

対し厚生労働省は、1996年から2002年にかけて、13化学物質に対して室内空気中濃度の指針値を策定した。このことは、指針値を定めた化学物質の室内空気中濃度の低下に大きく貢献した。しかしながら、指針値のない「未規制」の代替物質が建築現場で使用されるようになり、未規制物質によるシックハウス症候群発生事例が散発している<sup>1,2)</sup>。

厚生労働省により、室内空気中化学物質濃度の指針値が最後に設定されてから10年以上が経過し、現状に合った指針値の改訂の必要性等を審議することとなり、2012年にシックハウス検討会が再開された。ほぼ時を同じくして全国実態調査も開始された。我々も全国調査に協力すると共に、準揮発性有機化合物である可塑剤や難燃剤の室内空気中濃度に関する研究を通して、全国の居住住宅の室内空気中化学物質に関する汚染実態の解明に取り組んできた<sup>3)</sup>。

本研究では、第18回シックハウス検討会において既に指針値設定に向けた議論がなされたベンゼンに加え、同じくWHOガイドライン収載化合物であるナフタレン、並びに実態調査において高濃度/高頻度検出事例<sup>4)</sup>のある2-エチルヘキサノール、テキサノール及びTXIBの計5化合物(図1)を対象とし、加熱脱離-GC/MS法(加熱脱着法)及び溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)による測定法の検討を行った。

## B. 研究方法

### 1. 試薬類

ベンゼン( $\infty$ Pure)、ナフタレン標準品(環境分析用)、ベンゼン- $d_6$ (NMR用)、2-エチルヘキサノール(試薬特級)、テキサノール

(純度記載無)、二硫化炭素(作業環境測定用)、アセトン(残留農薬・PCB試験用)、ジクロロメタン(残留農薬試験用)、メタノール(作業環境測定用)は和光純薬製を用いた。トルエン- $d_8$ 標準液(1,000 $\mu$ g/mLメタノール溶液)は関東化学製を用いた。TXIBはアルドリッチ製(>98.5%)を用いた。

### 2. 装置及び分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ(GC/MS)は、島津製QP-2010 PlusまたはUltraを用いた。測定条件を以下に示す。

キャピラリーカラム：レステック製 Rtx-Volatile (60 m x 0.25 mm i.d. x 1.0  $\mu$ m)

内部標準物質：トルエン- $d_8$

注入口温度:200  $^{\circ}$ C

イオン源温度:200  $^{\circ}$ C

インターフェース温度:250  $^{\circ}$ C

イオン化法:EI

#### [加熱脱着法]

加熱脱着装置(ATD-650)

温度

チューブ:250 $^{\circ}$ C

トラップ低温:20 $^{\circ}$ C

トラップ高温:250 $^{\circ}$ C

トラップ昇温速度:40 $^{\circ}$ C/min

トランスファー:240 $^{\circ}$ C

タイミング

ページ:3min

脱着時間:10min

ホールド:30min

GCサイクル:70min

再採取:100mL/min

脱着流量:30mL/min

インレットスプリット流量: 0mL/min  
注入率: 1%  
カラム流量: 1mL/min  
カラム温度: 40°C (0min) - 23°C/min - 270°C  
(5min)

測定対象物質の保持時間、定量イオン (参照イオン)

トルエン-d<sub>8</sub>: 7.542、*m/z* 98 (*m/z* 70、100)  
ベンゼン: 6.675、*m/z* 78 (*m/z* 51、77)  
2-エチルヘキサノール: 9.608、*m/z* 57 (*m/z* 41、70)  
ナフタレン: 11.551、*m/z* 128 (*m/z* 51、102)  
テキサノール: 12.450、*m/z* 71 (*m/z* 56、89)  
TXIB: 14.151、*m/z* 71 (*m/z* 43、111)

[溶媒抽出法]

注入量: 1 μL (スプリットレス法)  
カラム温度: 40°C (10min) - 10°C/min - 100°C - 34°C/min - 270°C (4min)

測定対象物質の保持時間、定量イオン (参照イオン)

ベンゼン-d<sub>6</sub>: 12.400、*m/z* 84 (*m/z* 56、82)  
トルエン-d<sub>8</sub>: 16.575、*m/z* 98 (*m/z* 70、100)  
ベンゼン: 12.608、*m/z* 78 (*m/z* 52、77)  
2-エチルヘキサノール: 20.283、*m/z* 57 (*m/z* 70、83)  
ナフタレン: 21.892、*m/z* 128 (*m/z* 51、64)  
テキサノール-1\*): 22.550、*m/z* 71 (*m/z* 89、98)  
テキサノール-2\*): 22.600、*m/z* 71 (*m/z* 89、173)  
TXIB: 23.850、*m/z* 71 (*m/z* 43、159)

\*) 溶媒抽出法で今回用いた GC/MS 分析条件では、テキサノールのピークが、分子内

のエステル結合の位置 (1位と3位) により2本に分かれて確認された。そこで、それぞれの異性体ピークを保持時間の順にテキサノール-1、テキサノール-2としてこれ以降は表記した。

### 3. 加熱脱着用捕集管の検討

加熱脱着用捕集管は、テナックス/カルボキセン 1000 及び、カルボトラップ B/カルボキセン 1000 の二層式捕集管を使用した (図 2)。加熱脱着用捕集管に 100mL/min で高純度窒素を通気し、メタノールに任意の濃度で溶解した試験物質を捕集管に 1μL 添加し、30 分間通気を継続してメタノールを除去した。内部標準物質としてトルエン-d<sub>8</sub> を用い、80μg/mL のメタノール溶液を 1μL 添加した。なお、加熱脱着用捕集管は、使用前に高純度窒素を通気した状態で 310°C まで昇温してコンディショニングを行い、一カ月以内に使用した。

### 4. 溶媒抽出用捕集管の検討

溶媒抽出用捕集管は同じ吸着剤が二層に充填されているタイプものを用いた。ヤシがら活性炭を充填した柴田製チャコールチューブ及び、カーボン系ビーズ (図 3) を充填したスペルコ製オルボ 91 を用いた。捕集管をチューブカッターで切断し、中の吸着剤を GC/MS 測定用のバイアルに移し、抽出溶媒を 1mL 加えボルテックスを行い抽出液とした。内部標準物質として 100μg/mL トルエン-d<sub>8</sub> 溶液を 10μL 抽出液に添加した。

捕集管への通気の際は、使用前の捕集管は密閉状態にあるため両端をチューブカッターで切断し、ポンプ (ジーエルサイエンス製 GSP-2LFP) に捕集管を接続してポンプ

を任意の時間作動させた。チャコールチューブは 1L/min の流速で通気を行い、オルボ 91 は通気抵抗が高くポンプへの負担が大きかったため 0.6L/min の流速で通気を行った。

添加回収試験では、1,000 $\mu\text{g/mL}$  の混合標準液を 3 $\mu\text{L}$  (3 $\mu\text{g}$ ) 捕集管の吸着剤に添加し、溶出溶媒で上記のとおり抽出、内部標準物質の添加を行い GC/MS で分析を行った。通気を行う条件での添加回収試験の際には、並行して標準物質の添加を行わない条件で同じ時間通気を行い、標準物質を添加した条件での測定結果から標準物質を添加していない条件での測定結果の値を差し引いて添加回収の値を算出した。

