

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
-揮発性有機化合物試験法の開発-

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
	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

第 21 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（平成 29 年 4 月 19 日開催）において、室内濃度指針値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が示された。本研究では、これら 3 化学物質に加え、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、環状シロキサン類を対象とし、室内空气中揮発性有機化合物試験法（加熱脱離法および溶媒抽出法）の開発を試みた。加熱脱離法については、3 種の市販大気捕集用捕集管について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、テナックス系捕集管が適することを明らかにした。溶媒抽出法については、カーボンピーズ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、おおむね良好な結果であった。また、空气中の総揮発性有機化合物の測定法として、溶媒抽出法を用いた基礎的なデータを得るため、複数の捕集管について添加回収試験を行った。その結果、活性炭系の捕集剤の結果はいずれも類似しており、湿度が高くなるほど、回収率が良好な物質数が減少する傾向が認められたが、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については良好であった。いずれの活性炭系の捕集剤を用いた場合においても、湿度 80% の条件において回収率 70% 以上を満たさなかった化学物質は、スチレン、ナフタレン、ノナナール、デカナール及びブタノールの 5 物質であった。これらの化学物質を効率良く

回収するためには、適した細孔構造を持つ吸着剤の探索、抽出溶媒の検討などが考えられた。

A. 研究目的

居住住宅等の建築物には、合成樹脂、難燃剤、接着剤、塗料、殺虫剤、ワックスなどが用いられ、多種多様の化学物質が室内空气中に放出されている。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った。これに対し厚生労働省は、1996年から2002年にかけて、13化学物質に対して室内空气中濃度の指針値を策定した。この施策は、室内濃度指針値を設定化学物質の室内空气中濃度の低下に大きく貢献したが、室内濃度指針値のない「未規制」の代替物質が建築現場で使用されるようになり、未規制物質によるシックハウス症候群の発生事例が報告されている。

本研究では、シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（以後、シックハウス検討会と略）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、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）による測定法の検討を行った【研究課題】。

更に、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、加熱脱離法における分析条件の検討及び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【研究課題】。

一方、空気中の総揮発性有機化合物（Total volatile organic compounds, TVOC）の暫定目標値は、個別の室内濃度指針値が設定されていない化学物質が新たな健康被害を引き起こす可能性を考慮し、個別の室内濃度指針値を補完する空気汚染の指標として設定されたものである。TVOCの定義は「ガスクロマトグラフにおいて分析されたn-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでの範囲で検出された揮発性有機化合物（VOC）」とされ、TVOC濃度を正確に測定するためには、これらの範囲に検出される化学物質を網羅的に測定する必要がある。TVOCの測定法については、現在、シックハウス検討会において、多くの化学物質を高率で回収できると考えられるテナックスTAを充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GCMS法（加熱脱離法）の検討が進められている。加熱脱離法は、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一方、専用の加熱脱離装置を必要とする。この加熱脱離装置は高価であり、また汎用性も低いため、装置を導入している自治体等

の測定機関は 3 割未満との調査結果もある。したがって、その他の機関では、加熱脱離装置を必要としない溶媒抽出法を採用する必要がある。本研究では、溶媒抽出法を TVOC 測定法として用いた場合の基礎的なデータを得るため、VOC 類 44 物質についての添加回収試験を行い、主に湿度による影響を検討した。溶媒抽出法の標準的測定法においては、吸着剤にヤシガラ等の活性炭を用いることが一般的であるが、活性炭系吸着剤は、高湿度条件における捕集効率の低下が指摘されている。したがって、活性炭系捕集管では、どのような VOC が湿度による影響を受けやすいのかを調査し、その対応策について考察した【研究課題】。

B. 研究方法

【研究課題】

1. 試薬類

ベンゼン (Pure)、ナフタレン標準品(環境分析用)、ベンゼン-d₆ (NMR 用)、2-エチル-1-ヘキサノール (試薬特級)、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 (純度記載無)、二硫化炭素 (作業環境測定用)、アセトン (残留農薬・PCB 試験用)、ジクロロメタン (残留農薬試験用)、メタノール (作業環境測定用)は和光純薬製を用いた。トルエン-d₈ 標準液 (1,000 µg/mL メタノール溶液)は関東化学製を用いた。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アルドリッチ製 (> 98.5%) を用いた。VOC 48 種混合標準溶液は Sigma-Aldrich 社製の HC 48 Component Indoor Air Standard を使用した。

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 QP-2010 Plus または Ultra を用いた。測定条件を以下に示す。

キャピラリーカラム：レステック製 Rtx-Volatile (60 m x 0.25 mm i.d. x 1.0 µm)

内部標準物質：トルエン-d₈

注入口温度:200

イオン源温度:200

インターフェース温度:250

イオン化法:EI

[加熱脱離法]

加熱脱離装置 (ATD-650)

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

パージ: 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

インレットスプリット流量: 0mL/min

注入率: 1%

カラム流量: 1mL/min

カラム温度: 40 (0min) - 23 /min - 270 (5min)

測定対象物質の保持時間、定量イオン(参照イオン)

トルエン-d₈: 7.542, m/z 98 (m/z 70, 100)
ベンゼン: 6.675, m/z 78 (m/z 51, 77)
2-エチル-1-ヘキサノール: 9.608, m/z 57
(m/z 41, 70)
ナフタレン: 11.551, m/z 128 (m/z 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: 12.450, m/z 71 (m/z 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: 14.151, m/z 71 (m/z 43,
111)

[溶媒抽出法]

注入量: 1 μ L (スプリットレス法)
カラム温度: 40 (10 min) - 10 /min -
100 - 34 /min - 270 (4 min)

測定対象物質の保持時間、定量イオン(参照
イオン)

ベンゼン-d₆: 12.400, m/z 84 (m/z 56, 82)
トルエン-d₈: 16.575, m/z 98 (m/z 70, 100)
ベンゼン: 12.608, m/z 78 (m/z 52, 77)
2-エチル-1-ヘキサノール: 20.283, m/z 57
(m/z 70, 83)
ナフタレン: 21.892, m/z 128 (m/z 51, 64)
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 1^{*)}: 22.550, m/z 71 (m/z
89, 98)
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^{*)}: 22.600, m/z 71 (m/z
89, 173)
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: 23.850, m/z 71 (m/z 43,
159)

