

アルデヒド類を捕集したSep-Pack DNPH-silicaカートリッジをアセトニトリル5 mLで溶出させ、減圧乾固後、残渣をアセトニトリル1 mLに溶かしてHPLCの検液とした。測定対象は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等とした (Fig. 3)。

(2) 煙草煙の内分秘攪乱作用

⑥内分秘かく乱作用の測定 粉塵捕集フィルターをベンゼン/エタノール (3:1, v/v) で抽出し、抽出液を濃縮後、エタノール1 mLに溶解して検液とした。エストロゲン受容体 α (ER α) 及びエストロゲン受容体 β (ER β) に対する抗エストロゲン活性を Yeast Two-hybrid Assay により測定した。即ちER α 又はER β を発現し、エストロゲンに応答するYeast菌株Y190に検液とE2を加え30℃, 4時間曝露した。その後、基質としてo-nitrophenyl- β -D-galactopyranoside (ONPG) を加え、 β -galactosidase活性を測定した。得られた活性をE2のみを加えた場合と比較した。

C. 研究結果及び考察

(1) 室内空気中の多環芳香族炭化水素類及びアルデヒド類

①室内空気中多環芳香族炭化水素 各住宅の室内空気中ベンゾ[a]ピレン (BaP) 濃度の測定結果をFig. 4 にまとめた。いずれの住宅においても、WHO欧州事務局のガイドライン値 (1996) である0.1 ng/m³を上回り、しかも金沢市内幹線道路周辺の大気中のBaP濃度 (広坂通り, 1999年11月10~14日; 駅西保健所, 2000年1月14~20日; Fig. 4 は平均値) と同等かそれ以上のレベルであった。このことは、室内空気が一般

大気より多環芳香族炭化水素類に汚染されていることを示している。更に、住宅A, E, F, Gは他の住宅に比べ比較的BaPの濃度が高かったことから、喫煙若くは石油ストーブの影響があると考えられた。

そこで、住宅Eを例に、7日間の多環芳香族炭化水素の濃度推移を見ると、石油ストーブを使用した11月15日~16日にBaPだけでなく、ベンツ[a]アントラセン (BaA), クリセン (Chr), ベンゾ[b]フルオランテン (BbF), ベンゾ[k]フルオランテン (BkF) の濃度も上昇しており、石油ストーブが室内空気中のこれら多環芳香族炭化水素の濃度レベルを上昇させる原因になっていたことがわかる (Table 2)。また後述するように、煙草煙にもこれら多環芳香族炭化水素類が含まれており、多環芳香族炭化水素類の室内発生源として考慮する必要がある。

②室内空気中アルデヒド類 同じ住宅について、室内空気中のアルデヒド類の測定も行った。ホルムアルデヒド濃度は、いずれの住宅も厚生省の室内濃度指針値 (30 min 平均値で0.1 mg/m³) を下回っていた (Fig. 5)。ホルムアルデヒドの住宅内における発生源としては建材や壁紙等が挙げられ、新築住宅で高くなることが知られているが、今回の調査でも築後0.5年の新築住宅Bが他の住宅と比較するとホルムアルデヒド濃度が高かった。

次に、石油ストーブ又は喫煙のある住宅 (A, E, F, G) では、住宅Dを除く他の住宅に比べホルムアルデヒド濃度はわずかに高い傾向があった。更に、これらの住宅ではアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-パレルアルデヒドも高いことがわかった (Fig. 6)。このよう

に、石油ストーブ若くは喫煙は、多環芳香族炭化水素類だけでなくアルデヒド類の発生源にもなっていることがわかった。尚、上述した石油ストーブと喫煙のいずれもない住宅Dのアルデヒド類の発生源が何かは明らかではない。

(2) 煙草煙の内分泌攪乱作用と多環芳香族炭化水素類

①内分泌かく乱作用 煙草煙捕集フィルタのベンゼン/エタノール粗抽出物についてYeast Two-hybrid Assay を行った結果、E2のみと比較して主流煙抽出液あるいは副流煙抽出液を加えた場合は顕著に活性が低下した (Table 3)。このように、本研究で煙草煙中にエストロゲン活性を阻害する物質が含まれていることが初めて明らかになった。

既に研究代表者らは、C重油やディーゼル粉塵にも同様の抗エストロゲン作用があり、その活性の少なくとも一部がこれらに含まれる多環芳香族炭化水素に由来することを明らかにしている。煙草煙にも多くの多環芳香族炭化水素が含まれていることが知られており、本活性の一部がこれら多環芳香族炭化水素に由来している可能性が高いと考えられた。

②前処理及びHPLC分析法 煙草の煙を捕集したフィルタのベンゼン/エタノール粗抽出試料をHPLCに注入すると、主流煙、副流煙のいずれでも多くの多環芳香族炭化水素のピークが確認された。しかし、更にアルカリ・酸洗浄を施した試料はいずれも溶出初期のピークが粗抽出試料より低減しており、クリーンアップが有効であった。これより、煙草煙試料をベンゼン/エタノールで抽出後、更にアルカリ・酸洗浄を施すことにより、BaP等の多環芳香族炭化水素

の分析が可能になった。各化合物の定量は、別に注入した濃度既知の標準試料を用いるピーク高さ法で行った。

主流煙と副流煙由来粉塵中の多環芳香族炭化水素の種類と組成は大差なかったが、濃度はいずれも主流煙より副流煙の方が高かった。これは煙草本体の活性炭フィルターの効果と推定された。また、副流煙の影響を受ける喫煙者の周辺が高い濃度で汚染されることがわかった。

煙草煙捕集Sep-Pack DNPH - Silicaのアセトニトリル溶出液と標準溶液の分析クロマトグラムの比較より、煙草の煙の中にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類を確認でき、これらの定量分析が可能になったことがわかった。

③煙草副流煙由来粉塵中多環芳香族炭化水素 多環芳香族炭化水素の濃度が高かった副流煙について、粉塵中の多環芳香族炭化水素濃度をTable 4に示した。これらは発癌性若しくは変異原性等が指摘され、またBaP等いくつかの多環芳香族炭化水素についてはエストロゲン様作用/抗エストロゲン作用や抗アンドロゲン作用が確認されている。

E. 結論

室内空気及び煙草煙中の多環芳香族炭化水素類及びアルデヒド類に関する本調査研究で次の成果を得た。

1. 室内空気及び煙草煙中の多環芳香族炭化水素類及びアルデヒド類の微量分析法を確立した。
2. 一般住宅の室内空気は多環芳香族炭化水素類に汚染されている。調査した住宅のBaP濃度レベルは金沢市一般大気中より高い。

3. 石油ストーブは多環芳香族炭化水素類の室内発生源である。

4. 煙草煙中には多種類の多環芳香族炭化水素が含まれおり，多環芳香族炭化水素の室内発生

源である。

5. 石油ストーブ，喫煙はアルデヒド類の室内発生源である。

Table 1. 実験住宅

項目	A	B	C	D	E	F	G
採取場所	ロビー	居間	居間	洗面所	居間	居間	居間
	(喫煙場所)						
築後年	9	0.5	63	10	25	20	13
石油暖房	なし	なし	なし	なし	灯油ス	灯油ス	灯油ス,
喫煙	捕集時なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
壁紙	なし	あり	土壁	あり	あり	あり	あり
					(11/15のみ) エアコン		

