

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
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

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

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室内濃度指針値設定が検討されているプ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(20種)に環状シロキサン類(4種)を加えた計24化合物を対象とし、溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)による測定方法の開発を行った。

捕集された揮発性有機化合物の抽出溶媒について、新たにアセトンを検討したが、内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)にばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては不適と判断し、これまでの検討で使用した二硫化炭素を採用した。捕集剤の検討について、カーボンビーズは、プロピレングリコールを除いて60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果であった。一方、単層ヤシガラ活性炭は、14種類のグリコールエーテル類について回収率が60%を下回り、2層ヤシガラ活性炭でも、回収率のばらつきが大きかった。ポーラスポリマー系のオルボ615は、プロピレングリコールに60%以上の回収率が得られたものの、保持時間の早い一部の化合物において破過が見られた。捕集剤にカーボンビーズを用いて試験室内において妥当性評価を行ったところ、24化合物のうちグリコールエーテル類8化合物が不適となったが、他の16化合物については分析法の妥当性が担保された。一方、適と判定された化合物についても、回収率のばらつきが見られ、湿度等の測定環境について配慮する必要があると考えられた。また、今回添加回収試験を行った際のクロマトグラムを確認したところ、添加した化合物とは異なるピークが確認された。これらのピークは、バイアルのガラスもしくは抽出溶媒の二硫化炭素が、活性炭存在下でメタノールと反応して生成された化合物と考えられ、プロピレングリコールの定量や総揮発性有機化合物の測定結果に影響する可能性があり注意が必要である。

A. 研究目的

居住住宅等の建築物には、接着剤、塗料、ワックス等が使用され、室内空気中に多種多様の化学物質が放出されている。これらの化学物質により健康被害が引き起こされるシックハウス症候群が、1980年代後半頃から大きな問題となり、厚生労働省は、1996年から2002年にかけて、13化学物質に対して室内空気中濃度指針値を策定した。それに伴い、指針値が定められた化学物質の室内空気中濃度は低減化した。指針値のない「未規制」の代替物質が建築現場で使用されるようになり¹⁾、未規制物質によるシックハウス症候群発生事例が報告されている^{2,3)}。そのため、現状に合った指針値改訂の必要性等が議論されており、2012年には2004年より約8年間休会していたシックハウス(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)が再開された。また協力研究機関である北海道立衛生研究所においても、全国調査への協力や揮発性有機化合物である可塑剤や難燃剤の室内空気中濃度に関する研究を通して、全国の居住住宅の室内空気中化学物質に関する汚染実態の解明に取り組んでいる⁴⁾。

昨年度は、シックハウス検討会等において室内濃度指針値設定が検討されているプ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、文献⁵⁾にて測定事例が報告されたグリコールエーテル類(10種)を加えた24化合物を対象とし、加熱脱離-GC/MS法(加熱脱離法)における分析条件の検討及び溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)による

機器の条件と捕集管と抽出溶媒の組み合わせについての検討を行った。今年度は、溶媒抽出法を用いた測定法について、さらに詳細な分析条件の検討を行った。

B. 研究方法

1. 試薬類

(1) グリコールエーテル類

エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコール及びプロピレングリコールモノメチルエーテルは和光純薬製特級を、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びジプロピレングリコールモノブチルエーテルは和光純薬製一級を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートは和光純薬製化学用を用いた。ジプロピレングリコールモノメチルエーテルは東京化成製EPグレードを、プロピレングリコールモノエチルエーテルは東京化成製を、その他のグリコールエーテル類は東京化成製GRグレードを用いた。

(2) 環状シロキサン類

ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)は東京化成製を、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)は和光純薬製化学用を、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)和光純薬製を、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)は東京化成製GRグレードをそれぞれ用いた。

(3) その他の試薬

ジクロロメタン、アセトン及びメタノールは和光純薬製残留農薬・PCB試験用(300倍濃縮検定品)を用いた。二硫化炭素は和光純薬製作業環境測定用を用いた。

トルエン- d_8 (1,000 $\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液) は関東化学製を用いた。

(4) 混合標準溶液

20 種のグリコールエーテル類は、それぞれ 500 mg 取り、メタノールで 10 mL とし、各 50,000 $\mu\text{g/mL}$ 標準原液とした。この標準原液を 2 mL ずつ取り、混合し、全量を 50 mL としてグリコールエーテル類混合標準原液(2,000 $\mu\text{g/mL}$)を調製した。

4 種の環状シロキサン類は、それぞれ 100 mg 取り、メタノールで 10 mL とし、各 10,000 $\mu\text{g/mL}$ 標準原液とした。この標準原液を 2 mL ずつ取り、混合し、全量を 10 mL として環状シロキサン類混合標準原液(2,000 $\mu\text{g/mL}$)を調製した。

このグリコールエーテル類混合標準原液と環状シロキサン類混合標準原液を 1 : 1 の割合で混合し、混合標準溶液 (1,000 $\mu\text{g/mL}$)として分析に供した。

2. 装置及び分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ (GC/MS) は、島津製作所製 GCMS-2010 Ultra を用いた。測定条件を以下に示す。

キャピラリーカラム: レステック社製 Rtx-1 (60 m x 0.32 mm i.d. x 1.0 μm)

昇温条件: 40 - 5 /min 280 (4 min)

注入口温度: 250

キャリアガス: 2.46 mL/min

フローモード: 線速度一定 (40 cm/sec)

注入量: 1 μL (スプリット)

スプリット比: 1:5

イオン源温度: 200

インターフェース源温度: 250

イオン化法: EI

測定モード: SCAN/SIM 同時測定

内部標準物質: トルエン- d_8

測定対象物質の定量イオンは表 1 に示す。

3. 溶媒抽出用捕集管

溶媒抽出用捕集管は、活性炭を充填した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、カーボンビーズを充填した柴田科学社製カーボンビーズ (2 層) 及びスペルコ社製オルボ 91、ポラスポリマー系のアンバーライト XAD-7 が充填されたスペルコ社製オルボ 615 (2 層) の 6 種を用いた (図 1)。

捕集管への通気は、捕集管の両端をチューブカッターで切断した後、ポンプ (ジーエルサイエンス製 GSP-2LFP) に接続して 30 分間行った。流速は 1 L/min とした。

捕集管中の充填剤を GC/MS 測定用のバイアルに移し、抽出溶媒を 1 mL 加えて抽出した。内部標準物質として、トルエン- d_8 の 1,000 $\mu\text{g/mL}$ または 100 $\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液を、それぞれ 1 μL または 10 μL 抽出液に添加した。

4. 添加回収試験

(1) アセトンを用いた抽出試験

アセトンを用いた抽出試験では、2 層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small、及びオルボ 91 を用いた。これらの捕集管に混合標準溶液(1,000 $\mu\text{g/mL}$)を 4 μL (4 μg) 添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した。その後、バイアル中で抽出した後、内部標準物質としてトルエン- d_8 の 1,000 $\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液を 1 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、標準物質の 4 µg/mL アセトン溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

(2) 捕集剤の検討

捕集剤の検討には、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2層)及びオルボ 615(2層)を用いた。それぞれの捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL(4 µg)添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した。その後、バイアル中で溶媒にて抽出した後、内部標準物質としてトルエン- d_8 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、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素(ヤシガラ活性炭及びカーボンビーズ)またはジクロロメタン(オルボ 615)溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

5. 試験室内における妥当性評価試験

妥当性評価試験は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」^{6,7)}及び「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」^{8,9)}を参考にし、2人、1日2併行、3日間で行った。捕集管にはカーボンビーズを用いた。添加回収試験と同様に、捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL(4 µg)添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した後、バイア

ル中で溶媒にて抽出した後、内部標準物質としてトルエン- d_8 の 100 µg/mL 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、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。判定は平成 30 年 4 月 1 日施行の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物⁹⁾を参考とし、真度 70 ~ 130%、併行精度 20%以下、室内精度 25%以下の物質を適とした。

6. 抽出時に発生する副生成物の確認試験

抽出時に発生する副生成物の確認試験は、2層ヤシガラ活性炭を用いた。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(1層目、100 mg)をバイアルに入れ、二硫化炭素を 1 mL 加えた。また、内部標準物質であるトルエン- d_8 の 100 µg/mL メタノール溶液に代わりメタノールを 10 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。また、同じバイアルの溶液について複数回分析を行い、その経時変化についても検討した。さらに、メタノールに代わりエタノールを 10 µL 添加した試料についても同様の実験を行い、副生成物を確認した。

7. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 結果と考察

1. 添加回収試験

(1) アセトンを用いた抽出試験

昨年度の結果から、捕集剤からの測定対象物質の抽出に用いる溶媒候補として、二硫化炭素が望ましいことを報告したが、一部の物質についての回収率が低かったことから、アセトンによる抽出を追加検討した。

B. 研究方法 4. 添加回収試験 (1) アセトンによる抽出試験で示したとおり、2層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small 及びオルボ 91 の捕集管に、それぞれ混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、測定を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン-*d*₈ のピーク強度(面積値)との強度比をそれぞれ算出し、これを、標準物質の 4 µg/mL アセトン溶液(アセトン標準溶液)の測定結果と比較することで回収率を算出した。抽出溶液におけるトルエン-*d*₈ のピーク強度(面積値)を確認したところ、昨年度検討を行ったジクロロメタン抽出の結果と同様に、アセトン標準溶液と比較してピーク強度(面積値)が大きく変動する傾向が見られた(表 2)。この結果から、アセトン抽出溶媒とした際においても、捕集剤にトルエン-*d*₈ が吸着される可能性が考えられた。そこで、回収率の算出にあたっては、ピーク強度(面積値)の絶対値を用いることとした。結果を表 3 に示す。すべての捕集剤において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が際立って低かった。すべての化合物において 2 層目からの検出は認められなかったことから、破過の影響はなく、充填剤からの抽出効率の低さが原因として考えられた。一方で、抽出溶媒に二

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、いずれの捕集剤を用いた場合でも良好な回収率となり、プロピレングリコールの抽出にはアセトンが適していると考えられた。しかしながら、前述のとおり、アセトンを抽出溶媒に用いた場合、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、ばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては適当ではないと考えられた。

これらの結果より、抽出溶媒には二硫化炭素が最も適していると考えられたが、より最適な条件については、さらに検討する必要があると判断された。

(2) 捕集管の検討

B. 研究方法 4. 添加回収試験 (2) 捕集剤の検討で示したとおり、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2 層)及びオルボ 615 について、それぞれに混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、分析を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。抽出溶媒は、ヤシガラ活性炭及びカーボンビーズには二硫化炭素を、オルボ 615 にはジクロロメタンを用いた。測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン-*d*₈ のピーク強度(面積値)との強度比をそれぞれ算出し、これを、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素(二硫化炭素標準溶液)またはジクロロメタン溶液(ジクロロメタン標準溶液)と比較することで、回収率を算出した。

はじめに、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭について抽出溶媒に二硫化炭素を用いて検討を行った。2 層ヤシガラ活性炭では、

これまでの検討において 2 層目への破過が見られなかったことから、1 層目のみ（充填量 100 mg）を抽出し、回収率を算出した。結果を表 4 に示す。

単層ヤシガラ活性炭は、14 種類のグリコールエーテル類の回収率が 60%を下回った。また、単層と 2 層とを比較した場合、単層の方がおおむね低回収率となる傾向が見られた。単層ヤシガラ活性炭の充填量が 200 mg であるのに対し、2 層ヤシガラ活性炭は 100+50 mg であることから、単層の捕集管では充填剤の量が増加することで、抽出率が低下していると予想され、単層よりも 2 層が適していると考えられた。

一方、2 層ヤシガラ活性炭についても、昨年度の検討では、プロピレングリコールとエチレングリコールモノフェニルエーテル以外の 22 物質に関して良好な回収率が得られたが、今年度の検討では 11 物質の回収率が 60%以下であった（表 4）。そこで、再度回収率を確認するため、測定日を改めて分析を行った。結果を表 5 に示す。

再測定においても、9 物質の平均回収率が 60%以下となり、ヤシガラ活性炭を捕集管とした場合、分析条件によって回収率のばらつきが大きい化合物があると考えられた。また、プロピレングリコールについては、空試験の結果を減算したところ、ほとんど回収されていないと考えられた。そこで、他の充填剤についても追加検討するために、カーボンビーズとオルボ 615 を用いた。その結果をそれぞれ表 6 及び表 7 に示す。なお、カーボンビーズについては 2 層目への破過が見られな

ったことから、1 層目のみを添加回収試験に供した。カーボンビーズについては、プロピレングリコールを除き 60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果が得られた。一方、オルボ 615 では、一部保持時間の早い（低沸点の）化合物において 2 層目への破過が見られた。プロピレングリコールについては 60%以上の回収率が得られたが、カーボン系の充填剤に比べ回収率が低くなるものが多いとの報告¹⁰⁾もあることから、オルボ 615 を単独で使用することは適切ではないと考えられた。

これらの検討結果を踏まえ、捕集剤：カーボンビーズと抽出溶媒：二硫化炭素の組み合わせが最も分析に適していると考え、試験室内における妥当性評価を行った。

2. 試験室内における妥当性評価

B. 研究方法 5. 試験室内における妥当性評価試験で示したとおり、2 層カーボンビーズに混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、分析を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。抽出溶媒は二硫化炭素を用いた。回収率は、測定対象物質のピーク強度（面積値）とトルエン-*d*₈ のピーク強度（面積値）との強度比により算出した。検量線は、標準物質の 1, 2, 4, 6, 8 µg/mL 二硫化炭素溶液（二硫化炭素標準溶液）のうち、最も直線性が良くなる 4 点を用いて作成した。妥当性評価は、2 人、1 日 2 併行、3 日間で行った。判定は平成 30 年 4 月 1 日施行の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物⁹⁾を参考に、真度 70~130%、併行精度 20%以下、室内精度 25%以下を適とした。結果

を表 8 に示す。

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(グリコールエーテル類 12 化合物、環状シロキサン類 4 化合物)については、試験室内における分析法の妥当性が担保されたが、適と判定された化合物についても室内精度が 10%を超過する化合物が確認され、回収率のばらつきが懸念された。カーボン系の充填剤を用いた分析では、湿度により回収率が低下するという報告⁹⁾があることから、妥当性評価を行った際の湿度と回収率の関係について検討を加えた。結果を表 9 に示す。実験日 1 及び実験日 2 における湿度は 50%以上、実験日 3 の湿度は 50%未満であった。実験日 1 においては 10 物質、また実験日 2 においては 9 物質の平均回収率が 70%未満となり、そのうちそれぞれ 6(実験日 1)または化合物(実験日 2)の回収率が 60%未満であった。実験日 3 においてはプロピレングリコールのみ平均回収率が 60%未満となった。3 回の実験日における室温は 11.4~14.7 であり、空気中に含まれる水分の絶対量はあまり多くないと推察されるが、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。

3. 抽出時に産生する副生成物の確認試験

添加回収試験においては SIM モードで測定を行っているが、SCAN モードにおけるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を確認したところ、保持時間 5.5 分、7.9 分、9.3 分及び 35 分に添加した化合物とは異なるピークが確認された。図 2 に保持時

間 5.5 分、7.9 分、9.3 分及び 35 分付近の TIC を示す。GCMS に付属するライブラリーを用いて、これらのピークについて化シミラリティ検索を行ったところ、それぞれトリメチルホウ酸(5.5 分)、ジメチルスルフィド(7.9 分)、O, O-ジメチルチオカーボネート(9.3 分)及びジメキサノ(35 分)と推定された。未知ピークは、空試験からも確認されており、通気した室内空気に由来する可能性も示唆されたが、これらの化合物は、今回通気した空気中には存在せず、捕集管からの抽出段階において汚染したか、別な要因で生成した可能性が考えられた。

空気中に存在しない物質に由来するピークの出現は、SCAN モードでの測定におけるヘキサンからヘキサデカンのピーク面積をトルエンのピーク面積に換算し、合算することとされている総揮発性有機化合物(TVOC)の算出に影響を与える可能性がある。今回の GCMS 測定条件におけるヘキサン及びヘキサデカンの保持時間は、それぞれ 5.6 分、35 分であり、これらのピークは TVOC の算出結果に影響を与える可能性がある。また、保持時間 7.9 分に観測されたジメチルスルフィドと推察されるピークはプロピレングリコールと重複しており、かつ質量数(m/z)が 45 のフラグメントを有することから、プロピレングリコールの添加回収試験の回収率(SIM モードにおける測定)に影響を与える可能性がある。通常測定では、空試験を同時に実施し、ブランク値として差し引いているため大きな問題とはならないと考えられた。しかしながら、ピークの生成には経時変化が認められたため(後

