

LL 毒素 (約 900 kDa) に分類される²⁾。A 型菌は 3 種類 (M、L、LL) の毒素を、B、C、D 型菌は 2 種類 (M、L) の毒素を、E、F、G 型菌は 1 種類の (M または L) 毒素を産生する (表 1)。

神経毒素と呼ばれる毒性成分は分子量が約 150 kDa の易熱性単純タンパクで、亜鉛依存性エンドペプチダーゼ活性を有する。神経毒素は単独では酸やペプシンなどの消化酵素に不安定だが、無毒成分には神経毒素を胃酸やペプシンなどの消化酵素から保護する働きがあるので、複合体毒素は経口毒性を示すことができる^{2, 13-16)}。

タンパク非分解性の II 群菌が産生するボツリヌス毒素は、非経口投与では毒力は弱いがトリプシン処理により活性化されて毒力が著しく増強し、E 型毒素ではトリプシン処理によって約 500 倍毒力が上昇することが知られている²⁾。II 群菌では毒素は経口摂取された後、腸管内のトリプシンによって活性化される。タンパク分解性の I 群菌では菌自身が産生するトリプシン様タンパク分解酵素により毒素は活性化される。

毒素の活性化は、1 本鎖ポリペプチドとして産生された神経毒素がトリプシンによってある特定の部位で切断され、2 つの断片が S-S 結合で結ばれた 2 本鎖ポリペプチドへと構造が変化することにより起こる^{2, 13-16)}。

ボツリヌス毒素の作用機序は以下のように考えられている。経口摂取または腸管内で産生された複合体毒素は腸管から吸収され、体循環に入り神経毒素と無毒成分に解離する。神経毒素は血行性に末梢の神経筋接合部へ運ばれ、亜鉛依存性エンドペプチダーゼ活性によりシナプス前膜に特異的なタンパク (SNAP 受容体; SNARE) を切断し、神経伝達物質であるアセチルコリンの放出を阻害する。その結果、神経筋伝達が遮断されてボツリヌス症に特有の筋肉麻痺が起こる^{2, 13-16)}。

ボツリヌス毒素の毒力は非常に強く、結晶毒素 1 g を空気中に散布することで、100 万人以上の人間を殺すことができると推察されている^{17, 18)}。いくつかの国ではボツリヌス毒素を生

物兵器として製造した経緯があり、バイオテロに使用される危険性が高い毒素として恐れられている^{17, 19)}。

一方、ボツリヌス毒素は治療薬として最初に使用された細菌毒素で^{18, 20)}、筋肉の緊張を低下させる目的に使用されている。日本ではボツリヌス毒素を眼瞼痙攣、片側顔面痙攣、痙性斜視の治療に用いることが認められている²¹⁾。アメリカでは、眉間のしわ取りに使用することも承認されている²²⁾。

3) ボツリヌス症

ボツリヌス症は発症機序により、食餌性ボツリヌス症 (いわゆるボツリヌス食中毒)、乳児ボツリヌス症、創傷ボツリヌス症、子供および成人の乳児型ボツリヌス症に分類されている (表 2)^{6, 10, 23, 24)}。

今までに日本で発生したボツリヌス症は、食餌性ボツリヌス症と乳児ボツリヌス症のみである²⁵⁾。食餌性ボツリヌス症は、食品中に混入したボツリヌス菌芽胞が発芽、増殖して産生したボツリヌス毒素を経口的に摂取することにより発生する。運動神経麻痺を主症状とする疾病であり、重症化すると呼吸困難により死に至る。初期症状として嘔気、嘔吐、下痢などの胃腸炎症状を伴うこともある。

日本では 1984 年に発生した辛子レンコンによる A 型ボツリヌス食中毒が有名で、11 名の死者を出した。北海道や東北地方では自家製イブシによる E 型ボツリヌス食中毒が多く、わが国で発生したボツリヌス食中毒事件数の大半を占める。最近発生した事例では、輸入食品 (瓶詰グリーンオリーブ) を原因とする B 型ボツリヌス食中毒 (1998 年)²⁶⁾ やレトルト様真空パック食品 (ハヤシライス) の具を原因とする A 型ボツリヌス食中毒 (1999 年)²⁷⁾ がある。

乳児ボツリヌス症は、経口的に摂取したボツリヌス菌芽胞が乳児の腸管内で発芽、増殖して産生したボツリヌス毒素によって発生する。おもに、2 週~1 才未満の乳児に見られ、蜂蜜やその他の食品から芽胞を摂取することにより起こる。土やハウスダストなど環境中の芽胞に

表2. ボツリヌス症の分類

6) Centers for Disease Control and Prevention、10) Fenicia らによる

ボツリヌス症	発症要因	臨床的な特徴
食餌性ボツリヌス症 (ボツリヌス食中毒)	芽胞が食品中で発芽、増殖しボツリヌス毒素を産生し、これを摂取 主として、A、B、E、F型ボツリヌス菌が原因菌 <i>C. butyricum</i> 、 <i>C. baratii</i> による事例もある	すべての年齢で発生 進行が速い、対称性の下行性麻痺 主な症状は、複視、かすみ目、口渇、発声障害、構語障害、 嚥下障害、四肢の筋力低下、呼吸困難 重症化すると呼吸障害で死亡 初期症状として、腹痛、悪心、嘔吐、下痢などの胃腸炎症状を 伴うことが多い
乳児ボツリヌス症	摂取した芽胞が腸管で発芽、集落を形成し、ボツリヌス毒素を産生 主として、A、B、C型ボツリヌス菌、 <i>C. butyricum</i> 、 <i>C. baratii</i> が原因菌	1才未満の乳児に発生 主な症状は、便秘、吸乳力の低下、啼泣微弱、全身の筋肉の 弛緩性麻痺（特に、頸と四肢） 重症化すると呼吸障害で死亡 突然死を起こすこともある
創傷ボツリヌス症	芽胞が創傷部位で発芽・増殖し、ボツリヌス毒素を産生 主として、A、B型ボツリヌス菌が原因菌	症状は食餌性ボツリヌス症と同じだが、胃腸炎症状は示さない
子供および成人の乳児型 ボツリヌス症	摂取した芽胞が腸管で発芽、集落を形成し、ボツリヌス毒素を産生 主として、A、B型ボツリヌス菌、 <i>C. butyricum</i> 、 <i>C. baratii</i> が原因菌	1才以上のヒトで発生 他のボツリヌス症と同様な症状を呈する

より発症する危険性も指摘されている。1999年に施行された「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」では4類感染症に指定されている。創傷ボツリヌス症は、創傷部位でボツリヌス菌芽胞が発芽、増殖し産生したボツリヌス毒素によって起こるまれな疾病である。アメリカでは、1980年以降から薬物常用者に発生が増えている。子供および成人の乳児型ボツリヌス症は、1才以上のヒトが乳児ボツリヌス症と同様の機序で発症するボツリヌス症である。

ボツリヌス症の治療には、抗毒素血清の投与による血清療法と呼吸管理を主とした対症療法がある^{17, 23, 24)}。発症初期の血清療法は麻痺症状の進行を抑える有効な手段であるが、その時点で発症している麻痺症状を治癒することはできない。現在では、呼吸管理を含む対症療法の技術も発展し致死率は減少している。

4) ボツリヌス毒素検出法

ボツリヌス症は特有の神経症状を呈する疾病だが、重症筋無力症、脳卒中、ギラン・バレー症候群、灰白髄炎など麻痺症状を呈する他の疾病との類症鑑別が難しい^{6, 17, 23, 24)}。確定診断には、患者材料または推定原因食品からボツリヌス毒素を検出することが最も有効である。以下に、検査試料の作製方法、現在実施されているか^{2, 6, 28)}、あるいは報告されているボツリヌス毒素検出法についてまとめた。

試料の作製方法

ボツリヌス毒素検出のための検査試料は、主として血清、糞便、吐物、胃内容物などの患者材料と推定原因食品である。創傷ボツリヌス症が疑われる場合は創傷部位の浸出液や組織、吸入曝露が疑われる場合は鼻粘膜から採取した拭い液も検体になり得る。患者材料は可能な限り抗毒素血清投与前に採取する。血清は10〜

15 ml、糞便は 25-50 g 必要である。推定原因食品などその他の検体も可能な限り多くを採取する。

検体が固形の場合、等量の滅菌 0.2%ゼラチン希釈液 (0.4% Na₂HPO₄, pH 6.2、4℃に冷却) を加え、乳鉢またはストマッカーを用いて乳剤とする。これを遠心チューブに移して 3,000 rpm で 20 分間遠心分離し (4℃)、上清を採取してこれを試料原液とする。マウスに投与した時の非特異的な死を防ぐために上清をフィルターで濾過することも有効な手段である。血清は採取した患者血液から分離し、これを試料原液とする。

マウス試験

最も信頼性が高く、世界的に実施されているボツリヌス毒素の検査法は、マウス腹腔内注射法によるマウス試験である。この方法で 10-100 pg/ml のボツリヌス毒素を検出することができる。

体重 15-20 g のマウス (ICR 系または ddy 系など) を用意し、表 3 に示す投与群を作製し、1 群を 2 匹として試料原液 0.5 ml をマウス腹腔内に注射する。ボツリヌス毒素を不活化するために 100℃、10 分の加熱処理を行い、さらに、毒素型を決定するために診断用抗毒素血清による中和反応を行い注射する (中和試験)。タンパク非分解菌によるボツリヌス症では血清以外の試料 (食品や糞便など) をトリプシン処理しボツリヌス毒素を活性化する必要がある。注射後経時的にマウスを観察し、ボツリヌス毒素に特有の症状を示して死亡することを確認する。その症状は、まず腹壁が波打ち、次第に腹壁が陥凹し呼吸困難になる。後肢、次いで全身の麻痺が起こり呼吸困難で死亡する (図 1)。

ボツリヌス毒素が存在する場合は 24 時間以内に発症することが多いので頻りに観察する。4 日間の観察期間を設ける。加熱処理、ある抗毒素血清で中和反応を行った投与群を除いた、すべての投与群のマウスがボツリヌス毒素に特有の症状を示し死亡すれば、ボツリヌス毒素陽性と判定する。毒素型は中和試験で生存した

