

- of Asthma and Mite Allergy birth cohort study. *The Journal of allergy and clinical immunology*, 116, 1067-1073 (2006)
- [4] Schram-Bijkerk Det al., Nonlinear relations between house dust mite allergen levels and mite sensitization in farm and nonfarm children. *Allergy*, 61,640-647 (2006)
- [5] Schram-Bijkerk D et al., Bacterial and fungal agents in house dust and wheeze in children: the PARSIFAL study. *Clinical and experimental allergy: journal of the British Society for Allergy and Clinical Immunology*, 35, 1272-1278 (2005)
- [6] O’Gorman CM et al., Prevalence of culturable airborne spore of selected allergenic fungi in outdoor air. *Atmospheric Environment*, 42, 4355-4368 (2008)
- [7] Riggs MA et al., Resident cleanup activities, characteristics of flood-damaged homes and airborne microbial concentration in New Orleans, Louisiana, October 2005. *Environmental Research*, 106, 401-409 (2008)
- [8] Seo SC et al., Aerosolization of Particulate (1→3)-β-D-Glucan from Mordy Materials Applied and Environmental Microbiology, 74, 585-593 (2008)
- [9] Reponen T et al., Fungal fragment in moldy houses: A field study in homes in New Orleans and Southern Ohio *Atmospheric Environment*,41, 8140-8149 (2007)
- [10] Rao CY et al., Use of surrogatemarkers of biological agents in air and settled dust samples to evaluate a water-damaged hospital. *Indoor Air*, 15, 89-97(2005)
- [11] Foto M et al., A comparison of airborne ergosterol, glucan and Air-O-Cell data in relation to physical assessments of mold damage and some other parameters *Indoor Air*, 15, 257-266 (2005)
- [12] Lossifova Y et al., Use of (1-3)-β-D-glucan concentrations in dust as a surrogate method for estimating specific fungal exposures. *Indoor Air*, 18,225-232(2008)

表 1. グルカンの疫学研究に関する文献（疫学研究）

場所・年	研究デザイン	目的	対象・方法	結果
アメリカ、オハイオ州 シンシナティ (2007)	出生コホート	グルカンの曝露とアレルギー感受ならびに喘息の有病率との関連性を調べる	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アトピー児患者：574人</li> <li>・1年間追跡</li> <li>・(児が初めに活動した部屋の塵サンプル) グルカン (カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>・エンドトキシン (カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>・(空気サンプル)</li> <li>・15のアレルゲン (皮膚刺激テストによる喘息再発、アレルギー感受性判定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高グルカン濃度曝露との関連性</li> <li>・喘息再発 (調整 OR=0.13, CI=0.16-0.93)</li> <li>・アレルゲン感受性による喘息再発 (調整 OR=0.13, CI=0.03-0.6)</li> <li>・グルカン濃度とアレルゲン感受性 (調整 OR=0.57, CI=0.30-1.10)</li> <li>・低グルカン濃度とアレルゲン感受性による喘息再発 (調整 OR=3.04, CI=1.25-7.38)</li> <li>・アレルゲン感受性なしによる喘息再発 (調整 OR=4.89, CI=1.02-23.57)</li> <li>・低グルカン濃度と喘息再発は正の関連性あり</li> <li>・エンドトキシン曝露とアウトカムに有意性なし</li> <li>・グルカン (濃度 &gt; 60 μg/g) の屋内高レベル曝露：アトピーの親から生まれた児で喘息再発リスク減少との関連性あり</li> <li>・グルカン曝露による喘息再発リスク低下報告：初めての研究</li> </ul>
ドイツ、オランダ、スウェーデン (2007)	症例対照研究 (出生コホート)	家の塵の中の微生物内化学物質とアレルギー感受性との間の関連性を調べる	<ul style="list-style-type: none"> <li>・各国で180人以下のアレルギー感受あり、180人のコントロール群</li> <li>・ドイツ 16-55 か月</li> <li>・オランダ 6-30 か月</li> <li>・スウェーデン 14-55 か月追跡</li> <li>・2-4歳にアレルギー感受性と判定した人から選んだ</li> <li>・5歳で塵サンプルをとる (ドイツ、オランダ)</li> <li>・7歳で塵サンプルをとる (スウェーデン)</li> <li>・(子供のマットレスと居間からの塵サンプル)</li> <li>・エンドトキシン(カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>・グルカン (グルカン特異的阻害エンザイムイムノアッセイ測定)</li> <li>・真菌細胞外ポリ多糖 (サンドイッチエンザイムイムノアッセイ測定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・3か国まとめて、OR=0.57、95%CI=0.39-0.84</li> <li>・マットレスの多量の塵、エンドトキシン、グルカン、細胞外ポリ多糖の多くついたマットレスの塵は、吸入アレルゲンへの感受性リスクを有意に下げることと関連</li> <li>・高量マットレスの塵：アレルギー感受性リスクを減らすかもしれない</li> <li>・(エンドトキシン、グルカン、細胞外ポリ多糖が部分的寄与)</li> <li>・測定された1つのものよりも、他の微生物由来の物質の付加的効果が反映しているかもしれない</li> </ul>
オランダ (2006)	出生コホート	3ヶ月で測定した微生物曝露	<ul style="list-style-type: none"> <li>・4年間追跡</li> <li>・アトピーの母を持つ子供たち</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マットレスの微生物は低かった。I g E と喘息の関連なし</li> </ul>

			<p>と、初めての4年でアトピー感受性の進展、喘息、喘鳴との関連性を調べる</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・2062人中855人同意</li> <li>・810人参加</li> <li>・(出生3か月目) 居間の塵の、(ペニシリウム属、アスペルギルス属の中の)細胞外ポリ多糖(サントドイチエンザイムイムノアッセイ測定)</li> <li>・エンドトキシン(カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>・真菌グルカン(サントドイチエンザイムイムノアッセイ測定)</li> <li>・(1歳と4歳) 共通アレルギーに抵抗する血清IgE(濃度測定)(毎年)</li> </ul> <p>呼吸器罹患についての問診表情報収集</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・生物汚染や塵における床レベル：喘息、エンドトキシンに対し負の関連性あり(OR=0.40, 95%CI=0.21-0.77)</li> <li>・調整済はエンドトキシンで有意差なし</li> <li>・調整済は細胞外ポリ多糖に対してのみ中等度影響あり</li> <li>・喘鳴は高曝露群で有意性なし</li> <li>・細胞外ポリ多糖だけに有意性あり(OR=0.37, 95%CI=0.15-0.96)</li> <li>・一過性の喘鳴、過去12か月の喘鳴：減らしたが、効果が小さく有意なし</li> <li>・IgEとの関連性：4歳の41%で判断。</li> <li>・IgEは細胞外ポリ多糖に対してのみ有意性あり</li> </ul>
4	<p>スウェーデン、スイス、ドイツ、オーストリア、オランダ(2006)</p>	<p>横断研究</p>	<p>家の塵ダニアレルゲンの曝露と農家のダニアレルゲンの感受性の関連性を調べる</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・402人の農家の子供(5-13歳)とコントロール(4039人)群</li> <li>・Der p 1とDer f 1のアレルゲン</li> <li>・エンドトキシン(カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>・グルカン(グルカン特異的阻害エンザイムイムノアッセイ測定)</li> <li>・真菌細胞外ポリ多糖(特異的サントドイチエンザイムイムノアッセイ測定)</li> <li>・カットオフは1.4µg/gと10.4µg/g。</li> <li>・Der p 1とDer f 1レベル3層化</li> <li>・感受性はダニに対するIgE測定で評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・低ダニアレルゲン値と比較</li> <li>・ダニアレルゲンの有病率の比</li> <li>・中間：3.1(1.7-5.7)</li> <li>・高度：1.4(0.7-2.8)</li> <li>・農家の子供とコントロール群の子供で一致(スウェーデンを除くヨーロッパ4か国)</li> <li>・容量反応曲線は上と下(中間のマットレス微生物化学物質値に類似)</li> <li>・ダニアレルゲン曝露とダニアレルゲン感受性の間のベル型の容量反応曲線の関連性を示唆</li> </ul>
5	<p>スウェーデン、スイス、ドイツ、オーストリア、オランダ(2005)</p>	<p>横断研究</p>	<p>家の塵の微生物化学物質と農家の子供のアトピー性喘鳴との関連性を調べる</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アトピー性喘鳴の子供(168人)と448人のコントロール群の子供</li> <li>・(マットレス、フロアの塵)</li> <li>・エンドトキシン(カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>・真菌グルカン(グルカン特異的阻害エンザイムイムノアッセイ測定)</li> <li>・真菌細胞外ポリ多糖(特異的サントドイチエンザイムイムノアッセイ測定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マットレスの塵のエンドトキシン、細胞外ポリ多糖、グルカン：平均がコントロール群より高(1.1-1.2；p&lt;0.10)</li> <li>・調整グループ：有意差なし</li> <li>・パクテリアのエンドトキシンだけでなく、カビ構成物が子供でアトピー性喘鳴に抗して保護する可能性あり</li> </ul>

