Bull. Natl. Inst. Health Sci., **126**, 88-92（2008） **Notes**

ハンドスプレー式家庭用品から放散する揮発性有機化合物に関する研究

香川（田中）聡子，神野透人[#]，小濱とも子，西村哲治，徳永裕司

Volatile Organic Compounds Emitted from Spray-Type Household Products

Toshiko Tanaka-Kagawa, Hideto Jinno[#], Tomoko Obama, Tetsuji Nishimura and Hiroshi Tokunaga

There are a large number of chemicals included in household products that are suspected of causing human health problems. The purpose of this research is to estimate the influence of chemical emission from the spray-type household products upon the indoor air quality. The volatile organic compound (VOC) emissions were investigated for 120 products including air freshener, odor neutralizer, fabric refresher, hair care and hair styling products by dynamic headspace − gas chromatography/mass spectrometry (DHS-GC/MS) analysis. In 101 samples which were successfully measured in this study, the highest concentration of total VOC (TVOC) emission was 833 μg/g, the median and the mean values were 73 μg/g and 162 μg/g, respectively. Based on the emission concentration, the impacts on the indoor TVOC were estimated by the simple model with a space volume of 17.4 m^3. The maximum value of expected TVOC increment was 119 μg/m^3, and the increment which exceeded 10% of the current provisional target value 400 μg/m^3, namely 40 μg/m^3, were found in 16 samples. As VOCs emitted from samples, linalool (67 samples: 0.7-195.9 μg/g), d-limonene (51 samples: 0.6-216.2 μg/g), 1-butanol (51 samples: 0.2-46.8 μg/g), 2-(2-ethoxyethoxy) ethanol (24 samples: 0.7-339.5 μg/g) 2-(2-methoxyethoxy) ethanol (10 samples: 0.8-5.4 μg/g) were found. In addition, xylene (8 samples: 0.5-25.5 μg/g as *m,p*-xylene, 3 samples: 13.3-14.7 μg/g as o-xylene), ethylbenzene (3 samples: 15.6-21.7 μg/g), styrene (1 sample: 0.8 μg/g) were detected. These results suggest that the use of the spray-type products cannot be a serious cause of the indoor air pollution because chemical load for indoor air is transient from the usage of the products. However, it is still necessary to improve the test methods applicable for a broad range of household articles, since 19 out of 120 products which contained high levels of specific chemicals were not successfully determined under these test conditions.

Keywords: Indoor Air, Volatile Organic Compounds, Household Products, Dynamic Headspace-GC/MS Analysis

1．はじめに

室内環境化学物質に起因すると考えられるいわゆるシックハウス症候群などの健康被害の増加に伴って，建材や家具等の家庭用品から放散される化学物質に大きな関心が寄せられている．関係省庁では連携して化学物質による室内空気汚染防止対策（シックハウス対策）を総合的に推進しており，その一環として「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（厚生労働省）」の中間報告書に基づいて，これまでにformaldehyde，toluene及びxylene等13物質について室内濃度指針値が策定されている[1)]．また，室内における化学物質の主要な発生源の一つである建材に関しては，建築基準法の改正によって放散化学物質の低減化策が講じられている[2)]．一方，居住者によって家庭内に持ち込まれる様々な家庭用品には多種多様な化学物質が使用されていることから，室内空気の汚染源としての可能性が指摘されつつあるものの，それらの製品から放散される化学物質の室内空気への負荷については情報が限られている[3,4)]．

そこで本研究では，室内環境中の化学物質に対する家庭用品の寄与を明らかにする目的で，ハンドスプレー式の空間噴霧型家庭用品120試料について揮発性有機化合

To whom correspondence should be addressed:
Hideto Jinno; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya, Tokyo 158-8501, Japan; Tel: 03-3700-1141 ext.257, Fax: 03-3707-6950; E-mail: jinno@nihs.go.jp

物（VOC）の放散量をDynamic Headspace − Gas Chromatography/Mass Spectrometry（DHS-GC/MS）法で測定し，室内環境に対する影響について考察を行った．

２．実験方法

２．１　試料

製品形態としてハンドスプレー式の家庭用品120試料（衣類，布製品，空間用消臭剤等59試料，及び整髪剤・化粧品等61試料）を調査対象とした．各試料は小売販売店，あるいはインターネットショップより購入した．

