

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）
（総合）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

本研究は、化学物質の室内空気汚染に対応し、室内濃度指針値を策定する上で必要となる詳細曝露評価のため、室内空气中化学物質の測定方法を整備することを目的とした。測定対象化合物の物性に応じて、揮発性有機化合物（VOC、沸点が概ね 50～250 の化合物）と準揮発性有機化合物（SVOC、250～400）に分類して測定方法の開発及び妥当性評価を行った。測定方法については国際的な整合性が図られるよう、空気試験法に関する国際規格の進捗状況を調査した。

1. 揮発性有機化合物

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、総揮発性有機化合物（TVOC）の確立を目指し、24 時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプを開発するとともに、サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策を示した。確立した試験法の妥当性を検証するための標準試料として、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 吸着管に採取して作成したものが均一性に優れていることを示した。TVOC のパッシブサンプリング法とアクティブサンプリング標準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があることを示した。

室内濃度指針値の新規設定が検討されている 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、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、加えて、グリコールエーテル類、環状シロキサン類を対象とし、固相吸着-加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）及び固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）による室内空气中の測定法の開発に向けて検討した。加熱脱離法における捕集管の室内濃度指針値新規策定候補化合物に対する適用性を検証した結果、検討した 3 種の中では Tenax 系捕集管が優れていた。溶媒抽出法については、カーボンペース系の捕集剤に回収溶媒として二硫化炭素を用いた測定法が、概ね良好な結果であった。溶媒抽出法については、VOC を網羅的に測定する方法とするため、複数の捕集管に対して 44 物質の添加回収試験を行った。活性炭系捕集剤では、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は湿度 80% の条件でも良好な回収率を示した。樹脂系捕集管では、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が、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、デカナール等の回収率はいずれの湿度条件でも良好であった。

2. 準揮発性有機化合物

可塑剤のフタル酸エステル類 7 種について、空气中濃度の測定方法を検討した。フタル酸ジイソノニル (DINP) 及びフタル酸ジイソデシル (DIDP) を分離・定量するため、GC カラム、定量用イオン、ピーク面積測定範囲について適切な設定を行った。空気捕集剤として、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランク値、添加回収試験の結果から、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを空気捕集用サンプラーの候補とした。室内空気測定を行った結果、フタル酸 2-エチルヘキシル (DEHP) の測定値は両者で違いがなかったが、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジイソブチル (DiBP) 及びフタル酸ジ n-ブチル (DnBP) については、AERO カートリッジの方が 30%以上低い傾向がみられた。DnBP 及び DEHP の標準試験法を作成した。DnBP 及び DEHP の 2 種の可塑剤を添加したフィルターを作成し、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、真度、併行精度及び室間精度は妥当性ガイドラインの目標値を満たした。

難燃剤リン酸トリエステル類の測定方法については、フタル酸エステル類の分析法を元に、リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の GC/MS による一斉分析法を開発した。リン酸トリエステル類のみを分析する場合は検出器として MS よりも NPD 及び FPD が高感度に分析が可能ながわかった。空気捕集用のろ紙サンプラー(石英繊維フィルターと ODS フィルターを組み合わせたもの、または ODS フィルターのみ)及びカートリッジ型サンプラーで添加回収試験を実施した結果、1 種のカートリッジ型サンプラーにおけるリン酸トリエチルを除き、各物質とも 80%以上であった。空気中からはリン酸トリエステル類 5 物質、フタル酸エステル類 5 物質が検出された。

ピレスロイド系殺虫剤 9 種及びネオニコチノイド系殺虫剤 9 種の捕集剤として、石英フィルターと ODS ディスクを積層して使用し、アセトン又はアセトニトリル溶液での抽出後、GC/MS 及び LC/MS で分析する方法を開発した。本法を用いて添加回収試験を実施した結果、いずれの物質についても真度、併行精度及び室内精度はガイドラインの目標値を満たし、妥当性のとれた測定方法であることを確認した。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の開発を行った。新鮮空気の供給及びファルター機能として Tenax TA 管を使用した。マイクロチャンバー法と現場測定方法の結果は高い相関性が見られ、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が期待された。

3. 室内空气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規格 (IS) と対応日本標準規格 (JIS) を調べた。ISO/TC146/SC6における、室内における殺虫剤、難燃剤、可塑剤等SVOCの測定方法の動向などの情報を収集した。ISO 12219-6、ISO 12219-7の車内空気分析法、及びISO 16000-33の可塑剤分析法が正式なISO規格となった。新たな審議の予備段階にある項目についても情報提供した。

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
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 (平成27年度分担)
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
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 (平成27年度分担)
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際には信頼性・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。

暫定目標値が設けられている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。そこで本研究では、妥当性の検証されたTVOC試験法を確立することを最終的な目標として、1) 24時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプの開発、2) サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策の確立、および3) 妥当性評価用TVOC負荷吸着管作製方法の確立、について検討を行った。

個別のVOCの採取方法としては固相吸着-加熱脱離-GC/MS(加熱脱離法)と固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)がある。加熱脱離-GC/MSは、分析前の処理が簡便であることや、抽出溶媒がGCMSに導入されないため、沸点の低い物質も分析できる等の利点がある。しかし、専用の高価な加熱脱離装置を必要とし、本装置が導入されている検査機関は少数であり、汎用性の面で、溶媒抽出法による測定方法も設定する必要がある。そこで、まず、シックハウス検討会において室内濃度指針値設定の検討がなされたベンゼンに加え、同じくWHO空気質ガイドライン収載化合物であるナフタレン、並びに全国実態調査において高濃度かつ高頻度で検出事例のある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（テキサノール）及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート（TXIB）の計5化合物を対象とし、加熱脱離法及び溶媒抽出法による測定条件を検討した。

次に、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についても同指針値設定が検討されている。そこで、グリコールエーテル類10種及び環状シロキサン類4種、及び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、それらの測定方法としての加熱脱離法及び溶媒抽出法における各種条件を検討した。

多数のVOCには室内濃度指針値が設定されていないものがほとんどで、それらによる新たな健康リスクを考慮すると網羅的に測定する必要がある。しかし、前述のように、これに適する加熱脱離装置の汎用性が低いため、溶媒抽出法の開発を行う必要がある。溶媒抽出法をTVOC測定法として用いる場合の基礎データを得るため、VOC 44物質の各種捕集剤への添加回収試験を行った。

SVOCに関して、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既に室内濃度指針値が設定されていたが、平成29年度には新たな室内濃度指針値が提案された。これらフタル酸エステルについて室内空気中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。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。また、これらの代替のフタル酸エステル化合物が使用されており、室内空気からの検出が報告されている。同様の室内のSVOCとしては、壁紙等の難燃剤として用いられるリン酸トリエステル類があるが、これについては実態も十分把握されておらず、室内濃度指針値は設定されていない。こうした化学物質についても、室内汚染実態の正確な調査データをもとに詳細リスク評価を実施することが必要であり、そのための測定方法を開発する。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤についても同様に、空気中の測定方法が確立していないことから、開発する必要がある。GC/M及びLC/MS分析条件、及びサンプリング法として、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ISO等で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。

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

TVOCのサンプリングの基本条件である24時間で採取量が5～20Lとなるよう、一定の間隔で一定時間吸引する新たなサンプリング法を考案し、これを追加機能としたポンプの開発を行った。