## 5. 倫理面への配慮

該当事項なし

## C. 結果

### 1. 加熱脱着法の検討

加熱脱着法用テナックス/カルボキセン 1000 捕集管に測定対象物質と内部標準物質を添加し、加熱脱着 GC/MS 分析を行った。GC/MS スキャン分析でのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 4 に、SIM 分析での TIC を図 5 に示した。さらに測定対象物質の添加量を変えた捕集管を用い、検量線を作成した (図 6)。今回用いた加熱脱着条件では、捕集管の化学物質を加熱脱離したガスの 1% をカラムに導入し、残り 99% を元の捕集管に再捕集を行った。この再捕集した捕集管を密閉して 10 日間室温で放置し、再度加熱脱着法で測定を行ったところ、初回の分析と同様の検量線を作成することが出来た (図 7)。

次に、加熱脱着法用カルボトラップ B/

カルボキセン 1000 捕集管について、テナックス/カルボキセン 1000 捕集管と同様に、測定対象物質と内部標準物質を添加し、加熱脱着 GC/MS 分析を行い、検量線を作成した。その結果、ベンゼンと 2-エチルヘキサノール以外のピーク強度が大きく低下した (図 8)。ただし、検量線の傾きは小さくなったものの、定量範囲については大きな影響は見られなかった。

他の加熱脱着法用捕集管の検討や、今回検討した 2 種類の捕集管についても、破過容量等の検討を行う準備を進めていたが、装置の不調で中断した。

### 2. 溶媒抽出法の検討

捕集管からの試験化学物質の脱離に用いる溶媒候補として、GC/MS での保持時間が測定対象物質よりも短いこと、活性炭系からの抽出のため極性が低いことなどを考慮し、二硫化炭素、ジクロロメタン、アセトンを選択し検討を行った。またメタノールについても、極性は低くはないものの添加回収時の溶媒として用いるため、合わせて検討を行った。

まず、これらの抽出溶媒に試験対象物質 (ベンゼン、ナフタレン、2-エチルヘキサノール、テキサノール、TXIB) があらかじめ混入していないかを調べたところ、二硫化炭素からベンゼンが 0.1 $\mu\text{g/mL}$  程度検出された (表 1)。今回用いた二硫化炭素は和光純薬製の作業環境測定用であったが、他社製品の低ベンゼン含量を謳う製品でも「ベンゼン 1 $\mu\text{g/mL}$  以下」との表示にとどまることから、二硫化炭素については引き続き当該製品を用いることとした。

また、アセトンからベンゼンが 0.03 $\mu\text{g/mL}$ 、

ナフタレンが 0.0006 $\mu\text{g}/\text{mL}$  検出された (表 1)。ジクロロメタンとメタノールからは、いずれの測定対象物質も GC/MS の SIM モードでピークは確認されなかった。

検量線作成については、メタノール溶液で標準溶液を調製し検量線を作成したところ、ベンゼンのピーク上部がつぶれて丸くなる現象が確認された。そこで、標準液の調製はジクロロメタン溶液とし、GC/MS 測定及び検量線の作成を行った (図 9)。

可塑剤や有機リン系難燃剤の溶媒抽出法で用いた長さ 30m のキャピラリーカラム (アジレント製 DB-5MS) では、温度を 40 $^{\circ}\text{C}$  に固定した条件でも二硫化炭素の溶媒ピークからベンゼンのピークが分離出来なかったため、VOC (揮発性有機化合物) 測定用の上記のカラム (Rtx-Volatile) を用いたところ、良好な TIC が得られた (図 10)。なお、このカラムを使用した「方法」に記した条件であれば、VOC45 物質の標準液 (関東化学製) に含まれる化合物を全て、測定対象 5 物質と同じ分析時間内に検出することが可能であった (図 11)。

試験物質の抽出に用いる溶媒の検討を以下の様に行った。チャコールチューブ及びオルボ 91 の吸着剤を取り出し、それぞれに 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合標準溶液を 3 $\mu\text{L}$  添加し、溶媒のメタノールを揮発させた後、二硫化炭素、ジクロロメタン、メタノール、アセトンのいずれかの溶媒で抽出し、「方法」で記載したとおり内部標準物質を添加して GC/MS で測定した。標準物質を添加したものとしなかったものについて、GC/MS のピーク面積を化合物ごとに最大の面積値を 100%として表した。二硫化炭素は前述のとおりベンゼンを含むため、標準物質を添加

していない条件でも検出されたが、全体的に添加した化合物が高い割合で回収されていることが確認された (表 2)。他の 3 溶媒 (メタノール、ジクロロメタン、アセトン) ではベンゼンとナフタレンの回収率が悪く、チャコールチューブの吸着剤からはメタノールによる抽出効率が非常に悪いことが判明した (表 2)。二硫化炭素を抽出溶媒に用いた場合の添加回収率を求めたところ、ナフタレンがチャコールチューブ、オルボ 91 共に 30%程度と低かった (表 3)。

30 分の通気条件での添加回収試験では、やはりナフタレンが両捕集管においても 30%前後と低かった。それぞれの捕集管の 2 段目からはナフタレンは検出されなかった。他の化合物については良好な添加回収率が得られた (表 3)。

24 時間の通気条件での添加回収試験では、ナフタレンは 30 分の通気時と同様 30%前後の回収率であった。チャコールチューブでは全体に 30 分通気時と同様の結果であったが、オルボ 91 ではベンゼン以外の回収率の低下が認められた (表 3)。ただし、2 段目への顕著な破過は認められなかった。

71 時間の通気条件での添加回収試験については、24 時間の通気条件まであまり変化の無かったチャコールチューブについてのみ行ったが、全体的に 24 時間までの通気条件と同様の結果であった (表 3)。ただし、2-エチルヘキサノールについては、通気時の室内空気由来の汚染が認められ、1 段目の回収率が 100%を超過すると共に、2 段目からも 1 段目の 5 分の 1 程度の量が検出された。

#### D. 考察

加熱脱着法用テナックス/カルボキセン 1000 を充填した捕集管は、今回の測定対象 5 物質の測定においては、破過条件等の検討は更に必要であるものの、有望と考えられる。

一方、カルボトラップ B/カルボキセン 1000 を充填した捕集管は、ベンゼンと 2-エチルヘキサノール以外は、加熱脱着法用テナックス/カルボキセン 1000 を充填した捕集管と比較して GC/MS の面積値が小さくなり、全体的に検量線の傾きが小さくなる傾向が認められた。この原因として、吸着や分解などの影響が考えられるものの、化合物の添加量や通気量の影響等について今後の更なる検討が必要と考える。

テナックス/カルボキセン 1000 を充填した捕集管は、臼倉ら<sup>5)</sup>、小林ら<sup>7)</sup>、溝内ら<sup>6)</sup>による室内環境試料の測定でも用いられ、多種類の VOC 測定への適用性が示されている。今回用いた条件は、熱脱離したガスの 1% をカラムに導入する条件であったが、溝内らは 18% を導入する条件を用いている。本法においても、導入率を上げることで測定感度を更に上げることが可能と考える。

また、今回の試験対象 5 物質については、捕集管の再分析においても良好な結果が得られており、現場での空気採取のやり直しのリスクを減らせることが期待できる。

今年度は加熱脱着装置の老朽化に伴う故障が頻発し、その対応に追われた。加熱脱着法の更なる検討については、次年度の加熱脱着装置の更新以降に、本研究全体における研究の展開方向を考慮し、必要に応じて引き続き検討を行う予定である。

