

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

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

平成 28 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 奥田 晴宏 国立医薬品食品衛生研究所

平成 29 (2017) 年 3 月

目次

I. 総括研究報告

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 ……	1
奥田 晴宏	

II. 分担研究報告

1. 室内空气中揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 ……	9
神野 透人	
2. 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 ……	17
グリコールエーテル類および環状シロキサン類の測定について	
酒井 信夫	
3. 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 ……	41
難燃剤	
酒井 信夫	
4. 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発 ……	61
上村 仁	
5. 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 ……	81
香川(田中) 聡子	
6. 室内空气中化学物質試験法の国際ハーモナイゼーション ……	95
田辺 新一	

III. 研究成果の刊行に関する一覧表 ……	107
------------------------	-----

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
総括研究報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空气中化学物質測定方法の開発

研究代表者 奥田 晴宏 国立医薬品食品衛生研究所 副所長

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（以下、シックハウス検討会）が再開し、化学物質の室内濃度指針値の見直し作業が進められている。現行の室内濃度指針値が策定されてから10年以上が経過し、その間、代替化合物による新たな室内空気汚染の実態が明らかになってきた。策定候補化合物の詳細曝露評価には正確な試験法による実態調査データが必要であり、室内濃度指針値を新たに設定する際には信頼性・妥当性が確認された標準試験法を整備することが必須である。

総揮発性有機化合物（TVOC）に関し、シックハウス検討会では既存ポンプを用いる試料採取速度と採取量の条件を設定しているが、この低速サンプリング法に加えて間欠サンプリング法を考案した。ポンプの開発を行うとともにサンプリング時の化合物の拡散汚染防止のための改良を行い、試験法原案を作成した。

揮発性有機化合物（VOC）については、2-エチルヘキサノール、テキサノール及びTXIBとともに策定候補物質として検討されるグリコールエーテル類、及び使用頻度の増加している環状シロキサン類を対象とし、Tenax TA及びカルボキセンを充填した捕集管を用いてGC/MSで測定する条件等について検討した。

準揮発性有機化合物（SVOC）に関して、可塑剤及び難燃剤として使用されているリン酸エステル類13物質について、GCの検出器としてMS、FPD及びNPDを用い、検出感度を比較した。さらに、これらの各種捕集材についてブランク値、回収率等の比較検討を行った。直近のシックハウス検討会では、フタル酸エステル2種については指針値の改訂が提案されたことから、詳細曝露評価の効率化と次年度の妥当性評価に向けて試料採取法並びに分析法についてさらに検討した。また、ネオニコチノイド系殺虫剤のLC/MS/MSでの測定条件を確立し、捕集フィルターからの回収法を検討した。

国内及び国際会議などを参加し、国内外における室内空気汚染濃度の測定・分析方法について情報収集し、国際標準規格（ISO）動向について情報提供した。室内環境の分析法としては、可塑剤、臭素系難燃剤の国際基準（IS）作成に向けて議論が進められていることがわかった。特に、フタル酸エステルの測定法は2017年にISとして発出されるため、本研究班の測定方法と関係するので確認が必要である。

上記対象化合物の化合物の測定方法については引き続き測定条件の改良を検討、確立するとともに、バリデーションを行い妥当性評価し、標準試験法としてシックハウス検討会に提案することを目指す。

研究分担者
神野透人 名城大学薬学部教授
酒井信夫 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部室長
香川聡子 横浜薬科大学薬学部教授
上村 仁 神奈川県衛生研究所理化学部主任研究員
田辺新一 早稲田大学理工学術院創造理工学部教授

研究協力者
五十嵐良明 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部部長
田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部
小濱とも子 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部
遠山 友紀 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部
大河原 晋 横浜薬科大学薬学部
磯部 隆史 横浜薬科大学薬学部
埴岡 伸光 横浜薬科大学薬学部
榎本 孝紀 柴田科学株式会社
秋月真紀子 名城大学薬学部
青木 明 名城大学薬学部
岡本誉士典 名城大学薬学部
千葉 真弘 北海道立衛生研究所生活科学部生活衛生グループ主査
大泉 詩織 北海道立衛生研究所生活科学部生活衛生グループ
武内 伸治 北海道立衛生研究所生活科学部薬品安全グループ主査
斎藤 育江 東京都健康安全研究センター環境保健部課長補佐
大貫 文 東京都健康安全研究センター環境保健部
金 炫兌 山口大学感性デザイン工学科助教

A. 研究目的

現在、厚生労働省のシックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会(以下、シックハウ

ス検討会)において、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。現行の室内濃度指針値が策定されてから既に10年以上が経過し、その間、指針値策定物質の代替として使用される化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されてきたものの、その実態が十分に把握されているとは言い難い状況である。このような背景から、研究代表者らは、地方衛生研究所の協力を得て平成23年度より全国規模の調査を実施し、代替溶剤等による室内空気汚染の実態を明らかとしてきた。

指針値の見直し作業には、対象化合物の詳細リスク評価を実施することが必要であり、正確な汚染実態の調査データが求められる。しかし、室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)や準揮発性有機化合物(SVOC)の測定方法は必ずしも十分に整備されていない状況にあり、こうした実態調査の規模拡大に障害となるおそれが出てきた。また、室内濃度指針値を新たに設定する際には、信頼性・妥当性が確認された標準試験法の提示が求められる。新規指針値設定の律速とならないよう、妥当性が検証された「測定方法」の策定は必須であり喫緊の課題である。

本研究では、迅速に室内濃度指針値の策定を進める上で障害となることのないよう、総揮発性有機化合物(TVOC)並びに今後室内濃度指針値が策定される可能性のある一群のVOC及びSVOCについて、最新の分析化学を基に、試験法の開発及び妥当性評価を行う。近年は、特に、可塑剤、難燃材、殺虫剤などのSVOCの測定方法が国際標準化機構(ISO)に提案され、これら化合物を含めて国際基準(IS)化に向けて議論が進められている。本研究でもISO/TC146の国際会議に参加してこうした諸外国の動向について情報収集し、策定する測定方法が国際的に整合するよう整備する。

B. 研究方法

測定方法を策定する対象化合物をVOCとSVOCに分類し、それを担当する分担研究者2から3名からなるサブグループを形成する。それぞれのグループで測定方法の開発及び妥当

性評価を行う。開発に際しては、国際的な整合性を図るよう、国際標準化機構（ISO）の国際標準規格（IS）をはじめとする諸外国の空気試験法に関する情報を収集する。

室内空気中の総揮発性有機化合物（TVOC）の採取法については、24時間で採取量が5～20 Lになることを基本条件とする新たなサンプリング法を検討した。

VOCについては、ベンゼン、ナフタレン等5物質に加え、環状シロキサン類4種、グリコールエーテル類10種のサンプリング条件及び分析条件を検討した。Tenax TAおよびカルボキセンを充填した加熱脱着用捕集管を用いた方法に加え、溶媒抽出法を用いた方法に関しても並行して条件検討を行った。

SVOCに関しては、可塑剤及び難燃剤として使われるリン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)、リン酸トリス(ブトキシエチル)、リン酸トリキシレニル等のリン酸トリエステル類13物質について検討した。各化合物についての質量分析計（MS）、炎光光度検出器（FPD）及び窒素リン検出器（NPD）における検出感度の比較をし、最適なGC検出器を選択した。

フタル酸エステル系のうち2種に関しては、直近のシックハウス検討会において改訂指針値が提案されたことから、測定方法のさらなる改良を行った。

ネオニコチノイド系殺虫剤について測定法を検討した。石英フィルター/C18固相抽出ディスク法で試料を採取し、溶媒抽出後LC/MS/MS法を用いて測定する手法を確立した。空気試験法に関する日本標準規格（JIS）と国際基準規格（IS）との関係を調べた。ISO TC146/SC6に参加し、規格策定の進行状況を情報提供した。

C. 研究結果

1. VOC測定方法

TVOCのサンプリングの際に、吸着管の一端に適切な長さの不活性細管を接続することで拡散による汚染を防止することができた。この不活性細管を接続しブランク試料を採取した

ときに得られるGCクロマトグラムでは接続しないときに比べて明らかに検出されるピークの数及び量とも少なくなった。流量の可変範囲を10 mL/minからできるポンプを設計、開発した。6 min作動 - 24 min停止のサイクルを24時間で48回繰り返す間欠サンプリング法で得られるクロマトグラムは、従来の低流量サンプリング法と同等の化合物の応答が得られることを確認した。

60/80メッシュのTenax TAに採取した、環状シロキサン類及びグリコールエーテル類を加熱脱着し、GC-MS分析するときの条件を決定した。カラムはRtx-1（0.32 mm i.d. × 60 m, 膜厚1 μm）、スプリット比20:1で試料を導入した。検量線は、おおむね1～500 ngの範囲（一部の化合物は20～500 ng）で良好な直線性が得られた。

2. SVOC測定方法

リン酸トリエステル類の各GC検出器におけるピークレスポンスを比較したところFPDが最も高感度で検出できることがわかった。空気は毎分10 L、24時間捕集（総量14.4 m³）することとして、捕集材として石英繊維フィルター及びC18ディスクを併用、C18ディスクのみ及びカートリッジ型サンプラーを用いたとき、フィルター間で大きな差はなく、いずれも回収率が良かった。

フタル酸エステル2種に関しては、ブランク値の低減化と測定効率化を目的に、改定指針値案の1/10を定量下限値とする、可搬型サンプリング法を作成した。Empore C18ディスク、または洗浄済みSDB充填カートリッジを用い、2 L/minで24時間、Total 2.88 m³をサンプリングすることとした。

ネオニコチノイド系殺虫剤のうちフィプロイルについてはnegativeモードで、ジノテフラン等他の7物質はpositiveモードで検出した。対象化合物全てはイミダクロプリド-d4を内部標準とし、プリカーサーイオン及びプロダクトイオンを選択することで、特異的に安定して検出することができた。空気捕集フィルターからの溶出法としてはアセトニトリルと20%アセトニトリルの2回抽出が良かった。本条件での

測定溶液の定量下限値は0.02～1 ng/L (1.44 m³採取の場合、空气中濃度として0.69～34.7 ng/m³)であった。

3. 測定方法に関する情報収集

ISO16000-25 は建材からの SVOC の捕集方法の規格でマイクロチャンバー法が採用されている。ISO では現在、室内環境中の可塑剤及び臭素系難燃剤の分析法について議論が進められている。フタル酸エステルの測定法は2017年にISとして発出される予定である。なお、ISO 16000-31 難燃剤が改定時期にあり、NWIPとして改定作業を開始することが決定された。

D. 考察

TVOCの現行のサンプリング方法は、欧州委員会共同研究センターの勧告手順を参考に、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にて策定した室内空气中化学物質の採取方法に基本的に従うこととされている。居住住宅では日常生活を営みながら24時間の試料採取を行うとされ、採取量が5～20 Lになることを基本としている。Tenax TA吸着管に採取するとなると、採取速度2 mL/min、採取量2.88 Lになることを昨年度報告した。低流量サンプリングでは拡散による汚染が問題となることが知られている。これを防止するための方策を検討した結果、吸着管の一端に適切な長さの不活性細管を接続することで拡散を防止することがわかった。また低流量に設定が困難であるポンプが多いことから、流量の可変範囲を10 mL/minからできるポンプを開発した。さらに、6 min作動 - 24 min停止のサイクルを24時間で48回繰り返す間欠サンプリング法を考案し、従来法と比較したところ同等のTVOC値が得られ、本サンプリング方法が代替法として有用であると考えた。この確立したTVOC試験法原案を地方衛生研究所等に提示し、十分に技術的なサポートを行った上で妥当性評価を実施し、適用可能性を確認する。また、TVOC簡易測定法に関する検討を加える予定である。

環状シロキサン類及びグリコールエーテル

類等VOCの測定方法について検討した。Tenax TAおよびカルボキセンを充填した加熱脱着用捕集管を用いた方法に加え、溶媒抽出法を用いた方法に関しても並行して条件検討を行った。破過の影響等についても今後検討を行う予定である。直近のシックハウス検討会では、「室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質の初期曝露評価・初期リスク評価の結果」として、2-エチルヘキサノール、テキサノール、トリメチルペンタニルジイソブチレート(TXIB)以外の8化合物がリストアップされた。平成29年度は当初の計画に加え、簡易測定法やこれらの候補化合物の試験法開発についても若手研究者を積極的に登用して着手する。

リン酸トリエステル類のGC検出器としてはFPDが最も高感度であった。捕集材として3種のフィルターに、ブランク値、回収率等で大きな差はなかった。引き続き捕集材からの抽出方法や濃縮方法について検討する。リン酸エステルのFPDを用いた高感度分析法、及びGC-MSによる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法も検討し、確立を目指す。

これまで開発されているフタル酸エステル類のサンプリング方法は低濃度の分析を目的としているため、吸引ポンプ等サンプリング資材が大がかりで、詳細曝露評価には適さない。また、フタル酸エステル類の測定精度は、試料の採取、前処理、測定操作においてフタル酸エステル類のブランクをいかに低くするかにかかっており、器具の洗浄等には十分に配慮する必要がある。そこで、改定指針値案の1/10を定量下限値としつつも汎用性の高いブランクの低い吸着材を使用する可搬型サンプリング法を策定した。来年度は、本法の妥当性評価を実施し、適用可能性を考察する。

ネオニコチノイド系殺虫剤についてはLC/MS/MSでの分析条件を作成した。イミダクロプリド-d4を内部標準として使い、マトリクス効果による感度変動を回避するようにした。ネオニコチノイド系殺虫剤は酸化分解を受けにくいいため、先に検討したピレスロイド系殺虫剤とは異なり、フィルターに酸化防止剤とし

てBHTを含浸させる必要はないことがわかった。それぞれの試験溶液での定量下限を毒性評価(ADI)から推測される室内濃度指針想定値と比較すると、本測定方法は十分に満足する感度が得られていると考える。海外においては気中農薬類、PCB、ダイオキシン等の捕集にポリウレタンフォームが用いられており、国内で多用されているODSフィルター法と比較し、最適な条件を選択する。