間欠サンプリング法と標準法の比較のため、愛知県内の10軒の室内空気を以下それぞれの条件で採取した。1) NIHS標準法：空気サンプリング用ポンプSP208-20Dual（GLサイエンス）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。2) 間欠サンプリング法：MiniPump MP-10（柴田科学）に同吸着管を接続し、10 mL/minの流速で6分間吸引したのちに24分間ポンプを停止し、このサイクルを48回繰り返して約

2.9 L (実際のサンプリング量は、マスフローセンサーによる積分値を用いた)の室内空気を採取した。加熱脱離-GC/MSによるVOCの測定には、下記条件のTD-20およびGCMS-TQ8030 (島津製作所)を使用した。SCANモードまたはQ3 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の保持時間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。デコンボリューション解析には、AnalyzerPro 4.2.1.1 (Spectral Works)を使用した。

< 加熱脱離条件 >

Desorption: 300 , 10 min, 50 mL He/min
Cold Trap: -20

Trap Desorption: 280 , 5min

Line and Valve Temp: 250

< GC条件 >

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

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:20または1:10

Oven Temp: 40 - (5 /min) - 280 (4 min)

< MS条件 >

Interface Temp.: 250

Ion Source Temp.: 200

Scan Range: m/z 35-450

Scan Rate: 10Hzまたは5 Hz

TVOC妥当性評価用試料用として、名古屋市内の集合住宅における室内空気をGASTEC製GSP-300FT-2ポンプを用いて、不活性処理ステンレス製Tenax TA吸着管10本に、同時にそれぞれ2.88 L採取した。加熱脱離-GC/MSにより測定し、TVOC量を求めた。

TVOCのパッシブサンプリング法について検討した。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。比較とするアクティブ法によるサンプリングは、前述のNIHS標準法とし、加熱脱離-GC/MS測定した。

B-2 . 2-エチルヘキサノール、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等の測定条件に関する検討

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。コンディショニングした捕集管に、試験物質をメタノールに任意の濃度で溶解した溶液1 μLを添加した。内部標準物質としてトルエン-d8 80 ~ 100 μg/mLのメタノール溶液を1 μL添加した。各捕集管は、以下の条件の加熱脱離-GC/MSで測定し、ブランク、2-エチル-1-ヘキサノール及びトルエン-d8のピーク面積の併行精度 (n = 10)、検量線 (0.5 ~ 100 ng) の直線性、VOC 48種混合標準溶液のTVOC値、2-エチル-1-ヘキサノール及びトルエン-d8の室温下保存時 (最高28日) の安定性等を比較することにより適用性を評価した。

溶媒抽出用捕集管は、ヤシガラ活性炭を充填したチャコールチューブ (柴田科学) 及びカーボン系ビーズを充填したオルボ91 (Spelco社)を用いた。捕集管中の吸着剤をバイアルに移し、抽出溶媒を1 mL加えボルテックスを行い抽出液とした。内部標準として100 μg/mLトルエン-d8溶液10 μLを抽出液に添加した。捕集管への通気は、チャコールチューブは1 L/minの流速で、オルボ91は0.6 L/minで行った。添加回収試験として、1000 μg/mLの混合標準液3 μLを捕集管に添加した後、抽出、内部標準物質の添加を行い下記条件のGC/MSで分析した。並行して標準物質の添加を行わない条件で同じ時間通気を行い、標準物質を添加した条件での測定結果から標準物質を添加していない条件での測定結果の値を差し引いて添加回収の値を算出した。

< 加熱脱離条件 >

装置：ATD-650 (パーキンエルマー社製)

温度

チューブ: 250

トラップ低温: 20

トラップ高温: 250

トラップ昇温速度: 40 /min

トランスファー: 240

タイミング

ページ: 3min

脱着時間: 10min

ホールド: 30min

GCサイクル: 70min

再採取: 100mL/min

脱着流量: 30mL/min

< GC/MS条件 >

装置：QP-2010 Plus または Ultra (島津製作所)

カラム：Rtx-Volatile (60 m × 0.25 mm i.d., 膜厚1.0 μm, Restec社)

カラム温度：

加熱脱離法：40 (0min) - 23 /min - 270 (5min)

溶媒抽出法：40 (10 min) - 10 /min - 100 - 34 /min - 270 (4 min)

キャリアーガス流量：1mL/min

注入口温度：200

注入量：1 μL (スプリットレス法、溶媒抽出法)

イオン源温度：200

インターフェース温度：250

イオン化法：EI

定量イオン (参照イオン) m/z

トルエン-d8：98 (70, 100)

ベンゼン：78 (51, 77)

2-エチル-1-ヘキサノール：57 (41, 70)

ナフタレン：128 (51, 102)

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：71 (56, 89)

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：71 (43, 111)

B-3 .グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定条件の検討

グリコールエーテル類は、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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エチルエーテルアセテートの10種を対象とした。

環状シロキサン類は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)を対象とした。

加熱脱離用捕集管は、Tenax TA(60/80メッシュ, スペルコ社製, TS)及びTenax TA/Carboxen 1000 (T/C)の2層系捕集管を用いた。これらの捕集管に、各種濃度の対象物質のメタノール溶液1 μL及び内部標準物質トルエン-d8の100 μg/mLのメタノール溶液を1 μL添加し、下記条件の加熱脱離-GC/MSで分析した。

溶媒抽出用捕集管はヤシガラ活性炭(単層/2層, 柴田科学)、オルボ32 Small(スペルコ社)、カーボンビーズ(2層, 柴田科学)、オルボ91(スペルコ社)、及びオルボ615(2層, スペルコ社・アンバーライトXAD-7が充填)の6種を用いた。1000 μg/mLの混合標準原液4 μL(4 μg)を添加し、通気後、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。内部標準としてトルエン-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。標準溶液の添加を行わずに通気したものについて同様の操作を行ったものをブランク値として差し引き、4 μg/mLの標準溶液の結果と比較し、回収率を算出した。添加回収試験は2人、1日2併行、3日間の繰り返しを行い、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物等を参考に、真度70~130%、併行精度20%以下、室内精度25%以下を

満たすかどうか評価した。

< 加熱脱離条件 >

装置：ATD-650（パーキンエルマー社製）
バルブ温度：250
トランスファー温度：250
チューブ温度：300
ページ時間：3 min
1次脱着時間：10 min
1次脱着流量：50 mL/min
2次トラップ低温：-20
2次トラップ高温：280
トラップ昇温速度：40 /min
2次脱着時間：5 min
カラム流量：1 mL/min
スプリット（再捕集）流量：20 mL/min

< GC/MS条件 >

装置：QP-2010 Plus（加熱脱離法）及び
Ultra（溶媒抽出法）（島津製作所）
カラム：Rtx-1（60 m × 0.32 mm i.d., 膜厚
1.0 μm, Restec社）
カラム温度：40 -（5 /min）- 280（4
min）
注入口温度：250（溶媒抽出法）
キャリアガス流量：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, 溶媒抽出法）
スプリット比：1:20（検量線と定量下
限の検討）または1:5（捕集管の検討）
イオン源温度：200
インターフェース温度：250
イオン化法：EI
測定モード：SCAN/SIM

