

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）

R4 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

家庭用品において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 製品の分析を行った。

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分析を行った結果、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。

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）¹⁾ 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²⁾ 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。

本研究では 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測定を行い、実態を把握することを目的とする。

本年度は測定対象物質として 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、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選定し、エアゾール製品の分析を行ったので報告する。

B. 研究方法

B1. 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 1)。

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 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 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-d₆は東京化成製 99.6 atom%D を、トルエン-d₈は富士フィルム和光純薬製 99.5%

を用いた。

B2. 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 2 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、ベンゼン-d₆・トルエン-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 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 g を試験管にとり、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-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-d₆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-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-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 µg/g (溶液濃度: 0.01 µg/mL)、1,1,2-トリクロロエタンで 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 (0.01~10 µg/mL) になるよう試料を希釈して測定し、定量には 0.01~1 µg/mL と 1~10 µg/mL の2つの検量線を用いた。

C. 結果及び考察

C1. 検量線の検討

標準液濃度 0.01~10 µg/mL (1,1,2-トリクロロエタンについては0.05~10 µg/mL) の検量線について検討した結果、すべての物質で相関係数 0.9994 以上の良好な検量線が得られた。しかし、低濃度の定量性の精度を高めるため、試料の測定においては 0.01~1 µg/mL と 1~10 µg/mL の2つの検量線で定量を行った。

C2. 試料の分析

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 3)、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 4)。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

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、家庭用品規制法で規制されていないが 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の分析を行った。

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 (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。

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・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回全国衛生化学協議会年会, 川崎, 2022.

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) 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

表1 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 ⁺ 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	天然オレジンオイル、	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、シクロヘキサン	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	天然オレジンオイル	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1 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	クロプレンゴム(15%)、有機溶剤(43%)：アセトン、シクロヘキサン、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、トルエン、 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	マスタードイエロー (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	青
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	黒
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	マスタードイエロー (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1 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	ワッカー塗料	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	ワッカー塗料	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	ワッカー塗料(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	ワッカー塗料	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	ワッカー塗料	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2 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3 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4 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4 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