

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及び準揮発性有機化合物試験法の開発
- 加熱脱離捕集剤の検討 -

| | | | | |
|-------|-------|---------------|---------|-------|
| 研究分担者 | 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 |
| 研究協力者 | 田原麻衣子 | 国立医薬品食品衛生研究所 | 生活衛生化学部 | 主任研究官 |
| | 千葉 真弘 | 北海道立衛生研究所 | 生活科学部 | 主査 |
| | 大泉 詩織 | 北海道立衛生研究所 | 生活科学部 | 研究員 |
| | 武内 伸治 | 北海道立衛生研究所 | 生活科学部 | 主査 |
| | 斎藤 育江 | 東京都健康安全研究センター | | 課長補佐 |
| | 大貫 文 | 東京都健康安全研究センター | | 主任研究員 |

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、室内濃度指針値を新規に策定する化合物として 2-エチル-1-ヘキサノールが示された。これまでの 2 年間の研究において室内空气中揮発性有機化合物試験法の開発を試み、テナックスとカルボキセンの二層式捕集管を用いた加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法が室内空气中の 2-エチル-1-ヘキサノールの分析に適用可能であると報告した。しかし、JIS A1965 (ISO 16000-6 に基づく規格) や室内空气中化学物質の測定マニュアルにおいて室内空气中揮発性有機化合物の定量分析に優れた適用性が示されているテナックス単層捕集管を用いた検討は行われておらず、標準試験法は未だ提案されていない。本研究では、テナックス単層捕集管を含む 3 種の市販大気捕集用捕集管について 2-エチル-1-ヘキサノール測定に対する適用性を検証した。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することにより適用性を評価した結果、テナックス単層捕集管が 2-エチル-1-ヘキサノールの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。

A. 研究目的

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、室内濃度指針値を新規に策定する化合物として 2-エチル-1-ヘキサノール

が示された。これまでの 2 年間の研究において、室内空气中揮発性有機化合物試験法の開発を試み、テナックスとカルボキセンの二層式捕集管を用いた加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (TD-

GC/MS) が室内空気中の 2-エチル-1-ヘキサノールの分析に適用可能と報告した。しかし、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において室内空気中 VOC の定量分析に優れた適用性が示されているテナックス単層捕集管を用いた検討は行われておらず、標準試験法は未だ提案されていない。

そこで今年度は、2-エチル-1-ヘキサノールの標準試験法策定のため、これまでの検討結果と突合した上で捕集効率や安定性等を比較し、TD-GC/MS を用いた測定法を検討した。

B. 研究方法

1. 試薬および器具

2-エチル-1-ヘキサノール(特級)、メタノール 5000 (残留農薬・PCB 試験用)、トルエン-d₈ (大気汚染物質測定用) は和光純薬工業株式会社から購入した。VOC 48 種混合標準溶液は Sigma-Aldrich 社製の HC 48 Component Indoor Air Standard を使用した。

捕集管は、大気捕集用として市販されているテナックス単層ステンレスチューブ (TS, Inert stainless tube Tenax TA, CAMSCO 社製)、テナックス/カルボキセンガラスチューブ (T/C, Tenax TA/Carboxen 1003, MARKES 社製) およびカルボトラップ/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 種を選定した (Fig. 1)。

2. 装置および測定条件

捕集管は TC-20 (MARKES 社製) を用いて、高純度ヘリウムを通気下、100 1 時間および 300 2 時間でコンディショニング (清浄化) した後、試験に供した。

メタノールに溶解した 2-エチル-1-ヘキサノールおよ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, 島津製作所社製) を用いて測定した。TD-GC/MS の測定条件は Table 1 に示す。

3. 捕集管の比較

3 種の捕集管は、ブランクのチェック、併行精度 (n = 10)、検量線の直線性、総揮発性有機化合物 (TVOC) 値、長期間保存の安定性等を比較することにより適用性を評価した。

3 種の捕集管について、コンディショニング後のブランクチェックを行った。

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン-d₈ はそれぞれ 100 ng を 10 本の捕集管に添加して選択イオンモニタリング (SIM) モードで測定し、併行精度 (ピーク面積の相対標準偏差 RSD%) を算出した。

