

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）
総括研究報告書

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

研究代表者 奥田 晴宏 国立医薬品食品衛生研究所 副所長

本研究では、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）において室内濃度指針値の新規策定もしくは改訂候補となっている化学物質の測定方法の開発及びその妥当性評価を行った。

1. 揮発性有機化合物

総揮発性有機化合物（TVOC）に関しては、標準試料の作製方法を検討し、一般家庭の室内空気をアクティブサンプリング法で同時に短時間 Tenax TA 吸着管に採取することによって、均一性に優れた試料を作製できることがわかった。TVOC のパッシブサンプリング法は、アクティブサンプリング標準試験法との一致は必ずしも十分でなかったが、検出される主要な揮発性有機化合物（VOC）の総和を TVOC の代替指標として用いることにより簡易試験法として活用の可能性があることを示した。

2-エチル-1-ヘキサノールの固相吸着-加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）による測定に際して、3 種の市販捕集管の適用性を評価した。ブランク試験、併行精度、検量線の直線性、長期間保存の安定性等を比較した結果、Tenax 単層捕集管が標準試験法に用いる捕集管として適することが明らかとなった。

固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）に用いる捕集管 5 種にそれぞれ VOC 44 物質を添加し、相対湿度を調整した清浄空気を通気したときの回収率を比較した。活性炭系捕集管は、湿度が高くなるほど回収率が良好な物質数は減少する傾向が見られた。湿度 80% の条件において回収率 70% 以上を満たさなかったのは、スチレン、ナフタレン、ノナナール、デカナール及びブタノールであった。樹脂系捕集管において、活性炭系捕集管より回収率が良好な物質数は少なかった。しかし、活性炭系捕集管で回収率が低かったナフタレン、ノナナール、デカナール、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの回収率はいずれの湿度条件でも良好であった。

グリコールエーテル類 20 種と環状シロキサン類 4 種の計 24 化合物を測定する溶媒抽出法の開発を行った。抽出溶媒としては二硫化炭素を採用した。捕集剤にカーボンビーズを用いた場合、プロピレングリコールを除き 60% 以上の回収率となった。室内再現性を評価したところグリコールエーテル類 8 化合物が不適、16 化合物は妥当性が担保されたが相対標準偏差が 10% を超過しているものもあった。

2. 準揮発性有機化合物

準揮発性有機化合物（SVOC）に関しては、ピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定法の妥当性評価を実施した。いずれの物質についても真度、併行精度及び室内精度は目安とした食品や水道の妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。これらのサンプリングに PUF フィルターを用いた場合、概ね良好な回収率が得られるが、ODS フィルターを用いるよりも抽出に用いる溶媒量が多く、定量下限が上がるということがわかった。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの2種の可塑剤を対象に構築した試験法について、4機関5研究室の協力を得てバリデーションを実施した。その結果、妥当性が確認され、標準試験法として作成できた。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の、実空間における仕上げ材からのSVOC放散速度の測定方法としての可能性を確認した。現場における新鮮空気の供給及びファルター機能としてTenax TA管を使用することで、室内空気中SVOC濃度の測定が可能であった。

3. 室内空気中化学物質試験法の国際規格の調査

室内空気質と関連する国際標準規格(ISO)の最新情報を収集した。2017年にISO 12219-6、ISO 12219-7、及び可塑剤分析のISO 16000-33が正式な規格となった。予備段階、委員会段階から照会段階(DIS)になった規格案が多く、新たなものはAirborne particles、PM2.5、Bacteriaなどで、アミンの測定方法は予備段階にある。

研究分担者

神野透人 名城大学薬学部教授
酒井信夫 国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部室長
香川聡子 横浜薬科大学薬学部教授
上村 仁 神奈川県衛生研究所理化学部
主任研究員
田辺新一 早稲田大学理工学術院
創造理工学部教授

研究協力者

五十嵐良明 国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部部長
田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部
小濱とも子 国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部
千葉真弘 北海道立衛生研究所生活科学
部生活衛生グループ主査
大泉詩織 北海道立衛生研究所生活科学
部生活衛生グループ
武内伸治 北海道立衛生研究所生活科学
部薬品安全グループ主査
斎藤育江 東京都健康安全研究センター
薬事環境科学部副参事研究員
大貫 文 東京都健康安全研究センター
薬事環境科学部主任研究員
金 炫兌 山口大学創成科学研究科助教