^{*)} 溶媒抽出法で今回用いた GC/MS 分析条

件では、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のピークが、分子
内のエステル結合の位置(1位と3位)に
より2本に分かれて確認された。そこで、
それぞれの異性体ピークを保持時間の順に
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1、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と
してこれ以降は表記した。

3. 加熱脱離法用捕集管の検討

加熱脱離用捕集管は、テナックス/カルボ
キセン(T/C)及び、カルボトラップ/カルボ
キセン(C/C)の二層式捕集管に加え、テナッ
クスTA単層捕集管(TS)を使用した。加熱
脱離用捕集管に50-100 mL/minで高純度
窒素を通気し、メタノールに任意の濃度で
溶解した試験物質を捕集管に1 μ L添加し、
30分間通気を継続してメタノールを除去
した。内部標準物質としてトルエン-d₈を用
い、80-100 μ g/mLのメタノール溶液を1 μ L
添加した。なお、加熱脱離用捕集管は、使用
前に高純度窒素を通気した状態で310 $^{\circ}$ Cま
で昇温してコンディショニングを行い、一
カ月以内に使用した。

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

3種の捕集管について、コンディショ
ニング後のブランクチェックを行った。

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトル
エン-d₈はそれぞれ100 ngを10本の捕集管
に添加して選択イオンモニタリング(SIM)

モードで測定し、併行精度(ピーク面積の相対標準偏差 RSD%) を算出した。

3種の捕集管を用いて 0.5~100 ng の範囲で検量線を作成した。

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

3種の捕集管に 2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン-d₈を添加し、テフロンキャップで密栓して室温で保存した。0, 3, 7, 14, 28 日後に SIM モードで測定し、保存による測定対象物質の変化を検証した。

4. 溶媒抽出用捕集管の検討

溶媒抽出用捕集管は同じ吸着剤が二層に充填されているタイプものを用いた。ヤシガラ活性炭を充填した柴田製チャコールチューブ及び、カーボン系ビーズを充填したスベルコ製オルボ 91 を用いた。捕集管をチューブカッターで切断し、中の吸着剤を GC/MS 測定用のバイアルに移し、抽出溶媒を 1mL 加えボルテックスを行い抽出液とした。内部標準物質として 100 µg/mL トルエン-d₈ 溶液を 10 µL 抽出液に添加した。

捕集管への通気の際は、使用前の捕集管は密閉状態にあるため両端をチューブカッターで切断し、ポンプ(ジーエルサイエンス製 GSP-2LFP) に捕集管を接続してポンプを任意の時間作動させた。チャコールチューブは 1 L/min の流速で通気を行い、オルボ 91 は通気抵抗が高くポンプへの負担が大きかったため 0.6 L/min の流速で通気を行った。

添加回収試験では、1,000 µg/mL の混合標準液を 3 µL (3 µg) 捕集管の吸着剤に添加し、溶出溶媒で上記のとおり抽出、内部標準物質の添加を行い GC/MS で分析を行った。通気を行う条件での添加回収試験の際には、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。

5. 倫理面への配慮

該当事項なし

【研究課題】

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、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、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、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、デカ

メチルシクロペンタシロキサンの(D5)和光純薬製、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンの(D6)は東京化成製 GR グレードを用いた。

(3) その他の試薬

ジクロロメタン、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-d₈(1,000 µg/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 µg/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 µg/mL)を作製した。

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 µg/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 µg/mL)を作製した。

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 µg/mL)として分析に供した。

2. 装置および分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ(GCMS)は、加熱脱離法では島津製GCMS-2010 Plus、溶媒抽出法では島津製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)

内部標準物質: トルエン-d₈ (加熱脱離法: 100 ng、溶媒抽出法: 10 ng)

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

測定対象物質の定量イオンは平成28年度分担研究報告書に示す。

(1) 加熱脱離法

加熱脱離装置: パーキンエルマー社製 ATD-650

バルブ温度: 250

トランスファー温度: 250

チューブ温度: 300

パージ時間: 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

(2) 溶媒抽出法

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: 1:20 (検量線と定量下限の検討)、1:5 (捕集管の検討)

3. 加熱脱離法用捕集管

加熱脱離用捕集管は、TS (60/80 メッシュ) および T/C を用いた。TS (60/80 メッシュ) 捕集管はスペルコ社製を、T/C はパーキンエルマー社製のガラスのフリット無し空チューブに、スペルコ社製テナックス TA (60/80 メッシュ) 100 mg、カルボキセン 1000 (60/80 メッシュ) 80 mg を詰めた物を使用した。加熱脱離用捕集管に、メタノールで任意の濃度に希釈した測定対象物質を 1 μ L および、内部標準物質であるトルエン-d₈ の 100 μ g/mL のメタノール溶液を 1 μ L 添加した。メタノールは 100 mL/min の流速で高純度窒素を、30 分間通気し、除去した。なお、加熱脱離用捕集管は、使用前に高純度窒素を通気した状態で 310 °C まで昇温してコンディショニングを行い、1 か月以内に使用した。

4. 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。

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-d₈ の 1,000 μ g/mL または 100 μ g/mL メタノール

溶液を、それぞれ 1 μ L または 10 μ L 抽出液に添加した。

5. 加熱脱離法の検討

(1) 検量線と下限値の検討

メタノールで、1, 2, 4, 20, 100 および 500 μ g/mL に希釈した混合標準溶液を TS (60/80 メッシュ) 捕集管に、B.研究方法、3. 加熱脱離法用捕集管 で示した方法で負荷し、GC/MS で分析した。測定はスプリット、解析は SIM で行った。混合標準溶液およびトルエン-d₈ を負荷していない捕集管を同時に測定し、ブランク値として差し引いた。