開発する空気試験法の国内外規格との整合性を図るため、JIS、ISなどの規格状況をとりまとめるとともに、ISO/TC146の動向を調査した。VOCに関しては日本から提案したマイクロチャンバー法がISOになっており、JISと連動する者も多いことがわかった。ISOでは現在、室内環境中の可塑剤及び臭素系難燃剤の分析法について議論が進められている。フタル酸エステルの測定法は2017年にISとして発出される予定で、ISO 16000-31難燃剤がNWIPとして改定作業を開始することが決定された。これらについては内容について注視する必要がある。我々の研究結果では、現在ISOで採用されている測定条件よりも良い条件があることが明らかになっており、ISOの議論の進捗段階により意見の提案ができるように検討を進める。現場での建材等からのSVOCの放散についてマイクロチャンバーを用いた測定方法を検討するよう計画している。

標準試験法を策定することによって、実態調査において様々な試験研究機関から質のそろったデータの提供を受けることができるようになる。それによって室内空気汚染物質に関する全国規模の情報を定量的に比較すること、及び国際的なデータ比較が可能になる。こうしたデータを用いて詳細な暴露評価をした結果は、シックハウス検討会の議論を加速化できるものと考えられ、このような室内空気質の向上にかかわる行政施策を通じて、国民の安心・安全な生活に寄与できると考える。

E. 結論

本研究では、VOC及びSVOCの測定方法の開発及び妥当性評価を行い、諸外国の空気

試験法に関する情報を収集して国際的な整合性のとれた標準試験法として提案することを目標としている。TVOCに関しては間欠サンプリング法を確立し、拡散汚染防止用デバイスを開発した。VOCに関しては、環状シロキサン類、グリコールエーテル類のサンプリング条件及び分析条件を検討した。SVOCについてはネオニコチノイド系殺虫剤のLC/MS/MS分析条件を確立し、捕集フィルターからの溶出法を検討した。フタル酸エステル2種に関しては可搬型サンプリング法を作成した。リン酸トリエステル類のGC検出器別の検出感度、及び捕集材として3種のフィルターでの回収率を比較した。さらに、国内外のこれら室内空気汚染の測定方法に関する基準規格を調査し、動向を明らかにした。

上記対象化合物の測定方法については引き続き測定条件の改良を検討、確立するとともに、バリデーションを行い妥当性評価し、標準試験法としてシックハウス検討会に提案することを旨とする。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 神野透人：日本の室内空気質の現状．YAKUGAKU ZASSHI, 2016; 136:791-793.
- 2) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之：神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査．水環境学会誌, 2016; 39(5):153-162.
- 3) 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. in press

2. 学会発表

- 1) Takeuchi, S., Tanaka-Kagawa, T., Sato, M., Kobayashi, S., Kojima, H., Aito, I., Uemura, H., Jinno, H.: Comparison of existence forms of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in different seasons. ISEE-ISES AC2016 (2016.6)
- 2) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 3–8 July, 2016.
- 3) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes, glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology Conference, Rome, Italy, 1-4 September 2016.
- 4) 武内伸治: 居住住宅における室内空気中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の粒度別測定. 日本分析化学会第65年会(2016.9)
- 5) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明: シックハウス(室内空気汚染)問題に係る規制状況調査 低分子環状シロキサン. 第2回 次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム(2016.9)
- 4) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 高橋美保, 竹熊美貴子, 園部真理奈, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 南真紀, 中嶋智子, 吉田俊明, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 濱野晃, 城間朝彰: 平成27年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11)
- 5) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明: 国際機関、諸外国における低分子環状シロキサンの規制状況調査. 第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11)
- 6) 酒井信夫: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会の最新動向. 第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11)
- 7) 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明: 壁紙等の内装材から放散される揮発性有機化合物に関する研究. 第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11)
- 8) 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)
- 9) 田原麻衣子, 酒井信夫, 香川(田中)聡子, 神野透人, 五十嵐良明: ウレタン製品から放散されるイソシアネート類の分析. 平成28年室内環境学会学術大会(2016.12)
- 10) 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)
- 11) 金炫兌, 田辺新一: 半揮発性有機化合物(SVOC)の測定法に関する研究, その26 PVC床材の表面ブリードアウト量. 2016年度日本建築学会大会(2016.8)
- 12) 秋月真梨子, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡伸光, 五十嵐良明, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 神野透人: 間欠サンプリング法による室内空気中総揮発性有機化合物測定法の開発. 日本薬学会第137年会(2017.3)
- 13) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中)聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純: 衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素(新規). 日本薬学会第137年会(2017.3)

H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

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

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中揮発性有機化合物試験法の妥当性評価

研究分担者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨: 室内空气中の総揮発性有機化合物には暫定目標値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が定められており、室内空気質を総合的に評価するための指標として利用されている。本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、間欠サンプリング法による室内空氣の採取について検討を行った。

室内濃度指針値にかかる測定方法の規定では、居住住宅においては、日常生活を営みながら 24 時間にわたって室内空氣を採取する必要がある。しかし、TVOC を測定する場合、Safe Sampling Volume による制約のため、極めて低い流速 ($2 \text{ mL}/\text{min}$) で空氣を吸引する必要があり、結果としてサンプリングに使用できるポンプが限定されることになる。本研究では、まず機器メーカーと共同で時間プログラムを設定できるポンプを開発した。ついで、その新型ポンプを用いて間欠サンプリング法を考案し、従来法 (国立医薬品食品衛生研究所標準法) との比較を行った。10 軒の居室を調査した結果では、間欠サンプリング法の方が若干 (20 ないし 25%程度) 高い TVOC 値が得られたものの、両者は良好な相関を示し、間欠サンプリング法が低流速サンプリング法の代替となり得ることを実証することができた。さらに、また、2 年間にわたる本分担研究の成果を基に TVOC 試験法の原案を作成した。同原案については、直近のシックハウス (室内空氣汚染) 問題に関する検討会において試験法として提案する予定である。

研究協力者: 香川 聡子 (横浜薬科大学)、大河原 晋 (横浜薬科大学)、磯部 隆史 (横浜薬科大学)、埴岡 伸光 (横浜薬科大学)、酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、遠山 友紀 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、榎本 孝紀 (柴田科学株式会社)、秋月 真梨子 (名城大学薬学部)、青木 明 (名城大学薬学部)、岡本 誉士典 (名城大学薬学部)、植田 康次 (名城大学薬学部)

A. 目的

現在、厚生労働省のシックハウス (室内空氣汚染) 問題に関する検討会 (以下 シックハウス検討会) において、室内濃度指針値の

見直し作業が進められている。現行の室内濃度指針値が策定されてから既に 10 年以上が経過し、その間、指針値策定物質の代替として使用される化合物による新たな室内空氣汚染の可能性が指摘されてきたものの、その実態が十分に把握されているとは言い難い状況である。このような背景から、研究分担者らは、地方衛生研究所の協力を得て 2011 年度より全国規模の調査を実施し、代替溶剤等による室内空氣汚染の実態を明らかとしてきた。この実態調査を進める際に、室内空氣中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOC) や準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound, SVOC) の「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況が、室内濃度指針値の策定を進め

ていく上で障害となるおそれが顕在化した。特に、暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が設けられている総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) については、室内空気の採取方法が特定されておらず、また、研究室間での変動等についても十分に検証がなされていないことから、採取方法や測定機器の差異等に起因する誤差が許容できる範囲を逸脱しているおそれもある。そこで、本研究では、妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、低流速サンプリング法 (国立医薬品食品衛生研究所 (NIHS) 標準法) に代わる試料採取方法として間欠サンプリング法の適用可能性について検討を行うとともに、TVOC 試験法の原案を作成した。

B. 実験方法

B-1. 間欠サンプリング用ポンプの開発

市販の空気サンプリング用ポンプ柴田科学製 MiniPump MP-Σ10 に、一定の間隔でポンプを一定時間作動できる間欠サンプリング機能を追加した (図 1)。

B-2. 室内空気のサンプリング

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

NIHS 標準法: GL サイエンス製空気サンプリング用ポンプ SP208-20Dual に不活性処理ステンレス製の SafeLok Tenax TA 吸着管 (Markes 社) を接続し、 $2 \text{ mL}/\text{min}$ の流速で 24 時間、室内空気を吸引した。

間欠サンプリング法: MiniPump MP-Σ10 に不活性処理ステンレス製 SafeLok Tenax TA 吸着管を接続し、 $10 \text{ mL}/\text{min}$ の流速で 6 分間吸引したのちに 24 分間ポンプを停止し、このサイクルを 48 回繰り返して約 2.9 L の室内空気を採取した。実際のサンプリング量として、マスフローセンサーによる積分値を用いた。

B-3. 加熱脱離-GC/MS による TVOC の測定 加熱脱離-GC/MS による揮発性有機化合

物の測定には TD-20 及び GCMS- QP2010 Ultra (島津製作所) を使用した。主要な測定条件を以下に記した。SCAN モードで測定し、保持時間並びに主要イオンにより化合物を同定し、絶対検量線法で定量した。TVOC は *n*-Hexane から *n*-Hexadecane までの範囲で検出された VOC のピーク面積の総和を Toluene に換算して求めた。

[加熱脱離]

Desorption: 300°C , 10 min, $50 \text{ mL He}/\text{min}$

Cold Trap: -20°C

Trap Desorption: 280°C , 5min

Line and Valve Temp: 250°C

[GC]

Column: Rtx-1 ($0.32 \text{ mm i.d.} \times 60 \text{ m}$, $1 \mu\text{m}$)

Carrier Gas: He, $40 \text{ cm}/\text{sec}$

Split Ratio: 1:20

Oven Temp: 40°C - ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) - 280°C (4 min)

[MS]

Interface Temp.: 250°C

Ion Source Temp.: 200°C

Scan Range: m/z 35-450

Scan Rate: 10Hz

C. 結果と考察

C-1. 間欠サンプリング法の開発

愛知県内の 10 軒の居室において NIHS 標準法 (NIHS Standard Method) および間欠サンプリング (Intermittent Sampling) 法で採取した室内空気試料の TVOC 測定結果を散布図として図 2 に示した。それぞれの方法で採取した室内空気試料の TVOC 値は平均で $285.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $356.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、間欠サンプリング法の方が 25% 程度高い値となった。

次に、NIHS 標準法と間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC 値について相関関係を検討した。その結果、図 3 に示したように両者の間には有意な相関が認められ ($p < 0.001$)、相関係数は $r = 0.9698$ であった。また、回帰直線の傾きは 1.175、 y 切

片は 21.41 であり、間欠サンプリング法で採取した方が NIHS 標準法で採取したものよりも 20%程度高い値を示すことが明らかとなった。この傾向は、上述した平均値により比較したものと概ね一致していた。

(独) 製品評価技術基盤機構が作成した「GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」において分類されているように、家庭用品からの化学物質の放散には、主に瞬間蒸発/単調減少および定常放散の 2 つの様式が知られている。前者は、スプレー製品のように、製品の使用時に化学物質が瞬時に放出されたのちに、換気によって室内濃度が減衰するもの、後者は、家具等からの揮発性有機化合物の放散にみられるように、一定の速度で化学物質が放散し、空気中の濃度が定常状態に達するものである。定常放散型の家庭用品が主要な放散源で、かつ濃度が定常状態に到達するような室内環境では、NIHS 標準法および間欠サンプリング法のいずれの方法で室内空気を採取した場合も、同等の TVOC 値が得られることが期待される。一方、瞬時蒸散型の製品が主たる放散源となる場合には、NIHS 標準法では時間加重平均値が期待されるのに対し、間欠サンプリング法では実際にポンプが作動した時刻と居住者が製品を使用した時刻に依存して、観察される TVOC 値が変動する可能性がある。その一例を以下に説明する。図 4 の Simulated Data 1 に示したように、0.5 回/時で換気された部屋で製品使用直後にポンプが作動した場合、緑色に塗りつぶした採取時間帯の平均濃度 (初期濃度を 1 とする) は 0.77 となるのに対し、1 時間にわたって低速で連続サンプリングした場合の平均濃度は 0.79 であり、間欠サンプリング法による測定値の方が 3 ないし 4%程度低い TVOC 値を与える可能性がある。これに対して、図 3 の Simulated Data 2 に示したように、ポンプの作動停止直後に製品を使用し、60 分間で 1 回のみサンプリングとなった場合には、30 分から 36 分の緑色に塗りつぶした採取時間帯の平均濃度は 0.81 であり、NIHS

標準法で 60 分まで連続してサンプリングした場合の平均濃度 0.73 と比較して 10%程度高い値となることが予想される。今回の調査では、サンプリング方法の違いによって 20 ないし 25%の差異を生じるという結果が得られたことから、製品からの化学物質の放散様式以外の要因が影響を及ぼす可能性も否定できない

TVOC 試験法に間欠サンプリング法を採り入れることによって、可搬性の高い多種多様なポンプの使用が可能となるなど多くの利点があることから、NIHS 標準法と間欠サンプリング法を併記する形で試験法を作成することが望ましいといえる。

C-2. TVOC 試験法の原案作成

平成 27 年度分担研究報告書に記したように、居住住宅においては日常生活を営みながら 24 時間にわたって室内空気を採取する必要があることに起因して、低流速サンプリング時の拡散による汚染や使用できるポンプが限定されることなど、克服すべき課題が生じていた。著者らは、昨年度、汎用的な拡散による汚染防止方法を考案し、今年度は低流速サンプリング法の代替案となる間欠サンプリング法を開発した。これらの成果を採り入れて、TVOC 試験法の原案を作成した。尚、同原案については、第 21 回シックハウス(室内空気汚染) 問題に関する検討会において、本研究の成果として発表する予定である。

D. まとめ

室内空気中の総揮発性有機化合物には暫定目標値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の暫定目標値が定められており、室内空気質を総合的に評価するための指標として利用されている。本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する目的で、間欠サンプリング法による室内空気の採取について検討を行った。

室内濃度指針値にかかる測定方法の規定では、居住住宅においては、日常生活を営みながら 24 時間にわたって室内空気を採取する必要がある。しかし、TVOC を測定する場

合、Safe Sampling Volume による制約のため、極めて低い流速 (2 mL/min) で空気を吸引する必要があり、結果としてサンプリングに使用できるポンプが限定されることになる。本研究では、まず機器メーカーと共同で時間プログラムを設定できるポンプを開発した。ついで、その新型ポンプを用いて間欠サンプリング法を考案し、従来法 (国立医薬品食品衛生研究所標準法) との比較を行った。10 軒の居室を調査した結果では、間欠サンプリング法の方が若干 (20 ないし 25%程度) 高い TVOC 値が得られたものの、両者は良好な相関を示し、間欠サンプリング法が低流速サンプリング法の代替となり得ることを実証することができた。

また、2 年間にわたる本分担研究の成果を基に TVOC 試験法の原案を作成した。同原案については、直近のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において試験法として提案する予定である。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

- 1) 神野透人：日本の室内空気質の現状 . YAKUGAKU ZASSHI 136: 791-793, 2016

学会発表

- 1) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 3–8 July, 2016.
- 2) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes,

glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology Conference, Rome, Italy, 1-4 September 2016.