表2. グルカンの調査研究に関する文献（調査研究）

場所・年	目的	対象・方法	結果
6 スウェーデン、 ダブリン (2008)	ダブリンの空気中病 原性真菌濃度測定	<ul style="list-style-type: none"> <li>空気サンプラー (SAS Super 180 Air Sampler)</li> <li>病原性真菌の空気中芽胞濃度測定</li> <li>Penicillium 属芽胞</li> <li>Aspergillus 属、Alternaria 属芽胞</li> <li>C.neoformans、Stachybotrys 属 (アガーゲルのプレートによる薬物感受性試験)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>真菌芽胞子濃度範囲 30-6800CFU/m<sup>3</sup></li> <li>Cladosporium, Penicillium, Aspergillus, Alternaria 属の芽胞：大気中に常在</li> <li>Cladosporium 属濃度：夏に有意増加 3200CFU/m<sup>3</sup> (アレルギー閾値超)</li> <li>Penicillium 属：平均 150CFU/m<sup>3</sup> 未満</li> <li>Alternaria 属分生子：全体芽胞の 0.3% 50CFU/m<sup>3</sup> 超え無し</li> <li>Alternaria 属：海岸に在住</li> <li>Aspergillus fumigatus：年間存在&lt;10CFU/m<sup>3</sup> 散発発生あり (300-400CFU/m<sup>3</sup>)</li> <li>C. neoformans、S. chartarum 芽胞検出</li> <li>Schizophyllum commune の空気浮遊担子胞子：空気曝露による二核化で確認</li> </ul>
7 アメリカ、 グレイターニ ューオーリン ズ (2008)	微生物の成長の大き さとタイプを決定す るために家の環境評 価を実施	<ul style="list-style-type: none"> <li>横断調査</li> <li>一番カビの生えていた部屋のサンプル</li> <li>GNO で水害を受けた 112 軒で測定 (被害度を階層化)</li> <li>(階層化の 112 軒の測定) 視覚的なカビの成長</li> <li>(20 軒からの空気サンプル) 成長できる真菌</li> <li>真菌芽胞 (アガーに溶かし、室温でインキュベーターしたもので測定)</li> <li>グルカン (カプトガニ変形細胞融解物測定)</li> <li>エンドトキシン (イムノアッセイ測定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>視覚化できるカビの成長：49 軒 (44%) 内、&gt;50%カビの範囲：18 件 (16%)</li> <li>107 軒のうち、 &gt;6ft:20 軒(19%); 3-6ft:20 軒(19%); &lt;3ft:28 軒(26%) なし：39 軒(36%)</li> <li>十分な掃除、&gt;18hr 居住の家：22 軒(38%) N-95、他の呼吸器使用。</li> <li>視覚化のカビの成長とフロアの高さ≥3ft の家：有意な関連あり</li> <li>有力な屋内真菌： Aspergillus, Penicillium 属 (≥3ft の家：高濃度)</li> <li>エンドトキシン平均:40.2EU/m<sup>3</sup></li> <li>グルカン平均(≥3ft)：3.5 μg/m<sup>3</sup></li> </ul>
8 アメリカ、 オハイオ (2008)	真菌の成長を測定し 同定すること、どのよ うに環境因子によっ	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aspergillus versicolor,</li> <li>Stachybotrys chartarum</li> <li>上の 2 つを、以下の 3 つのもので成長：</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>A. versicolor：噴霧吸入比、全て有意差なし</li> <li>S. chartarum: MEA(p&lt;0.001)から放出された比が高かった。</li> <li>A. versicolor に対する比較が可能。</li> </ul>

9	アメリカ、ニューオーリンズ、南オハイオ (2007)	て真菌粒子の放出が影響されるか調べる カビに汚染された家を測定する	表井入り寒天(MEA)培地；白い天井タイル；壁紙の貼った石膏板 上の空気標本のうちグルカンを測定。 (カプトガニ変形細胞融解物測定) ・空気との比 (噴霧吸入比) として測定。 ・真菌断片の分類(フィルターによる分類) >2.25 μm (芽胞) 1.05-2.25 μm(混合) <1.0 μm (小断片) ・グルカンの測定 (カプトガニ変形細胞融解物測定) ・夏と冬に5軒	<ul style="list-style-type: none"> <li>噴霧吸入試験で MEA 使用； S.chartarum 放出過小評価の傾向あり。</li> </ul>
10	アメリカ、モンタナ (2005)	屋上からの水漏れと呼吸器症状の高有病率を知るための環境測定	<ul style="list-style-type: none"> <li>2 病院で実施</li> <li>サンプリング時間 7:00-19:00、4 日</li> <li>(空气中) 真菌 (MEA 培地の上でコロニー測定) バクテリア (MEA 培地の上でコロニー測定) 真菌芽胞 (ラクトフェノールで覆い、顕微鏡測定) エンドトキシン (カプトガニ変形細胞融解物測定) μg 粒子 (P-TRAK カウンター測定) (椅子とフロア)</li> <li>真菌 (MEA 培地の上でコロニー測定) バクテリア (MEA 培地の上でコロニー測定) エンドトキシン (カプトガニ変形細胞融解物測定) 細胞外ポリ多糖 (エンザイムノアッセイ測定) エルゴステロール (GC-MS 測定) グルカン (エンザイムノアッセイ測定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(空气中) 相関係数 0.43-0.78(p&lt;0.05)</li> <li>(椅子の塵) グルカン濃度；真菌とエルゴステロール濃度に相関あり</li> <li>μg 粒子と微生物物質のマーカー発見</li> <li>μg 粒子と微生物物質は、古い水の危険性と呼吸器症状の建物に関連。正の有意性あり。</li> <li>マーカーの化合物の空気とフロアの塵測定；水被害環境で健康リスクの指標になるかもしれない</li> </ul>
11	カナダ (2005)	幼児衛生で湿気のあがる家の影響を大規模疫学研究するために、空気サンプルを調査	<ul style="list-style-type: none"> <li>110 軒</li> <li>(家中の空気サンプル) グルカン (クロマトグラフ法測定) エルゴステロール (EI-MS 測定) コレステロール エンドトキシン (LRW 測定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>空気中の主要物のグルカンは真菌由来</li> <li>空気中のグルカンとの関連性あり；エルゴステロールと可視のカビに強い</li> <li>空気中のエルゴステロールとの関連性あり；グルカンよりもカビに高い関連性あり</li> </ul>