(2) 捕集管の検討

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 μ g/mL)を 4 μ L (4 μ g)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-d₈ の 100 μ g/mL メタノール溶液を 10 μ L 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 μ g/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。

(3) 再捕集の検討

メタノールで 100 μ g/mL に希釈した混合標準溶液を TS (60/80 メッシュ) に、B.研

究方法、3. 加熱脱離法用捕集管 で示した方法で負荷し、GC/MS で分析した。測定はスプリットおよび再捕集メソッド、解析はSIMで行った。混合標準溶液およびトルエン-d₈ を負荷していない捕集管を同時に測定し、ブランク値として差し引いた。

6. 溶媒抽出法の検討

(1) 検量線と下限値の検討

混合標準溶液(1,000 µg/mL)を二硫化炭素またはジクロロメタンで、0.5, 1, 2, 4, 10, 20 および 100 µg/mL に希釈した。その 100 µL を取り、1,000 µg/mL トルエン-d₈ 溶液 1 µL を加え、この溶液を、GC/MS で分析した。測定はスプリット(1:20)、解析はSIMで行った。測定を行う際、希釈に用いた溶媒を同時に測定し、ブランク値として差し引いた。

(2) 添加回収試験

添加回収試験では、捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL (4 µg)添加した後、1,000 mL/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、抽出の後、内部標準物質の添加を行い GC/MS で分析を行った。標準物質の添加を行わずに通気を行った捕集管を、同様に測定し、ブランク値として差し引いた。これを、4 µg/mL の二硫化炭素またはジクロロメタン溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

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 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

中で抽出した後、内部標準物質としてトルエン-d₈ の 1,000 µg/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。

7. 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」及び「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」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-d₈ 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。

8. 抽出時に産生する副生成物の確認試験

抽出時に産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-d₈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。

9. 倫理面への配慮

該当事項なし

【研究課題】

1. 捕集管

溶媒抽出用捕集管は、活性炭系吸着剤を充填した捕集管4種と、中極性のアクリルエステル樹脂を充填した捕集管1種の、計5種を用いた。活性炭系捕集管は、柴田科学社製のチャコールチューブ(C1)及びカーボンビーズアクティブ(C2)、GASTEC社製の活性炭チューブNo.251S-20(C3)及び活性炭チューブNo.258-20(C4)で、それぞれの充填剤は、C1及びC3はヤシガラ活性炭、C2及びC4は球状活性炭、充填量は前段100 mg、後段50 mgであった。樹脂系捕集管は、スベルコ社製のORBO-615(R1)で、充填剤及び充填量はアンバーライト XAD-7、前段60 mg、後段30 mgであった。

2. 試薬

標準物質は、室内環境測定用VOCs混合標準原液(45種混合、関東化学社製)、2-エチル-1-ヘキサノール(和光純薬工業社製)、

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(Alfa Aesar社製)、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(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、東京化成工業社製)、ナフタレン(GLサイエンス社製)を用いた。VOCs混合標準原液以外の物質は、メタノール(和光純薬工業社製)で1 mg/mLに調製した。内部標準物質には、トルエン-d₈(ACROS ORGANICS社製)を用いた。抽出溶媒は、二硫化炭素(作業環境測定用、和光純薬工業社製)及びジクロロメタン5000(和光純薬工業社製)を用いた。

3. 測定対象物質

測定対象のVOC類44物質は平成28年度分担研究報告書に示す。内訳は、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)であった。

4. GCMS分析条件

カラムはDB-1(60 m×0.25 mm i.d., 膜厚1 µm, アジレント・テクノロジー社製)、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。

5. 添加回収試験

各捕集管に標準物質を10 µg 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、乾燥空気と加湿空気とを混合し、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 (C1-C4) には二硫化炭素 1 mL を、樹脂系吸着剤 (R1) 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、GCMS 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。

6. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 研究結果

【研究課題】

1. 加熱脱離法の検討

加熱脱離法用 T/C 捕集管に測定対象物質と内部標準物質を添加し、加熱脱離 GC/MS 分析を行った。さらに測定対象物質の添加量を変えた捕集管を用い、検量線を作成した。今回用いた加熱脱離条件では、捕集管の化学物質を加熱脱離したガスの 1%をカラムに導入し、残り 99%を元の捕集管に再捕集を行った。この再捕集した捕集管を密閉して 10 日間室温で放置し、再度加熱脱離法で測定を行ったところ、初回の分析と同様の検量線を作成することが出来た。

次に、加熱脱離法用 C/C 捕集管について、T/C 捕集管と同様に、測定対象物質と内部標準物質を添加し、加熱脱離 GC/MS 分析を行い、検量線を作成した。その結果、ベンゼンと 2-エチル-1-ヘキサノール以外のピ

ーク強度が大きく低下した。ただし、検量線の傾きは小さくなったものの、定量範囲については大きな影響は見られなかった。

2. 捕集管のブランク

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

3. 併行精度

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン-d₈ を捕集管に添加してピーク面積の相対標準偏差を算出した結果、すべての捕集管で 5%未満であった。しかし、T/C と C/C は TS と比較して、2-エチル-1-ヘキサノールは 96.1, 89.5%、トルエン-d₈ は 98.9, 95.5%とピーク面積が小さかった。

4. 検量線の直線性

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

5. 48 種 VOC 測定の TVOC 値

3 種の捕集管に VOC 48 種混合標準溶液を添加してスキャンモードで測定した。TS と T/C は併行精度が高く、ほぼ同等の TVOC 値が得られた。C/C は TS と比較して、保持時間の前半 (C6-C10) は 83.7、後

半 (C11-C16) は 63.6%と特に後半 (保持指標 RI 1,009 以降) に溶出する化合物の保持効率あるいは脱離効率が低いことが明らかとなった。そのため、TS + TS、T/C + TS、C/C + TS と 2 本の捕集管を前後に連結し、VOC 48 種混合標準溶液を添加してそれぞれの捕集管を測定した。その結果、後ろに連結したすべての TS から、VOC が検出されなかったことから、C/C は保持が強く、脱離効率が低いことが示唆された。