- 3) 秋月真梨, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡 伸光, 五十嵐良明, 香川 (田中) 聡子, 酒井 信夫, 神野透人：間欠サンプリング法による室内空气中総揮発性有機化合物測定法の開発 . 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 4) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純：衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規) . 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)



図1 間欠サンプリングポンプの外観

NIHS標準法と間欠サンプリング法による
TVOC測定結果

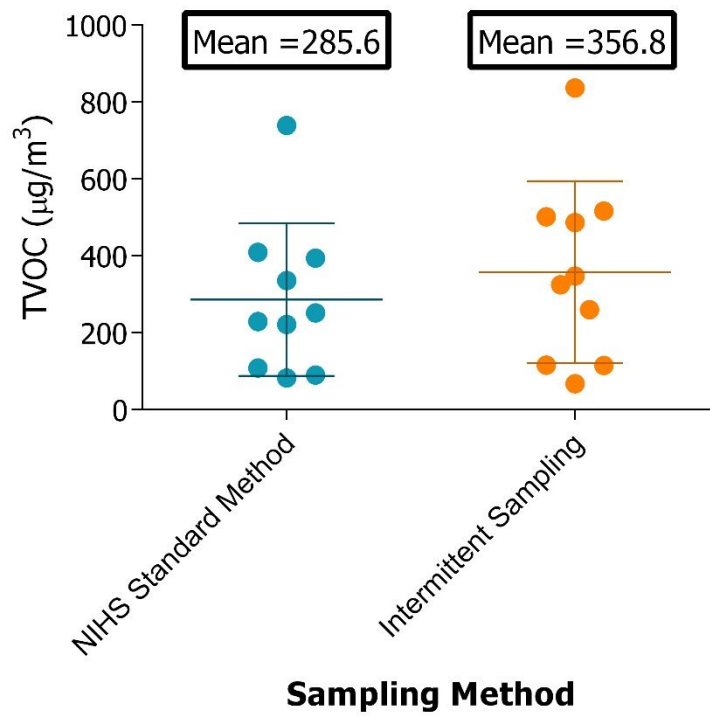


図 2 NIHS 標準法および間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC

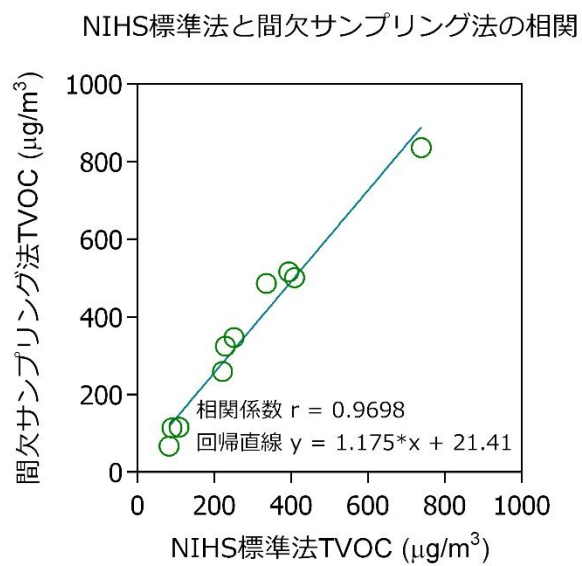


図3 NIHS標準法および間欠サンプリング法によるTVOC測定値の相関

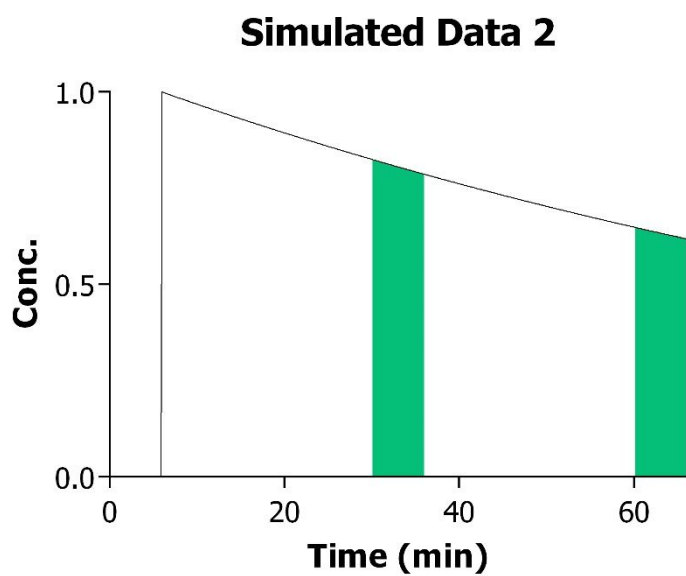
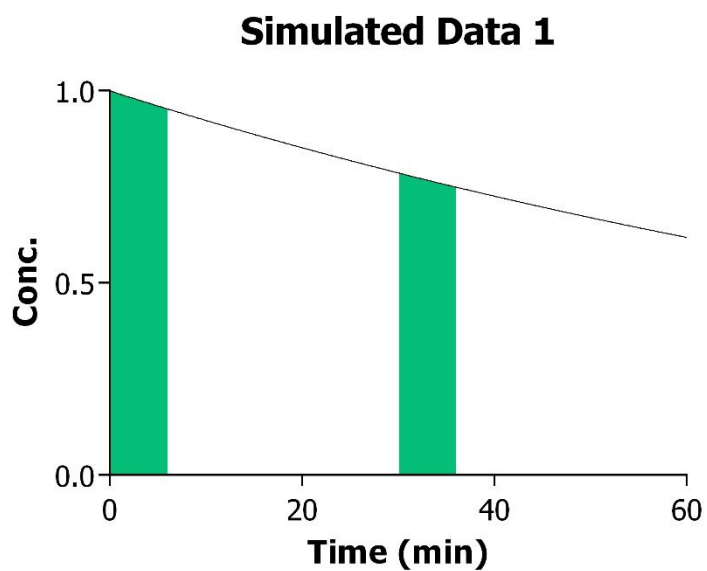


図4 瞬間蒸発/単調減少モデル (換気回数 0.5 回/h) による濃度減衰のシミュレーション
(間欠サンプリングの採取時間帯の一例を緑色の Bar で示した)

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
グリコールエーテル類および環状シロキサン類の測定について

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 第一室長
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 研究助手
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
武内伸治 北海道立衛生研究所・生活科学部薬品安全グループ・主査
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

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会において室内濃度指針値設定が議論されているグリコールエーテル類および環状シロキサン類について、加熱脱離-GC/MS法（加熱脱着法）および溶媒抽出-GC/MS法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。

加熱脱着法では、テナックス TA を充填剤とした単層捕集管を用い、1/20 量を GC/MS に導入する条件において 1 ng から 500 ng において概ね良好な検量線が得られた。テナックス TA/カルボキセン 1000 の 2 層式捕集管を用いて分析を行った場合にも、テナックス TA 単層と同等の結果が得られ、分析対象に応じた捕集管の選択が可能であることが明らかになった。また、加熱脱離させた物質のうち、分析に供さなかった約 95% を再捕集して測定を試みたところ、内部標準物質に対する強度比は 1 回目と 2 回目の測定でほぼ同等であった。

溶媒抽出法では、抽出溶媒に二硫化炭素またはジクロロメタンを用い、1/20 量を GC/MS に導入する条件において 0.5 ng から 100 ng で概ね良好な検量線が得られた。抽出溶媒を比較したところ、ジクロロメタンでは、内部標準物質が吸着剤に分配される傾向が認められたことから、二硫化炭素の方が抽出溶媒として優れていると考えられた。他方、添加回収試験においては一部のグリコールエーテルの回収率が低く、2 層目への破過について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加える必要があると考えられた。環状シロキサン類については、オルボ 91 で破過が認められたことから、ヤシガラ活性炭が吸着剤として適していると考えられた。

A. 研究目的

居住住宅等の建築物には、接着剤、塗料、ワックス等が使用されており、多種多様の化学物質が居住空間である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や化学物質過敏症が、1980年代後半頃から大きな問題となり、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。それに伴い、指針値が定められた化学物質の室内空气中濃度は低下したが、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¹⁾、未規制物質によるシックハウス症候群発生事例が見受けられる^{2,3)}。そのため、現状に合った指針値改訂の必要性等を議論されており、2012年にはシックハウス検討会が再開された。また当所においても、全国調査への協力や準揮発性有機化合物である可塑剤や難燃剤の室内空气中濃度に関する研究を通して、全国の居住住宅の室内空气中化学物質に関する汚染実態の解明に取り組んできた⁴⁾。

昨年度は、ベンゼン、ナフタレン、並びに実態調査において高濃度/高頻度検出事例のある2-エチルヘキサノール、テキサノールおよびTXIBの計5化合物を対象とし、加熱脱離-GC/MS法（加熱脱着法）および溶媒抽出-GC/MS法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。今年度は、シックハウス検討会等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⁵⁾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、加熱脱離-GC/MS法（加熱脱着法）および溶媒抽出-GC/MS法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。

B. 研究方法

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(D5)和光純薬製、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(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

(1000 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50000 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(2000 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10000 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(2000 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(1000 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 (GC/MS) は、加熱脱着法では島津製 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 (加熱脱着法: 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 Table.1 に示

す。

(1) 加熱脱着法

加熱脱着装置: 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. 加熱脱着法用捕集管

加熱脱着用捕集管は、テナックス TA(60/80 メッシュ)およびテナックス TA/カルボキセン 1000の2層系捕集管を用いた(図1)。テナックス TA(60/80 メッシュ)捕集管はスペルコ社製を、テナックス TA/カルボキセン 1000の2層系捕集管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。加熱脱着用捕集管に、

メタノールで任意の濃度に希釈した測定対象物質を 1 μL および、内部標準物質であるトルエン-d8 の 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のメタノール溶液を 1 μL 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、加熱脱着用捕集管は、使用前に高純度窒素を通気した状態で 310 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同じ吸着剤が 2 層に充填されているものを用いた。ヤシガラ活性炭を充填したシバタ製ヤシガラ活性炭およびスペルコ社製オルボ 32 Small、カーボン系ビーズを充填したスペルコ社製オルボ 91 を用いた(図 2)。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 1 mL 加え、抽出液とした。内部標準物質として 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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 30 分間作動させた。流速は 1 L/min とした。

5. 加熱脱着法の検討

(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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に希釈した混合標準溶液をテナックス TA(60/80 メッシュ)捕集管に、B.研究方法、3. 加熱脱着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

メタノールで 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に希釈した混合標準溶液をテナックス TA(60/80 メッシュ)捕集管およびテナックス TA/カルボキセン 1000 の 2 層系捕集管に、B.研究方法、3. 加熱脱着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。それぞれのチューブに関して、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。

(3) 再捕集の検討

メタノールで 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に希釈した混合標準溶液をテナックス TA(60/80 メッシュ)捕集管に、B.研究方法、3. 加熱脱着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(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に希釈した。その 100 μL を取り、1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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(1000 µg/mL)を4 µL (4 µg)添加した後、1000 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。

7. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 結果と考察

1. 加熱脱着法の検討

テナックス TA(60/80 メッシュ)捕集管に、500 µg/mLの混合標準溶液を1 µL(500 ng)と内部標準物質を添加し、分析を行った。スキャンモードで測定した際のトータルイオンクロマトグラム(TIC)および同じメソッドでVOC52種を測定した際のTICを図3に示す。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。

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(図4)。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)とジブ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(図5)。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(図6)。

(1) 検量線と下限値の検討

B.研究方法、5. 加熱脱着法の検討、(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。それぞれの物質について、定量下限値濃度から500 ngまでの範囲で作製した検量線を図7に示す。また、定量下限値と検量線の決

定係数を表 2 に示す。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によって、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

テナックス TA/カルボキセン 1000 の 2 層系捕集管およびテナックス TA(60/80 メッシュ) 捕集管に B. 研究方法、5. 加熱脱着法の検討、(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。その結果を表 3 に示す。

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。テナックス TA(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

加熱脱着分析では、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。通常の分析では、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。テナックス TA(60/80 メッシュ) 捕集管に B. 研究方法、5. 加熱脱着法の検討、(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。結果を表 4 に示す。

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(1000 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。スキャンモードで測定した際のトータルイオンクロマトグラム(TIC)および同じメソッドで VOC52 種を測定した際の TIC を図 8 および図 9 に示す。

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、加熱脱着法の際と同様に、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(1000 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着法と同様に行った。それぞれの物質について、定量下限値濃度から 100 ng までの範囲で作製した検量線を図 10(二硫化炭素)および図 11(ジクロロメタン)に示す。また、定量下限値と検量線の決定係数を表 5 に示す。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、加熱脱着法の検討と同様に、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、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、これらの点に注意をすることで、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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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。その結果を表 6 に示す。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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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(表 7)。そこで、4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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(表 8)。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。その結果を表 9 に示す。

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 25 L)。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る。

D. 結論

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、加熱脱離-GC/MS 法(加熱脱着法)および溶媒抽出-GC/MS 法(溶媒抽出法)による測定法の検討を行った。

加熱脱着法では、テナックス TA(60/80 メッシュ)を充填剤とした捕集管を用い、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。テナックス TA(60/80 メッシュ)に代わり、テナックス TA/カルボキセン 1000 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、テナックス TA(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、テナックス TA(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た。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。

文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., Sci. Total Environ., 491-492: 28-33 (2014)
- 5) 溝内重和、市場正良、宮島徹、兒玉宏樹、高椋利幸、染谷孝、上野大介、室内環境、17(2): 69-79 (2014)

