

**Fig 4** Relative quantification of mRNA expression levels of NR1 splice variants mRNA in hippocampus and cerebral cortex of SAMR1 and SAMP8.

### Ⅲ-2. 2. TRPV3 受容体の細胞発現系を用いた in vitro スクリーニング系の確立

分担研究者 安藤 正典 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 教授  
協力研究者 大河原 晋 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 助手  
神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 室長  
香川 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 主任研究官

**研究要旨** 家庭用品から排出される化学物質のリスクを評価する目的で、TRPV3 受容体の細胞発現系を構築し、カルシウム流入量を指標としたスクリーニング系の確立を行った。ヒト TRPV3 を強制発現させた HEK293 細胞に Fluo4-AM を導入し、リガンドとして Camphor および Eugenol を投与した。その結果、蛍光強度の有意な増加が認められた。この蛍光強度の増加は、TRPV3 受容体がリガンドに応答し細胞内  $Ca^{2+}$ 濃度の急激な増加を引き起こしたことを示している。したがって、本研究で確立した方法は化学物質をスクリーニングする上で有効であると考えられた。

#### A. 研究目的

TRPV は、痛覚や体液の調節など生理的に重要な役割を引き起こすイオンチャネル型の受容体である。近年、本態性多種化学物質過敏症の発症機序のひとつとして化学物質によるこの受容体の活性化が指摘された。従って、この受容体を指標としたスクリーニング系の開発は家庭用品から排出される化学物質のリスクを評価する上で重要であると考えられる。そこで今回、皮膚に多く発現する TRPV3 受容体の細胞発現系を構築しカルシウム流入を指標としたスクリーニング系の開発を行った。

#### B. 研究方法

##### 1. ヒト TRPV3 の cDNA クローニング

SuperScript III First Strand Synthesis System を用いて、Human Skin poly A<sup>+</sup> RNA (Clontech, Pooled 18 male/female Caucasians) から cDNA を合成した。この cDNA を鋳型として、TRPV3 遺伝子の翻訳領

域を増幅させるプライマー (5'-CACCATGAAAGCCCACCCCAAG-3' および 5'-CTACACCGAGGTTTCCGGGAATTC-3')を用いて PCR を行い、TRPV3 cDNA を増幅した。得られたフラグメントを pENTR-D-TOPO ベクターにサブクローニングし、両方向の塩基配列を決定した。

##### 2. カルシウムイメージング法

ヒト TRPV3 の翻訳領域を pcDNA-DEST40 ベクターにサブクローニングし、これを LipofectamineTMLTX 試薬で HEK293 細胞に遺伝子導入した。24 時間後、培地を Tyrode 溶液に置換し  $Ca^{2+}$  蛍光指示薬 Fluo4-AM (Molecular Probe 社)を細胞に 30 分間負荷させて細胞内に導入し、Aqua Cosmos (浜松フォトニクス社)を用いて測定した。刺激に対する応答として Fluo4 の 492nm 励起による蛍光強度の変化により、細胞内  $Ca^{2+}$ 流入率を測定した。リガンド刺激は

蛍光顕微鏡下で行い、リガンドとして 1 mM Camphor、3 mM Eugenol を用いた。

### C. 研究結果および考察

ヒト TRPV3 受容体を強制的に発現させた HEK293 細胞の Camphor 刺激による応答の 1 例を図 1 に示す。HEK293 細胞においては Camphor に応答して蛍光強度の増加が認められ、この応答は 300 秒後まで継続した。また、図には示さないが、Eugenol についても蛍光強度の増加が認められた。この現象は、すでに他の研究グループより報告されている結果と一致した。この蛍光強度の増加は、TRPV3 受容体が Camphor および Eugenol といったリガンドに応答し細胞内  $Ca^{2+}$  濃度の急激な増加を引き起こしたことを示している。今後は化学物質のスクリーニングを開始するとともに、化学物質同士の相互作用についても解析を進めていきたいと考えている。

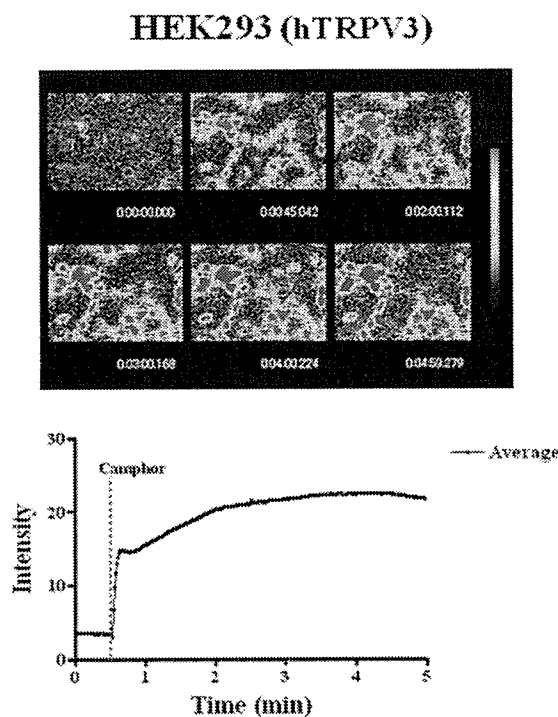


図 1 ヒト TRPV3 を強制発現させた HEK293

## 細胞の Camphor に対する応答

### D. 結論

本研究において、TRPV3 受容体の細胞発現系を構築しカルシウム流入を指標としたスクリーニング系を確立した。本分析法は、室内環境化学物質に起因する本態性多種化学物質過敏状態等の発症メカニズムを明らかにする上で有効な方法となると考えられる。

### E. 健康危機情報

なし

### F. 研究発表

#### 1. 論文発表

なし

#### 2. 学会発表

- 1)皮膚角化細胞で発現するイオンチャネル TRPV3 に関する研究:大河原 晋、神野 透人、香川(田中) 聡子、小濱とも子、徳永 裕司、安藤 正典、フォーラム 2005 衛生薬学・環境トキシコロジー

### G. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

なし

## IV. 家庭用品由来化学物質の測定技術の開発と

### 室内濃度予測手法に関する研究

#### 1. 家庭用品中放散性化学物質の検索及び放散方法の開発に関する研究

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 神野 透人  
千葉大学 工学部 大坪 泰文

1. 1. 家庭用品から放散される揮発性有機化合物の測定方法に関する研究
2. 1. 放散試験のための分析方法の検討

#### 2. 評価手法の検証のための実験装置・周辺機器の開発

東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫

2. 1. 小型家庭用品の放散試験方法の開発
2. 2. 微量化学物質測定チェンバーの性能検証
2. 3. ガス定常発生装置の検証
2. 4. 初期性能と空気濃度予測

#### 3. 家庭用品由来化学物質の室内化学物質の濃度予測

東北文化学園大学大学院 健康社会システム研究科 野崎 淳夫

3. 1. 化学吸着材
3. 2. 脱臭剤
3. 3. 家庭用空気清浄機
3. 4. 換気システム
3. 5. 居住状態における室内化学物質濃度予測手法の開発

## IV. 家庭用品由来化学物質の測定技術の開発と

### 室内濃度予測手法に関する研究

分担研究者	神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部	第一室長
	野崎 淳夫	東北文化学園大学大学院	健康社会システム研究科	教授
	大坪 泰文	千葉大学	工学部	教授
協力研究員	香川 聡子	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部	主任研究官
	大河原 晋	武蔵野大学	薬学部 薬学研究所	環境化学研究室 助手
	内山 茂久	千葉大学	工学部	非常勤講師

家庭用品中放散性化学物質の室内での濃度は、室内空間を形成する建築資材からも発生している。このことから、家庭用品に由来する化学物質の室内の濃度予測は計測のみで求めることはできない。この予測モデルの構築が不可欠である一方、人によって暴露によるリスクが極端に異なり、動物実験データを基にしたヒトでの用量-反応評価における基本的不確実係数（種差：10、個体差：10、全体：100）よりもさらに大きな不確実性が発生していることとなる。したがって、暴露によるリスクについて評価するには新たな評価を行う必要があることから、低濃度（平均的）あるいは高濃度暴露におけるリスクの考え方を構築するため、家庭用品から放散される化学物質の室内における放散濃度、頻度、期間などの違いによる暴露評価を行うこととした。さらに、室内空気による化学物質の暴露は人の行動パターンによって大きく左右されて暴露量に反映されることから、我が国における各施設、居室、移動媒体、大気などでの存在状況を把握し、行動パターンを予測し、家庭用品からの化学物質暴露のシナリオ、推計モデルを開発することを目的とした。

