

短報

家庭用接着剤中の揮発性 有機化合物の分析

仲野富美, 長谷川一夫
辻 清美, 伏脇裕一

Determination of Volatile Organic Compounds in Glue for Household Use

Fumi NAKANO, Kazuo HASEGAWA
Kiyomi TSUJI and Yuichi FUSHIWAKI

はじめに

現在、シックハウス症候群、シックスクールなど、住居や学校の新築や改築で健康被害を受ける事例が問題となっている。しかし室内空気中に放出される化学物質は建材など建物由来に限定されるものではなく、私たちが使用しているさまざまな家庭用品もその発生源となりうる。家庭用接着剤は家庭、学校等で日常的に使用され、ホームセンターや文具店には多くの製品が販売されている。これらの製品は有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律¹⁾により規制を受けているが、揮発性有機化合物 (VOC) についての基準はない。そこで、家庭用接着剤を対象に、室内空気について指針値²⁾が設定されている VOC であるトルエン、キシレン、スチレン及び有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律で家庭用エアゾル製品について基準があるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの含有量の分析を行った。同時に、5物質以外の VOC についても定性分析を行い、さらに品質表示についても検討したので報告する。

方 法

1. 試 料

平成12年から平成15年度に神奈川県内で試買した家庭用接着剤30検体を試料とした。

2. 試 薬

エタノールは和光純薬工業株式会社製特級試薬を用い

た。トルエン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは和光純薬工業株式会社製特級試薬を、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン及びスチレンは東京化成工業株式会社製特級試薬を使用した。内部標準物質として用いたジブromクロロメタンは和光純薬工業株式会社製トリハロメタン測定用試薬を使用した。ガスタイトシリンジの洗浄には純窒素ガス (純度99.9995%以上) を用いた。

3. 装 置

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) は Agilent 社製ガスクロマトグラフ (HP6890) に同社製質量分析装置 (HP5973) を装備したものをを用いた。

4. 標準溶液

VOC 標準溶液はトルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、スチレン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが各1.0, 0.1, 0.01, 0.005w/v%になるようエタノールで希釈して混合溶液を調製した。

5. 分析操作

(1) 試料の採取及び試験溶液の調製

ヘッドスペースバイアルびん (容量125ml) に0.004%ジブromクロロメタン (内部標準物質) 含有エタノール50ml を入れた後、図1のように、びんの口にマイクロピペット用のチップ (5ml 用) の上下をカットしたものを装着して、試料1.0g を正確に量り採り、直ちにゴム栓とアルミキャップで密栓した。なお、チップは試料採取後、取り外した。これを軽く混和し、25°Cの恒温水槽で1時間以上24時間以内静置し、GC-MS 分析用試料とした。標準溶液についても1.0ml を正確に加えて試料と同様に操作した。

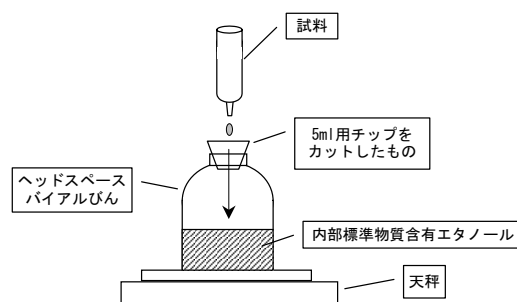


図1 家庭用接着剤試料の採取法

(2) GC-MS 法

(1)で得られたヘッドスペースガスをガスタイトシリンジを用いて GC-MS に0.2ml マニュアル注入し、SIM モードで測定した。ガスタイトシリンジは試料注入後、プランジャーをはずし、次試料の注入までシリンジ内を窒素

