

平成30年度 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

室内空气中揮発性有機化合物（VOC）・準揮発性有機化合物（SVOC）試験法の開発

研究分担者 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

研究要旨

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では、室内濃度指針値の見直し作業を行っているが、指針値の新規策定候補物質もしくは改定候補物質については詳細な曝露評価が必要であり、そのためには標準試験法を整備し、これを用いた正確な実態調査のデータが求められる。

本研究では、揮発性有機化合物の測定方法として、固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法と固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法の2法について測定方法を確立し、現行で指針値が策定されている6物質および新規策定候補の3物質により各5機関で妥当性評価を行った。その結果、現行の指針値、改定および新規策定指針値案の概ね1/10の濃度で添加した試料においても良好な結果が得られ、本法を標準試験法として提示することができた。さらに、現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」は平成12年に作成されたものであり、その後策定された指針値物質の測定方法は追補的に示されており、未だ暫定案も含まれている。そのため、測定マニュアルの改訂に着手し、再構築案を提案した。

研究協力者	若山 貴成	名古屋市衛生研究所 生活環境部研究員	
酒井 信夫	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第一室長	横山 結子	千葉県衛生研究所 生活環境研究室研究員
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	神野 透人	名城大学薬学部 衛生化学研究室教授
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研究職員		
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		
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		
田中 礼子	横浜市衛生研究所 理化学検査研究課医務吏員		
山之内 孝	横浜市衛生研究所 理化学検査研究課		
大野 浩之	名古屋市衛生研究所 生活環境部部長		

A. 研究目的

厚生労働省による現行の室内濃度指針値は、室内空気環境汚染化学物質として揮発性化合物（VOC）および準揮発性有機化合物（SVOC）の13物質が策定されているが¹⁾、最終策定から15年以上が経過し、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いる。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、化学物質の室内濃度指針値の見直し作業を進

めているが、その作業には対象化学物質毎に信頼性・妥当性が検証された標準試験法の策定が必要で、正確な国内の室内汚染実態の調査データが求められる。しかし、VOCやSVOCの測定方法は必ずしも十分に整備されていない状況にある。また、現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」（以下、測定マニュアル）も、平成12年に作成されたものである。その後策定された指針値物質の測定はシックハウス検討会の中間報告書を引用した各通知による追補での提示となっており、各物質の標準試験法を読み解くには非常に分かりにくい構造となっている。

本研究では、現行の室内濃度指針値策定13物質および改定指針値濃度においては、最新の分析技術を基に汎用性の高い改訂標準試験法を確立すること、新規策定候補物質については、測定方法を開発し、バリデーションを行って、標準試験法を確立すること、それら確立した試験法は測定マニュアルに反映していくことを目的としている。今年度は、VOCの測定方法として固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法（以下、溶媒抽出法）と固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法（以下、加熱脱離法）の2法について、現行で指針値が策定されている6物質および現在新規策定候補として挙げられている3物質²⁾ (Table 1) により妥当性評価を行った。また、測定マニュアルの改訂に着手し、内容の再構成を行った。

B. 研究方法

1. 妥当性評価の測定対象物質

測定対象は、現行で指針値が策定されているトルエン、キシレン (σ -キシレン、 m -キシレン、 p -キシレン)、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン、新規策定候補である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 (TPMI)、テトラデカンおよび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 (TPDI) の計9物質 (11成分) とした (Table 1)。

2. 試薬

標準物質は関東化学社製室内環境測定用VOCs混合標準原液IV (10種混合) およびトルエン- d_8 標準原液、富士フィルム和光純薬社製テトラデカン標準品を用いた。標準原液の希釈溶媒には和光純薬社製メタノール5000 (残留農薬・PCB試験用)、溶媒抽出法の抽出溶媒は二硫化炭素を指定し、メーカーおよびグレードは各機関で選定した。

3. 試料調製

テトラデカンはメタノール5000を用い、1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を作製した。テトラデカンと10種VOCs混合標準原液 (1000 $\mu\text{g/mL}$) を1:1の割合で混合し、500 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を作製した。本混合標準溶液は、配布捕集管への添加試料および各参加機関における検量線作成用試料とした。

4. 資材

捕集管は、溶媒抽出法には球状活性炭が充填された柴田科学社製カーボンビーズアクティブスタンダード型 (100 mg/50 mg) を、加熱脱離法にはTenaxTAが充填されたMARKES社製Inert SafeLok stainless steel tubeを使用した。混合標準溶液は関東化学社製高気密保存瓶に入れて送付した。

5. 分析および解析方法

VOCの分析はトルエン- d_8 を内部標準物質とした内部標準法で行った。キシレンは、 σ -キシレン、 m -キシレン、 p -キシレンの3つの異性体混合物、TPMIは2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール1-モノイソブチレートおよび2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール3-モノイソブチレートの異性体混合物であり、クロマトグラム上でキシレンは3つ、TPMIは2つのピークが観察される。そのため、異性体ピークを合算して定量した。各妥当性評価における検量線および内部標準溶液の濃度設定、抽出方法、分析条件等は指定せず、各機関における標準的な方法で行った。解析方法について、溶媒抽出法は各試料から通気ブランクを減算して、加熱脱離法はトラベルブランクを減算して定量値を算出した。

確立した試験法の妥当性を評価する基準

は、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の有機物の項目を参考とし、真度は70～130%、併行精度 (relative standard deviation; RSD) は20%以下、室間精度 (RSD) はより条件の厳しい室内精度を適用して25%以下を目標とした³⁾。

6. 溶媒抽出法の妥当性評価を行うための予備実験

6.1 標準物質添加後の通気量の検討

各標準物質を3 µg 添加し、室内空気を約100 mL、1 L、30 L通気して回収率を比較した。また別の日に、各標準物質を1 µg 添加し、室内空気を約1 L、5 L通気し回収率を比較した。

6.2 標準物質の添加方法の検討

標準物質を添加におけるシリンジ先端の位置を検討するため、捕集剤の上流に配置されている石英ウールまたは捕集剤にシリンジ先端を固定し、標準物質1 µg を添加した。ポリエチレン (PE) キャップ等で密閉した後、4°Cで1日間保管し、抽出後ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用いて分析を行った。なお、石英ウールに添加した捕集管については、上流側の石英ウールについても、捕集剤同様、抽出および分析を行った。

標準物質の添加にはハミルトンマイクロシリンジを使用し、先端が鋭角針のタイプ95N (容量5 µL) および先端が平坦針のタイプ701N (容量10 µL) を用いて、ウールに突き刺し、カーボンビーズに標準液を添加した。添加当日に抽出および分析を行い、回収率を比較した。

6.3 捕集管内でのVOCの安定性評価

各標準物質を添加後、室内空気を1 L通気し、輸送時および保管時の温度変動を考慮した条件1および2における捕集管内でのVOCの安定性を検討した。条件1：各標準物質を3 µg 添加後、PEキャップを装着し、パラフィルムでシールした後アルミホイルで包み、活性炭入りタッパーに入れ5°Cで保管し、添加日、4日後、7日後の回収率を比較した (n=1)。条件2：各標準物質を1 µg 添加後、PEキャップをはめ、パラフィルムで密閉後、アルミ箔

で包み、10°Cで7日間保管した (n=5)。保管後、捕集管は室温に戻し、全捕集剤を試験管に移し、抽出してGC-MSで分析した。室内空気を約1 L通気させた捕集管をブランクとした。

