

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 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及び準揮発性有機化合物試験法の開発
-準揮発性有機化合物試験法の開発-

研究課題 可塑剤

研究課題 難燃剤

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
	斎藤 育江	東京都健康安全研究センター		
		薬事環境科学部環境衛生研究科		課長補佐
	大貫 文	東京都健康安全研究センター		
		薬事環境科学部環境衛生研究科		主任研究員

【研究課題 可塑剤】

可塑剤のフタル酸エステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検討対象物質は、DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP、DINP 及び DIDP の 7 種とした。DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、これらを分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1 μm の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 m/z 307 を定量用イオンとして、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品 (DINP-1 及び DINP-2) が使用されており、室内環境中におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスダスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25%あった。そこで、DINP の定量は、 m/z 297 を定量用イオンとし、ピークの始まりから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、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を比較した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いた添加回収試験では、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5%以下と低かった。この結果より、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、これらを用いて、室内空気の詳細測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP につ

いては、両者に違いが無かったが、DEP、DiBP 及び 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ため、最終的に、捕集サンプラーとして、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

【研究課題 難燃剤】

難燃剤のリン酸トリエステル類について、空气中濃度の測定方法を開発した。分析法の開発においては、昨年度確立したフタル酸エステル類の分析法を元に、GC/MS によるリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の一斉分析法を検討し、GC の初期温度及び昇温条件を最適化することにより、両物質群の一斉分析が可能であった。また、リン酸トリエステル類のみを分析する場合は、GC の検出器として、MS 以外に NPD 及び FPD が選択可能なことから、これら 3 種の検出器について検出感度を比較した。測定対象 13 物質について、クロマトグラムのピーク高で比較すると、MS を 1 とした場合、NPD は平均 14.9 倍、FPD は平均 41.2 倍ピーク高が高く、FPD で最も高感度分析が可能ながわかった。次に、空気捕集用のサンプラーについて、4 種のろ紙サンプラー及び 2 種のカートリッジ型サンプラーを用いて、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と ODS フィルターを組み合わせたものが 3 種、ODS フィルターのみが 1 種であり、カートリッジ型サンプラーには、AERO LE Cartridge SDB400HF 及び SDB800HF の 2 種を用いた。ブランクは、いずれのサンプラーからも検出されず、通気後 (10 L/min×24 h)の回収率は、カートリッジ型サンプラー SDB400HF の TEP を除き、各物質とも 80%以上であった。次にこれら 6 種のサンプラーを用いて、室内空気を同時採取し、測定値を比較した。空気採取では、リン酸エステル類と共にフタル酸エステル類も採取可能なことから、GC/MS を用いた両物質群の一斉分析を行った。その結果、室内空気から、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、各サンプラーから得られた測定値はいずれも同程度であった。

A. 研究目的

現在、厚生労働省の室内空気汚染（シックハウス）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。シックハウス検討会では、初期リスク評価に基づいて指針値策定候補物質を選定し、引き続いて対象化合物リストに従って、詳細リスク評価を実施する計画が立てられている。詳細リスク評価には、妥当性が検証された「測定方法」を用いて実態調査を行い、データを

得る必要があるが、準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound; SVOC) については、「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況がある。そこで、本研究では、詳細リスク評価をスムーズに進めるため、SVOC のうち可塑剤及び難燃剤について、汎用性のある試験法を整備することを目的とする。平成 27 年度は、可塑剤として広く使用されているフタル酸エステル類について、平成 28 年度は、難燃剤として広く使用されているリン酸トリエス

テル類についてガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下、GC/MS) を用いた測定方法を開発した。

B. 研究方法

【研究課題 可塑剤】

1. 検討対象物質 (略号)

本研究における検討対象物質は、以下の7物質とした。指針値策定物質として Di-n-butyl Phthalate (DnBP), Diethylhexyl Phthalate (DEHP), 指針値策定物質の代替物質として Diisononyl Phthalate (DINP), Diisodecyl Phthalate (DIDP), 室内空気からの検出が報告されている物質として Diethyl Phthalate (DEP), Diisobutyl Phthalate (DiBP) 及び Benzyl Butyl Phthalate (BBP)。標準試薬は、DINP を除き、和光純薬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。

2. GC/MS 分析用カラムの検討

フタル酸エステル類のうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、複数ピークとして検出されるが、その一部は保持時間が重なり、共通のイオンを有するため、分離定量が難しいことが知られている。そこで、この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。

カラムの極性による比較では、極性の異なる3種のカラムを用い、無極性カラムとして DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜

厚 0.25 μ m、J&W 社)、微極性カラムとして Inert Cap 5MS/sil (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m、GL サイエンス社)、極性カラムとして DB-17ht (長さ 15 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.15 μ m、J&W 社) を用いて、同一の分析条件で DINP-2 及び DIDP を分析し、クロマトグラムの比較を行った。分析条件は、カラム温度: 90 (1 min) - 6 /min - 280 (7 min)、注入口温度: 280 、検出器温度: 260 、分析モード: SCAN であった。

カラムの極性を比較した結果、無極性カラムで最も分離が良いと考えられたことから、次に、長さ及び膜厚の異なる無極性カラム4種を用いてクロマトグラムの比較を行った。用いたカラムは、Ultra-1 (長さ 12 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.33 μ m、Agilent 社)、Ultra-1 (長さ 30 m、内径 0.2 mm、膜厚 0.33 μ m、Agilent 社)、DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 1 μ m、J&W 社)、DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μ m、J&W 社) であり、分析条件は、上記と同様であった。