ガスで洗浄後使用した。得られたクロマトグラムから各ピーク面積を求め、内部標準法により、あらかじめ作成した検量線から試料中の各 VOC 含有量 (w/w%) を算出した。定量下限値は検量線の最小濃度から算出した 0.005w/w% とした。キシレンについては *o*-, *m*-, *p*-異性体の合計量で含有量を算出した。また、SCAN モードで定性測定も行った。測定結果を NIST 及び Wiley ライブラリーにより検索し、過去の分析例から一致度 80% 以上のものを含有成分として推定した。

(3) GC-MS の測定条件

カラム：DB-1 (60m×0.25mm i.d.,膜厚 1.0 μm, J&W Scientific 社製)

カラム温度：40°C (5min) - 10°C/min - 250°C - 30°C /min - 280°C (1min)

キャリアガス：ヘリウム (1.0ml/min)

注入口温度：200°C

注入方法：スプリット注入，スプリット比 5 : 1

注 入 量：0.2ml

モニターイオン (m/z) : トルエン (91, 92, 65),
o-, *m*-, *p*-キシレン (106, 105, 91, 77), スチレン (104, 103, 78), トリクロロエチレン (130, 132, 95), テトラクロロエチレン (166, 164, 129), ジブromokロロメタン (129, 127)

SCAN 質量範囲：35~250m/z

結果及び考察

接着剤は試料採取のとき、一定量を量り採ることが難しく、試料がエタノール中に採取されずにびんの口や内壁に付着すると測定結果に誤差がみられた。これはびんの口などに付着した試料がヘッドスペースに揮散するため、気液平衡に誤差が生じたと考えられた。そこで、図1に示したようにマイクロピペット用のチップの上下をカットして装着することで試料採取が容易となり、正確に定量することが可能となった。また、VOC 含有量が多い試料を GC-MS 法で測定したとき、ガスタイトシリンジ内に前試料の成分が残留したが、注入に用いたガスタイトシリンジを次試料注入の直前まで窒素ガスで約30分間洗浄して使用することで解決できた。さらに、標準試料を注入するガスタイトシリンジは検体用と分けて測定を行った。

表1に VOC 測定結果を示した。*印は製品の成分表示に物質名が記載されていたことを示す。接着剤の種類は製品の品質表示により、溶剤形18検体、化学反応形8検体、水性形2検体、不明のもの2検体であった。

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは調査した30検体では全て定量下限値未満であった。

トルエンは21検体から検出され、含有量が多かったものは4検体 (試料 No.3 : 6.1w/w%, No.7 : 1.7w/w%, No.24 : 76w/w%, No.30 : 63w/w%) で、その種類は2検体が溶剤形 (No.7, 30), 残りの2つは種類の記載のない製品 (No.3, 24) であった。製品の成分表示に「トルエン」の記載があったのは試料 No.3及び No.30のみであった。このようなトルエン含有量の多い製品を室内で使用したケースを想定し、閉め切った6畳程度の室内 (容積23.3m³) でトルエン76w/w%含有の接着剤を1g使用したとき、製品中のトルエンがすべて室内空气中に放出され、かつ室内に均一に拡散したと仮定すると、室内の気中濃度は次の計算式により、

$$76/100 \times 1 \times 1000 \times 1000 \div 23.3 = 32618 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

約32600 μg/m³と計算され、室内空气中トルエンの指針値260 μg/m³の125倍となる。実際には徐々に空气中に放出されるのでこのように高濃度にはならないと思われるが、室内空氣の指針値を一時的に超える可能性が考えられる。

キシレンは9検体、スチレンは2検体から検出され、含有量の検出範囲はおおの0.010~0.13w/w%, 0.006~0.095w/w%であった。トルエンに比べ、検出率及び含有量とともに低かったが、製品中の含有量が少なくとも、壁や家具の補修などに大量に接着剤を使うなど、使用量が多くなれば物質の絶対量が多くなり、室内の気中濃度が高くなることも懸念される。