A. 研究目的

厚生労働省による現行の化学物質の室内濃度指針値が策定されて15年が経過し、その間、それらの代替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。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)では室内濃度指針値の見直し作業を進めているが、その作業には候補対象物質の詳細リスク評価を実施することが必要であり、室内汚染実態の正確な調査データが求められる。しかし、室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)や準揮発性有機化合物(SVOC)の測定方法は必ずしも十分に整備されているという状況にはない。また、室内濃度指針値を新規設定するには信頼性・妥当性が確認された標準試験法の提示が必要であり、その測定方法の策定が求められている。

本研究では、総揮発性有機化合物(TVOC)並びに今後室内濃度指針値が策定される可能性のある一群のVOC及びSVOCの試験法の開発及び妥当性評価を行う。近年、可塑剤、難燃材、殺虫剤などのSVOCの測定方法が国際標準化機構(ISO)に提案され、これらの国際規格(IS)化に向けた議論が進められている。本研究でも策定する測定方法が国際的に整合するよう、こうした動向について情報収集する。

TVOC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。そこで、試験法を確立する際に必須となる標準試料の作成方法について検討した。また、TVOCのアクティブサンプリング法の代替簡易試験法としてパッシブサンプリングについて予備的検討を実施した。

室内濃度指針値の新規策定候補物質の2-エチル-1-ヘキサノールの分析には、これまでTenaxとカルボキセンの二層式捕集管を用いた加熱脱離-GC/MS(TD-GC/MS)の適用が報告されていたが、JIS A1965(ISO 16000-6に基づく規格)や室内空気中化学物質の測定マニュアルではTenax単層捕集管を用いている。そこで、これまでの検討結果と突合し、それらの捕集効率や安定性等を比較した。

VOCの測定法としてはTenax TAを充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GC/MS法(加熱脱離法)が検討されているが、専用の加熱脱離装置は高価であり導入率も低い。多くの研究機関は固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)を採用していることから、この方法に関して基礎的なデータを得ることとした。VOC類44物質について溶媒抽出法に用いる複数の捕集管への添加回収試験を行い、主に湿度による影響を検討した。また、捕集効率の低下への対応策について考察する。

室内濃度指針値設定が検討されているブロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類10種及び環状シロキサン類4種にグリコールエーテル類10種を加えた24化合物についてはこれまで加熱脱離法と溶媒抽出法のそれぞれの分析条件等を比較検討してきたが、今年度は、汎用性の高い溶媒抽出法を詳細に検討した。

SVOCの殺虫剤(ピレスロイド系及びネオニコチノイド系)のサンプリング法を確立するため、わが国で汎用される石英フィルターとオクタデシルシリル固相抽出ディスク(ODSフィルター)を併用する方法とIS等で採用が検討されているポリウレタン樹脂フォーム(PUF)を用いる方法とを比較し、構築

した分析方法の妥当性を確認する。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては新たな室内濃度指針値が提案され、昨年度、その1/10~1/100の濃度(1 µg/m³)を検出する試験法について、4研究機関5研究室の協力の下に、選択性、真度、精度ならびに定量下限値について評価した。

SVOCは室内の堆積ダストに含まれ、PVC建材が室内のSVOC汚染源であることが報告されている。ISO-16000-25とJIS A1904として規格されているマイクロチャンバー法は、新品の建材からのSVOC放散速度の測定は可能であるが、住宅などに施工されている床材や壁紙からのSVOC放散速度は測定できないとされている。そこで、マイクロチャンバーを用いた現場における仕上げ材からのSVOC放散速度測定法を検討する。

これら策定する標準測定法とISとの整合性を図るよう、引き続きISO/TC146の国際会議等に参加し、室内空気質と関連する新たな情報や規格の動向を収集し、提供する。

B. 研究方法

B-1. 室内空気中TVOC試験法の妥当性評価

名古屋市内の集合住宅において、室内空気を採取した。GASTEC製GSP-300FT-2ポンプに不活性処理ステンレス製Tenax TA吸着管(Camsco社)を接続し、100 mL/minの流速で2.88 Lの空気を吸引した。TVOCの測定は加熱脱離装置TD-20及びGCMS-TQ8030(島津製作所)を使用した。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。

愛知県内10軒の室内空気をパッシブ法によりサンプリングした。SIBATA製パッシブガスチューブを室内の中央付近、高さ約1.5 mの位置に設置し、24時間放置した。活性炭に吸着したVOCsを二硫化炭素で溶出し、GC/MSで定量した。同時にアクティブ法によるサンプリングを行った。GLサイエンス製空気サンプリング用ポンプSP208-20Dualに不活性処理ステンレス製のSafeLok Tenax

TA吸着管 (Markes社) を接続し、2 mL/minの流速で24時間、室内空気を吸引した。測定は、TD-20およびGCMS-QP2010 Ultra (島津製作所) を用いた。