表 3. マウス試験

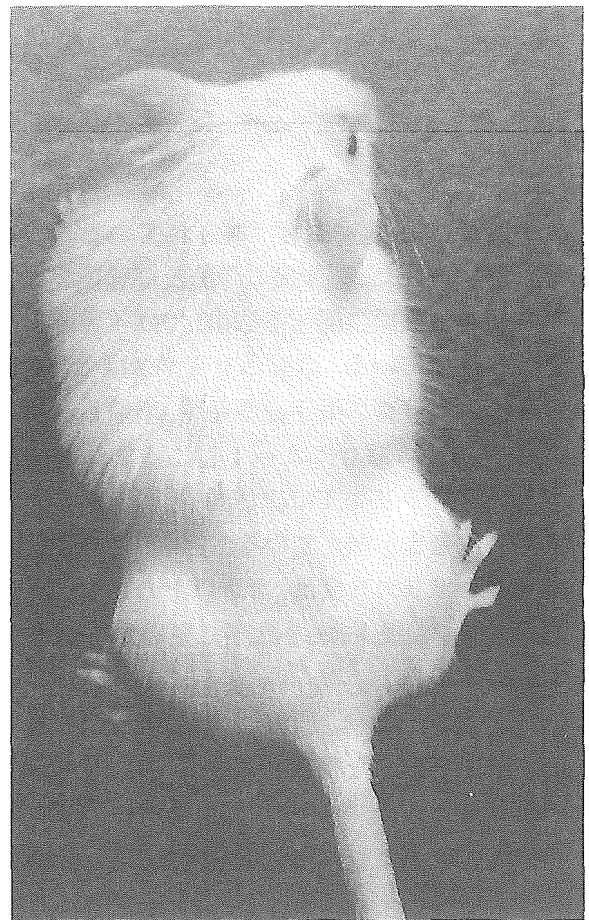
投与群*	処理	投与量 (ml)
1	-	0.5
2	100℃、10 分	0.5
3	+ 抗 A 型毒素**	0.5
4	+ 抗 B 型毒素**	0.5
5	+ 抗 E 型毒素**	0.5
6	+ 抗 F 型毒素**	0.5
7	トリプシン処理***	0.5
8	トリプシン処理後、100℃、10 分	0.5
9	トリプシン処理後、+ 抗 B 型毒素**	0.5
10	トリプシン処理後、+ 抗 E 型毒素**	0.5
11	トリプシン処理後、+ 抗 F 型毒素**	0.5

* 1 群 2 匹ずつ腹腔内に投与する。

** サンプルと抗毒素血清を等量混合し、37℃で 15-30 分間反応させる。

*** サンプルと等量のトリプシン液を混合し、37℃で 30-60 分間反応させる。

トリプシン液: 2%トリプシン (活性 1:250 の場合、結晶トリプシンを使用する場合は 0.02%) 溶液をゼラチン希釈液で作製する。



腹部の陥凹が観察される。

図 1. ボツリヌス毒素を接種したマウス

マウスに投与した抗毒素血清と同一の型である。通常、ボツリヌス症の患者から採取できる検査材料は少量であることが多いので、中和試験では表 3 のようにヒトのボツリヌス症を引き起こす A、B、E、F 型毒素に対する抗毒素血清を優先的に使用する。

中和試験を行ったマウスがすべて死亡することがある。この場合、試料中の毒素量が多い、または他の毒素型の可能性が示唆される。試料原液を希釈して再度中和試験を行うと同時に、C、D、G 型抗毒素血清を用いて試験を行い、毒素型を決定する。

すべてのマウスが特異な症状を示さずに死亡した場合、耐熱性の致死物質の存在が疑われる。

酵素抗体法 (ELISA 法)

ELISA 法は、抗原抗体反応を利用して抗原あるいは抗体を、いずれか一方に標識した酵素反応により定量する方法である。特異性が高く、多数の検体を一斉に測定することが可能さまざまなタンパクの *in vitro* 検出法として用いられ、キット化されている製品が多い。ボツリヌス毒素を ELISA 法で測定する方法も検討されている。サンドイッチ ELISA 法を用いた方法が多く、マイクロプレートに抗毒素抗体を固相化し、ボツリヌス毒素、酵素標識抗毒素抗体の順に反応させ、酵素反応により毒素を検出する²⁹⁾。酵素標識抗毒素抗体の代わりにビオチン標識抗毒素抗体を用い、酵素標識ストレプトアビジンと反応させて検出する方法もある(図 2)^{30,31)}。この方法では、ストレプトアビジンがビオチンと強固に結合する性質を利用している。しかし、ELISA 法では検出感度がマウス試験と比較し 10~100 倍以上低く実用化には至っていない。

ELISA 法の検出感度を向上させる方法も開発されている。その 1 つに「ELISA-ELCA 法」と呼ばれる、ラッセルヘビ毒由来の血液凝固 X 因子活性化因子 (RVV-XA) を用いた凝固反応により酵素を標識して、抗原を測定する方法がある。Doellgast らは ELISA-ELCA 法を用いたボ

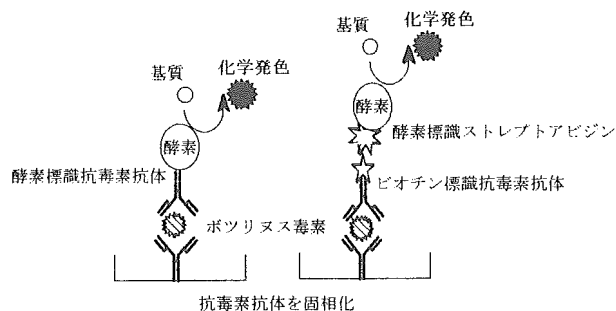
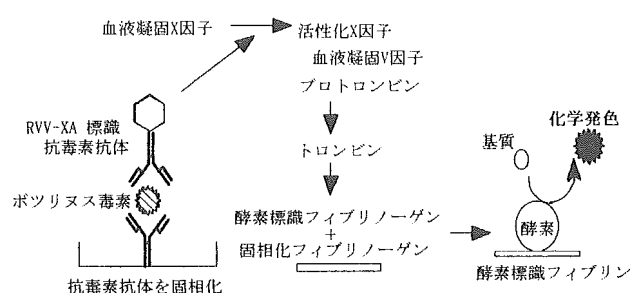


図 2. ELISA 法



33) Doellgast らの図を改変

図 3. ELISA-ELCA 法

ツリヌス毒素の検出法を報告した(図 3)³²⁾。その方法では、抗毒素抗体に標識した RVV-XA が反応系に加えた血液凝固因子を活性化し、最終的にフィブリノーゲンをフィブリンに分解する。特殊なシリコンラバーに固相化したフィブリノーゲンと酵素を標識したフィブリノーゲンを反応系に混合しているため、生じたフィブリンが重合してフィブリン網を形成する過程で、酵素がシリコンラバーに固相化される。これをマイクロプレートに移して酵素反応を行うことで、ボツリヌス毒素を検出する。マウス試験と同等以上の検出感度が得られたが、操作が煩雑で、高価な酵素類を多く使用することが欠点である。

ELISA 法の検出感度を向上させるもう 1 つの方法に「イムノ PCR 法」と呼ばれる、ELISA 法が持つ特異性と PCR 法が持つ優れた検出感度とを合わせ持つ方法がある。

イムノ PCR 法では、抗原を抗体に標識した DNA 断片を PCR 法で増幅することにより検出す

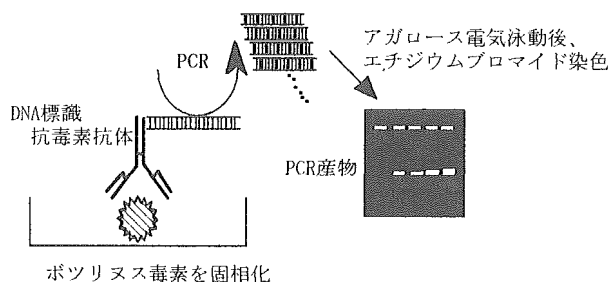


図4. イムノ PCR 法

る³³⁾。

標識に用いる DNA 断片は分子生物学分野で使用されるプラスミドを鋳型にして PCR を行うことで簡単に調製できる。

抗体に DNA 断片を標識する方法としては、アビジンとビオチンの結合性を利用して行う方法³³⁻³⁵⁾と、化学的架橋剤を用いて標識する方法がある^{36,37)}。

前者の方法を用いたイムノ PCR 法では、DNA 断片を調製するときにビオチン化プライマーを用いて PCR を行い DNA の末端にビオチンを標識する (ビオチン化 DNA)。抗原の検出にビオチン標識抗体を用いて、ストレプトアビジン、ビオチン化 DNA を順次反応させ、抗体に DNA 断片を結合させてこれを鋳型にして PCR を行う。後者の方法を用いたイムノ PCR 法では、検出に用いる抗体にあらかじめ DNA 断片を標識しているので、抗原抗体反応後すぐに PCR を行うことができる。PCR 増幅産物をアガロースゲル電気泳動し、エチジウムブロマイド染色により検出することで、測定する抗原をゲル上のバンドとして検出することができる。

イムノ PCR 法はサイトカイン、腫瘍マーカーやホルモンなどの生体内微量物質の測定に用いられて、通常の ELISA 法と比較して 100~1,000 倍以上感度を上昇させるという報告がある³⁴⁻³⁶⁾。

Wu らはボツリヌス毒素をイムノ PCR 法で測定する系を報告した (図 4)³⁷⁾。その系では、マイクロプレートに固相化した精製ボツリヌス毒素を DNA 標識抗毒素抗体を用いて測定す

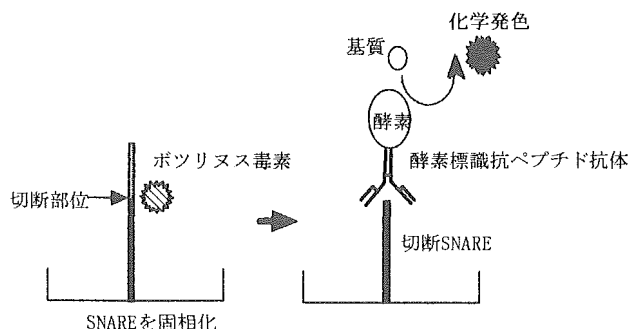


図5. エンドペプチダーゼ活性測定法

る。検出感度は ELISA 法と比較して 100~1,000 倍高かったが、この測定系を実際の検査に使用する場合、糞便や食品など検査材料由来のタンパクがボツリヌス毒素の固相化を阻害することが予想され、報告通りの検出感度を得られるのか検証する必要がある。

近年、ELISA 法でボツリヌス毒素 (神経毒素) のエンドペプチダーゼ活性を測定する方法が開発された³⁸⁾。

その方法の概略を以下に示す (図 5)。ボツリヌス毒素の標的部位を含む SNARE 断片を合成してマイクロプレートに固相化し、ボツリヌス毒素を添加して固相化した SNARE を切断する。切断後の SNARE のみを認識する抗ペプチド抗体を作製することで、エンドペプチダーゼ活性を ELISA 法で測定する。特異性は高かったが、

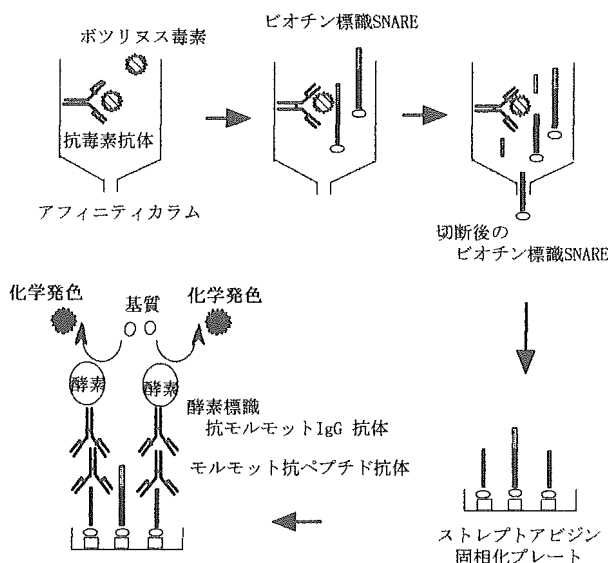


図6. 改良エンドペプチダーゼ活性測定法

検出感度はマウス試験と比較して 10~100 倍以上低かった。

このエンドペプチダーゼ活性測定法は Wictome らによってマウス試験と匹敵する方法に改良された (図 6)³⁹⁾。

改良法では神経毒素に対するモノクローナル抗体を用いたアフィニティカラムを作製し、カラムにボツリヌス毒素とビオチン標識合成 SNARE を順次添加し、反応させる。切断されたビオチン標識 SNARE を溶出し、ストレプトアビジン固相化プレートに結合させて、切断後の SNARE のみを認識する抗ペプチド抗体を用いて検出する。以上の方法により検出感度は飛躍的に上昇し、精製ボツリヌス毒素を用いた実験および食品抽出液にボツリヌス毒素を添加した実験でも、マウス試験より高い感度でボツリヌス毒素を検出した。