E. 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. in press*

2. 学会発表

- 1) 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 Society for Environmental Epidemiology and International Society of Exposure Science - Asia Chapter 2016), June 2016, Sapporo

- 2) 武内伸治：居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)
- 3) 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)

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

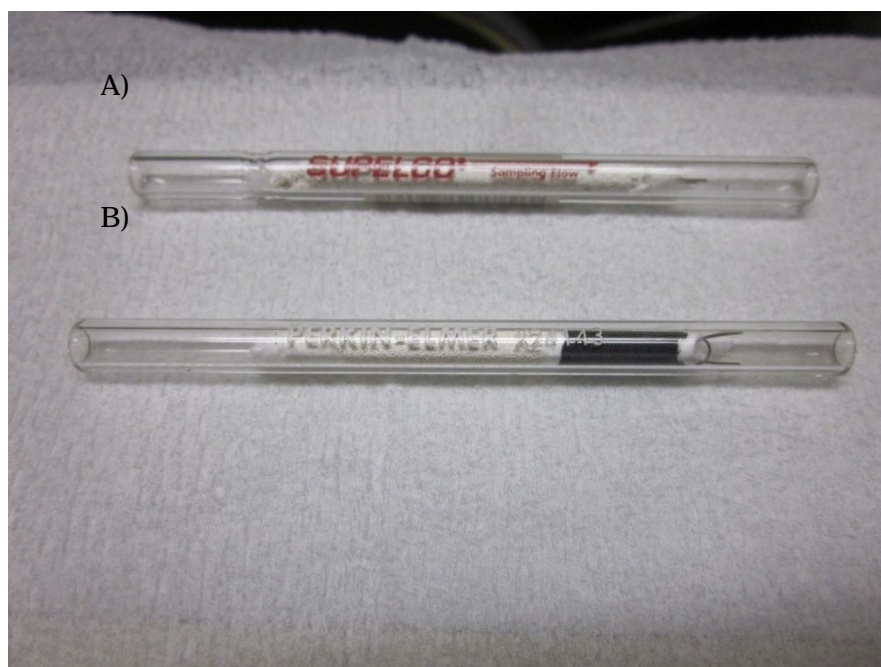


図1 加熱脱着法で使用した捕集管
 (A: テナックス TA (60/80 メッシュ)、B: テナックス TA/ カルボキセン 1000)

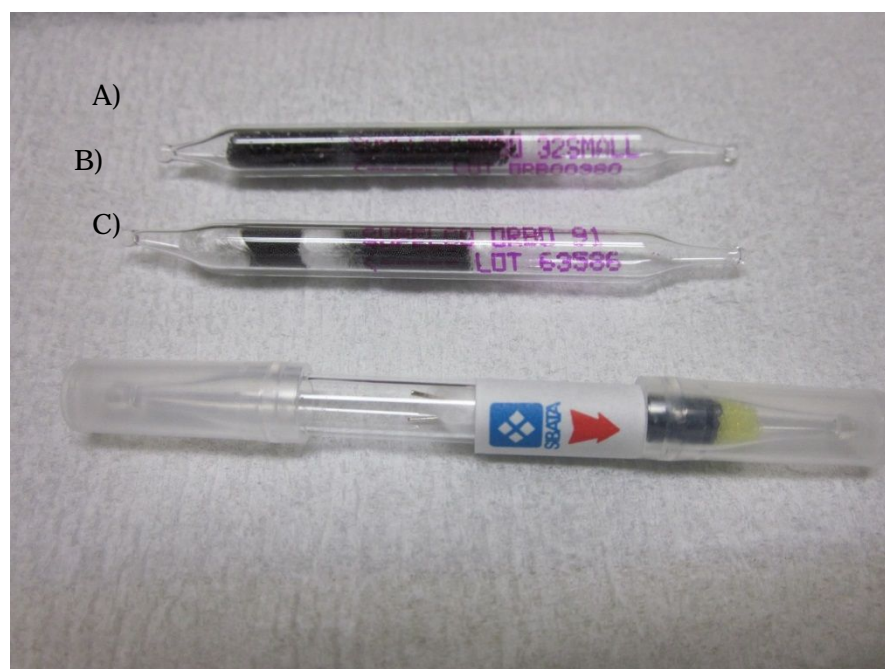


図2 溶媒抽出法で使用した捕集管
 (A: オルボ 32 Small、B: オルボ 91、C: シバタ製ヤシガラ活性炭)

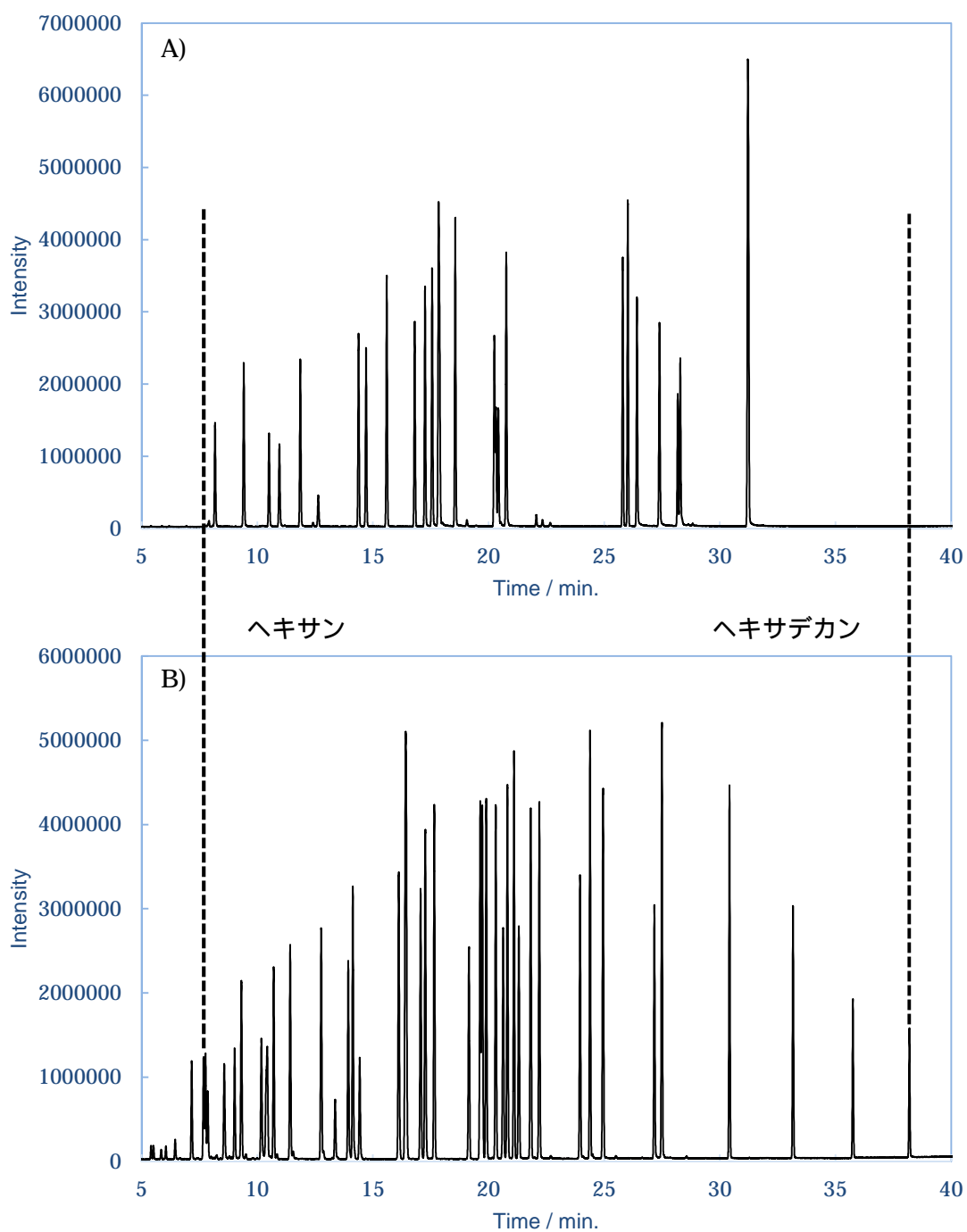


図3 加熱脱着法で測定した際のクロマトグラム
 (A: グリコールエーテル類 20 種および環状シロキサン類 4 種、B: VOC52 種)

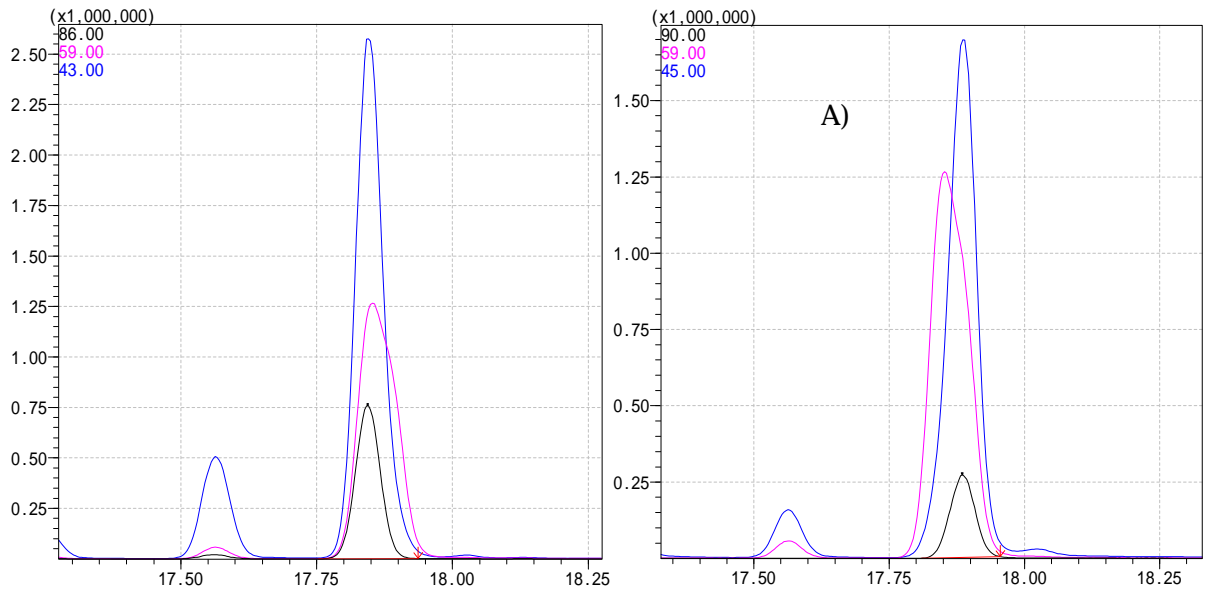


図4 加熱脱着法で測定した際のクロマトグラム
 (A: プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、B: ジエチレングリ
 コールモノメチルエーテル)

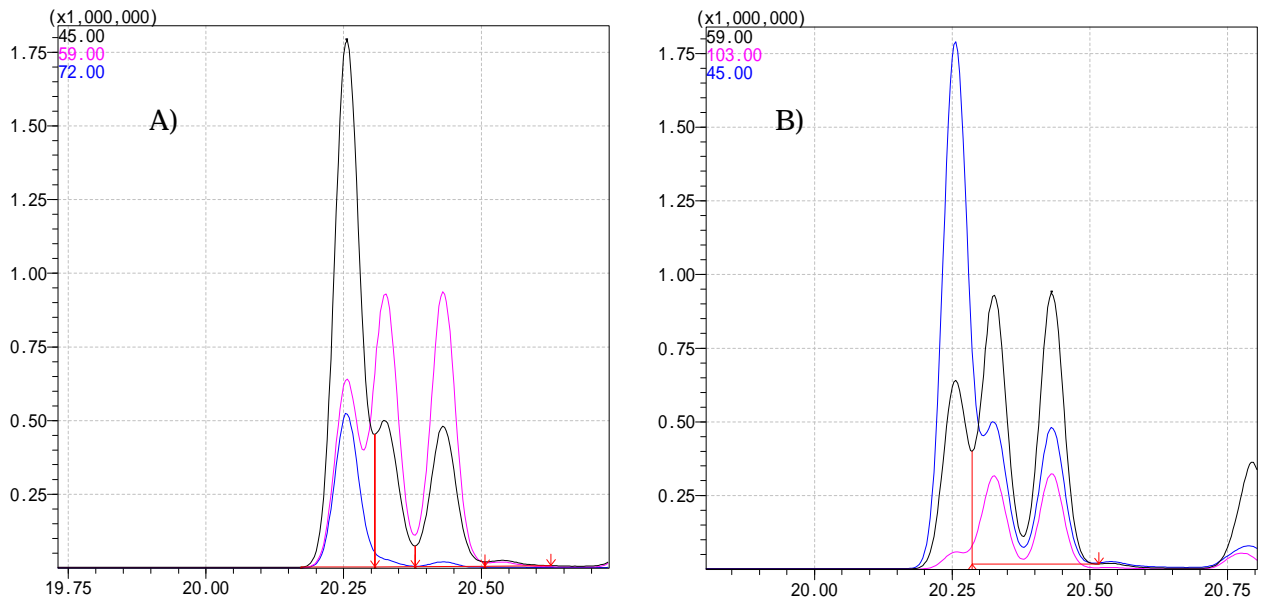


図5 加熱脱着法で測定した際のクロマトグラム
 (A: ジエチレングリコールモノエチルエーテル、B: ジプロピレングリコールモ
 ノメチルエーテル)