6. 長期保存の安定性

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

7. 溶媒抽出法の検討

捕集管からの試験化学物質の脱離に用いる溶媒候補として、GC/MS での保持時間が測定対象物質よりも短いこと、活性炭系からの抽出のため極性が低いことなどを考慮し、二硫化炭素、ジクロロメタン、アセトンを選択し検討を行った。またメタノールについても、極性は低くはないものの添加回収時の溶媒として用いるため、合わせて検討を行った。

まず、これらの抽出溶媒に試験対象物質 (ベンゼン、ナフタレン、2-エチル-1-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) があらかじめ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 $\mu\text{g/mL}$

程度検出された。今回用いた二硫化炭素は和光純薬製の作業環境測定用であったが、他社製品の低ベンゼン含量を謳う製品でも「ベンゼン 1 $\mu\text{g/mL}$ 以下」との表示にとどまることから、二硫化炭素については引き続き当該製品を用いることとした。

また、アセトンからベンゼンが 0.03 $\mu\text{g/mL}$ 、ナフタレンが 0.0006 $\mu\text{g/mL}$ 検出された。ジクロロメタンとメタノールからは、いずれの測定対象物質も GC/MS の SIM モードでピークは確認されなかった。

検量線作成については、メタノール溶液で標準溶液を調製し検量線を作成したところ、ベンゼンのピーク上部がつぶれて丸くなる現象が確認された。そこで、標準液の調製はジクロロメタン溶液とし、GC/MS 測定及び検量線の作成を行った。

可塑剤や有機リン系難燃剤の溶媒抽出法で用いた長さ 30m のキャピラリーカラム (アジレント製 DB-5MS) では、温度を 40 に固定した条件でも二硫化炭素の溶媒ピークからベンゼンのピークが分離出来なかったため、VOC (揮発性有機化合物) 測定用の上記のカラム (Rtx-Volatile) を用いたところ、良好な TIC が得られた。なお、このカラムを使用した「方法」に記した条件であれば、VOC45 物質の標準液 (関東化学製) に含まれる化合物を全て、測定対象 5 物質と同じ分析時間内に検出することが可能であった。

試験物質の抽出に用いる溶媒の検討を以下の様に行った。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 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 混合標準溶液を 3 μL 添加し、溶媒のメタノールを揮発させた後、二硫化炭素、ジクロロメタン、メタノール、アセト

ンのいずれかの溶媒で抽出し、「方法」で記載したとおり内部標準物質を添加してGC/MSで測定した。標準物質を添加したものとしなかったものについて、GC/MSのピーク面積を化合物ごとに最大の面積値を100%として表した。二硫化炭素は前述のとおりベンゼンを含むため、標準物質を添加していない条件でも検出されたが、全体的に添加した化合物が高い割合で回収されていることが確認された。他の3溶媒(メタノール、ジクロロメタン、アセトン)ではベンゼンとナフタレンの回収率が悪く、チャコールチューブの吸着剤からはメタノールによる抽出効率が非常に悪いことが判明した。二硫化炭素を抽出溶媒に用いた場合の添加回収率を求めたところ、ナフタレンがチャコールチューブ、オルボ91共に30%程度と低かった。

30分の通気条件での添加回収試験では、やはりナフタレンが両捕集管においても30%前後と低かった。それぞれの捕集管の2段目からはナフタレンは検出されなかった。他の化合物については良好な添加回収率が得られた。

24時間の通気条件での添加回収試験では、ナフタレンは30分の通気時と同様30%前後の回収率であった。チャコールチューブでは全体に30分通気時と同様の結果であったが、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。ただし、2段目への顕著な破過は認められなかった。

71時間の通気条件での添加回収試験については、24時間の通気条件まであまり変化の無かったチャコールチューブについてのみ行ったが、全体的に24時間までの通気条件と同様の結果であった。ただし、2-エチ

ル-1-ヘキサノールについては、通気時の室内空気由来の汚染が認められ、1段目の回収率が100%を超過すると共に、2段目からも1段目の5分の1程度の量が検出された。

【研究課題】(考察を含む)

1. 加熱脱離法の検討

TS(60/80メッシュ)に、500 μ g/mLの混合標準溶液を1 μ L(500ng)と内部標準物質を添加し、分析を行った。今回測定対象としたグリコールエーテル類20種および環状シロキサン類4種のピークは、すべてTVOCの暫定指針値として規定されている、n-ヘキサンからn-ヘキサデカンの保持時間間に観測された。

はじめに、一部の測定対象物質の保持時間が近接していたため、分離が可能か検討した。プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート(保持時間: 17.825分)とジエチレングリコールモノメチルエーテル(保持時間: 17.866分)は、感度の高い質量数(m/z)である43および45をお互いに有するため、解析には不適と判断し、重複の見られない質量数である86と90をそれぞれ解析に用いることにした。ジエチレングリコールモノエチルエーテル(保持時間: 20.242分)とジプロピレングリコールモノメチルエーテル(保持時間: 20.311分)は、感度の高い質量数(m/z)である45および59をお互いに有するが、クロマトグラムに変曲点が見られることから、質量数の変更は行わず、ピークの変曲点を利用し、分離して定量した。ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(保持時間: 31.199分)とドデカメチルシクロヘキサシロキサン(保持時間: 31.221分)は感度の高い質量数(m/z)

である 57 および 73 がそれぞれ独立しており、重複が見られなかったことから、そのまま解析を行った。

(1) 検量線と下限値の検討

B.研究方法、5. 加熱脱離法の検討、(1)検量線と下限値の検討で示したとおり、測定対象物質の負荷量を変えた捕集管を用い、分析を行った。それぞれの濃度のクロマトグラムを確認し、シグナル/ノイズ比(S/N)が 5 以上となる濃度を定量下限値とした。十分なピーク強度(面積値)があるにも関わらず、目的ピークの近傍に別なピークが存在することで、S/N 値が小さかった物質については、目視で S/N 比を確認し、定量下限値を決定した。多くの物質に関して、概ね 1 から 500 ng の範囲で良好な検量線が得られたが、一部物質については、定量下限値が 4 または 20 ng となった。一般的に、グリコールエーテル類は極性が高いことから、ピークが広がりやすい傾向がある。そのため、低濃度領域では、ピークがつぶれてしまい、十分な感度が得られなかった可能性がある。また、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、強度の強い質量数がプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートと重複するため、質量数を変更した影響もあると考えられる。今回の実験では、すべての物質が、500 ng まで飽和せずに測定出来ることを条件として測定したため、このような結果であったが、測定対象物質の上限濃度を下げることで、検出器の感度を上げることが可能となり、より低濃度まで測定出来るものと考えられる。

