

厚生労働行政推進調査事業費補助金 (化学物質リスク研究事業)
分担研究報告書

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: シックハウス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が、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、最終年度に予定されている測定方法の妥当性評価完了に向けて、評価手法の構築を行った。

研究協力者:

埴岡 伸光 (横浜薬科大学薬学部)
大河原 晋 (横浜薬科大学薬学部)
礒部 隆史 (横浜薬科大学薬学部)

果に基づいて判断することが必要かつ不可欠である。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、本年度は、最終年度に予定されている測定方法の妥当性評価完了に向けて、評価手法の構築を行った。

A. 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

B. 背景

B-1. これまでの測定方法の概要

フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの採取方法と測定法に関しては、「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 6 回 ~ 第 7 回のまとめ (別添 2) (別添 3-4)」平成 13 年 7 月 5 日¹⁾に暫定案として示されている。

示された暫定案に概ね則り、厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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」(研究代表者 神野透人)²⁾で平成 26 年度に実施した全国の 50 家屋を対象にした実態調査結果では、室内空気中の フタル酸ジ-*n*-ブチルの最高濃度は 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は 0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの最高濃度は 1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった³⁾。現在、室内濃度指針値として、フタル酸ジ-*n*-ブチルは 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定されているが、室内空気汚染状況としては最高濃度でもフタル酸ジ-*n*-ブチルは室内濃度指針値の 1/60、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては室内濃度指針値の 1/90 の濃度であり、室内空気からの曝露量は指針値と比べて十分低いことが判明している。

このように、かなり低いレベルの室内空気中フタル酸ジ-*n*-ブチル、および、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを検出し、精密な実態調査をするためには、定量下限値を可能な限り低く設定した測定条件を構築することが必要となる。そのためには、使用する分析機器の定量下限を低くできるような条件を設定すること、さらに、全作業工程におけるフタル酸エステル類の汚染を厳密にコントロールする必要がある。

また、分析の工程以外で定量下限値を下げるためには、十分量の空気採取を行わなければならない、空気吸引ポンプも大型で捕集時間も十分量が必要となる。空気捕集装置が大掛かりになればなるほど、空気採取場所への資材の運搬には車輛あるいは宅配便の使用が不可欠となる。また、空気採取中に空気採取装置から発生する音や振動が、居住者の生活に支障をきたし、「通常の生活を営みながら 24 時間空気採取する」ことが極めて難しい。今後、詳細曝露評価を進めるためには、多数の一般家庭居住者の協力が必要であるが、上記の事情から、調査協力者を募る際の困難が予想される。

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・定量する厳密な実態調査の試験方法とは別に、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、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、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。このような背景から、室内空気中フタル酸エステル類の実態調査法として汎用性の高い測定方法の確立が、今後の詳細曝露評価を進める上で極めて重要である。

B-2. シックハウス検討会における改訂室内濃度指針値の提案について

現在、室内濃度指針値として、フタル酸ジ-*n*-ブチルは 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6 ppb) に設定されているが、平成 28 年 10 月 26 に開催された第 20 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会において、これら 2 種フタル酸エステルについて指針値の見直しが提案された^{4, 5)}。

その理由として、

○フタル酸ジ-*n*-ブチルについては、厚生省が 2000 年に評価した経口曝露の TDI : 40 ~ 140 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を根拠に、吸入曝露への換算を行って設定された値 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、2014 年に食品安全委員会が最新の TDI として 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を設定した。

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、IPCS (国際化学物質安全性計画) が 1997 年に評価した経口曝露の TDI : 66 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を根拠に、吸入曝露への換算を行って設定された値 : 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、2013 年に食品安全委員会が最新の TDI として 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を設定した。

ことによる。

体重を 50 kg、一日呼吸量を 20 m^3/day として TDI から指針値(案)を導出した場合、

○フタル酸ジ-*n*-ブチル

(TDI : 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)

$$5 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 20 \text{ m}^3 = 12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

(TDI : 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)

$$30 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 20 \text{ m}^3 = 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

また、体重を 50 kg、一日呼吸量を 15 m^3/day とした場合は、

○フタル酸ジ-*n*-ブチル

(TDI : 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)

$$5 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 20 \text{ m}^3 = 16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
(TDI : 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)
 $30 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 15 \text{ m}^3 = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$

と設定されることが予想される。そこで、測定法としては指針値(案)の1/10~1/100の濃度を検出できる試験法として、定量下限値1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で検出できる調査方法を構築することとした。

C. 測定方法

測定方法の概要の詳細は、平成26年度分担研究報告書⁶⁾に示す。今年度、前述の改訂指針値(案)の1/10~1/100の濃度を検出できる試験法として、以下に測定方法を提案する。