3 種の捕集管を用いて 0.5 ~ 100 ng の範囲で検量線を作成した。

3 種の捕集管各 10 本に揮発性有機化合物 (VOC) 48 種混合標準溶液を添加して、スキャンモードで測定した。TVOC 値はクロマトグラム上で n-ヘキサンから n-ヘキサデカンの保持時間の範囲に溶出する化合物のピーク面積の総和から算出した。

3 種の捕集管に 2-エチル-1-ヘキサノール

およびトルエン-d₈を添加し、テフロンキャップで密栓して室温で保存した。0, 3, 7, 14, 28 日後に SIM モードで測定し、保存による測定対象物質の変化を検証した。

4. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 研究結果

1. 捕集管のブランク

3 種の捕集管について、コンディショニング(清浄化)後のブランクチェックを行った結果、2-エチル-1-ヘキサノールおよび TVOC 測定に対する妨害成分は認められなかった (Fig. 2)。

2. 併行精度

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン-d₈を捕集管に添加してピーク面積の相対標準偏差を算出した結果、すべての捕集管で 5%未満であった (Table 2)。しかし、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-d₈ は 98.9, 95.5%とピーク面積が小さかった。

3. 検量線の直線性

3 種捕集管における 2-エチル-1-ヘキサノールの検量線の直線性は、TS が 0.9995, T/C が 0.9990, C/C が 0.9999 とすべて 0.999 以上の良好な直線性が得られた (Fig. 3)。空気を約 3 L 捕集することを想定した場合、検量線範囲 0.17 ~ 33.3 µg/m³が定量可能であるが、2-エチル-1-ヘキサノールの近似曲線の傾きは TS > T/C > C/C であった。

4. 48 種 VOC 測定 of TVOC 値

3 種の捕集管に VOC 48 種混合標準溶液を添加してスキャンモードで測定した。クロマトグラムを Fig. 4 に、TVOC 値を Table 3 に示す。TS と T/C は併行精度が高く、ほぼ同等の TVOC 値が得られた。C/C は TS と比較して、保持時間の前半 (C6-C10) は 83.7、後半 (C11-C16) は 63.6%と特に後半 (保持指標 RI 1,009 以降) に溶出する化合物の保持効率あるいは脱離効率が低いことが明らかとなった。そのため、TS+TS、T/C+TS、C/C+TS と 2 本の捕集管を前後に連結し、VOC 48 種混合標準溶液を添加してそれぞれの捕集管を測定した。その結果、後ろに連結したすべての TS から、VOC が検出されなかったことから、C/C は保持が強く、脱離効率が低いことが示唆された。

5. 長期保存の安定性

保存による 2-エチル-1-ヘキサノールの安定性を検証した結果、28 日後、3 種の捕集管すべてにおいて、ピーク面積が 75%前後となっていた (Fig. 5)。このことから、サンプリング後速やかに測定することが重要であることが示された。

D. 考察

テナックスは C6 - C30、カルボキセンは C2 - C5、カルボトラップは C5 - C12 の分析に推奨されている。本研究における測定条件では 2-エチル-1-ヘキサノールは保持時間 18.4 min で C10 の n-デカン (17.9 min) と C11 の n-ウンデカン (21.2 min) の間に保持され、トルエン-d₈ は保持時間 9.5 min で C7 の n-ヘプタン (7.8 min) と C8 の n-オクタン (11.0 min) の間に保持さ

れる。本研究の結果より、2-エチル-1-ヘキサノールの測定にはテナックスが必須であることが証明された。T/C を用いた測定ガスの再捕集による先行研究においても良好な結果が得られていることから、2-エチル-1-ヘキサノールの分析においては TS および T/C に適応性が示された。

E. 結論

大気捕集用として市販されてる 3 種の捕集管について室内濃度指針値新規策定が検討されている 2-エチル-1-ヘキサノールに対する適用性を検証した。その結果、テナックスが 2-エチル-1-ヘキサノールの標準試験法に用いる捕集剤として適切であることが明らかとなり、テナックス捕集管を用いた TD-GC/MS の測定法を構築することができた。