6.4 配布捕集管の無作為抽出

配布用捕集管として30本に標準物質を添加し、その中から無作為に抜き取った捕集管5本について、ただちに溶媒抽出を行い、GC-MSで分析した。

7. 溶媒抽出法の妥当性評価実施要領

北海道立衛生研究所、東京都健康安全研究センター、横浜市衛生研究所、千葉県衛生研究所、名古屋市衛生研究所の先生方にご協力いただき、5機関で妥当性評価を実施した。試料は2018年11月中旬に送付し、1週間以内に分析をしていただいた。

送付した試料は、両端をカットし標準溶液を添加した捕集管5本、標準溶液を添加せずに通気のみを行った捕集管1本 (通気ブランク)、両端をカットしていない捕集管1本 (操作ブランク)、両端をカットしPEキャップをはめた捕集管1本 (トラベルブランク) の計8本とした。カットした捕集管はPEキャップをはめ、パラフィルムで封をした。すべての捕集管はアルミホイルで包み、活性炭を同封したアルミ缶に入れてシールして送付した。確立した方法を用いて、5機関で各7本の捕集管を測定した。各機関から、添加試料の定量値、検量線の最低濃度におけるS/N比およびそれぞれの機関における定量下限値の通常算出方法等についてご報告いただいた。

8. 加熱脱離法の妥当性評価を行うための予備実験

8.1 捕集管内でのVOCの安定性評価

捕集管はTC-20 (MARKES) を用いて、高純度ヘリウムを通気下、100°C 1時間および300°C 2時間でコンディショニング (清浄化) した後、試験に供した。各標準物質を添加後、高純度ヘリウムガス約300 mLを通気してPEキャップを装着し、アルミホイルで包み、活性炭入りアルミ缶内 (室温) で保管し、7日後の回収率を比較した (n=3)。

8.2 配布用捕集管の無作為抽出

配布用捕集管として 30 本に標準物質を添加し、その中から無作為に抜き取った捕集管 5 本について、ただちに GC-MS で分析した。

9. 加熱脱離法の妥当性評価実施要領

北海道立衛生研究所、東京都健康安全研究センター、横浜市衛生研究所の先生方にご協力いただき、国立医薬品食品衛生研究所と合わせて4機関で妥当性評価を実施した。試料は2018年11月下旬に送付し、1週間以内に分析をしていただいた。

送付した試料は、混合標準溶液を添加した捕集管5本、コンディショニングした捕集管1本（トラベルブランク）の計6本とした。捕集管は両端にテフロンキャップを装着し、アルミホイルで包み、活性炭を同封したアルミ缶に入れて送付した。確立した方法を用いて、4機関で各6本の捕集管を測定した。各機関から、添加試料の定量値、検量線の最低濃度におけるS/N比およびそれぞれの機関における定量下限値の通常の見出し方法等についてご報告いただいた。

10. 石英ウールへの吸着実験

標準物質の添加時に TPMI および TPDI が石英ウールに吸着することが確認されたため、空気採取時についても検証した。溶媒抽出用捕集管および加熱脱離用捕集管の2種を用い、捕集管への吸着について検討を行った。

10.1 溶媒抽出用捕集管

80℃でガス化させた TPMI および TPDI の標準ガスをガスタイトシリンジで採取し、乾燥空気 (1 L/min×2 min) と共に捕集管に添加した。添加直後および 4℃で 1 日保管後、各捕集管の捕集剤および石英ウールを二硫化炭素で抽出、分析し、各物質の石英ウールへの吸着を確認した (各 n=2)。

10.2 加熱脱着用捕集管

捕集管はTenaxTAが充填されたガラス製加熱脱着用捕集管（ガラスフリット付き）を用い、捕集管1：通常のままと捕集管2：ガラスフリットの前段に石英ウールを充填した捕集管の2種に、標準ガスを乾燥空気 (0.1 L/min×2 min) と共に添加した (各n=3)。石

英ウールを充填した捕集管2については、分析の前に石英ウールを取り除き、外した石英ウールを空の捕集管に充填したものを作成し、他の捕集管と同様に加熱脱離 (TD)-GC-MS で分析した。

11. 測定マニュアルの改訂

現行の測定マニュアルは、シックハウス検討会における複数の配布資料^{4,6)} や局長通知^{7,8)} 等を突合しないと、各指針値物質の測定方法を参照できない。この点に在している測定方法を統合するため、再構成案を構築した。また、平成12年に作成されて以来、暫定案となっているフタル酸エステル類については、先行研究 (H27-化学-指定-002) において妥当性評価がされた固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法について、マニュアルを作成した。

C. 研究結果および考察

1. 溶媒抽出法の妥当性評価

1.1 溶媒抽出法の確立

先行研究 (H27-化学-指定-002) において溶媒抽出法の捕集管や抽出溶媒が検討された。それらの結果から、粒状活性炭が充填された捕集管を用い、二硫化炭素を抽出溶媒とした標準試験法を確立した。本試験法を用いた妥当性評価を行うための予備実験として、標準溶液添加後の通気量、捕集管内でのVOCの安定性、添加の再現性等を検討した。

1.1.1 標準物質添加後の通気量の検討

標準物質添加後の通気量を100 mL、1 L、30 Lにおける回収率を比較した結果、通気量の少ない100 mLではTPMI、テトラデカン、TPDIの回収率が低く、通気量が多いほど回収率は高くなった。一方で、スチレンは通気量が多いほど回収率が下がり、57.5%と非常に低かった (Table 2)。そこで、通気量1 Lおよび5 Lにおける回収率を比較した結果、TPMI、テトラデカン、TPDIは同程度であったが、スチレンの回収率は通気量5 Lの方が低かった (Table 2)。これらの結果から、標準物質添加後の通気量は1 Lとした。その後、

捕集管2ロット (7Z87および8840) において標準物質をそれぞれ添加し、通気量1 Lで回収率を比較したが、ロット間差はみられなかった (データ不掲載)。

1.1.2 標準物質の添加方法の検討

標準物質の添加方法の検討として、添加時のシリンジ先端の位置と添加に使用するシリンジについて検討した。

添加時のシリンジ先端の位置は、石英ウールまたは捕集剤に添加し、回収率を比較した (Fig. 1)。石英ウールに添加した場合のTPMIおよびTPDIの回収率は、石英ウールからが58.0%および75.8%、捕集剤からが32.8%および27.8%であった。捕集管内の捕集剤以外への吸着については、捕集剤の上流側に配置されている石英ウールおよび捕集管内壁が考えられるが、捕集剤と石英ウールの回収率を合算すると、90%以上の回収率が得られた。このことから、TPMIおよびTPDIについては石英ウールの方へ強く吸着することが分かった。捕集剤に添加した場合には、上記の2物質を含む全ての物質で回収率が70%以上、併行精度が10%以下と良好な結果が得られたことから、本妥当性評価では、標準物質は石英ウールに接触しないよう捕集剤内に添加することとした (Table 3 (a))。

シリンジは鋭角針および平坦針を用いて比較した結果、平坦針よりも鋭角針のシリンジを使用した方が、TPMIおよびTPDIの回収率が良好であった (Table 3 (b))。平坦針ではウール層を突き抜けることができず、直接活性炭に添加できなかつたためと示唆された。

1.1.3 捕集管内でのVOCの安定性

条件1の冷蔵庫保管では、1週間経過しても回収率への影響はほとんどないことが明らかとなった (Table 4)。条件2の10°Cで保管した場合は、どの化合物も若干の減少がみられたが、スチレンを除く8物質の回収率が70%以上、併行精度が20%以下と良好な結果が得られた。すなわち、1週間程度であれば輸送時および保管時の温度変動を考慮しても、捕集管内でVOCは安定であることが分かった。これらのことから、溶媒抽出法の妥当性評価