２．２　DHS-GC/MS法によるVOCの定量

２．２．１　混合標準溶液の調製

メタノールに溶解した各標準物質を混合してそれぞれの化合物を50 μg/mLの濃度で含む混合標準原液を調製し，メタノールで段階希釈して混合標準溶液を調製した，石英製ヘッドスペースバイアル瓶（20 mL，22 mm×75 mm：ジーエルサイエンス（株））に，各標準物質が2 ng～500 ngとなるようにマイクロシリンジを用いて混合標準溶液を採取し，耐熱性セプタム及びアルミ製キャップを用いて密封して検量線作成用標準試料とした．

２．２．２　試験試料の調製

試験試料10 μLをガラス製ヘッドスペースバイアル瓶（20 mL，22 mm×75 mm：クロマコール社）に採取して秤量し，耐熱性セプタム（ジーエルサイエンス（株））及びアルミ製キャップ（ジーエルサイエンス（株））を用いて密封したものを試験試料とした．一試料について二検体調製し試験に供した．

なお，試料中特定のVOC濃度が極めて高く試験試料液量を10 μLとした分析では定量不可能であった試料については，採取する試料液量を5 μLに減量した．

また，エタノールを高濃度に含む試験試料をガラス製バイアル瓶に採取して分析を行った場合，試料由来のエタノールとガラスバイアル瓶由来のホウ酸が反応して生成したエステル化合物（triethyl borate）が定量分析の妨害となることが判明したので，該当する試料に関しては石英製ヘッドスペースバイアル瓶を用いて再分析を行った．

２．２．３　DHS-GC/MS法によるVOCの分析

DHS-GC/MSによるVOCの測定には，HT3（Tekmar社）及びGC/MS QP-2010（島津製作所（株））を使用した．精秤してガラスバイアルに封入した試料に40℃，毎分50 mLの流速で10分間Heガスを通気し，揮散したVOCをGLトラップ１（ジーエルサイエンス（株））に捕集した．トラップを220℃で２分間加熱し，脱着したVOCをスプリット比50：１でRtx-１カラム（0.32 mm×60 m，1 μm，Restek社）に導入した．カラム温度は，40℃で２分間保持した後に毎分５℃の速度で250℃まで昇温し，m/z 35-350のイオンを測定した．測定対象化合物としては，*n*-hexaneから*n*-hexadecaneの間の保持時間に溶出される85物質（Table１）とし，定量用質量数のピーク面積から検量線を用いて個別に定量するとともに，トータルイオンクロマトグラムのピーク面積積分値からtotal VOC（TVOC）量を算出してtoluene換算値として示した．尚，試験試料の測定は，試験試料調製後72時間以内に実施した．

２．３　結果の算出及び解析

VOC放散濃度及び製品使用時の気中濃度増分予測値を算出した．今回の調査では，40℃でヘリウムガスを毎分50 mLの流速で30分間通気し，その間に揮散する化学物質についてGC/MS法により測定を行ったが，本条件においては小形チャンバー法[5)]と比較していわゆる換気効率が高く，床・顔・衣類等へ付着した成分の再放散も含めたTVOC量が評価できると考えられる．

２．３．１　製品重量あたりのVOC放散濃度の算出

製品1 gあたりのVOC放散量を算出した．なお，今回個別定量の対象とした化学物質のうち2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrateに関しては本分析条件において定量性に問題が認められたため，定量解析は実施しなかった．

個別定量対象化合物に関しては，すべての定量対象化合物について定量イオンのピークがS/N＝10を確保できる5 ngから500 ngの範囲で定量を行った．また，TVOCに関してはtoluene 25 ng相当以上の面積のピークを対象として定量を行った．分析に供した試料の採取量を考慮した定量下限値を以下に示す．

分析液量として5 μL採取した試料
　各測定対象物質：1.0 μg/g
　TVOC　　：5.0 μg/g
分析液量として10 μL採取した試料
　各測定対象物質：0.5 μg/g
　TVOC　　：2.5 μg/g

２．３．２　気中濃度増分値の算出

製品使用時の予想される気中濃度増分値を次式によって算出した．

Table 1 The list of volatile organic compounds determined in this study.