3. GC/MS 分析条件の検討

分析用カラムを選定した後、GC/MS の分析条件について、カラム温度を中心に検討した。初期温度、昇温条件を変えた5条件により、DINP-1、DINP-2 及び DIDP を分析し、クロマトグラムを比較した。それぞれのカラム温度は、Method A: 90 (3 min) - 8 /min - 210 (5 min) - 10 /min - 250 (5 min)、Method B: 90 (3 min) - 8 /min - 210 (5 min) - 20 /min - 250 (5 min)、Method C: 90 (2 min) - 6 /min - 210 (5 min) - 20 /min -

250 (5 min)、Method D: 90 (3 min)-
10 /min - 200 (10 min) - 20 /min -
250 (8 min)、Method E: 80 (2 min)-
8 /min - 210 (5 min) - 20 /min -
250 (5 min) であった。

また、分析に用いる内需標準物質の検討については、DnBP-d₄、BBP-d₄及びDEHP-d₄を用いて検量線を作成し、その直線性(R²)を比較した。

4. 妨害物質との分別定量

今回、検討対象としたのは、フタル酸エステル類 7 物質であったが、可塑剤として室内から検出され、分析の妨害となる可能性のある 2 物質について検討を行った。対象としたのは、Diethylhexyl Terephthalate (DEHTP) 及び Di-n-octyl Phthalate (DnOP) である。いずれもフタル酸エステル類と共通のイオン m/z 149 を有し、ピークの保持時間が DINP と近いことから、これらの影響を受けない定量方法を検討した。

5. ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析

室内環境中のフタル酸エステル類は、ハウスダストに吸着していることが知られており、特に分子量の大きい、DINP 及び DIDP については、ハウスダストからの検出率が高い。DINP については、異性体の異なる DINP-1 及び DINP-2 の 2 製品使用されているが、これらがどのような割合で室内から検出されるかについて情報を得るため、20 軒の住宅で採取したハウスダスト (n=20) を分析した。ハウスダストの採取は、掃除機で床面を吸引して行い、食品、虫、プラスチック片等の異物を除いた後、ガラス

試験管に 50 mg を分取した。これにアセトン(残留農薬試験用、和光純薬製) 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。なお、試験に用いる器具は、使用直前にアセトン中で 10 分間超音波洗浄した。

6. 空気捕集材の検討

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、3 種のサンプラーを用い、ブランク値及び回収率を比較し、同時サンプリングを行った。3 種のサンプラーは、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムである。ろ紙サンプラーは、直径 47 mm の石英繊維フィルター (2500QAT-UP、東京ダイレック製) 及び直径 47 mm のオクタデシルシリカゲル(ODS) フィルター (Empore Disk C₁₈ Fast Flow、3M 製) を用い、石英を前段、ODS 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。AERO カートリッジは、市販の製品で (AERO LE Cartridge SDB400HF、GL サイエンス)、スチレンジビニルベンゼンポリマー 400 mg を内径 15 mm、長さ 20 mm のガラスカートリッジに充てんし、その上部にガラス繊維フィルターを配置し、O リングで押さえた構造になっている。ISO カラムは、ISO/DIS 16000-33 に従って、フロリジル (60/100 メッシュ、SUPELCO 製) を、内径 12 mm 長さ 200 mm のガラスカラム (20 mL エンプティガラスカラム、SUPELCO 製) に、長さ 100 mm となるよう充てんし、フロリジルの前後にガラスウールを詰めて調製した。

ろ紙サンプラーの調整では、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、あらかじめ、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。ISO カラムの調整では、フロリジルを 800 で 6 時間加熱処理後、フロリジル 5 g 当たり蒸留水 150 μ L を加えて 45 分間振とうし、ガラスカラムに 100 mm 充てんした。この時、フロリジルの充てん量は 17 g であった。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

ブランク値の確認では、未使用の各サンプラー (n=3) を溶媒で超音波抽出し、抽出液を窒素気流下で濃縮して、検討対象のフタル酸エステル類 7 種を分析した。ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジはアセトン 10 mL、ISO カラムは ISO/DIS 16000-33 に従い、トルエン 25 mL を用いて抽出した。濃縮倍率は、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジでは 10 倍、ISO カラムでは 25 倍であり、アセトンの濃縮は 30 分で完了したが、トルエンの濃縮には 4 時間を要した。

添加回収試験では、各サンプラーに DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ の 50 μ g/mL 混合溶液を 10 μ L 添加し (添加量: 各 50 μ g)、室内空気を 2 L/min あるいは 10 L/min の流速で 24 時間通気して回収率を求めた。

また、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを用いて、室内空気の同時測定を行い、2 L/min 及び 10 L/min の流速で 24 時間、室内空気を採取し、両サンプラーの測定

値を比較した。

【研究課題 難燃剤】

1. 検討対象物質

本研究における検討対象物質は、以下の 13 物質である。Triethylphosphate (TEP), Tripropylphosphate (TPP), Tributylphosphate (TBP), Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), Tris (2-chloroisopropyl) phosphate (TCIPP), Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), Triphenylphosphate (TPhP), Tris (2-ethylhexyl-diphenyl) phosphate (EHDPhP), Tris (butoxyethyl) phosphate (TBEP), Tris (crecyl-diphenyl)-phosphate (CDPhP), Tris (2-ethylhexyl)-phosphate (TEHP), Tricrecylphosphate (TCP), Trixylenylphosphate (TXP).