は試料到着後、1週間以内に分析をしていた。

1.2 添加濃度の設定

本評価における添加量は、居住住宅を測定する際を想定し、144 L通気した場合の絶対量の概ね10分の1である1 μg とした (Table 5)。指針値改定物質であるキシレン (改定値200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) については^{9,10}、異性体3種をそれぞれ1 μg 添加したため、合計量として3 μg を設定した。

1.3 配布用捕集管の無作為抽出

標準物質を添加した捕集管から無作為抽出した捕集管について分析を行った結果、スチレンを除く8物質の回収率が70%以上、併行精度が10%以下と概ね良好な結果が得られ、標準溶液の添加の再現性は良好であった (Table 6)。そのため、各参加機関に本試料を5本ずつ送付した。

1.4 妥当性評価結果

各機関の報告書より、それぞれの測定条件をTable 7に、抽出条件と検出下限値および定量下限値をTable 8に、それらの条件で測定した検量線情報およびS/N比等の情報をTable 9に示した。各機関の条件を比較した結果、抽出溶媒は5機関とも富士フィルム和光純薬社製作業環境測定用の二硫化炭素を使用し、GCのキャリラリーカラムについてはいずれの機関も液相に100%ジメチルポリシロキサンを使用した無極性カラムであった。装置および測定条件は各機関で異なっていたが、それぞれ最適な条件を設定し、分析した検量線はいずれも相関係数が良好であった (Table 8および9)。また、各機関で試料5本に添加された内部標準物質であるトルエン-*d*₈のばらつき (n=5, RSD) は、A~Eの各機関それぞれ12、1.0、4.4、4.1、6.2%とすべての機関において10%以下と再現性は良好で、各機関における通気ブランク、操作ブランク、トラベルブランクは同程度であった (データ不掲載)。さらに、検量線の最低濃度におけるS/N比および通気ブランクの検出濃度についても、低濃度の定量を行うのに十分であった (Table 9)。

得られた定量値とそれらから算出した併行精度および室間精度をTable 10に示した。予備実験時同様、スチレンの回収率が低く、テトラデカンの室間のばらつきが大きかった。しかし、5機関の平均値は75.4~115%、併行精度は0.78~9.6%と5機関すべての化合物で10%以下、室間精度は3.6~21%で25%以下となり、目標の評価基準を満たした。現行の室内濃度指針値、改定および新規策定指針値案のすべての濃度^{1,2,9)}の概ね1/10の濃度で添加した試料においても良好な結果が得られたため、本法を標準試験法として提示することができた。

2. 加熱脱離法の妥当性評価

2.1 加熱脱離法の確立

国際規格で採用されているテナックス単層捕集管を用いた標準試験法を確立した。また、添加濃度を設定し、4機関での妥当性評価を行う前に、その設定濃度における添加の再現性、添加後の安定性を確認した。

2.2 添加濃度の設定

本評価における添加量は、居住住宅を測定する際(1~5 L捕集)を想定し、3 L通気した場合の絶対量の10分の1以下である17 µgとした(Table 11)。指針値改定物質であるキシレン(改定値 200 µg/m³)については^{9, 10)}、異性体3種をそれぞれ17 ng添加したため、合計量として51 ngを設定した。よって、捕集管に混合標準溶液10 µg/mLを1.7 µL添加して試料とした。

2.2.1 捕集管内でのVOCの安定性

標準物質を添加し、室温保管7日目の回収率がすべての化合物で70%以上であったことから、テナックス捕集管では室温保管でも1週間程度であれば回収率への影響はほとんどないことが明らかとなった(Table 12 (a))。よって、加熱脱離法の妥当性評価も試料到着後、1週間以内に分析をしていただいた。

2.2.2 配布用捕集管の無作為抽出

標準物質を添加した捕集管から無作為抽出した捕集管について分析を行った結果、すべての化合物で回収率が80%以上、併行精度が10%以下と良好な結果が得られ、標準溶液

の添加の再現性は良好であった(Table 12 (b))。そのため、各参加機関に本試料を5本ずつ送付した。

2.3 妥当性評価結果

各機関の報告書より、それぞれの測定条件をTable 13に、その条件で測定した検量線情報およびS/N比等の情報をTable 14に示した。装置および測定条件は各機関で異なっていたが、それぞれ最適な条件を設定し、分析した検量線はいずれも相関係数が良好であった。また、各機関で試料5本に添加された内部標準物質であるトルエン-d₈のばらつき(n=5, RSD)は、A~Dの各機関それぞれ1.1、0.54、6.7、0.66%とすべての機関において10%以下と再現性は良好であった。さらに、検量線の最低濃度におけるS/N比およびトラベルブランクの検出濃度についても、低濃度の定量を行うのに十分であった(Table 14)。各機関で最適な条件を設定し、送付した捕集管を分析した。

得られた定量値とそれらから算出した併行精度および室間精度をTable 15に示した。加熱脱離法では、沸点の高い(保持時間が後ろの)化合物ほどばらつきが大きかった。しかし、5機関の平均値は84.2~95.6%、併行精度は0.43~16%と5機関すべての化合物で20%以下、室間精度は4.4~16%で20%以下となり、目標の評価基準を満たした。現行の室内濃度指針値、改定および新規策定指針値案のすべての濃度^{1,2,9)}の1/10以下で添加した試料においても良好な結果が得られたため、本法を標準試験法として提示することができた。

3. 石英ウールへの吸着実験

空気採取時を想定した石英ウールへの吸着実験を行った結果、溶媒抽出用捕集管については、添加直後および4℃保管後に関わらず、石英ウールへの吸着が見られ、石英ウールからの回収割合は2回試行の平均値が76%~95%と高いことが分かった(Table 16 (a))。さらに、加熱脱着用捕集管については石英ウールなしの捕集管1と石英ウールありの捕集管2を比較した結果、

捕集管 2 のガラスフリットの前に充填した石英ウールに、TPMI および TPDI が吸着することが分かった (Table 16 (b) および Fig. 2)。また、石英ウールに吸着が見られた捕集管 2 の捕集剤の分析結果はばらつき大きかったが、石英ウールおよび捕集剤の総量としては、捕集管 1 と同程度の物質量が捕集されることが分かった。

TPMI および TPDI は低い蒸気圧、大きな分子量、高い沸点等の揮発しにくい物理的性状を持つが、テトラデカンについても、これらと類似した特徴を持っている。しかし、テトラデカンについては石英ウールへの吸着は見られず、4℃保管後も良好な回収率が得られた。この要因の一つとして、物質の構造が関係した可能性が考えられた。TPMI はヒドロキシル基とエステル結合を、TPDI はエステル結合を持つ物質である一方、テトラデカンは炭素と水素のみから成る脂肪族炭化水素である。つまり、テトラデカンは疎水性であるため、親水性のシラノール基を持つ石英ウールには吸着しなかったと考えられた。

加熱脱着用捕集管の場合、捕集剤と同様、石英ウールに吸着した物質が加熱脱着され GC・MS に導入されるため、測定値に問題ないと考えられるが、溶媒抽出法の抽出方法については引き続き検討する必要があることが分かった。