B-2 . 2-エチルヘキサノールの加熱脱離捕集剤の検討

Tenax単層ステンレスチューブ (TS, Inert stainless tube Tenax TA, CAMSCO社製)、Tenax/カルボキセンガラスチューブ (T/C, Tenax TA/Carboxen 1003, MARKES社製) 及びカルボトラップ/カルボキセンガラスチューブ (C/C, PEJ-02 Carbotrap B/Carboxen 1000, Sigma-Aldrich社製) の二層式捕集管の3種を用いた。捕集管はTC-20 (MARKES社製) を用いて高純度ヘリウムを通気し、100 で1時間及び300 で2時間コンディショニングした後、試験に供した。

メタノールに溶解した2-エチル-1-ヘキサノール及び内部標準物質であるトルエン-d8を捕集管に添加し、TD-GC/MS (TD-20およびGCMS-QP2010 ultra, 島津製作所製) を用いて測定した。

捕集管の適用性は、ブランクのチェック、併行精度 (n=10、ピーク面積の相対標準偏差%)、検量線 (0.5 ~ 100 ng) の直線性、VOC 48種によるTVOC値、長期間保存 (最高28日) の安定性等を比較することにより評価した。

B-3 . 溶媒抽出法によるVOCの添加回収試験

脂肪族炭化水素13物質、芳香族炭化水素11物質、ハロゲン化炭化水素9物質、その他11物質 (テルペン類2物質、エステル類3物質、カルボニル類3物質、アルコール類3物質) の計44種を対象とした。捕集管は、活性炭系吸着剤を充填した捕集管4種 (C1-C4) と、中極性のアクリルエステル樹脂を充填した捕集管1種 (R1) の計5種を用いた。

各捕集管に標準物質を10 µgを添加し、清浄空気を0.1 L/minで24時間 (144 L) 通気した。通気に用いた清浄空気は、相対湿度30%、50%及び80%に調製した。通気後、捕集管内の全充填剤 (前段及び後段) を試験管に移し、活性炭系吸着剤には二硫化炭素1 mLを、樹脂

系吸着剤にはジクロロメタンを1 mL加え、1時間、振とう抽出 (180 rpm) した。抽出液に内部標準物質を添加し、GC/MSで分析後、回収率の平均値及び変動係数を算出した (n=3)。なお、回収率が70%以上120%以下の範囲にあり、かつ変動係数20%以下を満たした結果を良好と判断した。

B-4 . 室内空气中VOCグリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定方法の開発

グリコールエーテル類20種及び環状シロキサン類4種の1000 µg/mL混合標準原液4 µL (4 µg) を、柴田科学社製ヤシガラ活性炭 (単層 / 2層) 及びスペルコ社製オルボ32 Small、柴田科学社製カーボンビーズ (2層)、スペルコ社製オルボ91、及びアンバーライト XAD-7が充填されたスペルコ社製オルボ615 (2層) の6種に添加した。1 L/minの流速で30分間通気した後、アセトン、二硫化炭素またはジクロロメタンにて抽出した後、内部標準物質としてトルエン-d8の100 µg/mLメタノール溶液を10 µL添加し、GC/MSで分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、4 µg/mLの標準溶液の結果と比較し、回収率を算出した。

妥当性評価試験は、捕集管にカーボンビーズを用い、2人、1日2併行、3日間で行った。「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物を参考に、真度70 ~ 130%、併行精度20%以下、室内精度25%以下を満たす物質を適とした。

混合標準溶液の添加及び通気は行わず、2層ヤシガラ活性炭の充填剤を二硫化炭素1 mLで抽出し、内部標準物質であるトルエン-d8のメタノール溶液に代わりメタノールまたはエタノール10 µLを添加したものを分析し、抽出時に発生する副生成物を確認した。

B-5 . 室内空气中SVOC (殺虫剤) 試験法の開発

ピレスロイド系殺虫剤、ネオニコチノイド系殺虫剤のうち、アレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェントリン、アクリナ

トリン、ペルメトリン、トラロメトリン、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェンはGC/MS、ジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルはLC/MSでの測定対象化合物とした。それぞれ1mg/Lの混合標準液0.1mLを、洗浄した石英フィルター（東京ダイレック製Model 2500 QAT-UP）及びエムポアディスク（住友3M製C18、以下、ODSディスクと表記）またはPUFフィルター（東京ダイレック製）に添加した。

GC/MS測定用試料溶液は、石英フィルターとODSディスクにアセトン7~8mLを加えて10分間超音波抽出した後、遠心分離した。内部標準溶液（ペルメトリン-d5のアセトン溶液）を添加して濃縮後、アセトンで1mLとしたものをGC/MSに注入し、SIM法で定量した。