述) 多くの試料を同時に分析する際など実試料(または添加試料)と空試験の試料の分析に大きな時間差がある場合には得られる結果が変化する可能性があり、注意が必要である。一方、9.3分に観測されたO,O-ジメチルチオカーボネートと推定されるピークは、内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク(9.4分)と近接しているが m/z の重複は見られなかった。このことから、添加回収試験の回収率(SIMモードでの測定)には影響しないが、TVOCの算出には影響を与えると考えられた。

前述のとおり、これらの物質は今回通気した空気中には存在しないため、その発生源について検討した。シミュリティ検索の結果から推定されたトリメチルホウ酸はホウ素を、ジメチルスルフィド、O,O-ジメチルチオカーボネート及びジメキサノは硫黄を含有し、かつすべての物質でメチル基を有していることがわかった。ホウ素源としてはガラスバイアル、硫黄源としては二硫化炭素が考えられ、これらが内部標準溶液のメタノールと反応して生成している可能性がある。そこで、**研究方法 6. 抽出時に産生する副生成物の確認試験**で示したとおり、2層ヤシガラ活性炭を用い、標準溶液の添加及び通気は行わず、分析手順と同様の操作を行うことで、副生成物の確認を行った。なお、ヤシガラ活性炭は1層目(充填量100mg)のみを使用した。

ヤシガラ活性炭に、抽出溶媒である二硫化炭素1mLとメタノール10 μ Lを加えた際のSCANモードにおける保持時間5.5分、7.9分、9.3分及び35分付近のTICを図3に示す。保持時間5.5分、7.9分、9.3

分及び35分にピークが検出され、シミュリティ検索の結果もトリメチルホウ酸(5.5分)、ジメチルスルフィド(7.9分)、O,O-ジメチルチオカーボネート(9.3分)及びジメキサノ(35分)と一致した。

次に、副生成物の経時変化について検討を行った。ヤシガラ活性炭に二硫化炭素とメタノール10 μ Lを加えたバイアルについて、同じバイアルを複数回測定した際のSCANモードにおけるピーク強度の変化を図4に示す(保持時間5.5分、7.9分、9.3分及び35分付近)。保持時間5.5分のピークは変化を示さなかったが、保持時間7.9分、9.3分及び35分のピークは時間とともに強度が増加した。このことから、保持時間7.9分、9.3分及び35分の物質はバイアル中で経時的に生成している可能性が考えられた。一方、ヤシガラ活性炭を含まず溶媒である二硫化炭素1mLとメタノール10 μ Lのみを含む溶液では、これらのピークは確認されず、経時変化も見られなかったことから、捕集剤である活性炭が触媒的に作用し、副生成物を産生していると考えられた。

さらに、バイアル中における生成を明らかにするため、副生成物が生成する条件について検討した。メタノールが反応に関与している場合、メタノールをエタノールに変えることにより、副生成物がメチル誘導体からエチル誘導体に変化するものと仮定して検討を行った。ヤシガラ活性炭に二硫化炭素1mLと、メタノールに代わりエタノール10 μ Lを加えた。SCANモードにおける保持時間10.4分、13分、15分及び37.6分付近のTICを図5に示す。

保持時間 10.4 分、13 分及び 37.6 分にピークが観測され、GCMS に付属のライブラリーにおけるシミラリティ検索の結果、それぞれメタノールを添加した際に生成したと考えられたトリメチルホウ酸 (5.5 分)、ジメチルスルフィド (7.9 分) 及びジメキサノ (35 分) のメチル基がエチル基に置換した化合物と推定された。一方、保持時間 15 分のピークは、メタノールを添加した際に生成したと考えられた O, O-ジメチルチオカーボネート (9.3 分) のメチル基がエチル基に置換した化合物とは一致しなかった。 m/z を確認したところ、O, O-ジメチルチオカーボネートの m/z が 106 であったのに対し、確認されたピークの m/z は 134 であった。この m/z の差は 28 であり、 CH_2 の 2 分子の質量数 (m/z) に相当すると考えられ、メチル基がエチル基に置換した際に増加する m/z と一致していることがわかった。

保持時間 10.4 分に観測されたピークは、エタノールとバイアルが反応し、生成したと考えられた。エタノールを高濃度を含む試料をガラスバイアルで測定する場合、ガラスバイアル由来のホウ酸とエタノールによりエステル化合物が生成し、分析を妨害するとの報告があり¹¹⁾、今回エタノールは高濃度でないものの、活性炭が触媒としての役割を果たし、生成した可能性が考えられた。また保持時間 13 分及び 37.6 分の 2 化合物は、シミラリティ検索の結果ジメチルスルフィド及びジメキサノのメチル基がエチル基に置換した化合物と推定されたことから、二硫化炭素とエタノールが反応して生成したと考えられた。生成する条件についての詳

細な検討は行っていないが、気温や抽出時間、また抽出後から測定までに有する時間により生成の割合が変化する可能性があると考えられた。

バイアルを用いた抽出方法は、捕集管を販売するメーカーからの添付文書に記載されており、一般的に多くの測定機関はそれを参考に測定を行う。しかしながら、プロピレングリコールの定量や総揮発性有機化合物 (TVOC) の算出を行う場合には、副生成物の生成がその結果に影響する可能性があり、使用者に注意を喚起するとともに、副生成物を生成しない分析条件について、より詳細に検討する必要があると考えられた。

D. 結論

シックハウス検討会において室内濃度指針値設定が検討されているプ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、文献にて測定事例が報告されたグリコールエーテル類 (10 種) を加えた 24 化合物を対象とし、溶媒抽出法を用いた測定法について、詳細な分析条件の検討を行った。

捕集剤からの抽出溶媒の検討では、昨年度検討した二硫化炭素及びジクロロメタンに加え、新たにアセトンを用いた。その結果、エチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率が低かったものの、プロピレングリコールに関しては、いずれの捕集剤を用いた場合でも良好な回収率を示し、アセトンがプロピレングリコールの抽出に適していることを示した。しかしながら、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、ばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては適当ではないと考えられた。

捕集剤は、2層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small、オルボ 91 に加え、単層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2層)及びオルボ 615 について検討した。その結果、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%を下回った。また、2層ヤシガラ活性炭と比較して回収率が低くなる傾向が見られた。一方、2層ヤシガラ活性炭について検討したところ、9種類のグリコールエーテル類の回収率が60%を下回り、ばらつきが大きいことが示唆された。カーボンビーズについては、プロピレングリコールを除き60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果であった。オルボ 615 では、一部保持時間の早い(低沸点の)化合物について2層目への破過が見られた。プロピレングリコールについては60%以上の回収率が得られたが、オルボ 615 を単独で使用することは適切でないと考えられた。

捕集剤にカーボンビーズを用い、2人、1日2併行、3日間で試験室内における妥当性評価を行った。その結果、24物質のうちグリコールエーテル類8物質が不適となった。他の16物質(グリコールエーテル類12化合物、環状シロキサン類4化合物)については、試験室内における分析法の妥当性が担保されたが、適と判定された物質についても、室内精度が10%を超過している物質が確認され、回収率のばらつきが懸念された。湿度と回収率の関係について検討を加えたところ、湿度が50%以上であった実験日1及び実験日

2では、10及び9物質の平均回収率が70%未満となった。カーボン系の充填剤を用いた分析では、湿度により回収率が低下するという報告もあることから、回収率が低かった物質を分析する際には、湿度等の測定環境について配慮する必要があると考えられた。

SCANモードにおけるトータルイオンクロマトグラムを確認したところ、添加した化合物とは異なったピークが確認された。これらは、ライブラリー検索の結果トリメチルホウ酸、ジメチルスルフィド、O,O-ジメチルチオカーボネート及びジメキサノと推定され、バイアルのガラスもしくは溶媒の二硫化炭素が活性炭存在下でメタノールと反応して生成したものと考えられた。バイアルを用いた抽出方法は、捕集管を販売するメーカーからの添付文書に記載されており、一般的に多くの測定機関はそれを参考に測定を行う。しかしながら、プロピレングリコールの定量や総揮発性有機化合物(TVOC)の算出を行う場合、副生成物の生成がその結果に影響する可能性があり、使用者に注意を喚起するとともに、副生成物を生成しない分析条件について、より詳細に検討する必要があると考えられた。

参考文献

- 1) 斎藤育江、大貫文、瀬戸博、上原眞一、上村尚、室内環境学会誌、**8(1)**: 15-26 (2005)
- 2) 小林智、武内伸治、小島弘幸、高橋哲夫、神和夫、秋津裕志、伊佐治信一、室内環境、**13(1)**: 39-54 (2010)
- 3) 斎藤育江、大貫文、戸高恵美子、中岡