4. 測定マニュアルの改訂

4.1 測定マニュアルの再構成

現行の測定マニュアル⁴⁻⁸⁾の記載場所および再構成案を Table 17 に示す。この再構成により、点在している測定マニュアルについて、指針値およびその分析方法を統合するものである。また、シックハウス検討会 中間報告書—第 6 回及び第 7 回のまとめの別添 3-2 に、室内空気の測定機器や方法を目的に応じて選択する際の参考として、原理やその他特徴を含めて現時点で利用可能な測定機器について記載された「室内空气中化学物質測定に関する機器等目録について」という表がある¹¹⁾。当該目録は、平成 12 年当時に行った製品調査による企業からの回答を基に

作成されたもので、シックハウス検討会で検証を行ったものでないため、技術的な参考資料である。シックハウス検討会の報告書では「本目録については、測定機器の開発や改良等に伴い、順次更新していくものとする。」となっている¹²⁾が、更新はされていない。そこで、測定マニュアルの改訂にあたり、本目録の今後の取り扱いについて、分担研究班内で意見を出し合い、集約した。その結果、主には目録を削除もしくは簡素化するというご意見であった (資料 1)。これらの意見を厚生労働省医薬品審査管理課化学物質安全対策室に提示した結果、目録を削除することで了承が得られた (平成 30 年 12 月 5 日)。

4.2 フタル酸エステル類の測定マニュアルの改訂

先行研究 (H27-化学-指定-002) において妥当性評価が行われたフタル酸エステル類については、本研究班において新マニュアルの文案を作成し、暫定案であったフタル酸エステル類の測定方法を標準試験法として掲載することができた。また、本マニュアルは分担研究者の香川 (田中) 聡子先生を中心に、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015 : 追補 2019 にて国内規格化に向けて準備が進められた。詳細は本研究班香川 (田中) 聡子先生の分担研究報告書「室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化」の項を参照いただきたい。

D. 結論

VOC の測定方法として、溶媒抽出法および加熱脱離法の 2 法の試験法を確立し、現行で指針値が策定されている 6 物質および新規策定候補の 3 物質により妥当性評価を行った。その結果、現行の指針値、改定および新規策定指針値案の概ね 1/10 の濃度で添加した試料においても良好な結果が得られ、シックハウス検討会に提案できる 2 法の標準試験法 (公定法) を策定できた。今後、これらの 2 法についてもフタル酸エステル類の試験法と同様、「室内空气中化学物質の測定マニュアル」に反映する改訂作業を継続して行うとともに、日本

薬学会編 衛生試験法・注解2020：追 補2021
における国内規格化を目指す予定である。

E. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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.
- 2) 酒井信夫, 田原麻衣子, 高木規峰野, 吉野由美子, 遠山友紀, 五十嵐良明: 国立医薬品食品衛生研究所 殿町新庁舎における室内空気質について. 国立医薬品食品衛生研究所報告, 2018, 136, 40-51.

2. 学会発表

- 1) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 吉野由美子, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 柴田めぐみ, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 反町守, 川尻千賀子, 小林浩, 鈴木光彰, 山本優子, 大野浩之, 岡田万喜子, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 塩川敦司: 平成 29 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 55 回 全国衛生化学技術協議会 年会 (2018.11)
- 2) 千葉真弘, 大泉詩織, 武内伸治, 斎藤育江, 大貫文, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法を用いた室内空气中揮発性有機化合物の分析における副生成物について. 第 55 回 全国衛生化学技術協議会 年会 (2018.11)
- 3) 酒井信夫: 室内空気の規制に関する最新情報. 第 55 回 全国衛生化学技術協議会 年会 (2018.11)
- 4) 大泉詩織, 千葉真弘, 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空气中のグリコールエーテル類及び環状シロキ

サン類分析の検討. 平成 30 年室内環境学会学術大会 (2017.12)

F. 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

G. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 室内濃度指針値一覧,
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>, cited March 1st 2019.
- 2) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 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), 資料1-1 室内空気汚染に係るガイドライン案について - 室内濃度に関する指針値案 -,
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000166137.pdf>
- 3) 厚生労働省健康局水道課: 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日付健水発0906第1号別添(最終改正: 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課, 平成29年10月18日付薬生水発1018第1号)
<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujuhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618.pdf>
- 4) 厚生省生活衛生局化学安全対策室: 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(平成12年12月15日), 別添3 総揮発性有機化合物(TVOC)の空気質指針値策定の考え方について,
https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1_13.html#bessi3, cited March 1st 2019.

- 5) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質安全対策室: 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6回及び第7回のまとめ (平成13年7月5日), 別添3 室内空气中化学物質の測定マニュアル,
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c.html>, cited March 1st 2019.
- 6) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 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), 資料3 総揮発性有機化合物 (TVOC, Total Volatile Organic Compounds) 試験法 (案),
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000166143.pdf>
- 7) 厚生労働省医薬局長通知: 医薬発第828号, 室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について (平成13年7月25日付)
- 8) 厚生労働省医薬局長通知: 医薬発第0207002号, 室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について (平成14年2月7日付)
- 9) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 第20回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料1-2, 指針値の見直し候補となる揮発性有機化合物について (案) (2016.10.26)
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000141174.pdf>, cited March 1st 2019.
- 10) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 第22回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料2, 室内空气中化学物質の指針値 (案) について(2018.8.31)
<https://www.mhlw.go.jp/content/11121000/000348512.pdf>, cited March 1st 2019.
- 11) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 室内空气中化学物質測定に関する機器等目録,
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/mokuroku.pdf>, cited March 1st 2019.
- 12) 厚生省生活衛生局 化学安全対策室: 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 (平成12年12月15日), 室内空气中化学物質に関する機器等目録について,
https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1_13.html

Table 1 測定対象物質

		CAS No.	M.W.	b.p.
1	Toluene	108-88-6	92.14	111
2	<i>o</i> -Xylene	95-47-6		144
	<i>m</i> -Xylene	108-38-3	106.17	139
	<i>p</i> -Xylene	106-42-3		138
3	Ethylbenzene	100-41-4	106.17	136
4	Styrene	100-42-5	104.15	145
5	Paradichlorobenzene	106-46-7	146.99	174
6	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	130.23	185
7	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TPMI)	25265-77-4	216.32	253
8	Tetradecane	629-59-4	198.39	254
9	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TPDI)	6846-50-0	286.41	280

M.W.: Molecular weight, b.p.: Boiling point (°C)

Table 2 標準物質添加後の通気量における回収率 (%) の比較

	Volume				
	100 mL	1 L	30 L	1 L	5 L
Toluene	104	97.5	95.3	95.9	93.1
Xylene	102	96.1	95.0	95.8	92.8
Ethylbenzene	104	97.7	97.1	97.6	94.9
Styrene	91.3	83.5	57.5	76.9	43.6
Paradichlorobenzene	97.3	91.5	91.1	91.2	88.2
2-Ethyl-1-hexanol	102	94.6	91.1	95.6	88.3
TPMI	85.4	88.2	91.8	81.3	85.1
Tetradecane	90.0	97.2	96.5	95.1	91.8
TPDI	66.7	81.7	108	87.8	90.6

