした接着剤 1 製品、トルエンは接着剤 3 製品及び塗料 4 製品で REACH 規制の基準を満たしていなかった。今後、これらの化合物について曝露評価等を実施する必要があると考えられる。

## 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）<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、VC 以外の成分が含まれる場合の判定は難しく、定量的に測定することはできない。そこで、本研究ではエアゾール製品中の噴射ガスに含まれる VC を定量的に測定する方法として、VC の液体捕集によるヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析（HS-GC/MS）法を開発し、エアゾール式塗料を中心とした 39 製品の分析を行った。また、検出された VC について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。

また、家庭用品規制法<sup>1)</sup>では現在エアゾール製品において揮発性のある溶剤 3 種、メタノール、トリクロロエチレン及び

テトラクロロエチレンが規制されている。一方、欧州では Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals（REACH）規制により上記 3 種以外にクロロホルムやジクロロメタンを含む塩素系の溶剤やシクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの非塩素系溶剤が規制されている。そこで、REACH 規制を参考に、日本で流通している家庭用品における未規制の揮発性有機化合物の実態把握を目的に、分析を実施した。

## B. 研究方法

### B1. VC 試験法の開発

#### B1.1. 試料及び試薬類

キャピラリーカラムの検討及び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で VC が検出されないことを確認したものをモデル試料として用いた（表 1）。

試料としてエアゾール式の塩化ビニル樹脂（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、ポリビニルブチラー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 2)。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、ジメチルスルホキシド (DMSO) 及び乳酸エチル (EL) 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。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 回ページして用いた。125 mL 真空捕集瓶はシグマアルドリッチ製のポリテトラフルオロエチレン製のストップコック付きのものを導入ガスでページして使用した。

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 Wall Coated Open Tubular (WCOT) カラムとして RESTEK 製 Rxi-624Sil MS (60 m, 0.32 mm, 1.8 µm)、アジレントテクノロジー製 VF-WAXms (60 m, 0.32 mm, 0.5 µm)、Phenomenex 製 ZB-1MS (60 m, 0.32 mm, 1.0 µm) を用い、Porous Layer Open Tubular (PLOT) カラムとしてアジレントテクノロジー製 CP-PoraBOND U (30 m, 0.32 mm, 7 µm)、GS-GasPro (30 m, 0.32 mm)、CP-

PoraBOND Q PT (パーティクルトラップ一体型、0.32 mm、5 µm) の 25 m 及び 50 m を用いて検討を行った。最終的に本研究では CP-PoraBOND Q PT (パーティクルトラップ一体型、50 m、0.32 mm、5 µm) を選択した。

## B1.2. 分析条件

VC は表 3 に示した分析条件で分析した。カラム温度は PLOT カラムを用いたときは 50 °C (2 min)、10 °C/min、250 °C (5 min) で、WCOT カラムを用いたときは 35 °C (5 min)、5 °C/min、120 °C、20 °C/min、200 °C (5 min) であった。

## B1.3. 試験方法

### B1.3.1. 液体捕集の検討

DMSO、EL 及び氷冷した EL を VC の捕集溶媒として検討した。窒素をアルミニウムバッグに直接採取し、アルミニウムバック内の窒素をあらかじめ 2 kPa 以下に減圧した 125 mL 真空捕集瓶に導入後、2000 µg/mL の VC 標準溶液 10 µL を真空捕集瓶のセプタムから直ちに添加した。その真空捕集瓶を 25 mL の捕集溶媒を入れた吸収瓶 (バブラー) に図 1 (a) の通り接続し、窒素を 100 mL/分で 3 分間通気し、捕集溶媒の 5 mL を HS-GC/MS の SCAN モードで分析した。分析には Rxi-624Sil MS カラムを用い、捕集溶媒はそれぞれ 4 回測定し、平均回収率を求めた。

### B1.3.2. 標準試料の調製

窒素下で調製した標準試料では、窒素をアルミニウムバッグに直接採取し、アルミニウムバック内の窒素をあらかじめ

2 kPa 以下に減圧した 125 mL 真空捕集瓶に導入後、200 µg/mL の VC-d<sub>3</sub> 内部標準溶液 2 µL と 20-, 200-, 2000-µg/mL の VC 標準溶液の 1, 2, 5 µL をそれぞれ真空捕集瓶のセプタムから直ちに添加して、VC のガス濃度が 0.16~80 µg/L になるように調製した。この真空捕集瓶を 25 mL の DMSO を入れたバブラーに図 1 (a) の通り接続し、窒素を 100 mL/分で 3 分間通気し、捕集溶液 (DMSO) の 5 mL を 50 m の CP-PoraBOND Q PT カラムを用いて HS-GC/MS の SIM モードで分析した。調製中は室温を 25 ± 2 °C に設定した。

噴射剤の存在下で調製した標準試料では、モデル試料を図 1 (b) の通り 100 mL のガス洗浄瓶及びアルミニウムバッグに接続し、噴射ガスでアルミニウムバッグ及び接続ラインを 2 回パージしたのち噴射ガスをアルミニウムバッグに捕集し、捕集したガスをあらかじめ 2 kPa 以下に減圧した 125 mL 真空捕集瓶に導入後、窒素下での標準試料と同様に VC-d<sub>3</sub> 内部標準溶液及び VC 標準溶液を添加したのち DMSO に捕集し、DMSO の 5 mL を窒素下の標準試料と同様に分析した。

試料の定量は窒素下で調製した 0-, 0.16-, 0.32-及び 0.8-µg/L の標準試料から作成した検量線で行い、内部標準物質の濃度は 0.32 µg/L になるよう調製した。

### B1.3.3. 試料の調製

試料を図 1 (b) の通り 100 mL のガス洗浄瓶及びアルミニウムバッグに接続し、噴射ガスでアルミニウムバッグ及び接続ラインを 2 回パージしたのち噴射ガスをアルミニウムバッグに捕集し、捕集した

ガスを標準試料と同様に 125 mL 真空捕集瓶に導入し、直ちに 20 µg/mL の VC-d<sub>3</sub> 内部標準溶液 2 µL を添加した。この真空捕集瓶を 25 mL の DMSO を入れたバブラーに図 1 (a) の通り接続し、窒素を 100 mL/分で 3 分間通気し、DMSO の 5 mL を標準試料の調製と同様に分析した。

試料はそれぞれ 4 回測定し、平均濃度を算出した。また、試料 No.2 の 4 回の測定値から標準偏差を求め、その 10 倍の 0.095 µg/L を定量下限値 (LOQ) とした。

### B1.3.4. エアゾール式塗料使用時の曝露量の推定及びリスク評価

「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>」を基にした曝露シナリオにより、曝露期間中の平均空気濃度 ( $Ca_t$ ) 及びエアゾール製品を使用した時の人の吸入経路における曝露量 ( $EHE [inha]$ ) を推定した。また、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 VC の吸入曝露による発がん性に対する有害性評価値 ( $10^{-5}$  リスク :  $CRL$ ) と  $EHE (inha)$  を比較することにより、ハザード比 ( $HQ$ ) を算出してリスク評価を行った。

曝露シナリオは表 4 に示した。 $Ca_t$  の算出には単純推算モードを使用した。 $Ca_t$ 、 $EHE (inha)$  及び  $HQ$  のアルゴリズムは以下の通りである。

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

$Ca_t$  は曝露期間中の VC 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ;  $Ap$

は1回の使用製品量 (L);  $W_r$  はエアゾール製品から放出された VC 濃度 ( $\mu\text{g/L}$ );  $V$  は使用する部屋の容積 ( $\text{m}^3$ )