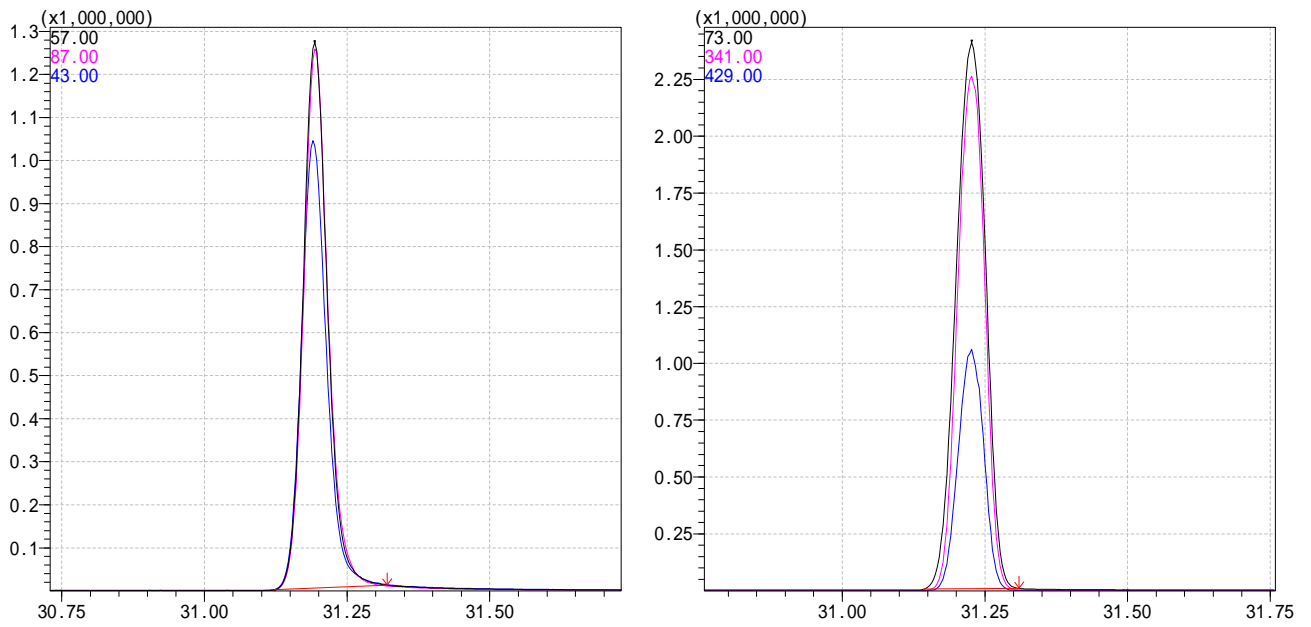


図6 加熱脱着法で測定した際のクロマトグラム
 (A: ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、B: ドデカメチルシクロヘキサシロキサン)

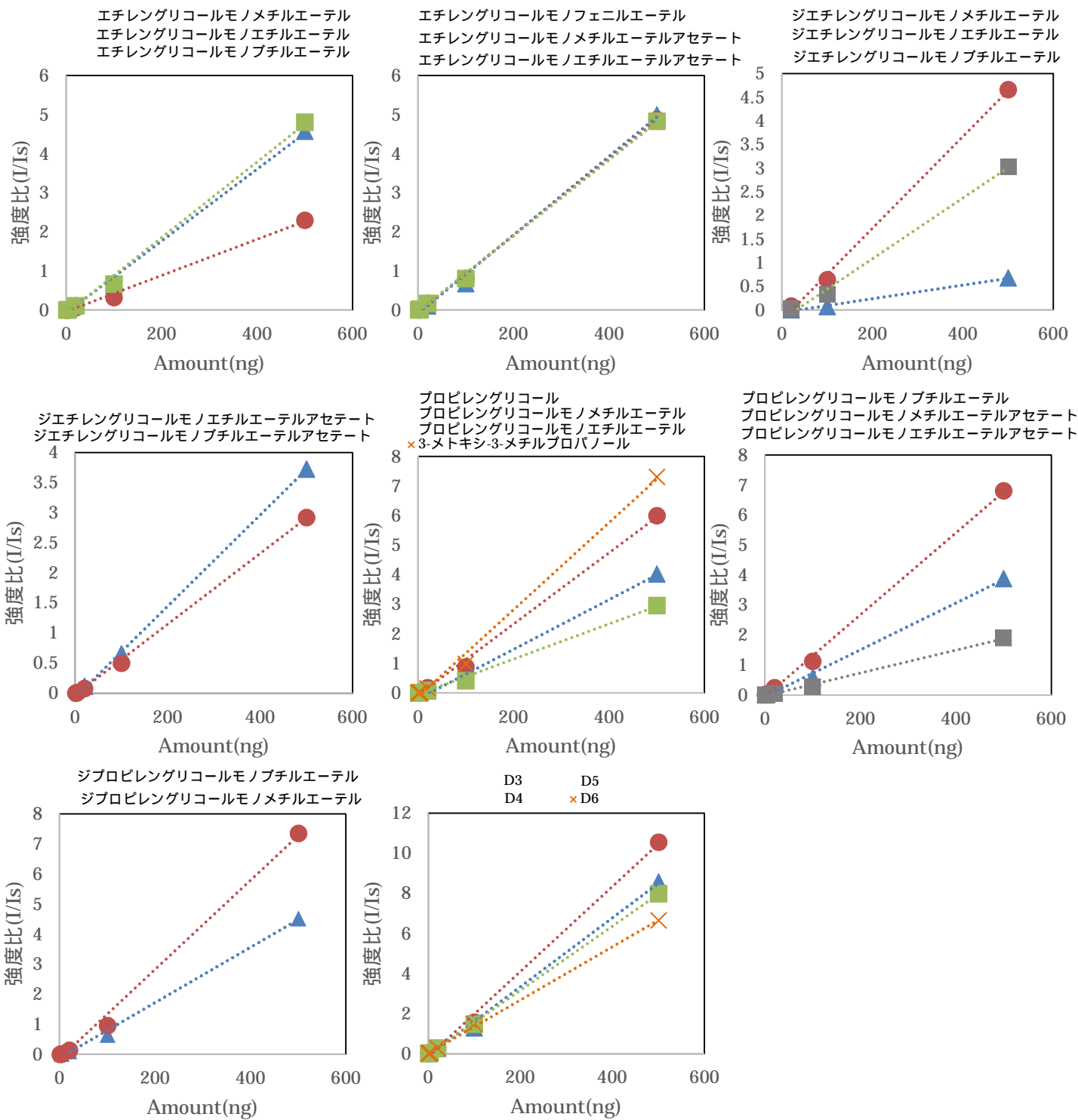


図7 加熱脱着法で測定した際の検量線(テナックスTA(60/80メッシュ)捕集管)

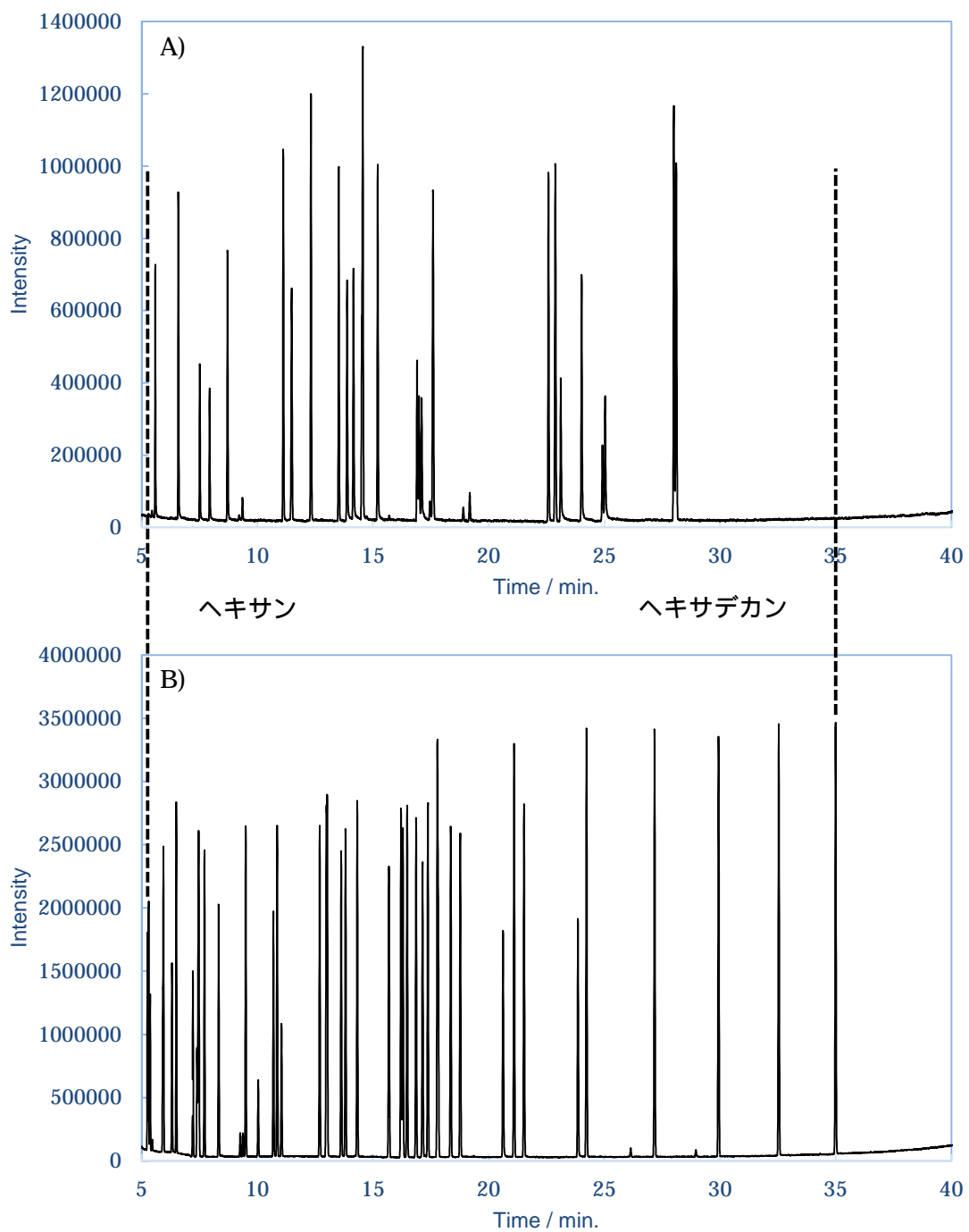


図8 二硫化炭素を溶媒とし、測定した際のクロマトグラム
 (A: グリコールエーテル類 20 種および環状シロキサン類 4 種、B: VOC52 種)

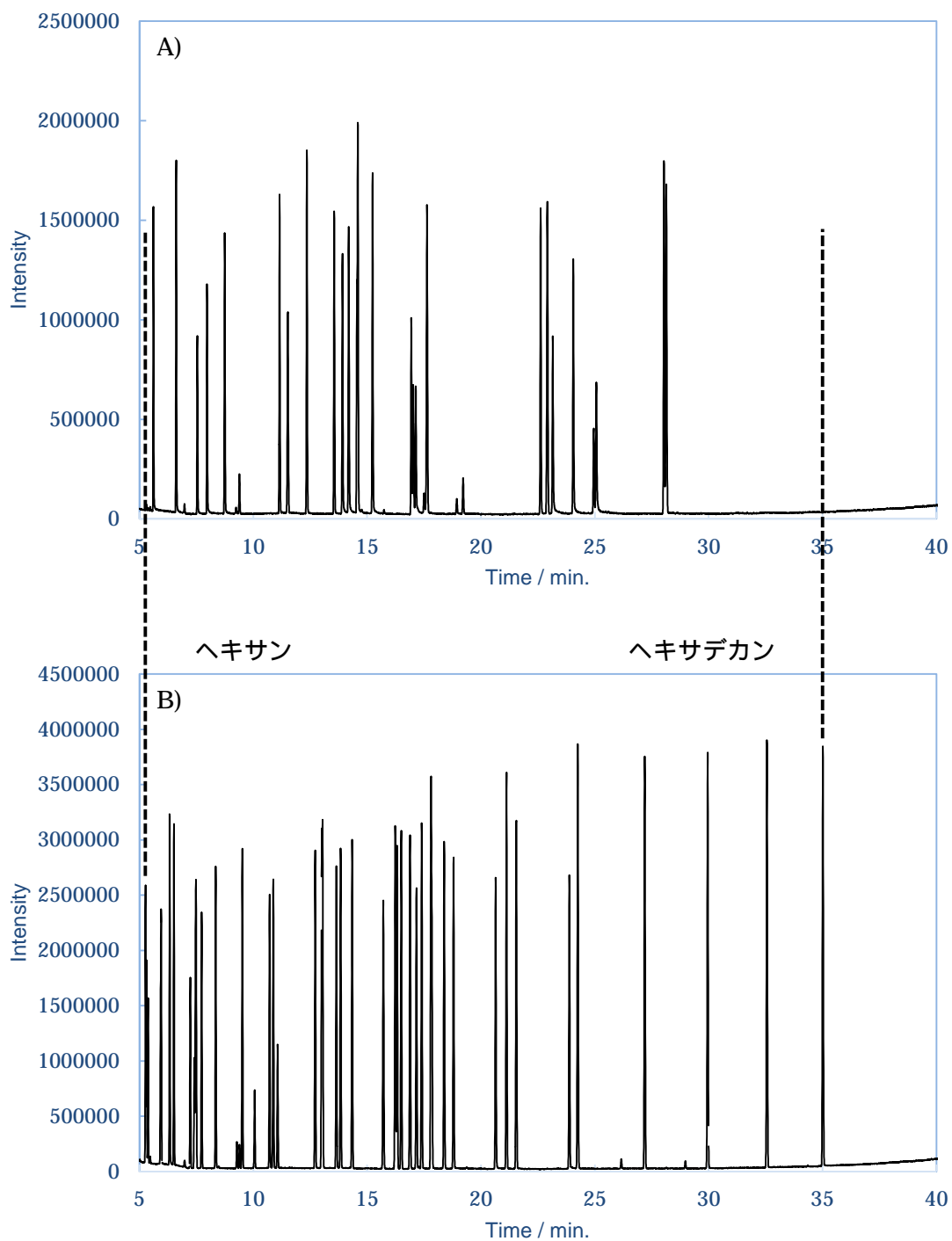


図9 ジクロロメタンを溶媒とし、測定した際のクロマトグラム
 (A: グリコールエーテル類 20 種および環状シロキサン類 4 種、B: VOC52 種)