C-1. 試薬

平成27年度報告書参照。

C-2. 器具および装置

C-2-1. 共線付き遠沈管あるいはスクリュウキャップバイアル :

容量10 mL程度。捕集剤として用いる後述の直径47 mmのODSフィルター1枚とアセトン5 mLを入れて栓の出来るもの。

C-2-2. マイクロシリンジ :

平成27年度報告書参照。

C-2-3. 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である。

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。

C-2-3-1. 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、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、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。

平成27年度の報告書においては、これまでの実施方法として、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を装着することとしていたが、ODSフィルターのみを捕集剤として使用した場合でも、同等の捕集効率を得られることが判明した(齋藤らの報告)^{7,8)}ので、試験法としては、石英繊維製のフィルターの使用を必須としない。ただし、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、ODSフィルター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を装着する。石英繊維製のフィルターは、フタル酸エステル類による汚染を低減する目的で、400℃で3時間加熱処理する。

なお、スチレン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填し、その上部にガラス繊維フィルターを配置し、O-リングで固定した構造の捕集部材が市販されている。この捕集剤については、洗浄済みの状態で市販されているためアセトン等による洗浄の工程を経ることなく、開封後、手指からの汚染のないようにフォルダーに装着してそのまま空気捕集が出来る^{7,8)}。

C-2-3-2. マスフローコントローラ :

平成27年度報告書参照。

C-2-3-3. ポンプ :

平成27年度報告書参照。

C-2-3-4. ガスメータ :

平成27年度報告書参照。

C-3. 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

たままの状態です。試料採取と同様に持ち運び。

C-3-1. 新築住宅における試料の採取：

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6回～第7回のまとめ(別添3-4)では、新築住宅における試料の採法方法として、

「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。」と記載されている。

しかし、10 L/minで30分間採取しても、捕集空気全量は300Lにしか満たないため、測定試料のほとんどが定量限界以下すなわち「検出せず」の結果となるおそれが高い。そこで、後述の居住住宅における捕集空気量とほぼ同程度、すなわち4 m³の空気を採取する捕集条件として、

「試料採取装置を用いて10 L/min程度の流量で概ね100分間採取する。」との内容を改定案として提案する。

C-3-2. 居住住宅における試料の採取：

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6回～第7回のまとめ(別添3-4)では、居住住宅における試料の採取方法として、

「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。」と記載されている。

本研究の最重要課題は、詳細曝露評価を実施するにあたり実現可能な空気採取法の確立であり、前述の通り、10 L/min程度の流量で空気採取可能なポンプの運搬については、調査実施者の負担が大きく、また、居室での24時間採取は、ポンプから発生する音や振動のために調査協力者の負担が大きい。そこで、現在汎用されるGC/MSの分析感度、ならびに、現在検討中である指針値の改定案(フタル酸ジ-*n*-ブチル：12.5 μg/m³～16.7 μg/m³、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル：75 μg/m³～100 μg/m³)を勘案し、改訂指針値案の1/10を定量下限値と設定した場合に、捕集空気量が約4 m³程度であれば、統計解析に耐えられる調査結果が得られると判断した。

そこで、今後、詳細曝露評価を実施にあたり「3 L/minの流量で24時間採取する。」との内容を、空気捕集条件として提案する。

C-4. トラベルブランク：

平成27年度報告書参照。

C-5. 二重測定用捕集部：

平成27年度報告書参照。

C-6. 試験液の調製

C-6-1. 試料空気試験液の調製：

平成27年度本研究班の報告書では、試料空気試験液の調製方法として、以下の内容を暫定案として提示した。

「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。」

上記暫定案では、フィルター抽出液の10倍濃縮液を分析試料とすることとした。しかし、フタル酸エステル類の分析に関しては、捕集部材の調製、抽出、分析過程での全ての工程におけるフタル酸エステル類の汚染が、分析結果に重大な支障をおよぼすことが指摘されていることから、「高純度窒素ガス吹き付けによる10倍濃縮」の工程を必須項目から割愛し、以下の内容の改定案を提案する。

【改定案】

空気採取後のフィルターは、ピンセットで筒状に丸めて1枚を遠沈管に入れ、アセトン5 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。