B-4．溶媒抽出法における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。

GCカラムはDB-1（60 m × 0.25 mm i.d., 膜厚1 μm, アジレント・テクノロジー社）、カラム温度は40°C（5 min）- 10°C/min - 270°C（4 min）、注入口温度は200°C、キャリアガスはヘリウム（23.8 cm/sec）、注入量は1 μL（スプリット10:1）、イオン源温度は250°C、検出法はSCAN法（m/z = 45-450）とした。

B-5．室内空气中SVOC（可塑剤）の測定方法の開発と妥当性評価

検討対象物質は、指針値策定物質のフタル酸ジ n-ブチル（DnBP）及びフタル酸ジ 2-エチルヘキシル（DEHP）、それらの代替物質としてフタル酸ジイソノニル（DINP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）、さらに、室内空気から検出が報告されているフタル酸ジエチル（DEP）、フタル酸ジイソブチル（DiBP）及びフタル酸ベンジルブチル（BBP）の7物質とした。標準試薬は、DINPを除き、和光純薬工業のフタル酸エステル試験用を用いた。DINPについては、合成の出発原料が異なる2種の製品が存在し、それぞれ、含有する異性体が異なることから、関東化学の環境分析用試薬であるDINP-1及びDINP-2を使用した。これらの標準溶液を用いて最適なGC/MS分析条件を検討した。

カラムの検討は、DINP及びDIDPの2物質の分離定量を可能とするための分析条件を確立する目的で、カラムの極性、カラムの長さ

及び膜厚による比較検討を行った。まず、無極性カラム DB-1、微極性カラム Inert Cap 5MS/sil、極性カラム DB-17ht を比較した。無極性カラムについて、長さ及び膜厚の異なる 4 種を比較した。カラムを選定した後、カラムの初期温度、昇温条件を変えた 5 条件でのクロマトグラムを比較した。妨害物質として考えらえるテレフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジ-n-オクチル (DnOP) の分離も確認した。これらで確立した方法を用いて、20 軒の住宅で採取したハウスダスト中のフタル酸エステル類を分析した。ハウスダストはガラス試験管に 50 mg を分取し、アセトン (残留農薬試験用) 1 mL を加え、10 分間超音波抽出後、内部標準として DnBP-d₄ を 1 µg 添加してフィルターを過し、分析用試料とした。結果、無極性カラム (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 µm) を用い、カラム温度は、80 (2 min) - 8 /min - 210 (5 min) - 20 /min - 250 (5 min) とした。内部標準は、DEP、DiBP、DnBP 及び BBP の定量については DnBP-d₄、DEHP、DINP-1、DINP-2 及び DIDP の定量については DEHP-d₄ を用いることとした。定量イオンは、m/z = 307 と 297 を用い、その 307/297 比を用いて DINP 及び DIDP の比を求めた。

空気中のフタル酸エステル類を採取するための捕集材として、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種のサンプラーについて、ブランク値及び回収率を比較した。ブランク値の確認は、未使用の各サンプラー (n=3) を溶媒で超音波抽出し、窒素気流下で濃縮して、分析した。添加回収試験は、各サンプラーに DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ の 50 µg/mL 混合溶液を 10 µL 添加し、室内空気を 2 L/min あるいは 10 L/min の流速で 24 時間通気後、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジはアセトン、ISO カラムは ISO/DIS 16000-33 に従い、トルエンを用いて抽出した。

妥当性評価のため、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 DnBP 及び DEHP を負荷したものを協力機関研究室に配布した。各研究室でアセトン抽出し、それぞれの方法に従って定量し、回収率を求めた。回収率の研究室間のばらつき、配付した検体の試料負荷、並びにブランク試料調製の精度を確認した。

B-6 . 室内空气中SVOC (難燃剤) 試験法の開発

検討対象物質は、以下の 13 物質とした。リン酸トリエチル (TEP)、リン酸トリプロピル (TPP)、リン酸トリブチル (TBP)、リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) (TCIPP)、リン酸 (1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリフェニル (TPhP)、リン酸トリス (2-エチルヘキシル-ジフェニル) (EHDPhP)、リン酸トリス (ブトキシエチル) (TBEP)、リン酸トリス (クレジルジフェニル) (CDPhP)、リン酸トリス (2-エチルヘキシル) (TEHP)、リン酸トリクレジル (TCP)、リン酸トリキシレニル (TXP)。

GC/MS 分析条件に関しては、フタル酸エステル類の分析法との一斉分析を想定し、カラムは DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 µm、J&W 社) を用い、昇温条件を中心に検討した。内部標準物質には、フタル酸エステル類分析に使用した DnBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用い、検量線の直線性として決定係数 (R²) を比較した。検出器は、一斉分析の際は質量分析計 (MS) を用いるが、リン酸トリエステル類のみを分析するとして、蛍光光度検出器 (FPD) 及び窒素リン検出器 (NPD) について感度比較を行った。検討の結果、カラム温度は 50 (3 min) - 15 /min - 110 - 8 /min - 230 - 15 /min - 250 (5 min) を用いた。

リン酸トリエステル類の捕集材として、ろ紙サンプラー及びカートリッジ型サンプラーの計 6 種について、ブランク値及び回収率を比較した。ろ紙サンプラーは、石英繊維フィルターを前段、オクタデシルシリカゲル (ODS) フィルターを後段として組み合わせ、ろ紙ホルダー (EMO-47、GL サイエンス製) にセットした。石英繊維フィルターは 400 で 3 時

間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。添加回収試験は、フィルターにリン酸トリエステル類 13 種の 10 µg/mL 混合溶液を 25 µL 添加し、清浄空気を 10 L/min の流速で 24 時間通気後、アセトンで抽出、分析した。室内空気を採取し、リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の同時測定を行った。各種サンブラーは前段と後段のフィルターそれぞれについて分析し、前段で捕集された物質の割合を算出した。

B-7. 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、回収試験を行った。GC/MS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を加えて超音波抽出した後、遠心した。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1 mLとしたものをGC/MSに注入し、SIM法で定量した。LC/MS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、室内精度を求めた。

< GC/MS分析条件 >

装置：Thermo Fisher Scientific TRACE - 1310, TSQ-8000

カラム：VF-5MSまたはDB-5MS(30 m × 0.25 mm i.d. , 膜厚0.25 µm , Agilent-Technologies社)

カラム温度：50 (2分) (35 /分) 120 (6 /分) 310 (2分)

注入口温度：280

イオン源温度：230

内部標準物質：ペルメトリン-d5

キャリアーガス：ヘリウム(1.0 mL/分, 定流量モード)

注入方式：スプリットレス(高圧注入), 2 µL

< LC/MS分析条件 >

装置：Waters Aquity UPLC、Xevo TQ MS
カラム：Aquity UPLC HSS T3 (2.1 mm i.d. × 100 mm , 粒径1.8 µm , Waters社)

移動相：A : 5%アセトニトリル , B : アセトニトリル

A(100%) (5.5分) A(5%)(1.5分保持)

カラム流量：0.32 mL/分

コリジョンガス：アルゴン

脱溶媒ガス：窒素(1000 L/時, 500)

内部標準物質：イミダクロプリド-d4

B-8. マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討

分析対象物質は、D6(シロキサン6量体)、BHT(ブチル化ヒドロキシルエン)、DEP(フタル酸ジエチル)、TBP(リン酸トリブチル)、TCEP(リン酸トリス)、DBA(アジピン酸ジブチル)、DBP(フタル酸ジ-n-ブチル)、TPP(リン酸トリフェニル)、DOA(アジピン酸ジオクチル)、DEHP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)、BBP(フタル酸ブチルベンジ