5) ボツリヌス毒素検出における今後の課題

ボツリヌス毒素検出法として世界的に認められている方法はマウス試験のみであるが、経験を要すること、多数のマウスや動物実験施設が必要であることから、一般の検査室で実施することは困難である。バイオテロのような広範囲で緊急的な事件が発生した場合、市場からマウスが消えて検査不能の事態に陥りかねない。動物愛護の観点から動物実験は中止される傾向にある。加えて今までボツリヌス診断用抗毒素血清を販売していた千葉県血清研究所が閉鎖になり、診断用抗毒素血清の入手は困難になった。

以上の観点から、マウス試験に代わるボツリヌス毒素検出法の開発が急務である。ボツリヌス毒素の *in vitro* での検出系として種々の ELISA 法が報告されているが、検出感度がマウス試験より低い実用的でない。Wictome らの方法は現段階では検査に最も適していると考えられるが、彼らの方法は B 型ボツリヌス毒素のみを測定する系であること、多くの食品あるいはヒト材料からボツリヌス毒素を検出できることを確認していないことから、実用化に

向けて検討の余地が多く残されている。さらに、彼らの方法と同じ実験系を組むためには、ボツリヌス毒素と SNARE 断片に対して極めて高い特異性を有する抗体が必要である。

現在、われわれはイムノ PCR 法を応用してマウス試験と同等以上の検出感度を有するボツリヌス毒素検出法の開発に取り組んでいる。

引用・参考文献

- 1) Cato, E.P., George, W.L., and Finegold, S.M., Genus Clostridium. *in*: Bergey's manual of Systematic Bacteriology, Vol. 2., Williams & Willkins, Baltimore, 1141-1200 (1986).
- 2) Sakaguchi, G.: *Pharmacol. Ther.*, 19, 165-194 (1982)
- 3) 阪口玄二. ボツリヌス菌: 食中毒 坂崎利一編, 中央法規, 358-408 (1981)
- 4) 武士甲一. ボツリヌス中毒: 新訂食水系感染症と細菌性食中毒 坂崎利一編, 中央法規, 492-513 (2000)
- 5) Suen, J. C., Hatheway, C.L., Steigerwalt, A.G., and Brenner, D.J.: *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 38, 375-381 (1988)
- 6) Centers for Disease Control and Prevention, Botulism in the United States, 1899-1996: Handbook for Epidemiologists, Clinicians, and Laboratory Workers. Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, GA (1998).
- 7) Oguma, K., Yokota, K., Hayashi, S., Takeshi, K., Kumagai, M., Itoh, N., Tachi, N., and Chiba, S.: *Lancet*, 336, 1449-1450 (1990)
- 8) Sonnabend, O., Sonnabend, W., Heinzle, R., Sigrist, T., Dirnhöfer, R., and Krech, U.: *J. Infect. Dis.*, 143, 22-27 (1981)
- 9) Aureli, P., Fenicia, L., Pasolini, B., Gianfranceschi, M., McCroskey, L.M., and Hatheway, C.L.: *J. Infect. Dis.*, 154, 207-211 (1986)
- 10) Fenicia, L., Franciosa, G., Pourshaban, M., and Aureli, P.: *Clin. Infect. Dis.*, 29,

- 1381-1387 (1999)
- 11) Hall, J.D., McCroskey, L.M., Pincomb, B.J., and Hatheway, C.L.: *J. Clin. Microbiol.*, 21, 654-655 (1985)
- 12) Harvey, S.M., Sturgeon, J., and Dassey, D.E.: *J. Clin. Microbiol.*, 40, 2260-2262 (2002)
- 13) 井上薫、藤永由佳子、横田憲治、小熊惠二.: 蛋白質 核酸 酵素, 42, 2049-2060 (1997)
- 14) 小熊惠二、杉本央.: 蛋白質 核酸 酵素, 46, 484-490 (2001)
- 15) 小崎俊司、鎌田洋一.: 日本細菌学雑誌, 51, 513-522 (1996)
- 16) Wictome, M., and Shone, C.C.: *J. Appl. Microbiol. Symp. Suppl.*, 84, 87S-97S (1998)
- 17) Arnon, S.S., Schechter, R., Inglesby, T.V., Henderson, D.A., Bartlett, J.G., Ascher, M.S., Eitzen, E., Fine, A.D., Hauer, J., Layton, M., Lillibridge, S., Osterholm, M.T., O'Toole, T., Parker, G., Perl, T.M., Russell, P.K., Swerdlow, D.L., and Tonat, K.; Working Group on Civilian Biodefense.: *JAMA*, 285, 1059-1070 (2001)
- 18) Schantz, E.J., and Johnson, E.A.: *Microbiol. Rev.*, 56, 80-99 (1992)
- 19) 厚生労働省 生物兵器テロの可能性が高い感染症について (<http://www.mhlw.go.jp/houdou/0110/h1015-4.html>) (2001)
- 20) Scott, A.B.: *Ophthalmology*, 87, 1044-1049 (1980)
- 21) (財)日本医薬情報センター.: 医療薬日本医薬品集, 2077-2079 (2003)
- 22) <http://www.fda.gov/cber/products/botual1041202.htm>
- 23) Shapiro, R.L., Hatheway, C., and Swerdlow, D.L.: *Ann. Intern. Med.*, 129, 221-228 (1998)
- 24) Robinson, R.F., and Nahata, M.C.: *Ann. Pharmacother.*, 37, 127-131 (2003)
- 25) 国立感染症研究所、厚生省保健医療局結核感染症課.: 病原微生物検出情報, 21, 49-50 (2000)
- 26) 門間千枝、柳川義勢、諸角聖、松村美由起、岩田誠、菊池賢、志関雅幸、戸塚恭一.: 病原微生物検出情報, 21, 53 (2000)
- 27) 内村眞佐子、小岩井健司、門間千枝、柳川義勢.: 病原微生物検出情報, 20, 301-302 (2000)
- 28) 阪口玄二. ボツリヌス中毒の検査法. 食中毒 坂崎利一編, 中央法規, 762-783 (1981)
- 29) Shone, C., Wilton-Smith, P., Appleton, N., Hambleton, P., Modi, N., Gatley, S., and Melling, J.: *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 63-67 (1985)
- 30) Ferreira, J.L.: *J. AOAC Int.*, 84, 85-88 (2001)
- 31) Ferreira, J.L., Eliasberg, S.J., Harrison, M.A., and Edmonds, P.: *J. AOAC Int.*, 84, 1460-1464 (2001)
- 32) Doellgast, G.J., Triscott, M.X., Beard, G.A., Bottoms, J.D., Cheng, T., Roh, B.H., Roman, M.G., Hall, P.A., and Brown, J.E.: *J. Clin. Microbiol.*, 31, 2402-2409 (1993)
- 33) Sano, T., Smith, C.L., and Cantor, C.R.: *Science*, 258, 120-122 (1992)
- 34) Sanna, P.P., Weiss, F., Samson, M.E., Bloom, F.E., and Pich, E.M.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 92, 272-275 (1995)
- 35) Zhou, H., Fisher, R.J., and Papas, T.S.: *Nucleic Acids Res.*, 21, 6038-6039 (1993)
- 36) Hendrickson, E.R., Truby, T.M., Joerger, R.D., Majarian, W.R., and Ebersole, R.C.: *Nucleic Acids Res.*, 23, 522-529 (1995)
- 37) Wu, H.C., Huang, Y.L., Lai, S.C., Huang, Y.Y., and Shaio, M.F.: *Lett. Appl. Microbiol.*, 32, 321-325 (2001)
- 38) Hallis, B., James, B.A., and Shone, C.C.: *J. Clin. Microbiol.*, 34, 1934-1938 (1996)
- 39) Wictome, M., Newton, K., Jameson, K., Hallis, B., Dunnigan, P., Mackay, E., Clarke, S., Taylor, R., Gaze, J., Foster, K., and Shone, C.: *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 3787-3792 (1999)

I-2. 気中有害化学物質の分析法の検討

気中有害物質による中毒事故発生時に物質を同定する場合、GC-MSによる測定と同時に、GC-MSでは測定できないケースを想定して、数種類の検知管で簡易的に測定を行う。検知管測定で反応があれば、確認検査が必要になる。昨年度は、塩素ガス、シアン化水素、揮発性有機化合物類（VOCs）の測定法を報告した。今年度は、1) 気中アンモニア濃度の測定法と、2) VOCsよりもやや沸点の高い準揮発性有機化合物類（SVOCs）の分析法を取り上げる。

I-2-1) 気中アンモニア濃度の測定 (インドフェノール法)

アンモニアの測定には、以下の方法がある。

- ① ネスラー法
- ② インドフェノール法
- ③ ピリジン-ピラゾロン法

ここでは、インドフェノール法を使用することとした。

1. 試薬

- ・ホウ酸
- ・フェノール
- ・ニトロプルシドナトリウム
- ・アンチホルミン
- ・硫酸アンモニウム
- ・水酸化ナトリウム
- ・ヨウ化カリウム
- ・塩酸
- ・でん粉（溶性）
- ・0.01M チオ硫酸ナトリウム（力価を測定したもの）

2. 試薬の調製

- 1) 吸収液：ホウ酸 0.5g を秤量し、精製水で溶かして 100ml とする。
- 2) ニトロプルシドナトリウム溶液：ニトロプ

ルシドナトリウム 0.1g を秤量し、精製水で溶かして 20ml にする。

- 3) フェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液：フェノール 1g およびニトロプルシドナトリウム溶液 1ml を精製水で 100ml にする。
- 4) NaOCl 溶液：水酸化ナトリウム 1.5g を秤量し、約 80ml の精製水に溶かしたのち、アンチホルミン 100/A ml を加え精製水で 100ml とする。なお、A は 3 で定める。
- 5) 標準原液：130℃で乾燥した硫酸アンモニウム 67.5mg を精製水で溶かして 100ml にする。
- 6) 標準液：標準原液 1.0ml を吸収液で希釈して 100ml とする。
- 7) 指示薬：でん粉 0.1g に水 10ml を加え、煮沸して溶かす。

3. アンチホルミン中有効塩素濃度の標定

- 1) アンチホルミン 0.2ml を精製水で 100ml にし、この液の 20.0ml を共栓三角フラスコ（100ml）にとり、ヨウ化カリウム 0.2g および 20%塩酸 1ml を加えて栓をして 5 分間程度放置する。
- 2) ビューレットを用いて 0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。指示薬はでん粉溶液であり、ヨードでん粉色が消失した時点のチオ硫酸ナトリウム溶液量 Vml を求め