本課題では、

- IV-1. 家庭用品中放散性化学物質の検索及び放散方法の開発に関する研究
- IV-2. 評価手法の検証のための実験装置・周辺機器の開発
- IV-3. 家庭用品由来化学物質の室内化学物質の濃度予測

について検討した。

## IV-1. 1. 家庭用品から放散される揮発性有機化合物の測定方法に関する研究

分担研究者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 室長  
 協力研究者 香川 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 主任研究官  
 大河原 晋 武蔵野大学 薬学部 薬学研究所 環境化学研究室 助手

**研究要旨** 家庭用品から放散される揮発性有機化合物（VOCs）のHigh Throughputな評価法の確立を目的として、テーブルクロスやカーペットをはじめとする30品目の家庭用品・建材についてマイクロチャンバー法による放散試験を実施した。

## A. 研究目的

各種家庭用品からの揮発性有機化合物（VOCs）の放散量を定量的に評価し、室内空气中で検出されるVOCsに対する家庭用品の寄与を明らかにすることが本研究事業の主要な目的の一つである。

建材等からのVOCs放散量の評価法として「小形チャンバーを使用する放散試験法」（JIS A 1901）が定められている。多くの家庭用品、特に平面状の家庭用品についてはこのJIS A 1901法を流用してVOCs放散を測定することが可能であり、実際に著者らも30品目の家庭用品について小形チャンバー法によるTVOC放散量の評価を実施している。しかし、液状の製品を含む多種、多様な家庭用品に小形チャンバー法のみで対応するのは困難であり、放散試験に要するコストの面からも代替法あるいは補完法の開発が必須であると考えられる。

このような観点から、著者らは昨年度家庭用品から放散するVOCsの迅速評価法としてのDynamic Headspace (DHS)-GC/MS法について検討を行い、液状家庭用品を対象とするTVOC放散量の評価法を確立した。本年度はマイクロチャンバー（ $\mu$ CTE）による放散試験のHigh Throughput化について検討を行い、家庭用品から放散するVOCsを定量的に評価する上で $\mu$ CTE法が有用な方法であることを明らかにした。

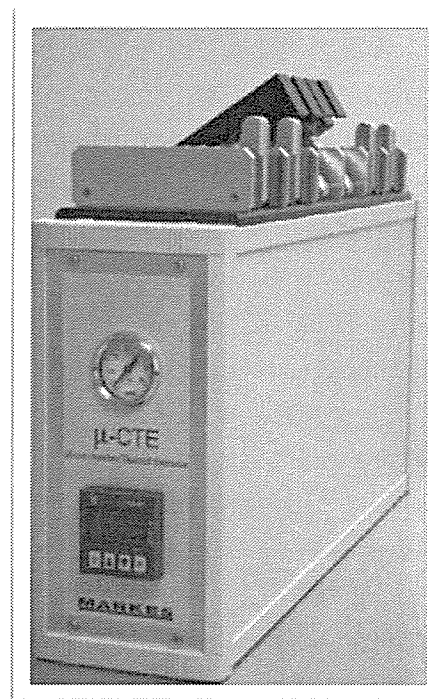


図1 マイクロチャンバー（ $\mu$ CTE）の外観

表1 小形チャンバー法（JIS A 1901）と $\mu$ CTE法の比較

	JIS A 1901法	$\mu$ CTE法
容積	$2.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$	$3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
試料表面積	$4.3 \times 10^{-2} \text{ m}^2$	$1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
試料負荷率	$2.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$400 \text{ m}^2/\text{m}^3$
換気回数	0.5 回/h	375 回/h

## B. 実験方法

### 1) マイクロチャンバー法による放散試験

本研究で使用したマイクロチャンバー(Markes社製  $\mu$ CTE)の外観を図1に示した。また、小形チャンバー法 (JIS A 1901法)とマイクロチャンバー法の実験条件の比較を表1にまとめた。

直径45 mmの円形に裁断した検体を $\mu$ CTEのチャンバーにセットし、Milli-Q水で加湿した純空気G2 (太陽日酸)を20  $\pm$  1 mL/minの流速で通した。後述する放散ガスサンプリング時に実測した流速の誤差は設定値の10%以内であった。本装置の制御温度を28°Cに設定して室温下で放散試験を実施し、実際の温湿度をデータロガーTR-73U (T&D社)で測定・記録した。延べ5回実施した7日間に渡る放散試験期間中のチャンバー内平均温度は何れも29°C、平均湿度は31~34%の範囲であった。放散試験開始1日後、3日後及び7日後にMarkes社製SafeLok仕様TO-17/2 吸着管 (Tenax TA/Carbograph 1TD/Carboxen 1000)を用いて放散ガスをサンプリングした。サンプリング時間は原則として10 minもしくは30 minとし、高濃度のVOCsによりGC/MSでの定量に支障がある場合のみ5 minのサンプリングとした。

### 2) Thermal Desorption (TD)-GC/MSによる個別VOCs及びTVOCの定量

TD-GC/MSによるVOCsの測定は表2に示した条件で行い、実験結果の項の表4に示した86物質を2 ng - 200 ngの範囲で定量した。また、得られたクロマトグラムファイルをAIA (ANDI)フォーマットに変換し、AnalyzerPro (Sectralworks社)によるデコンボリューション解析を行った。シミラリティー検索のためのマススペクトルライブラリーとして、NIST 05及びFFNSC GC/MS香料ライブラリー (島津製作所)を用いた。

表2 TD-GC/MSの分析条件

Thermal Desorption (Shimadzu TDTS-2010)	
Desorption:	280°C, 50 mL He/min, 10 min
Cold Trap Temp:	-15°C
Trap Desorption:	280°C, 10 min
Split Ratio:	25
GC/MS (Shimadzu GC/MS-QP2010)	
Column:	Rtx-1 (0.32 mm $\times$ 60 m, 1 $\mu$ m)
Carrier Gas:	He, 2.35 mL/min (39.1 cm/sec)
Column Temp.:	40°C – 5°C/min – 250°C
Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C
Scan Range:	m/z 35 – 350

## C. 研究結果

表3に示した30品目の家庭用品・建材についてマイクロチャンバー法による放散試験を実施し、1日後、3日後及び7日後のVOCs放散量を測定した。86種類のVOCsを個別に定量した結果を表4に示した。試験開始1日後の測定結果についてみると、1) 塩化ビニル製品(テーブルクロス及び壁紙)からPhenol及び*n*-アルカン類の放散がみられたこと、2) 印刷物で炭素数14以上の*n*-アルカン類やアルキルシクロヘキサン類の放散がみられたこと、などが特徴的であった。86物質の合計では、Sample ID 24のクッションフロアの放散量が5300  $\mu$ g/m<sup>2</sup>/hと最も多く、その50%以上をTolueneが占めていた。ついで無垢フローリング1 (Sample ID, 13; 2700  $\mu$ g/m<sup>2</sup>/h)、塩ビ壁紙1 (Sample ID, 9; 1200  $\mu$ g/m<sup>2</sup>/h)、新聞2 (Sample ID, 30; 1100  $\mu$ g/m<sup>2</sup>/h)でも比較的多量のVOCsの放散が認められた。無垢フローリング1では99%がテルペン類であった。一方、塩ビ壁紙2では75%がC13~C15の*n*-アルカン類、新聞2では50%が*n*-Hexadecaneであった。

表5は各検体の1、3及び7日後のTVOC放散量減衰をPower-Law Decay Modelで記述した場合の係数、並びにデコンボリューション解

析の結果をまとめたものである。TVOCについても概ね個別VOCsの場合と同様の傾向がみられ、個別VOCsの総和としての放散量が多かったクッションフロアー（1日後のTVOC放散量10000  $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ ）、塩ビ壁紙1（7300 $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ ）、新聞2（5700 $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ ）、無垢フローリング1（4700 $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ ）で多量のTVOCの放散が認められた。しかし、個別VOCs総量では放散量の低かった紙壁紙（Sample ID, 7）やポリプロピレンカーペット3（Sample ID, 23）からもそれぞれ2200、1100  $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ のTVOC放散がみられ、家庭用品等から放散される化学物質をTVOCとして総量で評価することの重要性が再確認された。