ル)、TBEP(リン酸トリス)、DNOP(フタル酸ジ-n-オクチル)、DINP(フタル酸ジイソノニル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)とした。JIS A 1904とISO-16000-25に定められているマイクロチャンバーを用いた。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。装置にTenax TA管2本をテフロン接続ジョイントI型で連続させた。室内空気を24時間吸引した後(42.3L)、各Tenax TA管に捕集された化合物をGC/MSで分析した(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)。さらに、市販のPVC建材の試験片を用い、マイクロチャンバー法及び現場測定方法を実施した。

B-9.室内空气中化学物質試験法の国際規格の調査

室内空気測定方法に関する日本標準規格(JIS)と国際規格(IS)を比較し、関連性を調査した。また、ISO/TC146/SC6の審議事項を参考にし、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・規格案に関する情報を調査した。

C. 研究結果

C-1. TVOC試験法の開発

TVOC測定に求められる低流速でのサンプリングに係る問題を克服するために、間欠サンプリング法を考案し、(流量の可変範囲を10 mL/minからでき、6 min作動 - 24 min停止のサイクルを24時間で48回繰り返す)ポンプの開発ならびに実証試験を行った。NIHS標準法及び間欠サンプリング法で採取した10軒の室内空気試料のTVOCの平均値はそれぞれ285.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、356.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、間欠サンプリング法の方が25%程度高かった。両法のTVOC値の間には有意な相関が認められた。回帰直線からは間欠サンプリング法で採取した方がNIHS標準法で採取したものよりも

20%程度高い傾向があり、平均値で比較したものと概ね一致していた。

低流速でサンプリングを行う場合、VOCが拡散により吸着管へ取り込まれ、汚染することが問題となる。これに対応するMarkes社製のSafeLokと呼ばれる特殊な形状の吸着管があるが、それに代わる一般的なものとして、市販のPTFE製異径ユニオンを用いる拡散低減キャップを考案した。外径3 mm(内径1 mm)、長さ300 mmのPTFEチューブを接続したキャップを装着し、ブランク試料を採取したとき、得られるGCクロマトグラムに検出されるピークの数及び量は、接続しないときに比べて明らかに少なくなった。

確立した試験法の妥当性を検証するために必要となる、TVOC標準試料の作製方法について検討した。一般の居住住宅において室内空気2.88 Lを同時に採取したTenax TA吸着管10本に検出されたTVOC量の相対標準偏差(RSD)は1.4%であり、試料の均一性という観点からは問題のないTVOC負荷吸着管を作成可能であることが確認された。個々のVOCについて、一部物質のRSDは若干大きくなる傾向が認められたものの、全体としては、室内空気分析用VOC混合標準品をTenax TA吸着管に直接負荷した場合のRSDと比較して小さく、実試料を採取して作製する標準試料が有用であることが確認された。

パッシブサンプリング法とNIHS標準法で採取した試料のTVOC値を比較したところ、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等VOCの測定条件に関する検討

対象物質の添加量を変えて作製した捕集管を用い、加熱脱離法について検討した。TS、T/C及びC/C捕集管のブランクをチェックしたが、測定に対する妨害は認められなかった。2-エチル-1-ヘキサノール及びトルエン-d8のピーク面積のRSDはすべての捕集管で5%未満であった。それぞれの捕集管から検出され

る2-エチル-1-ヘキサノールのピーク面積はTSを基準とすると、T/CとC/Cでそれぞれ96.1%、89.5%、トルエン-d8は98.9、95.5%であった。さらに、C/C捕集管から検出される対象物質のピーク強度をT/C捕集管からのそれらと比較すると、ベンゼンと2-エチル-1-ヘキサノール以外は大きく低下し、検量線の傾きは小さくなった。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と良好な直線性が得られた。

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。TSとT/Cは併行精度が良く、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%と低かった。これら捕集管に破過はなかった。サンプリングした捕集管を一定期間保存した後、2-エチル-1-ヘキサノールを分析した。28日後、すべての捕集管においてピーク面積が75%前後と減少した。

溶媒抽出法について、はじめに、各物質の標準溶液の作製に用いる溶媒を決定した。メタノールを用いるとベンゼンのピーク形状が悪かったことから、ジクロロメタンとした。GCカラムはDB-5MSを使うよりもRtx-Volatileを用いた方が、良好なクロマトグラムが得られた。

捕集管からの脱離に用いる溶媒として、二硫化炭素、ジクロロメタン、アセトン及びメタノールを比較した。まず、これらの抽出溶媒に試験対象物質が混入していないかを調べたところ、二硫化炭素からベンゼンが0.1 µg/mL程度検出された。アセトンからベンゼンが0.03 µg/mL及びナフタレンが0.0006 µg/mL検出された。ジクロロメタンとメタノールからは測定対象物質のピークは確認されなかった。

チャコールチューブ及びオルボ91の吸着剤を取り出し、それぞれに混合標準溶液を添加し、いずれかの溶媒で抽出した。これらの中では二硫化炭素で抽出したときが、全体的に測定対象物質のピーク面積が大きくなった。各物質の添加回収率を求めたところ、ナフタレンが30%程度と低かったが、他の化合物については良好な

添加回収率が得られた。添加後の通気時間を24時間にしたとき、オルボ91ではベンゼン以外の回収率の低下が認められた。なお、2-エチル-1-ヘキサノールについては室内空気由来で、通気による汚染が認められた。

C-3 .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

加熱脱離法について検討した。グリコールエーテル類及び環状シロキサン類のピークは、TVOCとして規定される保持時間の範囲内に観測された。各物質とも概ね1から500 ngの範囲で良好な検量線が得られたが、一部物質の定量下限値は4または20 ngであった。T/Cの2層系捕集管及びTS捕集管に測定対象物質を100 ng負荷し、3併行ずつ分析を行ったところ、どちらの捕集管も変動係数が20%以内であり、各物質の強度比はほぼ一致した。TS捕集管は保持時間の早い物質に対する破過等が懸念されるが、3 L程度の通気量では、これらの物質にはなかった。捕集管から脱離したガスを再捕集して分析したが、問題なかった。

溶媒抽出法で脱離に用いる溶媒として、二硫化炭素、ジクロロメタンについて検討した。この方法では、多くの物質は概ね0.5から100 ngの範囲で良好な検量線が得られたが、一部物質については定量下限値が1~4 ngであった。ヤシガラ活性炭及びオルボ91捕集管に各物質を添加し、二硫化炭素またはジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンで抽出した際のトルエン-d8のピーク強度は、ジクロロメタンで抽出したときと比べ大きく低下した。結果、各物質の二硫化炭素での回収率と比較してジクロロメタンでの回収率は、かなり大きくなる傾向が見られた。

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の溶媒抽出法での回収率は、すべての捕集管において低かった。プロピレングリコールは、オルボ91を吸着剤とし、ジクロロメタンで溶出した際には70%程度の回収率が得られているが、ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で溶出したものでは、10~20%程度の回収率しか得られなかった。エチレングリコールモノフェニルエーテルは

ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で抽出した際には60%程度の回収率が得られているものの、その他の組み合わせでは30~50%程度の回収率しか得られなかった。