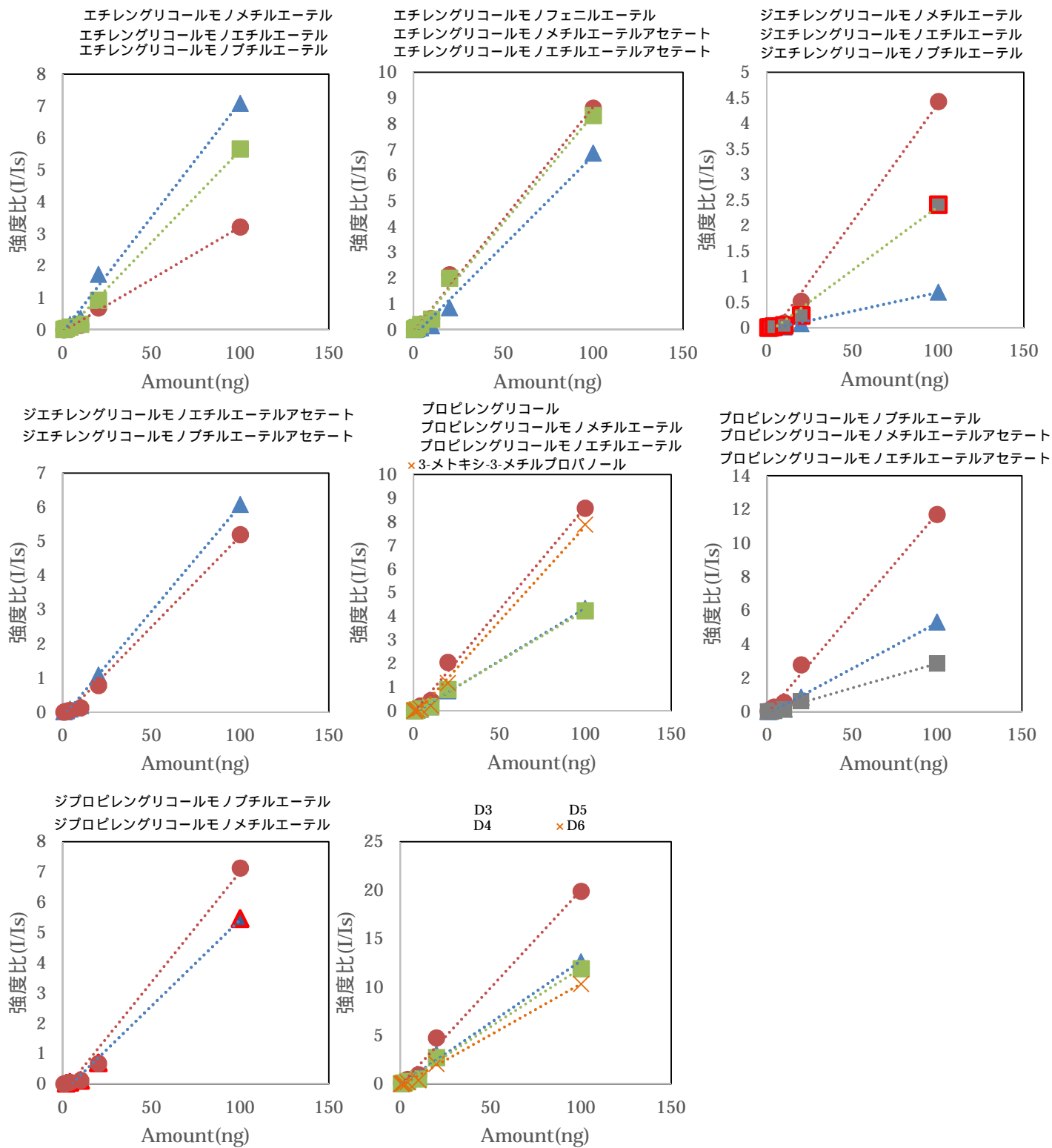


図 10 溶媒抽出法で測定した際の検量線(溶媒：二硫化炭素)
 (赤く縁取りしてあるマーカー： 決定係数が良くなかった測定対象物質)

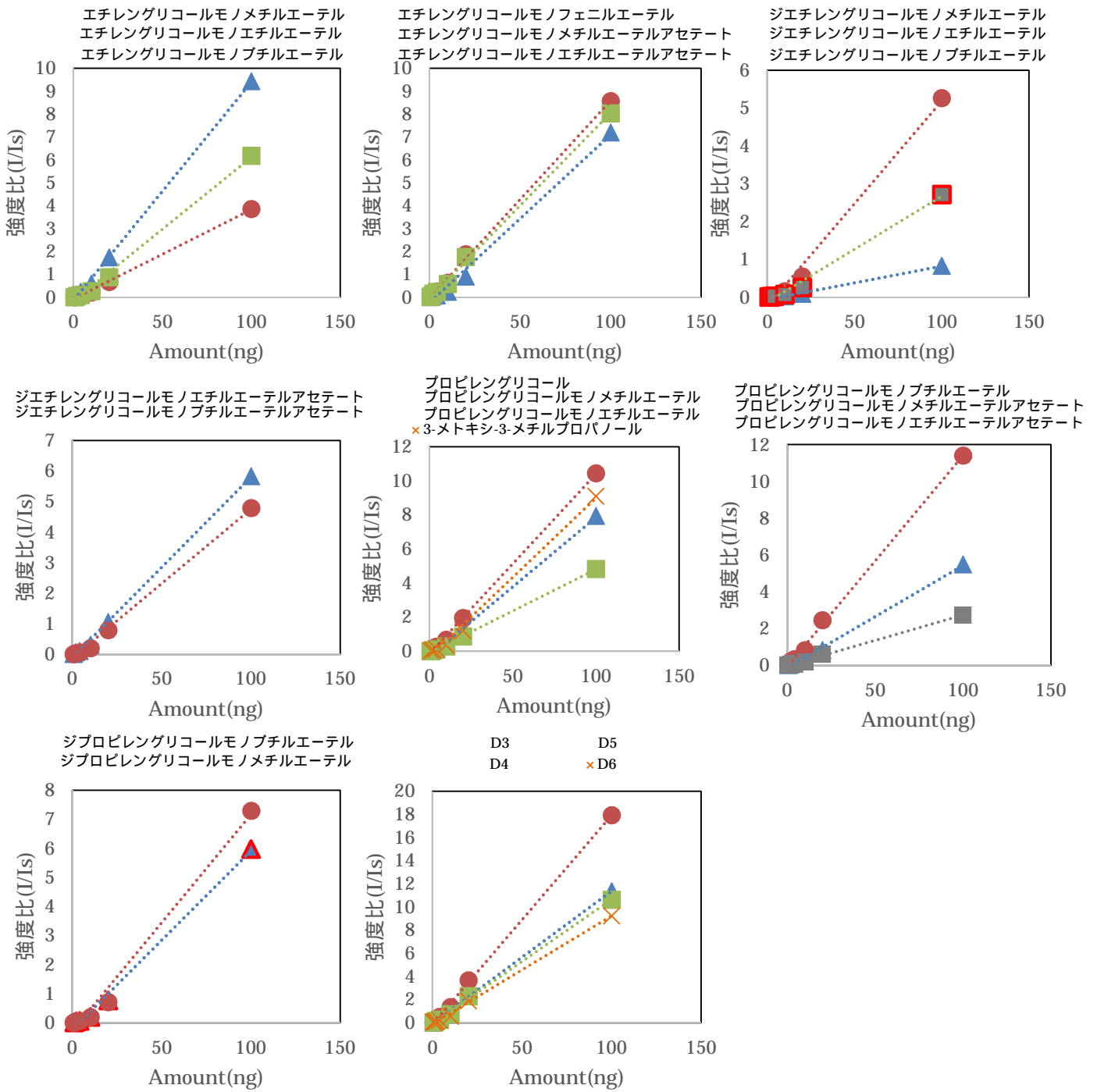


図 11 溶媒抽出法で測定した際の検量線(溶媒：ジクロロメタン)
(赤く縁取りしてあるマーカー： 決定係数が良くなかった測定対象物質)

表 1 定量イオン(保持時間順)

化合物名	保持時間(分)	m/z
エチレンジリコールモノメチルエーテル	7.796	45
プロピレンジリコールモノメチルエーテル	9.123	45
エチレンジリコールモノエチルエーテル	10.288	59
プロピレンジリコール	10.757	45
プロピレンジリコールモノエチルエーテル	11.710	59
トルエン-d8	12.509	98
エチレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	14.320	43
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	14.656	207
プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	15.561	43
エチレンジリコールモノエチルエーテルアセテート	16.784	43
エチレンジリコールモノブチルエーテル	17.229	57
3-メトキシ-3-メチルブタノール	17.540	73
プロピレンジリコールモノエチルエーテルアセテート	17.825	86
ジエチレンジリコールモノメチルエーテル	17.866	90
プロピレンジリコールモノブチルエーテル	18.545	45
ジエチレンジリコールモノエチルエーテル	20.242	45
ジプロピレンジリコールモノメチルエーテル	20.311	59
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	20.760	281
ジエチレンジリコールモノエチルエーテルアセテート	25.795	43
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	26.013	73
ジエチレンジリコールモノブチルエーテル	26.409	57
エチレンジリコールモノフェニルエーテル	27.378	94
ジプロピレンジリコールモノブチルエーテル	28.280	59
ジエチレンジリコールモノブチルエーテルアセテート	31.199	57
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	31.221	73

表2 加熱脱着法で測定した際の定量下限と決定係数

化合物名	定量下限(ng)	決定係数
エチレンジクロールモノメチルエーテル	1	0.997
エチレンジクロールモノエチルエーテル	1	0.997
エチレンジクロールモノブチルエーテル	1	0.997
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	1	0.996
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	1	0.999
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	1	0.999
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	20	0.995
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	20	0.998
ジエチレンジクロールモノブチルエーテル	20	0.995
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	20	1.000
ジエチレンジクロールモノブチルエーテルアセテート	1	0.999
プロピレンジクロール	20	0.997
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	1	0.997
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	1	0.997
プロピレンジクロールモノブチルエーテル	1	0.998
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	1	0.999
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	1	0.997
3-メトキシ-3-メチルブタノール	1	0.996
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	4	0.997
ジプロピレンジクロールモノブチルエーテル	1	0.995
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	1	0.998
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	1	0.998
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	1	1.000
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	1	0.999

表3 100 ng 添加した捕集管を測定した際の面積比(vs トルエン-d8)

化合物名	テナックスTA/カルボキセン1000		テナックスTA(60/80)		面積比の比較 (A/B x 100, %)
	面積比(平均) (A)	C.V.	面積比(平均) (B)	C.V.	
エチレンジクロールモノメチルエーテル	0.539177	11.8	0.585038	2.7	92.2
エチレンジクロールモノエチルエーテル	0.295122	11.1	0.297244	3.9	99.3
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	0.551222	8.6	0.568226	7.9	97.0
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	0.495160	11.4	0.528832	13.3	93.6
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	0.761898	9.8	0.737975	6.2	103.2
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	0.752159	9.7	0.729284	7.9	103.1
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	0.044244	6.4	0.055755	8.5	79.4
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	0.365382	3.7	0.443258	8.9	82.4
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	0.175719	8.8	0.228882	13.1	76.8
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	0.555191	8.3	0.544123	11.7	102.0
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセテート	0.403425	11.9	0.404447	15.0	99.7
プロピレンジクロール	0.311988	7.7	0.386949	3.1	80.6
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	0.793533	12.4	0.806746	2.9	98.4
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	0.400554	10.6	0.397483	5.1	100.8
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	0.480791	9.5	0.477779	6.9	100.6
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	1.058318	10.7	1.022798	6.6	103.5
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	0.258828	9.8	0.250257	7.6	103.4
3-メトキシ-3-メチルブタノール	0.789068	9.4	0.791673	7.5	99.7
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	0.497311	6.5	0.541202	8.8	91.9
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	0.712819	7.6	0.761609	13.0	93.6
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	0.929397	11.1	1.023107	9.7	90.8
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	1.556303	8.5	1.563668	9.1	99.5
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	1.287687	7.2	1.220767	9.6	105.5
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	1.217936	6.4	1.161293	11.2	104.9

表4 再捕集した際の面積比 (vs トルエン-d8)

化合物名	1回目		2回目		面積比の比較 (A/B x 100, %)
	面積比(平均) (A)	C.V.	面積比(平均) (B)	C.V.	
エチレンジクロールモノメチルエーテル	0.468069	4.5	0.455168	3.1	102.8
エチレンジクロールモノエチルエーテル	0.244448	2.6	0.242800	2.4	100.7
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	0.502252	2.4	0.509007	4.1	98.7
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	0.275877	6.5	0.269926	8.5	102.2
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	0.667509	2.2	0.698521	3.9	95.6
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	0.681337	2.6	0.711557	4.9	95.8
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	0.046364	8.4	0.047153	1.2	98.3
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	0.349427	5.4	0.340004	3.9	102.8
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	0.130831	5.8	0.135026	10.4	96.9
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	0.480663	2.4	0.515764	4.3	93.2
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテルアセテート	0.262981	2.8	0.273843	2.3	96.0
プロピレンジクロール	0.301498	3.7	0.288482	2.5	104.5
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	0.696572	3.1	0.691016	2.8	100.8
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	0.345407	2.6	0.345267	2.4	100.0
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	0.438531	2.1	0.447997	5.1	97.9
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	0.962267	2.7	1.002777	4.8	96.0
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	0.235656	2.9	0.240723	5.1	97.9
3-メトキシ-3-メチルブタノール	0.703929	2.8	0.672379	4.4	104.7
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	0.547199	1.3	0.558511	4.6	98.0
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	0.576696	4.4	0.582121	4.2	99.1
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	0.823934	7.0	0.786176	1.8	104.8
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	1.384075	3.3	1.345064	3.1	102.9
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	1.117208	1.9	1.095139	4.0	102.0
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	0.964887	3.0	0.960579	5.2	100.4

