

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

室内空气中揮発性有機化合物試験法の妥当性評価

研究分担者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨：室内空气中の総揮発性有機化合物には暫定目標値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が定められており、室内空気質を総合的に評価するための指標として利用されている。しかし、その試験法に関しては十分に確立されているとは言い難い状況であり、室内空気質の良否を判断する上で大きな障害となっている。そこで、本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、まず現行法の問題点を検証し、平成 28 年度後期を目途に妥当性評価を実施するための試験法原案について検討を行った。居住住宅での 24 時間サンプリングに対応できる流速を設定し、その際に問題となる VOC の拡散による汚染、換言すれば試料採取量の正の誤差については、拡散低減キャップの使用による汎用性の高い方法を考案した。これらの検討結果を踏まえて、TVOC 測定のための試料採取方法について原案を作成した。

研究協力者：香川 聡子 (横浜薬科大学)、酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、榎本 孝紀 (柴田科学株式会社)、丸島 渉 (柴田科学株式会社)、永田 淳 (株式会社島津製作所)、岩崎 貴幸 (株式会社パーキンエルマージャパン)、岩崎 貴普 (ジーエルサイエンス株式会社)、中村 貞夫 (アジレント・テクノロジー株式会社)、海福 雄一郎 (株式会社ガステック)、池田 四郎 (株式会社ガステック)

A. 目的

現在、厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 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。現行の室内濃度指針値が策定されてから既に 10 年以上が経過し、その間、指針値策定物質の代替として使用される化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されてきたものの、その実態が十分に把握されているとは言い難い状況であ

る。このような背景から、研究分担者らは、地方衛生研究所の協力を得て 2011 年度より全国規模の調査を実施し、代替溶剤等による室内空気汚染の実態を明らかとてきた。

この実態調査を進める際に、室内空气中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOC) や準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound, SVOC) の「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況が、室内濃度指針値の策定を進めていく上で障害となるおそれが顕在化した。一例として、暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が設けられている総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) については、室内空気の採取方法が特定されておらず、また、研究室間での変動等についても十分に検証がなされていないことから、採取方法や測定機器の差異等に起因する誤差が許容できる範囲を逸脱しているおそれもある。そこで、本研究では、妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、まず現行法の問題点を検証し、平成 28 年度後期を目途に妥当性

評価を実施するための試験法原案について検討を行った。

B. 実験方法

加熱脱離-GC/MSによる揮発性有機化合物の測定にはTD-20及びGCMS-QP2010 Ultra(島津製作所)を使用した。主要な測定条件を以下に記した。SCANモードで測定し、保持時間並びに主要イオンにより化合物を同定し、絶対検量線法で定量した。TVOCは*n*-Hexaneから*n*-Hexadecaneまでの範囲で検出されたVOCのピーク面積の総和をTolueneに換算して求めた。

[加熱脱離]

Desorption: 300℃, 10 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20

Trap Desorption: 280℃, 5min

Line and Valve Temp: 250

[GC]

Column: Rtx-1 (0.32 mm i.d. × 60 m, 1 μm)

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:20

Oven Temp: 40℃ - (5℃/min) - 280℃ (4 min)

[MS]

Interface Temp.: 250

Ion Source Temp.: 200

Scan Range: *m/z* 35-450

Scan Rate: 10Hz

C. 結果と考察

C-1. 現行法の問題点

現行のTVOC測定法はシックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書 - 第4回及び第5回のまとめ 別添3「総揮発性有機化合物(TVOC)の空気質指針策定の考え方について」(2000年12月15日)に示されている。その概略を表1に示した。

同報告書によれば、採取方法は「本検討会 中間報告書 - 第1回～第3回のまとめ(2000年6月26日)にて策定した、室内空气中化学物質の採取方法に基本的に従う。少なくとも2本の捕集管に空気を採取する。」とされ

ている。具体的には、「新築住宅では、室内空气中揮発性有機化合物の最大濃度の推定を目的として、30分換気後に対象室内を5時間以上密閉し、その後概ね30分間採取する。採取の時刻は揮発性有機化合物濃度の日変動で最大となると予想される午後2時～3時頃に設定することが望ましい。居住住宅では、日常における揮発性有機化合物の存在量や曝露量の推定を目的として、24時間採取する。室内空気採取は、居間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。」と定められている。また、個別のVOCの採取方法としては「固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法」、「固相吸着-加熱脱着-GC/MS」および「容器採取-GC/MS法」があるが、TVOCの採取方法に関しては「捕集管に空気を採取する」との記述から以下に示した加熱脱着法もしくは溶媒抽出法が想定されているものと推認される。

固相吸着 - 溶媒抽出 - GC/MS 法

新築住宅: 1 L/min程度の流量で概ね30分間採取する。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。

