

る。ここで、 P_w は試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

結果には、個々の測定値と各場所における平均値の両方を記載する。

B-9. フタル酸エステル類の測定に係る注意事項

- 1) 全操作を通じてビニール手袋等は使用しない。
- 2) プラスチック製品など、フタル酸エステル類を含むものに触れた場合は、必ず石けんで手洗いを行う。
- 3) 試験溶液が触れる部分に触れる場合はなるべくピンセット等を用いる。もしくは十分に石けんを用いて手を洗い、フタル酸エステル類を素材に含まない綿製の手袋を着用する。
- 4) 使用する器具はガラス製、テフロン製、金属製のものを用いる。
- 5) 各器具は使用直前に残留農薬分析用クラスのアセトンで超音波洗浄する。これらの溶媒は開封後は速やかに使い切る必要がある。
- 6) 器具は使用直前まで、開口部をアルミホイルでパッキングし、空気との接触を避けるようにする。
- 7) 記録用紙等の記入に際しては油性マジックやボールペンは使用しない。
- 8) 粘着テープの使用は極力避ける。
- 9) 装置のブランクを必ず確認する。
- 10) 機器内部が汚染されていないかチェックする。
- 11) GC の注入口のインサートやシールはアセトンで超音波洗浄してから使用する。
- 12) インサートはこまめに交換する。
- 13) 各部に使用されている O-リングは劣化によりブランクを発生するので留意する。
- 14) セプタムは耐熱性の良い汚染の少ないものを選ぶ。新品のものはコンディショニングしてから用いる。

C. 考察

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) で示されているフタル酸ジ-*n*-ブチルの測定法 (暫定案) では、「試料は、固相吸着-溶媒抽出法、固相吸着-加熱脱離法の 2 種の方法のいずれかを用いて採取し、ガスクロマトグラフ/質量分析計と連動した装置によって測定する。」と示されている。本年度は、固相吸着-溶媒抽出法による測定方法について整備することとした。

試料捕集部として、本報告書で採用した石英繊維製フィルター&ODS フィルターを使用した場合と、ISO/DIS 16000-33 Indoor air - Part 33 : Determination of phthalates with GC/MS 準拠ガラスウール&フロリジルカラム、及び石英繊維性フィルター&SDB 400 mg (AERO LE Cartridge SDB/洗浄済み) についてブランク値、及び回収率を比較したところ、石英繊維製フィルター&ODS フィルターによる捕集が今回対象としたフタル酸エステル類の捕集に適していた (斎藤育江先生ご執筆報告書参照)。しかし、捕集剤として用いるこれらフィルターの洗浄工程の良否が、分析の精度に極めて重大な影響をおよぼすことから、今後の検討で、フタル酸エステル類のバックグラウンドが極めて低く、試料採取前の洗浄工程を必要としない捕集剤、例えば石英繊維性フィルター&SDB (AERO LE Cartridge SDB/洗浄済み) が使用可能と評価されれば、より簡易な試験法として実用化されることが期待できる。

現在、フタル酸ジ-*n*-ブチルの室内濃度指針値は $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの室内濃度指針値は $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と定められているが、実際に一般家庭の室内で検出されるレベルは最高値でも指針値の 1%~2% 程度である。すなわち、2013 年冬季 (10 月~12 月) に一般住宅 ($n=21$) を対象として実施した実態調査結果²⁾では、フタル酸ジ-*n*-ブチルの室内濃度の中央値は $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最高値は $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの中央値は $0.086 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最高値は 0.27

μg/m³であった。また、翌 2014 年夏季（7 月～9 月）に一般住宅（n=50）を対象として実施した実態調査結果²⁾では、フタル酸ジ-*n*-ブチルの室内濃度の中央値は 0.65 μg/m³、最高値は 3.6 μg/m³、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの中央値は 0.6 μg/m³、最高値は 1.3 μg/m³であった。冬季に比較して気温の高い夏季の室内濃度は冬季に比べて高いものの、フタル酸ジ-*n*-ブチルの場合、最高値でも指針値の 1.6%、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの場合は最高値でも指針値の 1.1%であった。定量下限値を指針値の 100 分の 1 あるいは 10 分の 1 程度に設定する場合には、空気捕集量を減らすことができ、準揮発性有機化合物を対象とする空気サンプリングで障壁となっているポンプ稼働時の騒音・振動を低減できる。また、極端な汚染が避けられれば、分析・解析の際問題となるバックグラウンドレベルも高い値となり、厳密な洗浄工程を省略できる可能性もある。しかし、定量下限値を指針値の 10 分の 1 程度に設定した場合、現在の実態調査結果から推定すると、室内空気検体でフタル酸エステル類は検出されず、また、定量下限値を指針値の 100 分の 1 にした場合でも、室内空気検体でフタル酸エステル類の検出率は極めて低くなることが推定される。従って、室内空気中のフタル酸エステル類の濃度を、現在の分析技術で可能な限り検出・定量する方法とは別に、室内濃度指針値を満たしていることを判定するための試験法として、汎用性の高い方法を確立することも必要であろう。

著者らは、平成 21 年に一般家庭室内を対象としてハウスダスト中のフタル酸エステル類の濃度を明らかにするとともに、室内空气中に存在するフタル酸エステル類について粒子状及びガス状物質の分別捕集法並びに加熱脱離 (Thermal Desorption:TD)-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) による測定法を確立し、併せて室内環境における汚染状況を調査した。その結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに関してはそのほとんどが粒子状で存在していること、ハウスダスト及

び室内空気中の濃度について測定結果の 95th Percentile を用い、また、飲料水中及び食物中の濃度については化学物質の初期リスク評価書の評価値を採用し、暴露シナリオとして呼吸量 20 m³/day の成人（体重 50 kg）が 1 日あたり 50 mg のハウスダストを摂取し（RIVM Report, 2008）、室内で 24 時間過ごすとして室内環境由来の暴露量を概算すると、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては食物及び飲料水を暴露媒体として摂取する量の約 80%に相当する量をハウスダストから摂取する可能性のあることを示した（参考図）。これらの結果より、室内空気からのアロケーションを何%とすべきか等の議論を踏まえた指針値の見直しが必要であろう。

D. 結論

準揮発性有機化合物として、室内濃度指針値の定められているフタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル以外に、それら可塑剤の代替物質として使用され、実際に室内環境中からも検出されるフタル酸ジイソノニルを含む計 7 フタル酸エステル類の測定方法（暫定案）を整備した。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし

H. 引用文献

- 1) 斎藤 育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 上原 眞一, 藤井 孝: 空气中フタル酸エステル類及び有機リン酸エステル類の分析法, 東京都衛研年報. 52, 201-207, 2001.
- 2) 室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究, 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業平成 24-26 年度 総合研究報告書. 研究代表者 神野透人, 平成 27 (2015) 年 3 月.
- 3) 家庭用品に由来する化学物質の多経路曝露評価手法の開発に関する研究 家庭用品に由来する室内環境化学物質の網羅的解析手法の開発に関する研究-室内環境におけるフタル酸エステル類の曝露量評価. 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業平成 21 年度 総括・分担研究報告書. 研究代表者 神野透人, 平成 22 (2010) 年 3 月.