表5 溶媒抽出法で測定した際の定量下限と決定係数

化合物名	二硫化炭素		ジクロロメタン	
	定量下限(ng)	決定係数	定量下限(ng)	決定係数
1-ヒンゲリコールモノメチルエーテル	1	0.994	0.5	0.999
1-ヒンゲリコールモノエチルエーテル	0.5	0.997	0.5	0.998
1-ヒンゲリコールモノプロピルエーテル	0.5	0.996	0.5	0.996
1-ヒンゲリコールモノフェニルエーテル	0.5	0.992	0.5	0.994
1-ヒンゲリコールモノメチルエーテルアセテート	0.5	0.994	0.5	0.999
1-ヒンゲリコールモノエチルエーテルアセテート	0.5	0.995	0.5	0.999
2-ヒンゲリコールモノメチルエーテル	2	0.994	4	0.997
2-ヒンゲリコールモノエチルエーテル	2	0.994	1	0.992
2-ヒンゲリコールモノプロピルエーテル	1	0.990	1	0.990
2-ヒンゲリコールモノエチルエーテルアセテート	0.5	0.996	0.5	0.998
2-ヒンゲリコールモノプロピルエーテルアセテート	0.5	0.995	0.5	0.997
プロピルヒンゲリコール	1	0.997	1	0.995
プロピルヒンゲリコールモノメチルエーテル	0.5	0.995	0.5	0.999
プロピルヒンゲリコールモノエチルエーテル	0.5	0.997	0.5	0.999
プロピルヒンゲリコールモノプロピルエーテル	0.5	0.996	0.5	0.996
プロピルヒンゲリコールモノメチルエーテルアセテート	0.5	0.995	0.5	0.999
プロピルヒンゲリコールモノエチルエーテルアセテート	0.5	0.996	0.5	0.998
3-メトキシ-3-メチルブタノール	0.5	0.995	1	0.995
ジプロピルヒンゲリコールモノメチルエーテル	2	0.995	1	0.995
ジプロピルヒンゲリコールモノプロピルエーテル	0.5	0.988	0.5	0.989
ヘキサメチルシクロトランジロキサン(D3)	0.5	0.994	0.5	0.999
オクタメチルシクロトランジロキサン(D4)	0.5	0.995	0.5	0.999
デカメチルシクロヘンタジロキサン(D5)	0.5	0.996	0.5	0.999
ドデカメチルシクロヘキサジロキサン(D6)	0.5	0.997	0.5	0.998

表6 溶媒抽出法による回収率(%、トルエン-d8 に対する面積比で計算)

化合物名	シバタ製ヤシガラ活性炭				オルボ32Small				オルボ91			
	二硫化炭素		ジクロロメタン		二硫化炭素		ジクロロメタン		二硫化炭素		ジクロロメタン	
	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目
1-ヒンゲリコールモノメチルエーテル	75.4	0	152.1	0	54.1	0	123.2	0	76.5	0	156.2	0
1-ヒンゲリコールモノエチルエーテル	79.4	0	160.9	0	62.5	0	121.8	1.0	76.7	0	155.3	0
1-ヒンゲリコールモノプロピルエーテル	84.7	0	159.5	0	66.5	0	120.1	0.8	75.7	0	152.8	0
1-ヒンゲリコールモノフェニルエーテル	56.9	0	79.4	0	34.7	0	44.3	0	50.5	0	70.1	0
1-ヒンゲリコールモノメチルエーテルアセテート	83.4	0	162.7	0	78.7	0	124.1	1.3	78.8	0	161.8	0
1-ヒンゲリコールモノエチルエーテルアセテート	84.3	0	162.0	0	78.9	0	124.8	1.2	78.1	0	161.9	0
2-ヒンゲリコールモノメチルエーテル	65.6	0	131.2	0	14.6	0	80.6	0	59.3	0	134.2	0
2-ヒンゲリコールモノエチルエーテル	74.7	0	152.5	0	25.6	0	96.3	0	64.8	0	145.5	0
2-ヒンゲリコールモノプロピルエーテル	76.8	0	152.7	0	34.7	0	98.8	0	68.4	0	150.0	0
2-ヒンゲリコールモノエチルエーテルアセテート	84.9	0	171.0	0	64.4	0	122.7	0.5	70.4	0	156.9	0
2-ヒンゲリコールモノプロピルエーテルアセテート	69.9	0	150.0	0	67.2	0	110.7	0	68.3	0	149.2	0
プロピルヒンゲリコール	18.3	0	66.8	0	11.6	0	75.6	0	44.6	0	130.9	0
プロピルヒンゲリコールモノメチルエーテル	80.9	0	158.6	0	68.2	0	122.9	0.8	79.7	0	156.4	0
プロピルヒンゲリコールモノエチルエーテル	79.6	0	158.7	0	68.4	0	122.1	1.0	77.6	0	154.6	0
プロピルヒンゲリコールモノプロピルエーテル	81.3	0	160.3	0	67.1	0	119.5	0.7	73.0	0	151.4	0
プロピルヒンゲリコールモノメチルエーテルアセテート	85.0	0	163.1	0	80.8	0	126.2	1.4	80.6	0	160.7	0
プロピルヒンゲリコールモノエチルエーテルアセテート	84.8	0	155.0	0	77.6	0	121.3	1.0	83.7	0	156.7	0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	81.6	0	163.9	0	69.4	0	122.8	0.7	70.1	0.6	133.9	3.1
ジプロピルヒンゲリコールモノメチルエーテル	75.4	0	145.3	0	38.7	0	106.3	0	65.1	0	139.9	0
ジプロピルヒンゲリコールモノプロピルエーテル	78.7	0	155.4	0	57.9	0	109.2	0.6	70.4	0	149.5	0
ヘキサメチルシクロトランジロキサン(D3)	78.6	0	138.2	0	81.0	0	112.7	2.2	20.6	7.1	37.2	13.6
オクタメチルシクロトランジロキサン(D4)	77.8	0	146.0	0	80.5	0	122.1	2.1	10.4	12.9	23.4	16.1
デカメチルシクロヘンタジロキサン(D5)	71.4	0	147.7	0	76.9	0	120.1	0.8	36.8	14.7	64.5	24.3
ドデカメチルシクロヘキサジロキサン(D6)	66.2	0	134.5	0	73.0	0	107.2	0	71.0	1.3	130.5	5.3

表7 測定時のトルエン-d8 のピーク強度(面積値)

化合物名	二硫化炭素				ジクロロメタン			
	吸着剤なし	シバタ	オルボ32	オルボ91	吸着剤なし	シバタ	オルボ32	オルボ91
トルエン-d8	3246604	3475102	3355740	3316523	3564450	1669578	2439555	1884566
(捕集剤なしに対する割合、%)	-	107.0	103.4	102.2	-	46.8	68.4	52.9

表8 標準溶液に吸着剤を添加した際のトルエン-d8 のピーク強度(面積値)の変化

化合物名	二硫化炭素				ジクロロメタン			
	吸着剤なし	シバタ	オルボ32	オルボ91	吸着剤なし	シバタ	オルボ32	オルボ91
トルエン-d8	3246604	3368430	2857022	2834733	3564450	2052739	1825154	2548947
(捕集剤なしに対する割合、%)	-	103.8	88.0	87.3	-	57.6	51.2	71.5

表9 溶媒抽出法による回収率(%、面積値で計算)

化合物名	シバタ製ヤシガラ活性炭				オルボ32Small				オルボ91			
	二硫化炭素		ジクロロメタン		二硫化炭素		ジクロロメタン		二硫化炭素		ジクロロメタン	
	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目
エチレンジクロロモノメチルエーテル	80.7	0	71.2	0	55.9	0	84.3	0	78.1	0	82.6	0
エチレンジクロロモノエチルエーテル	85.0	0	75.4	0	64.6	0	83.4	0.8	78.4	0	82.1	0
エチレンジクロロモノプロピルエーテル	90.7	0	74.7	0	68.8	0	82.2	0.6	77.4	0	80.8	0
エチレンジクロロモノフェニルエーテル	60.9	0	37.2	0	35.9	0	30.3	0	51.6	0	37.0	0
エチレンジクロロモノメチルエーテルアセテート	89.2	0	76.2	0	81.4	0	84.9	1.0	80.4	0	85.5	0
エチレンジクロロモノエチルエーテルアセテート	90.2	0	75.9	0	81.6	0	85.4	0.9	79.8	0	85.6	0
ジエチレンジクロロモノメチルエーテル	70.2	0	61.5	0	15.1	0	55.2	0	60.5	0	70.9	0
ジエチレンジクロロモノエチルエーテル	80.0	0	71.4	0	26.4	0	65.9	0	66.2	0	76.9	0
ジエチレンジクロロモノプロピルエーテル	82.2	0	71.5	0	35.9	0	67.6	0	69.9	0	79.3	0
ジエチレンジクロロモノエチルエーテルアセテート	90.9	0	80.1	0	66.6	0	84.0	0	71.9	0	83.0	0
ジエチレンジクロロモノプロピルエーテルアセテート	74.8	0	70.3	0	69.5	0	75.7	0	69.8	0	78.9	0
プロピレンジクロロ	19.6	0	31.3	0	12.0	0	51.8	0	45.6	0	69.2	0
プロピレンジクロロモノメチルエーテル	86.6	0	74.3	0	70.5	0	84.1	0.6	81.4	0	82.7	0
プロピレンジクロロモノエチルエーテル	85.2	0	74.3	0	70.7	0	83.5	0.8	79.3	0	81.7	0
プロピレンジクロロモノプロピルエーテル	87.1	0	75.1	0	69.3	0	81.8	0.5	74.6	0	80.1	0
プロピレンジクロロモノメチルエーテルアセテート	91.0	0	76.4	0	83.5	0	86.4	1.1	82.3	0	85.0	0
プロピレンジクロロモノエチルエーテルアセテート	90.7	0	72.6	0	80.2	0	83.0	0.8	85.5	0	82.9	0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	87.4	0	76.8	0	71.8	0	84.0	0.5	71.6	0.7	70.8	2.2
ジプロピレンジクロロモノメチルエーテル	80.7	0	68.1	0	40.0	0	72.7	0	66.5	0	74.0	0
ジプロピレンジクロロモノプロピルエーテル	84.2	0	72.8	0	59.9	0	74.7	0.5	71.9	0	79.1	0
ヘキサメチルシクロトリスロキサン(D3)	84.1	0	64.8	0	83.7	0	77.1	1.7	21.0	7.7	19.7	9.7
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	83.3	0	68.4	0	83.2	0	83.6	1.6	10.6	13.9	12.4	11.5
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	76.4	0	69.2	0	79.5	0	82.2	0.6	37.6	15.9	34.1	17.3
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	70.9	0	63.0	0	75.4	0	73.3	0	72.5	1	69.0	3.8

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
- 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 第一室長
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 研究助手
斎藤育江 東京都健康安全研究センター 主任研究員
大貫 文 東京都健康安全研究センター 主任研究員

研究要旨

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。測定対象物質は、リン酸トリエチル（TEP）、リン酸トリブチル、リン酸トリス（2-クロロイソプロピル）及びリン酸トリスブトキシエチル等の13物質である。分析法の検討では、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 × 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、引き続き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した。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の測定方法について検討を行ったので結果を報告する。

B. 研究方法

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-ethylhexyldiphenyl) phosphate (EHDPHP)、Tris(butoxyethyl)phosphate(TBEP)、Tris(crecyldiphenyl)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。

筆者らのこれまでの報告では¹⁻³⁾、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）を組み合わせたろ紙サンプラーで、同時捕集が可能であることが判明している。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、昨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 μm、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）を比較した。

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。筆者らは、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 を使い、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。

各サンプラーの概要を図 1 に示す。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 (図 1、左側)。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 (図 1、右側)。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) が充填されており、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。

ろ紙サンプラーの調整方法を図 2 に示す。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 µg/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。室内空気の同時採取のフローを図 3 に示す。

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気中濃度は、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. 結果

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 により分析したリン酸トリエステル類のクロマトグ

ラムを図4に示す。Method 1は、昨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、初期温度を下げたところ、初期温度が60ではまだ検出されず（Method 2）、50まで下げるとTEPが検出されることがわかった（Method 3）。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 1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 4）、TCP及びTXPのピーク高が増加し、Method 3（50（3 min）- 15 /min - 110 - 8 /min - 230 - 15 /min - 250（5 min））の条件が適切であることがわかった。

Method 4の分析条件を表1に、Method 3により分析したフタル酸エステル類のクロマトグラフを図5に示す。DINP及びDIDPの保持時間及び検出感度は、昨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）を表2に示す。いずれの内部標準物質でもR²は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）。装置の分析条件を表3に、分析により得られたクロマトグラムを図6に示す。クロマトグラムの縦軸を見ると、AbundanceはMS<NPD<FPDの順に大きいことがわかる。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。結果を表4に示す。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。結果を表5に示す。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を表6に示す。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。各サンプラーによる測定結果を表 7 に示す。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を表 8 に示す。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の結果を表 9 に、フタル酸エステル類の結果を表 10 に示す。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 (表 9)。

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、ガラス織

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（表 10）。

D. 考察

筆者らのこれまで調査¹⁻³⁾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、今回の研究により、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%⁴⁾、QM-A は 99.95%以上⁵⁾、QR-100 は 99.99%⁶⁾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るろ紙サンプラーでは、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が異なり、2500QAT-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 15mm であるのに対し、ろ紙サンプラーの径は 47mm 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に、粒子の捕集効率が低かったと考えられた。

E. 結論

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、EHDPPh、TBEP、CDPhP、TEHP、TCP 及び TXP の 13 物質である。

分析法の検討では、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。

文献

- 1) 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
- 2) 斎藤育江、大貫 文、瀬戸 博：室内空气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
- 3) Ikue Saito, Aya Onuki and Hiroshi Seto : Indoor organophosphate and poly-brominated flame retardants in Tokyo, Indoor Air, 17, p28-36, 2007
- 4) 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_pall_flexfilter.pdf
- 5) 三商：商品詳細 ワットマン石英繊維濾紙 QM-A 47
<http://san-web.co-sansyo.co.jp/SanOutWeb/d>

etail/n_detail_15-1313.html

6)ADVANTEC：シリカ濾紙 QR-100

<https://www.advantec.co.jp/products/detail/?id=734>

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）

F. 研究発表

1. 論文発表 なし

2. 学会発表

- 1) 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

G. 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

表1 GC/MSによるリン酸トリエステル類の分析条件

Gas Chromatograph	GC-2010	
Mass spectral detector	GCMS-QP2010	
Column	DB-1 15 m×0.25 mm i.d.×0.1 μm	
Oven temperature	50°C (3 min)-15°C/min-110°C-8°C/min-230°C-15°C /min-250°C (5 min)	
Carrier gas	Helium, 50 kPa(constant pressure mode)	
Inlet temperature	280°C	
Injection volume	1μL, splitless mode (purge on time 3 min)	
Detector temperature	260°C	
Acquisition mode	SIM	
Compounds	Quantification Ion	Confirmation Ion
TEP	155	99
TPP	99	141
TBP	99	155
TCEP	249	251
TCIPP	125	99
TDCPP	191	99
TBEP	125	85
TPhP	326	325
EHDPhP	251	250
TEHP	113	99
CDPhP	340	339
TCP	368	367
TXP	410	193
DnBP-d ₄	153	-
DEHP-d ₄	153	-