2. GC/MS によるリン酸トリエステル類分析法の検討

リン酸トリエステル類の分析法を検討するにあたり、昨年度、測定法を検討したフタル酸エステル類と、同時分析が可能な条件を検討した。

これまでの報告では、リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類は、石英繊維フィルター (2500QAT-UP 東京ダイレック製) と ODS フィルター (Empore Disk C₁₈ Fast Flow、3M 製) を組み合わせたるろ紙サンプラーで、同時捕集が可能であることを明らかにしている。しかし、捕集後の分析に際しては、物質群ごとに、ガスクロマトグラフ (Gas chromatograph; GC) の検出器を変え、フタル酸エステル類は質量分析計 (Mass spectrometer; MS)、リン酸トリエス

テル類は、炎光光度検出器 (Flame photometric detector; FPD) により、分析を行っている。しかし、フタル酸エステル類及びリン酸トリエステル類を GC/MS で一斉分析できれば、実態調査を効率的に実施することが可能である。

分析条件の検討では、前年度確立したフタル酸エステル類の分析法をベースとして、GC/MS のカラムに昨年度と同様の DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μ m、J&W 社) を用い、昇温条件を中心に検討を行った。

また、検討により確立した分析条件について、定量操作の簡素化を図るため、内部標準物質に、フタル酸エステル類分析に使用した DnBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いて検量線を作成し、その直線性について決定係数 (R²) 比較した。

3. MS、FPD 及び NPD による感度比較

リン酸トリエステル類は、分子内にリン元素を有するため、リンをターゲットとして、高感度分析が可能な検出器を用いれば、MS よりも高感度に分析をすることができる。我々はこれまでの実態調査で、リン酸トリエステル類の分析には GC-FPD を用いており、この機器選択は高感度分析を目指したものであった。したがって、フタル酸エステル類とリン酸トリエステル類の一斉分析を目的とする場合は MS を用い、リン酸トリエステル類のみを高感度分析する場合には、FPD を選択することも有用である。しかし、MS 以外の検出器について、検出感度がどれくらい違うのかについては、情報が少ない。そこで、リン酸トリエステル類を分析するための検出器として、MS、FPD 及

び窒素リン検出器 (Nitrogen Phosphorus Detector; NPD) の 3 種の検出器を用いて感度の比較を行った。

4. 空気捕集材の検討

空気中のリン酸トリエステル類の捕集材として、これまでに使用実績のあるろ紙サンプラーに、カートリッジ型サンプラーを加え、6 種のサンプラーについて検討を行った。用いたサンプラーは、ろ紙サンプラーが 4 種、カートリッジ型サンプラーが 2 種であり、ブランク値及び回収率を比較した。

ろ紙サンプラーは、メーカーの異なる 3 種の石英繊維フィルター (いずれも直径 47 mm) 1 枚及びオクタデシルシリカゲル (ODS) フィルター (Empore Disk C₁₈ Fast Flow、3M 製、直径 47 mm) 1 枚を用い、石英を前段、ODS 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。3 種の石英繊維フィルターには、2500QAT-UP (東京ダイレック製)、QM-A (ワットマン製) 及び QR-100 (ADVANTEC 製) を用いた。また、石英繊維フィルターは使用せず、ODS フィルターのみをセットしたサンプラーについても評価を行った。

カートリッジ型サンプラーは、AERO LE Cartridge SDB400HF 及び SDB800HF (GL サイエンス) を用いた。AERO カートリッジは、内径 15 mm、長さ 20 mm のガラス筒にスチレンジビニルベンゼンポリマー (SDB) が充てんされており、その上部にガラス繊維フィルターを配置して、O リングで押さえた構造になっている。SDB400HF 及び SDB800HF は、SDB の充填量が異なり、それぞれの 400 mg 及び 800 mg 充填

されている。いずれも専用のホルダー (AERO Holder、SDB シリーズ専用) にセットし、ガラス繊維フィルター側から空気捕集を行う。

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、あらかじめ、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。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

ブランク値の確認では、処理済で未使用の各種石英繊維フィルター及び ODS フィルターを 1 枚ずつ筒状に丸めてガラス試験管に入れ、AERO カートリッジは、O リングをはずして、ガラス繊維フィルターと SDB 樹脂を別の試験管に入れて、アセトン 10 mL を加えて超音波抽出し、5 mL を濃縮管に分取して、窒素気流下で 10 倍濃縮し、検討対象のリン酸トリエステル類 13 種を分析した ($n = 3$)。

添加回収試験は、ろ紙サンプラーでは前段の石英繊維フィルターに、ODS フィルターのみでは ODS フィルターに、カートリッジ型サンプラーでは上部のガラス繊維フィルターに、リン酸トリエステル類 13 種の 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合溶液を 25 μL 添加した (添加量: 各 0.25 μg)。清浄空気を 10 L/min の流速で 24 時間通気した後、各フィルター及び充填剤を試験管に移し、アセトン 10 mL を加えて超音波抽出し、5 mL を濃縮管に分取して、窒素気流下で 10 倍濃縮し、回収率を求めた。なお、清浄空気の通気には、空気採取ポンプ AIR PUMP SIP-32L (柴田科学製) 及びガスメーター DRY TEST GAS

Meter DC-2A (シナガワ製) を用いた。

5. 各種サンプラーを用いた室内空気中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

ろ紙サンプラー 4 種及び AERO カートリッジ 2 種を用いて、同時に室内空気を採取し、室内空気中のリン酸トリエステル類を測定した。また、これらのサンプラーでは、フタル酸エステル類も同時に採取可能なことから、分析装置に GC/MS を用い、フタル酸エステル類を含めた一斉分析を行い、各サンプラーから得られた値を比較した。

空気採取は、ポンプに AIR PUMP SIP-32L (柴田科学製)、ガスメーターに DRY TEST GAS Meter DC-2A (シナガワ製) を用い、流速 10 L/min で 24 時間行った ($n=3$)。なお、ポンプ等機材の台数に制限があることから、空気採取は、2 回に分けて実施し、1 回目は石英繊維フィルター (2500QAT-UP, QM-A, QR-100) 及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラーを用い、2 回目は石英繊維フィルター (2500QAT-UP) 及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラー、ODS のみを用いたろ紙サンプラーと 2 種のカートリッジ型サンプラーを用いて実施した。