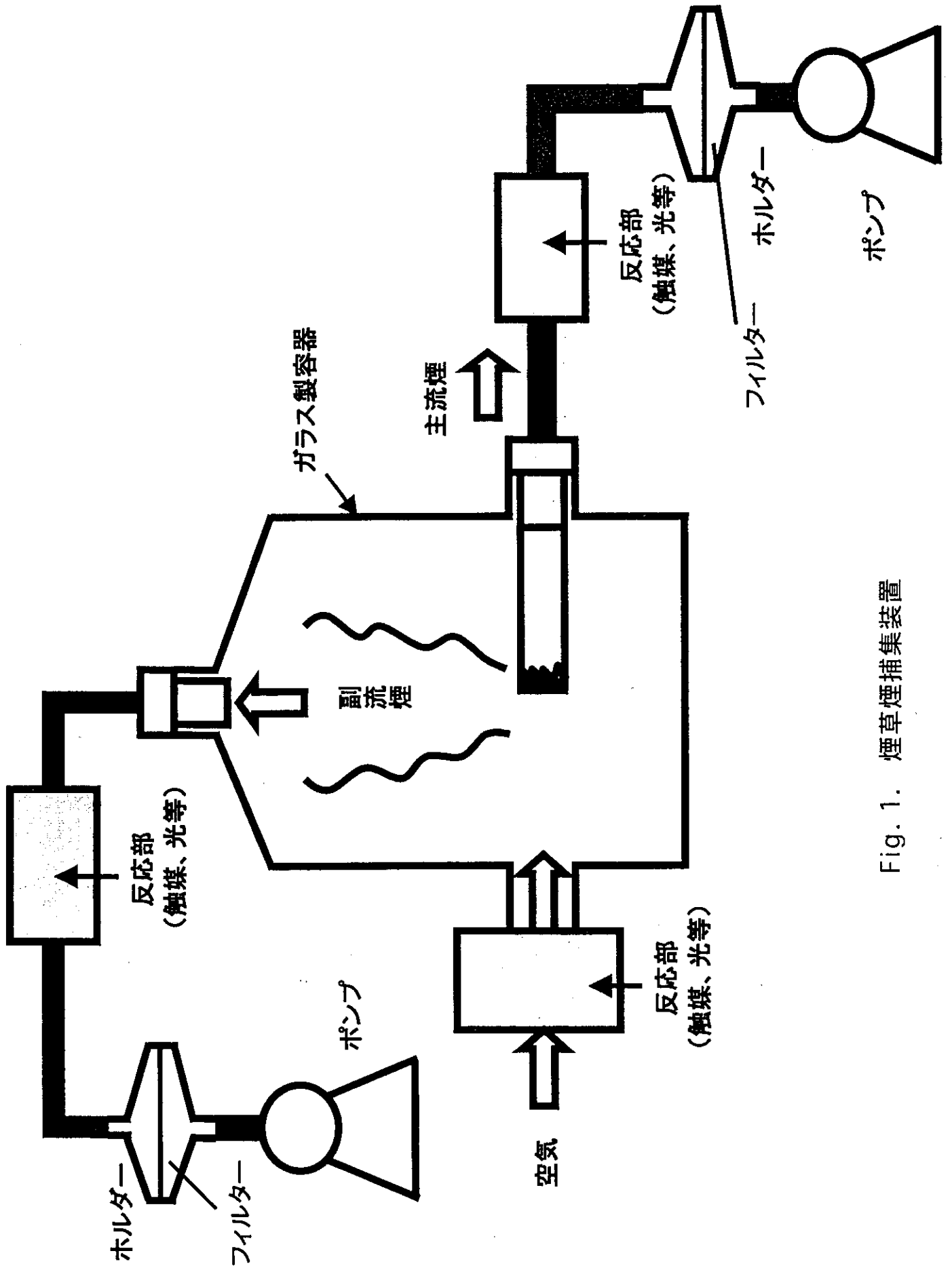


Fig. 1. 煙草煙捕集装置

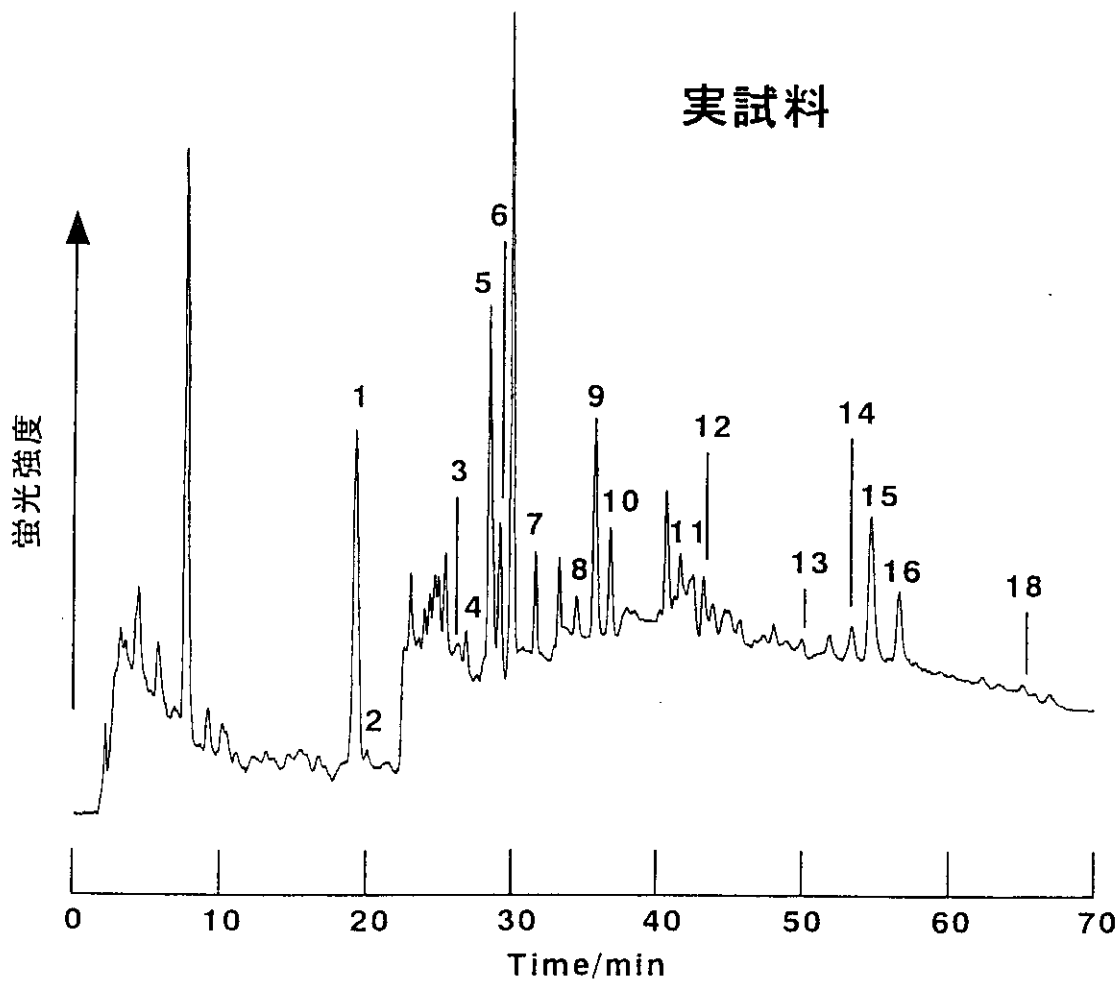
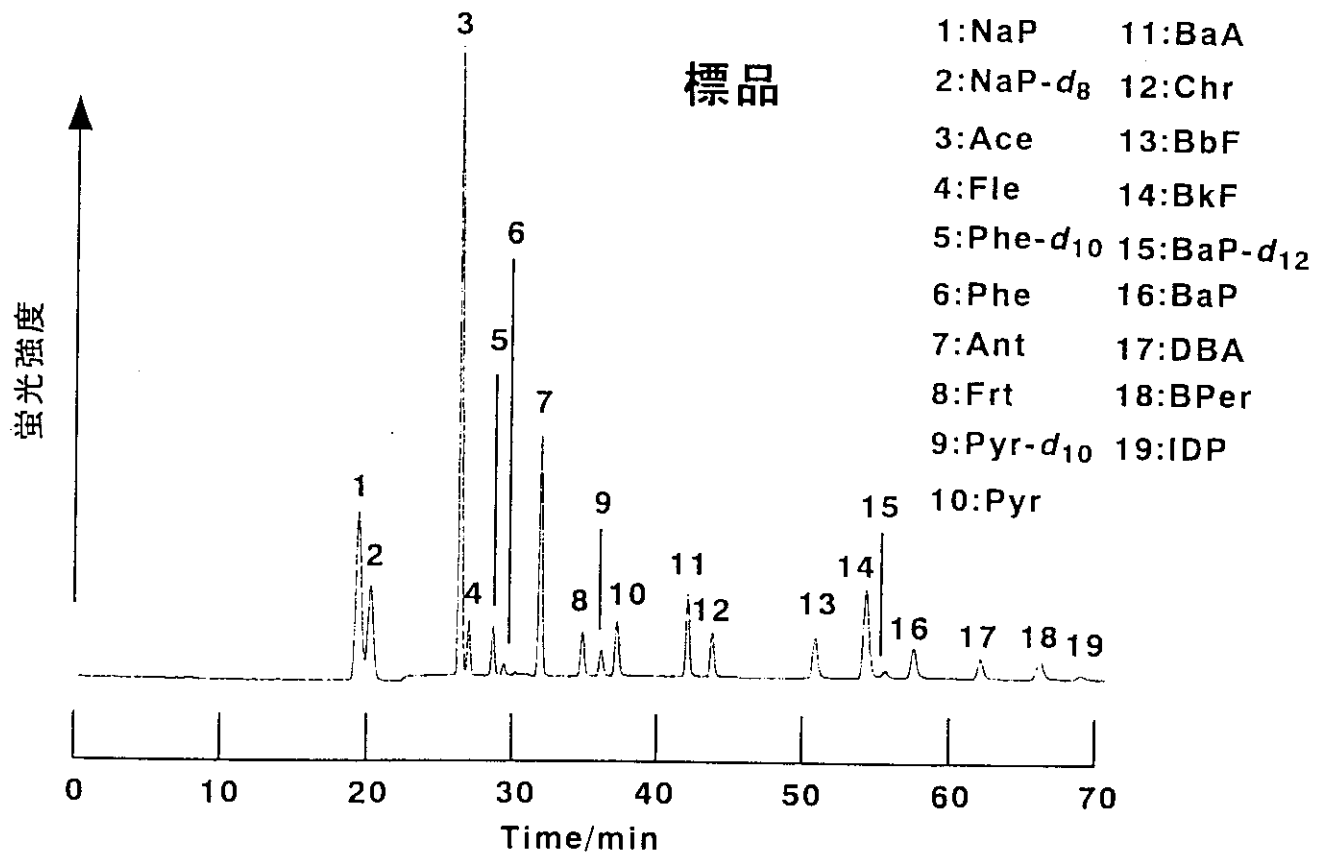