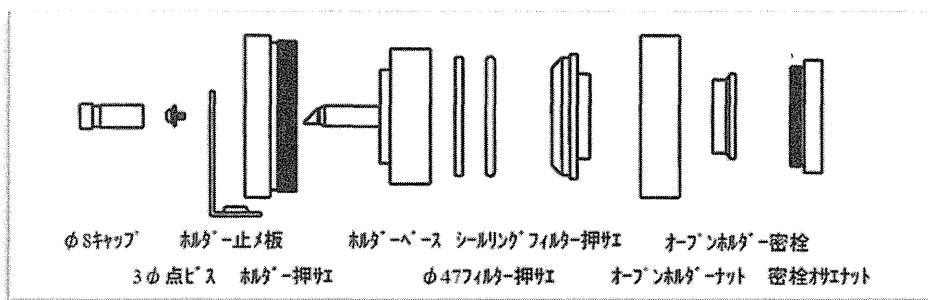
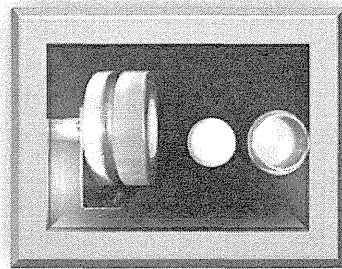
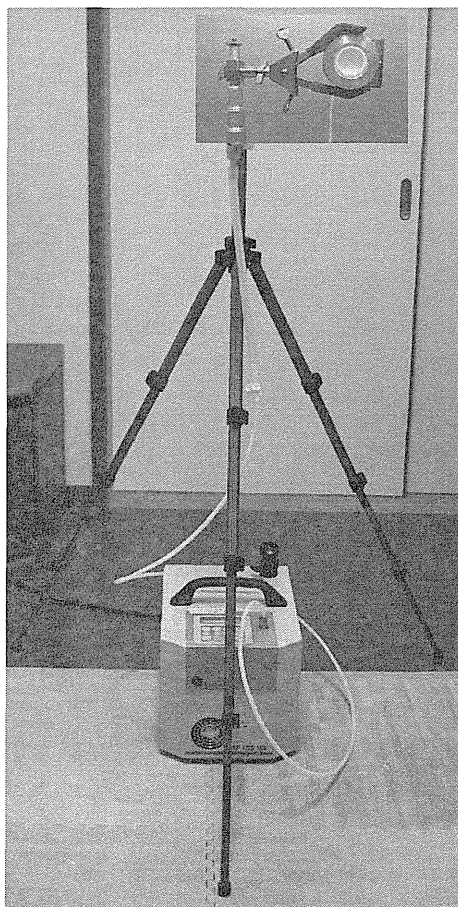
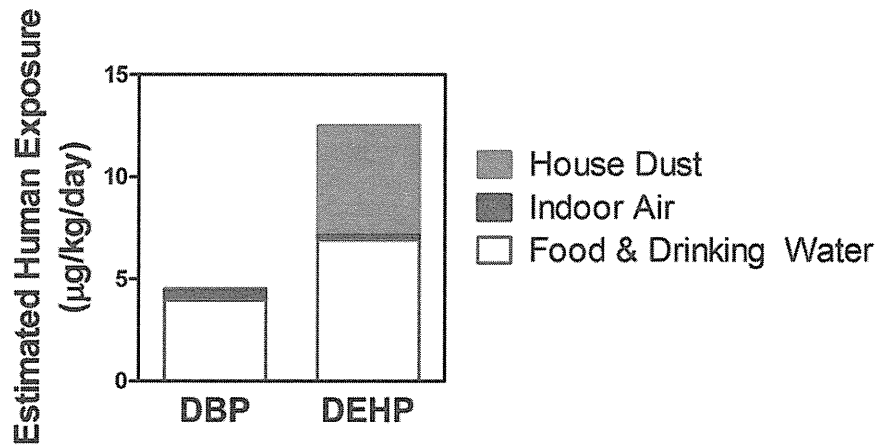


図1 室内空气中フタル酸エステル類に関する試験法・採取方法の例



参考図 フタル酸エステル類の推定曝露量

出典：家庭用品に由来する化学物質の多経路曝露評価手法の開発に関する研究 家庭用品に由来する室内環境化学物質の網羅的解析手法の開発に関する研究-室内環境におけるフタル酸ジエステル類の曝露量評価，厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 平成 21 年度 総括・分担研究報告書，研究代表者 神野透人，平成 22 年 3 月。

参考資料

「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）」

[戻る](#) [前ページ](#) [次ページ](#)

(別添2)

採取方法と測定方法について

○テトラデカン測定法

VOCの標準的測定法を用いて測定する。測定対象物質と測定用質量数は以下の表による。

測定対象物質	測定質量数
テトラデカン	43, 57

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの測定法

フタル酸ジ-n-ブチルの測定法(暫定案)を用いて測定する。測定対象物質と測定用質量数は以下の表による。

測定対象物質	測定質量数
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	149, 167

○ダイアジノンの測定法

クロルピリホスの測定法(暫定案)を用いて測定する。測定対象物質と測定用質量数は以下の表による。

測定対象物質	測定質量数
ダイアジノン	179, 227, 304

<参考>

○ノナールの測定法

VOCの標準的測定法を用いて測定できる。測定対象物質と測定用質量数は以下の表による。

測定対象物質	測定質量数
ノナール	98, 70

[トップへ](#)

[戻る](#) [前ページ](#) [次ページ](#)

戻る 前ページ

(別添3-4)

フタル酸ジ-n-ブチルの測定法(暫定案)

ここに掲げる測定方法は、室内空気中のフタル酸ジ-n-ブチルを対象とする。室内空気の採取は、新築住宅における場合と居住住宅における場合は二つの異なる方法による。室内空気採取は、居間(リビング)および寝室で採取し、いずれかの高い値を記載し、評価する。また外気の影響を考慮するため、同時に外気も採取する。試料は、固相吸着-溶媒抽出法、固相吸着-加熱脱着法の2種の方法のいずれかを用いて採取し、ガスクロマトグラフ/質量分析計と連動した装置によって測定する。