(2) 捕集管の検討

T/C の 2 層系捕集管および TS (60/80 メッシュ) 捕集管に B.研究方法、5. 加熱脱離法の検討、(2) 捕集管の検討 で示した方法で、測定対象物質を 100 ng 負荷し、3 併行ずつ分析を行った。解析は SIM で行った。測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン-d₈ のピーク強度(面積値)との強度比をそれぞれ算出し、その平均値を比較した。

どちらの捕集管に関しても、併行測定を行った際の変動係数が 20 %以内となっており、精度良く測定出来ることがわかった。また、どちらの捕集管を用いた場合でも、測定対象物質の強度比は、ほぼ一致した。TS (60/80 メッシュ) 捕集管は、特に保持時間の早い物質について破過等が懸念されているが、3 L 程度の通気量では、グリコールエーテル類および環状シロキサン類ともに、破過の影響を受けないことが示唆され、どちらの捕集管でも同様の測定が可能であることがわかった。

(3) 再捕集の検討

加熱脱離分析では、脱着後、試料導入量を 1:20 の比で調整し、約 5 %を GC/MS へと導入している。通常の実験では、残りの約 95 %を破棄しているが、これを再捕集した場合について検討を行った。TS (60/80 メッシュ)捕集管に B.研究方法、5. 加熱脱離法の検討、(3)再捕集の検討 で示した方法で、測定対象物質を 100 ng 負荷し、3 併行で分析を行った。また、一度再捕集した捕集管について、再度 3 併行で分析を行い、1 回目の結果と比較した。解析は SIM で行った。測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン-d₈ のピーク強度(面積値)との強度比をそれぞれ算出し、その平均値を比較した。1

回目も 2 回目も併行測定した際の変動係数が 20 %以内となっており、精度良く測定出来ることがわかった。また、測定対象物質の強度比は、ほぼ一致したことから、再捕集を行った場合でも、問題なく測定出来ることがわかった。

2. 溶媒抽出法の検討

捕集管からの測定対象物質の脱離に用いる溶媒候補として、GC/MS での保持時間が測定対象物質よりも短いことなどを考慮し、二硫化炭素、ジクロロメタンを選択し検討を行った。

はじめに、クロマトグラムの確認を行った。混合標準溶液(1,000 µg/mL)を二硫化炭素またはジクロロメタンで 100 µg/mL に希釈し、内部標準物質を添加の後、分析を行った。

どちらの溶媒を用いた場合も、溶媒のピークが測定対象物質のピークを妨害することはなかった。また、加熱脱離法の際と同様に、今回測定対象としたグリコールエーテル類 20 種および環状シロキサン類 4 種のピークは、すべて TVOC の暫定指針値として規定されている、ヘキサンからヘキサデカンの保持時間の間に観測された。

(1) 検量線と下限値の検討

B.研究方法、6. 溶媒抽出法の検討、(1)検量線と下限値の検討 で示したとおり、混合標準溶液(1,000 µg/mL)を二硫化炭素またはジクロロメタンで、0.5, 1, 2, 4, 10, 20 および 100 µg/mL に希釈し、分析を行った。解析は SIM で行い、カラム、昇温条件、解析の際の質量数および定量下限値の決定は加熱脱離法と同様に行った。多くの物質に

関して、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 となった。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールモノブチルエーテルの決定係数がどちらの溶媒でもあまり良くなかった。極性の高いグリコールエーテル類のピーク形状は広がりやすく、特に低濃度領域における面積値が小さめになることも見うけられる。また、溶媒抽出法の場合、気化室において対象物質を気化させて、カラムへ導入するが、インサートへの吸着や気化室での効率等の問題が、ピーク形状に影響を与えることもある。これらのことから、実際の測定を行う際には、測定に応じた適正な範囲で検量線を作製し、それに応じて検出器の感度を上げるなど対応をする必要があると考えられる。また、加熱脱離法の検討と同様に、今回の実験は、すべての物質が 100 ng まで飽和せずに測定出来ることを条件として測定したため、このような結果であったが、測定対象物質の上限濃度を下げることで、検出器の感度を上げることが可能となり、より低濃度まで測定が出来るものと考えられる。

しかしながら、これらの点に注意することで、二硫化炭素、ジクロロメタンともに測定溶媒として有用であると考えられる。

(2) 添加回収試験

B.研究方法、6. 溶媒抽出法の検討、(2)添加回収試験 で示したとおり、ヤシガラ活性炭(シバタ製およびオルボ 32Small)およびオルボ 91 の捕集管について、それぞれに混合標準溶液(1000 µg/mL)を 4 µL 添加し、分析を行った。解析は SIM で行った。測定

対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン-d₈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、4 µg/mLの二硫化炭素またはジクロロメタン溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。二硫化炭素を用いた際の回収率と比較し、ジクロロメタンを用いた際の回収率が、かなり大きな値となる傾向が見られた。そこで、トルエン-d₈のピーク強度(面積値)を確認したところ、ジクロロメタンで溶出した際のピーク強度(面積値)が、4 µg/mLのジクロロメタン溶液と比べ大きく低下する傾向が見られた。そこで、4 µg/mLのジクロロメタン溶液に吸着剤を加え、測定した際のトルエン-d₈のピーク強度(面積値)を確認したところ、同様の傾向を示した。このことから、ジクロロメタンを溶媒とした際には、担体にトルエン-d₈が吸着されている可能性があることが示唆された。一方、二硫化炭素ではこのような傾向は見られなかった。従って、ジクロロメタンを溶媒とする場合は、吸着剤から溶出の後、上清を分取し、内部標準物質を添加する等の操作が必要であると考えられる。