溶媒抽出法に用いる抽出溶媒については、二硫化炭素がベンゼンを 0.1mg/mL 程度含むものの、測定対象 5 物質の抽出効率から抽出溶媒として適していると考えられた。検量線作成用の標準溶液には、ジクロロメタンが測定対象物質を含まず、溶媒ピークが測定対象物質の妨害にならず、GC/MS ピークの形状にも悪影響を及ぼさないため適していると考えられた。

今回の GC/MS の分析条件は、室内空気試料のスキャン分析時には、測定対象 5 物質以外に上記 VOC45 物質に含まれる化合物が検出可能な濃度で存在した場合には検出が可能であるため、実際の測定においても適用性が高いと考える。

チャコールチューブ及びオルボ 91 を比較すると、通気抵抗の低さと試験対象 5 物質の回収率の高さにおいて、チャコールチューブの方が、本研究の目的に適していると考ええる。ただし、ナフタレンの回収率が 30% 程度と低かったことは重大な検討課題である。興味深いことに、チャコールチューブでのナフタレンの回収率は、30 分通気時、24 時間通気時、71 時間通気時共に同レベルであった。このことから回収率を換算すれば実試料の測定に適用出来る可能性も考えられるが、更なる検討を行い、十分に妥当性を検討する必要があると考える。

チャコールチューブを用いた溶媒抽出法では、加熱脱着法で用いた通気速度の 10 倍、通気時間では 142 倍の条件でも、ナフタレンを除いて良好な回収率が得られたことから、本法は空気を大量に採取する条件が求められる場合には、特に有用性が高いと考えられる。

## E. 結論

ベンゼン、ナフタレン、2-エチルヘキサノール、テキサノール、TXIB の合計 5 化合物を対象とし、加熱脱離-GC/MS 法 (加熱脱着法) 及び溶媒抽出-GC/MS 法 (溶媒抽出法) による測定法の検討を行った。

加熱脱着法では、テナックス/カルボキセン 1000 を充填した捕集管が 5 物質の測定において優れた適用性を示し、1/100 量を GC-MS に導入する条件で、30ng (ベンゼンとナフタレンは 10ng) から 100ng で良好な検量線が得られた。再捕集分析においても良好な適用性が確認された。

溶媒抽出法の検討では、抽出溶媒として二硫化炭素が優れていること、検量線作成にはジクロロメタンが適していることが示唆された。添加回収では、ナフタレンの回収率が 30%前後と低かったが、通気の有無や通気時間の長短であまり変化が見られず、破過も認められず、原因については今後の検討課題である。全体的に、通気量が大きいチャコールチューブの方が、オルボ 91 よりも高い回収率が認められた。大きな通気速度で長時間通気を行っても回収率が維持されたことから、空気を大量に採取する必要がある低濃度の分析の際にも、適用性が高いことが期待される。

## 文献

- 1) 小林智、武内伸治、小島弘幸、高橋哲夫、神和夫、秋津裕志、伊佐治信一、室内環境、13(1): 39-54 (2010)
  - 2) 斎藤育江、大貫 文、戸高恵美子、中岡宏子、森 千里、保坂三継、小縣昭夫、日本リスク研究学会誌、21(2): 91-100 (2011)
  - 3) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., Sci. Total Environ., 491-492: 28-33 (2014)
  - 4) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. Environ Sci. Pollut. Res., 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4858-z
  - 5) 世古民雄, 臼倉浩一, 恩田宣彦、分析化学、52(12): 1215-1220 (2003)
  - 6) 溝内重和、市場正良、宮島 徹、兒玉宏樹、室内環境、17(2): 69-79 (2014)
- ## F. 研究発表
1. 論文発表
    - 1) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. Environ Sci. Pollut. Res., 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4858-z
  2. 学会発表
    - 1) 武内 伸治、香川 (田中) 聡子、斎藤 育江、小島 弘幸、佐藤 正幸、小林 智、神野 透人: 居住住宅における室内環境中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の測定、フォーラム 2015 衛生薬学・環境トキシコロジー (2015. 9、神戸)
    - 2) 武内伸治、小島弘幸、佐藤正幸、

小林 智、香川(田中)聡子、神野透人：居住住宅における室内空気中の精油成分の測定、第 52 回 全国衛生化学技術協議会年会 (2015. 12、静岡)

- 3) 武内伸治、香川 (田中) 聡子、斎藤育江、上村 仁、小島弘幸、佐藤正幸、小林 智、神野透人：居住住宅における室内空気中の可塑

剤及び有機リン系難燃剤の粒径別測定、平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015. 12、 沖縄)