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

$EHE (inha)$  は吸入曝露量( $\mu\text{g/kg/day}$ );  $Ca_t$  は曝露期間中の VC 濃度 ( $\mu\text{g/m}^3$ );  $Q$  は呼吸量( $\text{m}^3/\text{h}$ );  $t$  は1回の曝露時間 (h/event);  $n$  は1日の平均使用回数 (events/day);  $a (inha)$  は体内吸収率 (吸入);  $BW$  は暴露される人の体重 (kg)

$$HQ = \frac{EHE (inha)}{CRL}$$

$HQ$  はハザード比;  $EHE (inha)$  は吸入曝露量 ( $\mu\text{g/kg/day}$ );  $CRL$  は VC の吸入曝露による発がん性に対する  $10^5$  リスクの有害性評価値 ( $\mu\text{g/kg/day}$ )

## B2 未規制揮発性有機化合物調査

### B2.1. 試料及び試薬類

試料は2022年に小売店から購入したエアゾール式消臭剤 9 製品、抗菌剤 2 製品、剥離剤 13 製品、接着剤 9 製品、及び2021年に小売店から購入したエアゾール式塗料 23 製品の合計 56 製品であった(表5)。

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、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) を用いた。標準物質として 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,1,2-トリクロロエタン及び 1,2,4-トリクロロベンゼンは AccuStandard 製  $2.0 \text{ mg/mL}$  (メタノール溶

液) を、1,4-ジクロロベンゼンは関東化学製  $1 \text{ mg/mL}$  (メタノール溶液、水質試験用) を用いた。内部標準物質としてベンゼン- $d_6$  は東京化成製 99.6 atom%D を、トルエン- $d_8$  は富士フィルム和光純薬製 99.5% を用いた。

### B2.2. 試験方法

日本薬局方の残留溶媒試験法を参考に、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法を用いて表 6 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:  $20 \text{ mL}$ ) に水  $5 \text{ mL}$  を入れ、ベンゼン- $d_6$ ・トルエン- $d_8$  混合内部標準液 ( $2 \mu\text{g/mL}$ )  $50 \mu\text{L}$  を添加後、 $0.01 \sim 10 \mu\text{g/mL}$  の各混合標準液 (エタノール溶液)  $1 \text{ mL}$  を加えて PTFE 付きアルミキャップで密封し分析した。

試料は現行のメタノール、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの試験法と同様に、 $200 \text{ mL}$  三角フラスコを氷冷し、エアゾール製品の内容物をフラスコ内に噴射させ捕集した。この捕集した試料  $0.50 \text{ g}$  を試験管にとり、エタノールで  $10 \text{ mL}$  とし、その  $1 \text{ mL}$  を標準溶液と同様に操作した。1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、シクロヘキサン及びベンゼンはベンゼン- $d_6$  を内部標準物質とし、トルエン、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はトルエン- $d_8$  を内部標準物質として補正を行った。定量下限値は 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジクロロベンゼン及び 1,2,4-トリクロロベンゼンで  $0.2 \mu\text{g/g}$

(溶液濃度 : 0.01  $\mu\text{g/mL}$ )、1,1,2-トリクロロエタンで 1  $\mu\text{g/g}$  (溶液濃度: 0.05  $\mu\text{g/mL}$ ) 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 (0.01 ~ 10  $\mu\text{g/mL}$ ) になるよう試料を希釈して測定し、定量には 0.01 ~ 1  $\mu\text{g/mL}$  と 1 ~ 10  $\mu\text{g/mL}$  の 2 つの検量線を用いた。

## C. 結果及び考察

### C1. VC 試験法の開発

#### C1.1. 液体捕集の検討

空気中の VC 分析においては広くカーボンモレキュラーシブや Tenax TA などの吸着剤が用いられているが<sup>4,5)</sup>、吸着剤への吸着量は限られており、また選択性も低い。エアゾール製品の噴射ガスには様々な物質が含まれているが、最も多くを占める物質は通常 DME や LPG などの噴射剤である。一方、物質の溶媒中の溶解度の違いから、液体捕集では適切な溶媒を用いることにより目的物質を効率よく捕集することができることから、本研究ではエアゾール製品の噴射ガス中の VC の捕集方法として液体捕集を選択した。

多量の噴射剤中の VC を効率よく捕集し、かつ HS-GC/MS 分析に適した高沸点で蒸気圧が低い安全性の高い溶媒として、DMSO と EL を検討した。DMSO、EL 及び氷冷した EL に吸着させた VC の回収率はそれぞれ 75、73 及び 79% だった (表 7)。回収率は溶媒の温度が低くなると増加したが、DMSO の凝固点が 18.5°C<sup>6)</sup> であるため、DMSO における VC の回収率を上げることができなかった。VC の回収率はいずれの溶媒でも 70% を超えていたが、DMSO における VC のピーク面積値は EL

と比較して約 1.2 倍高かった。これらの結果から、DMSO は VC の HS-GC/MS 分析における優れた溶媒であり、かつ室温における VC の優れた吸着溶媒であることが示唆された。以上の結果から、DMSO を液体捕集の吸着溶媒に選定し、標準ガスを真空捕集瓶内で調製することとした。

#### C1.2. キャピラリーカラムの検討

WCOT カラムはポリシロキサンやポリエチレングリコールなどの液相を固定したカラムで、GC/MS 分析では最も一般的に使用されるカラムであるが、今回検討した WCOT カラムでは、VC が Rxi-624Sil MS で 4.00 分、VF-WAXms で 3.35 分、ZB-1MS で 3.58 分に検出され、VC の保持が弱く、噴射剤の DME 及び LPG に含まれるブタン等と接近して検出された。特に Rxi-624Sil MS では LPG に大量に含まれるブタン等と VC の保持時間が重なり、VC 特有の  $m/z$  62 及び 64 のイオンを用いても VC 測定は困難であった。VF-WAXms では  $m/z$  62 及び 64 のイオンを用いることにより DME 及び LPG と分離して測定することが可能であったが、ヘキサンと保持時間が重なり、ヘキサンを含むエアゾール製品では定量値が高く出る可能性が示唆された。ZB-1MS では、VC はトータルイオンカレント (TIC) クロマトグラムでは分離ができなかったが、 $m/z$  62 の抽出イオンクロマトグラムで DME、LPG や製品由来の物質と分離して分析された (図 2)。

PLOT カラムは多孔質ポリマーやシリカなどの固相を固定したカラムで、常温でガス状の物質の分析に多く用いられ、

近年固相の固定を改良することにより GC/MS でも使用可能となってきた。大野ら<sup>7)</sup>は PVC 製品中の VC を多孔質ポリマーが固定された PLOT カラムで分析し、良好な結果を得ている。そこで本年度は PLOT カラムのうち、極性のあるスチレングリコールメタクリレートポリマーを固定した CP-PoraBOND U 及び無極性のスチレンジビニルベンゼンポリマーを固定した CP-PoraBOND Q PT、結合シリカを固定した GS-GasPro を比較検討した。

比較検討にあたり、PLOT キャピラリーカラムの長さを 30 m、内径を 0.32 mm に固定して、3 種類の固相で分析を行った。CP-PoraBOND Q PT はパーティクルトラップがカラムの前後に各 2.5 m 装着されているため、カラム長を 30 m として分析を行った。PLOT キャピラリーカラムでは、VC は CP-PoraBOND U で 4.15~4.48 分(図 3)、CP-PoraBOND Q PT で 4.88~4.95 分(図 4)、GS-GasPro で 6.94 分(図 5)と WCOT カラムと比較して強く保持され、DME 及び LPG との分離は良好であった。ポラスポリマーを固定した CP-PoraBOND U 及び CP-PoraBOND Q PT では噴射剤の成分により保持時間やピーク形状が変動することが確認され、その傾向は極性の高い CP-PoraBOND U で顕著であった。GS-GasPro は噴射剤の成分により保持時間やピーク形状が変動せず良好に分析されたが、WCOT カラムや他の PLOT カラムで検出された捕集溶媒の DMSO は検出されなかった。GS-GasPro は噴射剤中の塩化ビニルを良好に分析することができるが、固相の結合シリカの組成は公開されておらず、また膜厚の記載もされていない。家