- 宏子、森千里、保坂三継、小縣昭夫、
日本リスク研究学会誌、**21(2)**: 91-100
(2011)
- 4) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin
K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno
H., *Sci. Total Environ.*, **491-492**: 28-33
(2014)
- 5) 溝内重和、市場正良、宮島徹、兒玉宏
樹、高椋利幸、染谷孝、上野大介、室
内環境、**17(2)**: 69-79 (2014)
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通
知食安発第 1115001 号「食品中に残留
する農薬等に関する試験法の妥当性評
価ガイドラインについて」, 平成 19 年
11 月 15 日
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通
知食安発 1224 第 1 号「食品中に残留す
る農薬等に関する試験法の妥当性評価
ガイドラインの一部改正について」, 平
成 22 年 12 月 24 日
- 8) 厚生労働省健康局水道課長通知健水発
0906 第 1 号別添 1「水道水質検査方法
の妥当性評価ガイドライン」, 平成 24
年 9 月 6 日
- 9) 薬生水発 1018 第 1 号厚生労働省省医
薬・生活衛生局水道課長通知薬生水発
1018 第 1 号別添「水道水質検査方法の
妥当性評価ガイドラインの一部改定に
ついて」, 平成 29 年 10 月 18 日
- 10) 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、2017 年室内
環境学会学術大会、P-52
- 11) 香川(田中)聡子、神野透人、小濱と
も子、西村哲治、徳永裕司、*Bull. Natl.*

Inst. Health Sci., **126**, 88-92 (2008)

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 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、奈良)
- 2) 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、奈良)
- 3) 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、2017 年室内環境学会
学術大会 (2017.12、佐賀)
- 4) 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、2017
年室内環境学会学術大会 (2017.12、

佐賀)

- 5) 千葉真弘、大泉詩織、武内伸治、斎藤育江、大貫文、上村仁、神野透人、香川(田中)聡子、田原麻衣子、酒井信夫、小林智: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、札幌)

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

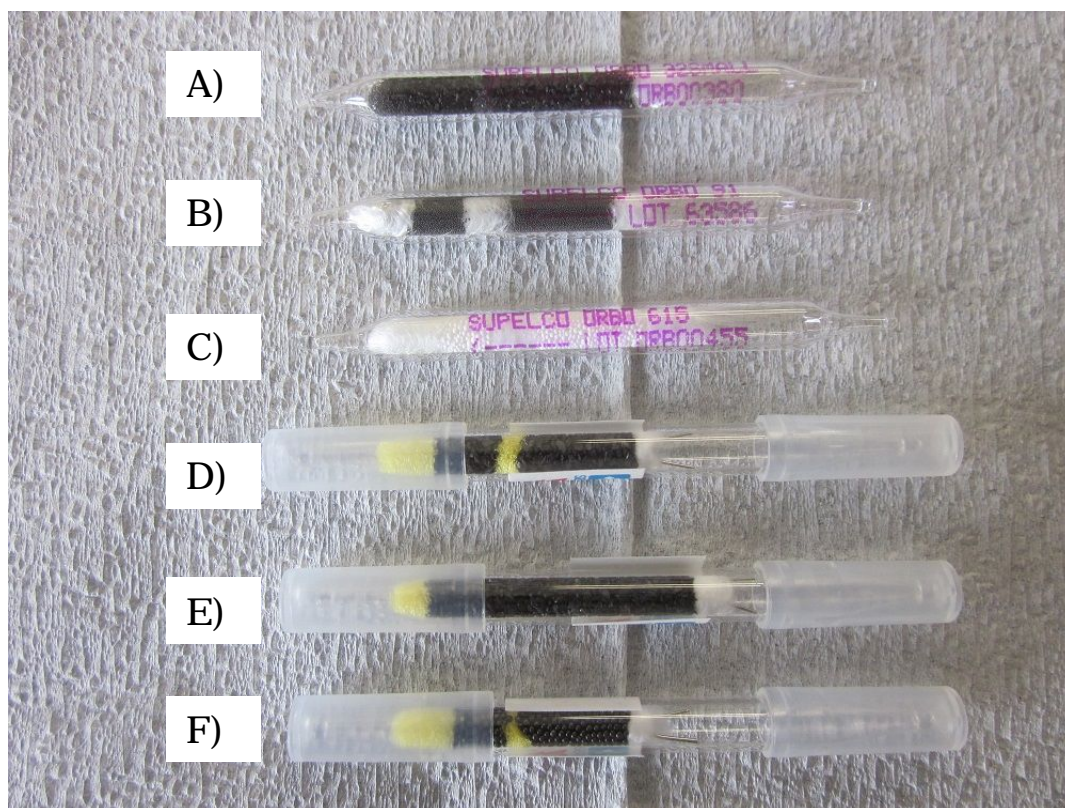


図 1 使用した捕集剤

- A) オルボ 32 Small (スペルコ社製)
- B) オルボ 91 (スペルコ社製)
- C) オルボ 615 (スペルコ社製)
- D) 2層ヤシガラ活性炭 (柴田科学社製)
- E) 単層ヤシガラ活性炭 (柴田科学社製)
- F) カーボンビーズ (2層) (柴田科学社製)

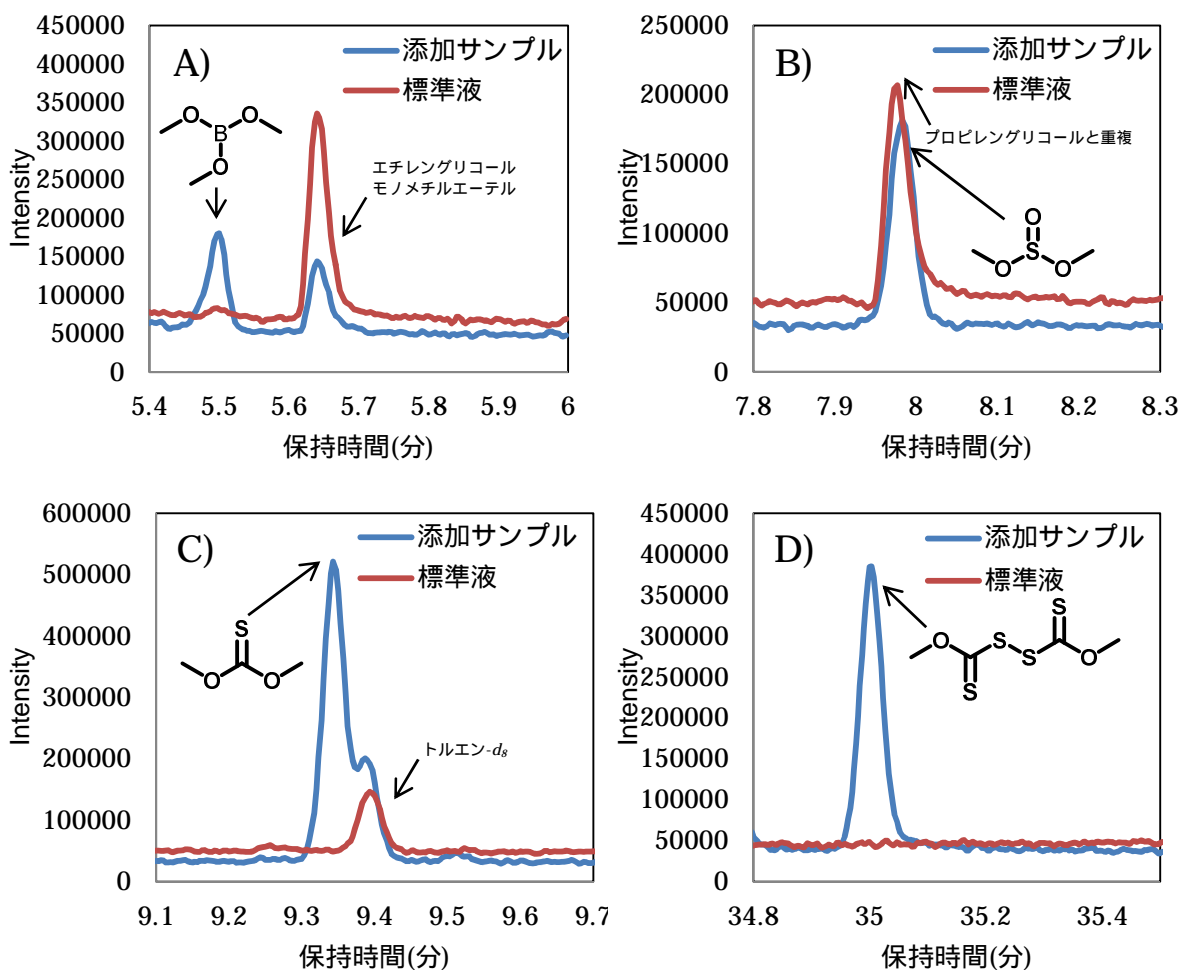


図2 SCANモードで測定した副生成物のクロマトグラム
(保持時間 A: 5.5 分付近、B: 8 分付近、C: 9.4 分付近、D: 35 分付近)