Fig. 2. 室内空気浮遊粉塵抽出物中多環芳香族炭化水素類の分析クロマトグラム

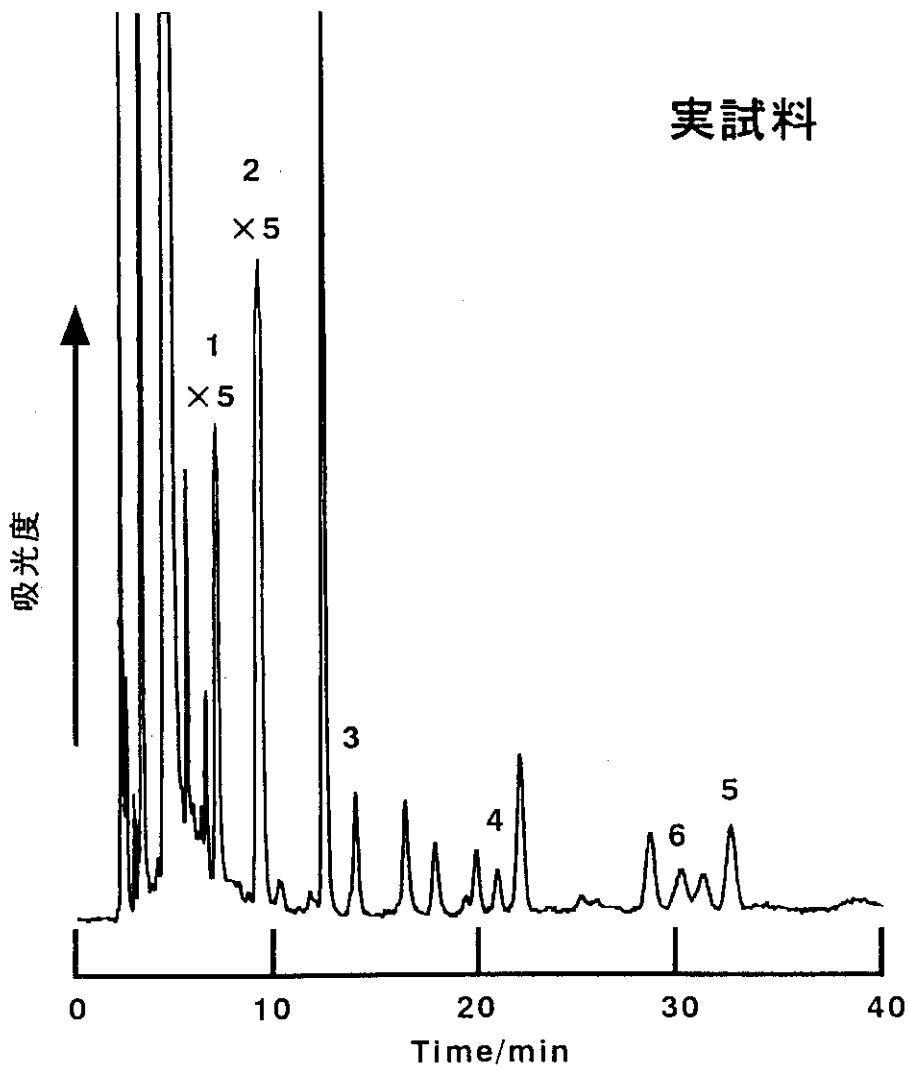
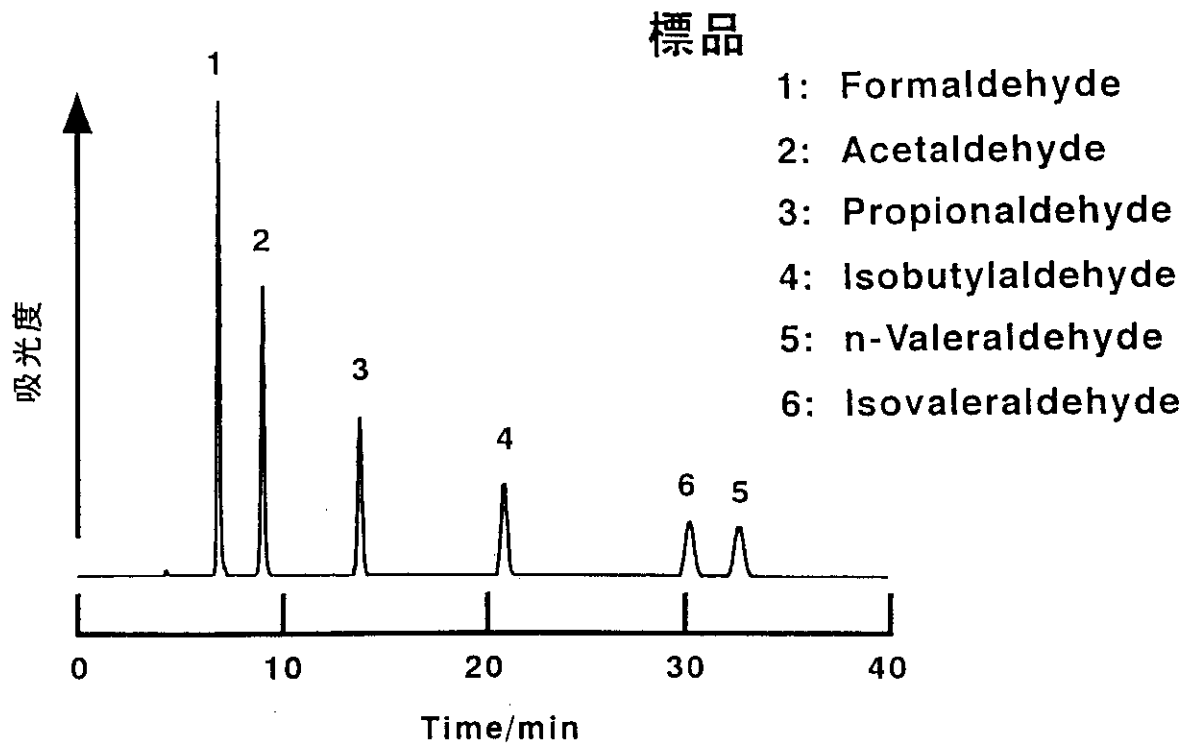