12	アメリカ、 オハイオ州シ ナンシティ (2008)	屋内の塵サンプルで、 屋内真菌類が、グルカ ン濃度の主要な一因 となることを調査す る	カビ (カウント測定) ・297の屋内の塵サンプルの中で、 ・36の屋内の真菌種を調査 ・量的ポリメラーゼ鎖反応 (QPCR) 法を用いた ・サンプルのグルカン濃度を分析 (終点で発色現象す るカプトガニ変形細胞融解物測定) ・直線回帰分析は利用された (屋内の塵サンプルでグルカン濃度に最も寄与する 真菌種を同定するために)	・真菌曝露に対する代理として (1→3)・β-D-グルカンを使 うことで迅速になった ・グルカン濃度に最も貢献した真菌種 ① Cladosporium 属 ② Aspergillus 属 ③ Epicoccum nigrum ④ Penicillium brevicompactum ⑤ Wallemia sebi ・しかしながら、Alternaria alternata は屋内の塵に入る共通 の真菌種なので、 グルカンの重要な情報源になるとは思えない
----	------------------------------------	---	---	---

**揮発性有機化合物の拡散型サンプラーを用いた捕集方法と分析技術に関する研究**  
**樹脂気孔型拡散型サンプラーの捕集速度 その3**  
—2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、  
2-ブトキシエタノール、ベンジルアルコール、ジメチルスルフィド—

研究分担者 河合 俊夫 中央労働災害防止協会大阪労働衛生総合センター

**研究趣旨**

シックハウス症候群を起こす物質として色々な微量揮発性有機化学物質が示唆され、原因解明のために、症状とこれら揮発性有機化合物との量—反応関係の研究がなされている。これらの研究には空气中に存在する揮発性有機化合物の種類とその容量（濃度）を保証することが一つの大きなポイントとなる。すなわち微量の揮発性有機化学物質の捕集・分析方法の開発が必要である。多くのシックハウス症状症例は住居に起因しており、住居の揮発性有機化学物質を捕集するには、小型、軽量、音の無いサンプラーで行なうことが求められる。この方法として我々は拡散型サンプラーを用いて測定している。「シックハウス症候群の実態解明及び具体的対応方策に関する研究」（岸 玲子：北海道大学大学院医学研究科）では揮発性有機化学物質の捕集に活性炭を捕集剤とした拡散型サンプラーを用いて住居から遊離される揮発性有機化合物（VOC）と微生物由来揮発性有機化合物（MVOC）の濃度を測定し、シックハウス症候との詳細な関連を報告している。

今回はさらに論文などでシックハウス症候群の症状を起こす揮発性有機化学物質として指摘されている7種類の揮発性有機化学物質（2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、2-ブトキシエタノール、ベンジルアルコール、ジメチルスルフィド）の捕集・分析方法を検討した。有機化学物質の揮発方法は水—バブリング法（平成18年度総括報告書）で行なった。捕集速度はポンプ法で求めた濃度と活性炭を捕集剤とする樹脂気孔型拡散型サンプラーを用い拡散型サンプラーの捕集量から拡散型の捕集速度を求めた。拡散型サンプラーの捕集速度は43～50ml/minが得られた。また48時間の捕集で、0.027から0.083ug/m<sup>3</sup>（17～23ppt）低濃度までの検出が可能である。しかしこの方法では水に可溶物質で蒸気圧低い2-ブトキシエタノールは応用できない。また活性炭捕集剤はベンジルアルコールには適していないことが明らかとなった。

**研究協力者**

永滝 陽子	中央労働災害防止協会	大阪労働衛生総合センター
金澤 文子	北海道大学大学院医学研究科	
荒木 敦子	北海道大学大学院医学研究科	
湯浅 資之	北海道大学大学院医学研究科	

**A. 研究目的**

シックハウス症候群になる原因は多種類の微量（ppb）の揮発性有機化合物（VOC）、室内のカビ類、粉じんの複合汚染と人の生活様式や個人の遺伝的要因が考えられ、またカビ類などの微生物があらたな有機化合物を室内に揮発させることが注目されており微生物由来揮発性有機化合物（MVOC）が指摘されている。われわれはすでに8種類のMVOCの捕集（拡散法）・分

析をすでに報告している。今回はあらたに 7 種類—2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、2-ブトキシエタノール、ベンジルアルコール、ジメチルジスルフィド—の MVOC の捕集・分析方法を検討した。これらの化学物質は呼吸への影響や皮膚の炎症、免疫応答の変化を誘発するとされている。

## B. 研究方法

本研究の検討項目は次の 3 項目であり、次の項目について報告する。

1. GC/MS (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer) を用いた分析条件
2. 定量下限値、回収率、保存性
3. 拡散測定法応用のための捕集速度

(倫理面への配慮)

今回の研究は有害物質の人への影響ではなく化学物質の捕集・分析方法で基礎的な物であり、これらの研究結果については説極的に公表し、他の研究者等が捕集・分析する場合には応用することができる。倫理面への配慮には該当しない。

### 1. GC/MS と分析条件

質量分析法による検出器を用いたガスクロマトグラフ (GC/MS) は低濃度の化学物質を測定することにすぐれている。GC/MS 法はシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書 (厚生労働省) でも揮発性化学物質の分析機器として推奨されていることと、「シックハウス症候群の実態解明及び具体的対応策に関する研究報告」平成 18、19 年度 総括分担研究報告書 (主任研究者 岸玲子) においても揮発性化学物質の分析は GC/MS により実

施しておりこのデータと比較するためには同じ方法による検討が必要である。また今回開発する 7 種類の揮発性化学物質と 18 年開発の MVOC を同時に捕集・分析する条件を検討している。使用分析機器は Hewlett Packard GC6890/MSD5973N を用いた。

### 2. 検討化学物質と分析・捕集機材

今回は 2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、2-ブトキシエタノール、ジメチルジスルフィドは (東京化成)、ベンジルアルコール (関東化学) の 7 種類の揮発性有機化合物について捕集・分析方法を検討した。捕集機材は拡散型サンプラーを VOC-SD (シグマアルドリッチ)、アクティブサンプラーは球状活性炭管 (ガステック)、ミニポンプ (SKC)、曝露チャンバー 試作品、その他内部標準溶液としてトルエン-d8 (関東化学) を使用した (表 1、表 2、図 1)。

### 3. 捕集剤と抽出率

捕集剤は平成 17、18、19 年度の調査で使用されている合成活性炭を用いた。抽出率の検討には一般的な抽出溶剤として用いられる二硫化炭素、5%イソプロパノール/二硫化炭素、5%メタノール/ジクロロメタン、5%アセトン/二硫化炭素の 4 種類で検討した。

方法は試験管中の球状活性炭に 7 種類の目的物質の標準液 (50ppm / 1000ppm 二硫化炭素溶液) を 2ul 添加し、乾燥後抽出溶媒 1ml を加え、抽出を行った。

また比較する標準溶液は空試験管に標準液 2ul と抽出溶媒 1ml を加えたものを用いた。なお抽出溶媒には内部標準溶液としてトルエン-d8 が混入されている。抽出後の最終濃度はおよそ 0.1 と 2ug/ml となる。