また、各種サンプラーの前段のフィルター、つまり、ろ紙サンプラーでは石英繊維フィルター、カートリッジ型サンプラーではガラス繊維フィルターに、各物質がどれくらい捕集されるかについての情報を得るため、空気採取後は、ろ紙サンプラーでは石英繊維フィルターと ODS フィルターを、カートリッジ型サンプラーでは、ガラス繊維フィルターと SDB をそれぞれ分けて抽出し、

前段で捕集された物質の割合を算出した。

リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の空气中濃度は、サンプラー毎に、それぞれに使用した捕集材から得られた値を合算して算出した。

C. 研究結果

【研究課題 可塑剤】

1. GC/MS 分析用カラムの検討

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 の標準溶液を分析した。DINP-2 及び DIDP のピークの出始めからで終わりまでの幅については、無極性カラムが DINP-2: 2.3 min, DIDP: 3.0 min, 微極性カラムが DINP-2: 2.5 min, DIDP: 3.3 min, 極性カラムが DINP-2: 2.3 min, DIDP: 3.2 min であり、両物質の重なり幅については、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。一方、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 本であった。DINP 及び DIDP は異性体が多いことから、ピークが 1 本で検出される他のフタル酸エステル類に比べると、同じ濃度でもピーク高さが低くなる。したがって、異性体の分離が悪く、ピーク数が少ない方が、ピーク高さは高くなると考えられる。実際に DINP-2 の高さの最大値は、無極性カラムが 41 万、微極性カラムが 21 万、極性カラムが 11 万であった。また、DIDP のピーク高さについても、無極性カラムの方が高かったことから、3 種のカラムのうち、DINP-2 と DIDP の重なり幅が小さく、両物質のピーク高さが高い無極性カラムを分析用カラムとして選択した。

次に、長さ及び膜厚の異なる無極性カラムを用い、DINP-2 及び DIDP を別々に分析した。長さが長く、膜厚が厚い方がピークの出現幅が広くなり、特に DIDP で、その傾向が顕著に見られた。比較の結果、長さ 15 m、膜厚 0.1 μm と、長さが短く、膜厚の薄いカラムで、ピークの出現幅が狭く、DINP-2 及び DIDP の重なりが少なくなる結果が得られたことから、このカラムを分析用カラムとして選択した。

2. GC/MS 分析条件の検討

膜厚の薄い無極性カラム (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm) を用い、カラムの昇温条件を変えて、DINP-1、DINP-2 及び DIDP を別々に分析した。昇温条件を検討する中で、250 に達するまで、一定の割合で昇温するよりも、DINP-1 のピークが出始める 210 付近で、昇温を一旦止め、5 min 程度温度を維持することにより、DINP と DIDP の分離が改善され、その後、昇温速度を早めると、DIDP のピークの立ち上がり良くなったことから、そのような条件で、最終的に比較検討した 5 つの Method を例として示した。Method A から Method E まで、初期温度、昇温速度等を変えてクロマトグラムを比較した結果、3 物質のピークの出始めからで終わりまでの幅が狭かったのは、Method B (DINP-1: 5.0 min, DINP-2: 4.6 min, DISP: 2.4 min) 及び Method E (DINP-1: 5.5 min, DINP-2: 4. Min, DISP: 2.3 min) で、これら 2 つの Method は、ピーク高さも高かった。そこでこの 2 つの Method を用い、検討対象とする 7 種のフタル酸エステル類を分析した。Method B では、DEP、DiBP 及び DnBP の

ピーク高さが、Method E よりも低く、特に DEP では 2 倍程度の差があった。そこで、GC/MS 分析条件としては、ピーク高さが高い Method E を採用することとした。

DINP と DIDP の分離定量については、DINP-2 は、DIDP と一部ピークがかさなるものの、DINP-2 は DIDP の定量用イオン m/z 307 を有しないため、この 2 物質の分離定量には支障はないと考えられた。一方、DINP-1 は、後半に出現する異性体が m/z 307 を有するため、DIDP の定量の際、妨害となる。そこで、この 2 物質の分離定量について検討を行った。25 ppm の DINP-1 を分析した際の m/z 307 を m/z 297 で除した値 (307/297 比) は、0.33 であった。また、 m/z 307 を用いて DIDP として定量した場合、DIDP のピークの保持時間全体 (24.5 min ~ 27.5 min) のピーク面積から求めると 4.2 ppm、DIDP のピークの後ろ半分 (26.0 min ~ 27.5 min) から求めると 0.9 ppm 相当となり、ピークの後半部分の面積を用いて定量することにより、DINP-1 による DIDP への妨害を抑えられると考えられた。DINP-1 及び DIDP をそれぞれ 25 ppm となるよう混合した溶液のクロマトグラムにおいて、307/297 比は 1.42 と、DINP-1 のみの場合よりも 4.3 倍大きく、この比を用いれば、DINP-1 と DIDP が混在しているかどうかの判断の目安となると考えられた。また、 m/z 307 を用いて、DIDP を定量する際に、ピークの保持時間全体の面積で定量すると、DIDP の濃度は 30.2 ppm と、実際より 1.2 倍高濃度に見積もられたが、ピーク後半部分の面積から求めた場合は、25.7 ppm と影響の程度は約 3% であった。DINP-1 が 250 ppm、DIDP が 25 ppm と

10 倍の濃度差がある溶液のクロマトグラムにおいて、307/297 比は 0.46 と、DINP-1 のみを分析した時よりも 1.4 倍大きく、DIDP のピークの保持時間全体の面積で定量した場合は 55.7 ppm、ピーク後半部分の面積から求めた場合は 24.3 ppm となり、DINP-1 が DIDP よりも 10 倍高濃度の場合でも、妨害の程度は、約 3% に抑えられることがわかった。なお、ピーク後半部分の面積は、ピーク中央付近 (26.0 min) の異性体ピークの谷間から垂線を引き、ベースラインとピークの出終わりまでの線で囲まれた面積を用いた。