LC/MS測定用試料溶液は、アセトニトリルでの抽出液に内部標準溶液（イミダクロプリド-d4のアセトン溶液）を添加し、20%アセトニトリル水溶液で50mLとした。これをLC/MSに注入し、MRM法で定量を行った。なお、PUFからの抽出法は、基本的にODS法と同じとした。

食品検査や水道水検査の妥当性評価ガイドラインに従い、GC/MS測定項目については各回2併行で6回試行し、LC/MS測定項目については各回2併行で5回試行して真度、併行精度、室内精度を求め、捕集剤を比較検討した。

B-6．室内空气中SVOC試験法の妥当性評価

2種類の捕集剤、Empore Disk C18 Fast flow（直径47 mm、3M製）及びAERO Cartridge SDB-400HF（GLサイエンス製）に既知量のフタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを負荷して検体とした。なお、Empore Disk C18 Fast flowについては、あらかじめアセトン洗浄し風乾したものをを用いた。これらの検体を宅配便で協力機関研究室に移送し、各研究室でアセトン抽出し、各研究室のGC/MS分析法によって定量し、回収率を求めた。また、回収率の研究室間のばらつきを評価した。

なお、各研究室に配付した妥当性評価用検体の試料負荷精度、並びにブランク試料調製の精度を確認した。さらに、汚染を低減した捕集剤を精度よく調製できるか確認するため、各研究室においても未洗浄のEmpore Disk C18 Fast flow及びフィルターフォルダー（EMO-47、GLサイエンス社製）を洗浄、装着し、アセトン抽出したものをGC/MS分析した。

B-7．マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討

現場測定用の装置は2つのポンプを有し、マイクロチャンバーへの新鮮空気の供給流量は30ml/min、吸引流量は15 ml/min、供給側にはベントラインを設ける構成とした。

現場測定装置にTenax TA管2本をテフロン接続ジョイントI型で連続させ、上部をTenax TA、下部をTenax TAとした。室内空気を24時間吸引した後（42.3L）、Tenax TA管に捕集された化合物をGC/MSで分析した。分析対象とした化合物は、環状シロキサン類D6、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、フタル酸エステル類、リン酸トリエステル類、及びアジピン酸エステル類で、測定は3回行った（破過実験）。

マイクロチャンバーに試験片を設置せず、24時間装置を稼働した後、マイクロチャンバー内の化合物濃度を測定した（バックグラウンド実験）。

市販のPVC建材の試験片を用い、JIS A 1904の条件に従ってマイクロチャンバー法及び現場測定方法を実施した。JIS A 1904の測定方法は放散試験と加熱脱離試験の二つの工程で試験を行う。1段階の放散試験はチャンバー内の空气中SVOC物質を捕集したものであり、2段階の加熱脱離試験はチャンバーの内表面に付着したSVOC物質を加熱脱離装置を用いて回収したものである。放散捕集と加熱脱離捕集の結果を合わせた捕集量を、総捕集量とした。測定は3回ずつ行った。各測定方法から求められたSVOC放散速度を比較した。

B-8．室内空气中化学物質試験法の国際規格

の調査

2017年度のISO/TC146/SC6の事務局報告書を参考にし、現在規格されているIS規格やISO/DIS（国際規格案）とAWI（作業草案）など、室内空気質関連の規格・新提案等について調査した。

C．研究結果

C-1．室内空气中TVOC試験法の妥当性評価

Tenax TA吸着管10本に採取した2.88 Lの室内空気中のTVOCの平均値は338 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、その相対標準偏差(RSD)は1.4%であった。d-Limonene、Styrene、Ethyl Acetate等個々のVOCにおいても同等のRSDであった。

NIHS標準法とパッシブサンプリング法で採取した試料のTVOC値の相関係数は0.9264であるものの、パッシブサンプリングによるTVOC値は標準法の50%程度であった。なお、検出されたVOC上位17物質の量はTVOCの71%を占めた。

C-2．2-エチルヘキサノールの加熱脱離捕集剤の検討

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン- d_8 を各捕集管に添加してピーク面積を比較した。T/CとC/CはTSと比較して、2-エチル-1-ヘキサノールは96.1, 89.5%、トルエン- d_8 は98.9, 95.5%と小さかった。2-エチル-1-ヘキサノールの検量線の直線性は、いずれの捕集管でも0.999以上と良好な直線性が得られた。空気を約3L捕集することを想定した場合、検量線範囲0.17 ~ 33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が定量可能である。VOC 48種混合標準溶液を測定したところ、TSとT/Cはほぼ同等のTVOC値が得られた。一方、C/Cはクロマトグラム後半に溶出するC数の多い化合物の保持効率あるいは脱離効率が低かった。