#### G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし

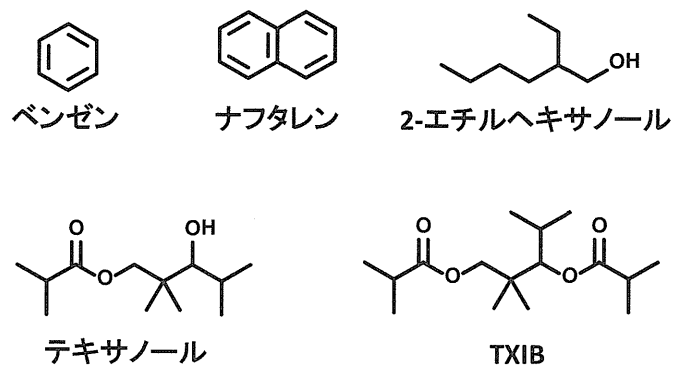


図1 測定対象5物質の化学構造

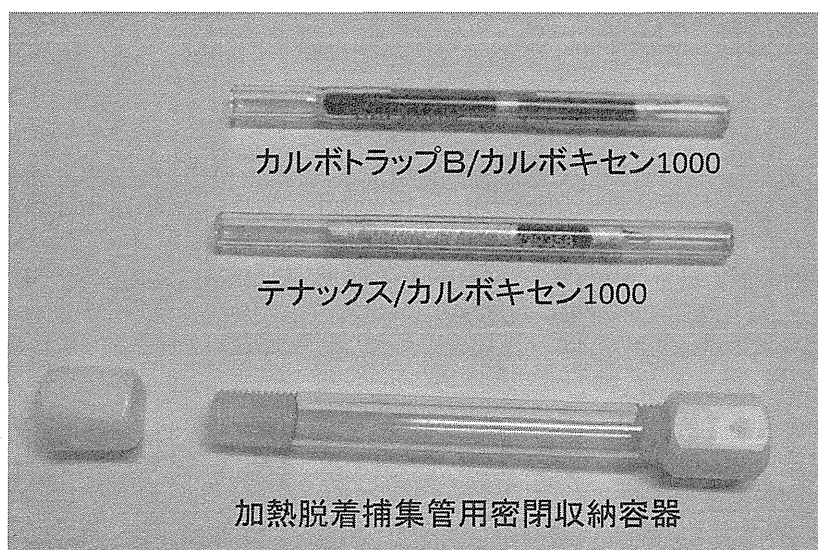


図2 加熱脱着法用捕集管



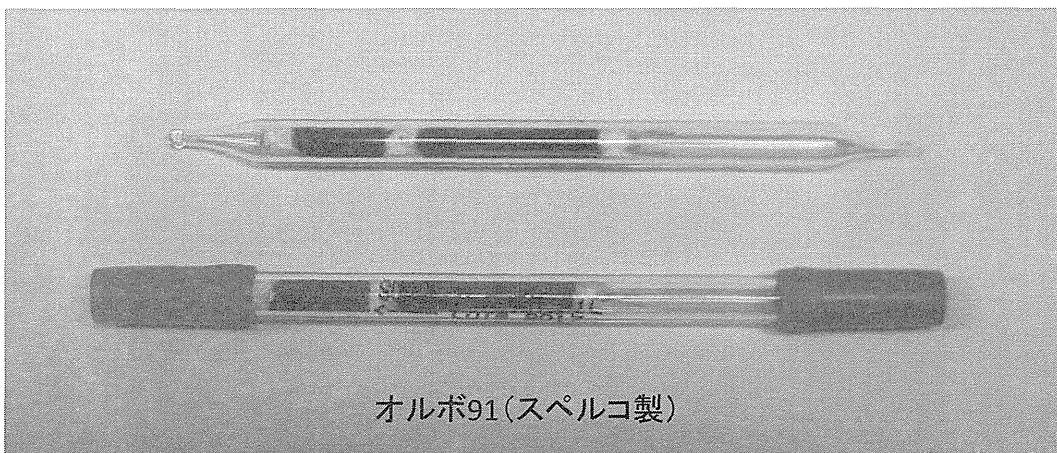
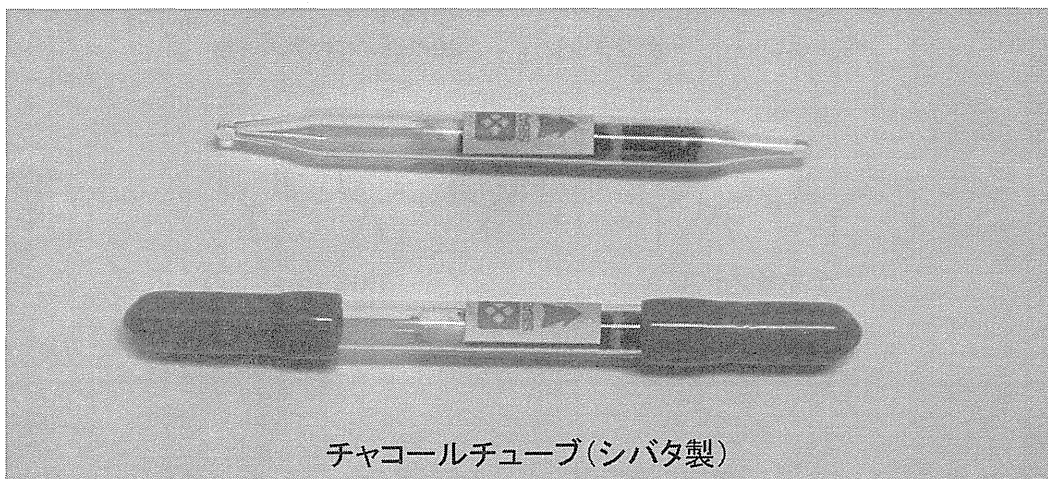


図3 溶媒抽出法用捕集管

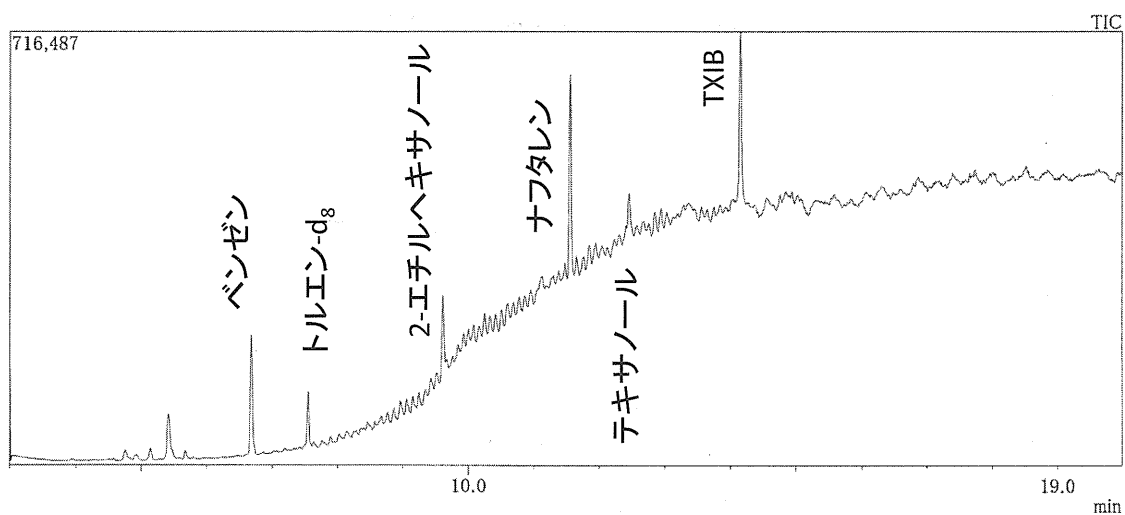


図4 試験対象5物質をテナックス/カルボキセン1000加熱脱着捕集管添加して加熱脱着GC/MS SCAN分析によるトータルイオンクロマトグラム

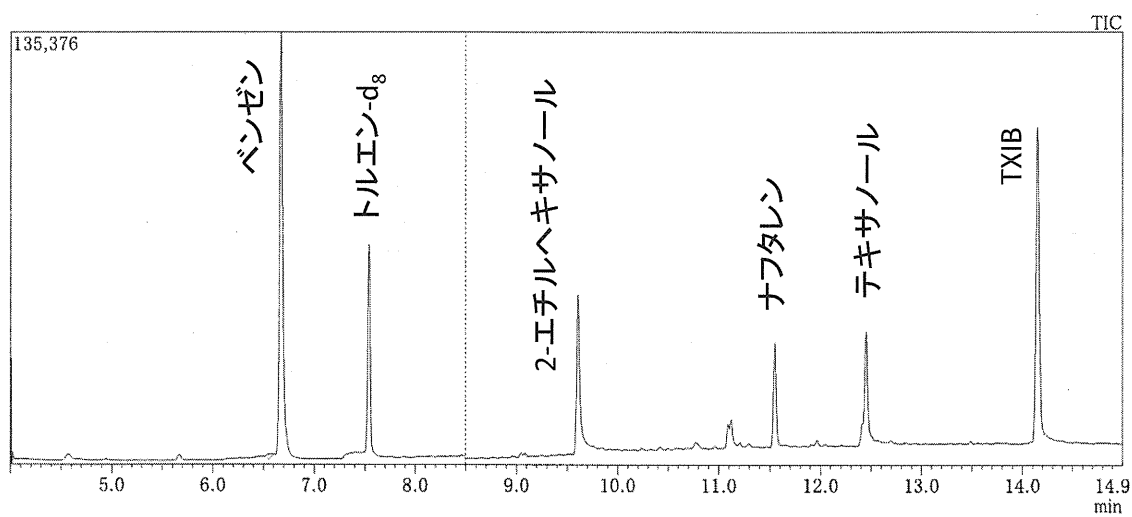
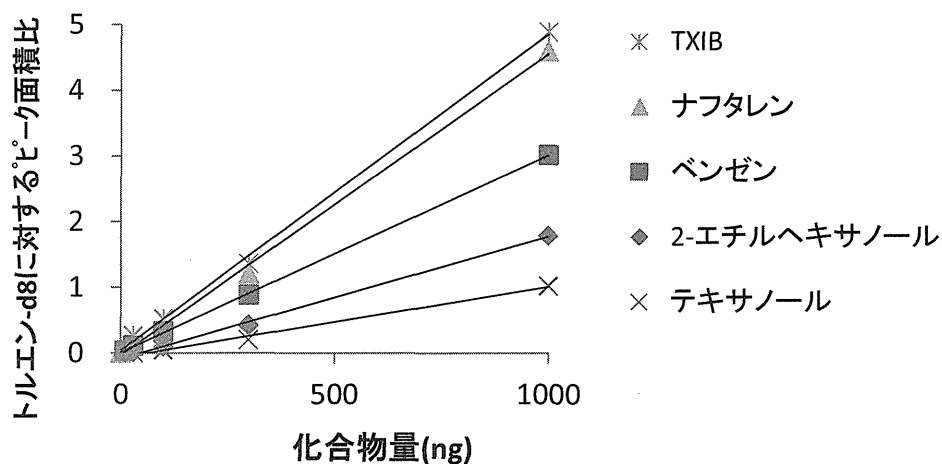