調査を実施した全ての年度で、トルエン、キシレンまたはスチレンが検出され、これらの物質を含有する製品が販売されていることが明らかとなった。

SCAN モードにより定性を行った結果をクロマトグラムのピーク面積が大きい順に表1に示した。シクロヘキサン、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メチルなどが検出され、溶剤形接着剤の試料で検出率が高かった。SCAN モードでのクロマトグラムの例を図2に示した。試料 No.22はシクロヘキサンが最も大きいピークとして確認され、ノルマルヘプタン、ノルマルヘキサンなどが検出された。試料 No.5は酢酸メチルが最も大きいピークとして確認され、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどが検出された。検出された VOC は成分表示と一致するものが多かったが、酢酸メチルはSCAN モードで大きいピークとして確認されても成分表示に記載されていなかった。現在、室内空氣汚染が問題視され、接着剤の主溶剤は今まで汎用されてきたトルエンから他の有機溶剤に置き換えられていると言われているが³⁾、それを裏付ける結果となった。室内空氣の指針値はないが、ベンゼンが3検体から検出された (No.24, No.27及び No.30)。ベンゼンは自動車の排ガスなどに含まれるため、大氣中の環境基準

表 1 家庭用接着剤中の揮発性有機化合物測定結果

実施 年度	試料 No.	種類	含有量(w/w%)			ライブラリー検索から推定した物質
			トルエン	キシレン	スチレン	
H12	1	化学反応形	ND	ND	ND	なし
	2	溶剤形	0.089	ND	ND	酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、酢酸ブチル*、シクロヘキサン
	3	?	6.1*	ND	ND	なし
	4	溶剤形	0.025	ND	ND	酢酸ブチル*、酢酸エチル、1-ブタノール
	5	溶剤形	0.011	ND	ND	酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル*、シクロヘキサン、酢酸エチル
	6	化学反応形	0.009	ND	ND	なし
	7	溶剤形	1.7	0.040	ND	シクロヘキサン*、ノルマルヘプタン*、ノルマルヘキサン
	8	水性形	0.55	ND	ND	シクロヘキサン
	9	溶剤形	ND	ND	ND	シクロヘキサン*、ノルマルヘプタン*
	10	化学反応形	0.028	ND	ND	なし
	11	溶剤形	0.38	0.079	ND	シクロヘキサン*、ノルマルヘキサン*
H13	12	溶剤形	0.38	0.13	ND	シクロヘキサン*、ノルマルヘキサン*
	13	溶剤形	ND	ND	ND	ノルマルヘキサン*、シクロヘキサン
	14	溶剤形	ND	ND	ND	テトラヒドロフラン*
	15	溶剤形	ND	ND	0.006	シクロヘキサン*、酢酸ブチル*
	16	化学反応形	0.098	ND	ND	なし
	17	溶剤形	ND	0.011	ND	シクロヘキサン*、ノルマルヘプタン*
	18	溶剤形	0.37	0.12	ND	シクロヘキサン*、ノルマルヘキサン*
	19	溶剤形	0.10	ND	ND	2-ブタノン*、ノルマルヘプタン
	20	化学反応形	0.057	0.011	ND	ウンデカン
	21	水性形	ND	ND	ND	なし
H14	22	溶剤形	0.020	0.010	ND	シクロヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルヘキサン、酢酸エチル
	23	溶剤形	0.081	ND	ND	酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル*、シクロヘキサン
	24	?	76	0.019	ND	ベンゼン
	25	化学反応形	ND	ND	ND	なし
	26	化学反応形	0.092	ND	ND	なし
H15	27	溶剤形	ND	ND	ND	ベンゼン、酢酸エチル
	28	溶剤形	0.12	ND	ND	2-ブタノン*、酢酸メチル
	29	化学反応形	0.006	ND	ND	アビジン酸ジエチルヘキシル
	30	溶剤形	63*	0.039	0.095	ベンゼン、エチルベンゼン