#### 4. 拡散型サンプラーの捕集速度の求め方

拡散型サンプラーの捕集速度は、揮発性有機化学物質の揮発方法は水バブリング法（平成18年度総括報告書）で行なった。

7物質については、既知の濃度のガスボンベを作ることが難しいことと、蒸気圧が低いためバブリング法での気化が少なく瞬間的な空気濃度を測定するにはGC感度でのモニター測定が容易でないことから、ポンプ吸引による活性炭への捕集と拡散原理を用いた活性炭への捕集を並行測定し、ポンプ法で得られた揮発性有機化学物質濃度と拡散法で得られた濃度の比較から拡散型サンプラーの揮発性有機化学物質の捕集速度を求めた。この方法では種類の異なる化学物質の捕集速度を同時に求めることが可能である。

#### 揮発性有機化学物質の気体発生と捕集方法

7種類の揮発性有機化学物質（2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、2-ブトキシエタノール、ジメチルジスルフィド）を蒸留水に溶解し、新鮮空気で溶液をバブリングさせて気体を発生させた。

揮発性有機化学物質の気体発生と捕集は次の方法で行なった（写真1、図2.）。

1) 個々の溶剤を20 $\mu$ lとり、蒸留水で1lに定容、混合した溶液を試料とする。

2) 1)の試料200mlをバブラーガラス瓶に入れ、新鮮空気を注入バブリングさせ、その空気を曝露バッグ(100l)に3.0l/minで注入した。

3) 曝露バック内に拡散型サンプラー（VOC-SD：シグマアルドリッチ）とポンプ型の活性炭管（258：ガステック）を入れ、並行測定（1時間）を行い、得られた捕集量を比較してサンプリング速度を求めた。なおこの並行測定を6回繰り返した。

注) ポンプサンプラーは石鹼膜流量計で流量

調整した。

#### C: 研究結果

##### 1. GC/MSを用いた分析条件

平成17年に調査を行ったVOC34物質と平成18年度の調査物質MVOC8種類、平成19年度調査VOC8種類と保持時間が重ならない様に分析条件を検討した。その分析条件は表3の如くなる。また表4には今回調査物質6種類の確認イオンと定量イオン、及び保持時間を示した。ベンジールアルコールは活性炭による捕集が悪いのでGC/MS分析条件から省いた（抽出率を参照）

##### 2. 検量線と定量下限値

定量は内部標準法で行った。5%アセトン/二硫化炭素（内部標準としてトルエン-d8、0.2 $\mu$ g/mlを含む）を希釈液とし、0、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、100( $\mu$ g/ml)の標準液系列を作製した。いずれの物質も100 $\mu$ g/mlまで直線を示した（図3）。

装置の定量下限値は検量線濃度0.05 $\mu$ g/mlを用いて5回測定し、標準偏差から計算した（定量下限（LOQ、Limit of quantiation）は5回の標準偏差 $\times$ 3倍）。

定量下限値は2-メチルフラン0.007  $\mu$ g/ml、3-メチルフラン0.006、2-メチル-1-ブタノール0.01、ジメチルジスルフィド0.006、2-ブトキシエタノール0.019、2-ペンチルフラン0.003となりフラン化合物、硫黄化合物の定量下限値は低い（表5）。

##### 3. 捕集剤と抽出率

捕集剤は活性炭を用い7種類の既知の濃度の揮発性化学物質を添加し、乾燥後4種類の溶媒で抽出した。5%アセトン/二硫化炭素での抽出率はベンジールアルコールを省く6物質は良好であった。ベンジールアルコールは二硫化炭素、5%イソプロパノール/二硫化

炭素、5%メタノール/ジクロロメタン、5%アセトン/二硫化炭素のいずれでも抽出率が悪かった（表6）。ジメチルジスルフィドは添加濃度が低い場合 5%アセトン/二硫化炭素での抽出率が良くなかった（73.6%）。また、2006年度に5%イソプロパノール/二硫化炭素で抽出を行った8物質にMVOC（1000ppm）を添加し1mlの5%アセトン/二硫化炭素での抽出率（N=5）は2-ペンタノール 91.0%、3-メチル-1-ブタノール 86.1%、1-ペンタノール 82.4%、2-ヘキサノール 98.1%、2-ヘプタノール 98.3%、1-オクテン-3-オール 93.3%、3-オクタノール 99.6%、3-オクタノール 99.6%と良好であり今回の物質も同じ拡散サンプラーでMVOCの測定が行える。抽出率の悪いベンジルアルコールは拡散速度の検討からはずした。

#### 4. 揮発性化学物質 6種類の拡散型サンプラーによる捕集速度

捕集速度はポンプ法と拡散法の関係から拡散法の捕集速度を求めた。バブラーで混合化学物質の気体を発生させ、一回の測定に5ポンプサンプラーと5拡散サンプラーを一時間並行測定した。測定回数は6回（30捕集）行った。ポンプの流量は100ml/minで吸引した。2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、ジメチルジスルフィドの5化学物質はポンプ法と拡散法との間には高い有意な相関が得られたが2-ブトキシエタノールはポンプ法、拡散法とも活性炭への捕集は見られずこの水-バブリング法では揮発しないと考えられる（図4）。

相関が得られた5化学物質一次回帰式を求めるとポンプ法は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、拡散法は $\mu\text{g}$ であることから一次回帰式の傾きは容積 $\text{m}^3$ となる。捕集時間は60分であるので容積（ $\text{m}^3=10^6\text{ml}$ ）/時間（60min）= $\text{ml}/\text{min}$ となる。捕集速度は2-メチルフラン 50ml/min、3-メチルフラン 50ml/min、2-ペンチルフラン 45ml/min、2-メチル-1-ブタノール 43ml/min、ジメチル

ジスルフィド 48ml/min が得られた。トルエンの捕集速度は41~47.6 ml/minとの報告があり、今回の化学物質はトルエンと同じ捕集速度である（表7）。

気中濃度に換算した定量下限値は装置定量下限値/（捕集速度×捕集時間）で求めた。気中濃度に換算した定量下限値は1.0から1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であるが、分析の実際の定量下限値は捕集時間を考慮して5化学物質とも10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とした（表9）

#### 5. 気中濃度の定量下限値

5化学物質の捕集速度と装置分析定量下限値から平成19年度報告と同じように48時間捕集した場合の気中濃度の定量下限を求めると2-メチルフラン 0.046 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3-メチルフラン 0.045  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2-メチル-1-ブタノール 0.083  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ジメチルジスルフィド 0.042  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2-ペンチルフラン 0.027  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。

#### D. 考察

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書（厚生省生活衛生局企画課、生活化学安全対策室）にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼンなどの分析機器にGC/MSを用いるように推奨している。分析機器の性能も詳細に決められている。今回使用した機器もこれらの性能に適合している。今回、7種類揮発性有機化合物はMVOCとして取扱われ、シックハウス症状を起こす物質として疑われている。一般的な性質でもエーテル臭を示す液体で目への刺激を起こす物である。分析は確認イオンと定量イオンの選定はMSイオンの組み合わせを変えて検討した。この組み合わせは一般的に言われている一番強度の強いイオンを定量イオンに、2番の強度のイオンを確認イオンとして測定・定量操作を行うことと一致している。確認イオンが一致する化学物質がある

がピーク保持時間が異なるので定量には問題が無い（表 3, 4）。

これらイオンを用いた検量線は 0.05 から 100ug/ml まで広範囲の直線が得られ、また低濃度の分析に十分に適応できると考える（表 5）。活性炭からの 7 種類の揮発性有機化学物質の抽出溶媒は 5%アセトン/二硫化炭素で、ベンゾアルコールを除く他の揮発性有機化学物質は 85%以上であった。またこの 5%アセトン/二硫化炭素で平成 19 年報告の MVOC を抽出すると 82%以上を示した。このことから 5%アセトン/二硫化炭素を抽出溶媒とすると同じ活性炭から同じ条件で抽出できることが明らかとなった。