Table 3 標準物質の添加方法の検討

(a) 標準物質の添加位置による添加回収率と併行精度の比較

	Addition to silica wool (n=2)		Addition to active carbon (n=3)	
	Recovery (%)		Recovery (%)	RSD (%)
	Active carbon layer	Silica wool layer	Active carbon layer	
Toluene	93.8	ND	92.7	1.1
Xylene	95.0	ND	93.8	3.1
Ethylbenzene	99.0	ND	97.8	2.9
Styrene	74.6	ND	73.0	4.9
Paradichlorobenzene	85.9	ND	84.5	4.9
2-Ethyl-1-hexanol	86.1	ND	86.1	6.1
TPMI	32.8	58.0	97.2	6.7
Tetradecane	101	ND	99.8	5.4
TPDI	27.8	75.8	104	6.6

ND: Not detected

RSD: Relative standard deviation

(b) 標準物質添加に使用するシリンジ（鋭角針および平坦針）における回収率の比較

	Bevel needle / type 95N			Blunt needle / type 701N		
	1	2	Average (%)	1	2	Average (%)
Toluene	93.9	95.2	94.6	90.5	87.7	89.1
Xylene	93.9	94.5	94.2	91.0	87.8	89.4
Ethylbenzene	95.5	95.9	95.7	92.0	88.9	90.5
Styrene	79.0	79.7	79.4	78.0	74.9	76.5
Paradichlorobenzene	87.6	88.9	88.3	86.3	83.6	85.0
2-Ethyl-1-hexanol	84.3	87.7	86.0	84.5	80.3	82.4
TPMI	69.8	73.9	71.9	57.2	44.2	50.7
Tetradecane	88.5	91.0	89.8	88.7	84.1	86.4
TPDI	77.7	81.6	79.7	52.4	44.8	48.6

Table 4 保管温度による捕集管内でのVOCの安定性
(条件1および2における回収率 (%))

	Condition 1			Condition 2	
	3 μ g, 5°C, 7 days (n=1)			1 μ g, 10°C, 7 days (n=5)	
	0 day	4 days	7 days	Average	RSD
Toluene	97.5	102	110	88.7	0.95
Xylene	96.1	99.5	108	91.6	3.0
Ethylbenzene	97.7	102	110	91.7	2.7
Styrene	83.5	84.2	88.1	56.4	8.7
Paradichlorobenzene	91.5	96.1	104	77.0	4.6
2-Ethyl-1-hexanol	94.6	97.6	102	78.9	6.1
TPMI	88.2	94.3	95.8	76.3	16
Tetradecane	97.2	98.8	105	92.1	7.3
TPDI	81.7	89.8	92.4	73.4	20

Table 5 溶媒抽出法の妥当性評価における添加濃度の設定

	室内濃度指針値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		居住住宅 (144 L採取) 想定		添加量 (μg)
	現行	新/案	指針値濃度*に おける絶対量 (μg)	10分の1	
Toluene	260	-	37.4	3.7	1.0
Xylene	870	200	28.8	2.9	3.0
Ethylbenzene	3800	58	8.4	0.84	1.0
Styrene	220	-	31.7	3.2	1.0
Paradichlorobenzene	240	-	34.6	3.5	1.0
2-Ethyl-1-hexanol	-	130	18.7	1.9	1.0
TPMI	-	240	34.6	3.5	1.0
Tetradecane	330	-	47.5	4.8	1.0
TPDI	-	100	14.4	1.4	1.0

* キシレンおよびエチルベンゼンは改定指針値案で算出

Table 6 溶媒抽出法の妥当性評価における配布用試料の添加回収試験と併行精度

	Average (%)	RSD (%)
Toluene	90.0	2.7
Xylene	94.1	3.2
Ethylbenzene	90.5	3.5
Styrene	64.4	3.9
Paradichlorobenzene	81.4	4.9
2-Ethyl-1-hexanol	78.2	4.7
TPMI	93.0	7.1
Tetradecane	97.6	4.7
TPDI	99.9	3.5

Table 7 溶媒抽出法の妥当性評価における各機関の分析条件

	A		B		C		D		E	
Instrument	Shimadzu	GCMS-QP2010	Agilent	GC7890A, MSD5975C	Shimadzu	GCMS-QP2010 Ultra	Agilent	7890B, MSD5977A	Agilent	GC7890A, MSD5975C
Injection mode		Split (1:10)		Split (1:50)		Split (1:5)		Splitless		Split (1:10)
Injection volume		1 μ L		1 μ L		1 μ L		1 μ L		1 μ L
Column		DB-1 (Agilent) 0.25 mm i.d. \times 60 m, 1 μ m		VF-1ms (Agilent) 0.25 mm i.d. \times 60 m, 1 μ m		Rtx-1 (RESTEK) 0.32 mm i.d. \times 60 m, 1 μ m		InertCap 1 (GL Sciences) 0.25 mm i.d. \times 60 m, 1.5 μ m		Rtx-1 (RESTEK) 0.25 mm i.d. \times 30 m, 1 μ m
Column temperature		40 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (4 min)		35 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 1.5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 70 $^{\circ}$ C \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C \rightarrow 8 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 315 $^{\circ}$ C (1 min)		40 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (4 min)		45 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (10 min)		40 $^{\circ}$ C (10min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (3 min)
Quantitative ion / Qualifying ion (<i>m/z</i>)										
Toluene	91	/	92	91	/	92	91	/	92	91 / 92
Xylene	91	/	106	91	/	106	91	/	106, 105	91 / 106, 57
Ethylbenzene	91	/	106	91	/	106	91	/	106, 65	91 / 106
Styrene	104	/	105	104	/	103	104	/	78, 51	104 / 103
Paradichlorobenzene	146	/	148	146	/	148	146	/	148, 111	146 / 148
2-Ethyl-1-hexanol	70	/	57	57	/	43	57	/	41, 43	57 / 83, 70
TPMI	71	/	89	71	/	43	71	/	43, 56	71 / 89
Tetradecane	57	/	71	43	/	57	57	/	71, 43	43 / 57
TPDI	71	/	43	71	/	43	71	/	43, 41	71 / 43
Toluene- <i>d</i> ₈	98	/	100	98	/	100	98	/	100, 70	98 / 100

Table 8 溶媒抽出法の妥当性評価における各機関の抽出条件、検出下限値および定量下限値

	A	B	C	D	E
Extraction solvent volume (mL)	1	2	2	2	2
Shake (min)	60	90	60	1	1+1 *
Stand (min)	NP	NP	NP	120	120+5 *
Centrifugation (rpm)	NP	NP	3000	3000	NP
(min)	NP	NP	5	10	NP
Filtration	Syringe filter	NP	NP	NP	Syringe filter
Internal standard concentration (mg/L)	1	2	1	2.5	1
LOD / LOQ	(LOQ only)	(LOQ only)			
Toluene	0.3	0.2	0.5 / 0.75	—	—
Xylene				—	—
<i>o</i> -Xylene	0.6	0.2	0.5 / 0.75	—	—
<i>m</i> -Xylene		0.1		—	—
<i>p</i> -Xylene	0.6	0.1	1.0 / 1.5	—	—
Ethylbenzene	0.5	0.2	0.5 / 0.75	—	—
Styrene	1.0	0.2	0.5 / 0.75	—	—
Paradichlorobenzene	1.3	0.2	0.5 / 0.75	—	—
2-Ethyl-1-hexanol	1.5	0.5	0.5 / 0.75	—	—
TPMI	7.2	0.5	0.5 / 0.75	—	—
Tetradecane	1.6	0.2	0.5 / 0.75	—	—
TPDI	1.2	0.5	0.5 / 0.75	—	—
Unit	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/L	mg/L	—	—
Comment on calculation	a	b	c	d	e