環状シロキサン類のうちD3、D4及びD5は、オルボ91を吸着剤としたときの回収率が低く、破過も見られた。抽出溶媒として、さらにアセトンについて検討した。しかし、各捕集管からの抽出溶液における内部標準のトルエン-d8のピーク面積値を確認したところ、ジクロロメタン抽出の結果と同様に低下し、大きく回収率が変動する傾向が見られた。そこで、回収率の算出にあたっては以降、ピーク面積の絶対値を用いることとした。

溶媒抽出法において、捕集管として単層及び2層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2層)及びオルボ615を追加し、再度添加回収試験を行った。抽出溶媒は、単層及び2層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。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。

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モードで確認したところ、添加した化合物とは異なるピークが確認された。ライブラリーを用いて、これらのピークについてシミュラリティ検索を行ったところ、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、空試験からも確認された。副生成物のピーク強度はバイアルから複数回GC/MS測定したとき増加した。

C-4 .溶媒抽出法における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-ペンタジオールジイソブチレート、ノナール、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-ペンタジオールモノイソブチレートの回収率が良好であった。

C-5 .室内空气中SVOC(可塑剤)の測定方法の開発と妥当性評価

GC/MS用カラムとして、無極性、微極性及び極性の3種のカラムを用い、DINP-2及びDIDPを分析した。両物質の重なり幅は、無極性カラムが1.3 min、微極性カラムが1.4 min、極性カラムが1.5 minであった。DINP-2のピークの本数は、無極性カラム及び微極性カラムでは主に7本、極性カラムでは主に11本であり、ピーク高は無極性カラムの方が高かった。以上のことから、DINP-2とDIDPの重なり幅が小さく、両物質のピーク高が高い無極性カラムを選択した。カラムの長さ及び膜厚については、長く厚い方がピークの出現幅が広がった。ここでは、長さ15 m、膜厚0.1 μmを選択した。カラムの昇温条件を変えて、DINPとDIDPのピークの検出幅と分離度を観察した。検討した中では、80 (2 min) - (8 /min) - 210 (5 min) - (20 /min) - 250 (5 min) が最適とした。DINP(DINP-1)とDIDPの分離・混合具合により、指定ピーク部分のm/z 307/297値が異なるこ

とがわかった。クロマトグラムの妨害物質としては、DEHP と DnOP が同じ保持時間で、DINP の出現時間の範囲と重なった。なお、定量に当たっての内部標準物質は、DEP、DiBP、DnBP 及び BBP には DnBP- d_4 を、DEHP、DINP-1、DINP-2 及び DIDP については DEHP- d_4 を用いて定量するのが良かった。

住宅のハウスダスト 20 件を分析した結果、DINP はすべての試料から、DIDP は 96% の試料から検出された。DINP の内訳をみると、DINP-1 が検出された試料が 1 件、DINP-2 が検出された試料が 14 件、DINP-1 及び DINP-2 が混在していると考えられた試料が 5 件であった。なお、DINP-1 のピーク面積は DINP-2 に比べて約 2/3 と小さく、正確に定量するためにはそれぞれの標準物質を用いる必要があることがわかった。

空気捕集材の検討として、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種について、それぞれのブランク値を測定した。DINP 及び DIDP はいずれのサンプラーからも検出されなかった。ブランク値が最も低かったのは、AERO カートリッジであり、DEP、DnBP 及び DEHP が 1.3~13.7 ng 検出された。一方 ISO カラムはブランクが高く、DnBP が 181 ng、DEHP が 213 ng 検出された。添加回収試験において、通気の流速が 2 L/min の場合、ろ紙サンプラーでの回収率は 91.8%~95.5%、AERO カートリッジの回収率は 88.1%~93.3% と良好であったが、ISO カラムでは 3.5%~5.0% と低かった。流速を 10 L/min とした場合でも回収率は変わらなかった。以上の結果、空気中フタル酸エステル類の捕集材は、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを候補とした。さらに、これらを使って同時に室内空気を採取、分析した。DEHP 以外は、ろ紙サンプラーよりも AERO カートリッジの方が低く定量される傾向がみられた。流速 2 L/min の場合 DEP で 55%、流速 10 L/min の場合は DEP で 40%、DiBP 及び DnBP で 32% の差が 2 種のサンプラーの間であった。この結果から、フタル酸エステル類の捕集材としては、ろ紙サンプラーが最も適切と判断した。

DnBP、DEHP を添加した Empore Disk C18 Fast flow 及び AERO Cartridge SDB-400HF を複数の研究室で分析した。ブランクとして、未洗浄の Empore Disk 及びフィルターフォルダー (EMO-47) を洗浄後、アセトン抽出して GC/MS 分析したとき、これら物質の検出値の最高は 0.049 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の定量下限値を導いた。DnBP の回収率は、85.3%~107.9% (Empore Disk)、92.1%~105.0% (AERO Cartridge) で、DEHP は 84.5%~107.3% (Empore Disk)、73.3%~103.3% (AERO Cartridge) であった。室内再現性は、DnBP について Empore Disk の場合で最高値 8.3%、AERO Cartridge は最高値 7.5%、DEHP 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。室内再現性については、DnBP 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。DEHP 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。

C-6 . 室内空气中 SVOC (難燃剤) の測定方法の開発

カラム温度は、50 (3 min) - 15 /min - 110 - 8 /min - 230 - 15 /min - 250 (5 min) の条件が適切であり、DINP 及び DIDP との同時分析でも問題はなかった。内部標準物質は、TEP, TPP, TBP, TCEP 及び TCIPP については DnBP- d_4 を用いた方が、その他の物質については、DEHP- d_4 を用いた方が、 R^2 が大きい傾向がみられた。検出器の感度比較を比較したところ、検討対象の 13 物質は、いずれも FPD で最もピーク高が高く、NPD は MS の 1.5~77.6 倍 (平均 14.9 倍)、FPD は 6.6~249 倍 (平均 41.2 倍) 高かった。

各種石英繊維フィルター、ODS フィルター及び AERO カートリッジについて、ブランク値を確認したところ、いずれも測定対象のり

ン酸トリエステル類は検出されなかった。2 L/min 及び 10 L/min で 24 時間とした場合の定量下限値は、それぞれ 2.0~25.0 ng/m³ 及び 0.4~5.0 ng/m³ であった。6 種のサンプラーを用いたリン酸トリエステル類の回収率は、いずれも 80%以上であったが、AERO カートリッジの SDB400HF では、TEP の回収率が 73.4%と低かった。室内空気から検出されたリン酸トリエステル類は、TBP, TCEP, TCIPP, TPhP 及び TBEP の 5 物質で、フタル酸エステル類は DEP、DiBP、DnBP、BBP 及び DEHP が検出された。石英繊維フィルター及び ODS フィルターを組み合わせた紙サンプラーで、それぞれに捕集された物質を算出したところ、TBP (63~72%)を除き、99.0%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。フタル酸エステル類では、DEP を除き、94.4%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。分子量の大きい物質の方が、石英繊維フィルターで捕集される割合が大きくなる傾向がみられた。また、石英繊維フィルターの種類により DEP、DiBP 及び DnBP の捕集割合に差が見られ、2500QAT-UP < QM-A < QR-100 の順に、捕集割合が大きかった。