#### D. 考察

本研究では30品目の家庭用品・建材について $\mu\text{CTE}$ による放散試験を行った。この装置は高さ30 cm × 幅12 cm × 奥行き50 cmの小型の筐体に加温可能な6個のチャンバーを備えており、放散試験のHigh Throughput化に有利な要件を満たしている。しかし、表1に示したJIS A 1901法との比較からも明らかなように $\mu\text{CTE}$ の方が試料負荷率及び換気回数が圧倒的に大きく、その構造的な特徴からもFLEC（Field and Laboratory Emission Cell）と呼ばれる装置と類似した短所を持つことが推察される。すなわち、表面の物質伝達率が放散速度を支配するような蒸散支配型の検体ではJIS A 1901法で得られる放散速度との差異が大きくなるおそれがある。著者らが実施したJIS A 1901法による放散試験では、新聞の1日後のTVOC放散速度は異なる2検体の平均で1250  $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ 、Power-Law Decay Modelの係数 $b$ は0.55であった。これに対して $\mu\text{CTE}$ で得られた新聞2紙の平均値は4860 $\mu\text{g Toluene}/\text{m}^2/\text{h}$ 、 $b = 0.98$ であった。これらは同一の検体についての結果ではなく直接的には較べられないが、 $\mu\text{CTE}$ 法ではJIS A 1901法よ

りも初期の放散速度並びに減衰の速さが大きめに見積もられる可能性を示していると考えられる。このような短所を考慮しても、膨大な数の家庭用品から揮散する化学物質に関するデータベースを構築する上でマイクロチャンバー法によるHigh Throughputな放散試験が重要な役割を果たすことが期待される。

#### E. 結論

30品目の家庭用品・建材についてマイクロチャンバー法による放散試験を実施し、家庭用品から放散される化学物質のデータベース化に向けたHigh Throughputな放散試験として本法が有用な方法であることが明らかになった。

#### F. 健康危機管理情報

なし

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

- 1) 室内空気中のTVOC測定法に関する研究, 神野透人, 香川（田中）聡子, 大河原晋, 安藤正典, 徳永裕司, 平成18年度室内環境学会総会・研究発表会, 2006年11月, 東京
- 2) 家庭用品から放散される化学物質に関する研究, 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, 平成18年度室内環境学会総会・研究発表会, 2006年11月, 東京

#### H. 知的財産の出願・登録状況（予定を含む）

なし



表3 μCTE放散試験の検体一覧

ID	検体	原産国	素材	加工等	サイズ
1	塩ビテーパーブルクロス1	インドネシア	塩化ビニル樹脂 100%		132 cm x 175 cm
2	塩ビテーパーブルクロス2	日本	塩化ビニル樹脂 100%		132 cm x 132 cm
3	塩ビテーパーブルクロス3	日本	塩化ビニル樹脂 100%		120 cm x 150 cm
4	塩ビ・ポリエスチレンテーパーブルクロス	インドネシア	表: 塩化ビニル樹脂 100% 裏: ポリエステル 100%		130 cm x 170 cm
5	布テーパーブルクロス1	中国	ポリエステル 100%	撥水加工	135 cm x 135 cm
6	布テーパーブルクロス2	日本	綿 100%	耐久撥水加工	130 cm x 170 cm
7	紙壁紙	日本	加工紙	F☆☆☆☆、SV規格適合	巾 92 cm
8	珪藻土壁紙	日本	表: 珪藻土 裏: パカス紙	機能性: 防カビ、吸放湿性、撥水	巾 92 cm
9	塩ビ壁紙 1	日本	塩化ビニル樹脂	機能性: 透湿性、吸放湿性、フレーン	巾 92 cm
10	塩ビ壁紙 2	日本	塩化ビニル樹脂	F☆☆☆☆、準不燃 防火種別2-2	巾 92.5 cm
11	塩ビ壁紙 3	日本	塩化ビニル樹脂	防カビ加工	巾 92 cm
12	塩ビ壁紙 4	日本	塩化ビニル樹脂	F☆☆☆☆、難燃 準不燃 防火種別2-2	巾 92 cm
13	無垢フローリング1	日本	赤松		厚さ 15 mm
14	無垢フローリング2	中国	桐		厚さ 15 mm
15	無垢フローリング3	中国	なら		厚さ 12 mm
16	合板フローリング1	日本	合板	ウレタンクリアー塗装	厚さ 12 mm
17	合板フローリング2	日本	合板	F☆☆☆☆	厚さ 12 mm
18	合板フローリング3	日本	合板	F☆☆☆☆	厚さ 12 mm
19	ウールカーペット1	インド	ウール 100%		50 cm x 80 cm x 1.8 cm
20	ウールカーペット2	日本	毛(新毛) 100%、第1基布: ポリエステル 不織布、バックキंग: 塩ビ樹脂+ガラス ポリプロピレン	防炎性能試験番号 EO040116 防炎、制電、ウールホルムアルデヒド吸	50 cm x 50 cm x 0.8 cm
21	ポリプロピレンカーペット1	中国	原着ポリプロピレン 100%、第1基布: ポリ エステル不織布、バックキंग: ソフトバック	防炎性能試験番号 EO040196	50 cm x 170 cm x 0.5 cm
22	ポリプロピレンカーペット2	日本	Q(裏面吸着加工)	裏面: 滑り止め加工	40 cm x 50 cm x 1 cm
23	ポリプロピレンカーペット3	中国	表: ポリプロピレン 100% 裏: ポリエチレン EVA共重合 塩化ビニル樹脂	防炎、制電、防ダニ、防音、手洗いOK	30 cm x 30 cm x 0.7 cm
24	クッションフロアー	日本	塩化ビニル樹脂	抗菌	巾 180 cm (全厚 0.18cm)
25	カーテン1	日本	ポリエステル 100%	消臭 遮光2級	100 cm x 110 cm
26	カーテン2	日本	ポリエステル 100%	防炎 遮光2級	100 cm x 110 cm
27	カーテン3	日本	ポリエステル 100%	防音性 遮光2級 省エネ 防寒防暑	100 cm x 135 cm
28	カレンダ－	ドイツ	紙		46 cm x 48 cm 12枚
29	新聞1	日本	紙		40 cm x 54 cm 36面
30	新聞2	日本	紙		40 cm x 27 cm 36面

表4 建材及び家庭用品からの個別VOC放散速度

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )

VOCs	Sample ID = 1			Sample ID = 2			Sample ID = 3			Sample ID = 4			Sample ID = 5			Sample ID = 6		
	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7
1 n-Hexane																		
2 Chloroform																		
3 2-Methoxyethanol																		
4 2,4-Dimethylpentane/Methylcyclopentane																		
5 Methylcyclopentane/2,4-Dimethylpentane																		
6 1,1,1-Trichloroethane																		
7 1-Butanol																		
8 Benzene										4.5			4.7			3.6		
9 1-Methoxy-2-propanol										3.3			3.4					4.5
10 Carbon tetrachloride																		
11 Cyclohexane																		
12 2-Methylhexane																		
13 3-Methylhexane																		
14 1,4-Dioxane																		
15 Trichloroethylene																		
16 2,2,4-Trimethylpentane																		
17 2-Ethoxyethanol																		
18 n-Heptane																		
19 Methylisobutylketone										30.8	4.4	4.1						
20 Methylcyclohexane																		
21 1-Ethoxy-2-propanol																		
22 Isobutyl acetate																		
23 Toluene										16.1	9.2	7.9						
24 1,4-dimethylcyclohexane (1)																		
25 Butyl acetate																		
26 n-Octane																		
27 Tetrachloroethylene																		
28 1,4-dimethylcyclohexane (2)																		
29 Ethylcyclohexane																		
30 Ethylbenzene																		
31 m-Xylene																		
32 p-Xylene																		
33 2-Methyloctane																		
34 3-Methyloctane																		
35 Styrene																		
36 o-Xylene																		
37 2-Butoxyethanol																		
38 n-Nonane																		
39 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol																		
40 Isopropylbenzene								5.6										
41 iso-Propylcyclohexane																		
42 3,5-Dimethyloctane (1)																		
43 1-Butoxy-2-Propanol																		
44 3,5-Dimethyloctane (2)																		
45 n-Propylcyclohexane																		
46 alpha-Pinene																		
47 n-Propylbenzene																		
48 (+/-)-Camphene (1)																		
49 (+/-)-Camphene (2)																		
50 Phenol	232.9	21.3	5.1	48.5	7.6		196.7	50.8	9.4	227.5	58.3	24.2	7.1					
51 1,3,5-Trimethylbenzene																		
52 2-Methylnonane																		
53 alpha-Methylstyrene																		
54 2-Ethyltoluene																		
55 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol																		
56 beta-Pinene																		
57 2-Pentylfuran																		
58 1,2,4-Trimethylbenzene	4.2						4.5											
59 iso-Butylcyclohexane																		
60 n-Decane								5.5										
61 1,4-Dichlorobenzene																		
62 3-Carene																		
63 1,2,3-Trimethylbenzene	3.2																	
64 Limonene																		
65 n-Butylcyclohexane						7.8												
66 1-Methyl-3-propylbenzene																		
67 n-Butylbenzene																		
68 Linalool																		
69 n-Undecane	18.7			4.3			31.7											
70 1,2,4,5-Tetramethylbenzene																		
71 4-Acetyl-1-methylcyclohexene																		
72 cis-Limonene Oxide																		
73 1,3,5-trichlorobenzene																		
74 trans-Limonene Oxide																		
75 Camphor																		
76 n-Amylcyclohexane																		
77 Naphthalene																		
78 n-Dodecane	27.1			4.6			14.9			9.0								
79 n-Hexylcyclohexane	3.1																	
80 n-Tridecane	53.7	3.9		8.6			17.3	4.3		16.5								
81 n-Heptylcyclohexane																		
82 n-Tetradecane	39.7	9.2		3.8			10.8	5.5		4.6								
83 n-Octylcyclohexane																		
84 n-Pentadecane	16.5	10.6	4.2				4.3	3.9		4.5	3.9							
85 Butylated hydroxytoluene																		
86 n-Nonylcyclohexane																		
87 TXIB	5.1	5.1	4.2															
88 n-Hexadecane	4.4	4.7																