定量化下限値の計算は平成 13 年 3 月環境省環境管理局水環境部水環境管理課要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）に準じて求めたところ、7 種類でもっとも高いのが 2-ブトキシエタノール 0.019ug/ml であり、その他の揮発性有機化合物は低い値であった。

有害化学物質を拡散原理に基づき捕集を行う方法はポンプを必要としないことから、小型、軽量であること、電気を用いないので引火の心配が無いこと、ポンプの稼動状態の確認が不必要などの理由で近年よく使用される様になってきている。拡散型のサンプラーは数社から市販されているが取扱説明書には一部溶剤の捕集速度は示されているがその保証はしていない。このことから拡散法による測定を行なう場合は当該物質の捕集速度を実験で求めることが必要である。水溶液に溶解された混合化学物質を空気中でバブリングすることで気化させ、その気化物をポンプ法と拡散法で捕集し、濃度を比較することで捕集速度を求めた。この方法は多種類の化学物質の捕集速度を一度に求めることが可能である。5 種類の揮発性有機化学物質のポンプ法で求めた空气中濃度（ug/m<sup>3</sup>）

と拡散法に捕集された量（ug）は高い相関（ $r:0.98$  以上）が得られ、その回帰式は一次式で示された（図 4）。2-ブトキシエタノールは水溶性で、蒸気圧が（0.1kPa/20℃）と低いことから水—バブリング法では揮発が少ないと考えられる。この回帰式から拡散型サンプラーの捕集速度を求めると 43~50ml/min が得られた（表 7）。この捕集速度と装置定量下限値から 2 日間捕集した場合の気中濃度定量下限値を計算すると ppt 非常に低濃度まで検出できることになる（表 8）。

#### E. 結論

- 1) GC/MS による低濃度分析条件が確立された。
- 2) 2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ペンチルフラン、2-メチル-1-ブタノール、ジメチルジスルフィドの拡散型サンプラーの捕集速度が実験より求められた。しかし、2-ブトキシエタノールは水溶性で、蒸気圧が低いため水—バブリング法では揮発しない。
- 3) 二日間（48 時間）捕集で ppt までの低濃度の検出が可能である。

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

1. 論文発表（発表誌名巻号・頁・発行年等）：  
特になし
2. 学会発表：  
特になし

#### H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む。）

1. 特許取得：  
現在考えていない。

2. 実用新案登録：

現在考えていない

参考文献

Horner, W. and J. Miller, Microbial volatile organic compounds with emphasis on those arising from filamentous fungal contaminants of buildings. ASHRAE Transactions: Research, 2003: p. 215-231.

Schleibinger, H., et al., Microbial volatile organic compounds in the air of moldy and mold-free indoor environments. Indoor Air, 2008. 18(2): p. 113-124

Kim, J.L., et al., Indoor molds, bacteria, microbial volatile organic compounds and plasticizers in schools - associations with asthma and respiratory symptoms in pupils. Indoor Air, 2007. 17(2): p. 153-163.

Horner, W. and J. Miller, Microbial volatile organic compounds with emphasis on those arising from filamentous fungal contaminants of buildings. ASHRAE Transactions: Research, 2003: p. 215-231.

Schleibinger, H., et al., Microbial volatile organic compounds in the air of moldy and mold-free indoor environments. Indoor Air, 2008. 18(2): p. 113-124.

Kim, J.L., et al., Indoor molds, bacteria, microbial volatile organic compounds and plasticizers in schools - associations with

asthma and respiratory symptoms in pupils. Indoor Air, 2007. 17(2): p. 153-163.

Wälinder, R., et al., Nasal lavage biomarkers: Effects of water damage and microbial growth in an office building. Archives of Environmental Health, 2001. 56(1): p. 30-36.

Fiedler, K., E. Schutz, and S. Geh, Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) produced by moulds on various materials. International Journal of Hygiene & Environmental Health, 2001. 204(2-3): p. 111-21.

Yamaguchi T, Nakajima D, Ezoe Y, Fujimaki H, Shimada Y, Kozawa K, Arashidani K, Goto S, : Measurement of Volatile Organic Compounds (VOCs) in New Residential Buildings and VOCs Behavior over Time. J Uoeh, 28] 13-37. 2006

Wessen B, Schoeps KO., : Microbial volatile organic compounds--what substances can be found in sick buildings? Analyst 121:1203-5. 1996

Katja E., Jutta B., Hanna O., Ursula K., Erich J., Lothar D. :Determination of selected microbial organic compounds by diffusive sampling and dua-column capillary GC-FID-a new feasible approach for detection of an exposure to indoor mould fungi? J. Environ. Monit.,1: 445-452, 1999

ANNE K., YVES A., VELI-MATTI K. : Sensory

Irritating Potency of Some Microbial Volatile Organic Compounds (MVOCs) and a Mixture of Five MVOCs Archives of Environmental Health. 54 : 342-352, 1999

Pieckova E, Jesenska Z. : Microscopic fungi in dwellings and their health implications in humans. Ann Agric Environ Med. ;6 : 1-11. 1999

Yasugi T., Kawai T., Mizumuma K., Horiguti S., Iguchi H., Ikeda M. : Occupational dimethylformamide exposure 1. Diffusive sampling of dimethylformamide vapor for determination of time-weighted average concentration in air Int Arch Occup Environ Health 63:449-453 1992

Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. A personal diffusive sampler for occupational acetone vapor exposure monitoring Toxicology Letters, 55:295-302 1991

Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. : Personal Diffusive Sampler for Methanol a Hydrophilic Solvent. :Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44:514-520 1990

表1. 調査対象物質とその性質

物質名	英語名	分子量	分子式	CAS番号
1 2-メチルフラン	2-Methylfuran	82.1	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	534-22-5
2 3-メチルフラン	3-Methylfuran	82.1	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	930-27-8
3 2-ペンチルフラン	2-Pentylfuran	128.2	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	3777-69-3
4 2-メチル-1-ブタノール	DL-2-methyl-1-butanol	88.2	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	137-32-6
5 2-ブトキシエタノール	2-Butoxyethanol	118.2	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	111-76-2
6 ベンジルアルコール	Benzyl Alcohol	108.1	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	100-51-6
7 ジメチルジスルフィド	Dimethyl Disulfide	94.2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	624-92-0

表2. 物理化学的性質

項目	2-メチルフラン	3-メチルフラン	2-ペンチルフラン	2-ブトキシエタノール	ベンジルアルコール	ジメチルジスルフィド
形状	液体	液体	液体	液体	液体	液体
外観・色	無色透明	無色透明	薄い黄色	無色透明	無色透明	薄い黄色
臭い	エーテル臭	エーテル臭	情報なし	エーテル臭	軽い芳香	硫黄臭
沸点	63°C	情報なし	情報なし	171°C	200°C	110°C
蒸気圧	18.5kPa/20°C	情報なし	情報なし	0.1kPa/20°C	13.2Pa/20°C	3.8kPa/20°C
密度	0.91	0.92	0.88	0.9	1.05	3.24
溶解性	水に難溶	情報なし	情報なし	水に溶解	水可溶	水に微溶
P/K	1.85	情報なし	情報なし	0.83	1.1	1.93
特記事項	眼に対する刺激、変異原性	目に対する刺激	呼吸困難	発がん性、変異原性あり	中枢神経への影響、皮膚感作あり、生殖毒性あり	眼、呼吸器、皮膚の刺激、悪臭