超音波処理後静置し、その上清をGC/MSによる分析試料とする。この場合、内標準液

はアセトン 5 mL 添加後に加える。

試料を濃縮して測定する場合、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。

C-6-2. 操作ブランク試験液の調製：
平成 27 年度報告書参照。

C-6-3. トラベルブランク試験液の調製：
平成 27 年度報告書参照。

C-6-4. 二重測定用試験液の調製：
平成 27 年度報告書参照。

C-7. 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（平成 27 年度報告書）。

C-8. 検出下限値及び定量下限値の求め方
平成 27 年度報告書参照。
目標定量下限値は指針値の 1/10 とする。

C-9. 濃度の算出
平成 27 年度報告書参照。

C-10. フタル酸エステル類の測定に係る注意事項
平成 27 年度報告書参照。

D. 測定法妥当性評価手法の構築
次年度、妥当性評価を完了することを目的として、その評価手法の構築を行った。

すなわち、次年度、複数の分析機関に、妥当性評価を目的とした協力を依頼することとするが、その内容としては、

対象とするフタル酸エステル類の汚染の極めて低い捕集部材を調製することが可能か。

対象とするフタル酸エステル類を正確に分析できるか。

の検証が重要な課題となる。

そこで、本年度は次年度の協力機関への依頼に先立ち、既知量のフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル

を添加した捕集部材、ならびにトラベルブランクとしてクリーンアップした捕集部材について抽出・分析を実施し、回収率、測定値のばらつきについて検証した。なお、実際の実態調査を想定して、「クリーンアップした捕集部材を宅配便で移送」する工程を加えた。

D-1. 実験方法

D-1-1. トラベルブランクならびにフタル酸添加捕集剤の調製

使用する器具、フィルターフォルダー等は、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（図 1）。直径 47 mm の ODS フィルター（Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製）は 1 枚につき 20mL のアセトンで 5 回浸漬洗浄し 5 分間風乾した（図 2）。洗浄したフィルターを同じくアセトン洗浄したフィルターフォルダー（EMO-47、GL サイエンス社製）に装着し、アルミホイルで包み、トラベルブランクとした。

室内空中の濃度を $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と仮定し、3L/min で 24 時間空気を捕集した場合、フィルターには各フタル酸エステルが約 $4\mu\text{g}$ 捕集されることになる。そこで、アセトン洗浄した ODS フィルターを、アセトン洗浄済みのピーカーに載せ、ODS フィルター一枚あたりのフタル酸エステル類の添加量が $4\mu\text{g}$ となるようにフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ $400 \mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で含むアセトン溶液 $10 \mu\text{L}$ をマイクロシリンジでフィルター上 5 箇所に滴下し、アセトン洗浄済みのフィルターフォルダーに装着して、アルミホイルで包んで検体とした。

フタル酸の汚染を低減した捕集部材として AERO カートリッジ（AERO Cartridge SDB-400HF, GL サイエンス製）を購入した。これは、アルミホイルで包まれた状態で納品されるが、そのアルミホイルを剥がし取り除き、新たにアルミホイルで覆い包みトラベルブランクとした。また、アルミホイルを剥がし取り除いた AERO カートリッジの前段のろ紙上に、フタル酸エステル類の添加量がそれぞれ $4 \mu\text{g}$ となるようにフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ $400 \mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で含むアセトン溶液 $10 \mu\text{L}$ をマイクロシリンジで 5 箇所に

滴下し、アルミホイルで覆い包んだ。それとは別に、アルミホイルを剥がし取り除いた AERO カートリッジの SDB 部分にフタル酸エステル類の添加量がそれぞれ 4 µg となるようにフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ 400 µg/mL の濃度で含むアセトン溶液 10 µL をマイクロシリンジで SDB 部分に注入したのち、アルミホイルで覆い包んで検体とした。

これらの捕集剤を宅配便で移送し、一週間以内に抽出操作を行った。

D-1-2. 捕集剤からの抽出

フォルダーに装着されたフィルターをピンセットを用いてアセトン洗浄済みの共栓付き試験管の底部に回収した。AERO カートリッジについては、固定のための O-リングをアセトン洗浄した治具を用いて外し、ろ紙と SDB を共栓付き試験管に回収した。アセトン 5 mL を添加し、共栓をしてさらに超音波処理中に共栓が浮かないようアルミホイルで共栓の上部を覆い被せた。10 分間超音波処理した後に軽く攪拌し、静置したのちに、上清を GC/MS 分析試料とした。

D-1-3. GC/MS による分析

ガスクロマトグラフ/タンデム質量分析計 (Shimadzu GCMA-TQ8030) により、各試料を定量分析し、添加量の回収率、ならびに測定値のばらつきを評価した。

分析条件を以下に示す。

【GC/MS 分析条件】

カラム：Rtx-5MS

30 m x 0.25 mm, 膜厚 0.25 µm

キャリアガス：He, 線速度 40 cm/sec

注入口温度：280

カラム温度：50 (1 min) – 50 /min
–200 –5 /min – 300

インターフェース温度：250

イオン源温度：200

測定モード：Q3 SIM

モニターイオン：

Dibutyl Phthalate:

定量イオン： m/z 149,

確認イオン： m/z 223

Bis (2-Ethylhexyl) Phthalate:

定量イオン： m/z 149,

確認イオン： m/z 279

D-2. 捕集ポンプの検証

市販の吸引ポンプについて、今回提案する下記の 2 種捕集剤を用いて負荷試験を実施した。

【捕集剤】

- ・前段；直径 47 mm の ODS フィルター (Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製)
- ・後段；直径 47 mm 石英繊維製フィルター (2500QAT-UP, 東京ダイレック製)
- ・AERO LE Cartridge SDB400HF SDB 400mg 充填

D-2-1. 捕集剤負荷試験

MP- 300N II および MP- 500N II (いずれも柴田科学株式会社製) をもちいて、MP- 300N II については 1.0 L/min ~ 3.0 L/min、MP- 500N II については 1.0 L/min ~ 5.0 L/min の範囲で捕集剤負荷試験を実施した。

D-2-2. 連続稼働試験

MP- 500N II (柴田科学株式会社製) をもちいて、二種の捕集剤をそれぞれ接続して 4.0 L/min の流量で、AC 稼働で連続稼働試験を実施した。

D-2-3. バッテリー試験

二種の捕集剤をそれぞれ MP- 500N II (柴田科学株式会社製) に接続して、附属のリチウムイオン二次電池 バッテリー LI-10N 型をもちいて連続稼働試験を実施した。

E-1. 実験結果と考察

E-1-1. トラベルブランク試験

トラベルブランクとして回収した 47 mm ODS フィルターまたは SDB Cartridge から回収したろ紙と SDB のアセトン抽出液をフタル酸エステルの 0.1 µg/mL アセトン溶液と比較した。GC/MS クロマトグラムを図 3 に示す。フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルいずれについても、定量の妨害となるピークは検出されなかった (図 3)。この結果から、今回提案する器具、フィルター等の洗浄方法によってフタル酸エステル

の汚染が極めて低レベルに抑えられること、また捕集剤の宅配便移送によるフタル酸エステルの汚染は回避できる可能性が高いことが明らかになった。

フタル酸エステルの 0.1 µg/mL アセトン溶液は、本研究で提案する方法で空気を捕集し（捕集量 4 m³）捕集剤をアセトン 5mL で抽出して分析する条件では、捕集空気 1 m³ あたり、各フタル酸エステル約 0.1 µg すなわち約 0.1 µg/m³ 空気に相当する。

$$\frac{0.1 \text{ } \mu\text{g/mL} \times 5 \text{ mL}}{4 \text{ m}^3} = 0.12 \text{ } \mu\text{g/m}^3$$

図 3 に示すトラベルブランクのマスキロマトグラムは 0.12 µg/m³ よりはるかに低い。平成 26 年度に実施した全国の 50 家屋を対象にした実態調査結果では、室内空気中のフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの中央値はいずれも約 0.6 µg/m³ であった³⁾ ことから、本試験法に則って測定器具や、捕集剤の洗浄、抽出過程までをフタル酸エステルの汚染なく実施することによって、定量下限値をより低く設定することが可能となり、詳細曝露評価結果として有用な情報が得られることが期待できる。

次年度予定している妥当性評価手順として、各調査協力機関には、捕集に要する器具ならびに捕集剤一式の洗浄、捕集部分の組み立て、その後にフィルター等捕集剤を回収してアセトン抽出によって得られた試験溶液を各機関での分析を依頼し、ブランク値がどの程度低減できるかについて評価することとする。

E-1-2. 試料添加回収試験

GC/MS クロマトグラムを図 4 に示す。また、添加回収率を表 1 に示す。

フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルいずれも、本研究で検証に用いた 2 種捕集剤間で顕著な差は認められず添加した量の 97%以上が回収され、その 5 回のばらつきも 5%以下であった。直径 47 mm の ODS フィルターを本報告書で示す洗浄法でクリーンアップした場合でも、市販の SDB カートリッジを使用した場合でも、いずれも良好に添加した検討対象物質を回収できること、また、そのばらつきが低いこと

が明らかになった。この結果から、本報告書に示す捕集剤の洗浄方法ならびに抽出法が適切であること、また、市販のクリーンアップ済み捕集剤が適用できることが明らかになった。

次年度予定している妥当性評価手順として、各調査協力機関には、それぞれ 4 µg のフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを負荷（空气中濃度各 1 µg/m³相当）した複数個の捕集剤を送付して、回収率およびそのばらつきを評価することとする。