図5 試験対象5物質をテナックス/カルボキセン1000加熱脱着捕集管添加して加熱脱着GC/MS SIM分析によるトータルイオンクロマトグラム

### 検量線(テナックス/カルボキセン1000)

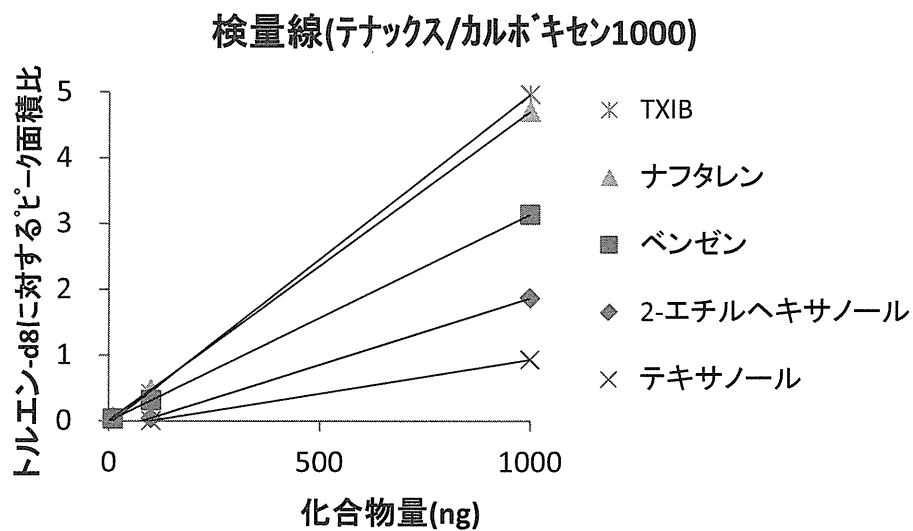


### トルエン-d<sub>8</sub>に対するピーク面積比

捕集管への添加量 (ng)	0.1	1	10	30	100	300	1000
ベンゼン			0.032	0.11	0.33	0.89	3.0
2-エチルヘキサノール				0.014	0.10	0.43	1.8
ナフタレン	0.0022	0.0075	0.050	0.16	0.37	1.2	4.6
テキサノール				0.010	0.046	0.20	1.0
TXIB				0.27	0.53	1.4	4.9

図6 試験対象5物質をテナックス/カルボキセン1000加熱脱着捕集管に添加して加熱脱着GC/MS SIM分析により作成した検量線及び、トルエン-d<sub>8</sub>に対するピーク面積比

1)



2)

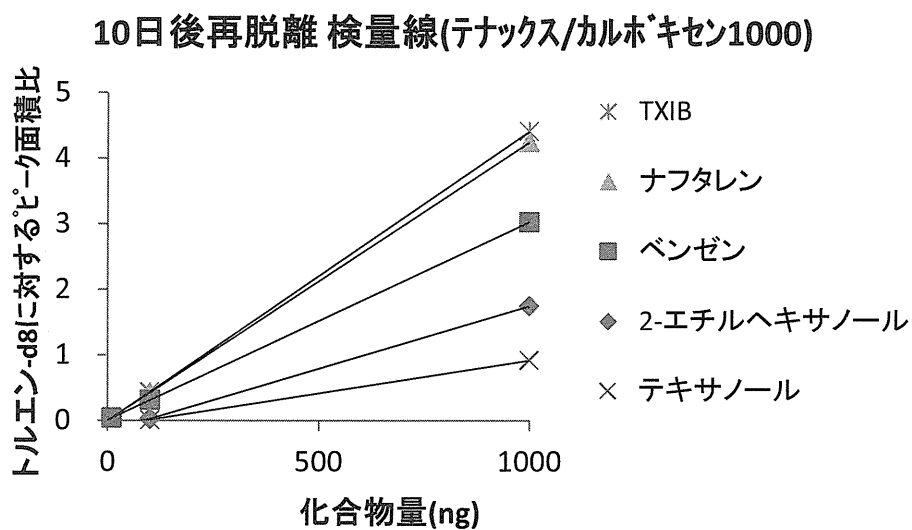
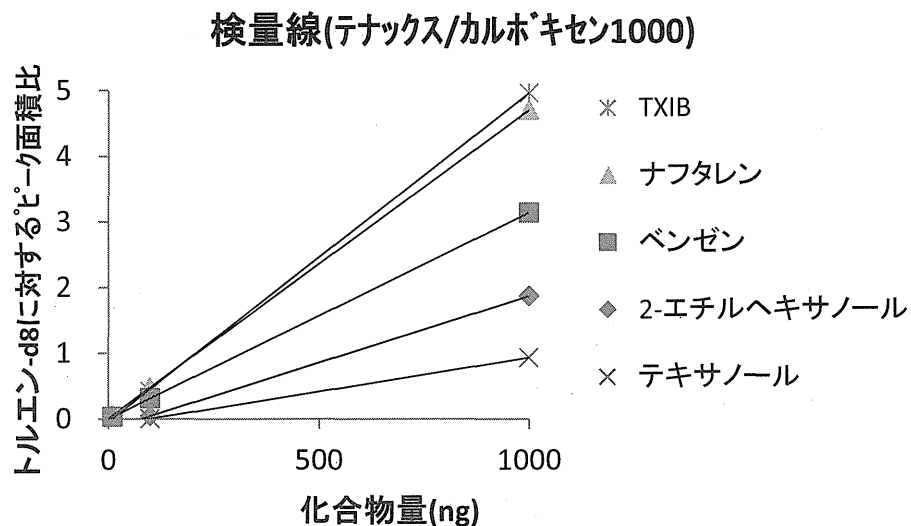


図7 試験対象5物質をテナックス/カルボキセン1000加熱脱着捕集管に添加して加熱脱着GC/MS SIM分析により作成した検量線及び再捕集後再分析した検量線の比較

1)



2)