庭用品規制法における試験法ではカラムの固定相の組成等が明らかでなければならぬため、今後本研究ではスチレンジビニルベンゼンポリマーを固定した CP-PoraBOND Q PT を中心に検討を進めることとした。

CP-PoraBOND Q PT について、カラム長 50 m (パーティクルトラップを含む長さ 55 m) で分析した結果、VC は 9.96~10.02 分に検出され、25 m の時と比べて噴射剤の成分による保持時間やピーク形状の変動が軽減された(図 6)。また、TIC クロマトグラムでも DME 及び LPG と分離して検出された(図 7)。

### C1.3. 検量線、感度及び選択性の検討

噴射剤が VC のピーク形状や保持時間に影響を及ぼすため、窒素下で調製した VC 検量線を噴射剤の存在下で調製したものと比較した。窒素、モデル試料 A 及び B の噴射ガス下で調製した VC 検量線の相関係数は 0.16~80 µg/L の範囲で 0.9994 以上、0.16~8.0 µg/L の範囲で 0.9999 以上と良好だった。モデル試料 A 及び B の噴射ガス中の VC 濃度を窒素下で調製した検量線で定量した結果、実際の濃度の 90~105%であり、VC-d<sub>3</sub>を内部標準として使用することにより噴射剤の影響を抑制することができた。以上の結果より試料の定量には窒素下で調製した検量線を用いた。

現在、エアゾール製品に使用されている噴射剤の種類を確認するためのガスクロマトグラフ法が存在し、その定量下限値は数百 mg/L であるが<sup>8-9)</sup>、本方法は、大量の噴射剤の存在下であっても、0.1

μg/L 未満の VC を定量することが可能な感度と選択性に優れた方法であると考えられた。

#### C1.4. 試料の測定結果

39 製品中 3 製品から 0.095、0.098 及び 0.28 μg/L の VC が検出された (表 2)。No.2 と 19 は同ロットの製品で、検出された VC 濃度は近い値であった。VC が 0.28 μg/L 検出された製品 (No.3) は 2017 年に購入されたものだったが、2021 年に購入した同色・同販売者の製品 (No.14) から VC は検出されなかった。VC が検出された 3 製品は PVC を含む製品であったが、成分に PVC の表示のあった 17 製品から VC は検出されなかった。同ロットの製品から近い値の VC が検出されたことから、本方法の頑健性が高いことが示唆された。また、同じ販売者の違うロットで VC の濃度が異なっていたことは、VC が PVC 以外から混入したか、PVC の安定性によるものか、又は異なるロットで残存 VC 量の違う PVC 原料を使用したことが原因と考えられた。

本方法ではガス容量中の VC 濃度を測定しているが、報告されている PVC 中の残存 VC 量と比較するため、今回検出された VC 濃度を PVC の残存 VC と仮定した。製品の安全データシートから<sup>10)</sup>、DME の含有量を 45 w/w%、PVC の含有量を 7.5 w/w% とし、噴射ガス容量はすべて噴射剤である DME から産生されるものと仮定して、VC が検出された製品中の PVC 中の残存 VC 量を以下の数式より算出した結果、No.2 が 0.30 μg/g、No.3 が 0.89 μg/g、No.19 が 0.31 μg/g であった。

$RVC (conc.)$

$$= \frac{VC (conc.) \times DME(net) \times V}{PVC (net) \times DME_{MW}}$$

$RVC (conc.)$  は PVC 中の残存 VC 濃度 (μg/g) ;  $VC (conc.)$  は試料の噴射ガス中の VC 濃度 (μg/L) ;  $DME (net)$  は製品 100 g 中の DME 量 (g)、45 g ;  $V$  は 25°C における理想気体量 (L/mol)、24.45 L/mol ;  $PVC (net)$  は製品 100 g 中の PVC 量 (g)、7.5 g ;  $DME_{MW}$  は DME のモル質量 (g/mol)、46.07 g/mol<sup>11)</sup>

算出された残存 VC 濃度は大野ら<sup>7)</sup> や Borrelli ら<sup>12)</sup> が報告した水道配管や PVC 管の濃度と同程度であった。Borrelli ら<sup>12)</sup> は PVC 管の 86%、PVC フィッティングの 88% で VC は検出されなかった (定量下限値 : 0.1 μg/g) と報告しているが、本研究でも 85% のエアゾール式 PVC 塗料から VC は検出されなかった。算出された残存 VC 濃度と検出率から、今回検出されたエアゾール式 PVC 塗料中の VC は PVC 原料の残存 VC であることが示唆された。VC は大気や室内空気中から、それぞれ 0.013~0.11 μg/m<sup>3</sup> 及び 0.16 μg/m<sup>3</sup> (平均値) の濃度で検出されている<sup>13-14)</sup>。エアゾール式塗料から放出された VC 濃度は 95、98 及び 280 μg/m<sup>3</sup> と大気や室内空気から検出された濃度の数千倍であった。

#### C1.5. エアゾール式塗料使用時の曝露量の推定及びリスク評価

No.3 の試料について曝露シナリオ (表 4) により曝露量を推定し、リスク評価を行った。製品に含まれる VC が全て揮発



し部屋全体に均一に拡散したと仮定した時、*EHE (inha)*は 0.0047  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ であった。発がん性に対する有害性評価値 ( $10^{-5}$  リスク) を 4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ <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。従って、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 の吸入曝露による人への健康影響はないと考えられた。

## C2. 未規制揮発性有機化合物調査

測定対象物質は REACH 規制により基準が設けられているが (表 8)、今回分析した試料から 1,1-ジクロロエチレン、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は検出されなかった。ジクロロメタンは 19 製品、クロロホルムは 2 製品、シクロヘキサンは 41 製品、ベンゼンは 33 製品、トルエンは 50 製品から検出された (表 9) 。塗料の 2 製品 (塗-2 及び 7) は同ロットであり、2 製品ともシクロヘキサン、ベンゼン及びトルエンが同程度検出されたことから、本分析方法は頑健性が高いことが示唆された。ジクロロメタン、クロロホルム及びベンゼンは検出されたが、REACH 規制の基準を満たしていた。シクロヘキサンはクロロプレンを基剤とした接着剤 1 製品 (接-3)、トルエンは接着剤 3 製品 (接-3、6、8) 及び塗料 4 製品 (塗-10、11、19、22) で REACH 規制の基準を満たしていなかった。今後、これらの化合物について曝露評価等を実施する必要があると考えられる。

## D. まとめ

家庭用エアゾール製品中の噴射ガスに含まれる VC 試験法を開発した。VC の液体捕集の検討では、EL 及び DMSO を検討した結果、室温での回収率が高く、測定時の VC のピーク面積値が高い DMSO を捕集溶媒に選定した。キャピラリーカラムの検討では 7 種類のカラムを検討した結果、PoraBOND Q PT (パーティクルトラップ一体型、50 m、0.32 mm、5  $\mu\text{m}$ ) が噴射剤との分離、VC のピーク形状及び保持時間の安定性において優れていた。VC- $\text{d}_3$  を内部標準物質に用いて、窒素、DME 及び LPG の存在下で調製した標準ガスを基に検量線を作成した結果、0.16~80  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の範囲で相関係数 0.9994 以上と良好な直線性を示した。試料の定量は窒素下で調製した検量線を用いて行った。エアゾール式塗料を中心に 39 製品を分析した結果、3 製品から 0.095、0.098 及び 0.28  $\mu\text{g}/\text{L}$  の VC が検出された。検出された製品はいずれも成分に PVC が表示されていたが、成分に PVC の表示のあった 17 製品から VC は検出されなかった。検出された VC を製品に使用された PVC の残存 VC と仮定して既報の PVC 中の残存 VC 量と比較した結果、検出された VC は PVC の残存 VC である可能性が示唆された。VC が 0.28  $\mu\text{g}/\text{L}$  検出された製品の吸入経路における曝露量を曝露シナリオにより推定し、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、ハザード比は 0.0012 と十分に低く、検出された濃度に基づく推定曝露量では人への健康影響はないと考えられた。

