

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

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 試験法を確立する上で必須となる標準試料の作成方法について検討を行った。その結果、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採取することによって、均一性にすぐれた Tenax TA 吸着管を作製できることが実証された。また、TVOC の代替簡易試験法としてのパッシブサンプリングについても予備的な検討を実施し、加熱脱離-GC/MS による標準試験法との一致は必ずしも十分ではないこと、ならびに日本の室内空气中で検出される主要な VOCs 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パッシブサンプリング法を活用できる可能性があることを示した。3 年間にわたる本分担研究の成果の一端は、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成 29 年 4 月 19 日開催) において TVOC 試験法 (案) として提案済である。今後、本分担研究で実証した、均一性の高い実試料負荷 Tenax TA 吸着管を用いて妥当性評価を実施し、TVOC 試験法を確立する予定である。

研究協力者: 香川 聡子 (横浜薬科大学)、大河原 晋 (横浜薬科大学)、磯部 隆史 (横浜薬科大学)、埴岡 伸光 (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)、内藤 光梨 (名城大学薬学部)、青木 明 (名城大学薬学部)、岡本 誉士典 (名城大学薬学部)、植田 康次 (名城大学薬学部)

#### 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 15 年が経過し、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。しかし、代替化合物による汚染実態は必ずしも十分に把握されているとは言えない状況である。

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してきた。この実態調査を進める過程で、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。特に、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 試験法を確立する際に必須となる標準試料の作成方法について検討を行った。また、アクティブサンプリングおよび加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) による TVOC 測定法の代替簡易試験法としてのパッシブサンプリングについても予備的な検討を実施した。

## B. 実験方法

### B-1. 室内空気のサンプリング

GASTEC 製 GSP-300FT-2 ポンプを用いて、名古屋市内の集合住宅において室内空気を採取した。空気サンプリング用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。

### B-2. 加熱脱離-GC/MS による TVOC の測定

加熱脱離-GC/MS による揮発性有機化合物の測定には TD-20 および GCMS- TQ8030 (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 °C, 10 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20 °C

Trap Desorption: 280 °C, 5min

Line and Valve Temp: 250 °C

[GC]

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

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:10

Oven Temp: 40 °C - (5 °C/min) - 275 °C (3 min)

[MS]

Interface Temp.: 250 °C

Ion Source Temp.: 200 °C

Mode: Q3 Scan

Scan Range: m/z 40 - 450

Scan Rate: 5Hz

### B-3. パッシブ法による室内空気のサンプリングと VOCs の測定

愛知県内の 10 軒で調査を実施した。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。各 VOC の Sampling Rate には Toluene の値を用いて濃度を算出した。

パッシブサンプリングと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、加熱脱離-GC/MS による揮発性有機化合物の測定には TD-20 および GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所) を用いた。

## C. 結果と考察

### C-1. TVOC 妥当性評価用試料の調製

名古屋市内の集合住宅において、不活性処理ステンレス製 Tenax TA 吸着管 10 本に、室内空気を同時にそれぞれ 2.88 L 採取した。代表的な GC/MS クロマトグラムを図 1 に示した。デコンボリューション解析により主要な VOCs として d-Limonene (保持時間 18.68 min) 、 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane (28.22 min)、Nonanal (20.52 min) が暫定的に同定された。

n-Hexane (保持時間 5.37 min) から n-Hexadecane (34.9 min) の保持時間の間に溶出するピークの面積の総和を Toluene 換算値として表すと、平均値は 338 μg Toluene/m<sup>3</sup>であった。同時にサンプリングした 10 本の Tenax TA 吸着管の均一性について評価を行った結果、相対標準偏差 (Relative Standard

Deviation, RSD) は 1.4%であった。ここでは結果は示さないが、室内空気分析用標準品 (Sigma-Aldrich 社) を Tenax TA 吸着管 10 本に直接負荷して TVOC を測定したときの RSD は 4.9%であり、実試料を採取して調製した吸着管を TVOC の妥当性評価に用いる方が試料の均一性の観点からはすぐれていると言える。