E-1-3. 捕集ポンプ検証試験

E-1-3-1. 捕集剤負荷試験

MP- 300N II および MP- 500N II をもちいて、MP- 300N II については 1.0 L/min ~ 3.0 L/min、MP- 500N II については 1.0 L/min ~ 5.0 L/min の範囲で捕集剤負荷試験を AC 駆動条件で実施した結果、いずれの流量においても各ポンプの定流量使用範囲内となった。今回使用したポンプの重量は約 650g、外寸 145mm(W) × 67mm (D) × 95mm(H) であり、H26 年全国実態調査で使用したポンプの重量約 7.1 kg の 1/10 とコンパクトであり可搬型であるため、調査者ならびに協力者の負担がかなり軽減できる。

E-1-3-2. 連続稼働試験

MP- 500N II に二種の捕集剤をそれぞれ接続して 4.0 L/min の流量で、AC 稼働で連続稼働試験を実施した結果、定流量使用範囲の負荷を超えることなく、48 時間以上の駆動が可能であった。

E-1-3-3. バッテリー試験

二種の捕集剤をそれぞれ MP- 500N II に接続して、附属のリチウムイオン二次電池バッテリー LI-10N 型をもちいて連続稼働試験を実施した結果 3.5 L/min まで 24 時間以上の駆動が可能であった。この結果から、AC 電源がとりにくい屋外での 24 時間の空気捕集が可能であることが明らかになった。

以上捕集ポンプの検証試験結果から、本報告書で提案する捕集条件、すなわち直径 47 mm の ODS フィルターあるいは市販の SDB カートリッジを捕集剤として用い 3L/min の

流量で少なくとも 24 時間駆動可能な電源がとれない屋外でも適用できる可搬型空気捕集ポンプが調達可能であることが明らかとなった。

F. まとめ

フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに関する詳細曝露評価を可能にする調査者にも協力者にも負担の少ない試験方法を構築できた。

本年度提案する試験方法について、来年度複数の調査機関の協力を得て妥当性評価を実施する。

G. 健康危険情報

なし

H. 引用文献

- 1) 「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6回～第7回のまとめについて」
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1.html>
- 2) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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」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) 2016 年 3 月 4 日 第 19 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 議事録 <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000123565.html>
- 4) 第 20 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会、配付資料 1-2 <http://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000141174.pdf>
- 5) 2016 年 10 月 26 日 第 20 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 議事録 <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000144315.html>
- 6) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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

気中化学物質測定方法の開発」平成 27 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 28 年(2016)年 3 月 研究分担報告書 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

- 7) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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」平成 27 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 28 年(2016)年 3 月 研究分担報告書 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 齋藤育江
- 8) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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」平成 28 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 29 年(2017)年 3 月 研究分担報告書 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 酒井信夫 研究協力者 齋藤育江

G. 研究発表 学会発表

- 1) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 3–8 July, 2016.
- 2) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes, glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology

Conference, Rome, Italy, 1-4
September 2016.

- 3) 秋月真梨, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡 伸光, 五十嵐良明, 香川(田中) 聡子, 酒井 信夫, 神野透人: 間欠サンプリング法による室内空气中総揮発性有機化合物測定法の開発. 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 4) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純: 衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規). 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)