Fig. 3. 室内空气中アルデヒド類の分析クロマトグラム

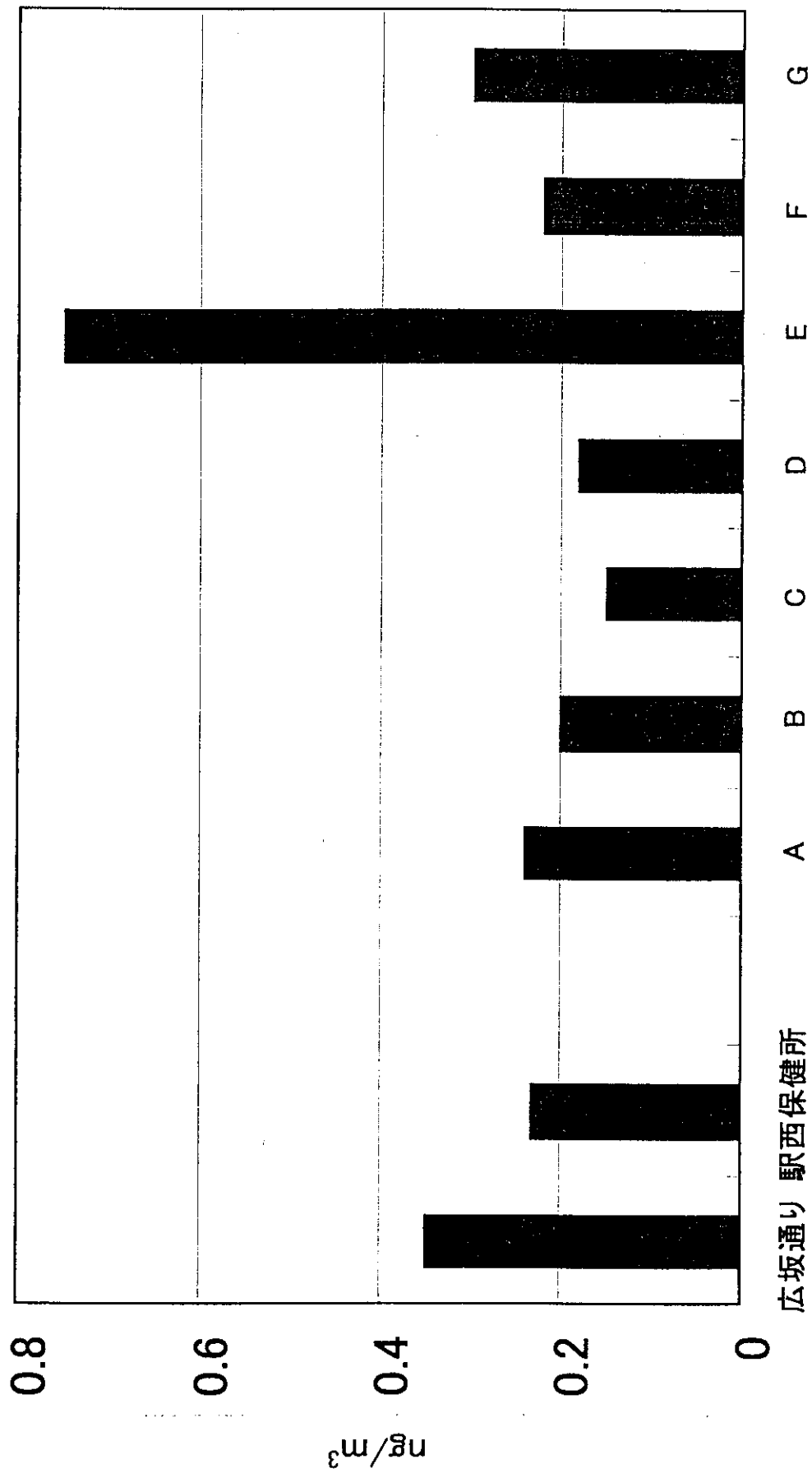


Fig. 4. 室内空气中のベンゾ [a]ピレン濃度

Table 2. 住宅Eの室内空气中多環芳香族炭化水素類の濃度推移

化合物	月/日										平均
	11/9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16				
ナフタレン	ND	2.52	2.49	ND	4.09	ND	2.34	1.63			
アントラセン	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	0.01			
フルオレン	ND	ND	ND	ND	0.18	ND	0.10	0.04			
フェナントレン	ND	ND	0.24	ND	1.19	0.11	0.18	0.25			
アントラセン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
フルオランテン	0.78	0.40	0.22	0.61	0.71	0.55	0.95	0.60			
ピレン	0.19	ND	ND	ND	0.04	0.14	ND	0.05			
ベンツ[a]アントラセン	0.03	0.08	0.18	0.28	0.09	0.34	0.40	0.21			
クリセン	0.43	0.25	0.65	0.49	0.34	0.62	0.44	0.46			
ベンゾ[b]フルオランテン	0.64	0.73	0.95	0.67	0.79	1.32	2.23	1.05			
ベンゾ[k]フルオランテン	0.10	0.10	0.18	0.10	0.17	0.46	0.69	0.26			
ベンゾ[a]ピレン	0.40	0.41	0.75	0.57	0.56	1.10	1.43	0.75			
ジベンゾアントラセン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
ベンゾ[ghi]ペリレン	ND	ND	0.80	0.63	ND	ND	ND	0.20			
インデン[1,2,3-cd]ピレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			

単位, ng/m³. ND, 定量下限未満.