C-3．溶媒抽出法によるVOCの添加回収試験

VOC 44種を活性炭系捕集管(C1-C4)と樹脂系捕集管(R1)に添加し、湿度を30%、50%、80%に調整した空気を通過させた後、溶媒抽出した。活性炭系捕集管と樹脂系捕集管とを比較すると、いずれの湿度条件においても活性炭系捕集管の方が良好という物質数が多か

った。脂肪族炭化水素13物質の回収率は良好であった。芳香族炭化水素11物質のうちスチレンは、湿度が高くなると回収率が約20%低下した。ナフタレンは、樹脂系捕集管の方が良好な回収率が得られた。ハロゲン化炭化水素9物質については、捕集管の間で差が見られた。樹脂系捕集管では、リモネン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート(TXIB)、ノナナール、デカナール、2-エチル-1-ヘキサノール及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(テキサノール)の回収率が良好であった。

C-4．室内空气中VOCグリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定方法の開発

グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の捕集剤からの抽出溶媒として、二硫化炭素に追加してアセトンを検討した。おおむね良好な回収率が得られたが、エチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率は低かった。二硫化炭素を用いた際に回収率が低かったプロピレングリコールに関しては、アセトンではいずれの捕集剤からも良好な値となった。一方で、アセトンを用いると内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)が低下し、回収率にはばつきが見られた。

次に、単層及び2層ヤシガラ活性炭に添加した化合物を二硫化炭素で抽出した。単層ヤシガラ活性炭では、14種類のグリコールエーテル類の回収率が60%を下回り、2層と比較すると低くなる傾向が見られた。カーボンビーズでは、プロピレングリコールを除き60%以上の回収率となり、おおむね良好であった。オルボ615では、カーボン系充填剤に比べると回収率は低かった。これらの結果を踏まえ、捕集剤はカーボンビーズ、抽出溶媒は二硫化炭素の組み合わせが良いとし、妥当性評価を行った。

24化合物のうち、グリコールエーテル類8化合物の真度が70%を下回り不適となった。他の16化合物については目標値を満たしたが、室内精度が10%を超過する化合物が確認された。実験日の室内湿度と回収率との関係を解析した結果、湿度により回収率が60%未

満となる化合物の数に差があった。

C-5 . SVOC (殺虫剤) 試験法の開発

ピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定方法(ピレスロイド系:GC/MS法、ネオニコチノイド系:LC/MS/MS法)について妥当性評価を行った。いずれの化合物の真度、併行精度、室内精度とも食品検査あるいは水道水検査の妥当性評価ガイドラインの目標値(真度70%~120%、併行精度25%、室内精度30%)を満足していた。サンプリング法について、各化合物をポリウレタンフォーム(PUF)に採取し、抽出した際の回収率はいずれも概ね良好な回収率を示した。

C-6 . 室内空气中SVOC試験法の妥当性評価

フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを添加したEmpore Disk C18 Fast flow及びAERO Cartridge SDB-400HFをそれぞれの研究室で分析し、回収率を求めた。フタル酸ジ-n-ブチルの回収率は、85.3%~107.9%(Empore Disk)、92.1%~105.0%(AERO Cartridge)で、フタル酸2-エチルヘキシルの場合は、回収率は84.5%~107.3%(Empore Disk)、73.3%~103.3%(AERO Cartridge)であった。室内再現性は、フタル酸ジ-n-ブチルについてEmpore Diskの場合で最高値8.3%、AERO Cartridgeは最高値7.5%、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、Empore Diskで最高値20.7%、AERO Cartridgeでは最高値8.1%であった。室間再現性については、フタル酸ジ-n-ブチルのEmpore Diskの場合、回収率99.9%、相対標準偏差8.6%、AERO Cartridgeの場合、回収率99.1%、相対標準偏差5.1%であった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、Empore Diskの場合、回収率96.7%、相対標準偏差9.7%、AERO Cartridgeの場合、回収率91.3%、相対標準偏差13.1%であった。

次に、未洗浄のEmpore Disk C18 Fast flow及びフィルターフォルダー(EMO-47、GLサイエンス社製)を各研究室において洗浄後アセトン抽出してGC/MS分析した。この

空試験での最高値は0.049 µg/mLであった。これに3を乗じた数値を流速3 L/minで24時間捕集時の空气中濃度に換算、分析熟達度を考慮して、1 µg/m³を定量下限値とした。