内部標準物質については、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いて検量線を作成し、それらの直線性 (R^2) を比較した結果、いずれの物質を用いても、 $R^2=0.990$ 以上で、良好な直線性が得られたが、内部標準は 2 物質以内とし、各検討対象物質において最も R^2 値が高かった内部標準を考慮した結果、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。

3. 妨害物質との分別定量

検討対象の 7 種のフタル酸エステル類及び妨害物質と考えられる DEHTP、DnOP を分析した。確立した GC/MS 分析条件で、これら 9 物質を分析した結果、DEHTP と DnOP のピークの保持時間は同じであり、DINP の出現時間の範囲と重なることがわかった。しかし、DEHTP 及び DnOP は、DINP の定量用イオン m/z 297 及び確認用イオン m/z 307 を有しないことから、定量用イオンを分けることにより、DINP との

分別定量が可能と考えられた。また、DEHTP と DnOP は、保持時間が同じであることから、検出されたピークがどちらの物質であるかについて判断するためには、 m/z 261, m/z 279, m/z 167 及び m/z 149 の強度比を確認することにより、どちらの物質か判別が可能と思われた。

4. ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析結果

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。検出された DINP が、DINP-1 か DINP-2 かについての内訳をみると、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、2 種の DINP が混在している試料について、DINP-1 と DINP-2 の濃度比は算出できなかったが、ピーク形状から推察すると、いずれも DINP-1 よりも DINP-2 の方が多く含まれていると考えられた。両物質は、定量用イオンを m/z 297 とし、ピークの出始めからで終わりまでの面積を用いて定量計算することが適当と考えられた。しかし、保持時間の範囲内に、標準物質のピークとは明らかに異なるピークを含む場合は、それらのピークを除いて面積値を算出することが必要であった。そのような試料は、今回調査したハウスダスト 20 件中では 1 件見られた。DINP-1 と DIDP の分離定量については、 m/z 307 を持たない DINP-2 が主に検出されたこともあり、 m/z 307 で、DIDP のピーク後半部分の面積を用いることで妨害なく定量が可能であった。また、ハウスダスト 3

のように、DEHTP が検出された試料も散見された。

DINP-1 及び DINP-2 の検量線について、 m/z 297 でピークの出始めからで終わりまでのピーク面積を比較すると、DINP-1 の面積は DINP-2 に比べて約 $2/3$ と小さく、DINP の濃度を正確に定量するためには、DINP-1 及び DINP-2 の両方の標準物質を用いる必要があると考えられた。しかし、ハウスダストの分析結果からもわかるように、DINP-1 が主に検出される割合は低く、DINP-1 及び DINP-2 が混在している場合でも、DINP-2 が主であったことから、DINP-2 を標準物質として用いることで、ほぼ問題なく DINP の定量が可能であると考えられた。ただし、ピーク形状から DINP-1 が主に検出されたと判断される場合に、DINP-2 を標準物質として濃度を算出した際には、DINP-1 と DINP-2 の面積比を考慮し、算出した濃度に係数 (1.5) を掛け合わせ、DINP-1 の濃度を補正する必要があると考えられた。

5. 空気捕集材の検討

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、それぞれのブランク値を測定した。検討対象のフタル酸エステル類 7 物質のうち、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、サンプラー 1 個あたり DEP、DnBP 及び DEHP が 1.3 ~ 13.7 ng 検出された。次にブランク値が低かったのは、ろ紙サンプラーで DEP、DnBP 及び DEHP が 2.0 ~ 23.6 ng と、AERO カートリッジの約 2 倍であっ

た。これに対して、ISO カラムは DnBP 及び DEHP のブランクが高く、DnBP が 181 ng、DEHP が 213 ng 検出された。

添加回収試験について、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%といずれも良好であったが、ISO カラムでは 3.5%~5.0%と低い値であった。通気の流速を 10 L/min とした場合は、ろ紙サンプラーの回収率は 92.8%~100.1%、AERO カートリッジの回収率は 85.9%~94.6%と、いずれも良好であった。なお、ISO カラムについては、通気流速が 10L/min まで上がらなかったため、10L/min での試験を行うことができなかった。

検討対象物質のうち、ブランクが検出された物質については、ブランク値の 3 倍、ブランクが検出されなかった物質については、クロマトグラムの S/N=5 から、定量下限値を算出した。ISO カラムは、10L/min では通気できなかったため、2L/min における定量下限値のみを算出した。DINP 及び DIDP については、ブランクは検出されなかったが、異性体ピークが多いことから、それぞれのピーク高さが小さくなるため、定量下限値は、その他の物質に比べて 10 倍~100 倍大きい値であった。以上の結果から、空气中フタル酸エステル類の捕集材としては、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジが適当と考えられた。

次に、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムを用いて、室内空気の同時測定を行った。ISO カラムについては、回収率が悪かったため、サンプラーとしては適切ではないと考えられたが、参考とし

て、同時測定を行った。ろ紙サンプラーと AERO カートリッジから求めた濃度を比較すると、DEHP 以外については、ろ紙サンプラーよりも AERO カートリッジの方が濃度が低い傾向がみられた。2 種のサンプラーを用いて求めた濃度に 30%以上の差があったのは、流速 2 L/min の場合は、DEP で 55%、流速 10 L/min の場合は、DEP で 40%、DiBP 及び DnBP で 32%のであり、いずれも AERO カートリッジから求めた濃度が低値を示した。この結果から、フタル酸エステル類用の捕集材としては、ろ紙サンプラーが最も適切と判断した。また、ISO カラムについては、10L/min では通気できなかったため、2L/min 及び 5L/min で空気を捕集したが、求められた測定値は AERO カートリッジよりも更に低く、ろ紙サンプラーに比べると、約 1/2 以下の結果であった。