未規制の揮発性有機化合物として、

REACH 規制で規制されている 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、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について、エアゾール式消臭剤、抗菌剤、剥離剤、接着剤及び塗料の 56 製品について分析を行った。1,1-ジクロロエチレン、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はいずれの試料からも検出されなかった。ジクロロメタン、クロロホルム及びベンゼンは検出されたが、REACH 規制の基準を満たしていた。シクロヘキサンはクロロプレンを基剤とした接着剤 1 製品、トルエンは接着剤 3 製品及び塗料 4 製品で REACH 規制の基準を満たしていなかった。今後、これらの化合物について曝露評価等を実施する必要があると考えられる。

## E. 研究発表

### E1. 論文発表

1) Sugaya N., Inoue K., Tahara M., Kawakami T.: Analysis and risk assessment of vinyl chloride emitted from aerosol products, *J Environ Sci Health Part A*, 58, 284-294, 2023.

### 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)
- 2) 菅谷なえ子・井上薫・田原麻衣子・河上強志: 家庭用品規制法におけるエア

ゾール製品中塩化ビニルモノマー試験法の検討、第 59 回全国衛生化学技術協議会年会 (2022. 10)

## 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一百十二号
- 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暴露量の求め方、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
- 4) Salthammer, T. Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants. *Indoor Air*. 2016, 26, 25–38. DOI: 10.1111/ina.12173
- 5) Richter, M.; Juritsch, E.; Jann, O. Determination of recovery rates of adsorbents for sampling very volatile organic compounds (C1–C6) in dry and humid air in the sub-ppb range by use of

- thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2020, 1626, 1–9. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461389.
- 6) National Center for Biotechnology Information. PubChem compound summary for CID 679, dimethyl sulfoxide. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-sulfoxide> (accessed March 10, 2023).
- 7) 大野浩之、六鹿元雄、河村葉子、鈴木昌子、青山大器、ヘッドスペース-GC/MS によるポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデン製品中の塩化ビニルおよび塩化ビニリデンの分析、*食品衛生学雑誌*、46、8-12、2005. DOI: 10.3358/shokueishi.46.8.
- 8) California Environmental Protection Agency, Air Resources Board, Special Analysis Section, Northern Laboratory Branch, Monitoring and Laboratory Division. MLD SOP SAS05: Standard operating procedure for the determination of compounds in aerosol consumer product propellant by gas chromatography, August 18, 2010, Revision 3.2. <https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/2020-05/sas05.pdf> (accessed March 10, 2023).
- 9) Nourian, A.; Abba, M. K.; Nasr, G. G. Measurements and analysis of non-methane VOC (NMVOC) emissions from major domestic aerosol sprays at “source”. *Environ. Int.* 2021, 146, 106152. DOI: 10.1016/j.envint.2020.106152.
- 10) Tamiya, Inc. Safety data sheet (Tamiya Color Spray PS-14), <http://www.filia.com/catalog/sikkerhedsblad/543164.pdf> (accessed March 10, 2023).
- 11) National Center for Biotechnology Information. PubChem compound summary for CID 8254, dimethyl ether. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-ether> (accessed March 10, 2023).
- 12) Borrelli, F. E.; de la Cruz, P. L.; Paradis, R. A. Residual vinyl chloride levels in U.S. PVC resins and products: Historical perspective and update. *J. Vinyl Addit. Technol.* 2005, 11, 65–69. DOI: 10.1002/vnl.20040.
- 13) Okada, Y.; Nakagoshi, A.; Tsurukawa, M.; Matsumura, C.; Eiho, J.; Nakano T. Environmental risk assessment and concentration trend of atmospheric volatile organic compounds in Hyogo prefecture, Japan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012, 19, 201–213. DOI: 10.1007/s11356-011-0550-0.
- 14) Logue, J. M.; McKone, T. E.; Sherman, M. H.; Singer, B. C. Hazard assessment of chemical air contaminants measured in residences. *Indoor Air.* 2011, 21, 92–109. DOI: 10.1111/j.1600-0668.2010.00683.x.

表1 モデル試料

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 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	

表2 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
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	
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	

表2 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
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	

\*LOQ: 0.095 μg/L (No.2の4回繰り返し測定 of 標準偏差より算出)

表3 分析条件

HSオートサンプラー	
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
GC-MS	
オープン温度	50°C (2分) → 10°C/分 → 250°C (5分) <sup>*1</sup> 35°C (5分) → 5°C/分 → 120°C → 20°C/分 → 200°C (5分) <sup>*2</sup>
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)

\*<sup>1</sup> PLOTカラム使用時

\*<sup>2</sup> WCOTカラム使用時

表 4 曝露シナリオ及びパラメーター

曝露シナリオ	
<ul style="list-style-type: none"> <li>● 100 mL のエアゾール式塗料を 20 m<sup>3</sup> の部屋でプラモデルに使用している</li> <li>● 噴射ガス中に 0.28 µg/L の VC を含んでいる</li> <li>● 1 回の使用で 10 L のガスを放出すると仮定する</li> <li>● 換気は想定しない</li> <li>● 1 日に 2 回使用すると仮定する</li> <li>● 1 回の使用後 1 時間部屋に滞在すると仮定する</li> <li>● 成分に含まれる VC と噴射ガスはすべて揮発し、均一に部屋に広がると仮定する</li> </ul>	
曝露パラメーター	
使用容量 (1 回) (Ap)	10 L
VC の含有量 (Wr)	0.28 µg/L
部屋の容積 (V)	20 m <sup>3</sup>
使用後の滞在時間 (t)	1 h/count
呼吸量 (Q)	0.833 m <sup>3</sup> /h
体重 (BW)	50 kg
体内吸収率 (a)	1 (100%)
1 日の使用頻度 (n)	2 回

表5 試料リスト

No.	製品	容量・重量	成分	噴射剤	備考(色等)
消-1	トイレ用消臭剤	330 mL	植物抽出消臭剤、除菌剤、エタノール	LPG	
消-2	トイレ用消臭・芳香剤	280 mL	両性界面活性剤消臭剤、植物抽出物、エタノール	LPG	
消-3	トイレ用消臭・芳香剤	350 mL	イオン系消臭剤、植物抽出物、エタノール、イソプロピルメチルフェノール(IPMP)、香料	LPG	
消-4	室内用消臭・芳香剤	275 g	消臭成分、香料、保存料、水、エタノール	窒素ガス	
消-5	室内用芳香剤	85 g	天然果皮抽出オイル	圧縮空気	
消-6	室内用消臭・芳香剤	160 mL	消臭成分、オーガニックエキス、香料、エタノール	LPG	
消-7	消臭剤	420 mL	植物抽出物	DME	
消-8	消臭剤	230 mL	消臭有用菌	DME	
消-9	室内・生ごみ用消臭剤	280 mL	エタノール、緑茶抽出消臭剤、グレープフルーツ種子エキス、無機系抗菌剤(Ag <sup>+</sup> 配合)	LPG	
抗-1	抗菌コーティング剤	200 mL	酸化チタン	DME	
抗-2	抗菌コーティング剤	200 mL	光触媒(酸化チタン)、水	DME	
剥-1	塩ビフィルム剥離剤	420 mL	メチルエチルケトン(60~65%)	LPG	
剥-2	有機溶剤系クリーナー	220 mL	天然オレインジオイル、	LPG	
剥-3	らくがき消し	180 mL	ミネラルスピリット、アルコール系溶剤	LPG	
剥-4	シールはがし	180 mL	酢酸ブチル、ミネラルスピリット、 <u>シクロヘキサン</u>	LPG	
剥-5	シールはがし、落書き消し、のり落とし	50 mL	IPA、ミネラルスピリット、界面活性剤	LPG	
剥-6	シール・テープ・接着剤はがし	220 mL	天然オレインジオイル	DME	
剥-7	ラベルはがし	220 mL	石油系溶剤(48%)	LPG	
剥-8	非ジクロロメタン水系塗料剥離剤	420 mL	記載なし	DME	業務用
剥-9	粘着シール剥離剤	420 mL	有機溶剤(キシレン、エチルベンゼン含む)	LPG	業務用
剥-10	落書き落とし	400 mL	有機溶剤、アミン	DME	
剥-11	強力落書き落とし	420 mL	アルコール類、リモネン	DME	
剥-12	塗膜剥離剤	300 mL	有機溶剤、界面活性剤、増粘剤	DME	
剥-13	塗料剥離剤	300 mL	有機溶剤、界面活性剤、水	DME	



