

厚生労働行政推進調査事業補助金（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

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 (TVOC, Total Volatile Organic Compounds)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。しかし、TVOC は分析方法に依存する指標値であるにもかかわらず、試験法として確立された方法がなく、室内空気質の良否を判断する上で大きな障害となっている。そこで、本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法の確立を最終的な目標として、まず、1) 24 時間にわたる室内空気のスAMPLINGに対応可能な間欠スAMPLINGポンプの開発、2) スAMPLING時の拡散に起因する吸着管汚染防止策の確立、にかかる研究を実施し、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会においてその成果を TVOC 試験法 (案) として提示した。さらに、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い、実空気試料の採取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を実証した。今後、この方法で作成した実試料負荷 Tenax TA 吸着管を用いて妥当性評価を実施し、TVOC 試験法を確立することとしている。

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)、遠山 友紀 (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)、丸島 渉 (柴田科学株式会社)、永田 淳 (株式会社島津製作所)、岩崎 貴幸 (株式会社パーキンエルマージャパン)、岩崎 貴普 (ジーエルサイエンス株式会社)、中村 貞夫 (アジレント・テクノロジー株式会社)、海福 雄一郎 (株式会社ガステック)、池田 四郎 (株式会社ガステック)、秋月 真梨子 (名城大学薬学部)、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。

このような背景から、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。

B. 実験方法

B-1. 間欠サンプリング用ポンプの開発

市販の空気サンプリング用ポンプ柴田科学製 MiniPump MP- Σ 10 に、一定の間隔でポンプを一定時間作動できる間欠サンプリング機能を追加した (図 1)。

B-2. 室内空気のサンプリング

2016 年 9 月 ~ 10 月に、愛知県内の 10 軒で調査を実施した。

NIHS 標準法: 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。

間欠サンプリング法: MiniPump MP- Σ 10 に不活性処理ステンレス製 SafeLok Tenax TA 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 の室内空気を採取した。実際のサンプリング量として、マスフローセンサーによる積分値を用いた。

B-3. 加熱脱離-GC/MS による TVOC の測定

加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) による VOCs の測定には TD-

20 および GCMS-QP2010 Ultra または GCMS-TQ8030 (いずれも島津製作所) 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]

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

Trap Desorption: 280 , 5min

Line and Valve Temp: 250

[GC]

Column: Rtx-1 (0.32 mm i.d. \times 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]

Interface Temp.: 250

Ion Source Temp.: 200

Scan Range: m/z 35-450

Scan Rate: 10Hz または 5 Hz

C. 結果と考察

C-1. 現行の TVOC 測定法の問題点

現行の TVOC 測定法はシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書 - 第 4 回及び第 5 回のまとめ 別添 3 「総揮発性有機化合物 (TVOC) の空気質指針策定の考え方について」 (2000 年 12 月 15 日) に示されている。同報告書によれば、採取方法は「本検討会中間報告書 - 第 1 回 ~ 第 3 回のまとめ (2000 年 6 月 26 日) にて策定した、室内空気中化学物質の採取方法に基本的に従う。少なくとも 2 本の捕集管に空気を採取する。」とされている。具体的には、「新築住宅では、室内空気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。採取の時刻は揮発性有機化合物濃度の日変動で最大となると予想される午後2時～3時頃に設定することが望ましい。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。室内空気採取は、居間および寝室で採取し、いずれかの高い値を記載し、評価する。また外気の影響を考慮するため、同時に外気も採取する。」と定められている。また、個別のVOCの採取方法としては「固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法」、「固相吸着-加熱脱着-GC/MS」および「容器採取-GC/MS法」があるが、TVOCの採取方法に関しては「捕集管に空気を採取する」との記述から以下に示した加熱脱着法もしくは溶媒抽出法が想定されているものと推認される。