## C-2. TVOC 構成成分ごとの精度

表 1 は、今回測定を行った TVOC 妥当性評価用試料において、Toluene 換算濃度値の大きい 15 VOCs の RSD をまとめたものである。1-Dodecanol (5.37%)、Ethyl Acetate (RSD, 5.14%)、Decamethylcyclopentasiloxane (3.38%) および Dodecamethylcyclohexasiloxane (2.98%) で RSD が大きくなる傾向が認められた。しかし、TVOC の場合と同様に、個別の TVOC 構成成分についても、d-Limonene (実試料の場合 1.2%、標準品負荷の場合 4.5%)、Styrene (それぞれ 1.83%、6.7%) や Ethyl Acetate (それぞれ 5.14%、9.2%) など、室内空気分析用標準品を Tenax TA 吸着管に直接負荷した場合の RSD と比較して、実試料を採取して作製した妥当性評価用吸着管の有用性が確認された。

## C-3. TVOC 簡易測定法としてのパッシブサンプリング

愛知県内の 10 軒の居室において NIHS 標準法 (NIHS Standard Method) およびパッシブサンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC 測定結果を散布図として図 2 に示した。相関係数  $r$  の値は 0.9264、回帰直線は  $Y = 0.497 \cdot X - 43.0$  であり、両者の相関自体は統計的に有意ではあるものの、パッシブサンプリングによる TVOC 値は NIHS 標準法で得られた値の 50%程度であった。また、それぞれの方法で採取した室内空気試料の TVOC 値は平均で  $286 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $96.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、パッシブサンプリング法による TVOC 値は NIHS 標準法で得られた値のわずか 34%であった。これは、検出された各 VOC の Sampling Rate を Toluene の値と同一と仮定して濃度を算出しているこ

とが一因であると考えられる。解決策としては、各 VOC の Sampling Rate をあらかじめ実験的に求める、あるいは経験的な手法で保持時間などの情報から Sampling Rate を推定する、といった方法があり得るが、いずれも室内空气中に存在する多種多様な VOCs への適用には困難を伴うおそれがある。

図 3 は、TVOC 妥当性評価用試料の TVOC 値に対する上位 17 物質 (Toluene 換算値として d-Limonene の 5%以上の濃度で存在するもの) の割合を表したものであり、これらの VOCs が TVOC の 71%を占めることを示している。このように、今後、全国実態調査で検出された主要な VOCs の合計値 (S-JiVOCs (Sum of Japan Indoor VOCs) と命名) 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を補える可能性があると考えられる。

## D. まとめ

室内空気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、室内空気質を総体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 試験法を確立する上で必須となる標準試料の作成方法について検討を行った。その結果、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採取することによって、均一性にすぐれた Tenax TA 吸着管を作製できることが実証された。また、TVOC の代替簡易試験法としてのパッシブサンプリングについても予備的な検討を実施し、加熱脱離-GC/MS による標準試験法との一致は必ずしも十分ではないこと、ならびに日本の室内空気中で検出される主要な VOCs 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パッシブサンプリング法を活用できる可能性があることを示した。

3 年間にわたる本分担研究の成果の一端は、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成 29 年 4 月 19 日開催) に

において TVOC 試験法 (案) として提案済である。今後、本分担研究で実証した、均一性の高い実試料負荷 Tenax TA 吸着管を用いて妥当性評価を実施し、TVOC 試験法を確立する予定である。

#### E. 健康危険情報

なし

#### F. 研究発表

##### 論文発表

- 1) Kouichi Tatsu, Toshiyuki Naito, Masahiro Tokumura, Kunihiro Hoshino, Takahiro Iwasaki, Hideto Jinno, Shinsuke Usui, Akihiro Nagao, Study on the quantitative evaluation method of SVOC in a vehicle cabin using the passive method, Journal of the Human-Environment System., in press

##### 学会発表

- 1) 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, 24-28 September 2017.
- 2) 達晃一, 内藤敏幸, 徳村雅弘, 星野邦広岩崎貴普, 神野透人, 臼井信介, 長尾祥大: 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)