表5 試料リスト(つづき)

No.	製品	容量・重量	成分	噴射剤	備考(色等)
接-1	溶剤型接着剤	430 mL	アクリルゴム(5%)、有機溶剤(45%)：ノルマルヘキサン、アセトン、イソヘキサン、 噴射剤(50%)：LPG	LPG	
接-2	溶剤型接着剤	430 mL	スチレン・ブタジエンゴム(20%)、有機溶剤(43%)：ノルマルヘキサン、イソヘキサン、 噴射剤(37%)：DME	DME	
接-3	溶剤型接着剤	430 mL	クロプロレンゴム(15%)、有機溶剤(43%)：アセトン、 <u>シクロヘキサン</u> 、ノルマルヘキサン、 イソヘキサン、噴射剤(42%)：DME	DME	
接-4	溶剤型接着剤	430 mL	アクリル樹脂(10%)、有機溶剤(54%)：イソヘキサン、アセトン、ノルマルヘキサン、 噴射剤：DME(36%)	DME	
接-5	溶剤型接着剤	430 mL	スチレン・ブタジエンゴム(25%)、有機溶剤(35%)：ノルマルペンタン、アセトン、 噴射剤(40%)：DME	DME	
接-6	溶剤型接着剤	430 mL	スチレン・ブタジエンゴム(10%)、有機溶剤(40%)：ノルマルペンタン、アセトン、 <u>トルエン</u> 、 噴射剤(50%)：DME	DME	
接-7	溶剤型接着剤	430 mL	スチレン・ブタジエンゴム(20%)、有機溶剤(43%)：ノルマルヘキサン、イソヘキサン、 噴射剤(37%)：DME	DME	
接-8	溶剤型接着剤	430 mL	アクリルゴム(8%)、有機溶剤(51%)：ノルマルヘキサン、噴射剤(41%)：DME	DME	
接-9	溶剤型接着剤	430 mL	記載なし	DME	業務用
塗-1	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	白
塗-2	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	マスタートダイエロー (塗-7と同ロット)
塗-3	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	白
塗-4	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	赤
塗-5	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	黒
塗-6	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	青
塗-7	ポリカーボネート用合成樹脂塗料	100 mL	塩化ビニル樹脂、顔料、染料、有機溶剤	DME	マスタートダイエロー (塗-2と同ロット)
塗-8	ラッカー塗料	100 mL	アクリル樹脂、ニトロセルロース、顔料、染料、有機溶剤	DME	白
塗-9	ラッカー塗料	100 mL	アクリル樹脂、ニトロセルロース、顔料、染料、有機溶剤	DME	赤

表5 試料リスト(つづき)

No.	製品	容量・重量	成分	噴射剤	備考(色等)
塗-10	合成樹脂塗料	300 mL	合成樹脂、有機溶剤	DME	透明
塗-11	合成樹脂塗料(プライマー)	400 mL	塩素化ポリオレフィン、有機溶剤	DME	透明
塗-12	水性合成樹脂塗料	150 mL	シリコン変性アクリル樹脂、顔料、有機溶剤、水	DME	白
塗-13	ラッカー塗料	300 mL	ニトロセルロース、アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	白
塗-14	ラッカー塗料	300 mL	ニトロセルロース、合成樹脂、顔料、有機溶剤	DME	白
塗-15	合成樹脂塗料	300 mL	石油樹脂、顔料、有機溶剤	LPG	ゴールド
塗-16	水性合成樹脂塗料	300 mL	アクリル樹脂、顔料、水、有機溶剤	DME	白
塗-17	合成樹脂塗料	100 mL	アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	白
塗-18	ラッカー塗料(木用プライマー)	100 mL	ビニル樹脂、ニトロセルロース、有機溶剤	DME	透明
塗-19	ラッカー塗料	300 mL	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	白
塗-20	合成樹脂塗料	300 mL	アクリル樹脂、顔料、有機溶剤	DME	白
塗-21	合成樹脂塗料	300 mL	シリコン樹脂、顔料、有機溶剤	DME	黒
塗-22	ラッカー塗料	300 mL	ニトロセルロース、アルキド樹脂、顔料、有機溶剤	DME	白
塗-23	プリント回路基板用コーティング剤	290 mL	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	透明

表6 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°C、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°C、200°C
ガスクロマトグラフ質量分析計	
オープン温度	35°C (5分) → 5°C/分 → 170°C → 20°C/分 → 240°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
スキャンレンジ	m/z 30–250

表7 液体捕集操作における VC の回収率

	DMSO	EL	氷冷した EL
平均 (%、各溶媒に添加された VC に対する回収率)	75	73	79
平均 (%、DMSO に添加された VC に対する回収率)	75	62	67
相対標準偏差 (%)	2.6	2.8	0.84

表8 REACH規制における家庭用品に関する規制内容

測定対象物質	Cas No.	規制内容
1,1-ジクロロエチレン	75-35-4	0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
ジクロロメタン	79-09-2	塗料剥離剤において、0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
クロロホルム	67-66-3	0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
シクロヘキサン	110-82-7	ネオプレン(クロロプレン)を基剤とした350 g以上の製品の接着剤において、0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
ベンゼン	71-43-2	0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
トルエン	108-88-3	接着剤またはスプレー塗料において、0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
1,1,2-トリクロロエタン	79-00-5	0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
1,4-ジクロロベンゼン	106-46-7	室内の芳香・消臭剤において、1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない
1,2,4-トリクロロベンゼン	120-82-1	0.1 wt%以上含有する製品を流通または使用させない

表9 分析結果 (µg/g)