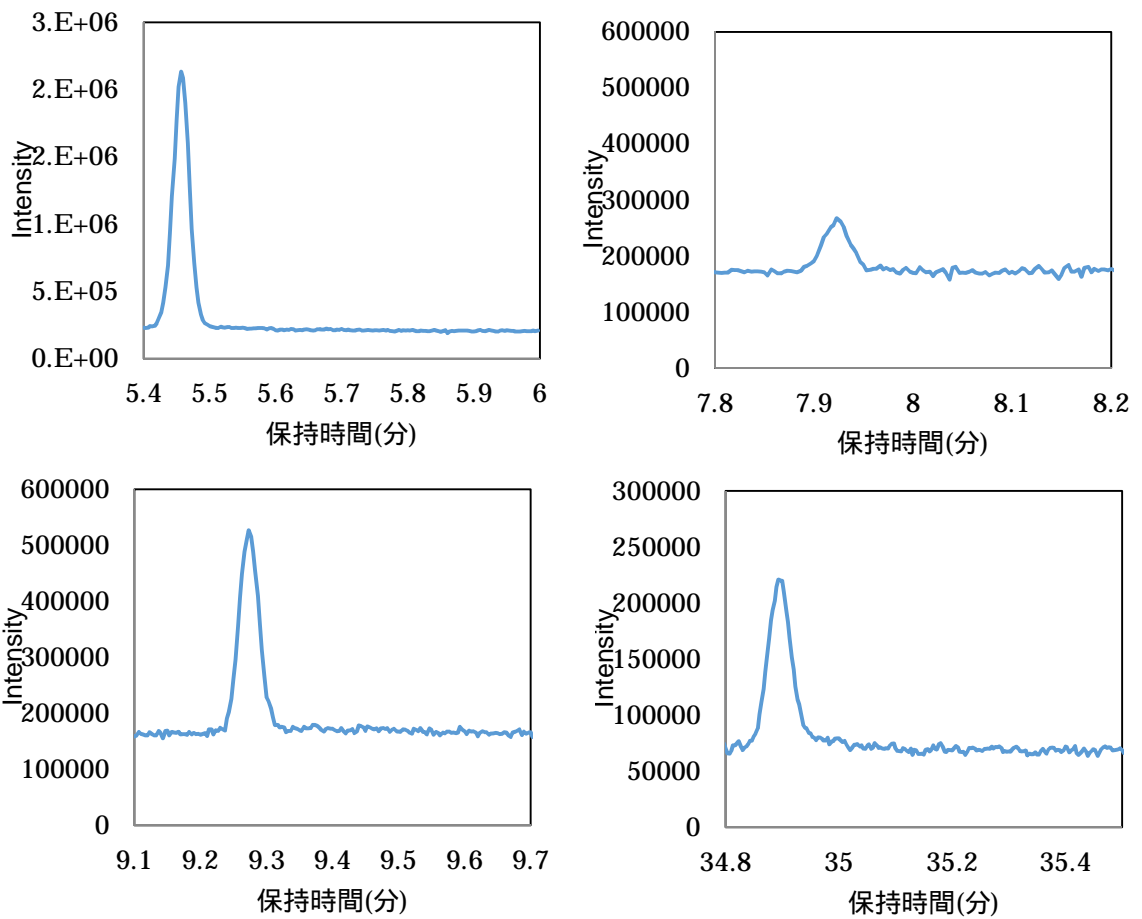


図3 メタノールを添加した際の副生成物のクロマトグラム
 (保持時間 A: 5.5 分付近、B: 8 分付近、C: 9.4 分付近、D: 35 分付近)

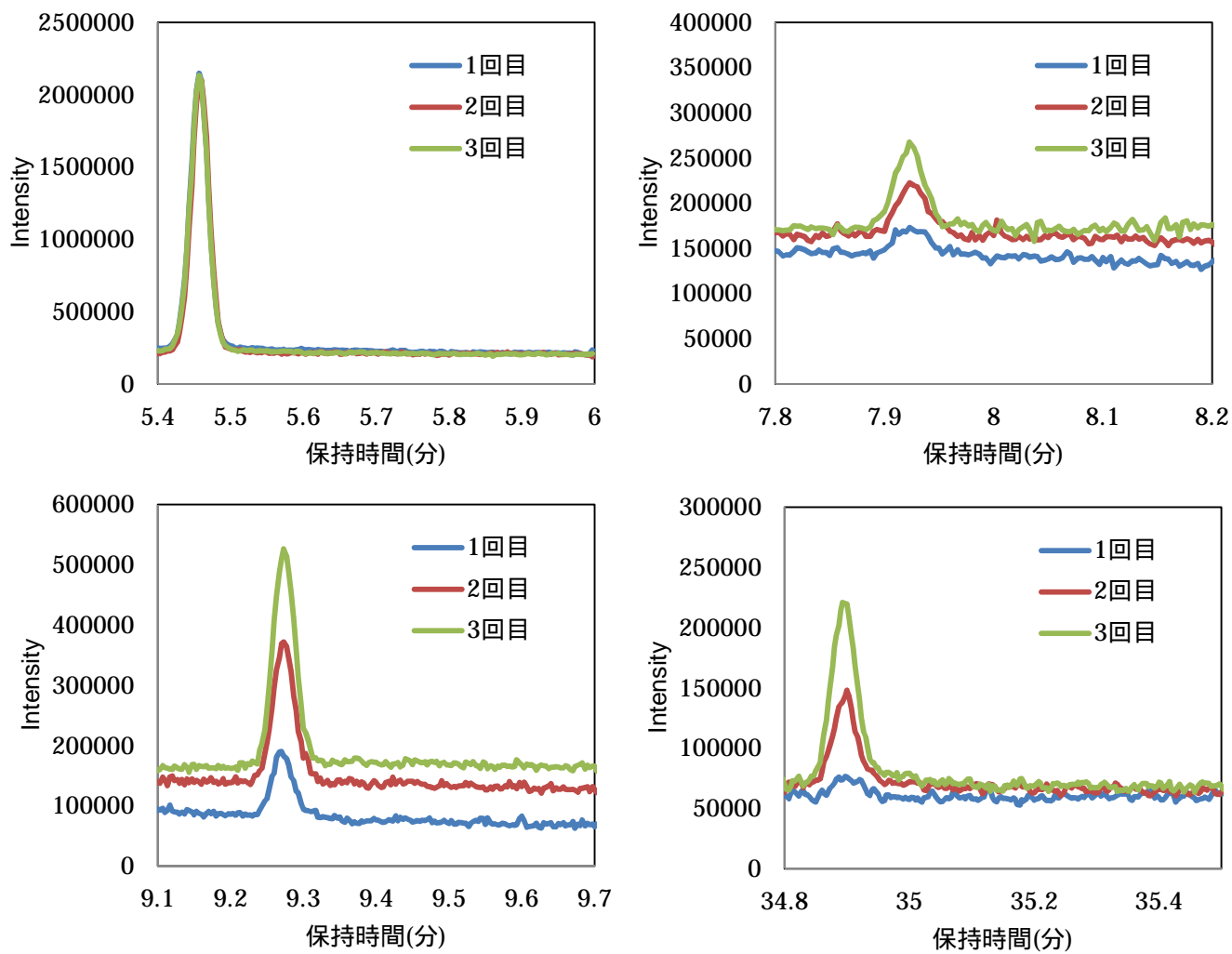


図4 複数回測定した際の副生成物のクロマトグラム
 (保持時間 A: 5.5 分付近、B: 8 分付近、C: 9.4 分付近、D: 35 分付近)