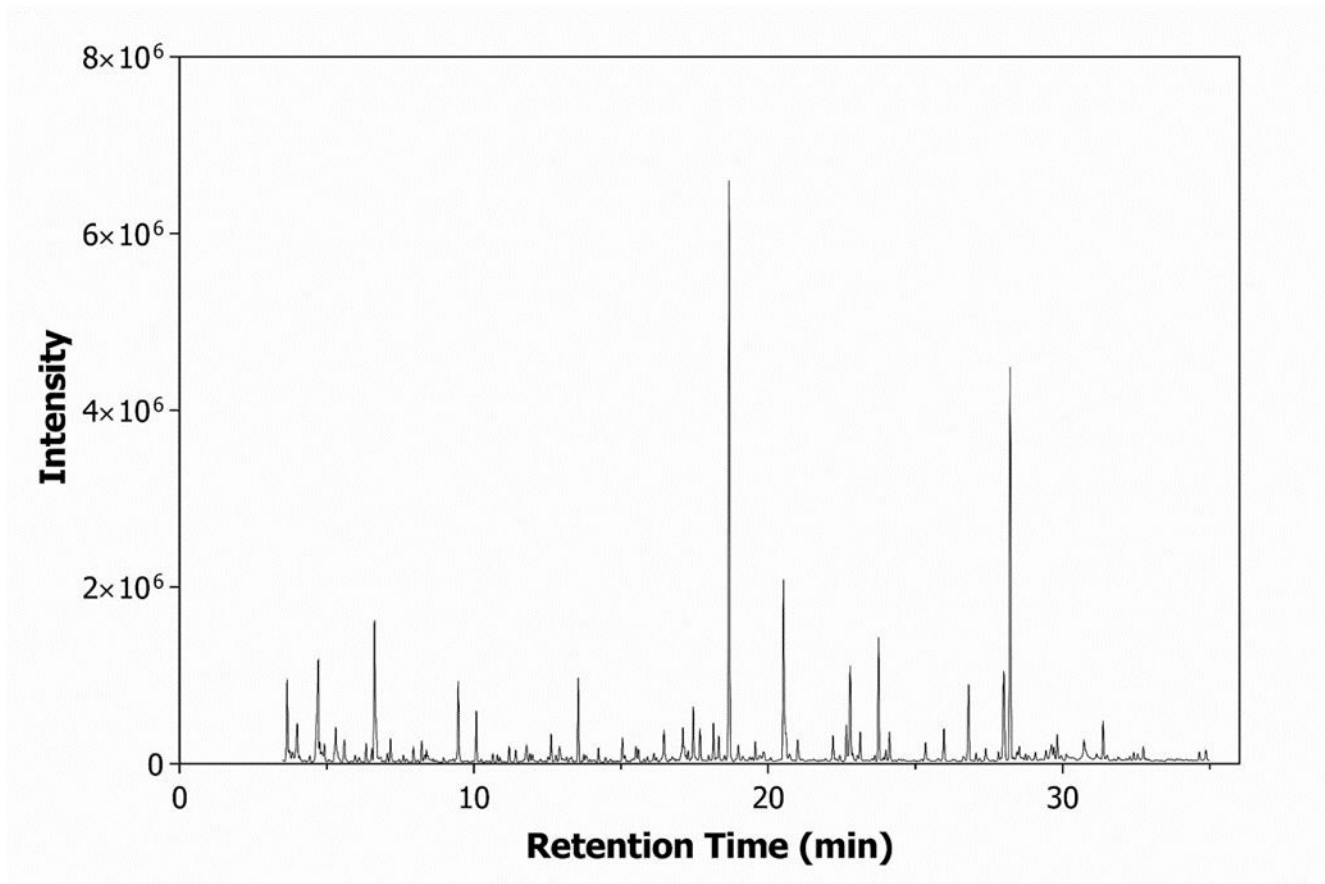


図 1 TVOC 妥当性評価試料の GC/MS クロマトグラム

表 1 TVOC を構成する各 VOC 成分の併行精度

Compounds	RSD (%)
D-Limonene	1.19
2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane	1.34
Nonanal	1.67
1-Methoxy-2-propanol	0.65
Decanal	1.79
Decamethylcyclopentasiloxane	3.38
Dodecamethylcyclohexasiloxane	2.98
2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol	2.48
Styrene	1.83
Toluene	1.68
Acetic acid, hexyl ester	2.28
Hexanal	2.08
Ethyl Acetate	5.14
2-ethyl-1-Hexanol	2.59
1-Dodecanol	5.37