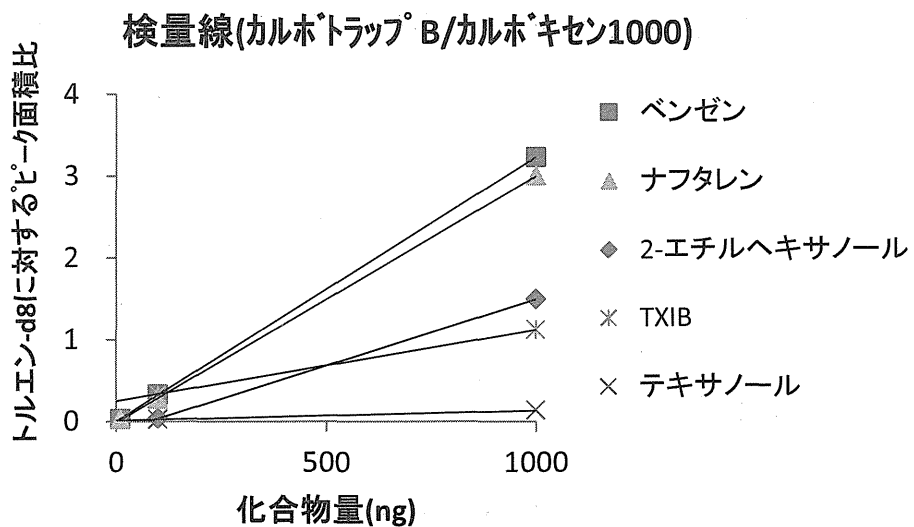
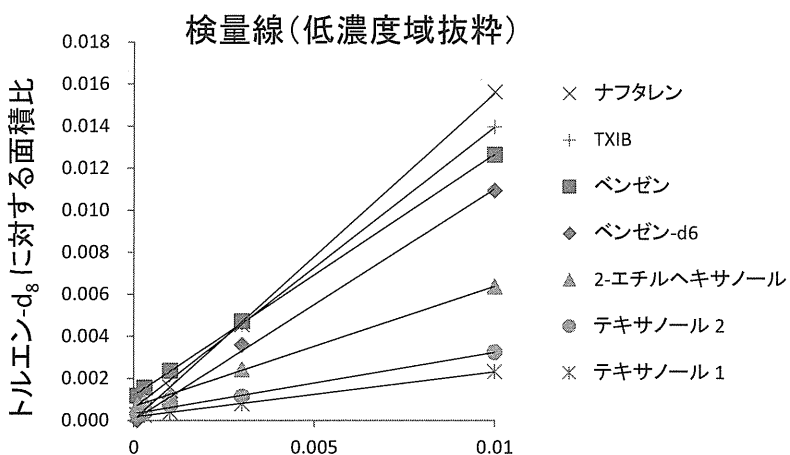
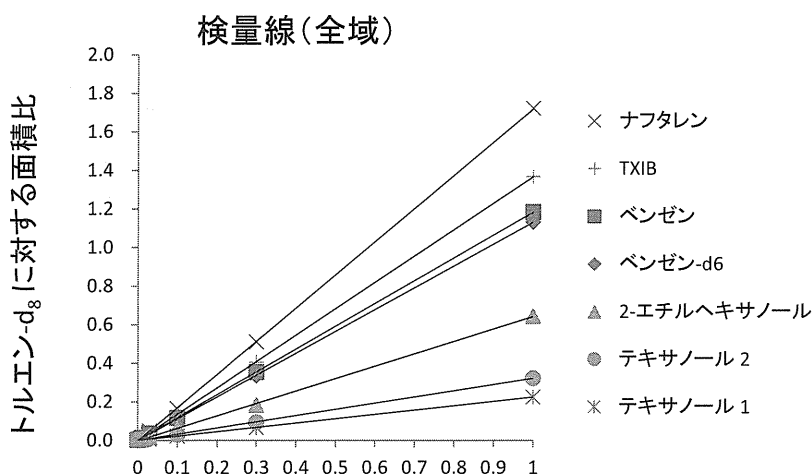


図8 試験対象5物質におけるテナックス/カルボキセン1000及びカルボトラップB/カルボキセン1000を用いて作成した検量線の比較



トルエン-d<sub>8</sub>に対する面積比

カラム導入量 (μg)	0.0001	0.0003	0.001	0.003	0.01	0.03	0.1	0.3	1
ベンゼン-d6	-	0.00035	0.0011	0.0036	0.011	0.034	0.11	0.34	1.1
ベンゼン	0.0012	0.0016	0.0024	0.0047	0.013	0.037	0.12	0.35	1.2
2-エチルヘキサノール	0.00070	0.00088	0.0012	0.0024	0.0064	0.018	0.059	0.18	0.64
ナフタレン	0.00028	0.00055	0.0016	0.0046	0.016	0.049	0.16	0.51	1.7
テキサノール 1	0.00025	0.00023	0.00038	0.00077	0.0023	0.0065	0.021	0.066	0.22
テキサノール 2	0.00031	0.00041	0.00071	0.0011	0.0032	0.0094	0.030	0.093	0.32
TXIB	0.00089	0.00065	0.0022	0.0046	0.014	0.041	0.13	0.41	1.4