表4 建材及び家庭用品からの個別VOC放散速度 ( 続き )

(単位: µg/m<sup>2</sup>/h)

VOCs	Sample ID = 7			Sample ID = 8			Sample ID = 9			Sample ID = 10			Sample ID = 11			Sample ID = 12		
	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7
1 n-Hexane																		
2 Chloroform																		
3 2-Methoxyethanol																		
4 2,4-Dimethylpentane/Methylcyclopentane																		
5 Methylcyclopentane/2,4-Dimethylpentane																		
6 1,1,1-Trichloroethane																		
7 1-Butanol																		
8 Benzene																		
9 1-Methoxy-2-propanol																		
10 Carbon tetrachloride																		
11 Cyclohexane																		
12 2-Methylhexane																		
13 3-Methylhexane																		
14 1,4-Dioxane																		
15 Trichloroethylene																		
16 2,2,4-Trimethylpentane																		
17 2-Ethoxyethanol																		
18 n-Heptane																		
19 Methylisobutylketone																		
20 Methylcyclohexane																		
21 1-Ethoxy-2-propanol																		
22 Isobutyl acetate																		
23 Toluene																		
24 1,4-dimethylcyclohexane (1)																		
25 Butyl acetate																		
26 n-Octane																		
27 Tetrachloroethylene																		
28 1,4-dimethylcyclohexane (2)																		
29 Ethylcyclohexane																		
30 Ethylbenzene																		
31 m-Xylene																		
32 p-Xylene																		
33 2-Methyloctane																		
34 3-Methyloctane																		
35 Styrene																		
36 o-Xylene																		
37 2-Butoxyethanol																		
38 n-Nonane																		
39 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol																		
40 Isopropylbenzene																		
41 iso-Propylcyclohexane																		
42 3,5-Dimethyloctane (1)																		
43 1-Butoxy-2-Propanol																		
44 3,5-Dimethyloctane (2)																		
45 n-Propylcyclohexane																		
46 alpha-Pinene																		
47 n-Propylbenzene																		
48 (+/-)-Camphene (1)																		
49 (+/-)-Camphene (2)																		
50 Phenol	28.7			3.3			243.1	45.4	12.4	190.9	30.4	10.0	11.9					
51 1,3,5-Trimethylbenzene																		
52 2-Methylnonane																		
53 alpha-Methylstyrene																		
54 2-Ethyltoluene																		
55 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol																		
56 beta-Pinene																		
57 2-Pentylfuran																		
58 1,2,4-Trimethylbenzene																		
59 iso-Butylcyclohexane																		
60 n-Decane																		
61 1,4-Dichlorobenzene																		
62 3-Carene																		
63 1,2,3-Trimethylbenzene																		
64 Limonene																		
65 n-Butylcyclohexane																		
66 1-Methyl-3-propylbenzene																		
67 n-Butylbenzene																		
68 Linalool																		
69 n-Undecane																		
70 1,2,4,5-Tetramethylbenzene																	15.1	
71 4-Acetyl-1-methylcyclohexene																		
72 cis-Limonene Oxide																		
73 1,3,5-trichlorobenzene																		
74 trans-Limonene Oxide																		
75 Camphor																		
76 n-Amylcyclohexane																		
77 Naphthalene																70.3	7.3	
78 n-Dodecane							11.4			13.2								
79 n-Hexylcyclohexane																		
80 n-Tridecane							193.9	12.6		180.4	11.6		3.7					
81 n-Heptylcyclohexane																		
82 n-Tetradecane							469.7	123.1	14.0	371.4	89.8	10.5	16.1					
83 n-Octylcyclohexane																		3.4
84 n-Pentadecane							214.9	142.7	51.3	138.1	87.0	28.7	12.1	5.5				
85 Butylated hydroxytoluene																		3.6
86 n-Nonylcyclohexane																		
87 TXIB																		
88 n-Hexadecane					3.0		32.6	27.5	22.0	19.3	15.8	12.8	3.8					

表4 建材及び家庭用品からの個別VOC放散速度 ( 続き )

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )

VOCs	Sample ID = 13			Sample ID = 14			Sample ID = 15			Sample ID = 16			Sample ID = 17			Sample ID = 18		
	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7
1 n-Hexane																		
2 Chloroform																		
3 2-Methoxyethanol																		
4 2,4-Dimethylpentane/Methylcyclopentane																		
5 Methylcyclopentane/2,4-Dimethylpentane																		
6 1,1,1-Trichloroethane																		
7 1-Butanol	29.7	22.9		4.2									8.7	7.1	3.9			
8 Benzene																		
9 1-Methoxy-2-propanol													133.0	78.4	44.3			
10 Carbon tetrachloride																		
11 Cyclohexane																		
12 2-Methylhexane																		
13 3-Methylhexane																		
14 1,4-Dioxane				5.1			4.0											6.9
15 Trichloroethylene																		
16 2,2,4-Trimethylpentane																		
17 2-Ethoxyethanol																		
18 n-Heptane																		
19 Methylisobutylketone																		
20 Methylcyclohexane																		
21 1-Ethoxy-2-propanol																		
22 Isobutyl acetate																		
23 Toluene							21.7	15.8	5.9									
24 1,4-dimethylcyclohexane (1)																		
25 Butyl acetate																7.1	6.1	4.3
26 n-Octane																		
27 Tetrachloroethylene																		
28 1,4-dimethylcyclohexane (2)																		
29 Ethylcyclohexane																		
30 Ethylbenzene							3.8											
31 m-Xylene							7.0	4.6										
32 p-Xylene							7.0	4.6										
33 2-Methyloctane																		
34 3-Methyloctane																		
35 Styrene																		
36 o-Xylene																		
37 2-Butoxyethanol																		
38 n-Nonane																		
39 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol																		
40 Isopropylbenzene																		
41 iso-Propylcyclohexane																		
42 3,5-Dimethylcyclohexane (1)																		
43 1-Butoxy-2-Propanol																		
44 3,5-Dimethylcyclohexane (2)																		
45 n-Propylcyclohexane																		
46 alpha-Pinene	2282.7	1680.6	880.8															
47 n-Propylbenzene																		
48 (+/-)-Camphene (1)	35.2	25.6																
49 (+/-)-Camphene (2)	35.2	25.6																
50 Phenol							3.6	3.5										
51 1,3,5-Trimethylbenzene																		
52 2-Methylnonane																		
53 alpha-Methylstyrene																		
54 2-Ethyltoluene																		
55 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol																		
56 beta-Pinene	291.7	226.9	113.7															
57 2-Pentylfuran																		
58 1,2,4-Trimethylbenzene																		
59 iso-Butylcyclohexane																		
60 n-Decane																		
61 1,4-Dichlorobenzene																		
62 3-Carene																		
63 1,2,3-Trimethylbenzene																		
64 Limonene																		
65 n-Butylcyclohexane																		
66 1-Methyl-3-propylbenzene																		
67 n-Butylbenzene																		
68 Linalool																		
69 n-Undecane																		
70 1,2,4,5-Tetramethylbenzene																		
71 4-Acetyl-1-methylcyclohexene																		
72 cis-Limonene Oxide																		
73 1,3,5-trichlorobenzene																		
74 trans-Limonene Oxide																		
75 Camphor																		
76 n-Amylcyclohexane																		
77 Naphthalene																		
78 n-Dodecane													4.4	4.8				
79 n-Hexylcyclohexane																		
80 n-Tridecane																		
81 n-Heptylcyclohexane																		
82 n-Tetradecane													3.2	3.6	3.3			
83 n-Octylcyclohexane																		
84 n-Pentadecane																		
85 Butylated hydroxytoluene																		
86 n-Nonylcyclohexane																		
87 TXIB																		
88 n-Hexadecane																		