【研究課題 難燃剤】

1. GC/MS によるリン酸トリエステル類分析法

昇温条件を変えて、GC/MS により分析した。Method I は、前年度確立したフタル酸エステル類の昇温条件[80 (2 min) - 8 /min - 210 (5 min) - 20 /min - 250 (5 min)]であり、測定対象 13 物質のうち、TEP が検出されなかった。そこで、初期温度を下げて検討したところ、初期温度が 60 ではまだ検出されず(Method II)、50 まで下げると TEP が検出されることがわかった(Method III)。しかし、この条件でフタル酸エステル類の分析を行うと、Method I に比べて Diisononyl Phthalate (DINP)及び Diisodecyl Phthalate (DIDP)のピーク幅が広がり、検出感度が低かった。

そこで、初期温度からの昇温速度を大きくして検討したところ、昇温速度を 15 /min にすることで(Method IV)、TCP 及び TXP のピーク高が増加し、Method V [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 の保持時間及び検出感度は、前年度確立した分析条件とほぼ同等であった。

確立した分析条件により、リン酸トリエステル類の標準溶液を分析し、内部標準物質に DnBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いて検量線を作成した場合の決定係数 (R²)は、いずれの内部標準物質でも 0.9899 以上と良好であったが、TEP, TPP, TBP, TCEP 及び TCIPP については DnBP-d₄ を用いた方が、R² が大きく、その他の物質については、DEHP-d₄ を用いた方が、R² が大きい傾向がみられた。

2. MS、FPD 及び NPD による感度比較

検出器の感度比較に使用した GC は、3way スプリッターを装備し、カラム出口から 3 分岐して、MS、FPD 及び NPD で同時検出が可能な装置である (試料導入量比 MS : FPD : NPD = 2 : 1 : 1)。クロマトグラムの Abundance は MS < NPD < FPD の順に大きかった。そこで、3 種の検出器による各物質のピーク高を比較し、MS で得られたピーク高を「1」として、NPD 及び FPD のピーク高比を算出した。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。

3. 空気捕集材の検討

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リン酸トリエステル類は検出されなかった。そこで、GC/MS のクロマトグラムより、シグナル対ノイズ比を 3 (S/N=3)とし、空気採取を 2 L/min で 24 時間及び 10 L/min で 24 時間とした場合の定量下限値を算出した。各物質の定量下限値は、空気採取 2 L/min では 2.0~25.0 ng/m³、10 L/min では 0.4~5.0 ng/m³ であった。

添加回収試験の結果、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。

4. 各種サンプラーを用いた室内空気中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

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 物質であった。各サンプラーにより測定した結果、1 回目と 2 回目の測定では、いずれの物質も 2 回目の方が、若干濃度が高かった。1 回目と 2 回目の測定に共通して使用したサンプラーは、石英繊維フィルター (2500QAT-UP)及び ODS フィルターを組み合わせたる紙サンプラーであり、このサンプラーで得られた値と、他のサンプラーの値を比較すると、いずれについても大きな差は無く、同程度の測定値であった。

また、一斉分析により得られたフタル酸エステル類の測定結果について、室内空気

からは、Diethyl Phthalate (DEP), Diisobutyl Phthalate (DiBP), Di-n-butyl Phthalate (DnBP), Benzyl Butyl Phthalate (BBP) 及び Diethylhexyl Phthalate (DEHP) が検出され、リン酸トリエステル類と同様に、1回目よりも2回目の測定値の方が若干大きかった。また、各サンプラーで得られた測定値を比較すると、いずれも同程度の値であった。したがって、検出されたリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類については、いずれのサンプラーを用いても同等の測定値が得られることがわかった。

室内空気の測定において、石英繊維フィルター及び ODS フィルターを組み合わせたる紙サンプラーで、石英繊維フィルターに捕集された物質の割合及びAEROカートリッジで、ガラス繊維フィルターに捕集された物質の割合を算出した。リン酸トリエステル類では、ろ紙サンプラーの場合、TBPを除き、いずれのサンプラーでも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。TBPについては、石英繊維フィルターでの捕集割合が63~72%であった。一方、AEROカートリッジでは、いずれの物質についても、ガラス繊維フィルターで捕集される割合が低かったが、分子量が大きい物質の方が、捕集割合が増加する傾向がみられ、分子量の最も大きいTBEPでは22~25%であった。

フタル酸エステル類では、ろ紙サンプラーの場合、DEPを除き、いずれのサンプラーでも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。DEPについては、石英繊維フィルターでの捕集割合が12.7~26.2%であった。また、フタル酸エステル類

についてもリン酸トリエステル類と同様に、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。一方、AEROカートリッジでは、DEHPを除き、ガラス繊維フィルターで捕集される割合が7.8%以下と低かったが、分子量が大きくなるにつれ、捕集割合が増加する傾向がみられ、分子量の最も大きいDEHPでは、54.7~60.5%であった。

D. 考察

【研究課題 可塑剤】

本研究で検討対象としたフタル酸エステル類は、年間で約20万t(2015年)生産され、可塑剤として広く使用されている。物質別にみると、年間生産量のうち59%をDEHPが占めており、次いでDINPが約34%、DIDPが2.4%の順となっている。DINPは、合成の出発材料が異なる2種の製品が主に使用されており、DINP-1は、オクテンを出発材料とし、異性体の成分として、3,4-、3,5-、3,6-、4,5-、4,6-及び5,6-ジメチルヘプタノールを95%以上の割合で含む。一方、DINP-2は、n-ブテンを出発材料とし、異性体の成分としては、主にメチルオクタノール及びジメチルヘプタノールを含有している。これら2種の製品は、商業的用途においては、特に区別することなく使用されているが、ハウスダストの測定結果から、室内環境においては、DINP-2が主に使用されている住宅の割合が高いと考えられた。しかし、同調査で、DINP-1とDINP-