NP: Not performed

LOD: Limit of detection, LOQ: Limit of quantification

* Stand 120 min→Shake 1 min→Stand 5 min→Shake 1 min

LODおよびLOQ算出方法に関するコメント

- a: 操作ブランク測定 (n=3) における標準偏差の10倍または平均値の3倍のうち大きい方、または標準液 (0.5 mg/L) の繰り返し測定 (n=5) における標準偏差の10倍を用い、通気量144 Lに換算する。
- b: 個別に検討していないが、72 L通気した際に指針値濃度の概ね10分の1を満たす濃度をLOQとしている。
- c: 個別に算出していないが、144 L通気した際に指針値濃度の概ね10分の1の濃度を基準とし、LODおよびLOQの濃度におけるピークのS/N比が10以上であることを確認している。
- d: 通常は検量線作成時の最低濃度または捕集剤の操作ブランク (各n=5) を測定して採取空気量等から濃度換算し、それらの標準偏差の10倍の値が大きい方をLOQとしている。
- e: 通常は3 Lの空気を捕集し、TPMI、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナールおよびデカノールは333 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、その他は66.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としている。毎回S/N比の確認は行っていない。

Table 9 溶媒抽出法の妥当性評価における各機関の検量線、検量線最低濃度のS/N比
および通気ブランク濃度

	A	B	C	D	E
Curve range (mg/L)	0.2-5	0.5-10	0.25-0.75	0.2-5	0.1-4
Coefficient of correlation	0.999-1.000	0.999-1.000	0.996-1.000	0.994-1.000	0.995-1.000
Signal-Noise ratio (S/N)					
Toluene	2425	118	255	155	120
<i>o</i> -Xylene	2831	158	230	530	104
<i>m</i> -Xylene		95			
<i>p</i> -Xylene	4535	142	277	520	103
Ethylbenzene	4024	169	304	344	317
Styrene	2376	19	154	83	313
Paradichlorobenzene	2372	128	134	158	122
2-Ethyl-1-hexanol	256	18	50	45	13
TPMI-1	124		14	6	61
TPMI-2	195	23	23	11	35
Tetradecane	838	20	96	30	62
TPDI	481	8	59	38	52
Toluene- <i>d</i> ₈	13851	816	827	2110	1967
Blank concentration (mg/L)					
Toluene	0.062	0.056	0.033	0.048	0.033
Xylene	0.0059	np	np	0.071	
<i>o</i> -Xylene	0.0048	np	np	0.029	0.08
<i>m</i> -Xylene					
<i>p</i> -Xylene	0.0065	np	np	0.026	0.17
Ethylbenzene	0.013	np	0.016	0.040	0.064
Styrene	0.0049	np	np	np	np
Paradichlorobenzene	0.0046	np	np	np	np
2-Ethyl-1-hexanol	0.058	np	np	np	np
TPMI	0.057	np	np	np	np
Tetradecane	0.032	np	np	np	0.41
TPDI	0.041	np	0.083	np	0.044

np: no peak

Table 10 溶媒抽出法の妥当性評価における5機関の定量値、併行精度および室間精度

	Additive amount (μg)	Quantitative value (n=5 average, μg)					RSD (n=5, %)					Five facilities		
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	Average (μg)	Recovery (%)	RSD (%)
Toluene	1.0	0.944	0.990	0.913	0.998	0.968	4.3	2.5	3.6	3.2	1.3	0.963	96.3	3.6
Xylene	3.0	2.91	3.54	2.68	3.05	2.80	4.2	2.0	3.9	3.6	1.1	2.99	99.8	11
Ethylbenzene	1.0	1.00	1.06	0.911	1.03	0.974	4.3	4.0	3.9	3.6	0.78	0.996	99.6	5.8
Styrene	1.0	0.733	0.865	0.691	0.762	0.719	3.7	2.4	4.8	4.5	4.9	0.754	75.4	8.9
Paradichlorobenzene	1.0	0.879	1.09	0.855	0.966	0.901	4.3	2.5	4.2	4.3	1.3	0.939	93.9	10
2-Ethyl-1-hexanol	1.0	0.914	0.970	0.849	1.09	1.21	5.1	3.7	6.3	4.1	4.5	1.01	101	14
TPMI	1.0	1.04	0.986	0.856	1.04	1.17	7.1	6.7	7.0	9.6	2.3	1.02	102	11
Tetradecane	1.0	1.08	1.18	0.899	1.06	1.54	4.0	3.2	5.4	5.7	9.6	1.15	115	21
TPDI	1.0	1.11	1.09	0.909	1.08	1.02	4.9	1.8	8.7	7.7	1.7	1.04	104	7.9

Table 11 加熱脱離法の妥当性評価における添加濃度の設定

	室内濃度指針値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		居住住宅 (3 L採取) 想定		添加量 (ng)
	現行	新/案	指針値濃度*に おける絶対量 (μg)	10分の1	
Toluene	260	-	780	78	17
Xylene	870	200	600	60	51
Ethylbenzene	3800	58	174	17	17
Styrene	220	-	660	66	17
Paradichlorobenzene	240	-	720	72	17
2-Ethyl-1-hexanol	-	130	390	39	17
TPMI	-	240	720	72	17
Tetradecane	330	-	990	99	17
TPDI	-	100	300	30	17

* キシレンおよびエチルベンゼンは改定指針値案で算出

Table 12 加熱脱離法の妥当性評価における予備実験

(a) 捕集管内でのVOCの安定性

	Average (%)	RSD (%)
Toluene	95.5	0.39
Xylene	93.4	0.45
Ethylbenzene	93.5	0.41
Styrene	88.5	0.65
Paradichlorobenzene	95.5	0.89
2-Ethyl-1-hexanol	79.3	3.7
TPMI	89.4	7.8
Tetradecane	89.0	2.0
TPDI	94.5	6.8

(b) 配布用試料の添加回収試験と併行精度

	Average (%)	RSD (%)
Toluene	98.9	0.36
Xylene	98.5	0.33
Ethylbenzene	98.5	0.35
Styrene	95.8	2.3
Paradichlorobenzene	98.1	1.8
2-Ethyl-1-hexanol	81.3	2.6
TPMI	106	1.6
Tetradecane	93.3	3.8
TPDI	103	6.5