C-7 . マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討

室内空気をTenax TA に24時間吸引したときに検出された物質はDBP、DEHP(各々0.35 µg/m³)で、他は検出限界以下であった。一方、Tenax TA は全て検出限界量以下(<1ng)であった。一般空間で24時間現場測定機を稼働してもコンタミが少ない新鮮空気の供給が可能であることが確認できた。

マイクロチャンバーのバックグラウンドとしてはBHT、C16、DBPが高かった。特に、DBPは1167ngであり、コンタミ原因としては、マスフロー流量計に使用されているオリングが考えられた。

試験片から放散された物質はDBP、DEHP、DINPであった。しかし、上記のように現場測定装置からはDBPのコンタミが確認されていることから、DEHP、DINPの放散速度をマイクロチャンバー法と現場測定法とで比較した。DEHPの場合、マイクロチャンバー法は放散速度10.26~12.63[µg/(m²·h)]、平均放散速度11.58[µg/(m²·h)]、現場測定方法の場合、放散速度11.05~16.57[µg/(m²·h)]、平均放散速度13.15[µg/(m²·h)]と、両方法の整合性は高かった。DINPも同様であった。

C-8 . 室内空气中化学物質試験法の国際規格の調査

ISO の WG3(VOCs), WG18 (Flame retardants), WG20 (Phthalates), WG22 (Brominated flame retardants)は本研究グループとの関連性が高い。2016年、ISO/AWIであった12219-8、ISO/AWI-16000-23、24、34、36、37がDISに変更されており、ISO/AWI 12219-9はCDになっている。また、ISO/AWI 16000-35: Indoor air-part 35 Measurement of polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane and hexabromobenzeneは審査結果により、削除された。昨年まで審査中であった規格の中、

ISO 12219-6: Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Small chamber method, ISO 12219-7: Odour determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements, ISO 16000-33: Determination of phthalates with GC/MSが正式な規格となった。

D. 考察

TVOC試験法の妥当性評価を進めるに当たり、参加機関に配布する標準VOC添加吸着管を作製した。実空気をサンプリングした吸着管試料のTVOC値のRSDは1.4%と、均一性のとれた問題のない品質のものができることを確認した。TVOCの構成成分ごとの精度についても同程度のRSDで、化合物を吸着管に直接負荷するよりも小さく、実試料を採取して作製した吸着管の有用性が確認された。

パッシブサンプリング法とNIHS標準法との相関性は良好であるものの、パッシブサンプリング法によるTVOC値は標準法で得られた値よりかなり少なかった。これは各VOCのサンプリングレートが小さく、標準法と比較してTVOC値が低く見積もられるためと考えられる。検出された上位17物質はTVOCの大部分を占めることから、これらのTVOC代替指標としての適用可能性を明らかにすることにより、上記のパッシブサンプリング法の欠点が補えられる可能性がある。

TenaxはC6-C30、カルボキセンはC2-C5、カルボトランプはC5-C12の分析に推奨されている。本測定条件では2-エチル-1-ヘキサノールはC10のn-デカンとC11のn-ウンデカン間に保持され、トルエン-d8はC7のn-ヘプタンとC8のn-オクタンの間に保持された。よって、2-エチル-1-ヘキサノールの測定にはTenaxが必須であることが証明された。先行研究においてもT/Cでの捕集が良好な結果を得ていることから、2-エチル-1-ヘキサノール

の分析にはTS及びT/Cが優れていると思われる。なお、サンプリング後の捕集管を28日間室温保存すると捕集したVOCのピーク面積が減少することから、速やかに測定することが重要である。

VOCの測定は、Tenax TAを充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GCMS法（加熱脱離法）が提案されているが、汎用性も高い固相吸着-溶媒抽出-GCMS法（溶媒抽出法）も選択できるか検討した。検討した活性炭系捕集管4種のVOCの添加回収試験結果は類似しており、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、テルペン類、エステル類は、いずれの湿度条件においても良好な結果が得られた。しかし、スチレン、ナフタレン、ノナール、デカール及びブタノールの5物質については、回収率が70%以下であった。ナフタレンは、良好な回収率が得られた樹脂系捕集管（R1）との併用も対応策として有効と考えられた。スチレン、ノナール、デカール及びブタノールの4物質は、高湿度になるほど回収率が低下した。スチレンについては、脱離効率が高い細孔構造の吸着剤への変更やスチレンの重水素置換体による回収率補正法が有効と考えられる。