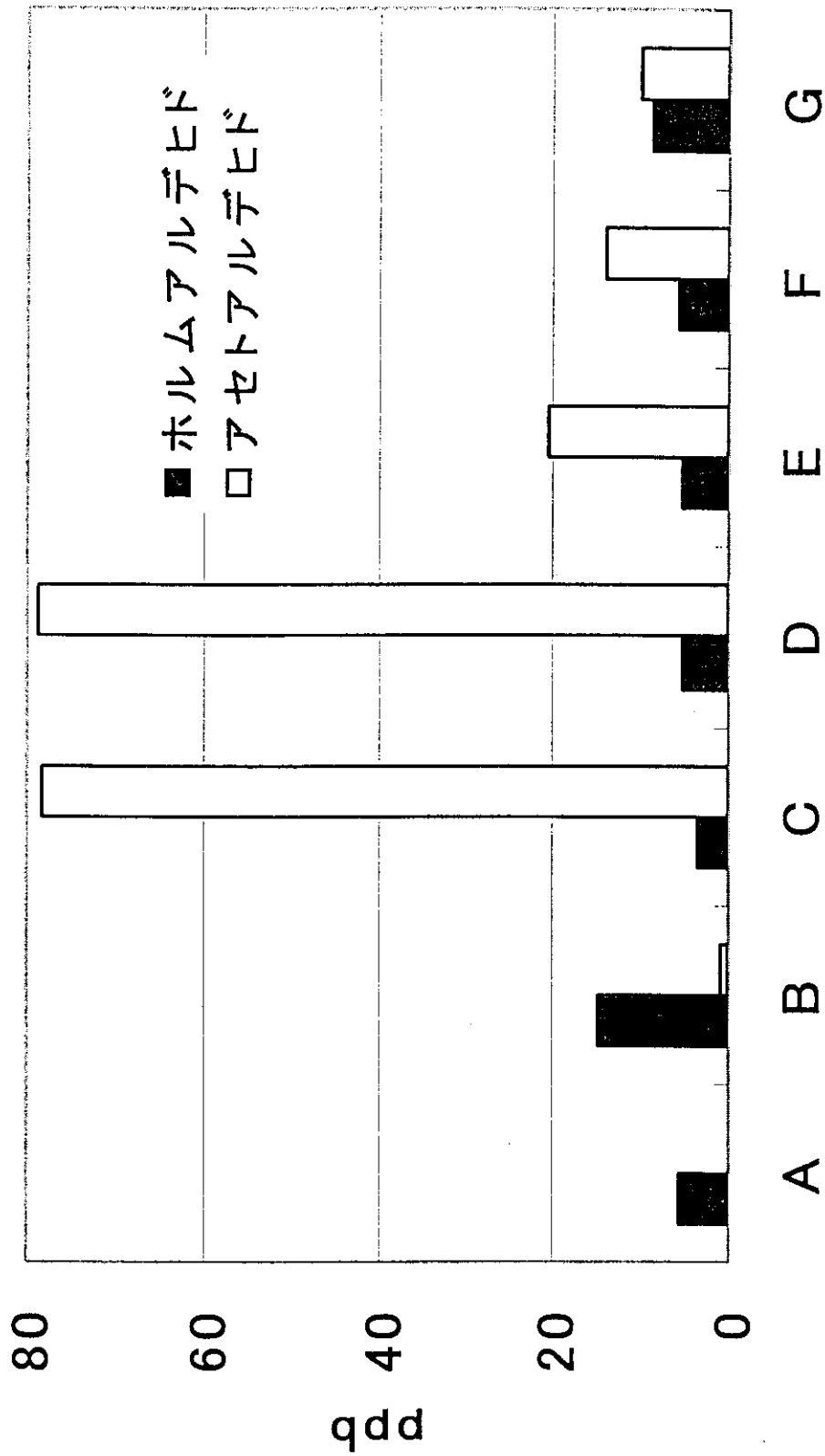


Fig. 5. 室内空気中のアルデヒド類濃度 (1)

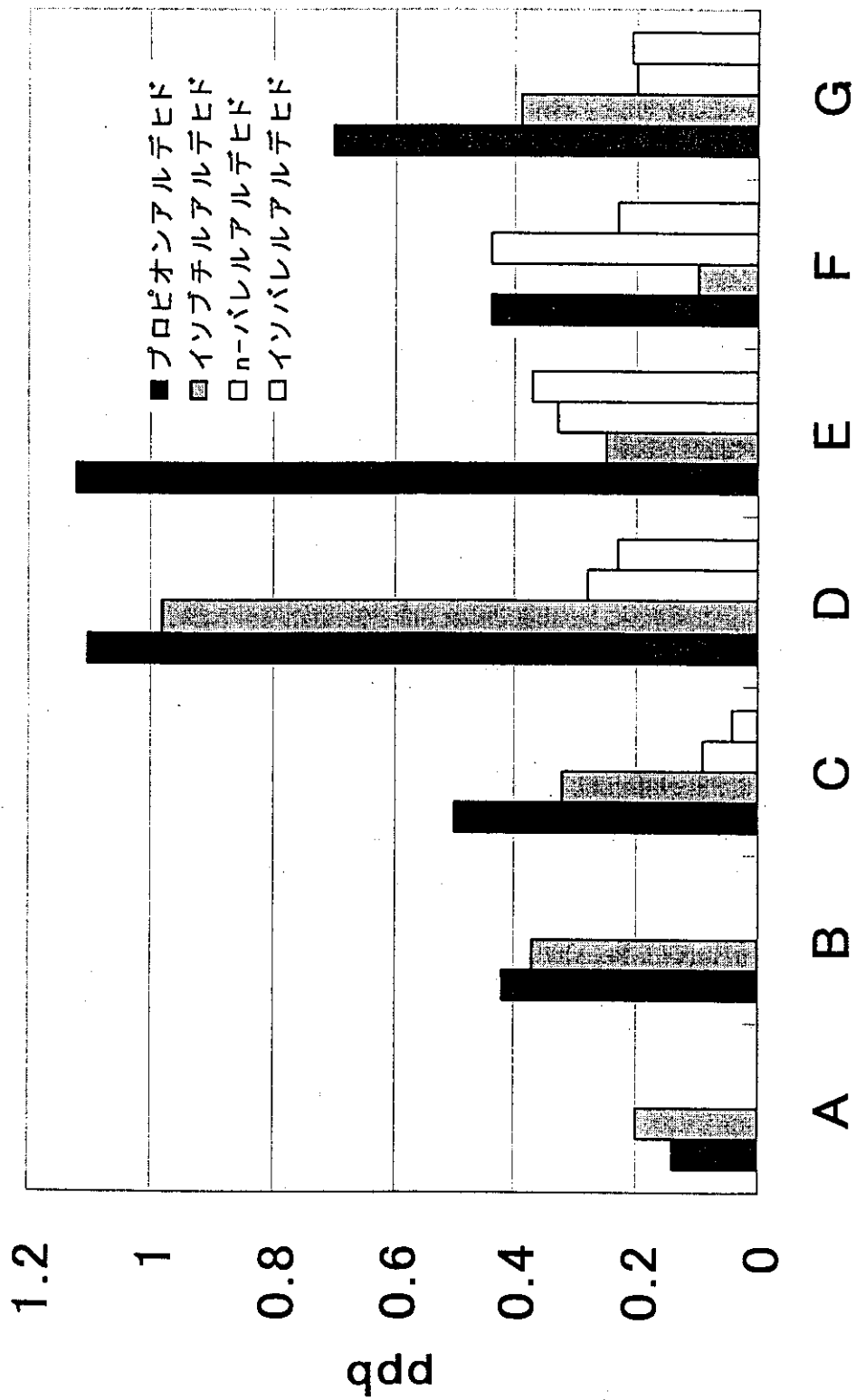


Fig. 6. 室内空気中のアルデヒド類濃度 (2)

Table 3. 煙草煙の抗エスโตรロゲン活性^a

レセプター型	E2	E2 + 主流煙抽出液	E2 + 副流煙抽出液
ER α	1	1	0.30
ER β	0.42	0.34	0.49

a, ER α , ER β のいずれでも, E2のみの場合を1としたときの相対値で示す。

Table 4. 煙草副流煙粉塵中の多環芳香族炭化水素濃度

化 合 物	濃度, $\mu\text{g}/\text{mg}$
アセナフテン	7.0 ± 1.1
フルオレン	25.5 ± 5.8
アントラセン	15.4 ± 2.7
フルオランテン	11.4 ± 3.0
ピレン	14.9 ± 2.3
ベンツ[a]アントラセン	7.2 ± 0.8
クリセン	14.4 ± 1.2
ベンゾ[b]フルオランテン	7.7 ± 0.5
ベンゾ[k]フルオランテン	1.3 ± 0.2
ベンゾ[a]ピレン	3.3 ± 0.5

n = 5.