そこで、ピーク強度(面積値)を用いて、溶媒および吸着剤による回収率について解析を行うこととした。すべての吸着剤で、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回収率が低かった。どちらの物質も2層目からの検出が見られないことから、破過の影響ではなく、吸着剤からの対象物質の抽出効率が悪いことが原因と考えられる。特に、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。プロピレングリコールの抽出溶媒としては、ジクロロメタンの方が、二硫化炭素に比べ優れてはいたものの、いずれも低い回収率であった。

一方、エチレングリコールモノフェニルエーテルはシバタ製ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で溶出した際には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。全体的にエチレングリコールモノフェニルエーテルの抽出溶媒としては、二硫化炭素の方が、ジクロロメタンに比べ優れてはいたものの、いずれも低い回収率であった。

一方、環状シロキサン類のうち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)は、オルボ91を吸着剤として用いた際の回収率が低く、また2層目への破過が見られた(通気量:約25L)。溶媒による回収率の差は見られなかった。この結果から、オルボ91を吸着剤とした場合、環状シロキサン類の破過に注意する必要がある。

これらの結果から、溶媒抽出法の吸着剤としてはヤシガラ活性炭の方が適していると考えられた。ただし、プロピレングリコール等の回収率が低いことから、アセトン等の異なる抽出溶媒についても検討を行う必要があると考えられた。

平成28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-d₈ 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-d₈ 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。この結果から、アセトンを抽出溶媒とした際においても、捕集剤にトルエン-d₈ 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。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-d₈ 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。

(3) 捕集管の検討

B. 研究方法 6. 溶媒抽出法の検討 (2) 添加回収試験 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-d₈ 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。

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。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。

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。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かったことから、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。

3 試験室内における妥当性評価

B. 研究方法 7. 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-d₈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。

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。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。

4. 抽出時に発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。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ノ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ノ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。通常の測定では、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-d₈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。シミラ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、B. 研究方法 4. 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 100 mg)のみを使用した。

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、シミュラ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。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 1 mL 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参与している場合、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 1 mL と、メタノールに代わりエタノール 10 μ L を加えた。

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ュ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、CH₂ 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に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、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、シミュ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。

【研究課題】

1. 添加回収試験結果

全44物質については、C3を除くすべての捕集管において、回収率が良好な物質数は湿度30%で最も多く、湿度が高くなるほど、その数は減少した。しかし、湿度30%の低湿度条件であっても、回収率の低い物質が複数見られた。また、活性炭系捕集管(C1 - C4)と樹脂系捕集管(R1)とを比較すると、いずれの湿度条件においても、R1の方が良好な物質数が少なかった。

脂肪族炭化水素13物質について、C1 - C4では、いずれの湿度条件において全物質の回収率が良好であった。

芳香族炭化水素11物質について、C1 - C4では、ほとんどの物質は湿度の影響を受けなかったが、2物質(スチレン及びナフタレン)の回収率が低かった。

スチレンについて、C1-C4では湿度30%では回収率67~77%であったが、湿度80%では回収率46~55%で、湿度が高くなると

約20%低下した。R1においても、湿度50%以下では回収率80%以上と良好だったが、湿度80%では激減し、ほとんど回収されなかった。

ナフタレンについては、C1 - C4では湿度30%でも回収率20~40%と低かった一方、R1ではいずれの湿度条件においても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、同じ活性炭系捕集管においても差が見られ、C3ではいずれの湿度条件において全物質の回収率が良好であったが、C1, C2及びC4では、湿度80%でクロロホルムの回収率が27~50%に低下した。また、R1では、良好な回収率が得られたのは湿度50%以下で1物質のみ(p-ジクロロベンゼン)であった。

その他11物質について、C1 - C4で、いずれの湿度条件においても良好な回収率が得られたのは、テルペン類、エステル類及びメチルイソブチルケトンの6物質であった。C1 - C4では、湿度が高くなるほど、ほとんどの物質の回収率は低下したが、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については捕集管によって差が見られ、C2及びC4では、湿度80%でも良好な回収率が得られた。また、R1では、いずれの湿度条件においても、リモネン、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、ノナナール、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-ペンタンジオールモノイソブチレートの回収率が良好であった。

D. 考察

【研究課題】

加熱脱離法用T/Cを充填した捕集管は、

今回の測定対象 5 物質の測定においては、破過条件等の検討は更に必要であるものの、有望と考えられる。

一方、C/C を充填した捕集管は、ベンゼンと 2-エチル-1-ヘキサノール以外は、加熱脱離法用 T/C を充填した捕集管と比較して GC/MS の面積値が小さくなり、全体的に検量線の傾きが小さくなる傾向が認められた。この原因として、吸着や分解などの影響が考えられるものの、化合物の添加量や通気量の影響等について今後の更なる検討が必要と考える。

T/C を充填した捕集管は、臼倉らにより報告され、小林ら、溝内らによる室内環境試料の測定でも用いられ、多種類の VOC 測定への適用性が示されている。今回用いた条件は、熱脱離したガスの 1% をカラムに導入する条件であったが、溝内らは 18% を導入する条件を用いている。本法においても、導入率を上げることで測定感度を更に上げることが可能と考える。

また、今回の試験対象 5 物質については、捕集管の再分析において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。

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

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

溶媒抽出法に用いる抽出溶媒については、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抽出溶媒として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ず、溶媒ピークが測定対象物質の妨害にならず、GC/MS ピークの形状にも悪影響を及ぼさないため適していると考えられた。

今回の GC/MS の分析条件は、室内空気試料のスキャン分析時には、測定対象 5 物質以外に上記 VOC45 物質に含まれる化合物が検出可能な濃度で存在した場合には検出が可能であるため、実際の測定においても適用性が高いと考える。