- る。
- 3) 次式でアンチホルミン中の有効塩素濃度を算出する。

$$\text{有効塩素濃度 (A) (mg/ml)} \\ = 500 \times 35.46 \times 0.01 \times (V - V_0) \times f / 20$$

ただし、 V_0 =ブランク試験値、 f =力価

4. サンプリング

吸収液 5ml を入れたバブラーを 2 本連結し、100ml/min 以下の一定流量で空気を吸引してアンモニアを捕集する。よく攪拌した後、4ml を試料液とする。

5. 定量

- 1) 表 1-1 のような標準系列液を作る。

表 1-1. 標準系列液

アンモニア量 (μl)	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
標準液 (ml)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0
吸収液 (ml)	4.0	3.0	2.0	1.0	0.0

- 2) 試料液および標準系列液に、フェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液 2ml を加えて混合し、次いで NaOCl 液 2ml を加え、共栓を付けて静かに攪拌した後、室温で 60 分間放置する。
- 3) 波長 640nm で発色液の吸光度を測定する。

- 4) 検量線を作成し (図 1-1 参照)、検量線 (回帰式) から試料液中のアンモニア量 (μl) を求める。

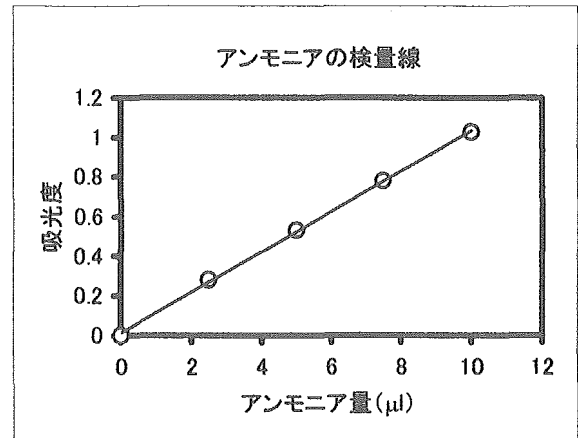


図 1-1. アンモニアの検量線
(標準系列液で得られた検量線)

- 5) 式 1-1 により、気中アンモニア濃度を算出する。

式 1-1. 気中アンモニア濃度の算出式

$$C = N \times \frac{5}{4} \times \frac{1000}{Q}$$

C: 気中アンモニア濃度 (ppm)

N: 試料液中のアンモニア量 (μl)

Q: 吸引空気量 (ml)

6. 注意事項

試料液中に 100 倍以上の亜硝酸イオンまたは硫化物イオンが混在すれば正の妨害となり、ホルムアルデヒドは負の妨害となる。

1-2-2) 空气中準揮発性有機化合物 (SVOC) の分析法

化学物質を製造・使用する工場等の労働現場では、室内空気を媒介して高濃度の化学物質に曝露される可能性が高い。また、近年、社会的に話題となっている「シックハウス症候群」の発症も室内空気中の化学物質が一つの要因として考えられている。したがって、曝露される空气中化学物質を再現性良く定量する技術が必要である。

WHOでは各化学物質をその沸点により分類し、沸点が50-100℃～240-260℃の物質を揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC)、240-260℃～380-400℃の物質を準揮発性有機化合物 (Semi Volatile Organic Compounds: SVOC)と定義している。昨年度は空气中のVOCの分析方法について報告した。今回はSVOCに分類される化学物質のうち一般住宅内で使用される殺虫剤・防虫剤、殺菌剤・抗菌剤及び可塑剤・難燃剤等のガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) による一斉分析法について検討した。

【方法】

1. 試薬及び器具

空气中SVOCの捕集には、東京ダイレック製石英濾紙 (Type 2500 QAT-UP) 及び3M製Empore ディスク (High Performance Extraction Disks, 2215FF, C18) を捕集材としてそれぞれ前層および後層の2段にセットしたジーエルサイエンス製濾紙ホルダーEMO-47と柴田科学製MP-Σ500型ミニポンプを用いた。石英濾紙は予め400℃で4時間加熱したもの、Emporeディスクは予め10 ml アセトンによる10分間の超音波洗浄を5回繰返したものを使用した。アセトンは和光純薬工業製Acetone 5,000 (残留農薬・PCB試験

用)を使用した。器具はすべてイオン交換水で洗浄後、アセトンで洗浄し、乾燥したものを使用した。分析対象としたSVOCの各標準物質の供給元とその純度をそれぞれ表1に示した。内部標準物質には和光製Fluoranthene-d10 (分子式: C16D10、分子量: 212.3、純度: 99.3%) を使用した。

2. SVOCの捕集

測定する室内の床上1.2～1.5 mにおいて、ミニポンプに連結した濾紙ホルダーを用いて、流速 5.0 L/min で24時間空气中SVOCを採取した。捕集後、ホルダーの両端に付属のキャップを付け、アルミホイルで包み、分析までの期間活性炭を入れたデシケター内で冷蔵庫にて保管した。空気採取を行わない、捕集材をセットした濾紙ホルダーをトラベルブランクとした。

3. SVOCの定量

① 分析対象物質

一般住宅内で使用されている殺虫剤、殺菌剤、可塑剤等を文献や市場等で調査し、空气中から検出される可能性の高いSVOCを選定した。表1に示した可塑剤・難燃剤21種、殺虫剤・防虫剤35種、共力剤 (殺虫剤の効力を増強させる目的で主剤に添加される薬剤) 3種、殺菌剤・抗菌剤14種の合計73物質を分析の対象とした。

② 混合標準原液及び内部標準溶液の調製

各標準物質をアセトンに溶解し、濃度10.0 mg/mlの溶液をそれぞれ関東化学製高気密保存びん (褐色) に調製した。ただし、Propetamphos、MGK-264、Resmethrin及び Hydramethylnon は 5.0 mg/ml、Thiabendazoleは2.0 mg/mlの溶液を調製した。各溶液を別の高気密保存びん内で混合し、各SVOC濃度123 μg/mlに調製し、混合標準原液とした。また、Fluoranthene-d10をアセトンに溶解し、100 μg/mlとしたものを内

表1. 標準物質の供給元とその純度

	SVOC	CAS No.	分子式	分子量	供給元	純度(%)
可塑剤・難燃剤						
	Di(2-ethylhexyl) adipate	103-23-1	C22H42O4	370.6	和光	100.6
	Dimethyl phthalate	131-11-3	C10H10O4	194.2	和光	99.9
	Diethyl phthalate	84-86-2	C12H14O4	222.2	和光	99.7
	Di-n-propyl phthalate	131-16-8	C14H18O4	250.3	関東化学	99.9
	Di-iso-butyl phthalate	84-69-5	C16H22O4	278.3	和光	99.4
	Di-n-butyl phthalate	84-74-2	C18H22O4	278.3	和光	99.6
	Di-n-pentyl phthalate	131-18-0	C18H26O4	306.4	東京化成	99.5
	Di-n-hexyl phthalate	84-75-3	C20H30O4	334.5	東京化成	99.6
	Benzylbutyl phthalate	85-88-7	C19H20O4	312.4	和光	99.8
	Di-n-heptyl phthalate	3648-21-3	C22H34O4	362.5	Aldrich	97.0
	Dicyclohexyl phthalate	84-81-7	C20H26O4	330.4	和光	100.0
	Di(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7	C24H38O4	390.6	和光	99.6
	Triethyl phosphate	78-40-0	C6H15O4P	182.2	和光	99.9
	Tripropyl phosphate	513-08-6	C9H21O4P	224.2	Pfaltz&Bauer	97.0
	Tributyl phosphate	126-73-8	C12H27O4P	266.3	和光	99.9
	Tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	C8H12Cl3O4P	285.5	和光	100.0
	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	13674-87-8	C9H15Cl6O4P	430.9	東京化成	95.6
	Triphenyl phosphate	115-86-6	C18H15O4P	326.3	和光	99.9
	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3	C18H39O7P	398.5	Aldrich	94.0
	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	78-42-2	C24H51O4P	434.6	東京化成	99.5
	Tricresyl phosphate	1330-78-5	C21H21O4P	368.4	東京化成	99.7 #
殺虫剤・防虫剤						
	Dichlorvos	82-73-7	C4H7Cl2O4P	221.0	和光	98.2
	Diazinon	333-41-5	C12H21N2O3PS	304.3	和光	99.8
	Dichlofenthion	97-17-6	C10H13Cl2O3PS	315.2	和光	98.4
	Chlorpyrifosmethyl	5598-13-0	C7H7Cl3NO3PS	322.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH	99.5
	Fenitrothion	122-14-5	C9H12NO5PS	277.2	和光	99.9
	Malathion	121-75-5	C10H19O6PS2	330.4	和光	99.8
	Fenthion	55-38-9	C10H15O3PS2	278.3	Dr. Ehrenstorfer GmbH	95.5
	Chlorpyrifos	2921-88-2	C9H11Cl3NO3PS	350.6	和光	99.9
	Tetrachlorvinphos	22248-79-9	C10H9Cl4O4P	366.0	和光	99.5
	Pvridaphenthion	119-12-0	C14H17N2O4PS	340.3	和光	100.0
	Propetamphos	31218-83-4	C10H20NO4PS	281.3	AccuStandard	97.8
	Fenobucarb	3766-81-2	C12H17NO2	207.3	和光	99.8
	Carbaryl	83-25-2	C12H11NO2	201.2	和光	99.9
	Propoxur	114-26-1	C11H15NO3	209.2	和光	99.6
	Allethrin	584-79-2	C19H26O3	302.4	和光	99.2
	Tetramethrin	7696-12-0	C19H26NO4	331.4	Dr. Ehrenstorfer GmbH	99.1
	Phenothrin	26002-80-2	C23H26O3	350.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH	94.5
	Permethrin	52645-53-1	C21H20Cl2O3	391.3	Dr. Ehrenstorfer GmbH	97.5
	Cyfluthrin	88359-37-5	C22H18Cl2FNO3	434.3	Dr. Ehrenstorfer GmbH	98.5
	Deltamethrin	92918-83-5	C22H19Br2NO3	505.2	Dr. Ehrenstorfer GmbH	99.0
	Empenthrin	54406-48-3	C18H26O2	274.4	アース*	95.0
	Furamethrin	23031-38-1	C18H22O3	286.4	大日本除虫菊*	91.8
	Prallethrin	23031-36-9	C19H24O3	300.4	アース*	92.5
	Imiprothrin	72963-72-5	C17H22O4N2	318.4	アース*	50.0
	Resmethrin	10453-86-8	C22H26O3	338.4	AccuStandard	94.0
	Bifenthrin	82657-04-3	C23H22ClF3O2	422.9	和光	99.6
	Cyphenothrin	39515-40-7	C24H25NO3	375.5	Riedel-de Haen	96.5
	Ethofenprox	80844-07-1	C25H28O3	376.5	関東化学	99.9
	Silafluofen	105024-66-6	C25H29FO2Si	408.8	和光	96.7
	Metoxadiazole	60589-08-2	C10H10N2O4	222.2	アース*	97.2
	Fenoxycarb	79127-80-3	C17H19NO4	301.3	和光	99.6
	Methoprene	40596-89-8	C19H34O3	310.5	Dr. Ehrenstorfer GmbH	98.0
	Pvriproxyfen	95737-68-1	C20H19NO3	321.4	和光	100.0
	Tripropyl isocyanurate	4015-16-1	C12H21N3O3	255.3	永光化成*	96.3
	Hvdramethylnon	67485-29-4	C25H24F6N4	494.5	AccuStandard	99.4
共力剤						
	2,3,3,3,2',3',3'-Octachlorodipropylether (S-421)	127-90-2	C8H6Cl8O	377.7	Riedel-de Haen	99.0
	Piperonyl butoxide	51-03-6	C19H30O5	338.4	和光	94.3
	MGK 264	113-48-4	C17H25NO2	275.4	AccuStandard	97.4
殺菌剤・抗菌剤						
	1-Chloronaphthalene	90-13-1	C10H7Cl	162.6	和光	89.9
	Chlorothalonil	1897-45-6	C8Cl4N2	265.9	和光	99.7
	Dichlofluanid	1085-98-9	C9H11Cl2FN2O2S2	333.2	和光	100.0
	Thiabendazole	148-79-8	C10H7N3S	201.3	和光	99.6
	2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazole (TCMTB)	21564-17-0	C9H6N2S3	238.3	Supelco	99.5
	3-Iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate (IPBC)	55406-53-6	C8H12INO2	281.1	Aldrich	97.0
	1-Bromo-3-ethoxycarbonyloxy-1,2-diiodo-1-propene (サンプラス)	52465-53-1	C8H7O3BrI2	480.8	三共*	99.1
	p-Chlorophenyl-3-iodopropargyl formal (IF-1000S)	29772-02-9	C10H8O2ClI	322.5	ナガセ化成*	97.0
	Thiuram	137-26-8	C8H12N2S4	240.4	和光	99.9
	Cyproconazole	94361-06-5	C15H18ClN3O	291.8	和光	100.0
	Furmecyclox	60568-05-0	C14H21NO3	251.3	Riedel-de Haen	98.2
	Difolatan	2425-06-1	C10H9Cl4NO2S	349.1	和光	98.7
	Pentachlorophenol	87-86-5	C6HCl5O	266.3	和光	99.5
	N,N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	134-62-3	C12H17NO	191.3	和光	98.0