V. 室内空气中化学物質の測定方法に 関する研究

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部

安藤 正典

松村 年郎

室内空気中の化学物質の測定方法の開発に関する研究（1）

分担研究者 安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長

研究要旨 生活環境中で暴露する化学物質の実態を詳細に検討して、化学物質過敏症等の室内空気に関わる疾病の原因を明らかにするため、基盤的研究としての化学物質の測定方法の検討を行い、本分担研究では以下のような研究課題について検討した。

I. 溶媒抽出、加熱脱着及びキャニスターの三捕集方法による室内空気中の揮発性有機化合物測定と比較に関する研究では、現在我が国で利用されている測定方法三種についてその妥当性を検証するため、個々の化合物についてその値の整合性を検討し、いくつかの課題が存在することが明らかとなった。

II. フィルター捕集並びに加熱脱着法による室内空気中のフタル酸エステル類の存在状況と装置間の測定特性に関する研究では、内分泌攪乱生化学物質の第二の暴露源となっている室内空気中からの測定方法の確立を目指して、二種の方法について検討し、かなりの相関性が認められたが、浮遊粒子状物質中の存在についての考え方を整理する必要が認められた。

I. 溶媒抽出、加熱脱着及びキャニスターの三捕集方法による室内空気中の揮発性有機化合物測定と比較に関する研究

分担研究者

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所
環境衛生化学部長

協力研究者

皆川 直人 グリーンブルー(株)
小林 智 北海道立衛生研究所
立野 英嗣 札幌市衛生研究所
菅野 猛 仙台市衛生研究所
千葉 壽茂 福島県衛生公害研究所
酒井 洋 新潟県保健環境科学研究所
山口 貴史 群馬県衛生環境研究所
中山 和好 千葉県衛生研究所
瀬戸 博 東京都立衛生研究所
森 康明 神奈川県衛生研究所
北爪 稔 横浜市衛生研究所
小川 時彦 川崎市衛生研究所
小林 浩 山梨県衛生公害研究所
山下 晃子 長野県衛生公害研究所
澤田 道和 長野県衛生公害研究所

青山 幹 愛知県衛生研究所
寺倉 宏美 滋賀県立衛生環境センター
荒木 万嘉 兵庫県立衛生研究所
八木 正博 尼崎市立衛生研究所
寺内 正裕 広島県保健環境センター
洲村 弘志 山口県環境保健研究センター
毛利 孝明 香川県衛生研究所
川田 常人 高知県衛生研究所
山崎 誠 福岡市保健環境研究所
篠原 純子 北九州市環境科学研究所
中林 秀和 熊本市環境総合研究所

要旨 厚生労働省が示した室内空気中化学物質のガイドラインの設定には当研究における暴露評価研究が極めて重要であり、そのための三測定方法間の差異については諸外国を含めて研究がなされていない。全国の衛生研究所の協力の下で、全国に跨る多くの室内空間について、いくつかの方法によって試料を採取すると共に、測定法間の差異について検討した。その結果、VOCについては、加熱脱着法は、活性炭捕集/溶媒抽出法と比較すると相関性が低いことがみられ、3法の捕集方法

及び GC/MS 導入法が異なることに起因する可能性が高いことが認められた。

A. 研究目的

厚生労働省においてホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン、クロロピリホス、フタル酸-n-ブチル等、室内空气中化学物質の健康影響に関わるガイドラインを設定しているところである。これら化合物についての分析方法には、溶媒抽出／ガスクロマトグラフ、加熱脱着／ガスクロマトグラフ及びキャニスター／ガスクロマトグラフの三つの測定方法が設定され、本研究プロジェクトが大きく貢献しているところである。このガイドラインの設定には当研究における暴露評価研究が極めて重要であり、そのための三つの測定方法間の差異については諸外国を含めて研究がなされていない。また、室内空气中化学物質の測定は、分析機関における経験も浅く、建築関連機関などの分析に必ずしも精通していない機関も分析を試みるため、分析方法の中でも最も精度が悪く、難しい測定方法の一つとなっている。そこで、全国の衛生研究所に依頼して、多くの室内空間でいくつかの方法によって試料を採取すると共に、測定法間の差異について検討した。

B. 研究方法

B.1 研究体制

本研究は、居住環境における室内・外の空気を全国的な規模で、しかも種々のサンプリング方法で同一空気を採取し、その存在量を把握することを目的とするもので、サンプリング及び測定を全国の衛生研究所の協力を得て、分担して実施する体制をとった。

(1) 研究参加機関

揮発性有機化合物の種々の方法によるサンプリングと溶媒抽出法による測定は、別添 1 に示した環境・衛生研究所等の協力の下で実施した。

B.2 測定対象項目

別添 2 に示した VOCs 標準溶液（73 化合物の混合液）（和光純薬製）、または VOCs 標準

溶液（44 種類の混合液）（関東化学製）を対象とする。サンプリングまたは測定に準備が不可能な状況においては 44 化合物を対象とする。測定あるいはサンプリングに時間的な猶予がある場合には 73 化合物を対象として測定を行う。

B.3 研究方法

本研究は、居住環境として、全国の衛生研究所かたボランティアを募集し、固層抽出法、加熱脱着法、キャニスター法およびパッシブ法の 4 種による揮発性有機化合物およびポンプ法及びパッシブ法によるアルデヒド類 2 種を用いる計 6 ～ 7 種のサンプリング方法による試料採取を行った。

B.4 サンプリング方法

全国衛生研究所において選定したボランティアの室内空気は、それぞれの日時に衛生研究所が以下の 3 種類の的方法によって各装置を設置してサンプリングを行った。3 種のサンプリングは、なるべく同日同時に開始することを目指した。ただし、サンプリング操作の調整が付かない場合は、同じ化合物を同日にできるように調整し、複数日サンプリングを行った。