図9 試験対象5物質のGC/MS分析により作成した検量線及び、トルエン-d<sub>8</sub>に対するピーク面積比

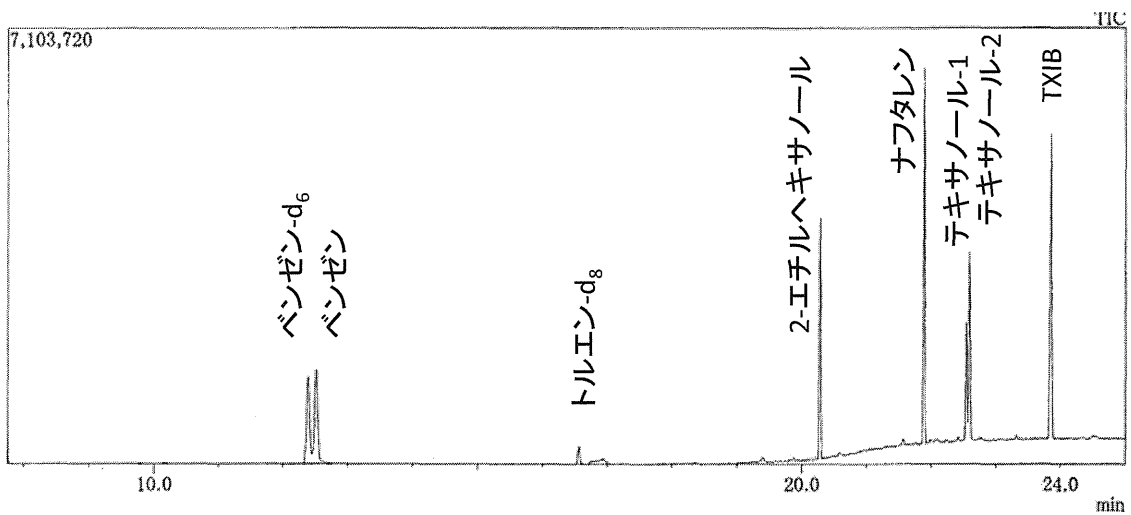


図 10 試験対象 5 物質の GC/MS SCAN 分析によるトータルイオンクロマトグラム

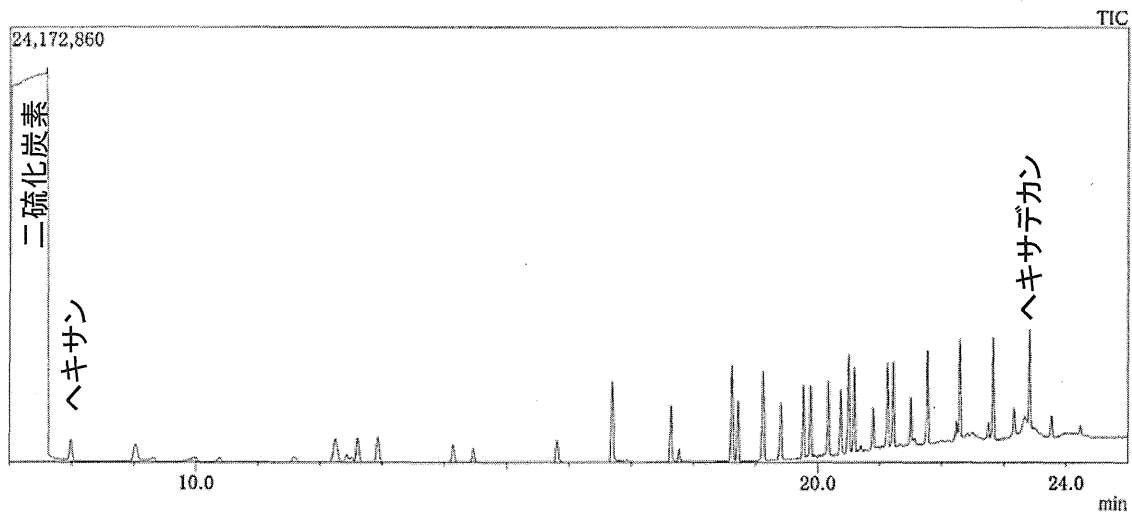


図 11 VOC45 物質混合標準液（二硫化炭素溶液、関東化学製）の GC/MS SCAN 分析によるトータルイオンクロマトグラム

表1 各種抽出溶媒の試験対象5物質の含量

	(μg/mL)			
	アセトン	二硫化炭素	メタノール	ジクロロメタン
ベンゼン	0.03	0.11	—*	—
2-エチルヘキサノール	—	—	—	—
ナフタレン	0.0006	—	—	—
テキサノール	—	—	—	—
TXIB	—	—	—	—

\*: 検出せず

表2 チャコールチューブ及びオルボ91へ吸着剤への添加回収  
(各化合物のGC/MS面積値を比較し、最も高いものを100%として表した)

	チャコールチューブ								オルボ91							
	無添加				標準物質添加				無添加				標準物質添加			
	CS <sub>2</sub>	M	D	A	CS <sub>2</sub>	M	D	A	CS <sub>2</sub>	M	D	A	CS <sub>2</sub>	M	D	A
ベンゼン	10%	0%	0%	1%	100%	0%	55%	21%	11%	0%	0%	1%	100%	0%	45%	13%
2-エチルヘキサノール	0%	1%	0%	0%	93%	30%	99%	75%	0%	0%	0%	0%	96%	68%	100%	90%
ナフタレン	0%	0%	0%	0%	93%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	100%	0%	2%	0%
テキサノール-1	0%	0%	0%	0%	74%	13%	76%	69%	0%	0%	0%	0%	82%	100%	79%	87%
テキサノール-2	0%	0%	0%	0%	90%	9%	100%	75%	0%	0%	0%	0%	87%	61%	94%	91%
TXIB	0%	0%	0%	0%	93%	3%	93%	65%	0%	0%	0%	0%	100%	93%	98%	100%

CS<sub>2</sub>: 二硫化炭素、M: メタノール、D: ジクロロメタン、A: アセトン

表3 溶媒抽出捕集管への5物質の添加回収における通気の影響

通気速度(L/min) 通気時間	チャコールチューブ								オルボ91			
	1段目	1		1		1		1段目	0.6		0.6	
		30 min	24h	71h	30 min	24h						
ベンゼン-d <sub>6</sub>	98%	96%	95%	102%	98%	91%	98%	91%	98%	98%	98%	
2-エチルヘキサノール	103%	94%	94%	114%	106%	88%	106%	88%	58%	58%	3%	
ナフタレン	29%	27%	30%	29%	31%	32%	31%	32%	37%	37%	37%	
テキサノール-1	99%	94%	80%	91%	111%	90%	111%	90%	31%	31%	31%	
テキサノール-2	102%	92%	86%	95%	98%	75%	98%	75%	36%	36%	36%	
TXIB	111%	101%	94%	108%	119%	97%	119%	97%	1%	64%	6%	

1段目に1,000μg/mLの標準メタノール溶液を3μL (3μg) 添加した。



厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)  
分担研究年度終了報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する  
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価

研究分担者 香川(田中) 聡子 横浜薬科大学薬学部 教授  
研究協力者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨: 現在、室内空気汚染対策としてホルムアルデヒドやトルエン等 13 物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められている。室内環境がこれら化学物質の指針値あるいは暫定目標値を満たしているかを厳密に評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた測定結果に基づいて判断することが必要である。本研究では、室内濃度指針値の定められている準揮発性有機化合物、すなわちフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをはじめ、現在その代替可塑剤として実際に室内環境中からも検出されているフタル酸ジ-イソノニル、フタル酸ジ-イソデシル等を含めた化学物質を測定対象として、これまでに厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (以下 シックハウス検討会) の中間報告書に基づいて測定方法を整備/確立することを目的とする。本年度は、次年度予定されている測定方法の妥当性評価に向けて、その条件設定を行うと共に、室内空気の採取方法及び分析方法をとりまとめた。

#### A. 研究目的

ヒトが一日の大部分を過ごす「室内」の空気は化学物質の曝露媒体としても極めて重要であり、慢性的な化学物質曝露の観点からも室内空気質に注目が集まっている。さらに、室内空气中の化学物質はシックハウス症候群や喘息などの疾病の病因あるいは増悪因子となることが知られており、健康影響の観点から室内空気質には強い関心が寄せられている。現在、室内空気汚染対策としてホルムアルデヒドやトルエン等 13 物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められている。室内環境がこれら化学物質の指針値あるいは暫定目標値を満たしているかを厳密に評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた結

果に基づいて判断することが必須である。本研究では、室内濃度指針値の定められている準揮発性有機化合物、すなわちフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをはじめ、現在その代替可塑剤として実際に室内環境中からも検出されているフタル酸ジ-イソノニル、フタル酸ジ-イソデシル等を含めた化学物質を測定対象として、これまでに厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (以下 シックハウス検討会) の中間報告書の内容に基づいて測定方法を整備/確立することを目的として、本年度は、次年度予定されている測定方法の妥当性評価に向けて、その条件設定を行うと共に、室内空気の採取方法及び分析方法をとりまとめた。

## B. 方法

厚生労働省法として現時点で提示されている準揮発性有機化合物のうちフタル酸ジ-2-エチルヘキシルに関する測定方法について、「シックハウス検討会中間報告書—第6回～第7回のまとめについて（別添2）」を参考資料として示す。また、フタル酸ジ-*n*-ブチルに関する測定法（暫定案）について、「シックハウス検討会中間報告書—第6回～第7回のまとめについて（別添3-4）」を参考資料として示す。これらの情報と、実際にこれまでに実施された実態調査方法<sup>1,2)</sup>に基づいて、室内空気サンプリング方法（暫定案）を作成した。

### B-1. 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集部に室内空気及び外気を一定流速で吸引して、測定対象物質を捕集する。捕集部から測定対象物質を溶媒で溶出させ、これをキャピラリーカラムに導入してガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）により、分離、定量することを、基本とする。

### B-2. 試薬

#### B-2-1. アセトン：

1 μL 程度を GC/MS に注入したとき、測定対象物質及び内部標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。（例として、残留農薬・PCB 試験用）。フタル酸エステル類による汚染を低減するために、1 L 程度の容量のものを購入し、開栓後 1 週間以内のものを使用する。