Table 13 加熱脱離法の妥当性評価における各機関の分析条件

TD Condition	A			B			C			D		
	Instrument	Shimadzu	TD-20R	Markes	TD100	Perkin Elmer	TurboMatrix 650	Shimadzu	TD-30R			
Tube desorption (°C)		280			280		250		280			
Purge time (min)		10			10		3		8			
Purge rate (mL/min)		60			50		50		50			
Carrier gas		He			He		He		He			
Cold trap temp. (°C)		2			0		-20		-20			
Trap desorption (°C)		250			320		250		280			
Line temperature (°C)		150			250		240		250			
Valve temperature (°C)		180			210		240		250			
GC-MS Condition												
Instrument	Shimadzu	GCMS-QP2010	Agilent + JEOL JMS-Q1500GC	Shimadzu	GCMS-2010 Plus	Shimadzu	GCMS-QP2020					
Injection mode		Split (1:10)	Splitless		Split (1:50)		Split (1:20)					
Column		DB-1 (Agilent)	VF-1ms (Agilent)		Rtx-1 (RESTEK)		Rtx-1 (RESTEK)					
		0.25 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.25 mm i.d.×60 m, 1 μm		0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm		0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm					
Column temperature		40 °C (5 min)→10 °C/min→300°C (3 min)	40 °C (5 min)→8 °C/min→240 °C (5 min)→20 °C/min→300 °C (5 min)		40 °C→5 °C/min→280°C (4 min)		40 °C→5 °C/min→250°C (3 min)					
Interface temperature		250	250		250		250					
Ion source temperature		200	150		200		200					
Scan range (m/z)		45-450	29-350		35-450		35-450					
Scan rate		0.5 sec	2.53 cycle/sec		0.1 sec (10 Hz)		0.5 sec					
Quantitative ion / Qualifying ion (m/z)												
Toluene		91 / 92	91 / 92		91 / 92, 65		91 / 92, 65		91 / 92, 65			
Xylene		91 / 106	91 / 106		91 / 106, 105		91 / 106, 105		91 / 106, 105			
Ethylbenzene		91 / 106	91 / 106		91 / 106, 65		91 / 106, 65		91 / 106, 51			
Styrene		104 / 105	104 / 103		104 / 78, 51		104 / 78, 51		104 / 103, 78			
Paradichlorobenzene		146 / 148	146 / 148		146 / 148, 111		146 / 148, 111		146 / 148, 111			
2-Ethyl-1-hexanol		70 / 57	57 / 41		57 / 41, 43		57 / 41, 43		57 / 41, 43			
TPMI		71 / 89	71 / 43		71 / 43, 56		71 / 43, 56		71 / 43, 56			
Tetradecane		57 / 71	43 / 57		57 / 71, 43		57 / 71, 43		57 / 71, 43			
TPDI		71 / 43	71 / 43		71 / 43, 41		71 / 43, 41		71 / 43, 56			
Toluene- <i>d</i> ₈		98 / 100	98 / 100		98 / 100, 70		98 / 100, 70		98 / 100, 70			

Table 14 加熱脱離法の妥当性評価における各機関の検量線、検量線最低濃度のS/N比
および通気ブランク濃度

	A	B	C	D
Curve range (μg/L)	5-100	2-50	5-75	1-100
Coefficient of correlation	0.999-1.000	0.987-0.995	0.987-0.999	0.995-1.000
Signal-Noise ratio (S/N)				
Toluene	409	111	531	2001
<i>o</i> -Xylene	206	174	159	1793
<i>m</i> -Xylene	299		187	1933
<i>p</i> -Xylene				
Ethylbenzene	310	308	844	1762
Styrene	120	82	179	1407
Paradichlorobenzene	48	190	148	933
2-Ethyl-1-hexanol	50	96	18	266
TPMI-1	38		18	
TPMI-2	61	2	18	np
Tetradecane	183	14	228	851
TPDI	1167	130	228	138
Toluene- <i>d</i> ₈	849	2316	110	118283
Travel blank concentration (ng)				
Toluene	1.49	1.93	3.01	0.0304
Xylene				
<i>o</i> -Xylene	0.950	2.12	np	0.193
<i>m</i> -Xylene	2.35	3.94	7.33	0.402
<i>p</i> -Xylene				
Ethylbenzene	1.03	1.98	3.59	0.142
Styrene	1.03	2.62	np	0.467
Paradichlorobenzene	0.396	1.83	np	0.0167
2-Ethyl-1-hexanol	6.12	3.15	np	0.947
TPMI	3.55	3.47	np	np
Tetradecane	1.82	3.09	3.70	0.234
TPDI	5.18	3.80	13.4	1.64

np: no peak

Table 15 加熱脱離法の妥当性評価における4機関の定量値、併行精度および室内精度

	Additive amount (ng)	Quantitative value (n=5 average, ng)				RSD (n=5, %)				Four facilities		
		A	B	C	D	A	B	C	D	Average (ng)	Recovery (%)	RSD (%)
Toluene	17	17.2	15.6	15.8	16.4	1.4	1.1	1.3	0.80	16.2	95.6	4.4
Xylene	51	52.9	46.3	46.4	48.4	1.5	1.3	1.3	1.1	48.5	95.1	6.4
Ethylbenzene	17	17.7	15.5	15.5	16.0	1.7	1.1	1.0	1.0	16.2	95.1	6.7
Styrene	17	16.7	14.4	14.4	15.3	1.5	1.0	2.3	0.43	15.2	89.3	7.0
Paradichlorobenzene	17	17.2	15.5	13.7	16.4	1.5	1.0	2.8	2.0	15.7	92.4	9.5
2-Ethyl-1-hexanol	17	16.3	14.2	17.9	14.1	12	1.8	5.7	1.1	15.6	91.9	12
TPMI	17	12.5	12.5	15.1	17.2	6.9	13	2.6	5.2	14.3	84.2	16
Tetradecane	17	13.4	15.2	17.7	16.2	2.8	5.2	3.4	3.6	15.6	91.9	11
TPDI	17	16.4	13.6	17.2	15.9	8.6	16	14	5.0	15.8	92.8	9.9

Table 16 石英ウールへの吸着実験

(a) 溶媒抽出用捕集管

		Active carbon		Silica wool	
		Amount (ng)	Ratio (%)	Amount (ng)	Ratio (%)
TPMI	0 day	22.5	4.8	450	95
	4 °C, 1 day	56.1	11	443	89
TPDI	0 day	46.7	24	123	76
	4 °C, 1 day	39.2	22	131	78

(b) 加熱脱離用捕集管

	Tube 1		Tube 2*	
	Amount (ng)	RSD (%)	Amount (ng)	RSD (%)
TPMI	229	11	5.5	39
TPDI	15.9	7.8	4.0	52

* Wool was removed.

Table 17 測定マニユアルの再構成

現行		再構成案	
測定方法の項目	別添3「室内空气中化学物質の測定マニユアル」*1 別添3-1. 室内空气中化学物質の採取方法と測定方法 (Ver. 2)*1	「室内空气中化学物質の測定マニユアル」 室内空气中化学物質の採取方法と測定方法	
ホルムアルデヒド測定法	1. 試料採取方法 2. ホルムアルデヒドの測定方法	1. 試料採取方法 2. アルデヒド類の測定方法	
VOC (標準的) 測定法	3. トルエン、 <i>o</i> ; <i>p</i> ; <i>m</i> -キシレン、 <i>p</i> -ジクロロベンゼン等揮発性有機化合物の測定方法 3.1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.2 第2法 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.3 第3法 容器採取-ガスクロマトグラフ/質量分析法	3. 揮発性有機化合物の測定方法 3.1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.2 第2法 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.3 第3法 容器採取-ガスクロマトグラフ/質量分析法	
クロルピリロス測定法	別添3-3. 「クロルピリロスの測定方法 (暫定案)」*1	4. 揮発性有機化合物の測定方法 4.1 殺虫剤の測定方法	
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル測定法	別添3-4. 「フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル測定法の測定方法 (暫定案)」*1	4.2 フタル酸エステル類の測定方法 4.2.1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法 4.2.2 第2法 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法	
総揮発性有機化合物	別添3 総揮発性有機化合物 (TVOC) の空気質指針 資料3 総揮発性有機化合物 (TVOC) 試験法 (案)*3 策定の考え方について*2	5. 総揮発性有機化合物 (TVOC) の測定方法	

主な参照先 *1: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検議会
中間報告書ー第6回及び第7回のまとめの別添