1. 1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法

1. 1. 1. 測定方法の概要

吸着剤を充てん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。捕集管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GC/MSにより分離、定量することを基本とする。(注1)

1. 1. 2. 試薬

- (1) アセトン: 1 μ l程度をGC/MSに注入したとき、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
- (2) 標準物質: フタル酸エステル分析用として市販されているもの。
- (3) 標準原液 (1000 μ g/ml): 各メスフラスコ100mlに標準物質100mgを精秤し、アセトンを加えて100mlとする。この溶液1mlは各々の標準物質1000 μ gを含む。(注2)(注3)
- (4) 標準溶液 (100 μ g/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。この溶液1mlは各々の標準物質100 μ gを含む。(注2)(注3)
- (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。
- (6) 内標準原液 (1000 μ g/ml): 内標準物質(フタル酸ジ-n-ブチル-d4)の100mgを精秤し、アセトン100mlに溶解する。(注2)(注3)
- (7) 内標準溶液 (100 μ g/ml): 内標準原液をアセトンで10倍に希釈する。この溶液1mlは内標準物質100 μ gを含む。(注2)(注3)

1. 1. 3. 器具および装置

- (1) 抽出瓶: スクリューキャップバイアル(容量2ml程度)
- (2) マイクロシリンジ: 容量1~10 μ lまたは10~100 μ lが計りとれるもの。
- (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、ガスメータとを連結したもので成り、その例を図1に示す。
試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染に注意する。試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れの無いことを確認する。(注4)

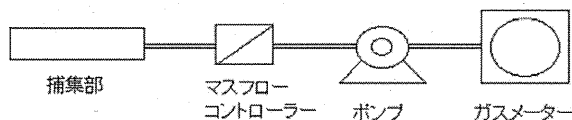


図1 試料採取装置

1) 捕集部

捕集剤として、カーボン系吸着剤、オクタデシルシリル化シリカゲル、またはスチレンジビニルベンゼン共重合体を用いる。その他、測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。(注5)

2) マスフローコントローラー: 流量を1~10L/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。

3) ポンプ: ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで捕集部をつけた状態で1~10L/minの捕集流量が確保できるもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。

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よく作動する性能を有するもの。

(4) ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)

1) GC/MS装置

- a) 試料注入口：スプリット/スプリットレス注入が可能なもの。
- b) カラム恒温槽：恒温槽の温度制御範囲が35～300℃であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なもの。
- c) 分離管：内径0.2～0.32mm、長さ25～60mの熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコンまたは5%フェニルメチルシリコンを0.2～1.5μmの膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。
- d) インターフェース部：温度を200～300℃程度に保つことができるもの。
- e) イオン源：温度を160～300℃に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。
- f) 検出器(MS)：EI法が可能で、SIMもしくはScan検出法が可能なもの。
- g) キャリヤーガス：ヘリウム(純度99.999vol%以上)。流量1ml/min程度。
- h) 測定質量数：各測定対象物質の測定用質量数は表1による。

表1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	測定質量数
フタル酸ジ-n-ブチル	149, 205, 223
フタル酸ジ-n-ブチルd4	153, 209, 227

2) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MSの分析条件の例を以下に示す。これを参考にして適宜設定する。分離及び定量が十分であればこの限りではない。測定対象物質を検証試験で確認する。

カラム温度：	60℃(1分間保持)――→(10℃/min)――→200℃――→(10℃/min)――→300℃
注入口温度：	280℃
試料注入法：	スプリットレス
インターフェース温度：	300℃
イオン源温度：	200℃

* MSに質量校正用標準物質(PFTBA またはPFK)を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能[質量数(m/z) = 18～300程度の範囲で1質量単位(amu)以上]等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

1. 1. 4. 試料採取および試験液の調製

(1) 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状態で試料採取と同様に持ち運ぶ。

1) 室内空気の採取

(a) 新築住宅における試料の採取(概ね30分間採取)：試料採取装置を用いて5～10L/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、捕集部は密封し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注6)(注7)

(b) 居住住宅における試料の採取(24時間採取)：試料採取装置を用いて捕集部に1～10L/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、捕集装置は密封し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注7)

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。

3) 2重測定用捕集部：試料は、室内の2カ所及び外気1カ所にそれぞれ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%程度の頻度で行う。

(2) 試験液の調製

1) 試料空気試験液の調製：

捕集剤からアセトン10ml程度を用いて抽出する。必要に応じて、超音波抽出装置等を用いる。抽出液はメンブレンフィルターもしくは遠心分離器にかけ、浮遊粒子などの夾雑物を取り除く。これを目盛り付き試験管等に受ける。(注8)
得られた抽出液をとり高純度窒素ガスを穏やかに吹き付けて1ml程度まで濃縮し、内標準溶液(100μg/ml)を1μl加えてアセトンで1mlに定容したものを試験液とする。(注9)

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。(注10)

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。(注11)

4) 2重測定用試験液の調製: 2重測定用の捕集部について1)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。(注12)

1. 1. 5. 試験操作

(1) 測定

1) 試料空気の試験

a) 測定: 1. 1. 4の(2)の1)で調製した試験液の1 μl程度をGC/MSに注入する。

b) 対象化学物質の確認: 1. 1. 3の(4)の1)のh)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注13)

c) 定量: 検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(2)により作成した検量線を用いて、注入した試料液中の各測定対象物質の重量(As:ng)を求める。(注14)

2) 操作ブランク試験: 1. 1. 4の(2)の2)で調製した操作ブランク試験液について1)の操作を行い、各測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注15)

3) トラベルブランク試験: 1. 1. 4の(2)の3)で調整したトラベルブランク試験液について1)の操作を行い、注入した試験液中の各測定対象物質の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(At:ng)とする。(注16)

4) GC/MS装置の感度試験: 混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、1)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。(注17)

5) 2重測定: 3. 1. 4の(2)の4)で調製した2重測定用試験液について1)の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。(注18)

(2) 検量線の作成

1) 混合標準濃度系列の調製

溶液混合標準系列の調製: 混合標準溶液を用いて、GC/MSの感度に合わせて混合標準濃度系列を調製する。抽出瓶に混合標準溶液(100 μg/ml)を0.5~10 μl、内標準溶液1 μlを添加して5段階程度の混合標準濃度系列を調製する。

2) 測定:

a) 測定: 1)で調製した混合標準濃度系列の1 μl程度をGC/MSに注入し、1. 1. 3(4)の1)のh)で設定した各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。

b) 測定対象物質の確認: 1)で調製した検量線用混合標準濃度系列の中から各測定対象物質のGC/MSへの注入量が検量線の中間程度のものを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さをを用いて強度比を算出する。

c) 測定対象物質の検量線作成用質量数の決定: 混合標準濃度系列毎に各測定対象物質の強度比を求め、(b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注19)

d) 検量線の作成: 各測定対象物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

1. 1. 6. 検出下限値、定量下限値の測定

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、1. 1. 5の(1)の1)操作を行って測定値(A:ng)を求め、(As-At)にAを代入して、1. 1. 7の濃度の算出式より空気濃度を算出する。(但し、V=150L(新築)又は1440L(居住)、t=20°C、P=101.3kPa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。(注20)