表4 建材及び家庭用品からの個別VOC放散速度 (続き)

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )

VOCs	Sample ID = 19			Sample ID = 20			Sample ID = 21			Sample ID = 22			Sample ID = 23			Sample ID = 24		
	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7
1 n-Hexane																		
2 Chloroform																		
3 2-Methoxyethanol																		
4 2,4-Dimethylpentane/Methylcyclopentane																		
5 Methylcyclopentane/2,4-Dimethylpentane																		
6 1,1,1-Trichloroethane																		
7 1-Butanol																		
8 Benzene																		
9 1-Methoxy-2-propanol																		
10 Carbon tetrachloride																		
11 Cyclohexane																		
12 2-Methylhexane																		
13 3-Methylhexane																		
14 1,4-Dioxane																		
15 Trichloroethylene																		
16 2,2,4-Trimethylpentane																		
17 2-Ethoxyethanol																		
18 n-Heptane																		
19 Methylisobutylketone																31.7	9.8	
20 Methylcyclohexane																		
21 1-Ethoxy-2-propanol																		
22 Isobutyl acetate																		
23 Toluene																2787.0	204.6	
24 1,4-dimethylcyclohexane (1)																		
25 Butyl acetate																		
26 n-Octane																		
27 Tetrachloroethylene																		
28 1,4-dimethylcyclohexane (2)																		
29 Ethylcyclohexane																		
30 Ethylbenzene																197.9	53.6	
31 m-Xylene										9.2						185.8	57.8	
32 p-Xylene										9.2						185.8	57.8	
33 2-Methyloctane																		
34 3-Methyloctane																		
35 Styrene							3.2											
36 o-Xylene																	52.0	22.3
37 2-Butoxyethanol																		
38 n-Nonane										17.0								
39 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol																112.0	53.6	
40 Isopropylbenzene																		
41 iso-Propylcyclohexane																		
42 3,5-Dimethyloctane (1)																		
43 1-Butoxy-2-Propanol																		
44 3,5-Dimethyloctane (2)																		
45 n-Propylcyclohexane																		
46 alpha-Pinene																		
47 n-Propylbenzene										11.1								
48 (+/-)-Camphene (1)																		
49 (+/-)-Camphene (2)																		
50 Phenol				16.0												117.5	70.1	37.4
51 1,3,5-Trimethylbenzene												19.1						
52 2-Methylnonane												14.6						
53 alpha-Methylstyrene																		
54 2-Ethyltoluene												17.2						
55 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol																		
56 beta-Pinene																		
57 2-Pentylfuran																		
58 1,2,4-Trimethylbenzene				16.6								57.1	19.4			136.5	74.5	21.6
59 iso-Butylcyclohexane																		
60 n-Decane				10.9								76.5	13.3					
61 1,4-Dichlorobenzene																		
62 3-Carene																		
63 1,2,3-Trimethylbenzene												14.2				197.3	120.4	47.7
64 Limonene																		
65 n-Butylcyclohexane																		
66 1-Methyl-3-propylbenzene																282.7	157.8	50.4
67 n-Butylbenzene																		
68 Linalool																		
69 n-Undecane				19.3	10.5		5.9					52.0	17.8			36.9	22.4	
70 1,2,4,5-Tetramethylbenzene																471.4	310.9	164.4
71 4-Acetyl-1-methylcyclohexene																		
72 cis-Limonene Oxide																		
73 1,3,5-trichlorobenzene																		
74 trans-Limonene Oxide																		
75 Camphor																		
76 n-Amylcyclohexane																		
77 Naphthalene																431.1	289.3	171.5
78 n-Dodecane														60.3	20.0			
79 n-Hexylcyclohexane																34.4	18.5	
80 n-Tridecane										10.6	3.4							
81 n-Heptylcyclohexane										17.6	9.8	4.8				22.5	13.1	
82 n-Tetradecane		4.7								5.5	4.7	3.5		25.8	19.6	15.8		
83 n-Octylcyclohexane																		
84 n-Pentadecane																		
85 Butylated hydroxytoluene																		
86 n-Nonylcyclohexane																		
87 TXIB				11.5														
88 n-Hexadecane	5.9	4.1																

表4 建材及び家庭用品からの個別VOC放散速度 ( 続き )

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ )

VOCs	Sample ID = 25			Sample ID = 26			Sample ID = 27			Sample ID = 28			Sample ID = 29			Sample ID = 30		
	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7	Day 1	Day 3	Day 7
1 n-Hexane																		
2 Chloroform																		
3 2-Methoxyethanol																		
4 2,4-Dimethylpentane/Methylcyclopentane																		
5 Methylcyclopentane/2,4-Dimethylpentane																		
6 1,1,1-Trichloroethane																		
7 1-Butanol							12.3	8.9	6.1	6.9			571.4	205.5	33.3	93.7	124.3	84.0
8 Benzene																		
9 1-Methoxy-2-propanol																		
10 Carbon tetrachloride																		
11 Cyclohexane																		
12 2-Methylhexane																		
13 3-Methylhexane																		
14 1,4-Dioxane																		
15 Trichloroethylene																		
16 2,2,4-Trimethylpentane																		
17 2-Ethoxyethanol																		
18 n-Heptane																		
19 Methylisobutylketone																		
20 Methylcyclohexane																		
21 1-Ethoxy-2-propanol																		
22 Isobutyl acetate																		
23 Toluene																		
24 1,4-dimethylcyclohexane (1)																		
25 Butyl acetate																		
26 n-Octane																		
27 Tetrachloroethylene																		
28 1,4-dimethylcyclohexane (2)																		
29 Ethylcyclohexane																		
30 Ethylbenzene																		
31 m-Xylene																		
32 p-Xylene																		
33 2-Methyloctane																		
34 3-Methyloctane																		
35 Styrene																		
36 o-Xylene																		
37 2-Butoxyethanol																		
38 n-Nonane																		
39 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol																		
40 Isopropylbenzene																		
41 iso-Propylcyclohexane																		
42 3,5-Dimethyloctane (1)																		
43 1-Butoxy-2-Propanol																		
44 3,5-Dimethyloctane (2)																		
45 n-Propylcyclohexane																		
46 alpha-Pinene																		
47 n-Propylbenzene																		
48 (+/-)-Camphene (1)																		
49 (+/-)-Camphene (2)																		
50 Phenol																		
51 1,3,5-Trimethylbenzene																		
52 2-Methylnonane																		
53 alpha-Methylstyrene																		
54 2-Ethyltoluene																		
55 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol																		
56 beta-Pinene																		
57 2-Pentylfuran																		
58 1,2,4-Trimethylbenzene																		
59 iso-Butylcyclohexane																		
60 n-Decane																		
61 1,4-Dichlorobenzene																		
62 3-Carene																		
63 1,2,3-Trimethylbenzene																		
64 Limonene																		
65 n-Butylcyclohexane																		
66 1-Methyl-3-propylbenzene																		
67 n-Butylbenzene																		
68 Linalool																		
69 n-Undecane																		
70 1,2,4,5-Tetramethylbenzene																		
71 4-Acetyl-1-methylcyclohexene																		
72 cis-Limonene Oxide																		
73 1,3,5-trichlorobenzene																		
74 trans-Limonene Oxide																		
75 Camphor																		
76 n-Amylcyclohexane																		
77 Naphthalene																		
78 n-Dodecane										11.1	5.7							
79 n-Hexylcyclohexane																		
80 n-Tridecane										3.9								
81 n-Heptylcyclohexane																		
82 n-Tetradecane										9.5	7.0	4.5	24.5			27.4	9.4	
83 n-Octylcyclohexane													13.4			20.1		
84 n-Pentadecane										34.1	24.3	16.6	113.7	58.5	12.8	195.4	134.8	31.9
85 Butylated hydroxytoluene													26.9			172.2		11.8
86 n-Nonylcyclohexane										8.2	6.2	4.0	20.6			39.6	26.7	
87 TXIB										4.8								
88 n-Hexadecane										67.5	51.6	34.1	240.2	203.4	92.2	558.7	539.1	287.6