チャコールチューブ及びオルボ 91 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において、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% 程度と低かったことは重大な検討課題である。興味深いことに、チャコールチューブでのナフタレンの回収率は、30 分通気時、24 時間通気時、71 時間通気時共に同レベルであった。このことから回収率を換算すれば実試料の測定に適用出来る可能性も考えられるが、更なる検討を行い、十分に妥当性を検討する必要があると考える。

チャコールチューブを用いた溶媒抽出法

では、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たことから、本法は空気を大量に採取する条件が求められる場合には、特に有用性が高いと考えられる。

【研究課題】

本研究で検討した活性炭系捕集管 4 種 (C1 - C4) 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。なかでも C3 及び C4 の回収率は良好で、高湿度条件においても 44 物質中 38 物質の回収率が 70%以上であった。しかし、C3 または C4 を用いても、スチレン、ナフタレン、ノナール、デカール及びブタノールの 5 物質については、回収率が 70%以下であった。

これら 5 物質は、回収率と湿度との関係が一樣ではなく、ナフタレンは湿度に関係なく低回収率であったが、スチレン、ノナール、デカール及びブタノールの 4 物質は、高湿度になるほど回収率が低下した。

まず、ナフタレンについて、低回収率の原因を考察した。

活性炭系捕集管ではいずれも回収率が低く、加えて、この回収率は無通気でも低かった (C2 : 35%。無通気の結果は示していない)。このことから、C1 - C4 におけるナフタレンの低回収率は、通気及び湿度の影響ではなく、まず抽出効率の低さが推測され、抽出溶媒を変更するなどの検討が必要であると考えられた。

なお、今回検討した樹脂系捕集管 (R1) で

は、いずれの湿度条件においても良好な回収率が得られたため、活性炭系捕集管と R1 とを併用する方法も対応策として有効であると考えられた。

次に、湿度が高くなるほど回収率が低下した 4 物質について考察した。

このうち、スチレンについては、抽出時間の長さや吸着熱によって促進される重合反応によって、回収率が低下することが指摘されている 5)。この対応策として、脱着効率が高い細孔構造の吸着剤を用い、抽出温度を低温に維持する方法が報告されている 6)。これは、メソ孔含有率 30%以上または活性炭素繊維等の吸着剤を用いることで、スチレンの回収率を向上させる方法だが、その一方、相対的に減少するミクロ孔によって低沸点 VOC の保持が弱くなる可能性も示唆されており、理想的な細孔構造を有する吸着剤を探索する必要がある。

通常使用している吸着剤を用いた場合の対応策としては、スチレンの重水素置換体 (d 体)を用いる方法が報告されている。回収率が抽出時間や温度によって変動することを考慮すると、d 体による回収率補正法は有効な対応策の一つと考えられた。

残りの 3 物質については、それぞれの双極子モーメントが、ノナールが 2.84 D、デカールが 2.50 D、ブタノールが 1.66 D で、いずれも極性を持つ物質であった。

高湿度条件下では活性炭表面に水蒸気が吸着すると考えられ、極性物質であるこれらの 3 物質が、その水分に何らかの影響を受けることで、抽出効率が低下したと推測された。この対応策としては、抽出溶媒として用いている二硫化炭素(非極性)の極性を上げる方法が報告されている。また、R1 で

は、ノナナール及びデカナールについて、いずれの湿度条件においても良好な回収率が得られ、ナフタレンの場合と同様に R1 を併用する方法も有効であると考えられた。

E. 結論

【研究課題】

ベンゼン、ナフタレン、2-エチル-1-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の合計 5 化合物を対象とし、加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）及び溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。

加熱脱離法では、T/C を充填した捕集管が 5 物質の測定において優れた適用性を示し、1/100 量を GC-MS に導入する条件で、30ng（ベンゼンとナフタレンは 10ng）から 100ng で良好な検量線が得られた。再捕集分析においても良好な適用性が確認された。

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

溶媒抽出法の検討では、抽出溶媒として二硫化炭素が優れていること、検量線作成にはジクロロメタンが適していることが示唆された。添加回収では、ナフタレンの回収率が 30%前後と低かったが、通気の有無

や通気時間の長短であまり変化が見られず、破過も認められず、原因については今後の検討課題である。全体的に、通気量が大きいチャコールチューブの方が、オルボ 91 よりも高い回収率が認められた。大きな通気速度で長時間通気を行っても回収率が維持されたことから、空気を大量に採取する必要がある低濃度の分析の際にも、適用性が高いことが期待される。

【研究課題】

シックハウス検討会において指針値設定に向けた議論がなされているグリコールエーテル類(10 種)および環状シロキサン類(4 種)に、文献にて測定例を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、固相吸着-加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）および固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。

加熱脱離法では、TS (60/80 メッシュ)を用い、1/20量を GC/MS に導入する条件で、1 ng（一部の化合物は 4 または 20 ng）から 500 ng で良好な検量線が得られた。TS (60/80 メッシュ)に代わり、T/C の 2 層式捕集管を用い、試料 100 ng について分析を行った場合にも、TS (60/80 メッシュ)を捕集管とした際と同様の結果が得られ、他の VOC 等の分析条件に応じて捕集管の選択が可能であることがわかった。また、TS (60/80 メッシュ)を用い、試料 100 ng について、分析の際に加熱脱離させた物質のうち、分析に供さなかった約 95%を再捕集し、測定したところ、内部標準物質であるトルエン-d₈ に対する強度比は 1 回目と 2 回目の測定でほぼ同じであった。

溶媒抽出法の検討では、溶媒として二硫化炭素またはジクロロメタンを用い、1/20量をGC/MSに導入する条件で、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールモノブチルエーテルを除き、0.5 ng（一部の化合物は1から4 ng）から100 ngで良好な検量線が得られた。抽出溶媒として、二硫化炭素とジクロロメタンを比較したところ、ジクロロメタンでは、トルエン-d₈が吸着剤へと分配してしまう傾向が見られたことから、二硫化炭素の方が抽出溶媒として優れているものと思われる。しかしながら、添加回収試験ではプロピレングリコールおよび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く、2層目への破過も認められなかったことから、吸着剤に強く吸着されている可能性が示唆され、他の溶媒についても検討を行う必要があると考えられた。オルボ 91は環状シロキサン類に関して破過が見られたことから、ヤシガラ活性炭の方が吸着剤として適していると考えられた。