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。

$$\begin{aligned} \text{検出下限値} &= 3s \text{ (mg/m}^3\text{)} \\ \text{定量下限値} &= 10s \text{ (mg/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

目標定量下限値は指針値の1/10とする。

1. 1. 7. 濃度の算出

1. 1. 5の(1)で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。

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

C: 20°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 (mg/m³)

- 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)
 操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる。
 E: 試験液量(ml)
 v: GC/MSへの注入液量(μl)
 V: ガスメータで測定した捕集量(L)
 t: 試料採取時の平均の気温(°C)。湿式型積算流量計を使用している
 ときには、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)を用いる。
 ここで、Pwは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

結果には個々の測定値と各場所における平均値の両方を記載する。

- 注 1: フタル酸エステル類の測定精度は、試料の採取、前処理、測定操作におけるフタル酸エステル類のブランクをいかに低くするかにかかっており、器具の洗浄等には十分に配慮する必要がある。
- 注 2: 試料採取量、濃縮操作及びGC/MSの条件等によって測定感度は異なるので、ここに示した濃度を目安に適宜変えてもよい。
- 注 3: 標準及び内標の原液、溶液は市販のものを用いても良い。精度保証されているものが望ましい。
- 注 4: 各装置の接続にはなるべく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。
- 注 5: 吸着剤や器具は使用前にアセトンで洗浄し、十分乾かしてから用いる。乾燥が不十分であると室内を二次汚染する可能性がある。空気の取り入れ口側には捕集剤の前に石英ウールを重層しておく。捕集剤がフィルター状の場合フィルターを通気漏れのないよう吸引部に固定できるフィルターホルダーを用いる。
- 注 6: 測定に十分な量が得られないと考えられる場合は、採取時間をある程度長くしてもよい。ブランクの影響を少なくするためにはある程度大量に採取したほうがよい。
- 注 7: 吸引側及び空気取り入れ側を明確にしておく。
- 注 8: 吸着剤にカーボン系のものを用いた場合には、溶出はジクロロメタンを用いたほうが回収率が上がる。
- 注 9: 高濃度が予想される場合は抽出液を窒素ガスで濃縮しなくてもよい。
- 注 10: 分析環境から試験操作過程で汚染されることがあるので、操作ブランクを一連の測定操作の中で少なくとも一回以上実施する。
- 注 11: 空気試料の測定に際して、その準備—機器の運搬—試料採取—持ち帰り—前処理—測定—の過程で化学物質で汚染された空気や捕集管が暴露する可能性があるため試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。
- 注 12: 採取は2回ずつ行うが、分析について2重に行うのは10%の頻度でもよい。指針値近傍の測定値が得られた場合などは採取した2本とも分析する必要がある。
- 注 13: 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比の変動が±20%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。
- 注 14: 室内空気中の各対象化合物の濃度は範囲が広いことが予想されるため、定量上限を明確に把握しておく必要がある。試料空気の測定値が作成した検量線の直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、再度測定する。
- 注 15: 操作ブランク試験は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。
 注 16: 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等(等しいか小さい)とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s:大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の場合、およびトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても試料の測定値が、トラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。
 しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。
- 注 17: 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して±20%以内の変動であることを確認し、これを越えて感度変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。
- 注 18: 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、測定値平均とそれぞれの測定値の間に±15%以上の開きがある場合は、原則として欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。
- 注 19: 測定対象物質のいずれかの強度比の変動が(b)で算出した±20%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準濃度系列を再度測定する。
- 注 20: 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量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調整する。

1.2 第2法 固相吸着—加熱脱着—ガスクロマトグラフ質量分析法

1.2.1 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集管に室内空気及び外気を一定流量で吸引し測定対象物質を捕集する。捕集管を加熱脱着装置に装着し、加熱脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入してGC/MSにより分離、定量することを基本とする。(注1)

1. 2. 2. 試薬

- (1) アセトン: 残留農薬測定用などの高純度のもの。GC/MSに注入しても、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
- (2) 標準物質: フタル酸エステル分析用として市販されているもの。
- (3) 標準原液 (1000 $\mu\text{g/ml}$): 各メスフラスコ100mlに標準物質100mgを精秤し、アセトンを加えて100mlとする。この溶液1mlは各々の標準物質1000 μg を含む。(注2)(注3)
- (4) 標準溶液 (100 $\mu\text{g/ml}$): 標準原液の一定量をアセトンを用いて10倍に希釈する。この溶液1mlは各々の標準物質100 μg を含む。(注2)(注3)
- (5) 高純度窒素ガス: 測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
- (6) 内標準原液 (1000 $\mu\text{g/ml}$): 内標準物質(フタル酸ジ-n-ブチル-d4)の100mgを精秤し、アセトン100mlに溶解する。(注2)
- (7) 内標準溶液 (100 $\mu\text{g/ml}$): 内標準原液をアセトンで10倍に希釈する。この溶液1mlは内標準物質100 μg を含む。(注2)

1. 2. 3 器具および装置

- (1) 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。
- (2) 検量線作成用T字管: 図1に示すように、注入口のセプタム、捕集管及び高純度窒素ガスが接続できるもので、高純度窒素ガスを30~50ml/minの流速で数分間通気させることができるもの。

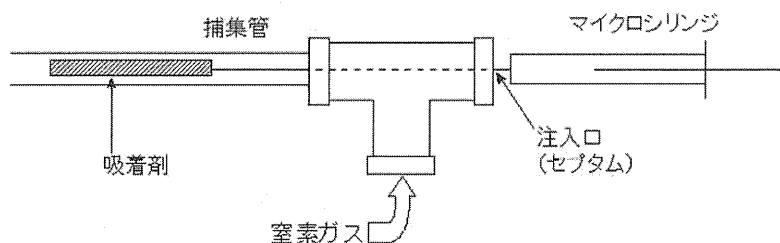


図1 検量線作成用T字管

- (3) 試料採取装置: 試料採取装置は、捕集管、マスフローコントローラ、ポンプ、ガスメータとを連結したものであり、その例を図2に示す。
試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染に注意する。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。(注4)