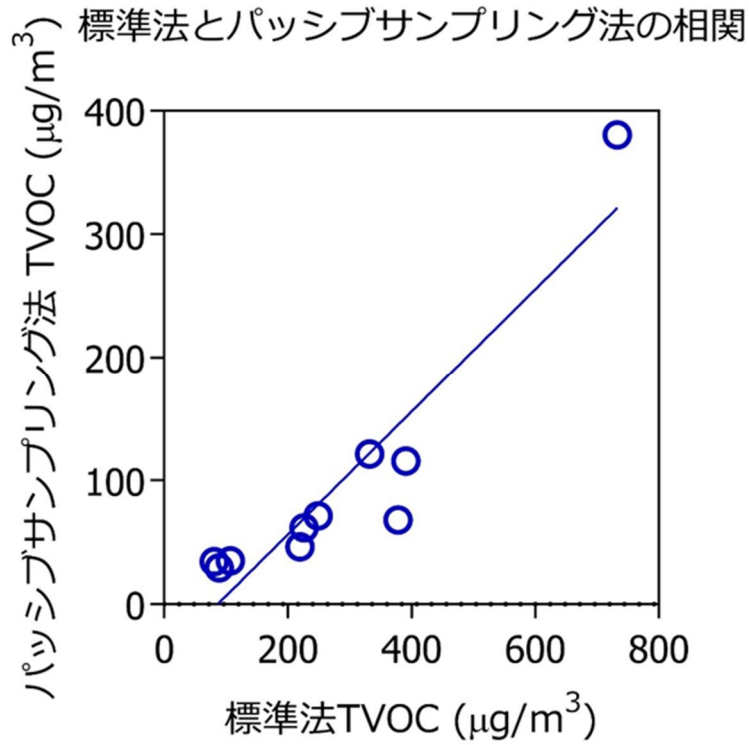


図 2 NIHS 標準法およびパッシブサンプリング法による TVOC 測定値の相関

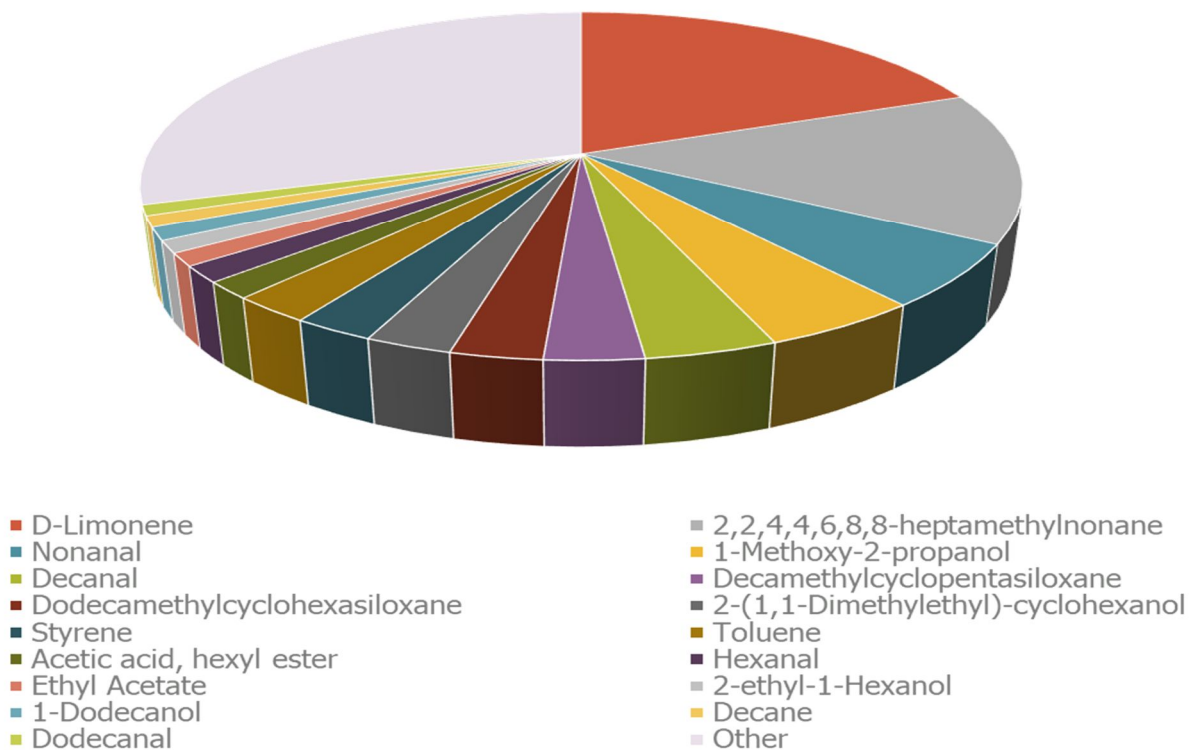


図 3 TVOC を構成する主要な VOC 成分