残りの3物質は極性物質であり、対応策としては、抽出溶媒の極性を上げる方法や樹脂系捕集管を併用する方法が有効と考えられた。

グリコールエーテル類、環状シロキサン類の捕集方法を検討した結果、捕集剤はカーボンビーズ、抽出溶媒は二硫化炭素の組み合わせが良いと考えた。この条件で2人、1日2併行、3日間の妥当性評価を行った。24化合物のうち、グリコールエーテル類8化合物の真度が70%を下回ったが、他の16化合物については「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物の目標値を満たした。しかし、室内精度が10%を超過する化合物があり、ばらつきが懸念された。実験日の室内湿度と回収率とを解析した結果、回収率が60%未満となる化合物の数に差があった。分析する際には湿度等の測定環境についても配慮する必

要があると考えられた。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の添加回収試験の結果、構築したGC/MSまたはLC/MS法の妥当性が確認できた。LC/MS分析用の内部標準として使用したイミダクロプリド-d4溶液を長期保管した場合イミダクロプリドのピークが検出され、重水素と水素の交換が考えられた。よって、測定対象化合物のサロゲート化合物を使用する場合は、試薬の使用期限を定め、定期的に試薬の純度に変化がないか確認することが必要と思われた。これらをPUFで捕集する場合、概ね良好な回収率が得られたが、抽出に用いる溶媒量が多く、環境負荷の大きいと考えられる。また、抽出後の濃縮操作ができないLC/MS分析する化合物では定量下限値が上がってしまうことを考慮すると、ODSディスク法の方がより好ましいと思われた。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシル試験法のバリデーショ用試料としては、Empore Disk又はAERO Cartridgeにフタル酸エステルを負荷したもので、真度及び併行精度の高い適切な試料が作成できることを確認した。未洗浄のEmpore Disk及びフォルダーを自家洗浄、装着したものの空試験を実施して得られた値に3を乗じた値をもとに、流速3 L/minで24時間捕集時の空气中濃度に換算した。計算では両物質とも0.1 µg/m³の濃度まで測定可能であるが、今回の結果がフタル酸エステル類の分析の経験の豊富な熟練者によって実施されたことを考慮して1 µg/m³と考えた。これは指針値(案)の1/10~1/100の濃度を定量可能な値であった。

マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討を行った。バックグラウンドにDBPが検出されたため、DEHP、DINPについて放散速度を比較したが、マイクロチャンバー法と現場測定法の両方で違いは少ないことがわかった。今回の現場測定方法は、今後、気中SVOC濃度、ハウスダスト中SVOC濃度と施工されている建材の放散速度との相関性を調査するために、役に立つ測定方法である

と考えられた。

今年度ISO 12219-6、ISO 12219-7、ISO 16000-33 が正式な規格となった。特に16000-33 は可塑剤分析の規格であり、本研究との関連が高いと考えられる。また、DIS段階になっている規格も多かった。今後、Airborne particles、PM2.5、Bacteria などについての新たな規格作成が議論されることが考えられる。アミンは測定方法の規格化がまだであるが、今後新たな室内汚染物質として、注目する必要がある。

E. 結論

本研究は、VOC及びSVOCの測定方法の開発及び妥当性評価を行い、国際的に整合性のとれた標準試験法を提案することを目指とした。

TVOC標準試料は、一般家庭の室内空気をアクティブサンプリング法でTenax TA吸着管に採取することによって、均一性に優れた試料を作製できることがわかった。TVOCのパッシブサンプリング法は、アクティブサンプリング標準試験法との一致性は必ずしも十分でなかったが、検出される主要なVOCの総和を代替指標として用いることで活用の可能性があることを示した。

2-エチル-1-ヘキサノールの固相吸着-加熱脱離-GC/MS法(加熱脱離法)測定に用いる捕集管としてはTenax単層捕集管が適することが明らかとなった。

固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)に用いる捕集管にVOC 44物質を添加し、相対湿度を調整した清浄空気を通気したときの回収率を比較した。活性炭系捕集管は、湿度が高くなるほど回収率が良好な物質数は減少する傾向が見られた。樹脂系捕集管において、活性炭系捕集管より回収率が良好な物質数は少なかった。しかし、活性炭系捕集管で回収率が低かったナフタレン、ノナール、デカール、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの回収率は良

好であった。

グリコールエーテル類 20 種と環状シロキサン類 4 種の測定法の開発を行った。抽出溶媒としては二硫化炭素を採用した。捕集剤にカーボンビーズを用いた場合、プロピレングリコールを除き 60%以上の回収率となった。室内精度はグリコールエーテル類 8 化合物が不適、16 化合物は妥当性が担保されたが RSD が 10%を超過しているものもあった。