図1 使用器具のアセトン洗浄

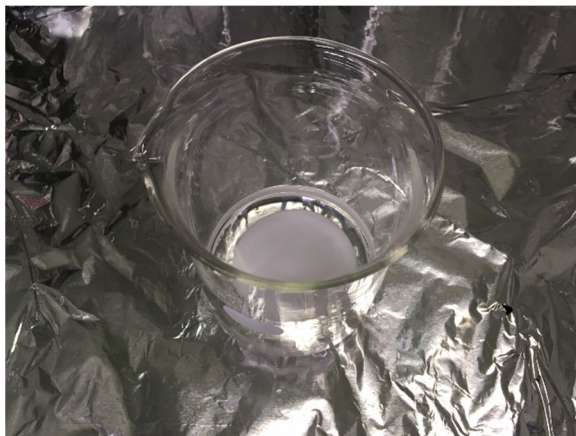


図2 空気捕集剤 (Empore Disk C18 Fast flow) のアセトン洗浄・風乾

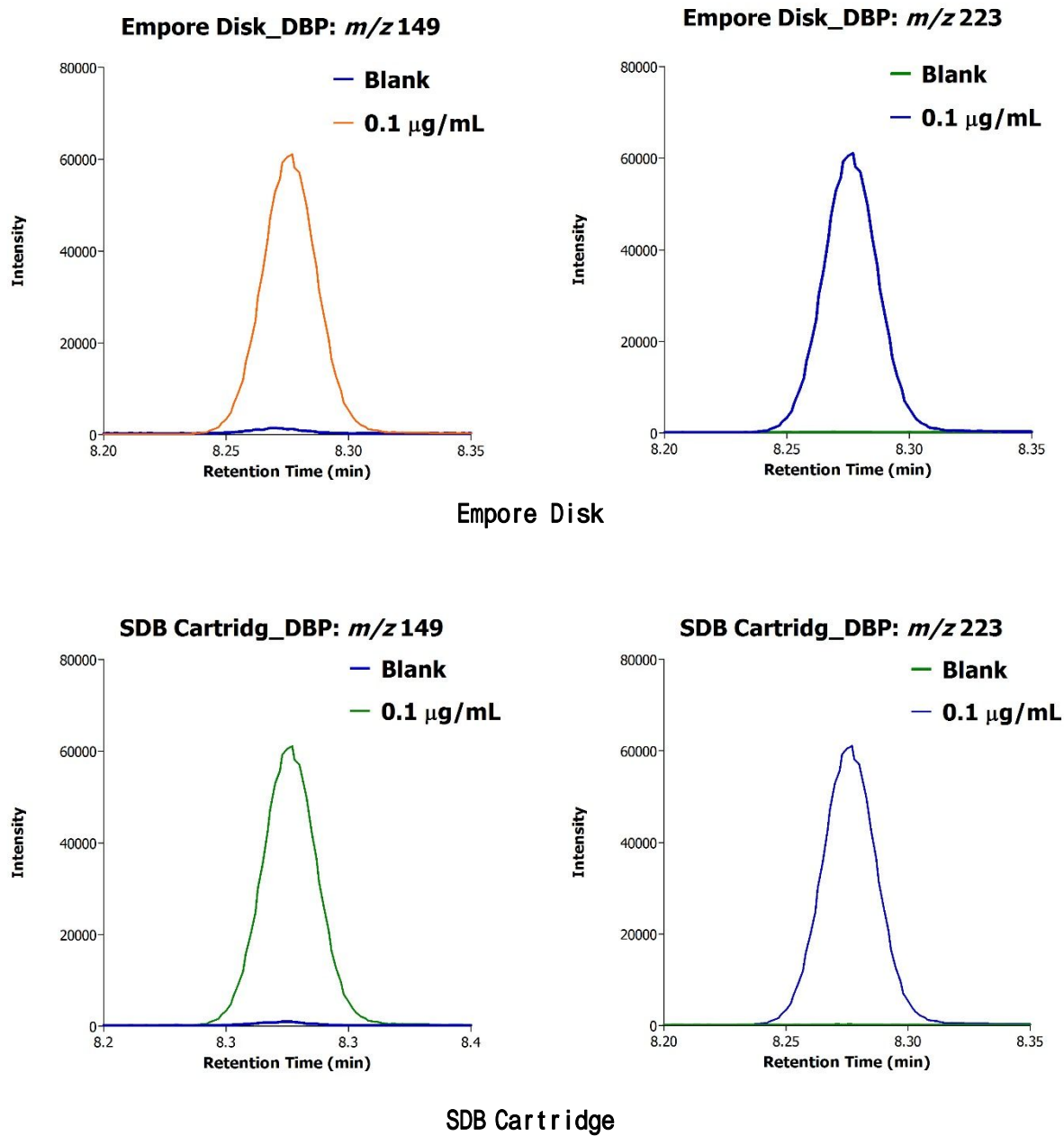