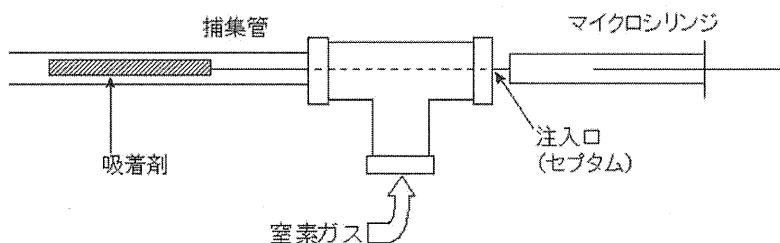


図2 試料採取装置

1) 捕集管

a) 捕集管: 内径3~4mm程度のガラス管に測定対象物質を吸着・保持し、且つ加熱による脱着が十分に行うことができる吸着剤を充てんし、両端を石英ワールで押さえたもの、または測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。(注5)

b) 調製: 加熱炉に捕集管を装着し、高純度窒素等を毎分50ml程度に流して捕集管内の空気を十分置換した後、高純度窒素等を流したまま300℃程度で2時間以上空焼き洗浄し冷却後、両端を密栓する。調製した捕集管は活性炭入り密閉できるガラスまたは金属管に保存する。なるべく使用直前に調製する。

2) マスフローコントローラ: 流量を5~20ml/minまたは30~200ml/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。

3) ポンプ:ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで捕集管をつけた状態で5~200ml/minの捕集流量が確保できるもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。

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よく作動する性能を有するもの。

(4) 試料導入装置

捕集管の加熱部と、トラップ管及びクライオフォーカスの再捕集部の冷却・加熱部、またはそのどちらかが組み込まれたもので、その例は図3のようである。(注B)

捕集管が試料導入装置に装着されると流路と接続され、捕集管を加熱して、脱着する測定対象物質を再捕集部に濃縮した後、再捕集部を加熱して濃縮した対象物質をGC/MSに直結して導入できる装置であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.5mm程度の中空細管、または内径2mm以下の細管に適当な吸着剤等を充填したものを取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、かつ80℃以上に急速加熱できるもの、または、これと同等以上の性能を有するもの。(注7)さらに、捕集管及び、または再捕集部の後にスプリットができる装置を備えたもの。

1) トラップ部: トラップ管とその加熱部からなるもの。

a) トラップ管: 捕集管と連結され、捕集管から脱着してきた測定対象物質をトラップするもので、常温又は-20~-100℃程度に冷却できるもの。(注B)

b) 加熱部: 80℃/min程度で加熱でき、かつ脱着流速が30~50ml/min確保できるもの。

2) クライオフォーカス部: クライオフォーカスとその加熱部からなるもの。

a) クライオフォーカス装置: キャピラリーカラムの直前で冷却して測定対象物質をクライオフォーカスできるもの。

b) 加熱部: 250℃/min程度で加熱でき、スプリットが可能な流速が確保されること。

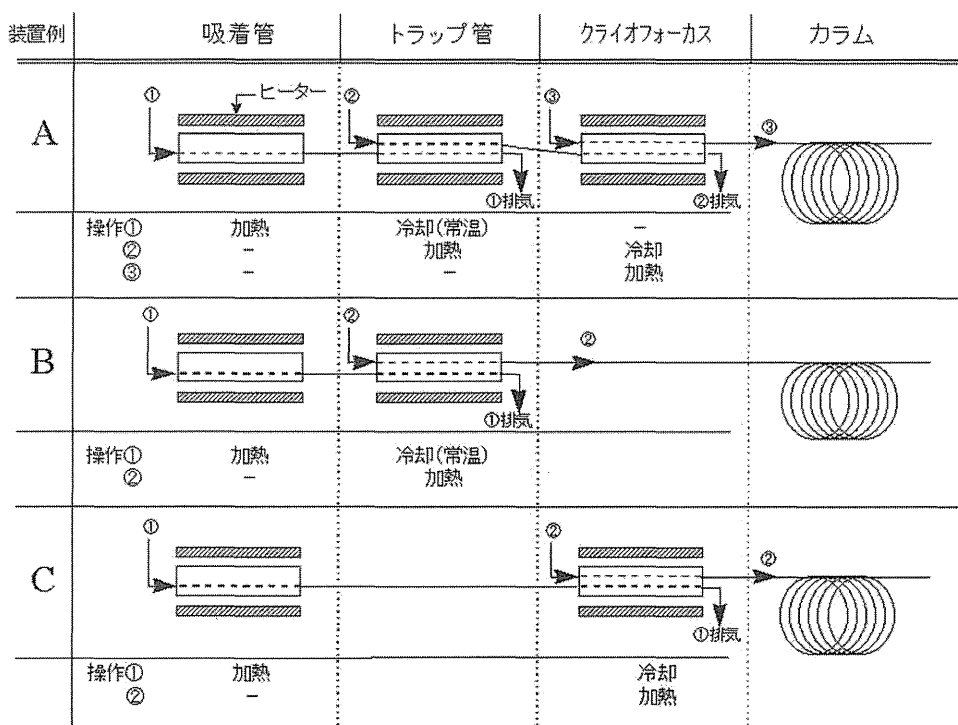


図3 試料導入装置の例

(5) ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)

1) GC/MS装置

a) 試料注入口: 試料導入装置又はスプリット/スプリットレス注入が可能なもの。

b) カラム恒温槽: 恒温槽の温度制御範囲が35~300℃であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

- c) 分離管:内径0.2~0.32mm、長さ25~60mの熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコンまたは5%フェニルメチルシリコンを0.2~1.5 μ mの膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。
- d) インターフェース部:温度を200~300°C程度に保つことができるもの。
- e) イオン源:温度を160~300°Cに保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のものである。
- f) 検出器(MS):EI法が可能で、SIM又はScan検出法が可能なもの。
- g) キャリヤーガス:ヘリウム(純度99.999vol%以上)。流量1ml/min程度。
- h) 測定質量数:各測定対象物質の測定用質量数は表1による。

表1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	測定質量数
フタル酸ジ-n-ブチル	149, 205, 223
フタル酸ジ-n-ブチルd4	153, 209, 227

2) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

加熱脱着装置、GC/MSの分析条件の例を以下に示す。これを参考にして適宜設定する。分離及び定量が十分であればこの限りではない。測定対象物質を検証試験で確認する。

a) 加熱脱着装置

(60°C/min)
 加熱脱着温度: 20°C(2min)----->280°C(5min)
 脱着流量: 50ml/min

b) GC/MS

(10°C/min)
 カラム温度: 40°C(2分間保持)----->280°C
 注入口温度: 280°C
 インターフェース温度: 300°C
 イオン源温度: 200°C

* MSに質量校正用標準物質(PFTBA または PFK)を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能(質量数(m/z)=18~300程度の範囲で1質量単位(amu)以上)等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