No.	ジクロロメタン	クロロホルム	シクロヘキサン	ベンゼン	トルエン
消-1	ND	ND	2.3	2.5	1.4
消-2	ND	ND	ND	ND	ND
消-3	ND	ND	ND	7.4	4.0
消-4	ND	ND	ND	ND	ND
消-5	ND	ND	ND	ND	0.53
消-6	ND	ND	8.9	2.5	0.76
消-7	ND	ND	ND	ND	ND
消-8	ND	ND	ND	ND	ND
消-9	ND	ND	2.8	0.61	ND
抗-1	ND	ND	ND	ND	23
抗-2	ND	ND	ND	ND	ND
剥-1	ND	ND	ND	0.30	50
剥-2	ND	ND	ND	ND	0.52
剥-3	ND	ND	ND	0.25	9.2
剥-4	ND	ND	360000 (36 wt%)	0.34	1.1
剥-5	0.33	ND	30	0.88	130
剥-6	ND	ND	8.7	ND	0.44
剥-7	ND	ND	860	1.9	1.1
剥-8	2.7	ND	ND	0.32	6.0
剥-9	ND	ND	4.3	0.85	140
剥-10	7.2	ND	4.7	ND	23
剥-11	ND	ND	3.0	ND	60
剥-12	150	ND	7.7	ND	73
剥-13	3.4	ND	5.5	0.37	70
接-1	ND	ND	12000 (1.2 wt%)	0.90	1.9
接-2	ND	ND	1400 (0.14 wt%)	ND	16
接-3	ND	ND	<u>290000 (29 wt%)</u>	0.21	<u>2400 (0.24 wt%)</u>
接-4	ND	ND	8.1	0.61	990
接-5	1.0	1.2	180	0.27	26
接-6	ND	ND	0.79	20	<u>280000 (28 wt%)</u>
接-7	ND	ND	1100 (0.11 wt%)	ND	12
接-8	ND	ND	160	4.5	<u>28000 (2.8 wt%)</u>
接-9	ND	ND	160	ND	61
塗-1	0.38	ND	1.1	ND	74
塗-2	ND	ND	2.4	0.85	480
塗-3	ND	ND	1.2	0.32	12

表9 分析結果 (μg/g) (つづき)

No.	ジクロロメタン	クロロホルム	シクロヘキサン	ベンゼン	トルエン
塗-4	ND	ND	1.8	ND	24
塗-5	ND	ND	1.5	ND	30
塗-6	0.27	ND	7.0	0.46	110
塗-7	ND	ND	2.3	0.76	510
塗-8	2.0	ND	28	ND	68
塗-9	0.39	ND	2.3	ND	59
塗-10	2.0	ND	1.3	9.9	<u>180000 (18 wt%)</u>
塗-11	ND	230	97	66	<u>630000 (63 wt%)</u>
塗-12	1.3	ND	3.5	ND	170
塗-13	0.20	ND	5.1	34	84
塗-14	3.3	ND	8.6	ND	140
塗-15	ND	ND	ND	0.66	750
塗-16	ND	ND	ND	200	110
塗-17	ND	ND	ND	ND	110
塗-18	1.3	ND	11	0.25	370
塗-19	0.46	ND	53	92	<u>1100 (0.11 wt%)</u>
塗-20	3.1	ND	3.1	140	590
塗-21	0.4	ND	1.0	12	870
塗-22	1.3	ND	13	23	<u>170000 (17 wt%)</u>
塗-23	ND	ND	3.5	0.24	34

ND: 定量下限値未満

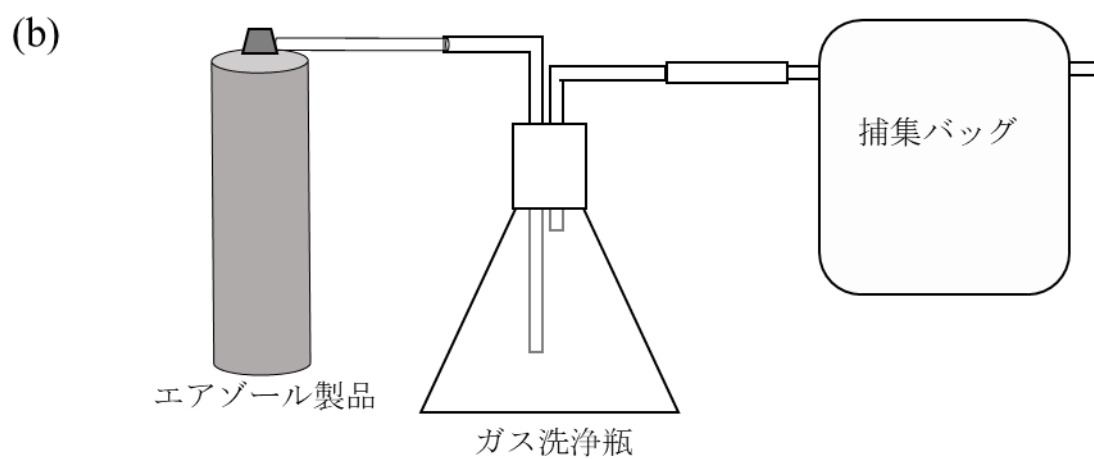
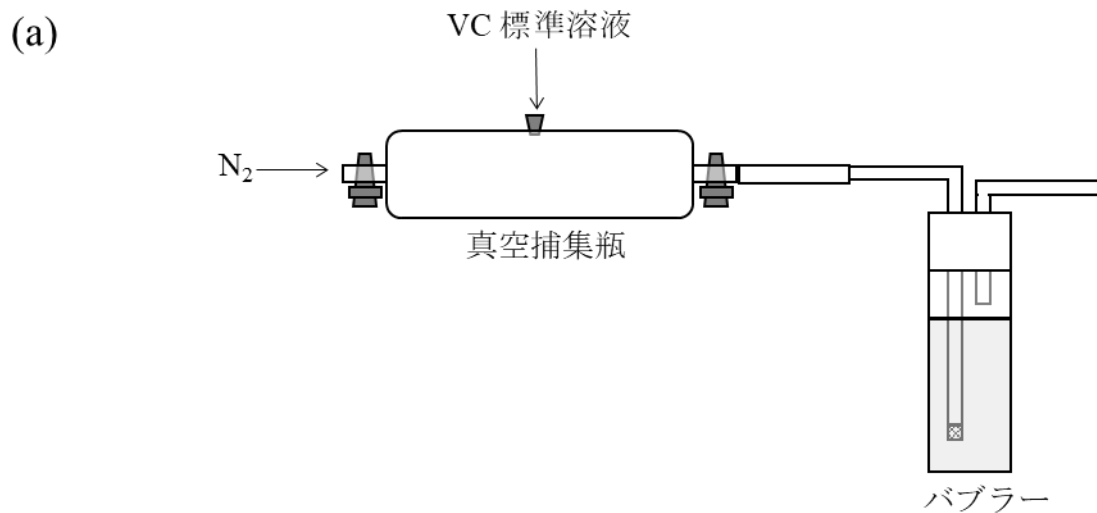