#### B-2-2. 標準物質：

原則としてフタル酸エステル分析用として市販されているもの。

#### B-2-3. 標準原液（1000 μg/mL）：

各メスフラスコ 100 mL に標準物質 100 mg を精秤し、アセトンを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL はそれぞれの標準物質 1000 μg を含む。

#### B-2-4. 標準原液（100 μg/mL）：

標準原液の一定量をアセトンを用いて 10 倍に希釈する。この 1 mL 溶液はそれぞれの標準物質 100 μg を含む。

#### B-2-5. 高純度窒素ガス：

測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

#### B-2-6. 内標準物質（1000 μg/mL）：

内標準物質（フタル酸ジ-*n*-ブチル-*d*<sub>4</sub>、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-*d*<sub>4</sub>）100 mg を精秤し、アセトンを加えて 100 mL とする。

#### B-2-7. 内標準物質（100 μg/mL）：

内標準物質をアセトンで 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は内標準物質 100 μg を含む。

### B-3. 器具および装置

#### B-3-1. 共線付き遠沈管あるいはスクリーキャップバイアル：

容量 10 mL 程度。捕集剤として用いる後述の直径 47 mm のフィルター 2 枚とアセトン 10 mL を入れて栓の出来るもの。

#### B-3-2. マイクロシリンジ：

容量 1～10 μL または、10～100 μL が計りとれるもの。

#### B-3-3. 試料採取装置：

試料採取装置は、捕集部、マスフローコントローラ、ポンプ、ガスメータを連結したもののからなる。

試料採取装置に使用する器具等は、使用直前にアセトンで 10 分間超音波洗浄を行い、さらに清浄なアセトンですすいで風乾したものを使用し、フタル酸エステル類の汚染に十分注意する。

素手で器具に触れることにより、フタル酸エステル類の汚染が引き起こされるため、採取装置を取り扱う際は、フタル酸エステル類を素材に含まない手袋を着用する。

試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。

#### B-3-3-1. 捕集部：

空気の採取には、四フッ化エチレン樹脂製のろ紙フォルダーを用いる。フィルター装着前にアセトンで洗浄し、風乾後、前段に粒子状物質捕集用として直径 47 mm、厚さ 0.25 mm の円形の石英繊維製のフィルター、後段にガス状物質捕集用として直径 47 mm、円形の ODS フィルターをセットする。

なお、フタル酸エステル類による汚染を低減する目的で、石英繊維製のフィルターは 400°C で 3 時間加熱処理したもの、ODS フィルターはアセトン (20 mL/Filter、5 回) で浸漬洗浄し、風乾したものを使用する。

#### B-3-3-2. マスフローコントローラ：

流量を 1~10 L/min の範囲で制御でき、設定流量に対して ±10% 以内の制御精度を有するもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。

#### B-3-3-3. ポンプ：

ダイヤフラム型等の密閉式ポンプで捕集部をつけた状態で 1~10 L/min の捕集流量が確保できるもの。

#### B-3-3-4. ガスメータ：

湿式型のもの、またはこれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能であり、マスフローコントローラの流量制御範囲で精度良く作動する性能を有するもの。

これらマスフローコントローラ、ポンプ、ガスメータを連結した採取装置によって、正確に試料を計量して試料捕集部に導入する。サーマルマスフローコントローラを搭載したダイヤフラムポンプも市販されている。なお、各装置の接続にはフタル酸エステル類の汚染を引き起こすシールテープは使用せず、テフロンコネクタなどを使用する。試料採取装置の例を図 1 に示す。

### B-4. 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間と寝室の 2 カ所、ならびに外気 1 カ所についてそれぞれ 2 回ずつ採取する。試料採取に際しては、トラベルブランクとして捕集装置を密封したままの状態を試料採取と同様に持ち運ぶ。

#### B-4-1. 室内空気の採取

##### B-4-1-1. 新築住宅における試料の採取：

試料採取装置を用いて 5~10 L/min 程度の流量で概ね 30 分間採取する。捕集部はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、保守部は密封し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。

##### B-4-1-2. 居住住宅における試料の採取：

試料採取装置を用いて 1~10 L/min 程度の流量で 24 時間採取する。捕集部はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、保守部は密封し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。

#### B-4-2. トラベルブランク：

トラベルブランク試験用として未使用の密封した捕集部を用い、試料採取操作を除いて、室内空気の試料採取用の捕集部と同様に持ち運び、取り扱う。密封した捕集部では試料の採取時に開封後、密栓して分析時まで同様に保存する。この操作は、一住宅の室内試料採取において一試料もしくは一連の試料採取において試料数の 10% 程度の頻度で実施する。

#### B-4-3. 二重測定用捕集部：

試料は、室内の 2 カ所及び外気 1 カ所でそれぞれ 2 回ずつ採取し、2 重測定 (n=2) の意味を持たせる。2 重測定のための試料採取は一住宅の室内試料採取において一試料もしくは一連の試料採取において試料数の 10% の頻度で行う。

## B-5. 試験液の調製

### B-5-1. 試料空気試験液の調製：

空気採取後のフィルターは、ピンセットで筒状に丸めて2枚を同一の遠沈管に入れ、アセトン 10 mL を加えて 10 分間超音波抽出する。ガス状あるいは粒子状で存在するフタル酸エステル類を存在形態別に測定する必要がある場合は、石英繊維製のフィルターと ODS フィルターはそれぞれを別の遠心管に入れて抽出を行う。

抽出液は遠心分離 (2,500 回転、10 分) 後、上清 5 mL を濃縮管にとり、内標準液を加えて高純度窒素ガスを穏やかに吹き付けることにより 10 倍濃縮して GC/MS による分析試料とする。空試験については未使用のフィルターを用いて同様の操作を行う。

### B-5-2. 操作ブランク試験液の調製：

試料空気用の捕集部と同一の洗浄済み捕集部について B-5-1 と同様の操作を一連の操作の中で一回以上行い、操作ブランク試験液を調製する。

### B-5-3. トラベルブランク試験液の調製：

トラベルブランク試験用の捕集装置について B-5-1 と同様の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

### B-5-4. 二重測定用試験液の調製：

二重測定用の捕集部について B-5-1 と同様の操作を行い、二重測定用試験液を調製する。

## B-6. GC/MS による分析及び解析

本研究班研究分担者 斎藤育江先生が確立した方法による (本年度報告書)。

### B-7. 検出下限値及び定量下限値の求め方

検量線作成時の最低濃度 (定量下限値付近) の混合標準濃度系列について、GC/MS による分析を行って測定値 (ng) を求め、空気濃度を算出する。ただし、1 L/min の流速で空気捕集した場合、V=150 L (新築住宅) または 1440 L (居住住宅)。10 L/min の流速で空

気捕集した場合、V=1500 L (新築住宅) または 14400 L (居住住宅)。t=20°C、P=101.3 kPa とする。5 試料以上を測定して求めた標準偏差 (s) から次式により、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。測定対象物質のいずれかの定量下限値が、目標下限値より大きい場合には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるように調整する。

この測定は、機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず 1 回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

目標定量下限値は指針値の 1/10 とする。

## B-8. 濃度の算出

GC/MS 分析によって得られた結果から、次式を用いて空気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(As - At) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

C: 20°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 (mg/m<sup>3</sup>)

As: GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

At: 各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)

E: 試験液量 (mL)

v: GC/MS への注入液量

V: 空気捕集量 (L)

t: 試料採取時の平均気温 (°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温 (°C)

P: 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には (P-Pw) を用い