P/K: オクタノール/水分配係数

図1. 調査対象物質の構造式

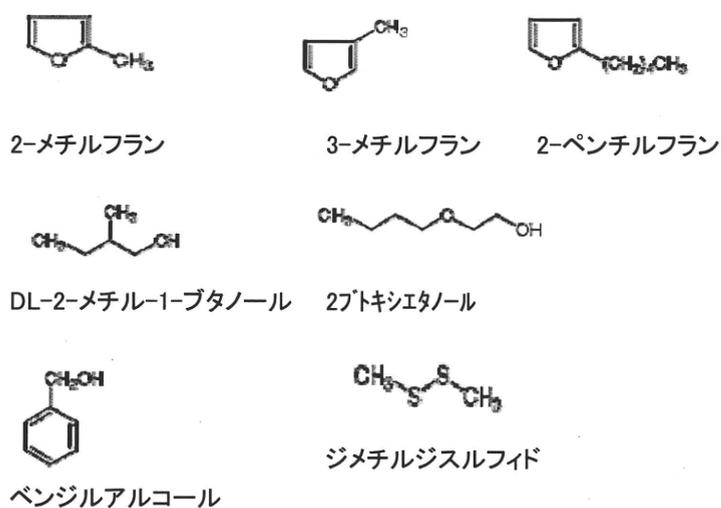


写真1. 揮発性化学物質のガス発生装置と捕集

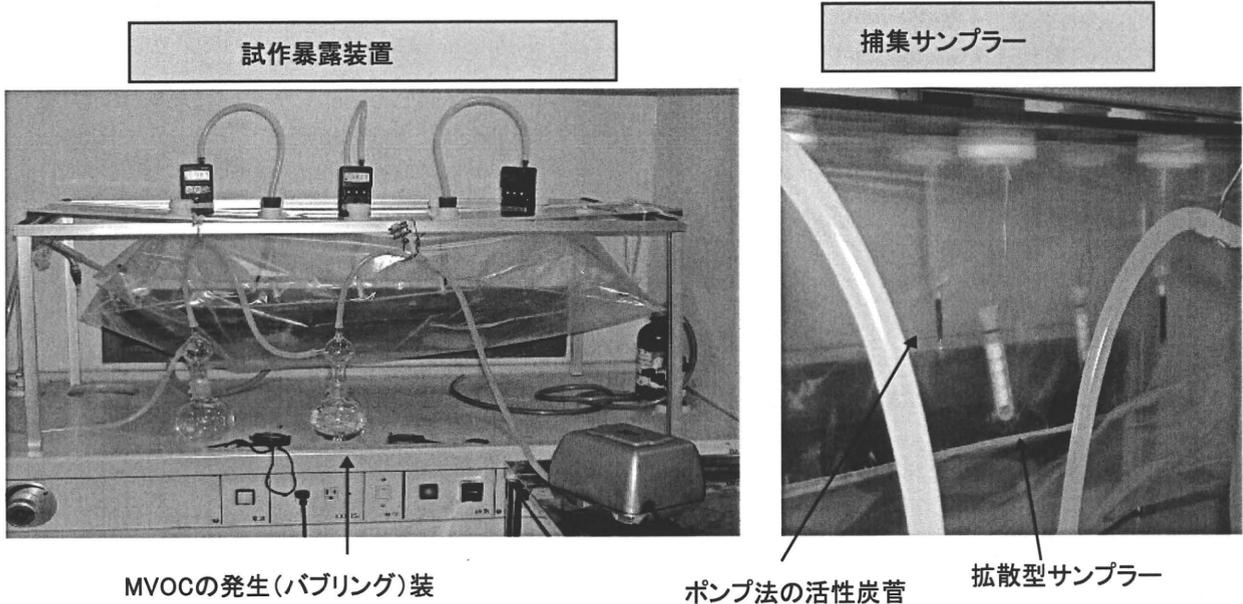
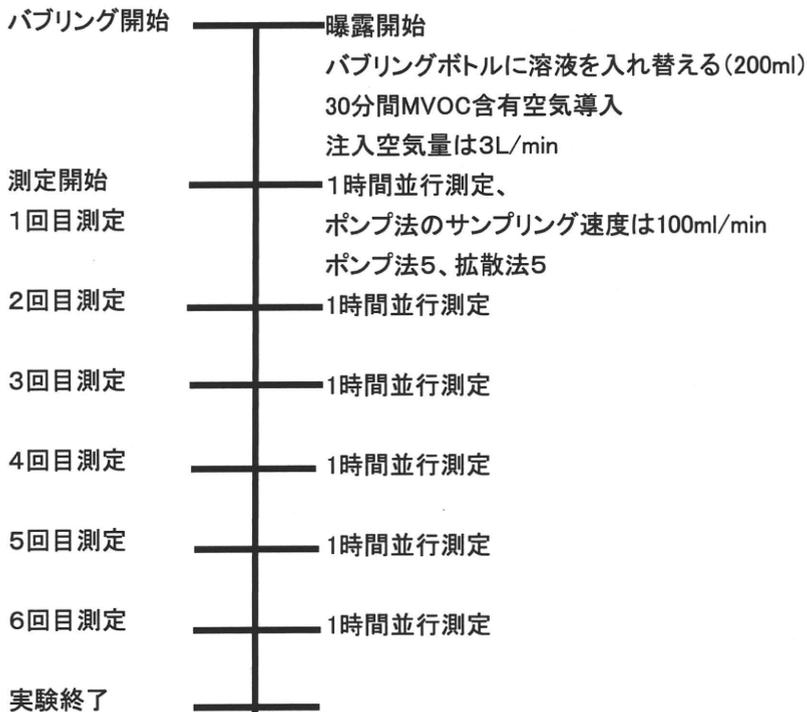


図2. 曝露工程



注)バブリング溶液は1000mlの蒸留水に各MVOC溶液20 $\mu$ lを加えた。

表3. 分析機器と分析条件

分析機器	Hewlett Packard GC6890 / MSD 5973N
カラム	DB-1、60m×250um×1um
キャリアーガス	ヘリウム
試料注入量	2uL
試料注入法	パルスドスプリット スプリット比5:1
注入口温度	250°C
カラムヘッド圧	60 psi
カラム流量	1.2 mL/min..
カラム温度	40°C(13分)→7°C/分→160°C(0分)→20°C/分→260°C(5分)
インターフェイス温度	220°C
イオン源温度	230°C
イオン化方式	E I
電子電圧	70 eV

表4. 確認イオンと定量イオン及びクロマトグラム保持時間

物質名	保持時間(分)	定量イオン	確認イオン
2-メチルフラン	11.64	82	53
3-メチルフラン	12.29	82	53
2-メチル-1-ブタノール	20.03	41	56
ジメチルジスルフィド	20.26	94	45
2-ブトキシエタノール	26.68	57	45
2-ペンチルフラン	29.53	81	138
トルエン-d8 *	21.47	100	99