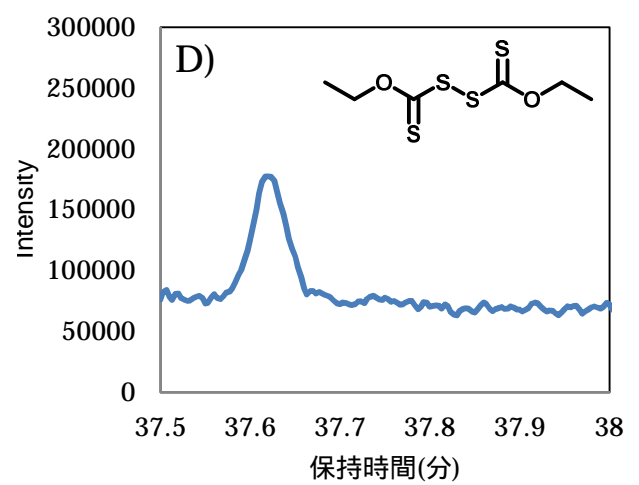
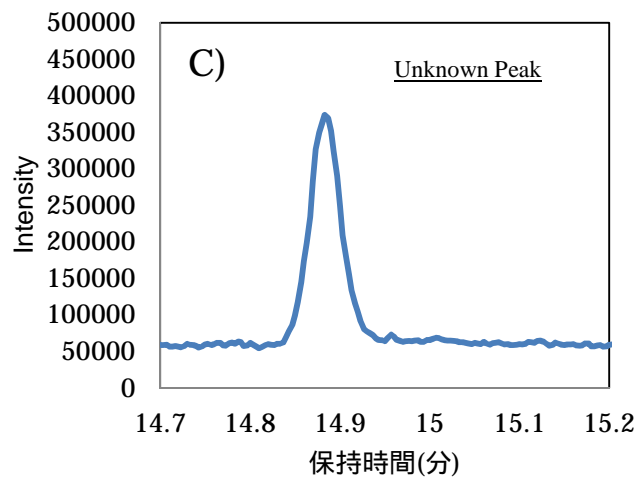
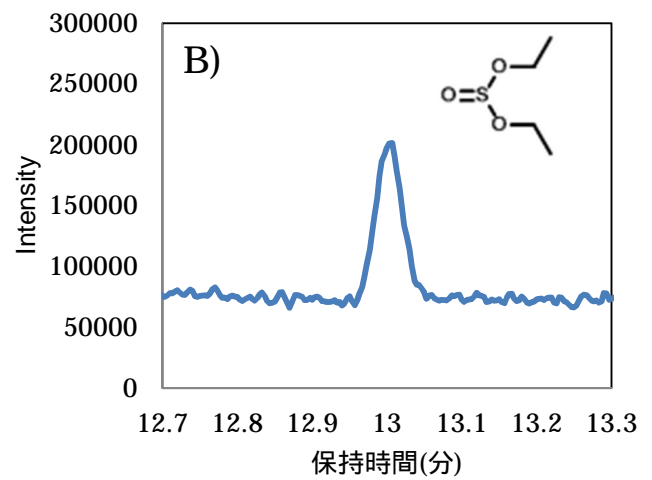
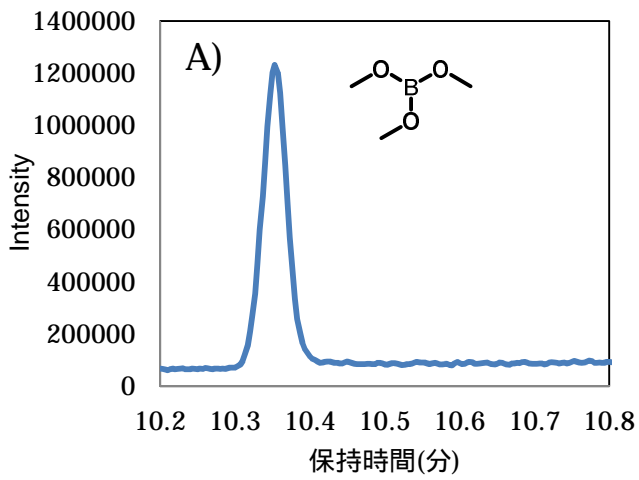


図5 エタノールを添加した際の副生成物のクロマトグラム
(保持時間 A: 10.4 分付近、B: 13 分付近、C: 14.9 分付近、D: 37.6 分付近)

表1 定量イオン(保持時間順)

化合物名	保持時間(分)	m/z
エチレンジクロールモノメチルエーテル	5.638	45
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	6.628	45
エチレンジクロールモノエチルエーテル	7.550	59
プロピレンジクロール	7.979	45
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	8.743	59
トルエン- <i>d</i> ₈	9.387	98
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	11.145	43
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	11.505	207
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	12.340	43
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	13.538	43
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	13.898	57
3-メトキシ-3-メチルブタノール	14.175	73
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	14.541	90
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	14.577	86
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	15.219	45
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	16.919	45
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	17.118	59
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	17.612	281
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	22.598	43
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	22.892	73
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	23.124	57
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	24.027	94
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	25.043	59
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセテート	28.014	57
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	28.112	73

表2 アセトン抽出時におけるトルエン-*d*₈のピーク強度(面積値)

化合物名	捕集剤なし (標準溶液)	ヤシガラ活性炭		オルボ32		オルボ91	
		1層目	2層目	1層目	2層目	1層目	2層目
トルエン- <i>d</i> ₈	337101	44071	65598	54938	85790	41820	86944
(捕集剤なしに対する割合、%)	-	13.1	19.5	16.3	25.4	12.4	25.8

表3 アセトン抽出における回収率（面積値で計算）

化合物名	ヤシガラ活性炭		オルボ32		オルボ91	
	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目
エチレンジグリコールモノメチルエーテル	95.8	0	94.1	0	95.5	0
エチレンジグリコールモノエチルエーテル	97.8	0	95.2	0	97.5	0
エチレンジグリコールモノプロピルエーテル	95.3	0	88.1	0	91.1	0
エチレンジグリコールモノフェニルエーテル	12.3	0	12.9	0	12.2	0
エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	89.8	0	76.5	0	90.0	0
エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	93.7	0	93.2	0	92.7	0
ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル	94.4	0	71.5	0	92.7	0
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテル	104.5	0	90.9	0	96.4	0
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテル	80.5	0	63.8	0	73.4	0
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	94.0	0	74.5	0	78.7	0
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテルアセテート	81.7	0	61.3	0	61.2	0
プロピレンジグリコール	86.0	0	87.4	0	95.6	0
プロピレンジグリコールモノメチルエーテル	96.3	0	95.8	0	99.9	0
プロピレンジグリコールモノエチルエーテル	99.0	0	94.5	0	97.6	0
プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	95.3	0	88.1	0	91.1	0
プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	93.9	0	92.6	0	95.6	0
プロピレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	89.6	0	83.5	0	89.1	0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	101.6	0	94.2	0	97.5	1.5
ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテル	93.5	0	77.5	0	91.6	0
ジプロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	82.0	0	64.2	0	71.0	0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	86.0	0	62.4	0	15.5	12.1
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	84.3	0	89.2	1.6	8.6	13.5
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	89.7	0	91.0	0	33.0	29.0
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	77.2	0	78.7	1.7	86.7	3.9

表4 単層及び2層ヤシガラ活性炭吸着剤の回収率

化合物名	測定日1		測定日2		単層		2層	
	単層	2層	単層	2層	平均	C.V.	平均	C.V.
エチレンジクロールモノメチルエーテル	18.0	27.3	13.9	21.5	16.0	18.2	24.4	16.7
エチレンジクロールモノエチルエーテル	32.8	46.6	27.3	37.4	30.1	12.9	42.0	15.6
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	16.4	32.5	52.5	59.1	34.5	74.2	45.8	41.1
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	51.9	67.1	16.2	27.5	34.0	74.3	47.3	59.1
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	74.3	82.1	71.6	72.0	73.0	2.7	77.0	9.2
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	75.6	82.7	76.3	73.4	75.9	0.6	78.0	8.4
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	7.2	19.0	6.2	12.9	6.7	10.7	16.0	27.3
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	18.8	33.1	15.0	27.8	16.9	16.2	30.5	12.3
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	34.0	55.7	29.6	47.6	31.8	9.8	51.6	11.1
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	61.3	70.5	63.0	64.0	62.2	2.0	67.3	6.8
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセテート	63.4	72.3	59.8	62.5	61.6	4.1	67.4	10.2
プロピレンジクロール	3.6	2.1	3.1	0.8	3.3	10.8	1.4	62.7
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	40.1	53.9	34.1	44.8	37.1	11.5	49.4	13.0
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	51.7	64.6	48.6	55.1	50.1	4.4	59.9	11.2
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	58.2	68.3	60.0	63.6	59.1	2.2	65.9	5.1
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	71.7	79.6	78.4	75.0	75.1	6.3	77.3	4.2
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	80.7	84.5	70.8	70.2	75.7	9.2	77.4	13.0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	45.3	57.2	44.4	50.9	44.8	1.3	54.0	8.2
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	32.8	54.4	25.2	42.2	29.0	18.5	48.3	17.9
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	56.2	71.5	55.0	62.1	55.6	1.5	66.8	10.0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	95.1	93.3	85.0	73.7	90.1	7.9	83.5	16.6
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	86.2	92.5	79.6	77.1	82.9	5.7	84.8	12.8
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	84.8	86.9	84.1	76.5	84.4	0.6	81.7	9.0
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	75.9	78.0	76.7	68.9	76.3	0.7	73.5	8.7