*2: 中間報告書ー第4回及び第5回のまとめの別添

*3: 第21回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検議会 配付資料

捕集剤に添加

石英ウールに添加

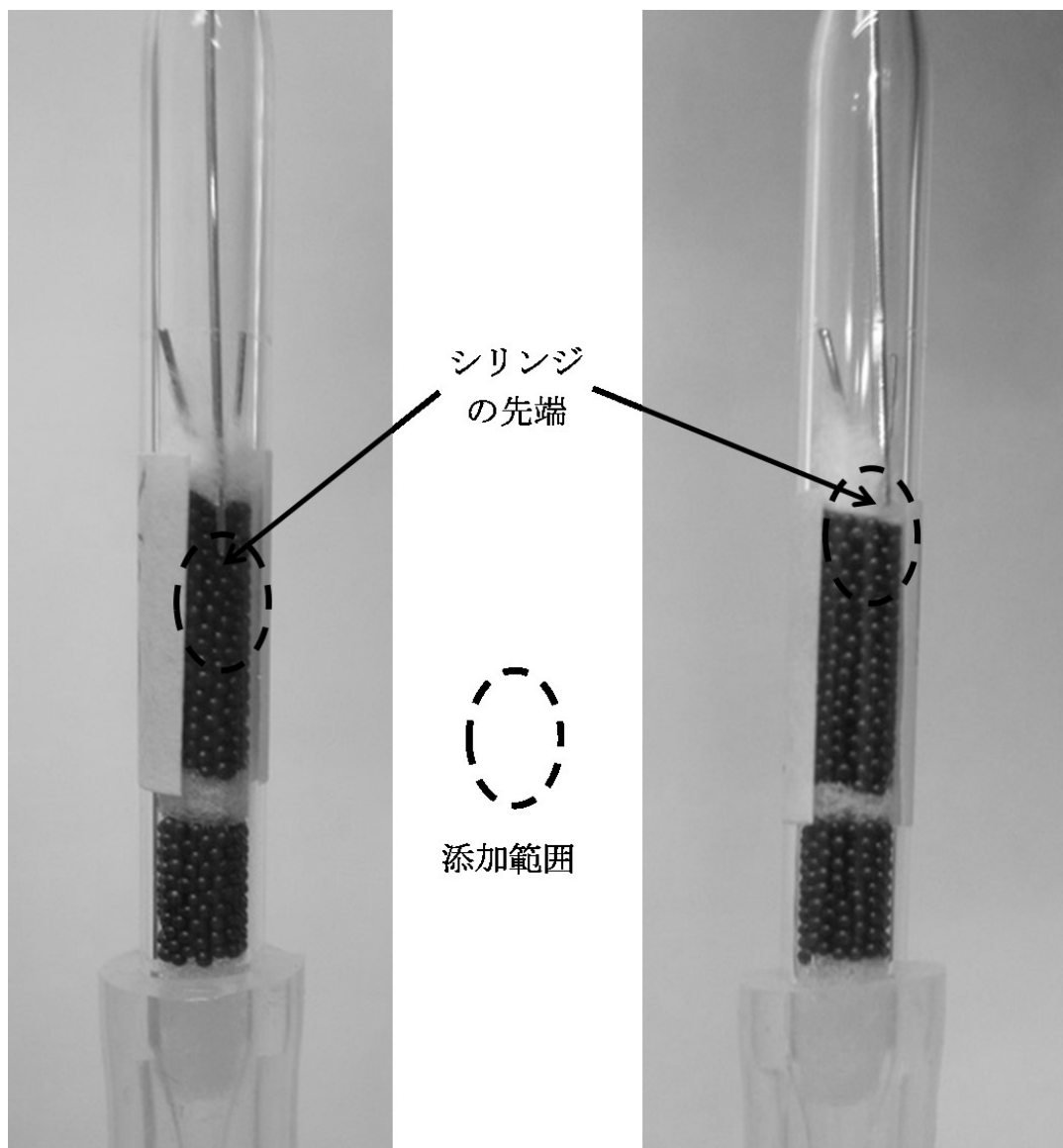
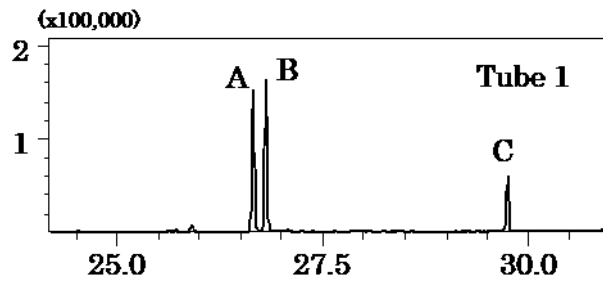
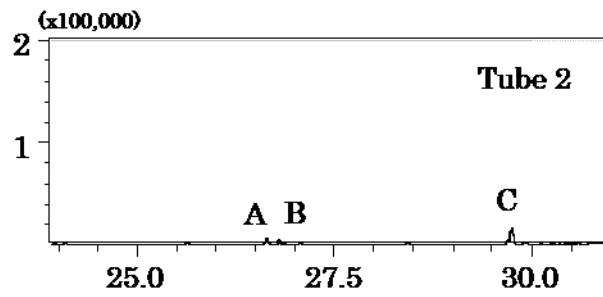


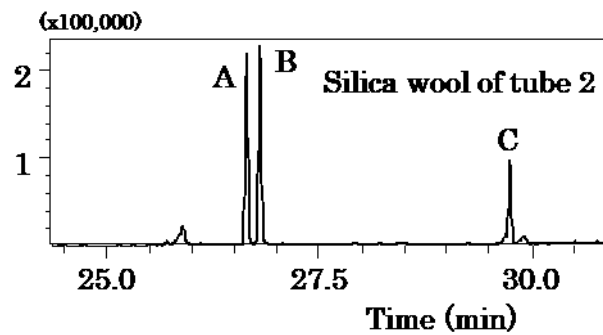
Fig. 1 標準物質添加時のシリンジ先端の位置およびおおよその添加範囲



(a) 捕集管1



(b) 捕集管2の石英ウールを除去したもの



(c) 捕集管2の石英ウール

Fig. 2 加熱脱着用捕集管における石英ウールへの吸着実験のクロマトグラム
AおよびB: TPMI, C: TPDIのピーク

室内空气中化学物質の測定マニュアルの「機器等目録」の取り扱いについて

→ 削除もしくは簡素化というご意見がほとんど。

- ・ おそらく機器もアップデートされており、今後もアップデートされていくと考えられるので、そのたびに更新していく必要があることから、常にフォローしていくのは大変で、フォローしきれなかったメーカーが出てくる可能性もある。
基本的に標準測定法で測定するのが原則であるという方向で考えるならば、その他の方法については簡素化（もしくは縮小）していく方向が良い。
- ・ 表は削除し、測定法の名称と原理の紹介程度の掲載にとどめる。この際、メーカー名は記載しないようにする。標準測定法以外の測定法の紹介として「注」で入れられればいれる。
- ・ 機器等目録の中の「○検知管法～」などの測定法は、いずれも標準的測定法ではないので、測定結果に対する現場の判断に混乱を生じさせる（例えば、測定結果をもとにした行政指導を行う際などに、検知管法による測定結果を、標準的測定法に厳密に則って行った測定結果と同列に扱っても良いのかという疑義が生じる）と思う。このため、無理に掲載する必要はないのではないかと。
- ・ 検知管やサンプラーは必要無し。ただ、簡易測定器については、おすすめの製品を聞かれることがあるので、可能であれば、最新の情報を載せていただけると助かる。
- ・ 厚労省が示した情報ではなく、メーカーからの情報提供という形で掲載してはどうか。

いずれにしても、掲載する理由と趣旨をはっきりさせた方がいい