表5 建材及び家庭用品からのTVOC放散速度並びに主要なTVOC構成成分

ID	TVOC Emission Rate (µg Toluene/m <sup>2</sup> /h)				Coefficients of the Power Function		R <sup>2</sup>	VOC components provisionally identified by the deconvolution analysis (Emission Rate, µg Toluene/m <sup>2</sup> /h)
	Day 1	Day 3	Day 7	Day 10	a	b		
1	1650	180	68	1649	1.92	0.999	Phenol (157), 1-Hexanol, 2-ethyl- (86), Tridecane (79), Tetradecane (57), Dodecane (34), Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethylhexyl ester (33), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (21), Oxalic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (20), Hexanoic acid, 2-ethyl- (16), Dodecane, 2-methyl- (16)	
2	350	18	0	350	2.69	1.000	1-Hexanol, 2-ethyl- (42), Phenol (30)	
3	1497	206	23	1498	1.84	1.000	Phenol (130), 1-Hexanol, 2-ethyl- (124), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (36), Nonane, 3,7-dimethyl- (33), Tridecane (24), Nonane, 2,6-dimethyl- (22), Acetophenone (22), Decane, 2,2-dimethyl- (19), Dodecane (19), Benzenemethanol, α,α-dimethyl- (17), Butanoic acid, 1,1-dimethyl- (16), Undecane, 4-methyl- (15)	
4	969	405	206	969	0.79	1.000	Phenol (148), Ethanol, 1-(2-butoxyethoxy)- (142), Cyclohexanone (42), Methyl isobutyl Ketone (24), Tridecane (23), Toluene (16), 1-Hexanol, 2-ethyl- (15)	
5	23	4	4	23	1.41	0.968	1,2-Ethanedithiol (22)	
6	42	34	34	41	0.12	0.867	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (1422), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	
7	2237	785	123	2251	1.09	0.986	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (1422), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	
8	88	23	13	88	1.15	0.996	Tetradecane (640), 2-Cyclohexen-1-one, 3,5,5-trimethyl- (472), Pentadecane (288), Tridecane (285), 1-Octanol, 2-butyl- (166), Phenol (165), Decane, 3,7-dimethyl- (127), 3-Hexadecene, (Z)- (110), Dodecane, 2,6,10-trimethyl- (92), Tridecane, 3-methyl- (65), Tridecane, 4-methyl- (55), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (55), Dodecane, 3-ethyl- (52), Tetradecane, 3-methyl- (52), Heptane, 2,4,6-trimethyl- (49)	
9	7262	1681	325	7270	1.38	0.999	Tetradecane (507), Tridecane (262), Pentadecane (178), Dichloroacetic acid, dodecyl ester (158), Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
10	5174	1204	234	5180	1.38	0.999	Hexanoic acid, 2-ethyl- (162), E-14-Hexadecenal (51), Tetradecane (20), Pentadecane (15)	
11	828	198	47	829	1.34	0.999	Naphthalene (66), Hexanoic acid, 2-ethyl- (38), Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (1422), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	
12	370	88	35	370	1.28	1.000	Naphthalene (66), Hexanoic acid, 2-ethyl- (38), Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (1422), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	
13	4719	3642	2040	4840	0.37	0.920	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
14	28	8	4	28	1.10	0.996	Hexanoic acid, 2-ethyl- (162), E-14-Hexadecenal (51), Tetradecane (20), Pentadecane (15)	
15	170	107	35	174	0.61	0.927	Naphthalene (66), Hexanoic acid, 2-ethyl- (38), Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (1422), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	
16	4	5	4	4	0.05	0.089	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
17	271	226	143	278	0.29	0.901	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
18	22	28	17	25	0.09	0.153	Hexanoic acid, 2-ethyl- (162), E-14-Hexadecenal (51), Tetradecane (20), Pentadecane (15)	
19	10	0	0	-	-	-	Naphthalene (66), Hexanoic acid, 2-ethyl- (38), Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (1422), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	
20	866	487	247	873	0.59	0.991	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
21	653	353	155	660	0.65	0.985	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
22	1140	324	107	1141	1.17	1.000	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
23	1118	238	19	1120	1.49	0.997	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
24	10079	5863	2310	10238	0.63	0.965	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
25	0	0	0	-	-	-	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
26	8	4	0	8	0.98	0.928	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
27	7	5	0	8	0.80	0.832	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
28	803	315	103	807	0.93	0.994	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
29	3973	1251	107	3994	1.20	0.986	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	
30	5748	2876	925	5817	0.76	0.975	Phenol (124), 3-Hexadecene, (Z)- (103), Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (90), Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- (88), Tridecane, 3-methyl- (58), Decane, 3,7-dimethyl- (57)	

\* Coefficients of the power function (Y = a\*X<sup>b</sup>) were calculated using Prism 4.03 software (GraphPad, San Diego, CA)

#### IV-1. 2. 放散試験のための分析方法の検討

##### i) 炭素系吸着剤の常温吸着・熱脱離特性の測定

分担研究者 大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授  
内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師  
協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所  
環境衛生化学部 協力研究員  
浅井 佳祐 千葉大学大学院 自然科学研究科

**研究要旨** 空气中化学物質の定性、定量分析のために、捕集剤として多くの種類の炭素系吸着剤が利用されている。しかし、個々の吸着剤に関して、測定対象物質による吸着や脱離などの基礎特性は明らかにされていない。本研究では、各種炭素系吸着剤の化学物質ごとの破過曲線を測定することにより吸着特性を検討した。また、吸着した化学物質の熱脱離による挙動も測定した。 $\alpha$ -ピネンとトルエンのカーボンモレキュラーシープ類に対する破過曲線では、カーボシープ SIIIの $\alpha$ -ピネンに対する破過容量が 0.19 mg/g (0.035 ml/g)と非常に小さく、他の吸着剤に比べてほとんど吸着していないことが明らかになった。カーボシープ SIIIとカーボシープ Gの破過容量は、それぞれ 290, 270 mg/g (53, 49 ml/g)と比較的近い値を示した。これは、表面積やポアサイズが近似しているためと考えられる。トルエンの場合では、 $\alpha$ -ピネンと比べて吸着剤の種類による破過容量の差異が小さかった。中でもカーボシープ SIIIの破過容量は 290 mg/g (78 ml/g)となり、カーボシープ S□の破過容量 320 mg/g (87 ml/g)に近い値となった。また、グラファイトカーボン類の場合には、トルエンに比べて $\alpha$ -ピネンの破過容量が全体的に大きい値を示した。一方、熱脱離特性では、表面積の大きい吸着剤ほど脱離には高い温度と多くのパーシガスを要することが明らかになった。したがって、空气中の化学物質を分析する際には、測定対象成分の吸脱着特性を予め測定しておく必要がある。

#### A 研究目的

大気試料の捕集は、吸着剤を用いる固体捕集法とキャニスターを用いる容器法に大別することができる。そして、吸着剤としては合成樹脂系吸着剤や炭素系合成吸着剤など多種類使用されている。

合成樹脂系吸着剤は GC あるいは LC 用の吸着剤を転用、または、捕集剤とし

て改良されたものが多く使用されている。テナックス樹脂は耐熱性の 2,6-ジフェニレンオキサイド重合体で、大気中の中～高沸点物質常温吸着/熱脱離用として、従来より使用されている。分類としては多孔性樹脂に区分されるが、ポリマーの一次粒子が集合した形態であり、正確な意味での多孔性樹脂ではない。現在大気捕