適切な「標準物質」が存在しないTVOC測定においては、測定結果が試料採取方法やGC/MSへの試料導入方法の影響を受ける可能性があることから、試験方法を厳密に規定する必要がある。また、加熱脱着法では24時間の採取量を5～20Lと規定しているが、この場合の流速は3.5 mL/min～14 mL/minとなる。このような流速域をカバーできる試料採取用ポンプは、TVOC測定法暫定案が示されてから15年が経過した現在においても極めて限られた装置しか存在しない。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(Breakthrough Volume)が6L程度、Safe Sampling Volumeが3L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、後述するようにVOCの拡散による吸着が無視できない影響を及ぼすことが知られており、TVOC測定方法を確立するにあたっては、その影響を克服する必要もある。

C-2. 間欠サンプリング法の開発

上述した、試料採取用ポンプにかかる問題を克服するために、間欠サンプリング法を考案し、ポンプの開発ならびに実証試験を行った。

愛知県内の10軒の居室においてNIHS標準法(NIHS Standard Method)および間欠サンプリング(Intermittent Sampling)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1に示した。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%程度高い値となった。次に、NIHS標準法と間欠サンプリング法で採取した室内空気試料のTVOC値について相関関係を検討した。その結果、図2に示したように両者の間には有意な相関が認められ($p < 0.001$)、相関係数は $r = 0.9698$ であった。また、回帰直線の傾きは1.175、y切片は21.41であり、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%程度高い値を示すことが明らかとなった。この傾向は、上述した平均値で比較したものと概ね一致していた。

C-3. 拡散に起因する吸着管の汚染防止策の確立

前述したように、低流速で室内空気のサンプリングを行う場合、拡散による吸着管の「VOC汚染」が問題となることが知られている。Markes社の技術資料によれば、外径6.4 mm(内径5 mm) x 長さ98 mmの吸着管の場合、VOCの取込み速度は各化合物の拡散係数に応じて0.5 mL/min～1.0 mL/min程度である。

以前、研究分担者らが実施した全国調査では、Markes社製のSafeLokと呼ばれる特殊な形状の吸着管を使用した。この吸着管では、前後の開口部に特殊な加工を施したキャップを詰めることによって、拡散距離を約150 mmに延長し、内径を0.4 mmまで減少させ、その結果として拡散による取込み速度を～0.3 $\mu\text{L}/\text{min}$ まで抑制できる。しかし、公定法としての試験法を作成する場合においては、特定の一社のみが販売する製品を用いることは必ずしも好ましいことではないと考えられる。そこで、図3に示したような、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

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 $1 \mu\text{L}/\text{min} \sim 2 \mu\text{L}/\text{min}$ 程度、すなわちポンプの流速 $2 \text{ mL}/\text{min}$ の $1/2000 \sim 1/1000$ に抑えることが可能になると期待される。

C-4. 妥当性評価用 TVOC 負荷吸着管作製方法の確立

室内空気分析用 VOC 混合標準品を負荷した Tenax TA 吸着管を用いる TVOC 測定の室間精度および併行精度については、既に第 19 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会で報告した。しかし、実際の TVOC 測定試料は多種多様な VOCs の混合物であり、各 VOC の濃度も大きく異なることから、より実践的な調査を実施し、試験法としての妥当性を評価しておくことが望まれる。そこで、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 10 本の Tenax TA 吸着管を用いて、試料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% であり、試料の均一性という観点からはまったく問題のない TVOC 負荷吸着管を作成可能であることが確認された。また、Toluene 換算濃度値の大きい 15 VOCs の RSD の結果でも、表 1 に示したように 1-Dodecanol (5.37%)、Ethyl Acetate (RSD, 5.14%)、Decamethylcyclopentasiloxane (3.38%) および Dodecamethylcyclohexa-siloxane (2.98%) で RSD が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、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。

D. まとめ

室内空気中の総揮発性有機化合物 (TVOC, Total Volatile Organic Compounds) 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。しかし、TVOC は分析方法に依存する指標値であるに