参考文献

- 1) 厚生労働省：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～第 5 回のまとめについて、平成 12 年 12 月 22 日。
- 2) 厚生労働省：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。
- 3) JIS：空気中の揮発性有機化合物（VOC）の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリー ガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析-ポンプサンプリング、JIS A 1968:2005
- 4) 姫野修司、亀井英子、浦野紘平、他：大気環境学会誌、36 (2)、99-113, 2001。
- 5) J. Bartulewicz, E. Burtulewicz, J. Gawlowski, et. al. : Chem. Anal., 41,

743-752, 1996.

- 6) 石坂閣啓、川嶋文人、渡邊春香、他：環境化学、27 (4)、111-119, 2017。
- 7) 長谷川あゆみ、竹田菊男：日本建築学会大会学術講演梗概集、873-874、2007。
- 8) R. D. Nelson Jr., D. R. Lide, A. A. Maryott : NSRDS-NBS10, 1967.

F. 健康機器情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1. 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, in press, 2018.
2. 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. 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 神野透人, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明 “ qNMR によるアルデヒド類のトレーサビリティの確保 ” 日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
- 2) 秋月真梨子, 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気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, 仙台, 2017 年 3 月
- 3) 田原麻衣子, 神野透人, 香川(田中)聡子,

- 酒井信夫, 五十嵐良明 “アルデヒド類の市販試薬における異性体の値付け” 環境科学会 2017 年会, 北九州, 2017 年 9 月
- 4) 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, 奈良, 2017 年 11 月
- 5) 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, 奈良, 2017 年 11 月
- 6) 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, 奈良, 2017 年 11 月
- 7) 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, 佐賀, 2017 年 12 月
- 8) 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, 佐賀, 2017 年 12 月
- 9) 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, 札幌, 2018 年 1 月
- 10) 酒井信夫 “行政に求められる理化学的検査 シックハウス(室内空気汚染)問題” 平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会衛生理化学分野研修会, 東京, 2018 年 1 月
- 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, 金沢, 2018 年 3 月

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

Table 1 TD-GC/MS 条件
(a) TD 測定条件

| | |
|-------------------|----------------------------|
| Instrument | Shimadzu TD-20 |
| Desorption | 280°C, 8 min, 50 mL He/min |
| Cold trap | -20°C |
| Trap desorption | 280°C, 5 min |
| Line temperature | 250°C |
| Valve temperature | 250°C |

(b) GC/MS 測定条件

| | |
|---------------------------------|--|
| Instrument | Shimadzu GC/MS-QP2010 |
| Column | Rtx-1 (0.32 mm i.d.×60 m, 1.00 mm) |
| Column temperature | 40°C-5°C/min 250°C (3 min) |
| Carrier gas | Helium |
| Inlet mode | Split (ratio 20) |
| Ionization mode | EI |
| Ionization voltage | 70 eV |
| Ion source temperature | 200°C |
| Interface temperature | 250°C |
| Scan range (<i>m/z</i>) | 35-450 |
| Quantitative ion (<i>m/z</i>) | 2-Ethyl-1-hexanol: 57 Toluene- <i>d</i> ₈ : 98 |

Table 2 3種の捕集管を用いた2-エチル-1-ヘキサノールの適用

| | Retention index | TS | T/C | C/C |
|--------------------------------|-----------------|-------|------|------|
| 2-Ethyl-1-hexanol | 1,019 | 100.0 | 96.1 | 89.5 |
| | | 2.5 | 4.4 | 4.9 |
| Toluene- <i>d</i> ₈ | 757 | 100.0 | 98.9 | 95.5 |
| | | 0.90 | 1.2 | 0.97 |

Upper column: Data were shown as relative values against TS.