化学物質	CAS No.	化学物質	CAS No.
n-Hexane	110-54-3	alpha-Pinene	7785-26-4
Chloroform	67-66-3	*n*-Propylbenzene	103-65-1
2-Methoxyethanol	109-86-4	(+/−)-Camphene	79-92-5
2,4-Dimethylpentane	108-08-7	Phenol	108-95-2
Methylcyclopentane	96-37-7	1,3,5-Trimethybenzene	108-67-8
1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	2-Methylnonane	871-83-0
1-Butanol	71-36-3	alpha-Methylstyrene	98-83-9
Benzene	71-43-2	2-Ethyltoluene	611-14-3
1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	111-90-0
Carbon tetrachloride	56-23-5	beta-Pinene	18172-67-3
Cyclohexane	110-82-7	2-Pentylfuran	3777-69-3
2-Methylhexane	591-76-4	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6
3-Methylhexane	589-34-4	iso-Butylcyclohexane	1678-98-4
1,4-Dioxane	123-91-1	*n*-Decane	124-18-5
Trichloroethylene	79-01-6	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7
2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	3-Carene	13466-78-9
2-Ethoxyethanol	110-80-5	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8
n-Heptane	142-82-5	Limonene	5989-54-8
Methylisobutylketone	108-10-1	*n*-Butylcyclohexane	1678-93-9
Methylcyclohexane	108-87-2	1-Methyl-3-propylbenzene	1074-43-7
1-Ethoxy-2-propanol	1569-02-4	*n*-Butylbenzene	104-51-8
Isobutyl acetate	110-19-0	Linalool	78-70-6
Toluene	108-88-3	*n*-Undecane	1120-21-4
1,4-dimethylcyclohexane	589-90-2	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	95-93-2
Butyl acetate	123-86-4	4-Acetyl-1-methylcyclohexene	6090-09-1
n-Octane	111-65-9	*cis*-Limonene Oxide	4680-24-4
Tetrachloroethylene	127-18-4	1,3,5-trichlorobenzene	108-70-3
Ethylcyclohexane	1678-91-7	*trans*-Limonene Oxide	6909-30-4
Ethylbenzene	100-41-4	Camphor	21368-68-3
m-Xylene	108-38-3	*n*-Amylcyclohexane	4292-92-6
p-Xylene	106-42-3	Naphthalene	91-20-3
2-Methyloctane	3221-61-2	*n*-Dodecane	112-54-9
3-Methyloctane	2216-33-3	*n*-Hexylcyclohexane	4292-75-5
Styrene	100-42-5	*n*-Tridecane	629-50-5
o-Xylene	95-47-6	*n*-Heptylcyclohexane	5617-41-4
2-Butoxyethanol	111-76-2	*n*-Tetradecane	629-59-4
n-Nonane	111-84-2	*n*-Octylcyclohexane	1795-15-9
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	111-77-3	*n*-Pentadecane	629-62-9
Isopropylbenzene	98-82-8	Butylated hydroxytoluene	128-37-0
iso-Propylcyclohexane	696-29-7	*n*-Nonylcyclohexane	2883-02-5
3,5-Dimethyloctane	15869-93-9	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0
1-Butoxy-2-Propanol	5131-66-8	*n*-Hexadecane	544-76-3
n-Propylcyclohexane	1678-92-8		

$$\Delta C = \frac{Cs \times W}{V_R}$$

ΔC：気中濃度増分予測値（$\mu g/m^3$）
Cs ：単位重量当たりの放散濃度（$\mu g/g$）
W ：一回の使用に要する製品重量（g）
V_R ：室内空気モデル内の体積（17.4 m^3）

ただし，その際スプレーした製品が室内空間に瞬時にかつ均一に分散すると仮定した．また，室内空間モデルの体積は17.4 m^3（デンマーク規格による）とした．一回のスプレー行為によって放出される製品の重量は各製品に関する実測値に基づいて0.8 g（衣類・空間用消臭剤等の家庭用品），または0.3 g（整髪剤・化粧品等）とした．