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-d₈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。

【研究課題】

溶媒抽出法を TVOC 測定法に用いた場合の基礎的なデータを得るため、複数の捕集管について、湿度条件を変えながら、添加回収試験を行った。

検討した捕集管は、ヤシガラ活性炭 (C1, C3)、球状活性炭 (C2, C4) 及び中極性のアクリルエステル樹脂 (R1) の計 5 種であった。

測定対象物質は、GC でヘキサンからヘキサデカンの範囲に検出される VOC 類 44 種で、内訳は、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) であった。

添加回収試験の際、清浄空気は相対湿度 30%、50% 及び 80% に調整し、流速 0.1 L/min で 24 時間通気した。

添加回収試験の結果、活性炭系捕集管の結果は類似しており、ヤシガラ活性炭と球状活性炭による差は少なかった。いずれの捕集管においても、湿度が高くなるほど、回収率が良好な物質数は減少した。活性炭系捕集管においては、高湿度条件における捕集効率の低下が指摘されており、本研究結果においても、指摘通りの結果が得られた。これに加え、湿度 30% の低湿度条件であっても、回収率の低い物質が複数見られた。

4 種の活性炭系捕集管を用いても、高湿度条件において回収率 70% 以上を満たさなかったのは、スチレン、ナフタレン、ノナナール、デカナール及びブタノールの 5 物質であった。このうち、ナフタレンについては湿度に関係なく低回収率で、抽出効率の低さが原因と考えられた。この対応法としては、より効率よく抽出できる溶媒の検討が考えられた。

ナフタレン以外の 4 物質は、高湿度になるほど回収率が低下した。

スチレンについては、吸着剤表面での重合反応による減少が考えられ、この対応策としては、適した細孔構造を持つ吸着剤の探索や d 体添加による回収率補正が考えられた。

ノナナール等の 3 物質については、いずれも極性を持つ物質であり、高湿度空気の通気によって活性炭表面に吸着した水蒸気による影響が考えられた。この対応策としては、抽出溶媒 (二硫化炭素) の極性を上げ

る方法が考えられた。

また、樹脂系捕集管については、いずれの湿度条件においても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。なかでもハロゲン化炭化水素の回収率は低く、良好な回収率が得られたのは、湿度 50%以下で p-ジクロロベンゼンのみであった。一方、いずれの湿度条件でも良好な回収率が得られた物質も複数あり、活性炭系捕集管では回収率が低かったナフタレン、ノナール及びデカナールが良好に回収できた。ほかにも、現在、シックハウス問題に関する検討会で指針値が検討されている 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が良好に回収できた。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., Sci. Total Environ., 491-492: 28-33 (2014)
- 4) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. Environ Sci. Pollut. Res., 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4858-z
- 5) 世古民雄, 白倉浩一, 恩田宣彦, 分析化学, 52 (12): 1215-1220 (2003)
- 6) 溝内重和, 市場正良, 宮島徹, 兒玉宏樹, 室内環境, 17 (2): 69-79 (2014)
- 7) 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)
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 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)
- 14) 厚生労働省: シックハウス(室内空気汚

- 染)問題に関する検討会中間報告書 - 第4回~第5回のまとめについて, 平成12年12月22日.
- 15) 厚生労働省: 第21回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会、平成29年4月19日.
- 16) JIS: 空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析-ポンプサンプリング, JIS A 1968:2005
- 17) 姫野修司, 亀井英子, 浦野紘平, 他:大気環境学会誌, 36(2), 99-113, 2001.
- 18) J. Bartulewicz, E. Burtulewicz, J. Gawlowski, et. al., Chem. Anal., 41, 743-752 (1996).
- 19) 石坂閣啓, 川嶋文人, 渡邊春香, 他:環境化学, 27(4), 111-119, (2017).
- 20) 長谷川あゆみ, 竹田菊男: 日本建築学会大会学術講演梗概集, 873-874, (2007).
- 21) R. D. Nelson Jr., D. R. Lide, A. A. Maryott: NSRDS-NBS10, 1967.
- 2) 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析における qNMR を用いたトレーサビリティの確保, 薬学雑誌, in press, 2018.
- 3) 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) 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, 神戸)
- 2) 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, 静岡)
- 3) 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, 沖縄)
- 4) Shinji Takeuchi, Toshiko Tanaka-Kagawa, Masayuki Sato, Satoshi Kobayashi, Hiroyuki Kojima, Ikue Saito, Hitoshi Uemura, Hideto Jinno: Comparison of existence forms of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in different seasons, ISEE-ISES AC2016 (Conference of International

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. Environ Sci. Pollut. Res., 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4858-z

- Society for Environmental Epidemiology and International Society of Exposure Science - Asia Chapter 2016), June 2016, Sapporo
- 5) 武内伸治: 住住宅における室内空気中の可塑剤およ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, 札幌)
 - 6) 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、青森)
 - 7) 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)
 - 8) 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)
 - 9) 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)
 - 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: 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)
 - 11) 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)
 - 12) 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年度室内環境学会学術大会(2017.12)
 - 13) 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)
 - 14) 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
 - 15) 秋月真梨子、田原麻衣子、遠山友紀、青木明、岡本誉士典、植田康次、榎本孝紀、埴岡伸光、五十嵐良明、香川(田中)聡子、酒井信夫、神野透人“間欠サンプリング法による室内空気中総揮発性有機化合物測定法の開発”日本薬学会第137年会, 仙台, 2017年3月
 - 16) 田原麻衣子、神野透人、香川(田中)聡

子, 酒井信夫, 五十嵐良明“アルデヒド類の市販試薬における異性体の値付け”環境科学会 2017 年会, 北九州, 2017 年 9 月

17) 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

18) 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

19) 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

20) 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