図1 捕集方法

- (a) 試料中の VC 及び他の成分の真空捕集瓶から捕集溶媒への導入方法  
 (b) エアゾール製品からの噴射ガスの採取方法

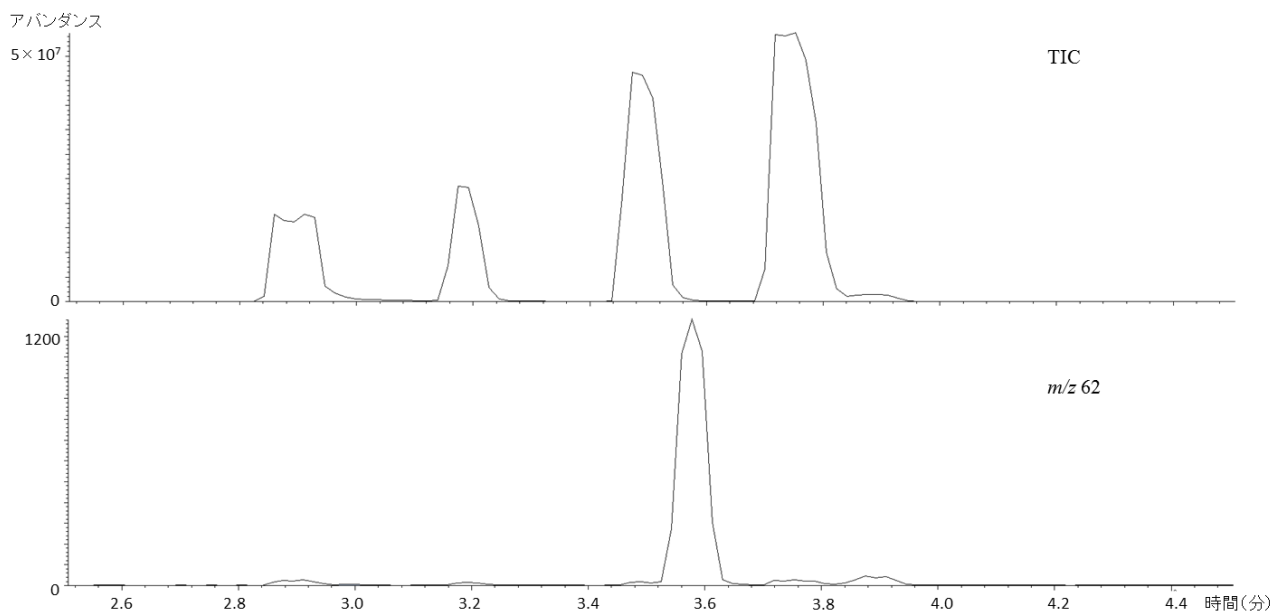


図2 ZB-1MS を用いた試料中の VC のクロマトグラム

試料2(噴射剤:LPG)の噴射ガス125 mLにVC2000  $\mu\text{g/mL}$ を10  $\mu\text{L}$ 添加したもの(気体濃度62.6 ppm)

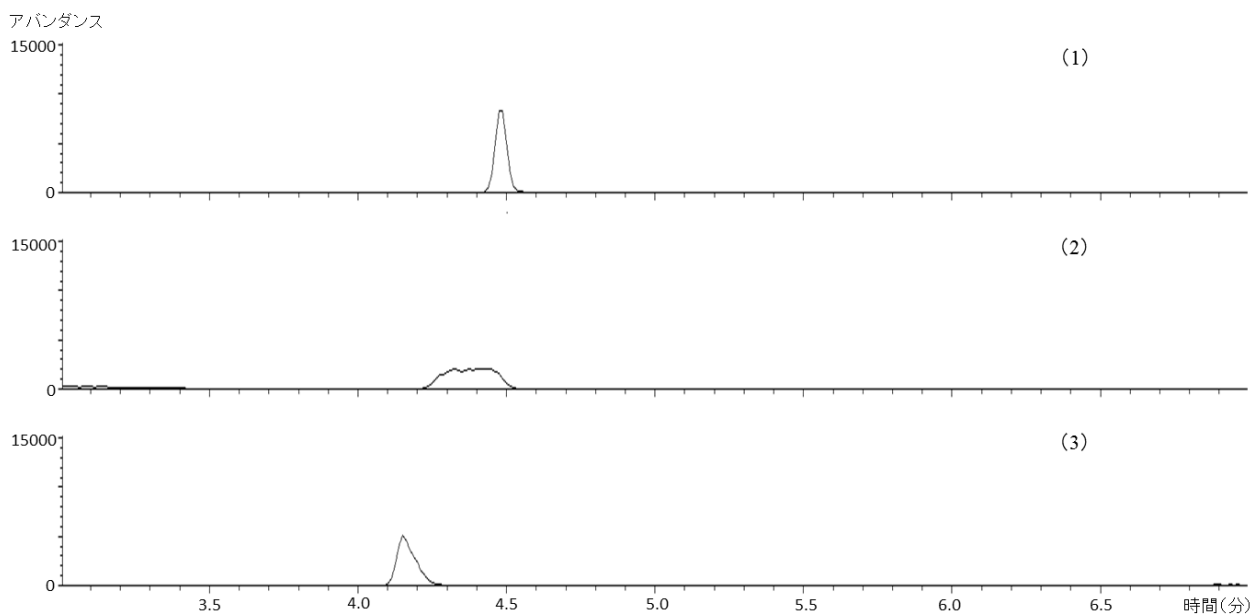


図3 CP-PoraBOND U (カラム長:30 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム( $m/z$  62)

(1) 窒素、(2) 試料3(噴射剤:DME)、(3) 試料2(噴射剤:LPG)

窒素及び噴射ガス125 mLにVC2000  $\mu\text{g/mL}$ を5  $\mu\text{L}$ 添加したもの(気体濃度31.3 ppm)

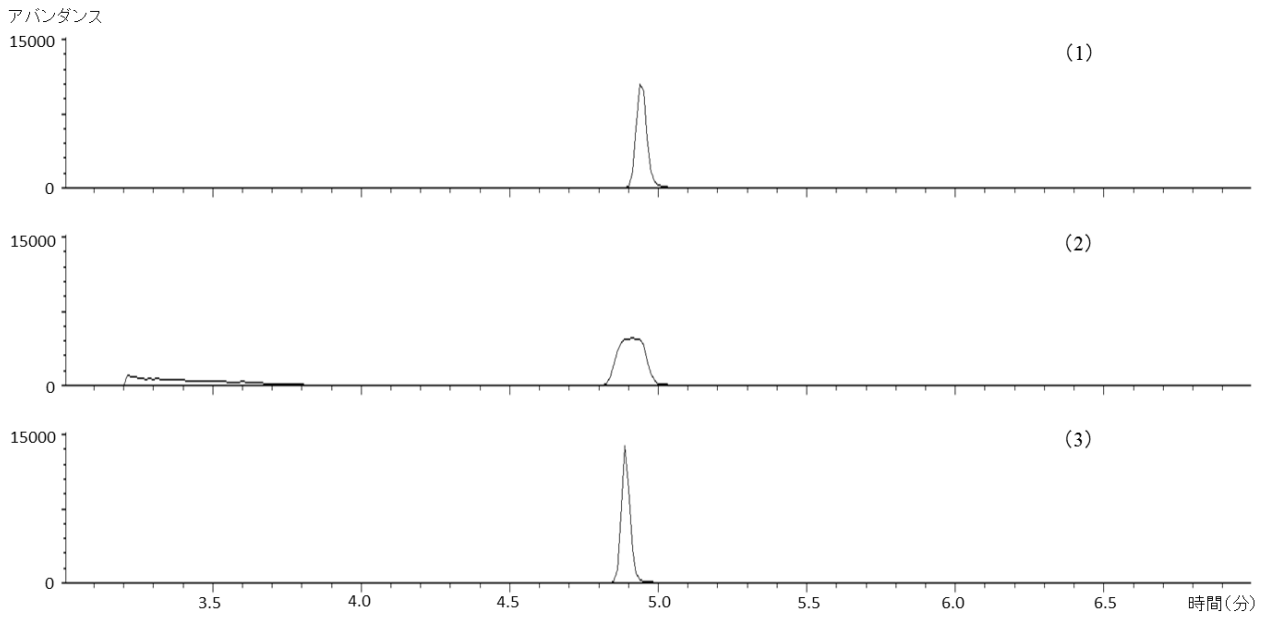


図4 CP-PoraBOND Q (カラム長:25 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム( $m/z$  62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤 : DME)、(3) 試料2 (噴射剤 : LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000  $\mu\text{g/mL}$  を 5  $\mu\text{L}$  添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)