2 が混在した試料が 25%検出されていることから、定量の際には、m/z 297 を定量用イオンとして、DINP の出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。

ISO では、現在、フタル酸エステル類測定法の標準化が進められており、DIS ステージにある (ISO/DIS 16000-33 Indoor air – Part 33: Determination of phthalates with GC/MS)。なお、DIS とは Draft International Standard の略で、照会段階にある ISO 国際規格案を指す。そこで、本研究においても、ISO/DIS 16000-33 に従って、フタル酸エステル類捕集用のカラムを作成し、添加回収試験を行ったが、回収率は 5%以下と、悪い結果であった。また、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムを用いて、同時に室内空気測定を行った結果では、ISO カラムで得られた測定値は、ろ紙サンプラーで得られた測定値よりも 40%以上低かった。ISO カラムにおいて、回収率及び空气中濃度の測定値が他のサンプラーよりも低くなった一因として、カラム調製時にフロリジル不活性化のために、蒸留水を添加することが考えられた。ISO カラムの抽出にはトルエンを用いるが、水とトルエンの相溶性は極めて低く、フタル酸エステル類がフロリジル中の水分に溶け込んだ場合、抽出効率は低下する可能性が考えられる。また、ISO カラムから抽出した試料のクロマトグラムは、ピークの半値幅が広く、ピークトップが割れた状態であったことから、少量の水分がトルエンに混入し、分析を妨害していることが予想された。カーボンディスクを吸着剤として用いた場合、抽出溶媒はアセトン:トルエン =

7:3 が最も抽出効率が良いとの報告⁶⁾もあることから、トルエンに親水性の溶媒を混合することで、回収率が向上する可能性が考えられる。

ISO カラムのブランクについては、他のサンプラーに比べて DnBP 及び DEHP のブランクが高かった。これについては、ISO カラムを調製する際に使用したグラスウールに起因する可能性が考えられる。グラスウールは、シラン処理済のものを使用したのが、使用前にアセトンで洗浄したところ、アセトンの揮発に伴って温度が下がり、空気中の水分がグラスウール表面に結露する状況が観察された。したがって、結露した水分に空气中的 DnBP 及び DEHP が吸着された可能性があることから、アセトンで洗浄する場合は、結露が起こらないよう、減圧乾燥などの手法を用いる必要があると考えられた。

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、室内空气の同時測定においては、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。DEHP は、空气中でほとんどすべてが粒子状として存在していると考えられ、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジは、前段に、それぞれ、ガラス繊維フィルター及び石英繊維フィルターを有する構造であることから、この前段のフィルターにより DEHP が効率良く捕集され、両サンプラーにおける測定値が同程度だったと考えられる。一方、他の検討対象物質については、一部がガス状として存在していると推察され、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの値を比べると、空気採取流速が大きい方が、2 つのサンプラーの測定値に差

のある物質数が多かった。したがって、AERO カートリッジでは、ガス状フタル酸エステル類の捕集効率が十分ではない可能性が考えられる。なお、今回の実験で用いた AERO カートリッジは、スチレンジビニルベンゼンポリマーを 400 mg 含有するものであり、800 mg 含有の製品も販売されていることから、ポリマー量の多い製品を使用すれば、ガス状フタル酸エステル類の捕集効率が上がる可能性が考えられる。

【研究課題 難燃剤】

我々のこれまで調査では、石英繊維フィルター (2500QAT-UP 東京ダイレック製) 及び ODS フィルター (Empore Disk C₁₈ Fast Flow、3M 製) を組み合わせたろ紙サンプラーを主に用いてきた。しかし、本研究により、ODS フィルター1枚のみでも、リン酸トリエステル類とフタル酸エステル類の採取が可能であることがわかった。また、カートリッジ型サンプラーは、洗浄済みの状態で市販されており、使用前にブランク低減のための前処理を要しないことから、ブランクの低減が大きな課題となる、フタル酸エステル類の測定に有用であると考えられる。

検討したカートリッジ型サンプラーのうち、SDB400HF は、TEP の回収率が 73.4% と低かったのに対し、SDB800HF では、82.3%であった。両者は充填剤の SDB 量が異なっており、SDB800HF の方が充填量が 2 倍多いことから、TEP 等、比較的分子量の小さい物質を測定対象とする場合は、SDB800HF を選択する必要があると考えられる。

空気捕集材の検討のうち、ろ紙サンプラ

ーには、2500QAT-UP、QM-A 及び QR-100 の 3 種の石英繊維フィルターを用いた。これら 3 種のフィルターは、0.3 μm の DOP (フタル酸ジオクチル) を用いた粒子捕集効率の公称値 (ASTM D 2986-95A、JIS Z 8901 による) が示されており、2500QAT-UP は 99.9%、QM-A は 99.95%以上、QR-100 は 99.99%であった。室内空気の同時測定において、石英繊維フィルターと DOS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラーでは、前段の石英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が異なっており、2500 QAT-UP < QM-A < QR-100 の順に大きくなる傾向がみられた。この順は、粒子捕集効率の公称値と同じであり、粒子捕集効率により、石英繊維フィルターに捕集されるフタル酸エステル類の割合が異なることが判明した。