C-7 . SVOC (殺虫剤) 試験法の開発

対象としたピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤については現在、室内濃度指針値は設定されていない。そこで、クロルピリホス、フェノプカルブ、ダイアジノンの各指針値と同化合物のADI値との比を計算に、最も厳しいダイアジノンの指針値/ADI値(58)を参考に、対象物質の想定される指針値濃度を見積もり、その1/10程度の濃度が測定できることを目標に分析法を検討した。GC/MS法は50 µg/L、LC/MS法は0.02 µg/Lとした。ペルメトリン、アレスリン、フタルスリン、フェノトリンは異性体が存在するため、ピークが二つに分かれ、大きい方のピークを定量に用いた。

各化合物は、石英繊維フィルター、ODSフィルター等に捕集することとし、それからの抽出溶媒について検討した。GC/MS用の捕集

フィルターからの抽出溶媒として、アセトン、アセトニトリル、ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)を比較した結果、妨害ピークの有無、回収率の点で、アセトンを用いることとした。LC/MSについてもGC/MSと同様の抽出法を用いた。ジノテフランとニテンピラムの回収率は20%アセトニトリル溶液の方がアセトニトリルより良好な値を示したが、他の化合物は悪かった。よって、まずアセトニトリルで超音波抽出を行い、次に、20%アセトニトリル溶液にかえて2回超音波抽出を行うことで、対象成分全てについて良好な回収率を得ることができた。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も概ね良好な回収率を示した。

GC/MS分析の際に内部標準としてアセナフテン-d10やクリセン-d12を使用した場合、フィルターからの回収率が200~300%という異常な値を示すことがあった。代わりに、対象成分のサロゲート化合物のペルメトリン-d5を用いることにより、正しい定量値を得ることができるようになった。なお、LC/MS分析はマトリクス効果を受けなかったが、内部標準として使用したイミダクロプリド-d4溶液は調製から時間が経過したもの(2年以上経過)では、重水素と水素の交換による、イミダクロプリドのピークが検出された。

本法の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%)を満足した。

C-8 . 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24時間吸引したとき、前段に設置したTenax TAに検出された物質はDBP、DEHP(各々0.35 µg/m³)で、他の物質は検出限界以下であった。一方、後段Tenax TAは全て検出限界以下(<1 ng)であった。本捕集管をつけることで、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、特に、DBPが1167 ngと高く、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O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。DBPはコンタミとし、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[$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]、平均放散速度11.58[$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]、現場測定方法の場合、放散速度11.05～16.57[$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]、平均放散速度13.15[$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]と、両方法の整合性は高かった。DINPも同様であった。

C-9 .室内空气中化学物質試験法の国際規格の調査

国際規格 (IS) とJISにおける室内空気質、建材等からの放散に関連する測定方法を調べた。ISは、ISO-16000の大気質の専門委員会TC146で議論される。その分科委員会SC6を構成するWorking Groupsのうち、WG3 (VOCs)、WG18 (Flame retardants)、WG20 (Phthalates)、WG22 (Brominated flame retardants) は本研究と関連性が高い。2016年に、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は削除された。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

室内濃度指針値の策定のためには正確な試

験法による実態調査データが必要であるが、室内空气中の測定方法は必ずしも十分に整備されていない。そのため、本研究では室内空気濃度の測定方法を開発すると共に諸外国の空気試験法に関する情報を収集し、国内・外の整合性が取れた測定方法を確立することを目指した。室内空気質の測定方法や分析方法を整備することで、研究者らの測定データの整合性と信頼性を高めることが期待される。

現行のTVOC測定法暫定案には、「新築住宅では、室内空气中揮発性有機化合物の最大濃度の推定を目的として、30分換気後に対象室内を5時間以上密閉し、その後概ね30分間採取する。居住住宅では、日常における揮発性有機化合物の存在量や曝露量の推定を目的として、24時間採取する。」と定められ、捕集管からの加熱脱離もしくは溶媒抽出で試料溶液にすると推定される。加熱脱離法では24時間の採取量を5～20 Lと規定しているが、この場合の流速は3.5 mL/min～14 mL/minとなり、このような流速域をカバーできるポンプは極めて限られている。さらに、Tenax TAを充てんした市販の吸着管を用いる場合、n-Hexaneの破過容量が6 L程度、Safe Sampling容量が3 L程度であることを考慮すると、流速は必然的に2 mL/minないし4 mL/min以下でなければならない。このような低流速による試料採取では、VOCの拡散による吸着が無視できない。こうした問題を克服するために、間欠サンプリング法を考案し、ポンプ及び汚染防止管の開発を行った。間欠サンプリング法で採取した室内空気試料のTVOC値は、NIHS標準法と良好な相関が得られた。PTFEチューブを接続した汚染キャップを装着することによって、理論的には拡散汚染による見かけの取込み速度をポンプの流速2 mL/minの1/2000～1/1000に抑えることが可能になった。

実際の室内空気試料は多種多様なVOCの混合物で各VOCの濃度も大きく異なることから、より実際に近い標準試料を用いて試験法としての妥当性を評価しておくことが望まれる。今回、一般の居住住宅の室内空気2.88 Lを同時に採取したTenax TA吸着管がそれ以上に均

一性に問題のないTVOC負荷吸着管として作成可能であることが確認された。今後こうした試料を用いて、TVOC試験法の妥当性評価を進めることが可能である。

TVOCの簡易測定法として検討したパッシブサンプリング法はNIHS標準法との相関性は良好であるものの、得られるTVOC値は標準法でのそれ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物質でTVOCの大部分を占めることから、その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、上記の欠点が補えられる可能性がある。

VOCの採取方法としては固相吸着-加熱脱離-GC/MS(加熱脱離法)と固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)がある。加熱脱離-GC/MSは、分析前の処理が簡便であることや、抽出溶媒がGCMSに導入されないため、沸点の低い物質も分析できる等の利点がある。しかし、専用の高価な加熱脱離装置を必要し、本装置が導入されている検査機関は少数であり、汎用性の面で、溶媒抽出法も設定する必要がある。

実態調査等で高濃度または高頻度に検出された事例のある2-エチルヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート等VOCの5化合物の測定方法について、加熱脱離法及び溶媒抽出法の両測定方法の開発を検討した。これまで使用実績のあるTenax、Carboxenを充填した捕集管の他に、吸着剤の異なる市販の捕集管を複数入手し、破過用量や測定条件の検討等を進めた。ブランク、併行精度、検量線の直線性、なども比較し、適用性を評価した。

加熱脱離法では捕集管への再捕集による再分析でも良好な結果が得られており、現場での空気採取のやり直しのリスクを減らせることが期待できる。検討した3種の捕集管の中ではC/Cのピーク面積はT/CやTS捕集管より低く、全体的に検量線の傾きが小さくなる傾向

が認められた。C/CはTSと比較して保持が強く、脱離効率が低いことが示唆された。吸着や分解などの影響が考えられ、化合物の添加量や通気量の影響等について今後更なる検討が必要と考える。Tenax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。2-エチル-1-ヘキサノールはC10のn-デカンとC11のn-ウンデカンの間に保持され、内標のトルエン-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が必須であり、捕集管としてはTS及びT/Cが優れていると思われた。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。