*: 試薬としての市販されていないため、各原体製造元から贈与された。サンプラスおよびIF-1000Sはそれぞれ商品名である。

#: 4種の異性体の混合物であり、含量はそれぞれ、mmm-24.3%、pmm-43.4%、ppm-26.5%およびppp-5.5%である。

部標準溶液とした。

③ 標準溶液の調製

混合標準原液をアセトンで希釈し、各SVOC濃度 0、0.12、0.23、0.47、0.94、1.88、3.75、7.50、15.0及び30.0 $\mu\text{g/ml}$ の溶液を、島津製作所製Auto Injector 20i用バイアルビンに0.3mlづつ調製した。各溶液に内部標準溶液を3.0 μl づつ添加し、標準溶液とした。

④ 試料の調製

濾紙ホルダーから石英濾紙及びEmporeディスクを一本の10ml用遠沈管に取り出し、アセトン8 mlを加えて10分間超音波洗浄を行い、捕集されたSVOCを抽出した。さらに10分間振とう後、遠心分離(2000 rpm×10分)し、上澄み5 mlを濃縮管に分取した。内部標準溶液3.0 μl を加えた後、ジーエルサイエンス製多検体高速濃縮装置ソルドライ SD905(窒素流量150 ml/min/本、30°C)を用いて0.3 mlに濃縮した。濃縮した溶液をAuto Injector 20i用バイアルビンに移し、試料溶液とした。

⑤ ガスクロマトグラフィー／質量分析(GC/MS)

調製された標準溶液及び試料溶液はGC/MSにより測定した。島津製作所製Auto Injector 20i 付き GCMS-QP2010 型 Gas Chromatograph Mass Spectrometerにより、下記の条件のもと試料中の各SVOCを定量した。

(GC) カラム：J&W社製DB-1(長さ30 m×内径0.25 mm、膜厚0.25 μm)、キャリアーガス：ヘリウム、キャリアーガス圧力：68.4 kPa、全流量：20.0 ml/min、カラム流量：1.14 ml/min、注入口温度：300°C、注入モード：スプリットレス(サンプリング2.0分)、カラムオープン温度：60°C・5°C/min・300°C(10分保持)、インターフェイス温度：300°C、注入量：1.0 μl 。

(MS) イオン化方式：EI、電子電圧：70eV、電子電流：60 μA 、イオン源温度：200°C、測定時間：50 min、分析モード：SIM(Selective Ion Monitoring)、検出器電圧：1.08 kV、サンプリングレート：0.2 sec(34.7～40.6 minのみ0.31 sec)、イオンセット：8(7.0 min～19.0、19.0～23.4、23.4～26.7、26.7～28.1、28.1～30.3、30.3～34.7、34.7～40.6、40.6～50.0 min)、定量用イオンおよび確認用イオン：表2

⑥ 定量

試料中の各SVOCは内部標準法により定量した。標準溶液を分析した際得られる各SVOCの検量線([各SVOC濃度($\mu\text{g/ml}$) / 内部標準濃度($\mu\text{g/ml}$)] (x) - [各SVOCピーク面積 / 内部標準ピーク面積] (y)) の回帰直線式を算出した。下式により、試料およびトラベルブランク中の各SVOC量(ng)を求めた。

$$\begin{aligned} & \text{捕集材中の各SVOC量(ng)} \\ & = \{ [\text{各SVOCのピーク面積} / \\ & \quad \text{内部標準のピーク面積}] / \\ & \quad \text{検量線傾き} \} \times \\ & \quad \text{内部標準の濃度}(\mu\text{g/ml}) \times \\ & \quad 0.3 \times (8/5) \times 1000 \end{aligned}$$

さらに、下式により各SVOCの気中濃度(ng/m^3)を求めた。

$$\begin{aligned} & \text{各SVOC気中濃度}(\text{ng/m}^3) \\ & = \{ (\text{試料中の各SVOC量(ng)} - \\ & \quad \text{ブランク中の各SVOC量(ng)}) \times 1000 \} / \\ & \quad (\text{ポンプの流速(L/min)} \times \text{捕集時間(h)} \\ & \quad \times 60) \end{aligned}$$

表2.GC/MSIにおける各SVOCの定量用イオンと確認用イオン

SVOC	定量用イオン	確認用イオン
Triethyl phosphate	99.0	155.1
Dichlorvos	109.0	185.1
1-Chloronaphthalene	162.1	127.1
Tripopyl phosphate	99.0	141.1
Dimethyl phthalate	163.1	77.1
DEET	119.1	190.2
Thiuram	88.1	144.1
Diethyl phthalate	149.1	150.2
Propoxur	110.1	152.2
Fenobucarb	121.1	150.2
IPBC	165.0	182.0
Tributyl phosphate	99.1	155.1
Tripopyl isocyanurate	214.3	56.0
Empenthrin	123.1	91.1
Tris(2-chloroethyl) phosphate	249.1	251.1
Metoxadiazole	120.1	222.2
Pentachlorophenol	266.0	264.0
Di-n-propyl phthalate	149.1	191.2
Propetamphos	138.0	194.0
Chlorothalonil	266.0	268.0
Diazinon	179.2	137.1
サンプラス	306.9	333.0
Furmecyclox	123.1	251.3
Di-iso-butyl phthalate	149.1	57.1
IF-1000S	165.1	257.1
Dichlofenthion	279.1	281.1
Carbaryl	115.1	116.1
Chlorpyrifosmethyl	286.1	287.9
Furamethrin	119.1	123.1
S-42i	131.9	129.9
Fenitrothion	125.0	277.1
Dichlofluanid	123.1	224.1
Di-n-butyl phthalate	149.1	223.2
Malathion	173.2	127.1
Fenthion	278.1	169.1
Chlorpyrifos	197.0	314.1
MGK-264	164.1	177.1
Thiabendazole	201.2	174.1
Allethrin	123.2	136.2
TCMTB	180.1	238.1
Prallethrin	123.2	105.2
Tetrachlorvinphos	329.1	331.1
Methoprene	73.1	111.1
Di-n-pentyl phthalate	149.1	237.2
Cyproconazol	222.2	138.9
Imiprothrin	123.1	151.2
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	75.1	381.1
Benzylbutyl phthalate	149.1	206.3
Di-n-hexyl phthalate	149.1	251.2
Difolatan	79.1	80.1
Triphenyl phosphate	326.2	325.2
Resmethrin	123.1	171.1
Piperonyl butoxide	176.1	177.2
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	85.2	199.2
Di(2-ethylhexyl) adipate	129.1	147.0
Pyridaphenthion	340.3	199.2
Tetramethrin	164.2	123.1
Fenoxycarb	116.1	186.2
Bifenthrin	181.2	166.2

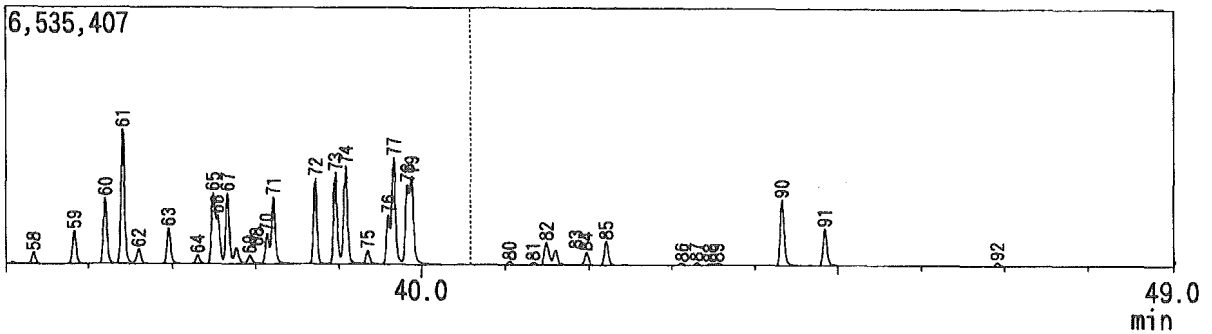
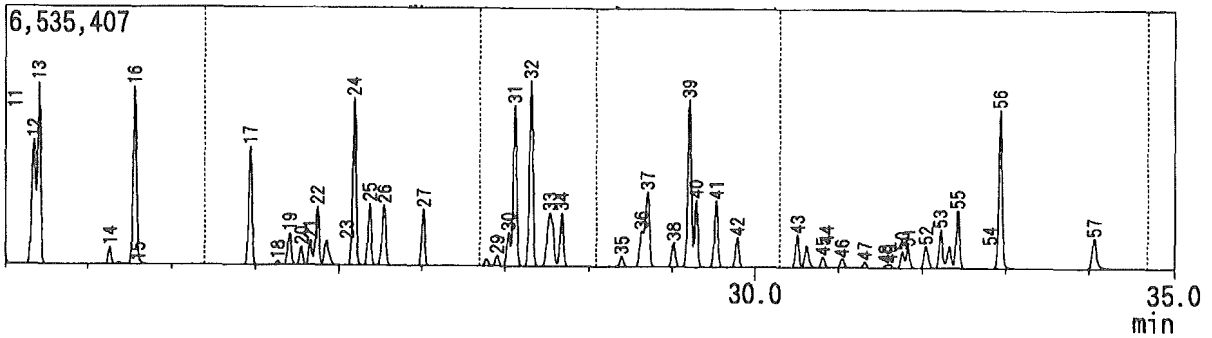
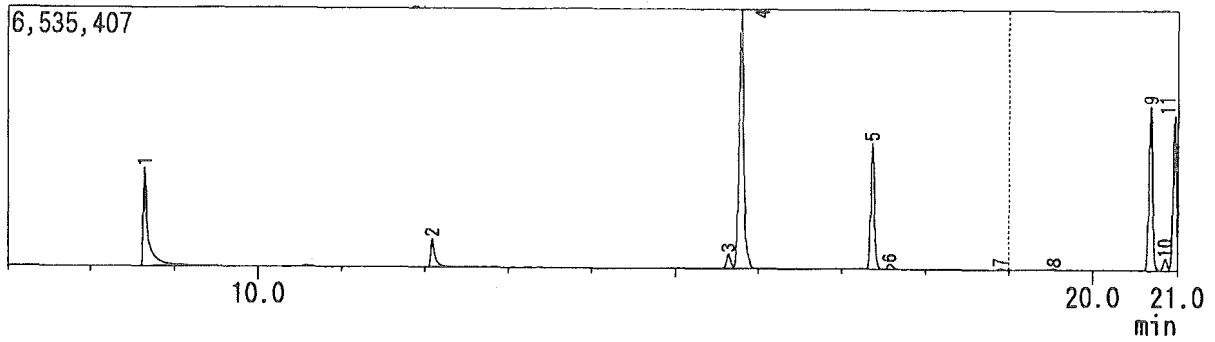
(表2続き)