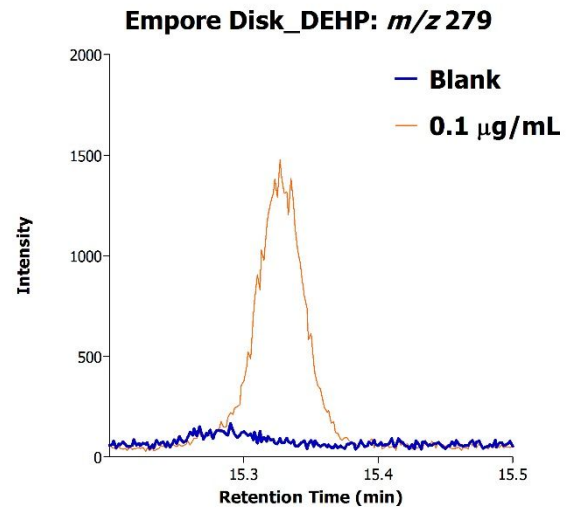
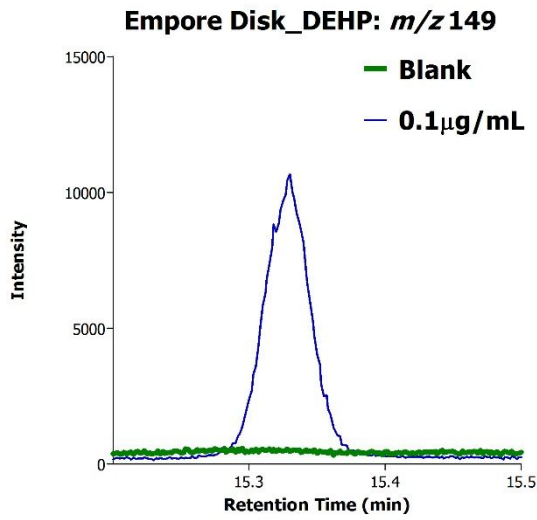
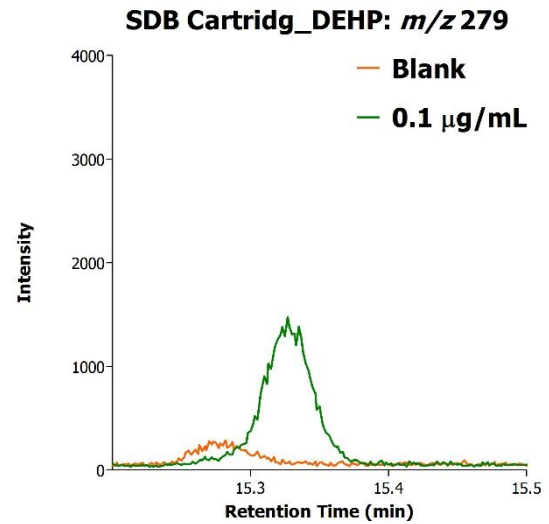
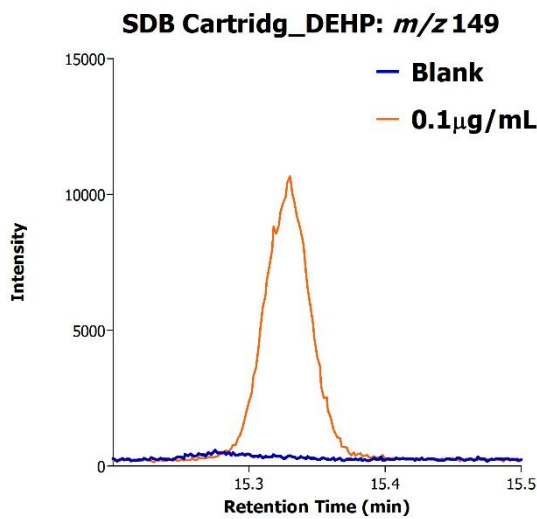