溶媒抽出法に用いる抽出溶媒について、二硫化炭素がベンゼンを0.1mg/mL程度含むものの、測定対象5物質の抽出効率から適していると考えられた。検量線作成用の標準溶液には、ジクロロメタンが測定対象物質を含まないこと、クロマトグラム上その溶媒ピークが妨害にならず、ピークの形状にも悪影響を及ぼさないことから適していた。また、今回のGC/MSのスキャン分析時には、測定対象5物質以外のVOC 45物質検出が可能であり、実用性が高い条件と考える。捕集剤としてチャコールチューブとオルボ91とを比較すると、通気抵抗の低さと試験対象5物質の回収率の高さから、チャコールチューブの方が、本研究の目的に適していると考えられる。ただし、ナフタレンの回収率が30%程度と低かった。ナフタレンの回収率は通気時間に関わらず同レベルであり、これから換算すれば実試料の測定に適用できる可能性もある。チャコールチューブを用いた溶媒抽出法は、加熱脱離法で用いた通気速度の10倍、通気時間では142倍の条件でも、ナフタレンを除いて良好な回収率が得られる。よって、本法は空気を大量に採取する条件が求められる場合に有用性が高いと考えられる。

環状シロキサン類及びグリコールエーテル類等の加熱脱離法用の捕集管としては、T/Cの

2層系捕集管及びTS捕集管といったTenax系捕集管で精度よく測定できることが明らかになった。一方、溶媒抽出法に用いる溶媒として、アセトンは内部標準であるトルエン-d8の回収が悪く、測定対象物質の回収率が影響を受けることから適切ではないと考えた。捕集剤と抽出溶媒の組み合わせを種々検討したところ、捕集剤はカーボンピーズ、抽出溶媒は二硫化炭素が最も適していると考えた。この条件で添加回収試験を併行した結果、24化合物中16化合物については水道水質検査の妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。しかし、本方法では測定環境についての配慮が必要であることを示した。

前述のように、VOCは汎用性の点で溶媒抽出法による測定法の開発を進める必要がある。指針値策定候補物質を加え、さらに多くの物質に適用できるかどうか、活性炭系捕集管、樹脂系捕集管を用いて44物質の添加回収試験を実施した。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、ナフタレン等5物質については回収率が70%以下であった。樹脂系捕集管では、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が、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、の回収率はいずれの湿度条件でも良好であった。ナフタレンについては抽出効率の低さが推測され、抽出溶媒の変更や樹脂系捕集管との併用が対応策として考えられ、残り4物質についても種々の変更が必要であった。

可塑剤フタル酸エステル類のDINPは2種の製品があり、DIDPと分離定量するGCカラムや温度条件を確立した。捕集剤に関して、ISO案のカラムでの添加回収率は、ろ紙サンプラーで得られた値よりも低かった。また、DnBP及びDEHPのブランク値が高かった。要因として、カラムのフロリジル不活性化のために添加した蒸留水が、抽出や分析に影響した、及びカラムの前洗浄時に空気中のこれら

物質が吸着した可能性が考えられた。AEROカートリッジは、ブランク値及び添加回収率は良好であったが、DEHP以外の物質の測定値が、ろ紙サンプラーよりも低い傾向が見られた。以上のことより、捕集剤としては、ろ紙サンプラーが適切と考えられた。各種ろ紙サンプラーの石製繊維フィルターに捕集されたフタル酸エステル類の割合は、0.3 µmのDOP粒子の捕集効率の公称値の順と同じであった。これは、フタル酸エステル類のほとんどが粒子状で存在することを示唆する。

DnBP及びDEHPを一定量添加したろ紙フィルター(Empore Disk)又はAEROカートリッジを用いたバリデーション試験を行った。各研究室から得られた結果は真度及び併行精度が高く、確立したGC/MS法の妥当性が確認された。以上のことから、先の捕集方法を組み合わせた方法を、DnBP及びDEHPの標準試験法として提案できると考えた。なお、今回提案する指針値の超過率を見る試験法と、実態把握のためより正確に低濃度まで測定する試験法とは別に考える必要がある。

リン酸トリエステル類のフタル酸エステル類との一斉分析法を開発した。内部標準物質は、DnBP-d4やDEHP-d4といったフタル酸エステル分析と共通の物質が使えることがわかった。各種石英繊維フィルター、ODSフィルターで空気中のリン酸トリエステル類を効率的に回収でき、ODSフィルター1枚のみでも可能であることがわかった。今回室内空気から分析したところ、これらの化合物が検出された。なお、リン酸トリエステル類のみを分析する際はMSよりもFPDやNPDで検出した方が高感度にできることがわかった。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の捕集剤に関しては、抽出に用いる溶媒量による環境負荷への大きさや定量下限値の上昇を考えると、PFUよりODSディスク法の方が好ましいと思われた。構築したGC/MSまたはLC/MS法については、添加回収試験を実施した結果、本方法の妥当性が確認できた。GC/MS分析ではしばしば多環芳香族炭化水素の重水素置換体が内部標準として用いられ

るが、内部標準と測定対象物質とマトリクス効果が異ならないよう、対象化合物のサロゲート化合物を用いることもある。しかし、内部標準のイミダクロプリド-d4溶液を長期保管した場合、重水素と水素との交換によるものと考えられたイミダクロプリドのピークが検出された。よって、サロゲート化合物を使用する場合は、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。

JIS A 1904、ISO-16000-25として定められている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。破過実験、バックグラウンド実験を行った結果、室内空気中のSVOC濃度の測定が可能であることが分かった。ただし、装置からのDBPのコンタミがあるため、原因になる部品の入れ替えなどが必要であった。マイクロチャンバー法と現場測定方法とは、高い相関性が見られた。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。

JISは関連ISとの整合性を図るようにされており、対比表を作成し、改正内容と理由、改正趣旨などを明らかにしている。2017年にISO 12219-6、ISO 12219-7、ISO 16000-33が正式な規格となり、DIS段階になっている規格も多い。16000-33は可塑剤分析の規格であり、本研究との関連が高い。今後は、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と考えられる。

E. 結論

本研究は、化学物質の室内空気汚染に対応し、室内濃度指針値を策定する上で必要となる詳細曝露評価のため、室内空気中化学物質の測定方法を整備することを目的とした。

TVOC試験法の確立を目指し、24時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプを開発するとともに、サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策を示した。確立した試験法の妥当性を検証するための標準試料として、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吸着管に採取して作成したものが均一性に優れていることを示した。TVOCのパッシブサンプリング法とアクティブサンプリング標準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、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、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、加えて、グリコールエーテル類、環状シロキサン類を対象とし、加熱脱離法及び溶媒抽出法による室内空気中の測定法の開発に向けて検討した。加熱脱離法における捕集管として、検討した中ではTenax系捕集管が優れていた。溶媒抽出法については、カーボンビーズ系の捕集剤と抽出溶媒として二硫化炭素を用いた測定法が、概ね良好な結果であった。溶媒抽出法を用いてVOC 44物質の添加回収試験を行った。活性炭系捕集剤では、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は湿度80%の条件でも良好な回収率を示した。樹脂系捕集管では、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が、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いずれの湿度条件でも良好であった。

フタル酸エステル類の測定方法について、DINP及びDIDPを分離・定量するためのGCカラム、定量用イオン、ピーク面積測定範囲について適切な設定を行った。ろ紙サンプラー及びAEROカートリッジを捕集用サンプラーとして採用した。室内空気の測定を行った結果でAEROカートリッジはろ紙サンプラーより30%以上低い傾向がみられたが、取扱いの

簡便さで採用した。本方法で DnBP 及び DEHP の 2 種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結果、妥当性が確認され、標準試験法として作成できた。