SVOC	定量用イオン	確認用イオン
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	99.1	113.2
Dicyclohexyl phthalate	149.1	167.1
Phenothrin	123.1	183.2
Di-n-heptyl phthalate	149.1	265.3
Pyriproxyfen	136.2	226.2
Di(2-ethylhexyl) phthalate	149.1	167.1
Tricresyl phosphate	368.3	367.3
Cyphenothrin	123.2	81.1
Permethrin	183.1	163.1
Cyfluthrin	163.1	226.2
Ethofenprox	163.1	135.1
Silafluofen	179.2	286.2
Deltamethrin	181.2	253.0
Hydramethylnon	297.3	296.3
Fluoranthene-d10 (内部標準)	212.3	213.3

[結果及び考察]

1. クロマトグラフィー

73種のSVOCを含む標準溶液（各15.0 μ g/ml）を測定した際に得られたトータルイオンクロマトグラム（TIC）を図1に示した。すべてのSVOCは約50分以内に検出された。Imiprothrin①、Tricresyl phosphate④、Deltamethrin①、Hydramethylnonはいずれもそのピークが小さく、クロマトグラム上ではピークとして認められないが、示した保持時間にそれぞれ検出されている。TICでは幾つかのSVOCのピークが重なり、分離が不十分であった（図1のピークNo. 4、19、23、33、37、52、66、82及び84）。しかし、これらのSVOCの定量用イオンおよび確認用イオンはいずれも妨害となる物質のフラグメントには存在しないかもしくは痕跡量しか存在せず、互いに影響を及ぼすことなく測定可能であると考えられた。ピレスロイド系殺虫剤（Empenthrin、Furamethrin、Allethrin、Prallethrin、Imiprothrin、Resmethrin、Tetramethrin、Phenothrin、Cyphenothrin、Permethrin、Cyfluthrin、Deltamethrin）にはいくつかの異性体が存在するため、それぞれ複数のピークが検出された。Tricresyl phosphateも異性体の混合物であり複数のピ



No.	SVOC	保持時間	No.	SVOC	保持時間	No.	SVOC	保持時間
1	Triethyl phosphate	8.65	35	Furamethrin ①	28.40	66	Resmethrin ②	37.58
2	Dichlorvos	12.10	36	S-421	28.63	67	Di(2-ethylhexyl) adipate	37.68
3	1-Chloronaphthalene (不純物)	15.64	37	Fenitrothion	28.68	68	Pyridaphenthion	37.77
4	1-Chloronaphthalene	15.78	37	Furamethrin ②	28.71	69	Tetramethrin ①	37.93
4	Tripopyl phosphate	15.80	38	Dichlofluanid	29.02	70	Fenoxycarb	38.14
5	Dimethyl phthalate	17.37	39	Di-n-butyl phthalate	29.21	71	Tetramethrin ②	38.22
9	DEET	20.69	40	Malathion	29.29	72	Bifenthrin	38.73
10	Thiuram	20.86	41	Fenthion	29.53	73	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	38.96
11	Diethyl phthalate	20.97	42	Chlorpyrifos	29.79	74	Dicyclohexyl phthalate	39.09
12	Propoxur	21.35	43	MGK-264 ①	30.51	75	Phenothrin ①	39.35
13	Fenobucarb	21.42	44	Thiabenzazole	30.62	76	Phenothrin ②	39.60
14	IPBC	22.27	45	MGK-264 ②	30.82	77	Di-n-heptyl phthalate	39.67
16	Tributyl phosphate	22.57	46	Fluoranthene-d10	31.04	78	Pyriproxyfen	39.83
17	Tripopyl isocyanurate	23.94	48	Allethrin ①	31.57	79	Di(2-ethylhexyl) phthalate	39.88
18	Empenthrin ①	24.27	49	Allethrin ②	31.61	80	Tricresyl phosphate ①	41.06
19	Empenthrin ②	24.40	50	Allethrin ③	31.76	81	Cyphenothrin ①	41.34
19	Tris(2-chloroethyl) phosphate	24.41	51	Allethrin ④	31.83	82	Cyphenothrin ②	41.49
20	Empenthrin ③	24.56	52	TCMTB	32.04	82	Tricresyl phosphate ②	41.51
21	Empenthrin ④	24.66	52	Prallethrin ①	32.07	83	Cyphenothrin ③	41.60
22	Metoxadiazone	24.75	53	Prallethrin ②	32.23	84	Permethrin ①	41.97
23	Pentachlorophenol	24.85	54	Tetrachlorvinphos	32.33	84	Tricresyl phosphate ③	41.97
23	Empenthrin ⑤	24.89	55	Methoprene	32.43	85	Permethrin ②	42.21
24	Di-n-propyl phthalate	25.19	56	Di-n-pentyl phthalate	32.94	※	Tricresyl phosphate ④	42.43
25	Propetamphos	25.37	57	Cyproconazol	34.06	86	Cyfluthrin ①	43.12
26	Chlorothalonil	25.55	※	Imiprothrin ①	35.08	87	Cyfluthrin ②	43.30
27	Diazinon	26.02	58	Imiprothrin ②	35.35	88	Cyfluthrin ③	43.47
29	サンブラス	26.91	59	Tris(1,3-dichloro2propyl) phosphate	35.84	89	Cyfluthrin ④	43.55
30	Imiprothrin (不純物)	27.04	60	Benzylbutyl phthalate	36.21	90	Ethofenprox	44.33
31	Furmecycloz	27.12	61	Di-n-hexyl phthalate	36.42	91	Silafluofen	44.85
32	Di-iso-butyl phthalate	27.31	62	Difolatan	36.61	※	Deltamethrin ①	46.51
33	IF-1000S	27.50	63	Triphenyl phosphate	36.96	92	Deltamethrin ②	46.91
33	Dichlofenthion	27.53	64	Resmethrin ①	37.31	※	Hydramethylnon (分解物)	47.13
33	Carbaryl	27.57	65	Piperonyl butoxida	37.50	※	Hydramethylnon	47.31
34	Chlorpyrifosmethyl	27.68	66	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	37.54			

※：ピークが小さく、ここでは番号が付けられていない。

図1. 標準溶液 (15.0 μg/ml) のトータルイオンクロマトグラム

表3. 各SVOCの検量線の傾き及び切片

SVOC	傾き	切片	相関係数	SVOC	傾き	切片	相関係数
Triethyl phosphate	0.412	0.070	1.000	Prallethrin ①	0.077	-0.059	0.995
Dichlorvos	0.259	0.004	1.000	Prallethrin ②	0.344	-0.183	0.998
1-Chloronaphthalene	0.801	0.296	0.999	Tetrachlorvinphos	0.075	-0.031	0.999
Tripropyl phosphate	1.043	0.041	1.000	Methoprene	0.358	-0.044	1.000
Dimethyl phthalate	0.939	0.249	0.999	Di-n-pentyl phthalate	1.297	0.033	1.000
DEET	1.116	0.102	1.000	Cyproconazol	0.225	-0.075	0.999
Thiuram	0.128	-0.078	0.997	Imiprothrin ①	0.020	-0.021	0.989
Diethyl phthalate	0.929	0.240	0.999	Imiprothrin ②	0.129	-0.124	0.991
Propoxur	1.164	-0.139	1.000	Tris(1,3dichloro2propyl) phosphate	0.155	-0.020	1.000
Fenobucarb	1.200	0.092	1.000	Benzylbutyl phthalate	0.440	-0.065	1.000
IPBC	0.133	-0.125	0.994	Di-n-hexyl phthalate	1.114	-0.082	1.000
Tributyl phosphate	1.255	-0.099	1.000	Difolatan	0.097	-0.003	0.999
Tripropyl isocyanurate	0.579	0.164	0.999	Triphenyl phosphate	0.180	-0.049	0.999
Empenthrin ①	0.029	-0.018	0.994	Resmethrin ①	0.048	-0.024	0.998
Empenthrin ②	0.021	-0.012	0.997	Piperonyl butoxide	0.481	-0.129	0.999
Tris(2-chloroethyl) phosphate	0.171	-0.020	1.000	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	0.110	-0.071	0.997
Empenthrin ③	0.105	-0.051	0.997	Resmethrin ②	0.190	-0.045	1.000
Empenthrin ④	0.144	-0.060	0.998	Di(2-ethylhexyl) adipate	0.466	-0.049	1.000
Metoxadiazone	0.356	0.020	1.000	Pyridaphenthion	0.035	-0.034	0.996
Pentachlorophenol	0.125	-0.139	0.997	Tetramethrin ①	0.053	-0.018	1.000
Empenthrin ⑤	0.054	-0.017	0.999	Fenoxycarb	0.314	-0.255	0.996
Di-n-propyl phthalate	1.337	0.219	1.000	Tetramethrin ②	0.409	-0.080	1.000
Propetamphos	0.342	-0.067	1.000	Bifenthrin	0.598	-0.049	1.000
Chlorothalonil	0.264	0.051	0.999	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	0.792	-0.384	0.998
Diazinon	0.211	0.002	1.000	Dicyclohexyl phthalate	0.678	-0.005	1.000
サンプラス	0.071	-0.043	0.997	Phenothrin ①	0.083	-0.024	1.000
Furmecyclox	1.473	-0.136	1.000	Phenothrin ②	0.319	-0.065	1.000
Di-iso-butyl phthalate	1.272	0.213	1.000	Di-n-heptyl phthalate	0.911	-0.114	1.000
IF-1000S	0.155	-0.128	0.996	Pyriproxyfen	0.734	-0.235	0.999
Dichlofenthion	0.218	0.010	1.000	Di(2-ethylhexyl) phthalate	0.519	-0.032	1.000
Carbaryl	0.263	-0.101	0.999	Tricresyl phosphate ①	0.011	-0.011	0.996
Chlorpyrifosmethyl	0.236	-0.004	1.000	Cyphenothrin ①	0.024	-0.021	0.995
Furamethrin ①	0.112	-0.086	0.991	Cyphenothrin ②	0.161	-0.085	0.998
S-421	0.159	-0.033	1.000	Tricresyl phosphate ②	0.021	-0.016	0.997
Fenitrothion	0.201	-0.080	0.998	Cyphenothrin ③	0.119	-0.052	0.999
Furamethrin ②	0.525	-0.262	0.997	Permethrin ①	0.077	-0.029	0.999
Dichlofluanid	0.161	0.031	0.999	Tricresyl phosphate ③	0.012	-0.011	0.996
Di-n-butyl phthalate	1.407	0.156	1.000	Permethrin ②	0.194	-0.067	0.999
Malathion	0.197	-0.017	1.000	Tricresyl phosphate ④	0.002	-0.003	0.996
Fenthion	0.400	-0.013	1.000	Cyfluthrin ①	0.016	-0.016	0.995
Chlorpyrifos	0.106	0.001	1.000	Cyfluthrin ②	0.026	-0.023	0.997
MGK-264 ①	0.185	0.007	1.000	Cyfluthrin ③	0.014	-0.012	0.997
Thiabendazole	0.167	-0.101	0.998	Cyfluthrin ④	0.020	-0.017	0.998
MGK-264 ②	0.049	0.002	1.000	Ethofenprox	0.586	-0.181	0.999
Allethrin ①	0.027	-0.015	0.997	Silafluofen	0.196	-0.047	1.000
Allethrin ②	0.028	-0.013	0.998	Deltamethrin ①	0.002	-0.003	0.993
Allethrin ③	0.126	-0.041	0.999	Deltamethrin ②	0.033	-0.031	0.994
Allethrin ④	0.146	-0.036	1.000	Hydramethylnon (分解物)	0.002	-0.005	0.986
TCMTB	0.162	-0.164	0.993	Hydramethylnon	0.002	-0.001	0.999