SVOC に関して、ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定法の妥当性評価を実施した。いずれの物質についても真度、併行精度及び室内精度は目安としたガイドラインの目標値を満たした。これらのサンプリングには PUF フィルターよりも ODS フィルターを用いた方法が抽出に用いる溶媒量が多く定量下限も上がることがわかった。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを対象として構築した試験法について、4 機関 5 研究室の協力を得てバリデーションを実施した結果、妥当性が確認され、標準試験法として作成できた。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の、実空間における仕上げ材からの SVOC 放散速度の測定方法としての可能性を確認した。

室内空気汚染濃度の測定・分析方法に関する国際規格を調査し、動向について情報提供した。2017 年に ISO 12219-6、ISO 12219-7、及び可塑剤分析の ISO 16000-33 が正式な規格となった。アミンの測定方法は予備段階にある。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 酒井信夫．室内空気汚染物質の指針値と測定法．*ぶんせき*, 2018, 28-29.
- 2) 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人. *ホルム*

アルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析における qNMR を用いたトレーサビリティの確保．*薬学雑誌* 2018, 138(4), 551-557.

- 3) Tatsu K, Naito T, Tokumura M, Hoshino K, Iwasaki T, Jinno H, Usui S, Nagao A: Study on the quantitative evaluation method of SVOC in a vehicle cabin using the passive method. *Journal of the Human-Environment System.*, in press
- 4) 今村奈津子, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真, 桑原亮. *マイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発*. *日本建築学会中国支部研究報告集* 2018, 41, 365-368.
- 5) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Saito I., Jin K., Sato M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. *Environ Sci Pollut Res.*, 2018; 25: 7113–7120 .

2. 学会発表

- 1) 達晃一, 内藤敏幸, 徳村雅弘, 星野邦広, 岩崎貴普, 長尾祥大, 田辺新一, 加藤信介, 臼井 信介, 神野透人: *パッシブ法による車室内 SVOC 成分の定量評価手法に関する研究*. *自動車技術会 2017 年秋季大会* (2017.10)
- 2) 大泉詩織, 千葉真弘: *特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物の分析の分析について*. *第 54 回全国衛生化学技術協議会年会* (2017.11)
- 3) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 小林博美, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 田崎盛也: *平成 28 年度 室内空気環境汚*

- 染に関する全国実態調査．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11）
- 4) 酒井信夫．室内空気の規制に関する最新情報．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11）
- 5) 田原麻衣子，遠山友紀，酒井信夫，五十嵐良明．カーテン類から放散される揮発性有機化合物に関する研究．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11）
- 6) 田原麻衣子，酒井信夫，千葉真弘，大泉詩織，斎藤育江，大貫文，香川(田中)聡子，神野透人，五十嵐良明，奥田晴宏．室内濃度指針値新規策定化合物の標準試験法の開発 - 加熱脱離捕集剤の検討 - ．平成 29 年室内環境学会学術大会（2017.12）
- 7) 大貫文，菱木麻佑，千葉真弘，大泉詩織，香川(田中)聡子，上村仁，神野透人，田原麻衣子，酒井信夫，斎藤育江，小西浩之，守安貴子．溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討．平成 29 年室内環境学会学術大会（2017.12）
- 8) 千葉真弘，大泉詩織，大貫文，斎藤育江，神野透人，香川(田中)聡子，上村仁，田原麻衣子，酒井信夫．室内空気中における未規制揮発性有機化合物分析法の検討．化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会（2018.1）
- 9) 神野透人：室内空気汚染の現状と今後の展望 - 新たな指針値の策定とこれからの室内空気質 - 実態調査と測定法．大気環境学会 室内環境分科会・関東支部 室内環境部会 公開講演会（2018.1）
- 10) 大貫文，菱木麻佑，斎藤育江，小西浩之，守安貴子：固相吸着/溶媒抽出法を用いた TVOC 分析における湿度の影響、平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部 第 30 回理化学研究部会総会・研究会（2018.2）
- 11) 田原麻衣子，酒井信夫，斎藤育江，大貫文，香川(田中)聡子，神野透人，五十嵐良明：フタル酸エステル類の室内濃度指針値の改定案と測定方法の開発．日本薬学会第 138 年会（2018.3）
- 12) 今村奈津子，金 炫兌，田辺新一，小金井真，桑原亮一：マイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発．日本建築学会中国支部研究報告集 2018, 41, 423 ~ 426（2018.3）
- 13) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to glycol ethers and esters in indoor environments. 29th Annual International Society for Environmental Epidemiology. Sydney, Australia (2017.9)

H. 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

3. その他

なし