リン酸トリエステル類については、フタル酸エステル類との GC/MS による一斉分析法を開発した。リン酸トリエステル類のみを分析する場合は検出器として MS よりも NPD 及び FPD が高感度に分析可能なことがわかった。空気捕集用のろ紙サンプラー(石英繊維フィルターと ODS フィルターを組み合わせたもの、または ODS フィルターのみ)及びカートリッジ型サンプラーで添加回収試験を実施した結果、1 種のカートリッジ型サンプラーにおけるリン酸トリエチルを除き、各物質とも 80%以上であった。空気中からはリン酸トリエステル類 5 物質、フタル酸エステル類 5 物質が検出された。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の捕集剤の選択、捕集剤からの抽出法の開発、並びに GC/MS 及び LC/MS 分析条件の最適化を行った。開発した方法を用いて添加回収試験を実施した結果、いずれの物質においても真度、併行精度及び室内精度はガイドラインの目標値を満たし、本方法が妥当性のとれた測定方法であることを確認した。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法を開発した。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期待される。

室内空気質と関連する IS と JIS を調べた。ISO/TC146/SC6 における、室内における殺虫剤、難燃剤、可塑剤等 SVOC の測定方法の動向などの情報を収集した。2017 年に可塑剤分析の ISO 16000-33 が正式な規格となったこと、新たに審議に入る可能性のある項目について情報提供した。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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. Poll. Res.*, 2015;113-120
- 2) 斎藤育江,大貫 文,鈴木俊也,栗田雅行: シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染. 東京都健康安全研究センター研究年報, 2015; 66: 225-233 .
- 3) 斎藤育江,大貫 文,鈴木俊也,栗田雅行: ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分、温湿度及び粒子状物質の影響. *臨床環境医学* 2015; 24(1): 37-47 .
- 4) 大貫 文,菱木麻佑,斎藤育江,保坂三継,中江 大: 線香等から放出される揮発性有機化合物類,アルデヒド類及び有機酸の調査. *室内環境*, 2015; 18(1): 15-25 .
- 5) 神野透人: 日本の室内空気質の現状. *YAKUGAKU ZASSHI*, 2016; 136: 791-793 .
- 6) 佐藤学,上村仁,小坂浩司,浅見真理,鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. *水環境学会誌*, 2016; 39(5):153-162.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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

- 10) 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.
- 11) 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) Kim, H., Tanabe, S.: Concentration of bis (2-ethyhexyl) phthalate on the surface of polyvinyl chloride flooring. Healthy Buildings Europe 2015 (2015.5)
- 2) Jinno, H., Tanaka-Kagawa, T.: WS 3 Safety of Consumer Products and their Risk Assessment, Revision of the Indoor Air Quality Guidelines in Japan: Consumer Products as Sources of Air Pollution in Indoor Environment .The 7th International Congress of Asian Society of Toxicology (2015.6)
- 3) 金 炫兌, 田辺新一: 半揮発性有機化合物 (SVOC) の測定法に関する研究 その 25) 家庭用殺虫剤の再放散と残留量の測定. 日本建築学会大会学術講演 (2015.9)
- 4) 武内伸治, 香川(田中) 聡子, 斎藤育江, 小島弘幸, 佐藤正幸, 小林 智, 神野透人: 居住住宅における室内環境中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の測定. フォーラム 2015 衛生薬学・環境トキシコロジー(2015.9)
- 5) 斎藤育江, 菱木麻佑, 大貫 文, 香川(田中) 聡子, 武内伸治, 上村 仁, 神野透人, 鈴木俊也, 栗田雅行: 居住住宅における室内空气中臭素系難燃剤の粒径別測定. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 6) 大貫 文, 角田徳子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行: シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染について - ヒドロキシルアミンの測定 - . 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 7) 角田徳子, 大貫 文, 大久保智子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行: シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染について - 2 ブタノンオキシムの測定 - . 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 8) 武内伸治, 香川(田中) 聡子, 斎藤育江, 上村 仁, 小島弘幸, 佐藤正幸, 小林 智, 神野透人: 居住住宅における室内空気中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の粒径別測定. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 9) 武内伸治, 小島弘幸, 佐藤正幸, 小林 智, 香川(田中) 聡子, 神野透人: 居住住宅における室内空気中の精油成分の測定. 第 52 回 全国衛生化学技術協議会年会(2015.12)
- 10) 田原麻衣子, 香川(田中) 聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: 未規制室内空気汚染物質の家庭用品からの発生源に関する調査. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 11) 香川(田中) 聡子, 田原麻衣子, 斎藤育江, 武内伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中礼子, 竹熊美貴子, 中野いず美, 永田 淳, 酒井信夫, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中総揮発性有機化合物の分析方法確立に関する検討. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 12) 香川(田中) 聡子, 田原麻衣子, 斎藤育江, 武内伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中礼子, 竹熊美貴子, 中野いず美, 永田 淳, 酒井信夫, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中総揮発性有機化合物の分析法に関する研究. 日本薬学会第 136 年会 (2016.3)
- 13) Takeuchi, S., Tanaka-Kagawa, T., Sato, M., Kobayashi, S., Kojima, H., Saito, I., Uemura, H., Jinno, H.: Comparison of existence forms of plasticizers and organophosphorus flame retardants in

- residential indoor air in different seasons. ISEE-ISES AC2016 (2016.6)
- 14) 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 (2016.7)
- 15) 金炫兌, 田辺新一: 半揮発性有機化合物 (SVOC) の測定法に関する研究, その 26 PVC 床材の表面ブリードアウト量. 2016 年度日本建築学会大会 (2016.8)
- 16) 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 (2016.9)
- 17) 武内伸治: 居住住宅における室内空気中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の粒度別測定. 日本分析化学会第 65 年会(2016.9)
- 18) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明: シックハウス (室内空気汚染) 問題に係る規制状況調査 低分子環状シロキサン - . 第 2 回 次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2016.9)
- 19) 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, 高橋美保, 竹熊美貴子, 藺部真理奈, 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, 南真紀, 中嶋智子, 吉田俊明, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 濱野晃, 城間朝彰: 平成 27 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
- 20) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明: 国際機関、諸外国における低分子環状シロキサンの規制状況調査. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
- 21) 酒井信夫: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会の最新動向. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
- 22) 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明: 壁紙等の内装材から放散される揮発性有機化合物に関する研究. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
- 23) 千葉真弘, 武内伸治: 室内空気中揮発性有機化合物試験法の開発について, 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
- 24) 田原麻衣子, 酒井信夫, 香川(田中)聡子, 神野透人, 五十嵐良明: ウレタン製品から放散されるイソシアネート類の分析. 平成 28 年室内環境学会学術大会 (2016.12)
- 25) 斎藤育江, 大貫文, 角田徳子, 香川(田中)聡子, 千葉真弘, 上村仁, 神野透人, 酒井信夫, 鈴木俊也, 保坂三継: 石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類の粒径分布. 平成 28 年室内環境学会学術大会 (2016.12)
- 26) 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 (2017.3)
- 27) 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(2017.3)
- 28) 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)
- 29) 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)

- 30) 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)
- 31) 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)
- 32) 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)
- 33) 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)
- 34) 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)
- 35) 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)
- 36) 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)
- 37) 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 (2018.1)
- 38) 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)
- 39) 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)
- 40) 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)
- 41) 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)
- 42) 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)

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