表5 2層ヤシガラ活性炭捕集剤の回収率(再測定)

化合物名	1	2	3	平均	C.V.
1,1-ジクロロエチレンモノメチルエーテル	25.7	23.7	22.8	24.0	6.2
1,1-ジクロロエチレンモノエチルエーテル	46.6	42.5	40.0	43.0	7.8
1,1-ジクロロエチレンモノプロピルエーテル	83.5	71.2	64.3	73.0	13.3
1,1-ジクロロエチレンモノフェニルエーテル	37.3	34.8	31.3	34.5	8.7
1,1-ジクロロエチレンモノメチルエーテルアセテート	95.3	87.9	80.3	87.8	8.5
1,1-ジクロロエチレンモノエチルエーテルアセテート	99.3	89.5	80.8	89.9	10.3
1,2-ジクロロエチレンモノメチルエーテル	11.5	14.3	12.4	12.7	11.5
1,2-ジクロロエチレンモノエチルエーテル	34.6	31.4	29.0	31.7	8.9
1,2-ジクロロエチレンモノプロピルエーテル	65.5	57.4	49.4	57.4	14.0
1,2-ジクロロエチレンモノエチルエーテルアセテート	90.7	79.1	65.4	78.4	16.2
1,2-ジクロロエチレンモノプロピルエーテルアセテート	90.8	80.5	68.6	80.0	13.9
1,1,1-トリクロロエチレン	2.1	1.4	-	1.7	27.7
1,1,1-トリクロロエチレンモノメチルエーテル	56.2	52.1	49.1	52.5	6.8
1,1,1-トリクロロエチレンモノエチルエーテル	74.6	67.1	62.3	68.0	9.1
1,1,1-トリクロロエチレンモノプロピルエーテル	90.5	80.1	69.7	80.1	12.9
1,1,1-トリクロロエチレンモノメチルエーテルアセテート	103.9	95.0	85.2	94.7	9.9
1,1,1-トリクロロエチレンモノエチルエーテルアセテート	89.7	83.1	74.9	82.6	9.0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	72.3	61.6	54.3	62.7	14.5
1,1,2-トリクロロエチレンモノメチルエーテル	57.1	50.1	42.5	49.9	14.6
1,1,2-トリクロロエチレンモノプロピルエーテル	82.4	71.2	63.9	72.5	12.9
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	109.9	105.8	94.6	103.4	7.6
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	99.7	97.4	89.8	95.6	5.4
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	104.3	95.9	87.9	96.0	8.5
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	97.4	87.4	77.8	87.5	11.2

表6 カーボンピーズ(2層)捕集剤の回収率

化合物名	1	2	3	平均	C.V.
エチレンジグリコールモノメチルエーテル	73.4	74.7	74.2	74.1	0.8
エチレンジグリコールモノエチルエーテル	87.8	87.8	81.9	85.8	4.0
エチレンジグリコールモノプロピルエーテル	96.5	96.6	89.5	94.2	4.3
エチレンジグリコールモノフェニルエーテル	73.8	73.2	67.0	71.3	5.3
エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	99.9	102.6	96.8	99.8	2.9
エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	102.7	103.1	97.8	101.2	2.9
ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル	63.5	69.9	66.5	66.6	4.8
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテル	86.0	88.1	82.6	85.6	3.2
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテル	94.0	93.6	81.7	89.8	7.8
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	100.4	100.4	92.6	97.8	4.6
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテルアセテート	95.8	96.2	79.7	90.5	10.4
プロピレンジグリコール	7.7	8.0	8.4	8.0	4.0
プロピレンジグリコールモノメチルエーテル	92.0	91.4	87.5	90.3	2.7
プロピレンジグリコールモノエチルエーテル	92.0	90.7	87.6	90.1	2.5
プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	103.5	99.8	91.3	98.2	6.4
プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	103.3	105.2	99.8	102.8	2.7
プロピレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	100.2	102.7	95.3	99.4	3.8
3-メトキシ-3-メチルブタノール	90.2	89.2	85.1	88.2	3.1
ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテル	97.4	95.5	91.7	94.9	3.1
ジプロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	101.3	103.2	92.1	98.9	6.0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	95.7	107.9	102.9	102.2	6.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	102.9	111.2	104.9	106.4	4.1
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	102.1	106.4	101.5	103.3	2.6
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	96.3	101.4	98.1	98.6	2.6

表7 オルボ 615 捕集剤の回収率

化合物名	1段目					2段目				
	1	2	3	平均	C.V.	1	2	3	平均	C.V.
エチレンジクロールモノメチルエーテル	35.0	32.3	34.9	34.1	4.6	14.8	12.3	11.9	13.0	12.0
エチレンジクロールモノエチルエーテル	69.4	62.4	68.2	66.7	5.6	17.9	13.3	11.0	14.1	25.2
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	111.0	96.8	93.1	100.3	9.4	0	0.0	0	0	-
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	114.6	99.5	98.6	104.2	8.6	0	0.0	0	0	-
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	101.1	92.0	96.9	96.7	4.7	6.7	5.4	3.2	5.1	35.1
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	108.9	99.3	99.7	102.6	5.3	0.0	1.7	0	0.6	173.2
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	118.2	103.9	102.0	108.0	8.2	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	114.9	100.4	98.0	104.4	8.7	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	115.3	100.3	94.2	103.3	10.5	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	110.1	100.8	93.9	101.6	8.0	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセテート	112.0	99.4	93.4	101.6	9.3	0	0.0	0	0	173
プロピレンジクロール	86.2	79.2	82.0	82.5	4.3	2	0.0	0	0.7	173.2
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	57.4	51.9	55.9	55.1	5.1	17.6	14.8	13.1	15.2	15.1
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	86.8	80.9	86.9	84.9	4.0	10.9	8.2	5.7	8.3	31.4
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	108.3	99.3	98.3	102.0	5.4	0	0.0	0	0	-
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	106.8	97.5	99.8	101.4	4.8	4.3	3.5	1.8	3.2	40.6
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	108.2	100.2	95.0	101.1	6.6	1	0.0	0	0.4	173.2
3-メトキシ-3-メチルブタノール	110.6	99.1	96.7	102.1	7.3	2.2	1.1	0	1.1	99.5
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	115.8	98.3	91.6	101.9	12.3	0	0.0	0	0	173.2
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	110.7	100.9	91.7	101.1	9.4	0	0.0	0	0	-
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	111.0	89.4	93.8	98.1	11.6	4.9	7.6	4.8	5.8	27.6
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	100.4	100.0	101.6	100.7	0.8	0	0.0	0	0	-
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	102.0	99.1	97.2	99.4	2.4	0	0.0	0	0	-
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	104.8	97.5	93.2	98.5	6.0	0	0.0	0	0	173.2