製品1 gあたりのVOC放散量の定量下限値より推算した製品使用時の気中濃度増分値の下限は以下のようになる．

〈衣類・空間用消臭剤等の家庭用品〉

分析液量として5 μL採取した試料

各測定対象物質：0.2 μg/m^3

TVOC　：1.1 μg/m^3

分析液量として10 μL採取した試料

各測定対象物質：0.1 μg/m^3

TVOC　：0.6 μg/m^3

〈整髪剤・化粧品等〉

分析液量として5 μL採取した試料

各測定対象物質：0.09 μg/m^3

TVOC　：0.43 μg/m^3

分析液量として10 μL採取した試料

各測定対象物質：0.04 μg/m^3

TVOC　：0.22 μg/m^3

2．3．4　デコンボリューション解析による試料からの放散成分の暫定的同定

各試料の測定によって得られたEIマススペクトルについてAnalyzerPro™（SpectralWorks Ltd）を用いたデコンボリューション解析，及びNISTマススペクトルライブラリー検索を行い，試料から放散される成分に関して暫定的同定を行った．

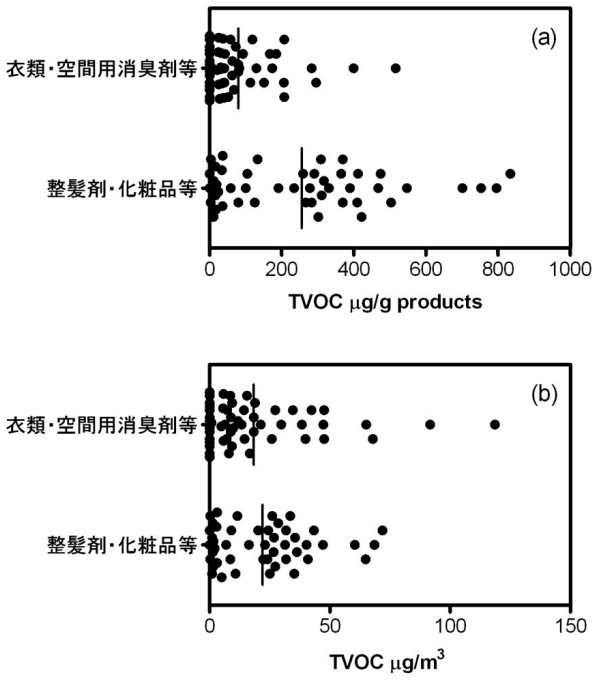

Fig. 1　Emission of total volatile organic compounds（TVOC）from spray-type household products.
The VOC concentration emitted from household materials was determined by dynamic headspace − gas chromatography/mass spectrometry（a）. The increment of VOC concentration in indoor environment estimated by its emission rate（b）.

3．結果と考察

測定対象とした120試料中19試料（衣類，布製品，及び空間消臭剤等５試料，整髪剤を含む化粧品等14試料）に関しては，製品中のある種のVOC（alcohol類，あるいはglycol類等）濃度が極端に高く本測定条件による定量分析は不可能であった．測定可能であった101試料についてTVOC放散量及び気中濃度増分予測値を算出した結果をFig. 1 に示した．また，個別測定対象化合物に関する測定結果をTable 2 に示した．

本研究で測定対象とした120試料中測定不可能であった19試料を除いた101試料において，TVOC放散量の最高値は833 μg/g，中央値は73 μg/g，平均値は162 μg/gであった．整髪剤・化粧品等のTVOC放散量の中央値及び平均値はそれぞれ267 μg/g，256 μg/gであり，衣類，布製品，及び空間消臭剤等の家庭用品に関する中央値（40 μg/g）及び平均値（80 μg/g）に比べて高かった．

TVOC放散量の測定結果から予想される製品使用時の気中濃度増分値が室内空気中化学物質の室内濃度暫定目標値（厚生労働省）400 μg/m^{3}を超える家庭用品はなく，最高値は119 μg/m^{3}であった．気中濃度増分予想値が

Table 2　The frequency and concentration of volatile organic compounds emitted from spray-type household products.