居住住宅: 100 mL/min程度の流量で24時間採取する。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。

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。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。

試料は、室内の2カ所及び室外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%程度の頻度で行う。

固相吸着 - 加熱脱着 - GC/MS 法

新築住宅： 概ね 30 分間、採取量が 1~5 L になるように流量を設定して採取する。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。

居住住宅： 24 時間、採取量が 5~20 L になるように流量を設定して採取する。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。

試料は室内の 2 カ所および室外 1 カ所でそれぞれ 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。

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。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。

ただし、いわゆる「標準物質」が存在しない TVOC 測定においては、測定値が試料採取方法や GC/MS への試料導入方法に大きく影響される可能性があることから、試料採取方法を厳密に規定する必要があるものと考えられる。また、加熱脱着法では 24 時間の採取量を 5~20 L と規定しているが、この場合の流速は 3.5 mL/min ~ 14 mL/min となる。このような流速域をカバーできる試料採取用ポンプは、TVOC 測定法暫定案が示されてから 15 年が経過した現在においても極めて限られた装置しか存在しない。さらに、Tenax TA を充てんした市販の吸着管を用いる場合、*n*-Hexane の Breakthrough Volume が 6 L 程度、Safe Sampling Volume が 3 L 程度であることを考慮すると、流速は必然的に 2 mL/min ないし 4 mL/min 以下でなければならない。この

ような低流速による試料採取では、後述するように VOC の拡散による吸着が無視できない影響を及ぼすことが知られており、TVOC 測定方法を確立するにあたっては、その影響を克服する必要もある。

C-2. TVOC 測定方法の主要な改良点

現在、室内空气中揮発性有機化合物の確立した測定法として、JIS A 1965: 2015 「室内及び試験チャンバー内空气中揮発性有機化合物の Tenax TA 吸着剤を用いたポンプサンプリング、加熱脱離及び MS 又は FID を用いたガスクロマトグラフィーによる定量」および ISO 16000-6:2011 “Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID” が存在する。ただし、室内空気の採取方法については必ずしも詳細に規定されているわけではなく、特に我が国独自の方法ともいえる居住空間における 24 時間採取に関しては、別途詳細な試験法の確立と妥当性の検証が必要である。そこで、平成 27 年度は、室内空気採取法の骨子を作成するとともに、拡散による汚染の防止方法ならびに必須 VOC リストの作成について検討を行った。以下に主な検討事項、変更点を列挙する。

TVOC の定義： 室内空气中の揮発性有機化合物を Tenax TA 吸着管を用いて採取し、加熱脱離 - ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) で測定する。このとき、*n*-Hexane から *n*-Hexadecane の間に溶出するピークの総和を TVOC といい、Toluene 相当量として定量する。

測定原理： 室内空気を Tenax TA 吸着剤を充填した吸着管に通し、揮発性有機化合物 (VOC) を捕集する。Tenax TA 吸着管に不活性ガスを通しながら加熱し、脱離した VOC を冷却トラップ/吸着トラップに再捕集する。次に、冷却トラップ/吸着トラップを急速に

加熱して脱離した VOC を無極性のキャピラリーカラムに導入し、ガスクロマトグラフ/質量分析計で測定する。

吸着管： 粒径 0.18 mm ~ 0.60 mm (30 ~ 80 メッシュ) の Tenax TA を、例えば、外径 6.4 mm、内径 5 mm、長さ 89 mm のガラス管またはステンレス管に充填したもの。使用前に、吸着管に不活性ガスを流しながら 300 °C で加熱してクリーニングを行う。

液体添加検量線用混合標準溶液： 一例として、各 VOC 成分 1 ng/μL、2 ng/μL、4 ng/μL、20 ng/μL、100 ng/μL、500 ng/μL および 1000 ng/μL の濃度で含む混合標準溶液 (メタノール溶液) を調製する。吸着管に不活性ガスを流しながら、精密シリンジを用いて混合標準溶液 1 μL ~ 2 μL を吸着管に注入する。

サンプリングポンプ： 質量流量による制御、ならびに積算流量の表示が可能で、2 mL/min の流速において 10%以内の精度でサンプリングできるもの。

加熱脱：オクタデカンの脱離効率が 95%以上となるように、脱離時間、温度およびガス流量を設定する。2 次トラップおよび Tenax TA 吸着管を用いた VOC 分析の脱離条件の一例を次に示す。

脱離温度： 280 ~ 300
脱離時間： 5 min ~ 15 min
脱離ガス流量： 30 mL/min ~ 50 mL/min
二次トラップの加熱温度： 280
二次トラップの冷却温度： -20
二次トラップ吸着剤： Tenax TA
トランスファーライン温度： 250

GC/MS による測定：

カラム：無極性 (100% ジメチルポリシロキサン)