(1) 揮発性有機化合物（VOC）の固相吸着／溶媒抽出法によるサンプリングと測定

(2) 揮発性有機化合物（VOC）の加熱脱着法によるサンプリング

(3) 揮発性有機化合物（VOC）のパッシブ法によるサンプリング

これら検討項目のうちサンプリングについては全国衛生研究所が実施した。

サンプリング方法及び測定方法を厚生省として作成したものを基本とし、サンプリング方法においては室内 2 カ所ではなく 1 カ所とした。

B.5 測定方法

加熱脱着法、溶媒抽出法のいずれも厚生省法に従って測定した。

衛生研究所ではポンプ採取／溶媒抽出法によって測定した。

グリーンブルー（株）では加熱脱着採取法

は加熱脱着法による測定を、パッシブ採取法については溶媒抽出法による測定を行った。

B.6 測定参加機関

ボランティアに対して全国衛生研究所が実施した室内空気試料あるいは捕集した捕集管は、以下の2機関に送付して測定した。

サンプリングした試料のうち(3)のパッシブ法による捕集方法、加熱脱着法及び(2)及び(1)のポンプ法についてはグリーンブルー(株)に送付して分析した。

衛生研究所では揮発性有機化合物(VOC)の固相吸着(活性炭)をポンプ法(0.1L/min)によって空気を吸引し、揮発性有機化合物を捕集した。

B.7 配布標準物質及び標準液

本研究では以下に示す同一標準溶液を送付した。

- ①第1次標準溶液: 43化合物混合液(関東化学製)
- ②第2次標準溶液: 73化合物混合液(和光純薬製)
- ③d8-トルエン: 内部標準液(和光純薬製)

B.8 送付装置及び器具

本研究では、全国の種々の居住環境における状況の室内空気を採取して把握するため、サンプラー、ポンプ及び標準溶液等を国立医薬品食品衛生研究所で装置及び器具を統一して、以下の器具類を各衛生研究所に配布した。

- ①ポンプ/溶媒抽出法に用いる活性炭捕集管(スベルコ製)
- ②ポンプ/加熱脱着法に用いる捕集管 Tenax GR 混合(パーキン・エルマー製)
- ③パッシブ/溶媒抽出法に用いる捕集管(柴田製)
- ④ポンプ
 - 1) SP204-500Dual (GLサイエンス製)
 - 2) SP204-20L (GLサイエンス製)

C. 研究結果

活性炭-ポンプ捕集/溶媒抽出/ガスクロマトグラフ法(以下、溶媒抽出法と略す)、Tenax TA-ポンプ捕集/加熱脱着/ガスクロマト

グラフ(以下、加熱脱着法と略す)及びパッシブ捕集/溶媒抽出/ガスクロマトグラフ(以下、パッシブ法と略す)の三方法について、全国衛生研究所で同時サンプリングを実施した試料について、溶媒抽出法については各衛生研究所で、その他については分析機関に依頼して測定を行った。その結果、表I-1に示すように、パッシブ法でも定量的評価ができる化学物質についてみると、加熱脱着と溶媒抽出の比較をトルエンを対象に行うと相関性は認められなかった。同様にm,p-キシレン、o-キシレン、スチレンでも相関性は認められなかった。しかしながら、p-ジクロロベンゼンでは $r^2 = 0.581$ の相関性を有することが見られた。また、パッシブ法と加熱脱着法との比較では、スチレンで0.980と高い値を示したのみで、他の化合物では相関性は観察することはできなかった。また、スチレンで高い相関係数を示したが3試料のみであり、相関性を有するとは言えない結果で、全ての化合物で相関性を認めたとは言えないことを示した。また、相関の傾きをそれぞれの化合物で比較すると加熱脱着/溶媒抽出法とパッシブ法/加熱脱着法においては一定した値は得られなかった。

一方、溶媒抽出法とパッシブ法の比較では、トルエン、m,p-キシレン、ベンゼン及びp-ジクロロベンゼンで $r^2=0.6$ 付近の高い相関性を示した。また、相関性の傾きにおいても $y=0.5x \sim y=0.6x$ と極めて良好な結果を示した。

D. 考察

揮発性有機化合物の試験方法については、溶媒抽出/ガスクロマトグラフ、加熱脱着/ガスクロマトグラフ及びキャニスター/ガスクロマトグラフの三方法を当研究プロジェクトで基礎的データを積み重ねて厚生労働省から示してきた。しかしながら、これらの方法については詳細な比較検討した報告は諸外国でも見当たらない。このように、室内空気中化学物質を測定するには、サンプリング法とガスクロマトグラフ法に大別されるが、今回は、活性炭-ポンプ捕集/溶媒抽出/ガスクロマトグラフ、Tenax TA-ポンプ捕集/加熱脱着/ガスクロマトグラフ及びパッシブ捕集

／溶媒抽出／ガスクロマトグラフの三つの方法それぞれについて検討した。

活性炭－ポンプ捕集／溶媒抽出／ガスクロマトグラフ法(以下、溶媒抽出法と略す)、Tenax TA－ポンプ捕集／加熱脱着／ガスクロマトグラフ(以下、加熱脱着法と略す)及びパッシブ捕集／溶媒抽出／ガスクロマトグラフ(以下、パッシブ法と略す)の三方法について、比較した。それぞれの化合物について相関の

傾きを比較しても加熱脱着／溶媒抽出法とパッシブ法／加熱脱着法においては一定した値は得られなかった。これに対して、溶媒抽出法とパッシブ法の比較では、トルエン、m,p-キシレン、ベンゼン及びp-ジクロロベンゼンで傾き及び相関性が高いことを示した。これらの結果の違いは、表I-2のような方法の違いが反映されているものと考えられる。

表I-2 VOCにおけるサンプリング方法並びに分析方法間の差異

方法	捕集剤	採取手法	抽出導入	測定機器
溶媒抽出法	活性炭	ポンプ捕集	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ/MS
加熱脱着法	Tenax TA	ポンプ捕集	加熱脱着	ガスクロマトグラフ/MS
パッシブ法	活性炭	パッシブ捕集	溶媒抽出	ガスクロマトグラフ/MS

表I-2からも明らかなように、加熱脱着法は他の2法と比較すると捕集剤及びGC/MS導入法が全く異なることを示している。即ち、加熱脱着法がTenax GLで捕集した化学物質を直接GC/MSに導入するのに対して、溶媒抽出法は活性炭で捕集後溶媒で溶出させるもので、極めて妥当な結果を意味しているかもしれない。しかしながら、個々の化合物について多くの報告で示されている理論的あるいは実証的な結果では、これらの方法は少なくとも濃度の差が認められたとしても相関性は有意でなければならないことから、今後詳細な検討が必要であることが認められた。

E. 結論

以上のことから以下のような結論が導くことができる。

(1)VOCについては、加熱脱着法は、活性炭捕集／溶媒抽出法と比較すると相関性が低い。

①これは他の2法と比べて捕集方法及びGC/MS導入法が異なることに起因する可能性が高い。

②しかしながら、理論的あるいは実証的な結果では、これらの方法は少なくとも濃度の差が認められたとしても相関性は有意であるはずであり、今後詳細な検討が必要である。

(2)溶媒抽出法とパッシブ法の比較では、傾き及び相関性が高いことを示した。

II. フィルター捕集並びに加熱脱着法による装置間の測定特性に関する研究

分担研究者

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所
環境衛生化学部長

協力研究者

皆川 直人 グリーンブルー(株)

要旨 厚生労働省が示した二つの捕集方法間の差異の検討と、全国の衛生研究所と協力を得て、実態調査を行った。その結果、フタル酸エステル類については、フィルター法と加熱脱着法では良い相関関係が認められた。

A. 研究目的

厚生労働省においてホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン、クロロピリホス、フタル酸-n-ブチル等、室内空气中化学物質の健康影響に関わるガイドラインを設定しているところである。これら化合物についての分