化学物質	検出試料数	最小値	最大値
	(N)	(μg/g)	(μg/g)
2-Methoxyethanol	7	0.6	6.6
1-Butanol	51	0.2	46.8
1-Methoxy-2-propanol	3	0.5	1.2
1,4-Dioxane	3	0.8	1.6
Butyl acetate	5	0.6	12.1
Ethylbenzene	3	15.6	21.7
m,p-Xylene	8	0.5	25.5
Styrene	1	0.8	0.8
o-Xylene	3	13.3	14.7
2-Butoxyethanol	1	0.9	0.9
n-Nonane	1	2.3	2.3
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	10	0.8	5.4
3,5-Dimethyloctane	4	0.6	4.8
1-Butoxy-2-Propanol	3	0.7	4.2
alpha-Pinene	13	0.5	6.2
(+/−)-Camphene	2	0.9	90.8
Phenol	2	1.4	15.2
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	24	0.7	339.5
beta-Pinene	22	0.7	20.0
n-Decane	3	1.3	4.4
Limonene	51	0.6	216.2
Linalool	67	0.7	195.9
n-Undecane	2	0.6	0.8
Camphor	7	0.6	20.9
n-Dodecane	9	0.1	6.8
n-Tetradecane	11	0.5	5.6
n-Pentadecane	4	1.2	2.0
Butylated hydroxytoluene	5	0.7	32.4
n-Hexadecane	1	1.7	1.7

TVOCの室内濃度暫定目標値400 $\mu g/m^3$の1/10すなわち40 $\mu g/m^3$を上回った試料は測定可能であった101試料中16試料（衣類，布製品，及び空間消臭剤等８試料，整髪剤を含む化粧品等８試料）であった．TVOCの気中増分予想値が40 $\mu g/m^3$を上回った衣類，布製品，及び空間消臭剤等８試料のうち５試料は米国製の家庭用品であった．

個別に定量した化学物質のなかで高頻度に検出されたのは，linalool（67試料：0.7-195.9 $\mu g/g$），d-limonene（51試料：0.6-216.2 $\mu g/g$）等の香料，及び1-butanol（51試料：0.2-46.8 $\mu g/g$），2-(2-ethoxyethoxy) ethanol（24試料：0.7-339.5 $\mu g/g$）2-(2-methoxyethoxy) ethanol（10試料：0.8-5.4 $\mu g/g$）等の溶剤であった．また，室内濃度指針値が設定されているxylene（*m, p*-xylene ８試料：0.5-25.5 $\mu g/g$, *o*-xylene ３試料：13.3-14.7 $\mu g/g$), ethylbenzene（３試料：15.6-21.7 $\mu g/g$），styrene（１試料：0.8 $\mu g/g$）が検出される試料も見いだされた．個別定量の対象とした化学物質以外に暫定的に特定された化学物質として，propylene glycol(20試料), octamethyl- cyclotetrasiloxane等の環状ポリシロキサン（14試料), phenoxyethanol（11試料）等が見いだされた．

製品の使用形態がハンドスプレー式であることを考慮すると，室内環境に対する負荷は一時的なものであり，少なくとも今回の試験法で測定可能であった101試料に関しては，室内環境汚染要因として問題視する必要はないと予想される．しかし，本調査において，ある種のVOCを極めて高濃度に含有するために本試験条件では測定不可能であった試料が全体の16％を占めたことから，今後，広汎な家庭用品に対応できる試験法の開発を行い，さらに継続的な情報の収集が必要であると考えられる．

謝　辞

本研究を実施するに当たりご助言賜りました厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室・野村由美子氏並びに田中里依氏に深謝いたします．

参考文献

１）シックハウス（室内空気汚染）対策：厚生労働省・医薬食品局化学物質安全対策室・化学物質の安全対策ホームページ（http://www.mhlw.go.jp/new-info/kobetu/seikatu/kagaku/）

２）建築基準法に基づくシックハウス対策について：国土交通省・建築行政ホームページ（http://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/build/sickhouse.html）

３）神野透人，香川（田中）聡子，小濱とも子，宮川真琴，吉川　淳，小松一裕，徳永裕司：国立医薬品食品衛生研究所報告，125，72-78（2007）

４）香川（田中）聡子，神野透人，小濱とも子，宮川真琴，吉川　淳，小松一裕，徳永裕司：国立医薬品食品衛生研究所報告，125，79-85（2007）

５）JIS A 1901:建築材料の揮発性有機化合物（VOC），ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法 - 小形チャンバー法，2003.