GC/MS チューニング： DFTPP (Decafluoro-triphenylphosphine) のフラグメントパターン

を満足する方法で MS をチューニングする。

Scan 測定： 1 ピークあたり 10 ポイント以上の Data を取得できるように Scan 速度を設定する (例えば 3 Scans/sec)。

Scan 範囲は ~ m/z 450 (D6 由来の m/z 429 に対応するため)

検量線： 5 濃度以上

図 1 に VOC 標準物質 (各 100 ng) の分析例を示した。

前述したように、低流速で室内空気のサンプリングを行う場合、拡散による吸着管の「VOC 汚染」が問題となることが知られている。Markes 社の技術資料によれば、外径 6.4 mm (内径 5 mm) x 長さ 98 mm の吸着管の場合、VOC の取込み速度は各化合物の拡散係数に応じて 0.5 mL/min ~ 1.0 mL/min 程度である。

以前、研究分担者らが実施した全国調査では、Markes 社製の SafeLok と呼ばれる特殊な形状の吸着管を使用した。この吸着管では、前後の開口部に特殊な加工を施したキャップを詰めることによって、拡散距離を約 150 mm に延長し、内径を 0.4 mm まで減少させ、その結果として拡散による取込み速度を 0.3 μL/min まで抑制できる。しかし、公定法としての試験法を作成する場合には、特定の一社のみが販売する製品を用いることは必ずしも好ましいことではない。そこで、図に示したような、市販の PTFE 製異径ユニオンを用いる拡散低減キャップを考案した。外径 3 mm (内径 1 mm)、長さ 300 mm の PTFE チューブを接続したキャップを装着することによって、理論的には拡散汚染による見かけの取込み速度を 1 μL/min ~ 2 μL/min 程度、すなわちポンプの流速 2 mL/min の 1/2000 ~ 1/1000 に抑えることが可能になると期待される。平成 28 年度前期に、通常の吸着管および SafeLok 吸着管との比較を行って、拡散低減キャップの実用性を検証する予定である。

酒井 信夫,五十嵐 良明,埴岡 伸光,神野 透人:室内空气中総揮発性有機化合物の分析法に関する研究.日本薬学会第 136 年会 (2016.3)

D. まとめ

室内空气中の総揮発性有機化合物には暫定目標値として 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が定められており、室内空気質を総合的に評価するための指標として利用されている。本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、まず現行法の問題点を検証し、平成 28 年度後期を目途に妥当性評価を実施するための試験法原案について検討を行った。居住住宅での 24 時間サンプリングに対応できる流速を設定し、その際に問題となる VOC の拡散による汚染、換言すれば試料採取量の正の誤差については、拡散低減キャップの使用による汎用性の高い方法を考案した。これらの検討結果を踏まえて作成した TVOC 測定のための試料採取方法を用いて、来年度妥当性の評価を実施する予定である。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

なし

学会発表

- 1) Hideto Jinno, Toshiko Tanaka-Kagawa: WS 3 Safety of Consumer Products and their Risk Assessment, Revision of the Indoor Air Quality Guidelines in Japan: Consumer Products as Sources of Air Pollution in Indoor Environment . The 7th International Congress of Asian Society of Toxicology (2015.6)
- 2) 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 斎藤 育江, 武内 伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中 礼子, 竹熊 美貴子, 中野 いず美, 永田 淳, 酒井 信夫, 五十嵐 良明, 埴岡 伸光, 神野 透人:室内空气中総揮発性有機化合物の分析方法確立に関する検討.平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 3) 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 斎藤 育江, 武内 伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中 礼子, 竹熊 美貴子, 中野 いず美, 永田 淳,

表 1 現行の TVOC 測定法の概略

化合物(群)	測定方法	典拠
総揮発性有機化合物	固相吸着/加熱脱着-GC/MS法 固相吸着/溶媒抽出-GC/MS法	中間報告書 – 第4回及び第5回のまとめ 別添3 「総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds: TVOC) の空気質指針策定の考え方について」
<p>詳細なTVOC測定手順を作成・公表するまでの間、現時点のスキームは、欧州委員会共同研究センターの報告書による勧告手順を参考にし、以下の通りとしたい。</p> <p>本検討会中間報告書 – 第1回～第3回のまとめにて策定した、室内空气中化学物質の採取方法に基本的に従う。少なくとも2本の捕集管に空気を採取する。</p> <p>検出と定量</p> <p>TVOC値のスクリーニングのために直接読取法にて、指定範囲内のピーク面積をトルエン換算値として求める。スクリーニングにて暫定目標値を超過するような場合は、GC/MS法により出来る限り個別物質の同定及び定量を行う。定量した物質に相当するチャート上のピークのトルエン換算値を差し引き、代わりに厳密に定量した値を加える。この定量値の合計をTVOCとする。同定すべき個別物質については暫定的にリストに掲載されているが、実態調査を含め、現在精査・検討中である。</p>		