析方法には、溶媒抽出／ガスクロマトグラフ、加熱脱着／ガスクロマトグラフ及びキャニスター／ガスクロマトグラフの三測定方法が設定され、本研究プロジェクトが大きく貢献しているところである。このガイドラインの設定には当研究における研究が極めて重要であり、そのため環境汚染化学物質の分析方法の中で最も難度の高い捕集方法から測定方法までについて検討し、その信頼性を評価しておくことは重要である。しかしながら、フタル酸エステル類の環境、特に室内空気中の存在状況は未だほとんど明らかにされておらず、したがって測定方法についてもいくつか提案されている測定方法の差異や特徴については諸外国を含めて全く研究がなされていない。また、室内空気中化学物質の測定は、分析機関における経験も浅く、建築関連機関などの分析に必ずしも精通していない機関も分析を試みるため、分析方法の中でも最も精度が悪く、難しい測定方法の一つとなっている。そこで、全国の衛生研究所に依頼して多くの室内空間を用いてフィルター捕集並びに加熱脱着法による違いにおける室内空気中のフタル酸エステル類の存在状況と装置間の捕集・測定の特性に関する研究について検討した。

B. 研究方法

B.1 研究体制

本研究は、居住環境内の化学物質の存在状況を把握する観点から、全国衛生研究所の協力を得て、所轄地域から新築及び築年数別に測定対象住宅を選定した。

空気中の揮発性化学物質の捕集方法及びその測定方法は、対象化学物質、試料採取及び測定測定時期や時間、参加協力の家族や家屋等の制約から選定した。

(1) サンプルング参加機関

参加機関は別添 1 に示した 23 機関の協力の下で実施した。

(2) 測定機関

ボランティアに対して全国衛生研究所が実施した室内空気試料あるいは捕集したサンプルは、以下の 2 機関で測定した。

①フタル酸エステル類のフィルター法による分析：グリーンブルー株式会社に委託した。

②フタル酸エステル類の加熱脱着法による分析：横河アナリティカル（株）に委託した。

B.2 衛生研究所への配布器具

(1) 標準物質及び標準液

本研究課題は、全国の状況を把握するため、同一ロットの標準溶液を配布した。

(2) 送付した装置及び器具

全国の種々の居住環境における状況の室内空気を採取して把握するため、アンケートによって不足機器を把握した上で、サンプラー、ポンプ及び標準溶液等を国立医薬品食品衛生研究所で装置及び器具を統一させ、各衛生研究所に配布した。

①ポンプ：

1) SP204-500Dual (GLサイエンス製)

2) SP204-20L (GLサイエンス製)

②フタル酸エステル類捕集装置

1) ポンプ／フィルター／溶媒抽出法に用いるフォルダー一式 (GLサイエンス製)

2) ポンプ／カラム／加熱脱着法に用いる捕集管 (YAN 製)

B.3 室内外空気中フタル酸エステル類のサンプリング方法

全国衛生研究所において選定したボランティアの室内空気は、それぞれの日時に衛生研究所が以下の 2 種類の方法によって各装置を設置してサンプリングを行った。2 種のサンプリングは、なるべく同日同時に開始できるように調整した。

(1) 対象住宅：全国の衛生研究所（別添 1）のから 8 機関に参加を仰ぎ、各機関における方法によって対象住宅を選定した。選定された住宅は約 30 箇所となった。

(2) サンプルング期間：衛生研究所、分析機関及び協力家庭の実情を考慮し、平成 12 年 7 月～10 月までの期間とした。

(3) 試料採取場所：対象住宅の室内及び室外としたが、室内の測定対象部屋は、家族が長時間滞在する居間と寝室とした。室内の化学物質の濃度測定は、対象とする部屋の中央、床上約 1.2 m の位置に捕集管やサンプラーを取り付け 24 時間測定した。屋外の化学物質の濃度測定は、戸建て住宅の場合は地上約 1.5 m

の位置で、集合住宅の場合はベランダ等で気象条件（直射日光、風雨等）に配慮しつつ建物から離して、室内空気の影響が少なくなるような場所で測定した。

(4) 試料採取器具及び装置：

①フィルター捕集法：2段ろ紙ホルダー（ジールサイエンス製）の前段に石英繊維ろ紙、後段に活性炭ろ紙を装着して、7L/minの吸引流量で室内外空気を24時間吸引した。なお、捕集後のろ紙はろ紙ホルダーごと分析に供するまでステンレス缶に保管し、冷暗所に保存した。

②加熱脱着法による吸着管：TENAX TAを0.2g挿入したガラス管をポンプの吸引側に取り付け、0.01L/minの流速で吸引する。

B.4 サンプルング済み装置の返送

これら検討項目のうちサンプルングについては全国衛生研究所が実施した。サンプルングした試料は加熱脱着法及びフィルター法の2種によってフタル酸エステル類を捕集した。捕集したサンプラーは1種についてはグリーンブルー（株）に、加熱脱着法によるフタル酸エステル類サンプラーについては横河アナリティカルシステムズ（株）に送付して分析した。

B.5 分析方法

(1) 室内空気中 PHEs

フィルター採取は、グリーンブルー（株）において厚生省法に従って測定した。

試料捕集後の石英繊維ろ紙と活性炭ろ紙は個別に10mlの遠沈管に入れ、8mlのジクロロメタン（和光純薬製）を添加し、超音波抽出を行った。抽出後、ろ紙を除去し、上澄液を5ml分取後、窒素ガスでパージして0.2～0.3mlに濃縮する。濃縮液に内部標準物質（和光純薬製：フェントリン d10）を添加して、ヘキサンで1mlに定容後、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC/MSと略す）で分析した。分析装置（GC/MS）は島津製作所製QP5000A、カラムはスペルコ製PTE-5（0.32mm i.d.×60m、膜厚0.25μm）、60℃～300℃まで昇温し、キャリアーガス（He）2.5ml/min、スプリットレスの条件でSIMモードで定量した。

なお、未使用の石英繊維ろ紙と活性炭ろ紙も同様の操作を行い、操作ブランク用試験液とした。また、標準液の調整は、関東化学製の混合標準（PHEs）9物質溶液に不足物質を追加後、ベンゼン10mlで定容したものを標準原液（1mg/ml）とし、これを段階的に希釈して混合標準溶液とした。

(2) 加熱脱着

加熱脱着捕集管は、そのままガスクロマトグラフ装置に装着して分析を開始した。

加熱脱着採取法は横河アナリティカル（株）で加熱脱着法で測定を行った。

C. 研究結果

フタル酸エステル類については、吸着管捕集／加熱脱着／GCMS法とフィルター捕集／溶媒抽出／GCMS法の2種について検討した。フタル酸エステル類は室外と室内ではその濃度が大きく異なることから、個々の比較と全試料の比較をフィルター捕集法はガス状物質と粒子状物質と分けて採取・測定を実施したところ表Ⅱ-1のようであった。また、その相関係数をまとめると室内濃度では図Ⅱ-1のように、室外濃度では図Ⅱ-2のよう示され、これらの相関性は表Ⅱ-2のようになった。n-ジブチルフタレートについて室内濃度をガス状物質について比較すると、全試料で $r^2=0.463$ の相関が極端な値を棄却すると $r^2=0.804$ と良好な結果を示した。また、粒子状物質とガス状物質を加えた全量のフィルター法と加熱脱着法の結果を比較しても $r^2=0.736$ と良好な結果であった。これに対して、粒子状物質と加熱脱着法を比較すると相関性は $r^2=0.075$ と極めて悪くなった。また、室外空気についても同様に検討するといずれの場合も相関性は認めることはできなかった。さらに、室外及び室内のデータを加えて比較すると、フィルター法によるガス状物質と加熱脱着法とは $r^2=0.905$ 、ガスと粒子状物質の合計量との比較では $r^2=0.872$ と極めてよい相関が示された。しかしながら、粒子状物質と加熱脱着方途では相関性は $r^2=0.14$ と低い結果であった。

一方、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP)においては、室内濃度をガス状物質