もかかわらず、試験法として確立された方法がなく、室内空気質の良否を判断する上で大きな障害となっている。そこで、本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法の確立を最終的な目標として、まず、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、にかかる研究を実施し、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会においてその成果を TVOC 試験法 (案) として提示した。さらに、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い、実空気試料の採取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を実証した。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

- 1) 神野透人：日本の室内空気質の現状．YAKUGAKU ZASSHI 136: 791-793, 2016
- 2) 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) Hideto Jinno, Toshiko Tanaka-Kagawa: 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)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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 (2016.6).
- 5) 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 (2016.9)
- 6) 秋月真梨, 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气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)
- 7) 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)
- 8) 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. (2017.9)
- 9) 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)

NIHS標準法と間欠サンプリング法による
TVOC測定結果

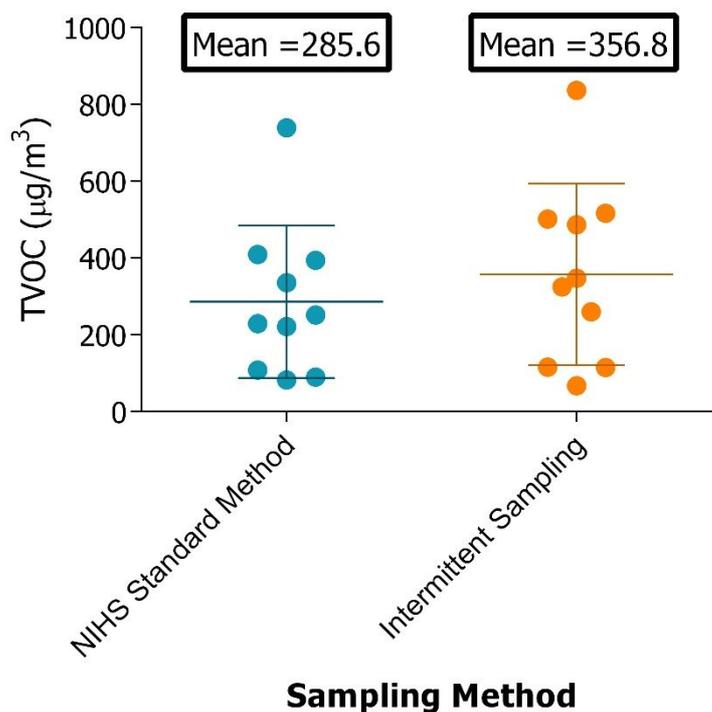


図 1 NIHS 標準法および間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC

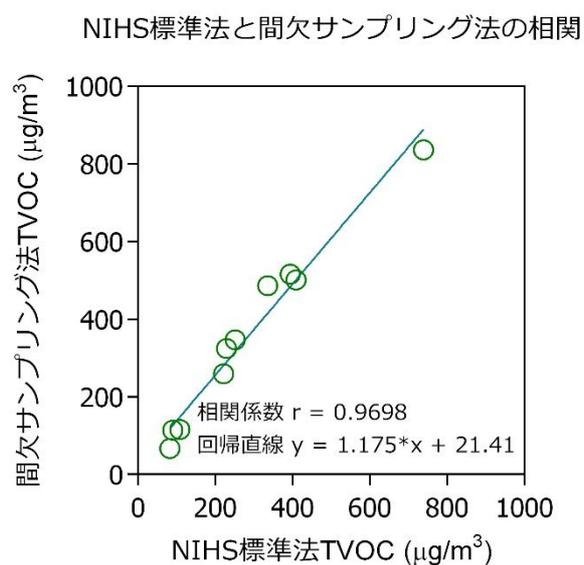


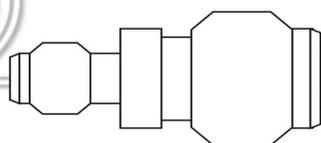
図 2 NIHS 標準法および間欠サンプリング法による TVOC 測定値の相関



PTFE製細径チューブ



PTFE製異径型ジョイント



ステンレス鋼製またはガラス製吸着管

図 3 拡散低減キャップを装着した吸着管

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