1. 2. 4. 試料採取および試験液の調製

(1) 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状態で試料採取と同様に持ち運ぶ。

1) 室内空気の採取

a) 新築住宅における試料の採取(概ね30分間採取): 試料採取装置を用いて、概ね30分間、100~200mL/min程度の流量で採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注9)

b) 居住住宅における試料の採取(24時間採取): 試料採取装置を用い24時間、10~100mL/min程度の流量で採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注9)

2) 2重測定用の捕集管: 試料は室内の2カ所及び外気1カ所それぞれ2回ずつ採取する。同時に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%程度の頻度で行う。

3) 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栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、室内空気の試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。密封した捕集管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。(注10)

(2) 試験捕集管の調製

1) 試料空気捕集管の調製: 図1の例に示すように、試料を採取した捕集管に検量線作成用T字管及び高純度窒素ガスを連結し、毎分10~30ml程度の高純度窒素等を流しながら、内標準溶液1 μ lをマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させる。

2) 操作ブランク試験捕集管の調製: 試料空気用の捕集管と同一ロットの捕集管について1)と同様の操作を一連の操作の中で一回以上行い、操作ブランク試験捕集管を調製する。(注11)

3) トラベルブランク試験捕集管の調製: トラベルブランク試験用の捕集管については、内標準ガスまたは内標準液の添加の操作を省いて、そのままトラベルブランク試験捕集管とする。(注12)

4) 2重測定用試験液の調製: 2重測定用の捕集管について1)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

1. 2. 5. 試験操作

(1)測定

1) 試料空気の試験

- a) 測定: 1. 2. 4の(2)の1)で調製した捕集管を試料導入装置に装着し、GC/MSを操作させる。
- b) 対象化学物質の確認: 1. 2. 3の(5)の1)のh)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注13)
- c) 定量: 検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(2)により作成した検量線を用いて、注入した試料液中の各測定対象物質の重量(As:ng)を求める。(注14)
- 2) 操作ブランク試験: 1. 2. 4の(2)の2)で調製した操作ブランク試験捕集管を試料導入装置に装着し、1)の操作を行って各測定対象物質の操作ブランク値を求める(注15)。
- 3) トラベルブランク試験: 1. 2. 4の(2)の3)で調整したトラベルブランク試験捕集管について(1)の操作を行い、注入した試験液中の各測定対象物質の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(At:ng)とする。(注16)
- 4) GC/MS装置の感度試験: 混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(1)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。(注17)
- 5) 2重測定: 1. 2. 4の(2)の4)で調製した2重測定用試験液について(1)の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。(注18)

(2) 検量線の作成

1) 混合標準捕集管系列の調製: 1. 2. 2の(4)及び(7)の標準溶液を用いて標準列を作製する。ついで、各標準列について図1に示すように、検量線作成用T字管に高純度窒素ガス及び捕集管を連結し、高純度窒素ガスを20~50ml/minの流速で流しながら前述1. 2. 2の(7)の内標準液及び(4)の各標準溶液の1μlを採り、捕集管の間近にマイクロシリンジを用いて注入し、さらに数分間通気して標準物質捕集管を調製する。同様の操作を数本について行い、混合標準捕集管系列を調製する。(注2)(注3)

2)測定:

- a) 測定: 1)で調製した混合標準捕集管系列を試料導入装置に装着し、GC/MSを操作させる。1. 2. 3の(5)の1)のh)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数各のクロマトグラムを記録する。
- b) 測定対象物質の確認: 1)で調製した検量線用混合標準捕集管系列の中から各測定対象物質のGC/MSへの注入量が検量線の中間程度のものを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さを用いて強度比を算出する。
- c) 測定対象物質の検量線作成用質量数の決定: 混合標準捕集管系列毎に各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数の強度比を求め、b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注19)
- d) 検量線の作成: 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積またはピーク高さの比を求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

1. 2. 6. 検出下限値、定量下限値の測定

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、1. 2. 5の(1)の1)操作を行って測定値(A:ng)を求め、(As-At)にAを代入して、1. 2. 7の濃度の算出式より空気濃度を算出する。(但し、V=3L(新築)又は14L、t=20°C、P=101.3kPa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。(注20)

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。

検出下限値 = 3s (mg/m³)
定量下限値 = 10s (mg/m³)

目標定量下限値は指針値の1/10とする。

1. 2. 7. 濃度の算出

1. 2. 5の(1)で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。

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

C: 20°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 (mg/m³)

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)

操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる。

- V: ガスメータで測定した捕集量(L)
 t: 試料採取時の平均の気温(°C)。湿式型積算流量計を使用しているときは、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)を用いる。
 ここで、Pwは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

測定結果については個々の値と各採取場所における平均値をそれぞれ記載する。

- 注 1: 当方法は採取試料の前処理に溶媒を用いないため、前処理操作による溶媒、雰囲気等からの汚染を受けにくいという利点がある。一方、測定対象のフタル酸エステル類は高沸点で吸着を起こしやすい性質を持つため、加熱脱着装置内への吸着やクロスコンタミネーションに留意する必要がある。
- 注 2: 試料採取、濃縮操作及びGC/MSの条件等によって測定感度は異なるので、ここに示した濃度を目安に適宜変えてもよい。
- 注 3: 標準、内標の原液、溶液は市販品を用いてもよい。これらは精度保証されているものが望ましい。
- 注 4: 試料採取時にVOCで用いるマニホールドを使用すると、フタル酸エステル類が吸着されることがあるので使用しない方よい。
- 注 5: 吸着剤としてはTenax TA や Tenax GR等が利用できる。
- 注 6: 試料導入装置には複数のタイプがあり、それぞれに最適条件を設定する。第1は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱して脱着してトラップ管にいったん再捕集後、さらにトラップ管を加熱してクライオファンカスに捕集し、さらに加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。第2には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱して脱着してトラップ管またはクライオファンカスに再捕集した後、いずれかを加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。
- 注 7: ガラス製または溶融シリカ製の中空管または吸着剤を充填したトラップ管では冷却を要しない装置もある。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置毎に決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。
- 注 8: トラップ管には石英等の不活性物質を詰めることもあるが、吸着剤を充てんする場合もある。その充てん剤は温度(-20°C程度の低温)でも破過を起こすことがあるので注意する必要がある。
- 注 9: 吸引側及び空気取り入れ側を明確にしておく。
- 注 10: 室外で塗装工事等が行われて室内より外気の化学物質濃度が高いと考えられる場合は、トラベルブランクは室外で行う。
- 注 11: 分析環境から試験操作過程で汚染されることがあるので、操作ブランクを一連の測定操作の中で少なくとも一回以上実施する。
- 注 12: 空気試料の測定に際して、その準備—機器の運搬—試料採取—持ち帰り—前処理—測定—の過程で化学物質で汚染された空気が捕集管が暴露する可能性があるため試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。
- 注 13: 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が±20%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。
- 注 14: 室内空気中の各対象化合物の濃度は範囲が広いことが予想されるため、定量上限を明確に把握しておく必要がある。試料空気の測定値が作成した検量線の直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、再度測定する。
- 注 15: この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が、目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。
- 注 16: 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等(等しいか小さい)とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s: 大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の場合、およびトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても試料の測定値が、トラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。
 しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。
- 注 17: 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して±20%以内の変動であることを確認し、これを越えて感度が変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。
- 注 18: 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、測定値平均とそれぞれの測定値の間に±15%以上の開きがある場合は、原則として欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。
- 注 19: 測定対象物質のいずれかの強度比が(b)で算出した±20%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準濃度系列を再度測定する。
- 注 20: 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量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調整する。