赤字は破過が見られた物質

表8 試験室内における妥当性評価結果

化合物名	分析者1						分析者2						真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	判定
	1日目		2日目		3日目		1日目		2日目		3日目					
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2				
エチレンジクロールモノメチルエーテル	39.0	37.9	36.4	35.5	70.7	75.6	37.6	42.9	48.6	46.1	65.6	71.7	50.6	5.7	32.2	×
エチレンジクロールモノエチルエーテル	56.2	57.2	54.2	53.5	77.7	84.2	50.5	61.1	63.4	60.5	75.7	79.4	64.5	6.0	18.8	×
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	78.5	80.9	75.1	75.1	83.8	89.9	68.5	86.3	76.0	75.7	83.3	89.0	65.6	6.7	11.3	×
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	63.8	62.8	60.4	59.0	74.4	75.9	55.9	69.8	59.3	61.4	70.2	75.5	80.1	7.2	8.2	
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	86.6	90.0	88.7	91.9	91.5	97.4	74.1	91.6	85.8	85.2	87.4	90.0	88.3	6.3	6.3	
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	90.9	92.4	92.1	93.9	91.9	98.7	75.4	94.2	89.0	86.3	88.2	90.8	90.3	6.5	6.5	
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	38.7	39.9	37.0	34.9	74.9	78.4	38.3	42.9	40.8	42.6	66.2	72.4	50.6	5.1	35.0	×
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	54.2	51.7	50.0	48.9	78.1	83.0	48.2	57.1	57.3	56.1	73.1	77.9	61.2	5.5	21.8	×
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	80.5	77.7	72.1	72.9	83.8	86.4	65.9	86.7	68.3	70.7	73.1	75.6	76.1	8.0	9.1	
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	78.9	77.1	76.6	76.7	85.0	87.0	65.8	86.6	75.9	76.5	83.0	87.8	79.7	7.8	8.0	
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセテート	80.0	80.4	71.5	73.3	81.4	82.8	65.0	89.2	66.5	73.9	70.6	73.3	75.6	9.8	9.8	
プロピレンジクロール	21.4	21.4	22.1	22.0	31.5	30.1	21.4	21.5	21.9	22.0	25.3	27.1	24.7	2.8	15.6	×
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	58.6	60.2	59.9	58.9	81.0	86.7	55.1	65.8	67.4	66.0	77.3	81.7	68.2	5.5	16.2	×
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	69.8	71.0	70.3	69.8	82.6	87.6	60.8	76.9	72.0	71.0	81.2	84.0	74.7	6.6	10.7	
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	76.4	78.1	76.2	74.8	85.3	88.7	66.3	85.4	76.5	75.6	82.3	88.2	79.5	7.4	8.4	
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	91.3	94.0	92.9	95.2	91.6	98.6	78.1	94.6	88.5	87.5	88.5	92.1	91.1	5.9	5.9	
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	91.3	90.6	91.5	93.5	91.8	96.4	75.1	93.7	87.3	86.2	88.7	93.3	89.9	6.4	6.4	
3-メトキシ-3-メチルブタノール	67.9	67.7	65.6	64.7	80.7	86.0	58.6	73.6	66.8	66.7	76.9	84.2	71.6	7.1	12.3	
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	67.5	68.1	62.1	61.2	75.2	80.7	60.7	75.1	64.0	65.4	75.6	79.0	69.5	6.6	10.6	×
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	83.0	83.1	77.4	77.1	84.7	87.7	70.3	89.3	73.2	75.1	79.6	85.5	80.5	7.2	7.5	
ヘキサメチルシクロトキシロキサン(D3)	97.9	98.9	103.4	105.7	98.7	104.9	81.6	97.4	93.1	89.1	96.3	96.8	86.9	7.6	18.1	
オクタメチルシクロトキシロキサン(D4)	96.4	97.5	100.7	100.7	92.7	98.7	83.8	99.4	91.6	91.9	91.3	94.5	93.2	6.0	6.1	
デカメチルシクロヘンタキシロキサン(D5)	97.5	96.7	99.7	101.6	94.9	100.9	82.3	99.4	91.0	88.7	91.2	95.0	94.2	5.7	6.1	
ドデカメチルシクロヘキサキシロキサン(D6)	94.6	94.6	96.6	97.7	93.9	99.0	80.7	97.6	87.5	86.5	89.6	94.0	91.8	5.7	5.9	

表9 湿度が回収率に及ぼす影響に関する検討

化合物名	実験日1					実験日2					実験日3							
	12.8、58%		12.8、60%		平均	C.V.	14.1、67%		14.7、58%		平均	C.V.	11.4、43%		12.6、44%		平均	C.V.
	1	2	1	2			1	2	1	2			1	2	1	2		
エチレンジクロム/メチルエーテル	39.0	37.9	37.6	42.9	39.4	6.2	36.4	35.5	48.6	46.1	41.6	16.0	70.7	75.6	65.6	71.7	70.9	5.8
エチレンジクロム/エチルエーテル	56.2	57.2	50.5	61.1	56.2	7.8	54.2	53.5	63.4	60.5	57.9	8.3	77.7	84.2	75.7	79.4	79.3	4.6
エチレンジクロム/ブチルエーテル	78.5	80.9	68.5	86.3	78.5	9.5	75.1	75.1	76.0	75.7	75.5	0.6	83.8	89.9	83.3	89.0	86.5	3.9
エチレンジクロム/フェニルエーテル	63.8	62.8	55.9	69.8	63.1	9.1	60.4	59.0	59.3	61.4	60.0	1.8	74.4	75.9	70.2	75.5	74.0	3.5
エチレンジクロム/メチルエーテルアセテート	86.6	90.0	74.1	91.6	85.6	9.2	88.7	91.9	85.8	85.2	87.9	3.5	91.5	97.4	87.4	90.0	91.6	4.6
エチレンジクロム/エチルエーテルアセテート	90.9	92.4	75.4	94.2	88.2	9.8	92.1	93.9	89.0	86.3	90.3	3.7	91.9	98.7	88.2	90.8	92.4	4.8
ジエチレンジクロム/メチルエーテル	38.7	39.9	38.3	42.9	40.0	5.2	37.0	34.9	40.8	42.6	38.8	9.0	74.9	78.4	66.2	72.4	73.0	7.0
ジエチレンジクロム/ブチルエーテル	54.2	51.7	48.2	57.1	52.8	7.2	50.0	48.9	57.3	56.1	53.1	8.0	78.1	83.0	73.1	77.9	78.0	5.2
ジエチレンジクロム/フェニルエーテル	80.5	77.7	65.9	86.7	77.7	11.3	72.1	72.9	68.3	70.7	71.0	2.9	83.8	86.4	73.1	75.6	79.7	8.0
ジエチレンジクロム/エチルエーテルアセテート	78.9	77.1	65.8	86.6	77.1	11.1	76.6	76.7	75.9	76.5	76.5	0.5	85.0	87.0	83.0	87.8	85.7	2.5
ジエチレンジクロム/ブチルエーテルアセテート	80.0	80.4	65.0	89.2	78.6	12.8	71.5	73.3	66.5	73.9	71.3	4.7	81.4	82.8	70.6	73.3	77.0	7.8
プロピレンジクロム	21.4	21.4	21.4	21.5	21.4	0.4	22.1	22.0	21.9	22.0	22.0	0.4	31.5	30.1	25.3	27.1	28.5	9.9
プロピレンジクロム/メチルエーテル	58.6	60.2	55.1	65.8	59.9	7.4	59.9	58.9	67.4	66.0	63.1	6.8	81.0	86.7	77.3	81.7	81.7	4.7
プロピレンジクロム/エチルエーテル	69.8	71.0	60.8	76.9	69.6	9.5	70.3	69.8	72.0	71.0	70.8	1.4	82.6	87.6	81.2	84.0	83.9	3.2
プロピレンジクロム/ブチルエーテル	76.4	78.1	66.3	85.4	76.6	10.3	76.2	74.8	76.5	75.6	75.8	1.0	85.3	88.7	82.3	88.2	86.2	3.4
プロピレンジクロム/メチルエーテルアセテート	91.3	94.0	78.1	94.6	89.5	8.6	92.9	95.2	88.5	87.5	91.0	4.0	91.6	98.6	88.5	92.1	92.7	4.6
プロピレンジクロム/エチルエーテルアセテート	91.3	90.6	75.1	93.7	87.7	9.7	91.5	93.5	87.3	86.2	89.6	3.9	91.8	96.4	88.7	93.3	92.6	3.5
3-メトキシ-3-メチルブタノール	67.9	67.7	58.6	73.6	67.0	9.3	65.6	64.7	66.8	66.7	65.9	1.5	80.7	86.0	76.9	84.2	82.0	4.9
ジプロピレンジクロム/メチルエーテル	67.5	68.1	60.7	75.1	67.8	8.6	62.1	61.2	64.0	65.4	63.2	3.0	75.2	80.7	75.6	79.0	77.6	3.5
ジプロピレンジクロム/ブチルエーテル	83.0	83.1	70.3	89.3	81.4	9.8	77.4	77.1	73.2	75.1	75.7	2.6	84.7	87.7	79.6	85.5	84.4	4.0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	97.9	98.9	81.6	97.4	93.9	8.8	103.4	105.7	93.1	89.1	97.8	8.2	98.7	104.9	96.3	96.8	99.2	4.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	96.4	97.5	83.8	99.4	94.3	7.5	100.7	100.7	91.6	91.9	96.2	5.4	92.7	98.7	91.3	94.5	94.3	3.4
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	97.5	96.7	82.3	99.4	94.0	8.4	99.7	101.6	91.0	88.7	95.3	6.7	94.9	100.9	91.2	95.0	95.5	4.2
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	94.6	94.6	80.7	97.6	91.9	8.2	96.6	97.7	87.5	86.5	92.1	6.4	93.9	99.0	89.6	94.0	94.1	4.1