\* 内部標準物質

ベンジルアルコールは予備実験で活性炭への捕集が悪いので定量から省いた

図3. 調査対象物質の検量線

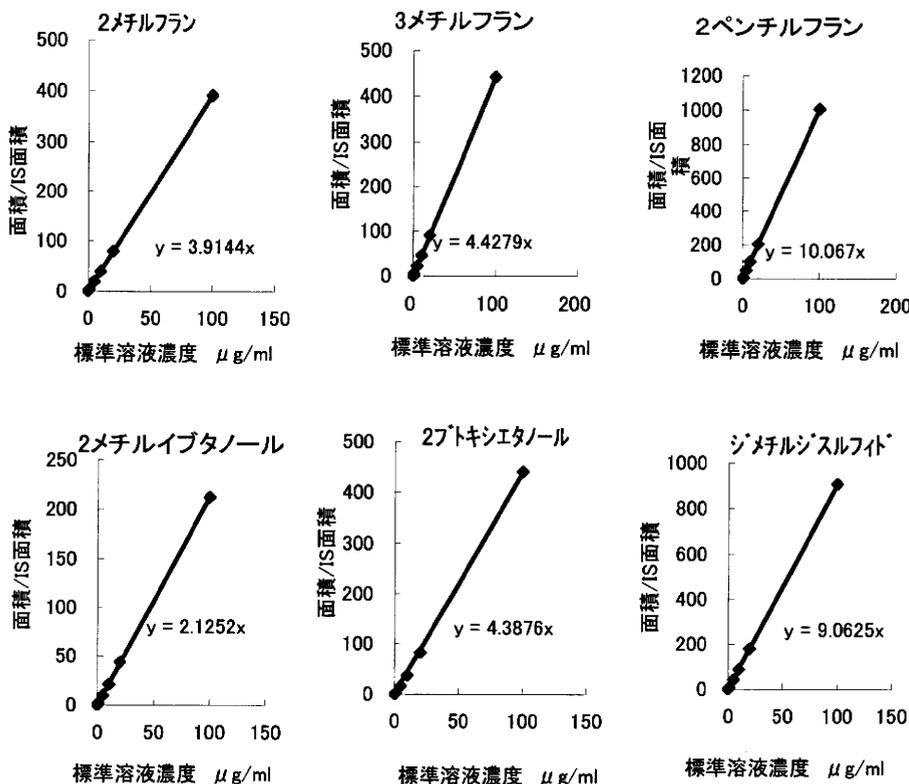


表5. 装置定量下限値

物質名	2-メチルフラン	3-メチルフラン	2-メチル1ブタノール	ジメチルジスルไฟト*	2-プトキシエタノール	2-ペンチルフラン
標準濃度ug/ml	0.059	0.066	0.063	0.095	0.066	0.055
1	0.062	0.069	0.045	0.084	0.022	0.043
2	0.064	0.070	0.047	0.085	0.019	0.044
3	0.062	0.071	0.046	0.083	0.026	0.044
4	0.063	0.071	0.049	0.085	0.025	0.043
5	0.062	0.071	0.045	0.083	0.026	0.043
平均値	0.063	0.070	0.046	0.084	0.024	0.044
標準偏差 (SD)	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001
IDL(SD*2)	0.002	0.002	0.003	0.002	0.006	0.001
MDL (SD*2.132)	0.002	0.002	0.003	0.002	0.006	0.001
LOQ (MDL*3)	0.007	0.006	0.010	0.006	0.019	0.003

IDL: 装置検出下限値 Instrument Detection Limit

MDL: 検出下限値 Method Detection Limit

LOQ: 定量下限値 Limit of Quantitation

表6. 溶剤による抽出率

脱着溶媒	CS <sub>2</sub>	5%IPA/CS <sub>2</sub>	5%MeOH/DCM	5%ACE/CS <sub>2</sub>	5%ACE/CS <sub>2</sub>
添加濃度 ppm	1000	1000	1000	1000	50
2-メチルフラン	82.9	89.3	168.6	100.5	102.2
3-メチルフラン	82.7	88.5	165.9	99.7	100.7
2-ペンチルフラン	81.8	83.7	143.0	103.1	109.1
2-メチル1ブタノール	43.1	83.1	193.4	89.8	98.4
2-プトキシエタノール	29.1	72.4	217.2	87.2	98.3
ペンチルアルコール	6.8	35.0	0.0	43.2	検討せず
ジメチルジスルไฟト*	60.6	69.7	153.4	84.7	73.6

N=5、数値は抽出率(%)を示す

CS<sub>2</sub>は二硫化炭素、IPAはイソプロピルアルコール、DCMはジクロロメタン、ACEはアセトン

図4. ポンプ法と拡散法の関係

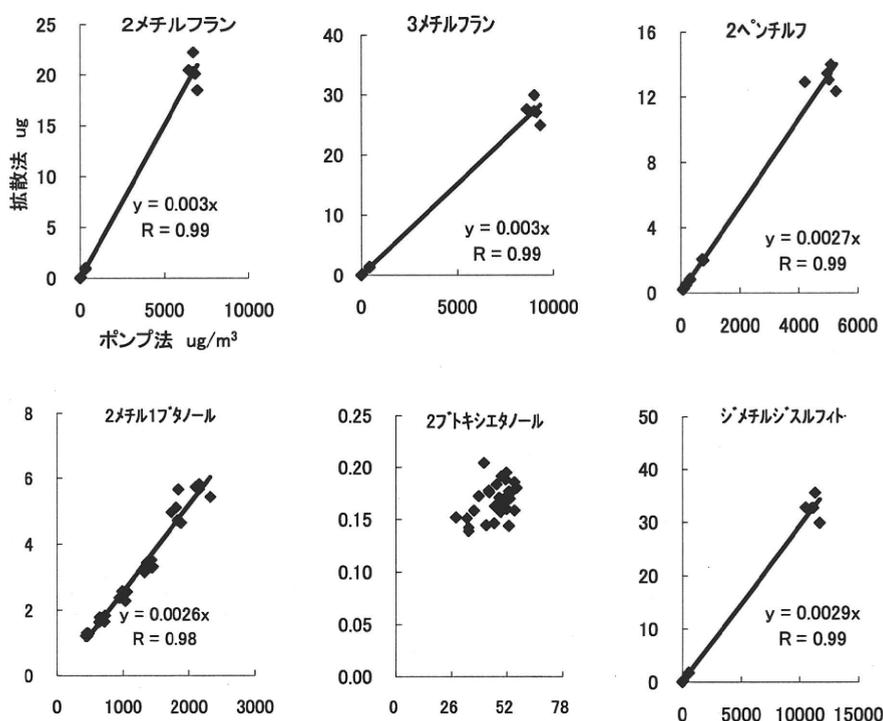


表7. 一次回帰から求めた拡散サンプラーの捕集速度

	回帰式	相関係数	捕集速度 ml/min
2-メチルフラン	$Y = 0.003X$	0.99	50
3-メチルフラン	$Y = 0.003X$	0.99	50
2-ペンチルフラン	$Y = 0.0027X$	0.99	45
2-メチル-1-ブタノール	$Y = 0.0026X$	0.98	43
2-プトキシエタノール	相関が見られない		
ペンシルアルコール	活性炭では捕集できない		
ジメチルジスルไฟト	$Y = 0.0029X$	0.99	48

X:ug/m<sup>3</sup> Y:ug 捕集時間が60分であるので、傾き/60が捕集速度

表8. 気中濃度定量下限値

物質名	2-メチルフラン	3-メチルフラン	2-メチル-1-ブタノール	ジメチルジスルไฟト	2-プトキシエタノール	2-ペンチルフラン
捕集速度 ml/min	50	50	43	48	—	45
捕集時間 (min)	2880	2880	2880	2880	2880	2880
IDL ug/m <sup>3</sup>	0.014	0.014	0.026	0.013	—	0.008
MDL ug/m <sup>3</sup>	0.015	0.015	0.028	0.014	—	0.009
LOQ ug/m <sup>3</sup>	0.046	0.045	0.083	0.042	—	0.027
pptに換算	14	14	17	11	—	23
安全を考慮した値	0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1

捕集速度 ml/minは実験で得られた値

捕集時間は2日間の捕集を基準とした。(60分×48時間)

IDL ug/m<sup>3</sup>、MDL ug/m<sup>3</sup>、LOQ ug/m<sup>3</sup>は表5の装置定量下限値に捕集容量を加味して計算した。