ND: 定量下限値(0.005w/w%)未満

*: 製品の成分表示に記載があるもの

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは全ての試料で定量下限値未満であった

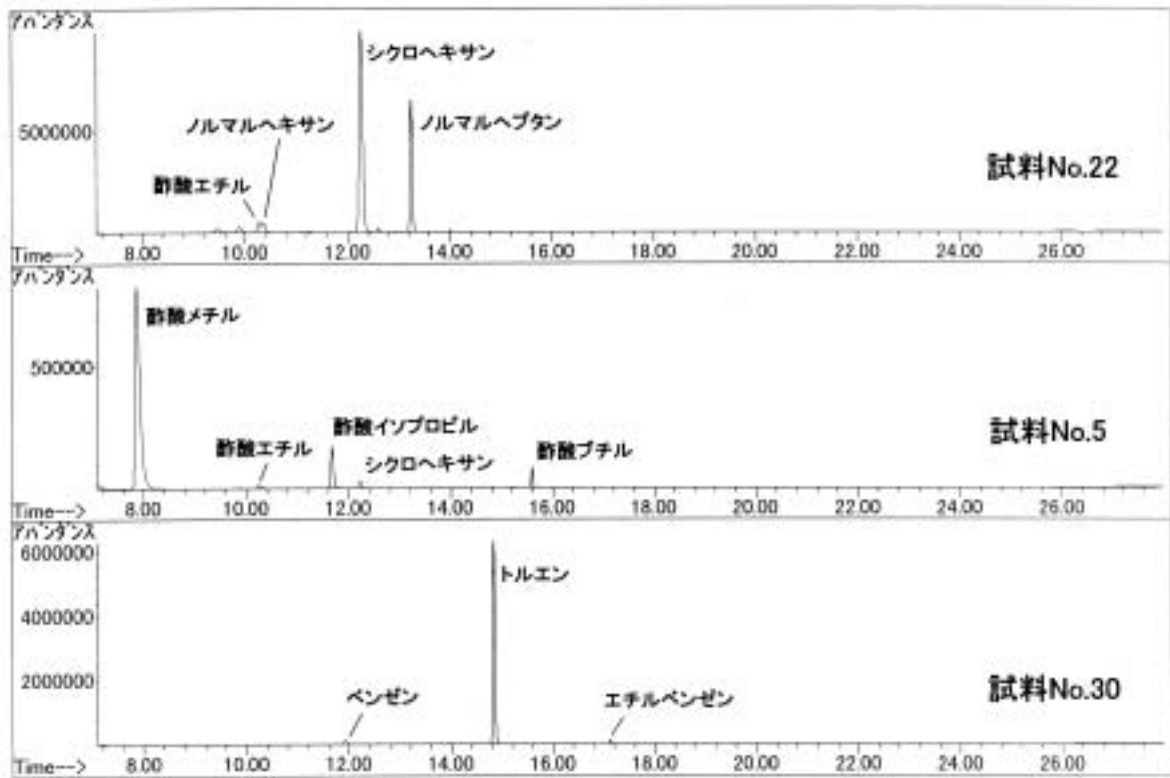


図2 家庭用接着剤のトータルイオンクロマトグラム

表2 家庭用接着剤試料 No.24 及び 30 の品質表示

品質表示規程 ^{*)} に定められた事項	試料No.	
	24	30
1 種類の表示	—	溶剤形接着剤
2 成分表示	合成ゴム30%、クロロブレンゴム、有機溶剤70%	合成樹脂(20%)、有機溶剤(80%)トルエン、ミネラルスピリット
3 毒性の表示	—	劇物含有と記載
4 用途の表示	○(ゴム、皮、布、プラスチック、金属、ガラスなど多用途)	○(皮革、木材、ゴム、布、プラスチック、金属など多用途)
5 正味量の表示	○	○
6 子供の手の届かない所に置き、いたずらをしないよう注意する旨	○	○
取扱い上の注意の表示	接着用以外には使用しない旨	—
	使用に際して換気をよくする旨	○
	有機溶剤を含んでいるので有害であり蒸気を吸わないように注意する旨	—
人体に影響を及ぼすことが想定される場合には応急処置を適正に行う旨	—	○
7 表示者の連絡先	○(会社名、住所)	○(会社名、住所)