集にはテナックス TA が広く使用されているが、化学的な構造はフェニル基が疎水性吸着、酸素部位が極性吸着、さらに高分子末端の水酸基が水素結合由来の相互作用を行うといった複合的な保持構造を持つ。無機系吸着剤としては、珪酸マグネシウムであるフロリジルや活性アルミナなどが使用されることがあるが、現在求められている微量有機物質測定の捕集剤としては多くの制限がある。シリカゲルは各種の表面積、細孔、表面状態の異なるタイプが市販されている。作業環境大気捕集等で高極性物質捕集/溶媒脱離に用いられ、非常に高い極性を持つが低極性物質に対しての保持力はそれほど大きくない。また、200℃以上の加熱により結晶の転移を起こし不可逆な特性変化を生じるため、熱脱離法には向かない。

炭素系吸着剤は一般に疎水性で広い表面積を持ち、分子間引力によって分子を吸着する。炭素系吸着剤は天然物あるいは合成樹脂の加熱分解によって得られた炭素原子からなるが、加熱条件によって炭素原子の基本骨格が異なる。炭素原子は加熱温度が高くなるに従い、原子間の距離が長くなり結晶化する。同一原料であれば、焼成温度が高まるにつれ水素原子の残存量が減少し、疎水性が高まり、結晶化が進むことで残存表面積は減少する。グラファイト化した炭素は活性炭とは大きく異なる表面積や特性を持つため、活性炭とは区別しグラファイトカーボンブラックと呼ばれている。合成系の炭素系吸着剤は天然物を原料とした活性炭とは大きく異なり、合成樹脂の加熱によって生産された不純物を含まない均質の高純度炭素からなる。また、出発原料、加熱条件等により表面積、炭素原子の状態、細孔等が制御されている。これらの表面積や細孔を制御した炭素系吸着剤はカー

ボンモレキュラーシブと呼ばれている。

本研究では、これらの吸着剤の様々な化学物質に対する常温吸着特性、熱脱離特性を測定することにより、大気試料の最善の捕集・分析方法を検討した。

## B. 研究方法

### 1. 吸着剤

本研究で使用した吸着剤は、ポーラス・カーボンモレキュラーシブ類 11 種、グラファイトカーボン類 6 種、ポーラス・ポリマー類 2 種の計 19 種類（全てスペルコ社製）である。各吸着剤の特性を Table 1 に示す。各吸着剤 100 mg を ATD-tube（パーキンエルマー社製）に充填し、両端に石英ウールを詰めた後、純ヘリウムガスを 20 ml/min の流速で流しながら、310℃で 8 時間コンディショニングを行った。

### 2. 吸着特性の測定

吸脱着特性測定装置の概要を Fig. 1 に示す。30℃に設定した GC の恒温槽内に、100 mg の吸着剤を充填した ATD-tube を設置する。100 ppm の標準ガスを一定の流速(100 ml/min)で通過させ、通過ガスの一部をキャピラリーカラム（素管）により MS に導入する構成である。キャピラリーカラムは内径 0.1 mm、長さ 6 m で、内面をシラン処理してあるものを使用し、一端を MS、もう一端を ATD-tube の出口に接続した。MS の真空度により、キャピラリーカラム流速は 0.5 ml/min 程度に制御された。吸着剤を通過したガスのほとんどは活性炭でトラップされた後大気に放出されるが、ごく一部が MS に導入され検出される。標準ガスとしては、 $\alpha$ -ピネン、トルエン、CFC-114 を使用し、気化装置（ATIS、スペルコ社製）を用いて 100 ppm に調整

した。

測定を終えた吸着剤（標準ガスで飽和した状態）は、二硫化炭素 2 ml を加えて振盪し、遠心分離した後、上澄みを GC/MS で分析した。

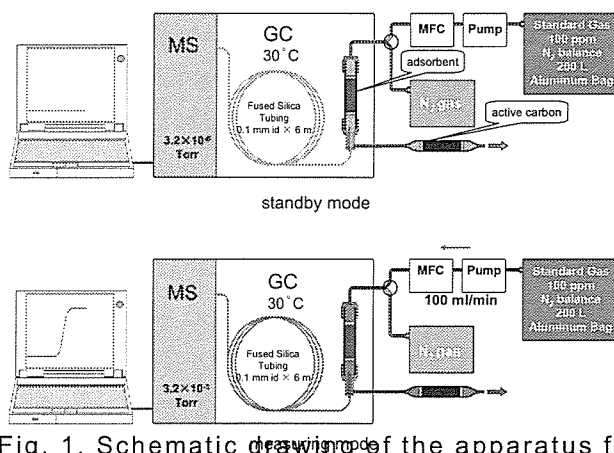


Fig. 1. Schematic drawing of the apparatus for measurement of breakthrough and desorption curves.

Table 1. Physical characteristics of carbon adsorbents used in this study.

adsorbent	surface area (m <sup>2</sup> /g)	density (g/mL)	porosity			micropore diameter (Å)	mesh size mesh
			micro- (cc/g)	meso- (cc/g)	macro- (cc/g)		
Carbon Molecular Sieve							
Carbosieve S II	1059		0.45	0.01	Λ	6~15	60/80
Carbosieve S III	820	0.61	0.35	0.04	Λ	4~11	60/80
Carbosieve G	1160		0.49	0.02	Λ	6~15	60/80
Carboxen 563	510	0.53	0.24	0.15	0.24	7~10	20/40
Carboxen 564	400	0.6	0.24	0.13	0.14	6~9	20/45
Carboxen 569	485	0.58	0.20	0.14	0.10	5~8	60/80
Carboxen 1000	1200	0.48	0.44	0.16	0.25	10~12	60/80
Carboxen 1001	500	0.61	0.22	0.13	0.11	5~8	40/60
Carboxen 1002	1100	0.43	0.36	0.28	0.30	10~12	40/60
Carboxen 1003	1000	0.46	0.38	0.26	0.28	5~8	60/80
Carboxen 1016	75	0.52	Λ	0.34	Λ	Λ	
Graphitized Carbon Black							
			Λ	Λ	Λ	N/A	
Carbopack B	100	0.35	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack C	10	0.68	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack F	5	0.64	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack X	240	0.41	Λ	0.62	Λ	100	60/80
Carbopack Y	24	0.42	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack Z	220	0.18	Λ	1.73	Λ	255	60/80
Resin							
Tenax TA	24	0.18	Λ	0.007	0.046	N/A	60/80
Tenax GR	22	0.19	Λ	0.005	0.060	N/A	20/35

N/A: not applicable

Λ: pores do not exist in this region

### 3. 熱脱離特性の測定

吸着剤を 100 mg 充填した ATD-tube をコンディショニングした後、100 ppm

の標準ガスを 50 ml/min の流速で、吸着量が 0.1mg になるまで通過させる。ATD-tube を Fig. 1 の吸脱着特性測定装

置に設置した後、窒素ガスを 50 ml/min の流速で流しながら 30→300℃まで昇温した。通過ガスの一部を MS に導入することにより脱離曲線を求めた。

### C. 研究結果および考察

#### 1. カーボンモレキュラーシブ類の吸着特性

カーボシブ SIII (CS-III), カーボシブ SII (CS-II), カーボシブ G (CS-G) のトルエン,  $\alpha$ -ピネン, CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 2 に示す。

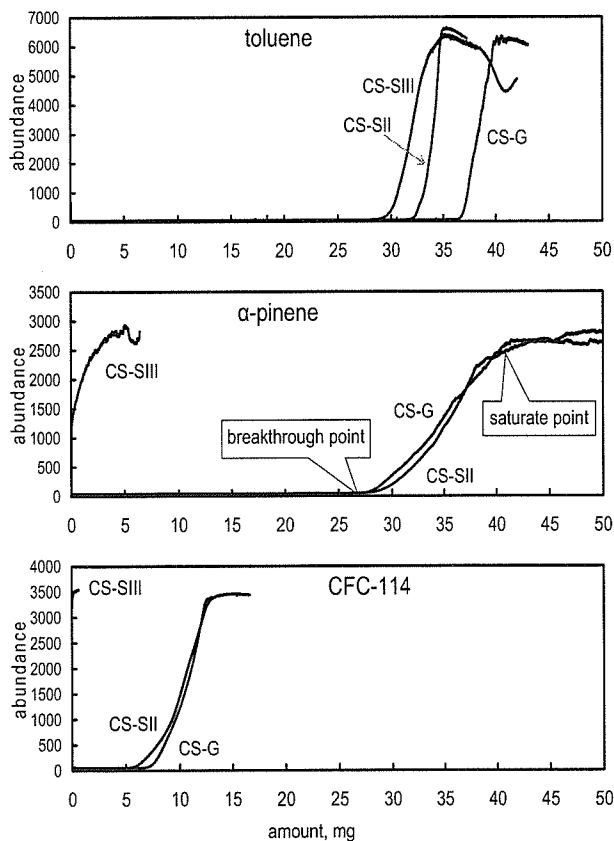


Fig. 2. Breakthrough curves of toluene,  $\alpha$ -pinene and CFC-114 for **Carbosievs** at 30°C.