*フタル酸エステル類の測定に係る注意事項

フタル酸エステル類は容易に環境からの汚染を受けるため、測定精度は、試料の採取、前処理、測定操作におけるフタル酸エステル類のブランクをいかに低くするかにかかっているといつて過言ではない。試料採取、試験液調製、分析には細心の注意が必要である。精度の管理については各試験機関にて留意する必要があるが、汚染を防ぐ方策としてそれぞれの機

関において現在までに何点かの試みが行われているので、以下に例示する。これらについては試行錯誤が継続している状態であり、今後さらに検討が必要な点が残されている。

- 全操作を通じてビニール手袋等は使用しない。
- プラスチック製品等、フタル酸エステル類を含むものに触れた場合は、必ず石鹸で手洗いを行う。
- 試験溶液が触れる部分に触れる場合はなるべくピンセット等を用いる。もしくは十分に石鹸を用いて手を洗う。
- 使用する器具は、ガラス製、テフロン製、金属製のものを用いる。
- 各器具は使用直前に残留農薬分析用クラスのアセトンもしくはヘキサンで超音波洗浄する。これらの溶媒は開封後は速やかに使い切る必要がある。
- 器具は使用直前まで開口部をアルミホイルでパッキングし空気との接触を避けるようにする。
- 記録用紙等の記入に際しては油性マジックやボールペンは使用しない。
- 粘着テープの使用は極力避ける。
- 装置のブランクを必ず確認する。
- 機器内部が汚染されていないかを確認する。
- GCの注入口のインサートやシールはアセトンで超音波洗浄してから使用する。
- インサートはこまめに交換する。
- 各部に使用されているO-リングは劣化によりブランクを発生するので留意する。
- セプタムは耐熱性のよい汚染の少ないものを選ぶ。新品のものはコンディショニングしてから用いる。
- なるべく細く、先端の形状がセプタムかすの出にくいシリンジを使用する。
- 使用する吸着剤チューブなどは十分に焼きだす。

[トップへ](#)

[戻る 前ページ](#)

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開発（可塑剤）

研究分担者 斎藤 育江 東京都健康安全研究センター 主任研究員
研究協力者 大貫 文 東京都健康安全研究センター 主任研究員

研究要旨

可塑剤のフタル酸エステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検討対象物質は、DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP、DINP 及び DIDP の 7 種とした。DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、これらを分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1 μm の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 m/z 307 を定量用イオンとして、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品(DINP-1 及び DINP-2) が使用されており、室内環境中におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスタスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25%あった。そこで、DINP の定量は、 m/z 297 を定量用イオンとし、ピークの出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランク値を比較した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いた添加回収試験では、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5%以下と低かった。この結果より、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを空気捕集用サンプラーの候補とし、これらを用いて、室内空気の時測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP については、両者に違いが無かったが、DEP、DiBP 及び DnBP については、AERO カートリッジの方が 30%以上低い傾向がみられたため、最終的に、捕集サンプラーとして、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

A. 研究目的

現在、厚生労働省の室内空気汚染（シックハウス）問題検討会（以下、シックハウ

ス検討会）において、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。シックハウス検討会では、初期リスク評価に基づいて指

針値策定候補物質を選定し、引き続いて対象化合物リストに従って、詳細リスク評価を実施する計画が立てられている。詳細リスク評価には、妥当性が検証された「測定方法」を用いて実態調査を行い、データを得る必要があるが、準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound、SVOC) については、「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況がある。そこで、本研究では、詳細リスク評価をスムーズに進めるため、SVOC のうち可塑剤及び難燃剤について、汎用性のある試験法を整備することを目的とする。平成 27 年度は、可塑剤として広く使用されているフタル酸エステル類について、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下、GC/MS) を用いた測定方法について検討を行ったので結果を報告する。

B. 研究方法

1. 検討対象物質 (略号)

本研究における検討対象物質は、以下の 7 物質とした。指針値策定物質として Di-n-butyl Phthalate (DnBP)、Diethylhexyl Phthalate (DEHP)、指針値策定物質の代替物質として Diisononyl Phthalate (DINP)、Diisodecyl Phthalate (DIDP)、室内空気からの検出が報告されている¹⁾ 物質として Diethyl Phthalate (DEP)、Diisobutyl Phthalate (DiBP) 及び Benzyl Butyl Phthalate (BBP)。標準試薬は、DINP を除き、和光純薬のフタル酸エステル試験用を用いた。DINP については、合成の出発原料が異なる 2 種の製品が存在し、それぞれ、含有する異性体が異なることから、関東化学の環境分析用試薬である DINP-1 及び DINP-2 を使用した。

2. GC/MS 分析用カラムの検討

フタル酸エステル類のうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、複数ピークとして検出されるが、その一部は保持時間が重なり、共通のイオンを有するため、分離定量が難しいことが知られている。そこで、この 2 物質の分離定量を可能とするための分析条件を確立する目的で、カラムの極性、カラムの長さ及び膜厚による比較検討を行った。

カラムの極性による比較では、極性の異なる 3 種のカラムを用い、無極性カラムとして DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm 、J&W 社)、微極性カラムとして Inert Cap 5MS/sil (長さ 15m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm 、GL サイエンス社)、極性カラムとして DB-17ht (長さ 15 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.15 μm 、J&W 社) を用いて、同一の分析条件で DINP-2 及び DIDP を分析し、クロマトグラムの比較を行った。分析条件は、カラム温度：90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) -6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ (7 min)、注入口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度：260 $^{\circ}\text{C}$ 、分析モード：SCAN であった。