## VOC・MVOCの同時定量条件に関する検討

分担研究者 河合 俊夫 中央労働災害防止協会・大阪労働衛生総合センター

### 研究要旨

室内空気汚染物質として厚生労働省ではトルエンを含む14種類の指針値を示し、ノナナールやC8-C16脂肪族飽和炭化水素、C8-C12脂肪族飽和アルデヒドを継続検討物質としている。また最近、MVOC（微生物由来の揮発性化合物）が室内空気汚染物質として注目されている。著者らの研究ではポンプを用いずに空気中の汚染物質を捕集する方法として、拡散法に注目し、VOC（揮発性有機化合物）やMVOC及びC8-C16脂肪族飽和炭化水素、C8-C12脂肪族飽和アルデヒドの有機化合物の捕集速度を求め、測定項目ごとに拡散型サンプラーを用いて測定してきた。

本研究ではVOCとMVOCおよびC8-C16脂肪族飽和炭化水素、C8-C12脂肪族飽和アルデヒドの分析を同時に行なうための分析条件、定量下限を検討し、一つの拡散型サンプラーで測定するための抽出条件を検討した。

### 研究協力者

永滝 陽子 中央労働災害防止協会  
大阪労働衛生総合センター  
坪井 樹 中央労働災害防止協会  
大阪労働衛生総合センター  
荒木 敦子 北海道大学大学院医学研究科  
竹田 智哉 北海道大学大学院医学研究科  
アイトマイゆふ 北海道大学大学院医学研究科  
早川 敦司 北海道大学大学院医学研究科  
工藤 恵子 北海道大学大学院医学研究科

### A. 研究目的

シックハウス症候群の原因物質はいろいろな化学物質、物理的要因、カビや微生物による空気汚染も原因となる。特に近年このカビや微生物が作り出す化学物質と、化学物質が変化(代謝)した物質が症候群の要因になると言われている。この微生物やカビ由来に関する化学物質(MVOC)13種類の測定とVOCの43種類の測定を実施し、他の分担研究者が実施したカビ、微生物の種類、温熱条件、粉じん、空気中の可塑剤、難燃剤、殺虫剤の濃度などからシックハウス症候群の関連をまとめている。

今回、以前は別々に測定されていたVOCの測定とカビ、微生物由来の化学物質を一つの拡散サンプラーで分析することを試みた。これには、

多くの化学物質(57種類)を同時に分離分析できるクロマトグラム条件と、捕集後、活性炭などに吸着された化学物質を効率良く抽出し、高感度に分析することが重要となる。

### B. 研究方法

研究項目は次の項目となり、それぞれの項目にしたがって報告する。

1. ガスクロマトグラフ/質量分析法(GC/MS)による分析条件
2. 抽出条件の検討(4種類の溶剤で検討した)。
3. 定量下限値
4. 平成21年度北海道札幌地区の測定事例

(倫理面への配慮)

今回の報告は人に対する有害物質の影響ではなく、その影響を評価するための濃度測定方法の基礎的な研究である。特に本研究で開発された分析方法は積極的に公表し、他の測定分析機関が応用することができるようにすべきである。倫理面への配慮は該当しない。

1. ガスクロマトグラフ/質量分析法(GC/MS)による分析条件

シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会では指針値を示した化学物質の採集方法と測定方法を決めている。たとえば揮発性有機化合物については、固相吸着/溶媒抽出法、固相吸着

／加熱脱着法又は容器採取法とガスクロマトグラフ／質量分析法の組合せによるものとしてされている。今回の分析条件は指針値で示されている分析条件を考慮して 57 種類の化学物質を分離・定量する条件を選んだ。表 1 に調査対象物質と試薬製造会社を示す。

今回の検討に使用した分析機器は Agilent（米国） GC6890A / MS5973 を使用した。分析条件は以下の通りである。カラム 無極性カラム J&W 社 DB-1 0.25mm×60m×1 $\mu$ m EI 方式 電圧 70eV キャリアーガス He カラムヘッド圧 19.9psi 全流量 1.2mL/min カラム温度 40 $^{\circ}$ C（13min.）→7（ $^{\circ}$ C/min.）→260 $^{\circ}$ C（2min.） 注入口温度 250 $^{\circ}$ C インターフェイス温度 220 $^{\circ}$ C イオン源温度 230 $^{\circ}$ C 試料注入法スプリット（5：1） 試料注入量 1 $\mu$ L。

## 2. 抽出条件の検討（4 種類の溶剤で検討）

固体捕集剤としては活性炭、XAD2 樹脂、シリカゲルが用いられる。このうち活性炭は有機溶剤の捕集として広く用いられていること、シックの既存化学物質の捕集に用いられていることから捕集剤として活性炭を検討材料にした。捕集後の抽出溶媒について次の 4 種類の条件で検討した。

- (1) 二硫化炭素とアセトン  
(容量% 95：5)
- (2) 二硫化炭素とメタノール  
(容量% 95：5)
- (3) 二硫化炭素とイソプロピルアルコール  
(容量% 95：5)
- (4) 二硫化炭素

検討方法は 57 種類化学物質を混合し 100 $\mu$ g/ml 濃度溶液に調製し、その混合溶液 1 $\mu$ l を活性炭に添加・混合後、窒素で乾燥させ約 1 時間放置後、各溶媒 1ml で抽出した。抽出条件は溶媒添加後に回転ブレンダーで約 10 秒攪拌し、次に超音波で 30 分間抽出、再度ブレンダーで約 10 秒攪拌後 30 分間室温に放置した。放置溶液は分析用のバイアル瓶に移し、分析した。

抽出率を求める対象標準溶液は上記で調製された 57 種類化学物質 100 $\mu$ g/ml 濃度溶液を溶媒 0.999ml に 1 $\mu$ l を加えた。添加最終濃度は 0.1 $\mu$ g/ml となる。

下記に計算方法を示す。

$$\text{抽出率 (\%)} = \frac{(\text{添加試料の平均}) - (\text{捕集材ブランクの平均})}{(\text{対照の平均}) - (\text{溶媒ブランクの平均})} \times 100$$

## 3. 定量下限値

定量は内部標準法で行なった。内部標準物質 (IS) はトルエン-d8 (0.2 $\mu$ g/ml) を用いた。標準溶液は個々の試薬一定量を IS の含有している溶媒に希釈して 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0ppm (V/V) 濃度を調製した。濃度への換算は試薬重量と試薬純度から計算した。

装置定量下限値は検量線濃度 0.1ppm (V/V) を用いて 5 回測定しその標準偏差の 10 倍とした。

## 4. 平成 21 年度北海道札幌地区の測定事例

今回得られた分析条件で得られた調査から測定事例を示す。

## C. 研究結果

### 1. ガスクロマトグラフ／質量分析法 (GC/MS) による分析条件

MVOC13 種類と VOC43 種類合計の測定を実施し 56 種類の分離分析は本条件で可能である。

メチルエチルケトンが最初に検出され保持時間は 9.55 分である。内部標準物質であるトルエン D8 は 21.20 分に検出される。n-ヘキサデカンは最後に検出され、保持時間は 42.62 分である。キシレンの 3 種類の異性体のうちメタとパラキシレンは無極性カラムを使用しているためこの分析条件では分離出来ない。メタとパラキシレンの保持時間は 25.61 分、オルトキシレンは 26.43 分である (表 2)。

### 2. 抽出条件の検討（4 種類の溶剤で検討）

抽出条件は (1) 二硫化炭素とアセトン（以下アセトンとする）、(2) 二硫化炭素とメタノール（以下メタノールとする）、(3) 二硫化炭素とイソプロピルアルコール (IPA)、(4) 二硫化炭素について検討した。抽出化学物質のアルコール類の抽出率は二硫化炭素が全般に低く、メタノール