Fig. 2 において、曲線が立ち上がる点が試験ガスを破過し始める量(破過点)であり、吸着剤が試験物質を損失なく捕集可能な量を示している。破過点を越えると急激に応答が増加し、飽和点に達する。カーボンモレキュラーシブ類に対するトルエンの破過曲線は、破過点が吸

着剤 100 mg あたり 29~37 mg で、ほぼ同程度の破過曲線を示したが、 $\alpha$ -ピネン, CFC-114 に対する破過曲線は全く異なった。すなわち、カーボシブ SIII は  $\alpha$ -ピネン, CFC-114 をほとんど吸着せず、破過点は 0 であった。これらのカーボンモレキュラーシブ類は表面積, 空孔率, ミクロ孔の直径などの物理特性がほとんど同じであるにもかかわらず、カーボシブ SIII だけ特異な特性を示した。カーボキセン 1000 (CX-1000), カーボキセン 1001 (CX-1001), カーボキセン 1002 (CX-1002), カーボキセン 1003 (CX-1003), カーボキセン 1016 (CX-1016) のトルエン,  $\alpha$ -ピネン, CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 3a に、カーボキセン 563 (CX-563), カーボキセン 564 (CX-564), カーボキセン 569 (CX-569), のトルエン,  $\alpha$ -ピネン, CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 3b に示す。

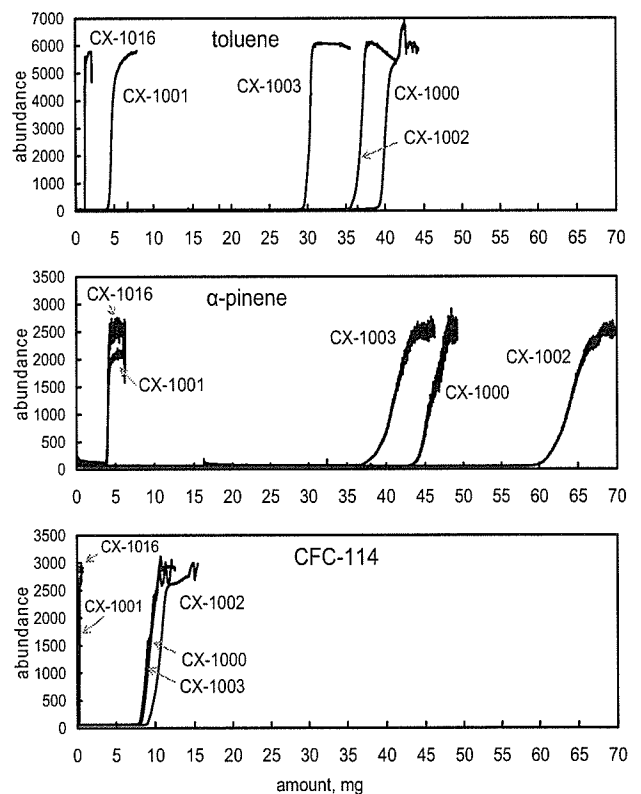


Fig. 3a. Breakthrough curves of toluene,  $\alpha$ -pinene and CFC-114 for **Carboxens** at 30°C.

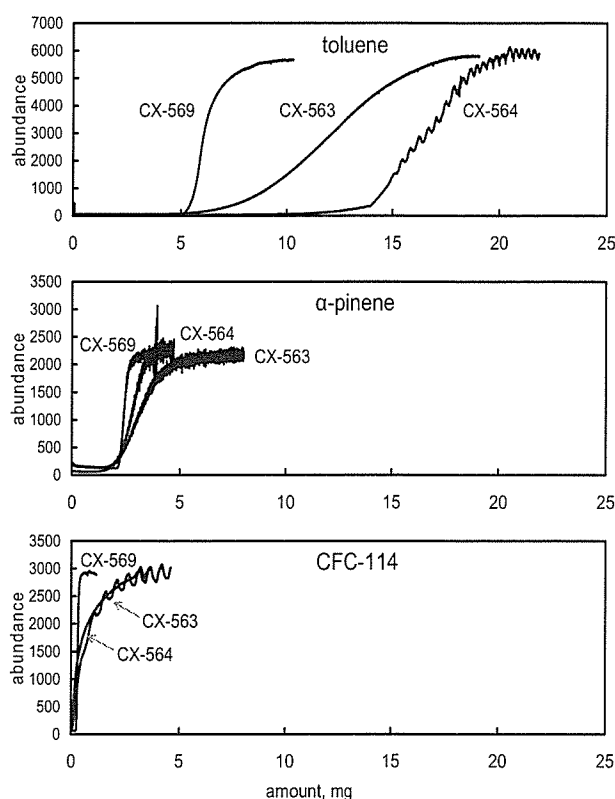


Fig. 3b. Breakthrough curves of toluene,  $\alpha$ -pinene and CFC-114 for **Carboxens** at 30°C.

トルエン、 $\alpha$ -ピネン、CFC-114 に対して、カーボキセン 1002 は全ての吸着剤の中で最も大きい破過容量を示した。また、カーボキセン 1000、カーボキセン 1002、カーボキセン 1003 は表面積がそれぞれ、1200, 1100, 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  と非常に大きく CFC-114 のような非常に融点 ( $-94^\circ\text{C}$ ) や沸点 ( $3.77^\circ\text{C}$ ) が低い物質に対する破過容量も比較的大きな値を示した。

カーボキセン 563, カーボキセン 564, カーボキセン 569 はトルエン、 $\alpha$ -ピネン、CFC-114 のいずれの場合でもほぼ同じ破過点を示したが、飽和点に達するまでの挙動が異なった。すなわち、カーボキセン 569 はトルエンに対して破過点を過ぎると急激に応答が上昇し少ない量で飽和点に達した。しかし、カーボキセン 563 は 569 と同じ破過点を示したが、なだらかに応答が上昇するため飽和点に達する

まで 569 の 5 倍程度の量を必要とした。また、カーボキセン 564 は破過点を過ぎてから 2 段階の上昇を示した。

カーボンモレキュラーシーブ類は、無酸素雰囲気中で多孔性合成樹脂を焼成することによってつくられるが、条件を制御することで、様々な細孔分布、表面積、表面状態等の炭素系多孔質吸着剤が得られる。細孔形状はカーボンモレキュラーシーブ類の吸着特性を決定する重要な要因であり、分子吸着には  $20\text{\AA}$  以下 (マイクロ孔) の細孔 (吸着分子径とほぼ同じサイズの  $8\text{\AA}$  以下のサブマイクロ孔を含む) が大きく関与する。しかし、マイクロ孔のみでは被吸着分子の効率のよい吸着は行えない。試料分子は吸着剤の表面だけでなく、細孔内部表面においても吸着されるが、細孔内部へ被吸着分子が運動性を阻害されることなく、移動、拡散するためには  $500\text{\AA}$  以上のマクロ孔が有効に働く。また、 $500\sim 20\text{\AA}$  のメソ孔は被吸着分子の移動と吸着の両方に関与する。このように、カーボンモレキュラーシーブ類の構造は複雑であり、単に表面積、空孔率、マイクロ孔の直径等の物理特性だけでは被吸着物質に対する吸着を予測できない。

## 2. グラファイトカーボン類の吸着特性

カーボパック B (CP-B), カーボパック C (CP-C), カーボパック F (CP-F), カーボパック X (CP-X), カーボパック Y (CP-Y), カーボパック Z (CP-Z) のトルエン、 $\alpha$ -ピネン、CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 2 に示す。

トルエンと  $\alpha$ -ピネンに対するグラファイトカーボン類の破過点はカーボパック Z, X, B, Y, F, C の順で小さくなった。この順序は、概ね表面積に対応しているが、Z と X が逆転している。Z と X は他のグラファイトカーボン類と異なり、