ークが検出された。MGK-264を分析した際も複数のピークが検出された。

1-Chloronaphthalene及びImiprothrinの純度はそれぞれ90%、50%であり、他のSVOCの標準品に比較して低く、いずれも不純物と考えられる成分のピークが検出された。

2. 検量線の直線性

標準溶液の測定により得られた各SVOCの検量線の傾き及び切片の値を表3に示した。多くのSVOCは0~30.0 $\mu\text{g/ml}$ の濃度、すなわち、空气中濃度として0~2.0 $\mu\text{g/m}^3$ において良好な直線性を示した。しかし、Thiuram、IPBC、Empenthrin、Pentachlorophenol、Chlorothalonil、サンプラス、IF-1000S、Carbaryl、Furamethrin、Fenitrothion、Dichlofluanid、Thiabendazole、Allethrin、TCMTB、Prallethrin、Cyproconazol、Imiprothrin、Piperonyl butoxide、Tris (2-butoxyethyl) phosphate、Pyridaphenthion、Fenoxycarb、Tris (2-ethylhexyl) phosphate、Pyriproxyfen、Tricresyl phosphate、Cyphenothrin、Permethrin、Cyfluthrin、Ethofenprox及びDeltamethrinの検量線は2次関数的であり、低濃度では検出感度の低下傾向が見られた。

3. ブランク試験

石英濾紙及びEmporeディスクは購入時種々の物質で高濃度に汚染されているためそのまま使用することができず、それぞれ加熱及びアセトン洗浄による汚染物質の除去後SVOCの捕集に使用した。浄化後の未使用の石英濾紙及びEmporeディスクをそれぞれ1枚ずつセットにして10本の10 ml用遠沈管に挿入し、直ちに分析した。検出されたSVOCの重量を表4に示した。Diethyl phthalate、Di-iso-butyl phthalate、Di-n-butyl phthalate、Di (2-ethylhexyl) phthalateのフタル酸エステル類とDi (2-ethylhexyl)

表4. ブランク試験において検出された各SVOC量 (ng, n = 10)

SVOC	平均	標準偏差
Diethyl phthalate	1.96	1.69
Tris(2-chloroethyl) phosphate	0.64	0.45
Di-iso-butyl phthalate	0.25	0.18
Di-n-butyl phthalate	5.39	4.86
Di(2-ethylhexyl) adipate	0.20	0.17
Di(2-ethylhexyl) phthalate	2.65	2.38

adipate及びTris (2-chloroethyl) phosphateが検出された。試験で検出された6種のSVOCはいずれも捕集材を含まないアセトンのみを処理、分析した試料からも同程度量検出された。したがって、捕集材はほぼ完全に浄化されており、分析処理操作の際の汚染がこれらのSVOCの検出される主な原因であると考えられる。しかし、SVOCの検出量はいずれも少なく、試料の定量値に大きな影響を及ぼさないと判断された。より正確に空气中のSVOCを定量するためには、空気採取を行わない捕集材をセットした濾紙ホルダーをトラベルブランクとして用い、試料と同様に処理、定量し、試料の定量値から差引くことが必要であると考えられた。

4. 破過試験

空气中SVOCの採取における捕集材の破過の有無について試験した。8個の濾紙ホルダーにセットされた前層 (石英濾紙) に空気吸引下にてSVOC混合標準原液を120 μl ずつ添加した (空气中濃度換算: 2058 ng/m^3)。4個 (Control) は直ちに、他の4個は本法に従い流速5.0 L/minで24時間空気吸引を行った後分析した。24時間の空気吸引を行う濾紙ホルダーは予めEmporeディスクを2枚セットして (前層より石英濾紙 - Emporeディスク - Emporeディスクの3層) 使用した。分析の際、3層目のEmporeディスク (Sample 2) は他の前層2枚 (Sample 1) とは別に分けて処理した。また、混合標準原液を添加しない4個の濾紙ホ

ルダールを用いて同様に24時間空気吸引を行った(Blank)。下式に従い各SVOCの捕集率及び破過率を算出し、結果を表5に示した。

各SVOCの捕集率(%)

$$= \{ (\text{Sample 1中の各SVOCピーク面積比}^* - \text{Blank中の各SVOCピーク面積比}^*) / \text{Control中の各SVOCピーク面積比}^* \} \times 100$$

各SVOCの破過率(%)

$$= \{ \text{Sample 2中の各SVOC量ピーク面積比}^* / (\text{Sample 1中のSVOCピーク面積比}^* - \text{Blank中の各SVOCピーク面積比}^*) \} \times 100$$

* : 各SVOCと内部標準物質とのピーク面積比。すべて4本の平均値。

1-Chloronaphthalene、Thiuram、Empenthrin、Furmecycloz、Furamethrin、Fenthion、MGK-264、Allethrin、Prallethrin、Methoprene、Imiprothrin、Difolatan、Resmethrin、Tetramethrin、Phenothrin、Cyphenothrin及びHydramethylnonの捕集率は概ね10%以下であり、使用した捕集材では十分採取できないと考えられた。また、Propetempfosの捕集率も70%程度であり、他のSVOCに比較して低かった。したがって、これら18物質は分析対象から外すこととした。他の55物質の捕集率は80%以上であり、24時間の捕集後の破過率はいずれも1%以下であった。したがって、流速5.0 L/minで24時間の採取を行った際、上記の18物質を除く55種のSVOCはいずれも2 μg/m³以下の濃度において破過しないと考えられた。

5. 捕集材からの脱着率

採取されたSVOCの捕集材からの脱着率について試験した。未使用の石英濾紙及び

Emporeディスクをそれぞれ1枚ずつセットにして6本の遠沈管に挿入した。これらの各遠沈管 (Sample) および捕集材を含まない6本の遠沈管 (Control) に、混合標準原液60 μl (空气中濃度換算 : 1029 ng/m³) およびアセトン8 mlを添加し、試料とした。同様に捕集材入りの遠沈管6本と捕集材を含まない遠沈管6本にそれぞれアセトンを8 mlずつ分注し、各々のBlankとして用いた。試料およびBlankを本法に従い分析し、下式によりアセトンによる各SVOCの捕集材からの脱着率を算出した。

各SVOCの脱着率(%)

$$= \{ (\text{Sample中の各SVOCピーク面積比}^* - \text{Blank中の各SVOCピーク面積比}^*) / (\text{Control中の各SVOCピーク面積比}^* - \text{Blank中の各SVOCピーク面積比}^*) \} \times 100$$

* : 各SVOCと内部標準物質とのピーク面積比。すべて6本の平均値。

また添加する混合標準原液の量を6.0 μl (空气中濃度換算 : 103 ng/m³) として、同様に分析した。試験の結果を表6に示した。大部分のSVOCの捕集材からの脱着率はいずれの添加量においてもほぼ100%であり、良好であった。しかし、Thiabendazoleの脱着率は低く、56~77%であった。

6. 検出下限

厚生労働省では、室内空气中化学物質の分析において各物質の検出下限濃度を、検量線の作成に用いる最低濃度の標準溶液の定量値から算出することを推奨している。ただし、分析における試料の処理過程での汚染等により検出される物質については、ブランク試験から算出することとしている。いずれも5本以上の試料を調製、分析し、各SVOCについて

表5. 破過試験における各SVOCの捕集率及び破過率 (%)