Lower column: Reproducibility (RSD%, n=10)

Table 3 3種捕集管における VOC 48 種混合標準溶液の TVOC 値の比較

| | TS | T/C | C/C |
|------------------------|-------|-------|------|
| TVOC | 100.0 | 100.0 | 83.7 |
| First half (C6-C10) | 100.0 | 99.4 | 94.1 |
| Last half (C11-16) | 100.0 | 101.1 | 63.6 |



Fig. 1 3種の捕集管の写真

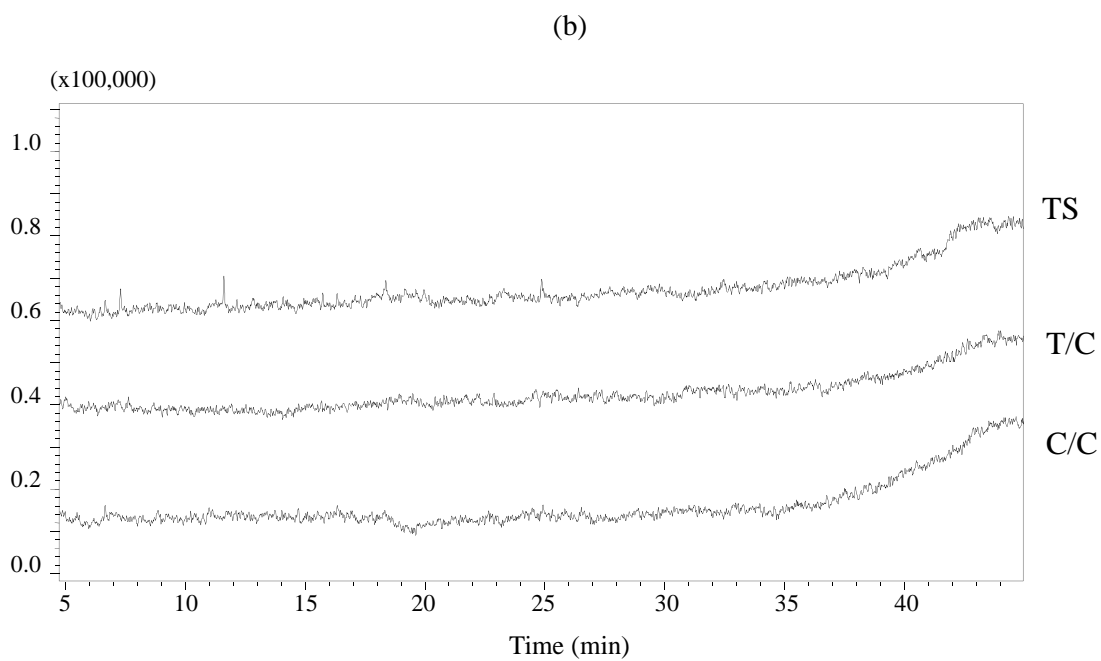
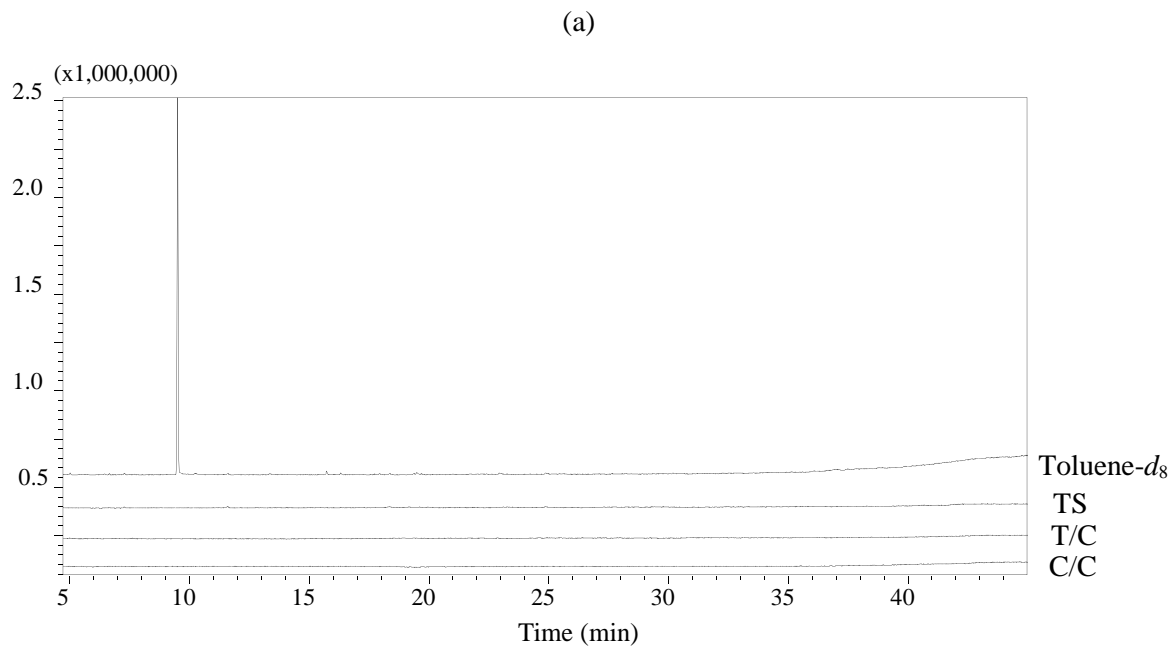