カラムの極性を比較した結果、無極性カラムで最も分離が良いと考えられたことから、次に、長さ及び膜厚の異なる無極性カラム 4 種を用いてクロマトグラムの比較を行った。用いたカラムは、Ultra-1 (長さ 12 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.33 μm 、Agilent 社)、Ultra-1 (長さ 30 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.33 μm 、Agilent 社)、DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 1 μm 、J&W 社)、DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm 、J&W 社) であり、分析条件は、上記と同様であった。

3. GC/MS 分析条件の検討

分析用カラムを選定した後、GC/MS の分析条件について、カラム温度を中心に検討した。初期温度、昇温条件を変えた 5 条件により、DINP-1、DINP-2 及び DIDP を分析し、クロマトグラムを比較した。それぞれのカラム温度は、Method A : 90°C (3 min) -8°C/min-210°C (5 min) -10°C/min-250°C (5 min)、Method B : 90°C (3 min) -8°C/min-210°C (5 min) -20°C/min-250°C (5 min)、Method C : 90°C (2 min) -6°C/min-210°C (5 min) -20°C/min-250°C (5 min)、Method D : 90°C (3 min) -10°C/min-200°C (10 min) -20°C/min-250°C (8 min)、Method E : 80°C (2 min) -8°C/min-210°C (5 min) -20°C/min-250°C (5 min) であった。

また、分析に用いる内需標準物質の検討については、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いて検量線を作成し、その直線性 (R²) を比較した。

4. 妨害物質との分別定量

今回、検討対象としたのは、フタル酸エステル類 7 物質であったが、可塑剤として室内から検出され²⁾、分析の妨害となる可能性のある 2 物質について検討を行った。対象としたのは、Diethylhexyl Terephthalate (DEHTP) 及び Di-n-octyl Phthalate (DnOP) である。いずれもフタル酸エステル類と共通のイオン m/z149 を有し、ピークの保持時間が DINP と近いことから、これらの影響を受けない定量方法を検討した。

5. ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析

室内環境中のフタル酸エステル類は、ハ

ウスダストに吸着していることが知られており、特に分子量の大きい、DINP 及び DIDP については、ハウスダストからの検出率が高い³⁾。DINP については、異性体の異なる DINP-1 及び DINP-2 の 2 製品使用されているが、これらがどのような割合で室内から検出されるかについて情報を得るため、20 軒の住宅で採取したハウスダスト (n=20) を分析した。ハウスダストの採取は、掃除機で床面を吸引して行い、食品、虫、プラスチック片等の異物を除いた後、ガラス試験管に 50 mg を分取した。これにアセトン (残留農薬試験用、和光純薬製) 1 mL を加え、10 分間超音波抽出後、内部標準として DnBP-d₄ を 1 µg 添加してフィルターろ過し、分析用試料とした。なお、試験に用いる器具は、使用直前にアセトン中で 10 分間超音波洗浄した。

6. 空気捕集材の検討

空気中のフタル酸エステル類を採取するための捕集材として、3 種のサンプラーを用い、ブランク値及び回収率を比較し、同時サンプリングを行った。3 種のサンプラーは、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムである。ろ紙サンプラーは、直径 47 mm の石英繊維フィルター (2500QAT-UP、東京ダイレック製) 及び直径 47 mm のオクタデシルシリカゲル (ODS) フィルター (Empore Disk C₁₈ Fast Flow、3M 製) を用い、石英を前段、ODS を後段として組み合わせ、ろ紙ホルダー (EMO-47、GL サイエンス製) にセットした (図 1)。AERO カートリッジは、市販の製品で (AERO LE Cartridge SDB400HF、GL サイエンス)、スチレンジビニルベンゼンポリマ

ー400 mg を内径 15 mm、長さ 20 mm のガラスカートリッジに充てんし、その上部にガラス繊維フィルターを配置し、O リングで押さえた構造になっている (図 2)。ISO カラムは、ISO/DIS 16000-33 に従って、フロリジル(60/100 メッシュ、SUPELCO 製)を、内径 12 mm 長さ 200 mm のガラスカラム (20 mL エンプティガラスカラム、SUPELCO 製) に、長さ 100 mm となるよう充てんし、フロリジルの前後にガラスウールを詰めて調製した (図 3)。

ろ紙サンプラーの調整方法を図 4 に、ISO カラムの調整方法を図 5 に示す。ろ紙サンプラーの調整では、石英繊維フィルターは 400°C で 3 時間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、あらかじめ、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。ISO カラムの調整では、フロリジルを 800°C で 6 時間加熱処理後、フロリジル 5 g 当たり蒸留水 150 μ L を加えて 45 分間振とうし、ガラスカラムに 100 mm 充てんした。この時、フロリジルの充てん量は 17 g であった。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

ブランク値の確認では、未使用の各サンプラー (n=3) を溶媒で超音波抽出し、抽出液を窒素気流下で濃縮して、検討対象のフタル酸エステル類 7 種を分析した。抽出及び濃縮操作の概要を表 1 に示す。ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジはアセトン 10 mL、ISO カラムは ISO/DIS 16000-33 に従い、トルエン 25 mL を用いて抽出した。濃縮倍率は、ろ紙サンプラー及び AERO カ

トリッジでは 10 倍、ISO カラムでは 25 倍であり、アセトンの濃縮は 30 分で完了したが、トルエンの濃縮には 4 時間を要した。

添加回収試験では、各サンプラーに DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ の 50 μ g/mL 混合溶液を 10 μ L 添加し (添加量: 各 50 μ g)、室内空気を 2 L/min あるいは 10 L/min の流速で 24 時間通気して回収率を求めた。

また、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを用いて、室内空気の同時測定を行い、2 L/min 及び 10 L/min の流速で 24 時間、室内空気を採取し、両サンプラーの測定値を比較した。

C. 結果

1. GC/MS 分析用カラムの検討

無極性、微極性及び極性の 3 種のカラムを用い、DINP-2 及び DIDP の標準溶液を別々に分析し、重ね書きしたクロマトグラムを図 6 に示す。DINP-2 及び DIDP のピークの出始めからで終わりまでの幅については、無極性カラムが DINP-2 : 2.3 min、DIDP : 3.0 min、微極性カラムが DINP-2 : 2.5 min、DIDP : 3.3 min、極性カラムが DINP-2 : 2.3 min、DISP : 3.2 min であり、両物質の重なり幅については、無極性カラムが 1.3 min、微極性カラムが 1.4 min、極性カラムが 1.5 min であった。一方、DINP-2 のピークの本数は、無極性カラム及び微極性カラムでは、主に 7 本、極性カラムでは主に 11 本であった。DINP 及び DIDP は異性体が多いことから、ピークが 1 本で検出される他のフタル酸エステル類に比べると、同じ濃度でもピーク Height が低くなる。したがって、異性体の分離が悪く、ピーク数が少ない方が、