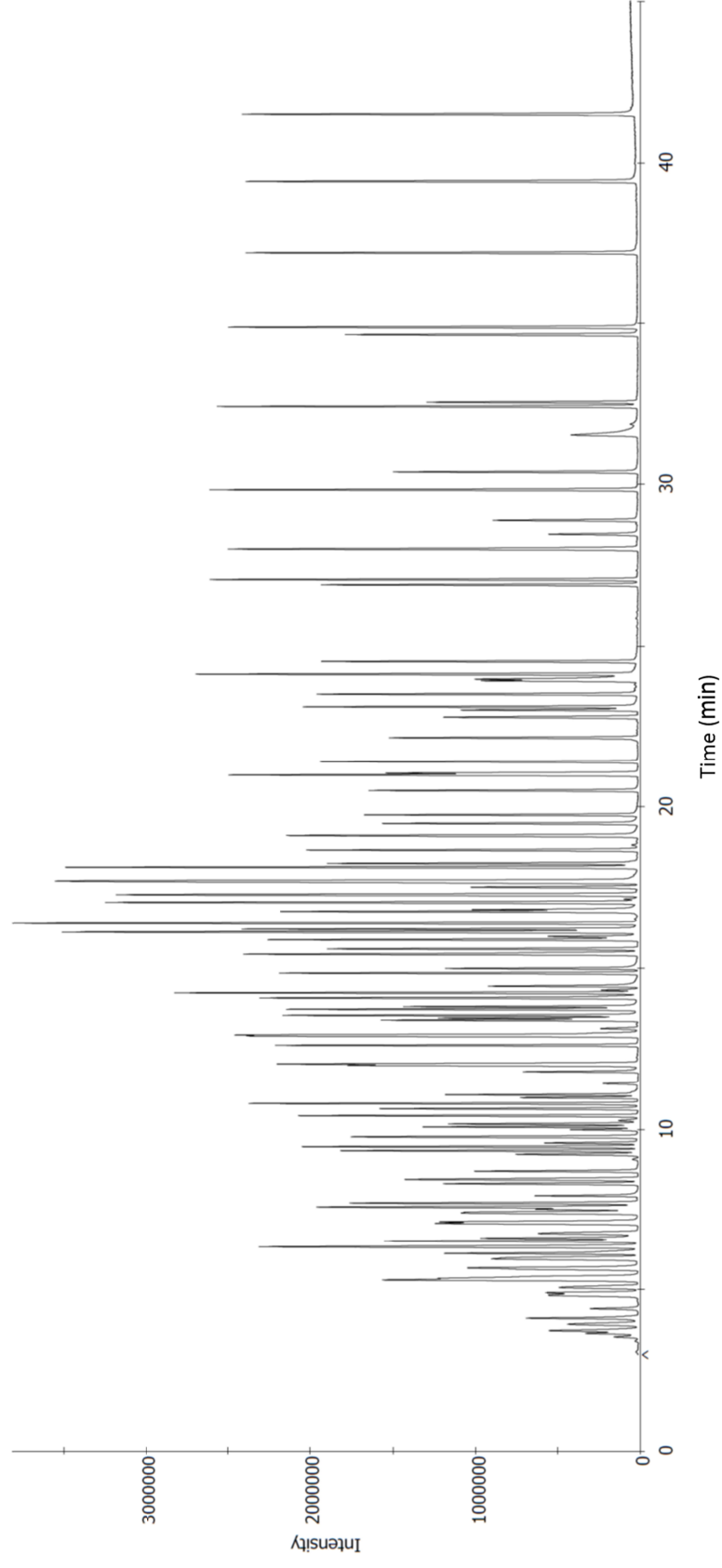


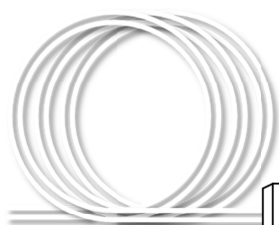
図 1 VOC 標準物質の TIC クロマトグラム

A

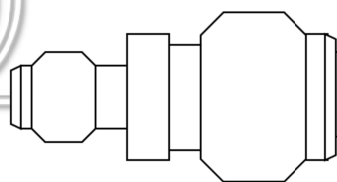


B

PTFE製細径チューブ



PTFE製異径型ジョイント



ステンレス鋼製またはガラス製吸着管

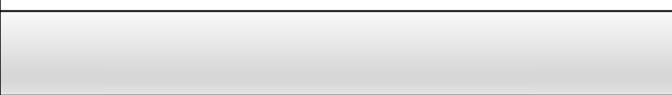


図2 SafeLok 吸着管 (A) および拡散低減キャップを装着した吸着管(B, 模式図)