カートリッジ型サンプラーに使用されているガラス繊維フィルターについては、メーカーの説明では、粒子捕集効率が 97%ということであったが、ガラス繊維フィルターに捕集されるフタル酸エステル類の割合は、ろ紙サンプラーの石英繊維フィルターに比べて大幅に低かった。その理由としては、カートリッジ型サンプラーの径が 15 mm であるのに対し、ろ紙サンプラーの径は 47 mm であり、同じ流速で空気採取を行うと、線速度が約 10 倍異なり、カートリッジ型サンプラーの方が線速度が大きいため、粒子の捕集効率が低かったと考えられた。

E. 結論

【研究課題 可塑剤】

可塑剤のうち、フタル酸エステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検

討対象物質は、DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DINP 及び DIDP の 7 種とした。これらのうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、両者を分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1 μm の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 m/z 307 を定量用イオンとし、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であることがわかった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品 (DINP-1 及び DINP-2) が使用されていることから、室内環境中におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスダスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25% 検出された。そこで、DINP の定量は、 m/z 297 を定量用イオンとし、ピークの出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。フタル酸エステル類の分析の際に、妨害物質となる可能性が高い、DEHTP 及び DnOP については、DINP のピークの出現範囲内に検出され、両物質は保持時間が同じであることがわかった。DINP の定量用イオンは m/z 297 であり、DEHTP 及び DnOP はこのイオンを持たないため、DINP の定量には支障が無いと考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、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を検討した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いた添加回収試験の結果で

は、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5% 以下と低かった。この結果より、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の候補とし、これらを用いて、室内空気の同時測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP については、両者に差が無かったが、DEP、DiBP 及び 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、最終的に捕集サンプラーとしては、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

【研究課題 難燃剤】

難燃剤のリン酸トリエステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検討対象物質は、TEP, TPP, TBP, TCEP, TCIPP, TDCPP, TPhP, EHDPPhP, TBEP, CDPhP, TEHP, TCP 及び TXP の 13 物質である。

分析法の検討では、前年度確立したフタル酸エステル類の分析法を元に、GC/MS によるリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の一斉分析法を検討した。GC の初期温度を 80 から 50 に下げ、昇温条件を最適化することにより、両物質群の一斉分析が可能であった。また、リン酸トリエステル類のみを分析する場合は、GC の検出器として、MS 以外に NPD 及び FPD が選択可能であることから、これら 3 種の検出器について検出感度を比較した。クロマトグラムのピーク高で比較すると、リン酸トリエステル類 13 物質のピーク高は、MS に比べ、NPD で平均 14.9 倍 (1.5 ~ 77.6 倍)、FPD で平均 41.2 倍 (6.6 ~ 249 倍) 高く、FPD で最も高感度分析が可能ながわかった。

空気捕集用のサンプラーについて、4 種

のろ紙サンプラー及び2種のカートリッジ型サンプラーを用いて、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と ODS フィルターを組み合わせたものが3種、ODS フィルターのみが1種であり、カートリッジ型サンプラーには、AERO LE Cartridge SDB400HF 及び SDB800HF を用いた。ブランクは、いずれのサンプラーからも検出されず、通気後(10 L/min×24h)の回収率は、カートリッジ型サンプラー-SDB400HF の TEP を除き、各物質とも80%以上であった。

次にこれら6種のサンプラーを用いて、室内空気を同時採取し、測定値を比較した。空気採取では、リン酸エステル類と共にフタル酸エステル類も採取されることから、GC/MSを用いた一斉分析を行った。その結果、室内空気から、リン酸トリエステル類5物質(TBP, TCEP, TCIPP, TPhP, TBEP)、フタル酸エステル類5物質(DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP)が検出され、各サンプラーから得られた測定値はいずれも同程度であった。

また、石英繊維フィルターとDOSフィルターを組み合わせたるろ紙サンプラーで、前段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を算出したところ、QAT-UP < QM-A < QR-100の順に大きくなる傾向がみられた。この順は、粒子捕集効率の公称値と同じであり、粒子捕集効率により、石英繊維フィルターに捕集されるフタル酸エステル類の割合が異なることが判明した。

参考文献

- 1) 斎藤育江、大貫文、瀬戸博: 室内空気中フタル酸エステル類の測定、室内環境学会誌、15 (1), p13-22, 2002
- 2) 島津製作所 分析計測事業部: GC-MSを用いた玩具中のフタル酸エステルの分析 Technical Report No.4
<http://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/suport/lib/pdf/c146-0274.pdf>
- 3) Abb M., Heinrich T., Sorkau E., Lorenz W.: Phthalate in house dust, Environ. Int., 35 (6), 965-970, 2009
- 4) 可塑剤工業会: 生産・出荷統計データ
<http://www.kasozai.gr.jp/data/>
- 5) 食品安全委員会 器具・容器包装専門調査会: 器具・容器包装評価書 フタル酸ジイソノニル (DINP)
- 6) 巴義和、磯崎明德、松村敏郎、濱田実香、今中努志: 室内空気中のフタル酸エステル類の測定法の検討とそのアプリケーション、室内環境学会誌、14 (1), p62-63, 2001
- 7) 斎藤育江、大貫文、瀬戸博: 有機リン酸トリエステル類の室内および外気濃度測定、エアロゾル研究、16, p209-216, 2001
- 8) Ikue Saito, Aya Onuki and Hiroshi Seto: Indoor organophosphate and poly-brominated flame retardants in Tokyo, Indoor Air, 17, p28-36, 2007
- 9) 東京ダイレック: ポールフレックス ファイバー フィルターカタログ
http://www.t-dylec.net/products/pdf/pall_pallflexfilter.pdf
- 10) 三商: 商品詳細 ワットマン石英繊維

濾紙 QM-A 47Φ

http://san-web.co-sansyo.co.jp/SanOutWeb/detail/n_detail_15-1313.html

- 11) ADVANTEC：シリカ濾紙 QR-100
<https://www.advantec.co.jp/products/detail/?id=734>

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 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) 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)

- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)

- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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
- 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