SVOC	捕集率	破過率	SVOC	捕集率	破過率
Triethyl phosphate	94.5	0.0	Prallethrin ①	0.2	0.0
Dichlorvos	101.3	0.0	Prallethrin ②	0.4	0.0
1-Chloronaphthalene	0.1	440.8	Tetrachlorvinphos	89.6	0.0
Tripopyl phosphate	93.2	0.0	Methoprene	7.8	0.0
Dimethyl phthalate	94.0	0.1	Di-n-pentyl phthalate	93.8	0.0
DEET	93.7	0.0	Cyproconazol	84.2	0.0
Thiuram	0.7	0.0	Imiprothrin ①	0.0	-
Diethyl phthalate	94.5	0.1	Imiprothrin ②	0.2	0.0
Propoxur	105.9	0.0	Tris(1,3dichloro2propyl) phosphate	98.3	0.0
Fenobucarb	95.9	0.0	Benzylbutyl phthalate	93.9	0.0
IPBC	99.8	0.0	Di-n-hexyl phthalate	92.4	0.0
Tributyl phosphate	95.3	0.0	Difolatan	3.8	0.0
Tripopyl isocyanurate	95.8	0.0	Triphenyl phosphate	97.2	0.0
Empenthrin ①	0.4	0.0	Resmethrin ①	0.0	0.0
Empenthrin ②	4.2	0.0	Piperonyl butoxide	98.1	0.0
Tris(2-chloroethyl) phosphate	99.9	0.0	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	93.7	0.0
Empenthrin ③	0.1	0.0	Resmethrin ②	0.7	0.0
Empenthrin ④	0.6	0.0	Di(2-ethylhexyl) adipate	92.0	0.0
Metoxadiazone	96.6	0.0	Pyridaphenthion	80.3	0.0
Pentachlorophenol	102.4	0.0	Tetramethrin ①	0.0	-
Empenthrin ⑤	10.9	0.0	Fenoxycarb	93.7	0.0
Di-n-propyl phthalate	95.4	0.0	Tetramethrin ②	0.2	0.0
Propetamphos	73.1	0.0	Bifenthrin	92.6	0.0
Chlorothalonil	97.0	0.0	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	91.2	0.0
Diazinon	93.4	0.0	Dicyclohexyl phthalate	93.2	0.0
サンプラス	87.1	0.0	Phenothrin ①	2.2	0.0
Furmecyclox	0.1	0.0	Phenothrin ②	0.1	0.0
Di-iso-butyl phthalate	94.0	0.0	Di-n-heptyl phthalate	89.8	0.0
IF-1000S	100.4	0.0	Pyriproxyfen	89.5	0.0
Dichlofenthion	94.4	0.0	Di(2-ethylhexyl) phthalate	99.1	0.2
Carbaryl	107.3	0.0	Tricresyl phosphate ①	98.2	0.0
Chlorpyrifosmethyl	96.3	0.0	Cyphenothrin ①	0.3	0.0
Furamethrin ①	11.0	0.0	Cyphenothrin ②	0.4	0.0
S-421	95.9	0.0	Tricresyl phosphate ②	91.4	0.0
Fenitrothion	94.4	0.0	Cyphenothrin ③	0.3	0.0
Furamethrin ②	0.1	0.0	Permethrin ①	85.9	0.0
Dichlofluanid	119.6	0.0	Tricresyl phosphate ③	95.0	0.0
Di-n-butyl phthalate	107.8	0.3	Permethrin ②	87.5	0.0
Malathion	98.3	0.0	Tricresyl phosphate ④	96.0	0.0
Fenthion	5.4	0.0	Cyfluthrin ①	92.8	0.0
Chlorpyrifos	96.0	0.0	Cyfluthrin ②	91.2	0.0
MGK-264 ①	0.1	0.0	Cyfluthrin ③	91.8	0.0
Thiabendazole	90.6	0.0	Cyfluthrin ④	92.1	0.0
MGK-264 ②	0.3	0.0	Ethofenprox	84.3	0.0
Allethrin ①	0.0	-	Silafluofen	89.7	0.0
Allethrin ②	0.0	-	Deltamethrin ①	103.3	0.0
Allethrin ③	0.0	-	Deltamethrin ②	105.4	0.0
Allethrin ④	0.1	0.0	Hydramethylnon (分解物)	5.6	0.0
TCMTB	90.9	0.0	Hydramethylnon	0.0	-

数値はいずれも4検体の平均値

- : 捕集率が0であるため算出されず。

その測定値の標準偏差を求め、標準偏差の3倍を検出下限とする。本試験では、各SVOC濃度0.12 $\mu\text{g/ml}$ の10本の標準溶液を調製、分析し、検出下限を算出した。結果を24時間捕集における空气中SVOC濃度に換算して表7に示した。ただし、Diethyl phthalate、Di-iso-butyl phthalate、Di-n-butyl phthalate、Di(2-ethylhexyl) phthalate、Di(2-ethylhexyl) adipate及びTris(2-chloroethyl) phosphateの6物質の検出下限濃度は表4に示すブランク試験の結果から求めた。Diethyl phthalate、Di-n-butyl phthalate及びDi(2-ethylhexyl) phthalate以外の3物質は、標準溶液の分析結果から算出した検出下限濃度のほうが高かったためその値を示した。各SVOCの検出下限濃度は0.1~2.0 ng/m^3 であり、大部分のSVOCは0.5 ng/m^3 以上の空气中濃度において検出可能であると考えられた。ブランク試験において検出されるDi-n-butyl phthalate及びDi(2-ethylhexyl) phthalateは、他のSVOCと比較してその検出下限濃度が高かった。IPBC、Pentachlorophenol、Chlorothalonil、サンプラス、IF-1000S、Carbaryl、Fenitrothion、Dichlofluanid、Thiabendazole、TCMTB、Cyproconazol、Piperonyl butoxide、Tris(2-butoxyethyl) phosphate、Pyridaphenthion、Fenoxycarb、Tris(2-ethylhexyl) phosphate、Pyriproxyfen、Tricresyl phosphate、Permethrin、Cyfluthrin、Ethofenprox及びDeltamethrinの検量線は2次関数的であるため、検出下限濃度を算出していない。

7. 精密性及び正確性

捕集から分析における測定値の精密性及び正確性について検討した。5個の濾紙ホルダーにセットされた前層（石英濾紙）に空気吸引下にてSVOC混合標準原液を60 μl ずつ添加した（空气中濃度換算：1029 ng/m^3 ）のち、流

表6. 捕集材からの各SVOCの脱着率 (%)

SVOC	60 μl 添加	6.0 μl 添加
Triethyl phosphate	101.7	94.5
Dichlorvos	101.5	98.5
Tripropyl phosphate	103.7	96.6
Dimethyl phthalate	102.9	96.5
DEET	99.7	97.7
Diethyl phthalate	103.7	98.3
Propoxur	97.4	90.5
Fenobucarb	98.0	95.4
IPBC	103.7	99.7
Tributyl phosphate	102.2	98.0
Tripropyl isocyanurate	101.8	96.7
Tris(2-chloroethyl) phosphate	100.7	103.0
Metoxadiazone	100.4	100.4
Pentachlorophenol	106.0	120.9
Di-n-propyl phthalate	102.4	98.0
Chlorothalonil	106.4	104.0
Diazinon	99.1	98.6
サンプラス	100.0	98.0
Di-iso-butyl phthalate	101.6	98.1
IF-1000S	101.6	100.8
Dichlofenthion	100.1	96.9
Carbaryl	97.3	98.7
Chlorpyrifosmethyl	101.5	97.5
S-421	100.3	102.1
Fenitrothion	102.9	103.7
Dichlofluanid	108.9	116.5
Di-n-butyl phthalate	101.4	100.6
Malathion	101.5	101.4
Chlorpyrifos	98.7	97.0
Thiabendazole	76.5	55.8
TCMTB	99.1	104.0
Tetrachlorvinphos	99.6	104.1
Di-n-pentyl phthalate	101.2	100.6
Cyproconazol	100.8	106.4
Tris(1,3dichloro2propyl) phosphate	99.6	102.3
Benzylbutyl phthalate	101.9	105.2
Di-n-hexyl phthalate	101.0	102.9
Triphenyl phosphate	100.4	102.3
Piperonyl butoxide	99.2	104.9
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	100.3	112.2
Di(2-ethylhexyl) adipate	98.1	102.0
Pyridaphenthion	102.0	108.2
Fenoxycarb	100.4	109.7
Bifenthrin	100.1	103.8
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	97.6	105.0
Dicyclohexyl phthalate	100.5	101.9
Di-n-heptyl phthalate	100.8	103.5
Pyriproxyfen	101.3	104.7
Di(2-ethylhexyl) phthalate	100.8	105.8
Tricresyl phosphate ①	100.7	109.2
Tricresyl phosphate ②	100.0	107.9
Permethrin ①	100.9	107.7
Tricresyl phosphate ③	100.4	107.6
Permethrin ②	100.9	107.8
Tricresyl phosphate ④	100.0	107.4
Cyfluthrin ①	104.2	114.2
Cyfluthrin ②	104.5	113.0
Cyfluthrin ③	104.4	110.2
Cyfluthrin ④	103.1	118.9
Ethofenprox	101.9	112.9
Silafluofen	100.9	109.5
Deltamethrin ①	90.2	91.8
Deltamethrin ②	122.5	110.7

速5.0 L/minで24時間空気吸引を行いSampleとした。また、混合標準原液を添加しない3個の濾紙ホルダーを用いて同様に空気吸引を行いControlとした。得られた両試料を本法に従い分析し、下式によりそれぞれのSampleから各SVOC気中濃度を算出した。

$$\begin{aligned} & \text{各SVOC気中濃度}(\text{ng}/\text{m}^3) \\ & = \{ (\text{Sample中の各SVOC量}(\text{ng}) - \\ & \quad \text{Control中の各SVOC量}(\text{ng})^*) \times 1000 \} \\ & \quad / (\text{ポンプの流速}(\text{L}/\text{min}) \times \text{捕集時間}(\text{h}) \times 60) \end{aligned}$$

* : 3本の平均値。

精密性は測定値の変動係数 (n=5) により、正確性は添加量に対する測定値の相対誤差により評価した。

さらに、混合標準原液の添加量を5.0 μL (空气中濃度換算 : 86 ng/m³) とし、同様に試験を行った。試験の結果を表8に示した。混合標準原液の添加量60 μL及び5.0 μLいずれの試験においても Cyfluthrin および Deltamethrin以外のSVOCの測定における変動係数は概ね10%以下であり、これらの2物質を除くSVOCは再現性良く精密に定量できるものと考えられた。混合標準原液60 μL添加の試験において、Pentachlorophenol、Chlorothalonil、Dichlofluanid、Thiabendazole、Deltamethrin以外のSVOCの相対誤差は概ね10%以下であり、大部分のSVOCはほぼ正確に分析できると考えられた。しかし、5.0 μL添加の試験では、多くのSVOCにおける相対誤差が10%を大幅に超えた。13%以上の相対誤差を示したSVOCはいずれも検量線の形状が直線的ではなく、2次関数的であり、低濃度の試料の分析時には実際よりも低く定量されると考えられた。

表7. 各SVOCの検出下限濃度 (ng/m³)

Triethyl phosphate	0.6
Dichlorvos	0.5
Tripropyl phosphate	0.3
Dimethyl phthalate	0.4
DEET	0.4
Diethyl phthalate	0.7
Propoxur	0.4
Fenobucarb	0.4
Tributyl phosphate	0.1
Tripropyl isocyanurate	0.3
Tris(2-chloroethyl) phosphate	0.4
Metoxadiazone	0.7
Di-n-propyl phthalate	0.4
Diazinon	0.2
Di-iso-butyl phthalate	0.3
Dichlofenthion	0.3
Chlorpyrifosmethyl	0.4
S-421	0.2
Di-n-butyl phthalate	2.0
Malathion	0.2
Chlorpyrifos	0.3
Tetrachlorvinphos	0.2
Di-n-pentyl phthalate	0.4
Tris(1,3dichloro2propyl) phosphate	0.2
Benzylbutyl phthalate	0.3
Di-n-hexyl phthalate	0.3
Triphenyl phosphate	0.4
Di(2-ethylhexyl) adipate	0.4
Bifenthrin	0.3
Dicyclohexyl phthalate	0.4
Di-n-heptyl phthalate	0.3
Di(2-ethylhexyl) phthalate	1.0
Silafluofen	0.4

[まとめ]

今回分析の対象とした73種のSVOCのうち、多くのピレスロイド系殺虫剤(Empenthrin、Furamethrin、Allethrin、Prallethrin、Imiprothrin、Resmethrin、Tetramethrin、Phenothrin、Cyphenothrin)、1-Chloronaphthalene、Thiuram、Furmecyclox、Fenthion、MGK-264、Methoprene、Difolatan、Hydramethylnon及びPropetamphosの18物質は、捕集材とし