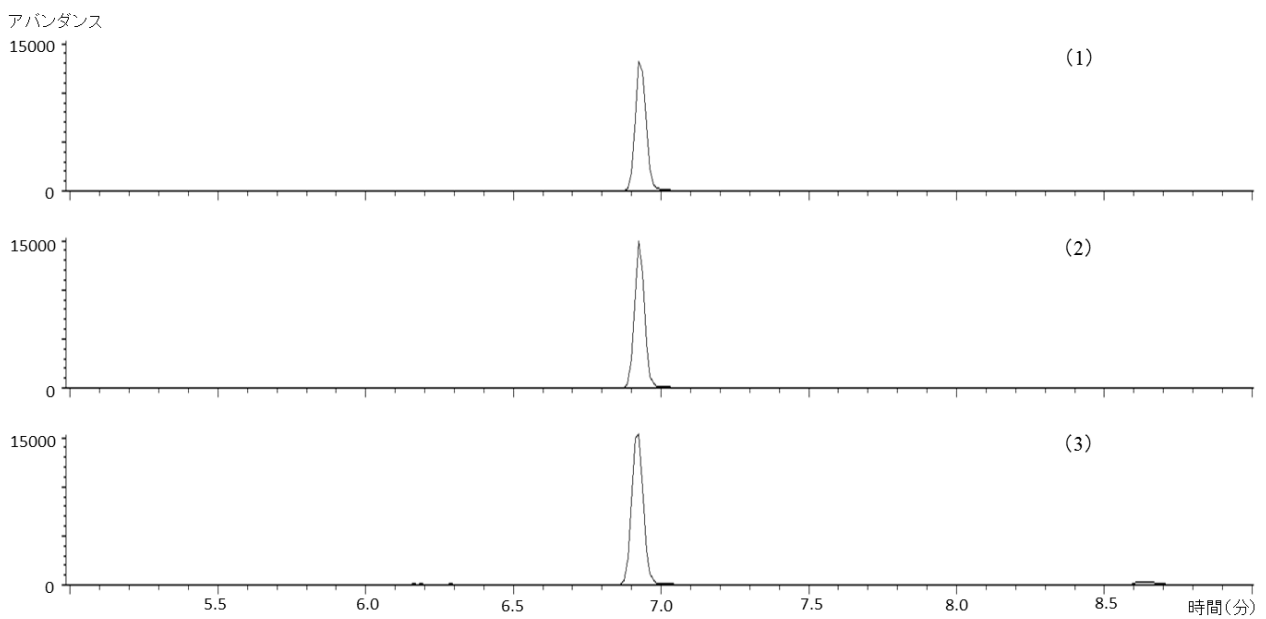


図5 GS- GasPro (カラム長:30 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム( $m/z$  62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤 : DME)、(3) 試料2 (噴射剤 : LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000  $\mu\text{g/mL}$  を 5  $\mu\text{L}$  添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)



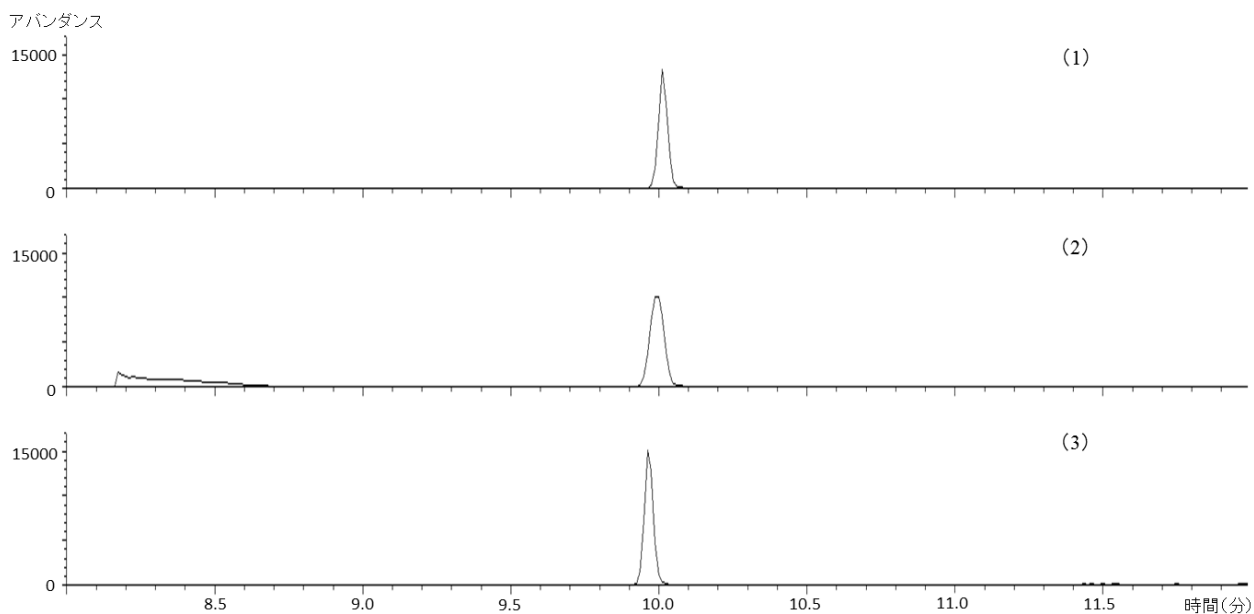


図6 CP-PoraBOND Q (カラム長:50 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム( $m/z$  62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤 : DME)、(3) 試料2 (噴射剤 : LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を 5  $\mu\text{L}$  添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)

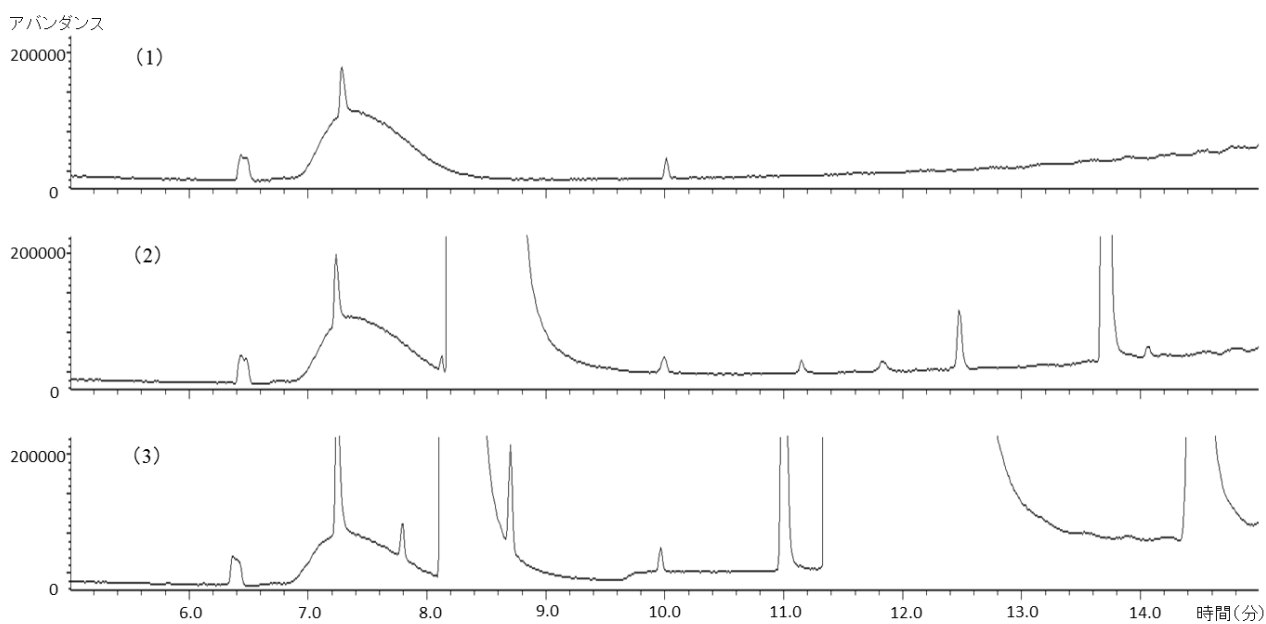


図7 CP-PoraBOND Q (カラム長:50 m)を用いた VC の TIC クロマトグラム

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤 : DME)、(3) 試料2 (噴射剤 : LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を 5  $\mu\text{L}$  添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)