図 3-1 空気捕集剤のブランク試験結果 フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP)

トラベルブランクとして回収した捕集剤のアセトン抽出液、ならびにフタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) 0.1 $\mu\text{g/mL}$ アセトン溶液の GC/MS クロマトグラム。



Empore Disk



SDB Cartridge

図 3-2 空気捕集剤のブランク試験結果 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) トラベルブランクとして回収した捕集剤のアセトン抽出液、ならびにフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) 0.1 $\mu\text{g/mL}$ アセトン溶液の GC/MS クロマトグラム。

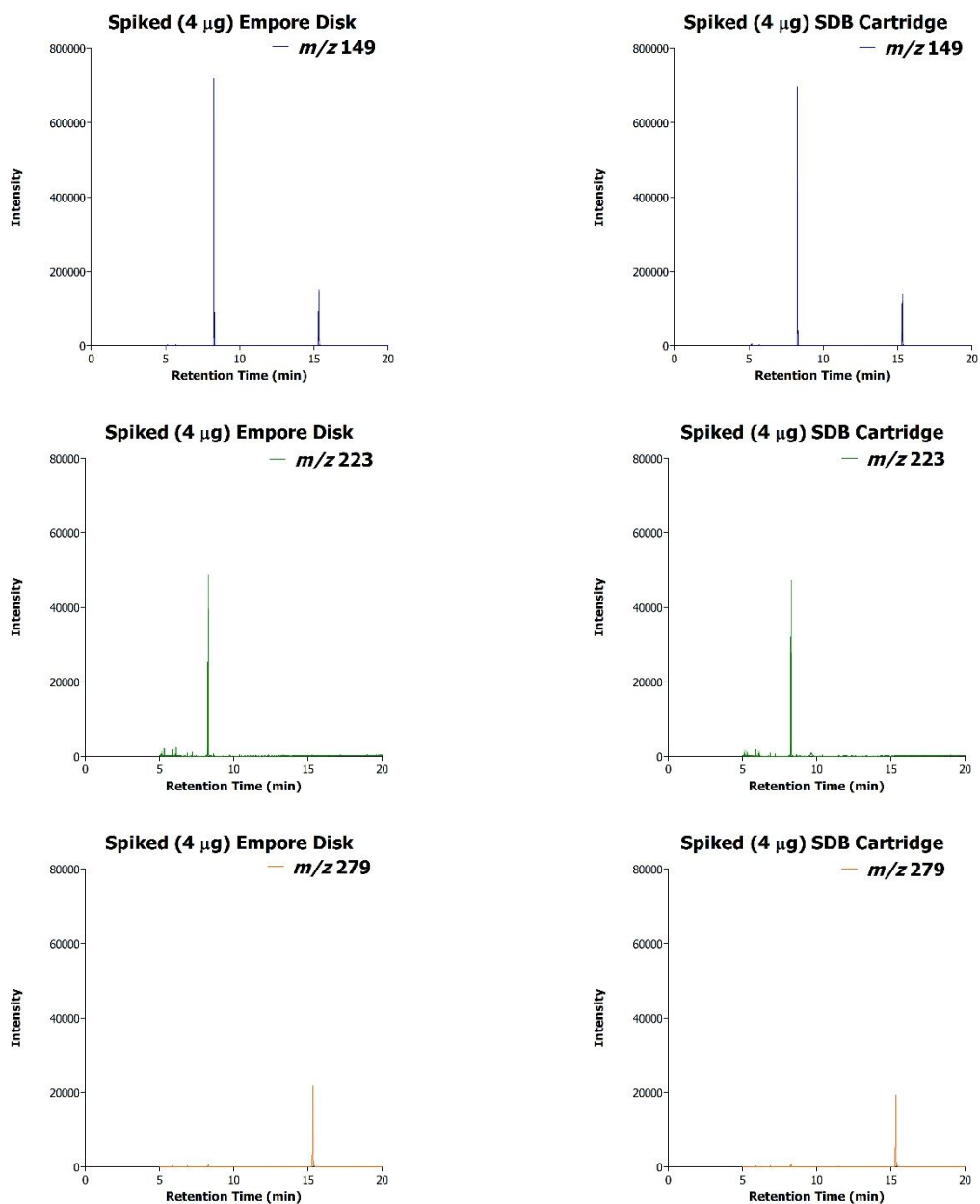


図4 フタル酸エステルの空気捕集剤から添加回収試験結果

フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) を各 4 μg 添加して、回収した捕集剤のアセトン抽出液の GC/MS クロマトグラム。本研究で提案する空気捕集ならびに抽出条件で試験した場合、各フタル酸エステル約 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 空気に相当。

表 1 捕集部材に添加したフタル酸エステル類の回収率とそのばらつき

Method	Dibutyl Phthalate				
	Extracts Conc. (ug/mL)	Amount (ug)	Calculated Atmospheric Concentration (ug/m3)	Calculated Atmospheric Concentration	
				Average	SD
Empore	0.8779	4.3894	1.0161	0.9637	0.0372
	0.8419	4.2095	0.9744	104.1%	3.9%
	0.7907	3.9536	0.9152		
	0.8176	4.0882	0.9463		
	0.8351	4.1755	0.9666		
SDB (Dropped)	0.7432	3.7161	0.8602	0.8985	0.0420
	0.8380	4.1902	0.9700	97.0%	4.7%
	0.7721	3.8605	0.8936		
	0.7590	3.7951	0.8785		
	0.7694	3.8468	0.8905		
SDB (Injected)	0.8250	4.1248	0.9548	0.9473	0.0424
	0.8664	4.3318	1.0027	102.3%	4.5%
	0.8341	4.1705	0.9654		
	0.7706	3.8531	0.8919		
	0.7962	3.9808	0.9215		

Method	Bis(2-ethylhexyl) Phthalate				
	Extracts Conc. (ug/mL)	Amount (ug)	Calculated Atmospheric Concentration (ug/m3)	Calculated Atmospheric Concentration	
				Average	SD
Empore	0.8316	4.1579	0.9625	0.9066	0.0378
	0.7832	3.9159	0.9065	97.9%	4.2%
	0.7395	3.6974	0.8559		
	0.7794	3.8968	0.9020		
	0.7831	3.9155	0.9064		
SDB (Dropped)	0.7494	3.7470	0.8673	0.9036	0.0474
	0.8505	4.2524	0.9843	97.6%	5.2%
	0.7794	3.8968	0.9020		
	0.7526	3.7632	0.8711		
	0.7718	3.8592	0.8933		
SDB (Injected)	0.8231	4.1157	0.9527	0.9329	0.0424
	0.8538	4.2688	0.9881	100.8%	4.5%
	0.7995	3.9973	0.9253		
	0.7541	3.7703	0.8727		
	0.7997	3.9986	0.9256		