Fig. 2 3種捕集管におけるブランクのクロマトグラム
(a) 内部標準物質のピークとの比較, (b) 拡大図

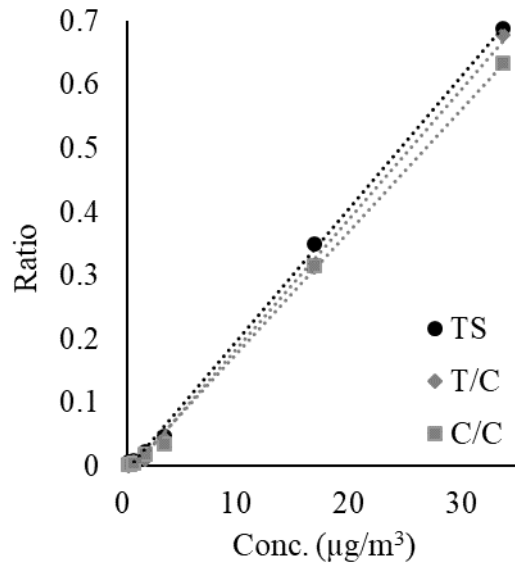


Fig. 3 3種捕集管における2-エチル-1-ヘキサノールの検量線

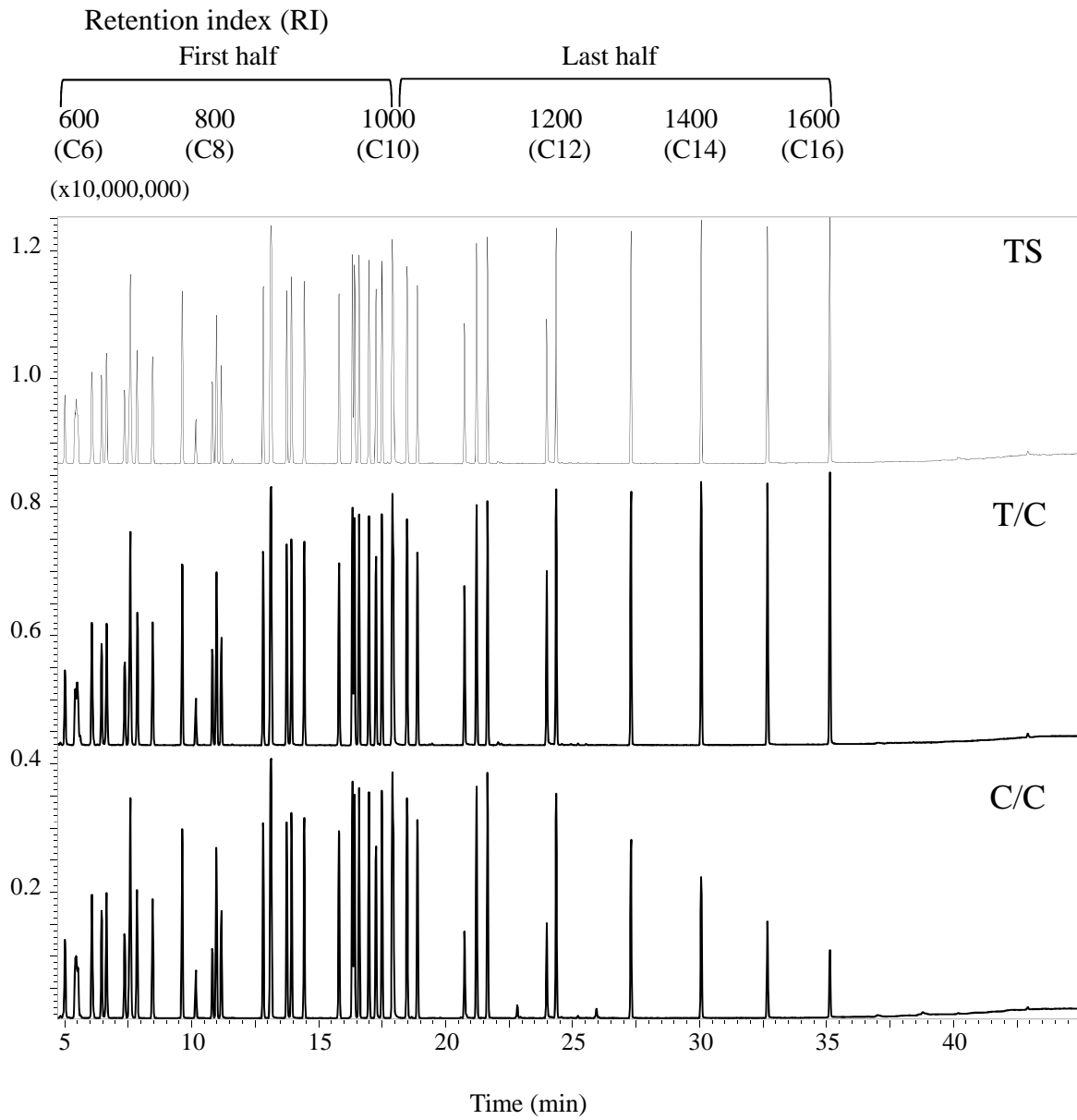


Fig. 4 3種捕集管における VOC 48 種混合標準溶液のスキャン測定のクロマトグラム

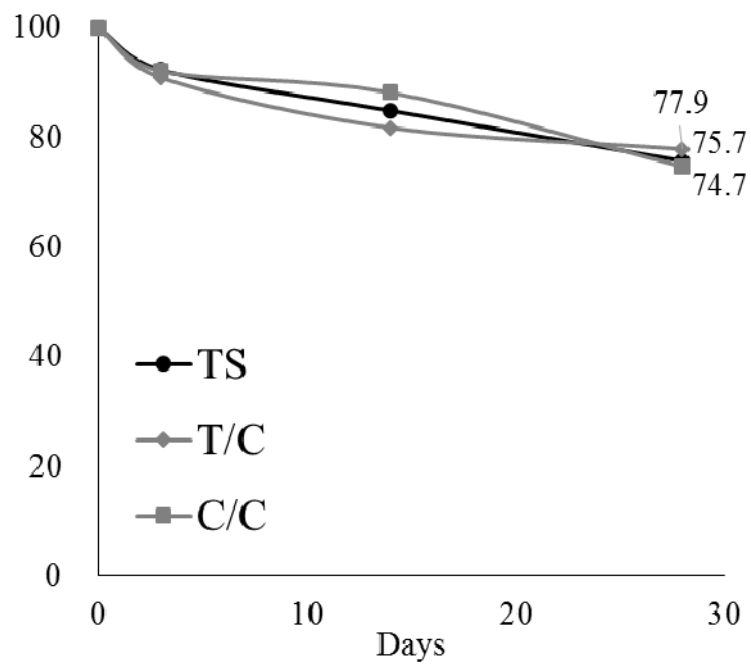


Fig. 5 3種捕集管における2-エチル-1-ヘキサノールの長期保存の安定性