○：記載あり、—：記載なし

*家庭用品品質表示法雑貨工業品品質表示規程、通産省告示第672号

が設定されており⁴⁾、ヒトに対する発癌性が認められている物質なので健康への影響が危惧される。試料 No.24及び No.30はトルエン含有量も多く、No.30はエチルベンゼンも検出された(図2)。

今回の定量結果からトルエンが主溶剤と判明したものの(トルエン含有量が63w/w%, 76w/w%)について、製品に記載された品質表示と比較、検討した。試料 No.24及び No.30の品質表示を表2に示した。家庭用接着剤の品質表示は家庭用品品質表示法により表示事項及び表示方法が定められている。その表示事項は表2に示したように種類、成分、毒性、用途、正味量、取扱いの注意及び表示者の連絡先の7項目がある⁵⁾。有機溶剤の成分表示に際しては、主要な成分を適正に表示すること、合計の含有率を示す数字を百分率で付記することが定められている。試料 No.24の成分表示は「合成ゴム30%、クロロブレンゴム、有機溶剤70%」と記載されていた。分析結果ではトルエン76w/w%、キシレン0.019 w/w%あり、成分表示内容とほぼ一致した。しかし、主要な成分の化学物質名を記載しておらず、消費者はトルエンが含有していると認識できないことが憂慮される。さらに、接着剤の種類の表示がないこと、トルエンを含有しているにもかかわらず「劇物含有」の記載がないこと、取扱い上の

注意の表示も不十分で、適切な品質表示に改善する必要があると思われた。試料 No.30の品質表示は「合成樹脂（20%）、有機溶剤（80%）トルエン、ミネラルスピリット」と記載されていた。分析結果ではトルエン63 w/w%、キシレン0.039 w/w%、スチレン0.095 w/w%、その他SCAN モードにより推定された VOC がベンゼン及びエチルベンゼンであったので、表示されている有機溶剤80%のうち大部分がトルエンであると確認できた。試料 No.30の事例では品質表示の面からみると適切な表示がされていると思われるが、トルエンの含有量が多いこと、ベンゼン、エチルベンゼンを含有していることから、健康への影響が懸念される。

家庭用接着剤は用途が多様であるため、学校で児童が工作等で使ったり、さまざまな世代が使用する家庭用品である。一般に手元で使用するものなので使用者は一時的に多量の含有物質を吸入する可能性もある。健康被害を防ぐためには防護マスクを使ったり、使用時および使用後に換気を徹底したり、場合によっては屋外で使うなど配慮が必要である。また、室内で使用する際には小さい子供が風下にいないかなど風向きなどへの配慮も必要であると考えられる。

ま と め

今回の調査から、家庭用接着剤には多種類の VOC が含有しており、室内空気汚染の原因となり得ることが明

らかになった。調査した試料中にはトルエンを主溶剤として使用している製品が存在していた。品質表示は健康被害防止に必要な情報を提供するものであるが、表示事項の記載が不十分な製品も存在した。メーカー側は明確な品質表示及び注意喚起をすべきであると考えられた。

本研究は県生活衛生課の事業を含み、御協力いただいた生活衛生課及び各保健福祉事務所環境衛生課の皆様にご厚意を申し上げます。

（平成17年7月22日受理）

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，厚労省令第34号，昭和49年9月26日
- 2) 室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について，医薬発第0207002号，平成14年2月7日
- 3) 神藤正則，福田弘美，田畑佳世，盛田正敏，松本憲一：市販されている接着剤の VOC（揮発性有機化合物）調査，第41回全国衛生化学技術協議会年会講演集，204-205（2004）
- 4) ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について，環境省告示第4号，平成9年2月4日
- 5) 家庭用品品質表示法雑貨工業品品質表示規程，通産省告示第672号，平成9年12月1日