表2 2種の内部標準物質を用いた内部標準法による検量線の決定係数(R²)比較

Compounds	内部標準物質	
	DnBP-d ₄	DEHP-d ₄
TEP	0.9975	0.9899
TPP	0.9986	0.9917
TBP	0.9989	0.9930
TCEP	0.9983	0.9967
TCIPP	0.9984	0.9954
TDCPP	0.9946	0.9996
TBEP	0.9811	0.9979
TPhP	0.9964	0.9961
EHDPhP	0.9912	0.9995
TEHP	0.9918	0.9989
CDPhP	0.9895	0.9985
TCP	0.9950	0.9972
TXP	0.9931	0.9970

表 3 3種の検出器を用いたリン酸トリエステル類の分析条件(MS、NPD、FPD)

Gas Chromatograph	Agilent Technologies 7890B
Column	DB-5 30 m×0.32 mm i.d.×0.25 μm
Oven temperature	70°C (2 min)-15°C/min-170°C-5°C/min-220°C-20°C /min-280°C (10 min)
Carrier gas	Helium, 70 kPa(constant pressure mode)
Inlet temperature	280°C
Injection volume	1μL, splitless mode (purge on time 3 min)
Splitter	3 way splitter
Mass spectral detector	Agilent Technologies 5977A MSD
Detector temperature	260°C
Acquisition mode	SIM
Nitrogen phosphorous detector	Blos NPD
Detector temperature	320°C
Make up gas	Helium, 10 mL/min
Hydrogen flow	3 mL/min
Air flow	120 mL/min
Flame photometric detector	FPD Plus
Detector temperature	250°C
Make up gas	Helium, 60 mL/min
Hydrogen flow	60 mL/min
Air flow	60 mL/min

表 4 各検出器によるリン酸トリエステル類のピーク高及びピーク高比の比較

物質名	検出器		
	MS	NPD(NPD/MS)	FPD(FPD/MS)
TEP	81,313 (1)	911,853 (11.2)	2,135,979 (26.3)
TPP	191,232 (1)	1,652,579 (8.6)	3,300,514 (17.3)
TBP	133,643 (1)	1,064,900 (8.0)	2,099,103 (15.7)
TCEP	27,057 (1)	460,358 (17.0)	846,058 (31.3)
TCIPP	58,883 (1)	1,008,229 (17.1)	2,012,750 (34.2)
TDCPP	26,813 (1)	325,624 (14.0)	1,172,125 (50.6)
TBEP	6,025 (1)	467,518 (77.6)	1,501,081 (249)
TPhP	137,748 (1)	473,171 (3.4)	1,838,303 (13.3)
EHDPhP	133,637 (1)	392,656 (2.9)	968,701(7.2)
TEHP	25,151 (1)	642,403 (25.5)	1,069,713 (42.5)
CDPhP	12,185 (1)	34,330 (2.8)	240,078 (19.7)
TCP	18,112 (1)	26,242 (1.5)	387,043 (21.4)
TXP	4,099 (1)	17,336 (4.2)	27,156 (6.6)

表 5 GC/MS 分析によるリン酸トリエステル類の定量下限値(ng/m³)

Compounds	空気採取量条件	
	2 L/min×24h	10 L/min×24h
TEP	2.0	0.40
TPP	2.0	0.40
TBP	2.5	0.50
TCEP	16.5	3.5
TCIPP	7.5	1.5
TDCPP	7.5	1.5
TBEP	20.0	4.0
TPhP	2.5	0.50
EHDPhP	2.5	0.50
TEHP	3.0	0.60
CDPhP	15.0	3.0
TCP	7.5	1.5
TXP	25.0	5.0

表 6 各サンプラーを使用したリン酸トリエステル類の回収率(%)

	TEP	TPP	TBP	TCEP
QAT+ODS	96.4 ± 3.8	92.9 ± 7.6	92.7 ± 5.0	89.1 ± 6.7
QMA+ODS	93.4 ± 2.8	99.5 ± 1.5	93.1 ± 2.2	93.7 ± 4.7
QR+ODS	96.0 ± 2.6	94.5 ± 2.1	92.7 ± 3.5	96.1 ± 6.3
ODS	97.5 ± 1.5	82.6 ± 2.4	88.8 ± 1.9	92.0 ± 1.9
AERO400	73.4 ± 7.0	99.0 ± 7.6	92.6 ± 3.0	96.1 ± 3.8
AERO800	82.3 ± 4.5	89.5 ± 9.3	95.9 ± 4.3	98.2 ± 6.8
	TCIPP	TDCPP	TPhP	EHDPhP
QAT+ODS	93.7 ± 6.3	86.5 ± 6.3	91.0 ± 9.9	93.2 ± 6.0
QMA+ODS	95.9 ± 4.3	85.5 ± 3.0	93.3 ± 8.2	86.2 ± 2.5
QR+ODS	91.1 ± 5.0	98.5 ± 8.0	95.9 ± 2.1	94.7 ± 1.0
ODS	88.8 ± 4.2	88.9 ± 3.2	99.7 ± 2.5	84.9 ± 9.6
AERO400	91.3 ± 3.1	96.1 ± 3.3	92.2 ± 6.3	98.0 ± 3.0
AERO800	94.7 ± 8.5	93.2 ± 4.9	93.4 ± 3.4	93.7 ± 7.4
	TBEP	CDPhP	TEHP	TCP
QAT+ODS	93.0 ± 12.4	89.4 ± 4.5	89.7 ± 5.4	90.3 ± 8.8
QMA+ODS	99.1 ± 1.5	81.8 ± 3.8	84.5 ± 3.9	91.7 ± 3.9
QR+ODS	98.5 ± 3.2	97.3 ± 2.6	91.8 ± 1.2	92.9 ± 4.7
ODS	82.4 ± 9.2	93.4 ± 6.8	90.5 ± 9.0	80.3 ± 9.3
AERO400	91.7 ± 4.0	93.3 ± 5.0	93.6 ± 4.2	98.9 ± 4.6
AERO800	95.9 ± 13.2	89.3 ± 8.6	96.9 ± 2.9	91.7 ± 2.7
	TXP			
QAT+ODS	97.1 ± 1.4			
QMA+ODS	96.0 ± 10.2			
QR+ODS	94.9 ± 8.3			
ODS	80.0 ± 9.1			
AERO400	86.3 ± 1.9			
AERO800	93.2 ± 2.0			

QAT : 2500QAT-UP、QMA : QM-A、QR : QR-100、AERO400 : AERO LE Cartridge SDB400HF、
AERO800 : AERO LE Cartridge SDB800HF

表7 各サンプラーを使用したリン酸トリエステル類の同時測定結果(ng/m³)

	TBP	TCEP	TCIPP	TPhP
QAT+ODS	1.5 ± 0.20	4.4 ± 0.65	7.8 ± 0.30	0.50 ± 0.05
QMA+ODS	1.4 ± 0.11	5.1 ± 0.73	8.5 ± 0.41	0.51 ± 0.09
QR+ODS	1.1 ± 0.39	3.9 ± 0.86	7.0 ± 0.92	< 0.50
QAT+ODS	3.0 ± 0.41	9.2 ± 1.3	13.1 ± 0.48	0.69 ± 0.06
ODS	3.3 ± 0.72	12.1 ± 0.3	15.6 ± 0.96	0.80 ± 0.07
AERO400	3.7 ± 0.09	12.5 ± 1.4	15.6 ± 0.59	0.78 ± 0.06
AERO800	3.5 ± 0.50	12.3 ± 0.6	15.6 ± 1.55	0.79 ± 0.05
	TBEP			
QAT+ODS	< 4.0			
QMA+ODS	< 4.0			
QR+ODS	< 4.0			
QAT+ODS	4.9 ± 0.39			
ODS	5.5 ± 0.43			
AERO400	5.2 ± 0.76			
AERO800	6.0 ± 1.8			

表 8 各サンプラーを使用したフタル酸エステル類の同時測定結果(ng/m³)

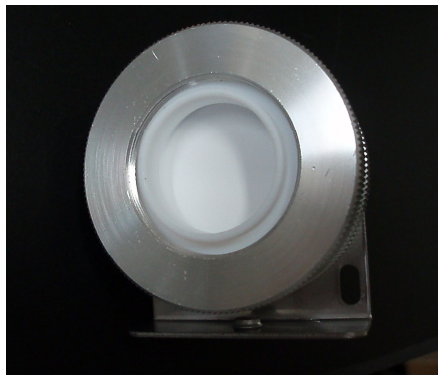
	DEP	DiBP	DnBP	BBP
QAT+ODS	154 ± 14.6	18.9 ± 1.6	96.7 ± 4.1	15.8 ± 1.9
QMA+ODS	157 ± 20.1	20.6 ± 1.7	99.1 ± 3.0	18.0 ± 2.5
QR+ODS	158 ± 14.3	19.2 ± 1.5	94.5 ± 2.9	15.6 ± 2.8
QAT+ODS	181 ± 19.1	37.6 ± 2.5	191 ± 6.8	16.8 ± 1.6
ODS	181 ± 18.0	37.3 ± 4.1	191 ± 15.4	19.8 ± 2.4
AERO400	197 ± 12.7	37.0 ± 1.2	187 ± 9.5	20.5 ± 2.5
AERO800	177 ± 22.7	36.1 ± 3.3	177 ± 15.8	20.8 ± 2.0
DEHP				
QAT+ODS	228 ± 16.8			
QMA+ODS	252 ± 21.3			
QR+ODS	235 ± 26.7			
QAT+ODS	316 ± 3.3			
ODS	311 ± 12.1			
AERO400	335 ± 11.9			
AERO800	333 ± 7.8			

表9 前段の石英繊維フィルターに捕集されたリン酸トリエステル類の割合(%)

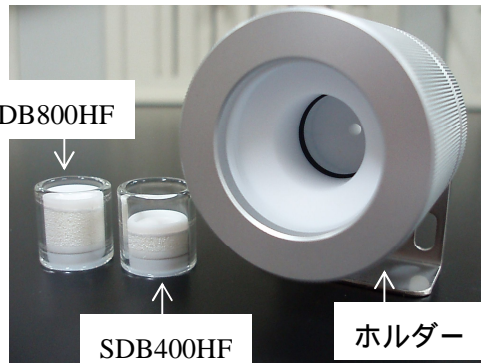
	TBP	TCEP	TCIPP	TPhP
QAT+ODS	65.3 ± 8.4	100	99.0 ± 0.17	100
QMA+ODS	71.3 ± 9.8	100	99.5 ± 0.45	100
QR+ODS	62.9 ± 14.7	100	99.6 ± 0.64	100
QAT+ODS	71.6 ± 5.7	100	99.5 ± 0.92	100
AERO400	1.8 ± 0.51	2.7 ± 0.75	3.1 ± 0.56	12.9 ± 1.7
AERO800	0.57 ± 0.99	2.4 ± 0.68	3.0 ± 0.31	12.7 ± 0.96
TBEP				
QAT+ODS	100			
QMA+ODS	100			
QR+ODS	100			
QAT+ODS	100			
AERO400	25.2 ± 1.4			
AERO800	22.0 ± 4.1			

表10 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(%)

	DEP	DiBP	DnBP	BBP
QAT+ODS	12.7 ± 1.8	94.4 ± 2.0	97.7 ± 0.52	100
QMA+ODS	18.0 ± 2.5	97.7 ± 1.2	100 ± 0.04	100
QR+ODS	26.2 ± 4.5	98.5 ± 1.0	100	100
QAT+ODS	19.5 ± 2.6	97.9 ± 0.38	98.7 ± 0.88	100
AERO400	0.04 ± 0.04	0.78 ± 0.13	1.1 ± 0.47	7.5 ± 1.1
AERO800	0.01 ± 0.01	0.54 ± 0.07	1.2 ± 0.35	7.8 ± 0.35
DEHP				
QAT+ODS	99.9 ± 0.02			
QMA+ODS	99.9 ± 0.07			
QR+ODS	100			
QAT+ODS	99.8 ± 0.13			
AERO400	60.5 ± 9.8			
AERO800	54.7 ± 1.9			



石英繊維フィルター及びODSフィルターをセットしたろ紙ホルダー



AERO カートリッジとホルダー

図1 検討したサンプラーの概要

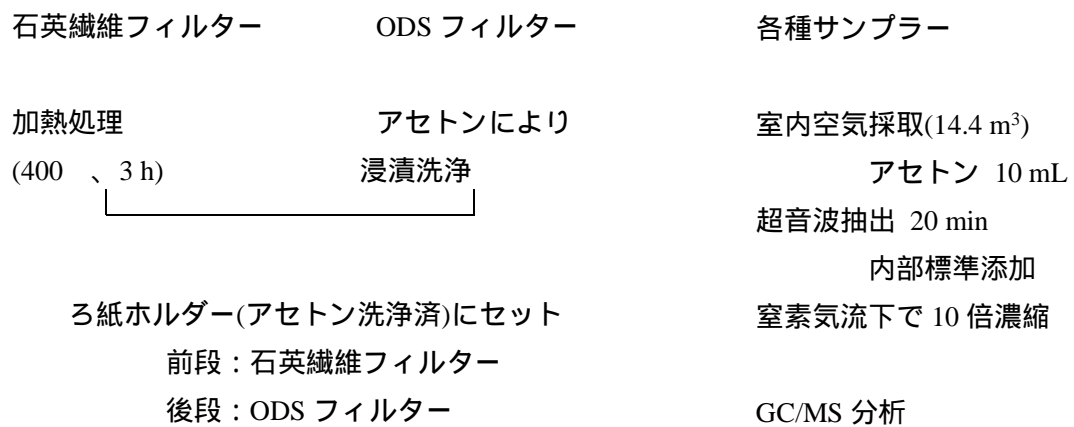


図2 ろ紙サンプラーの調製方法

図3 室内空気同時測定のプロロー

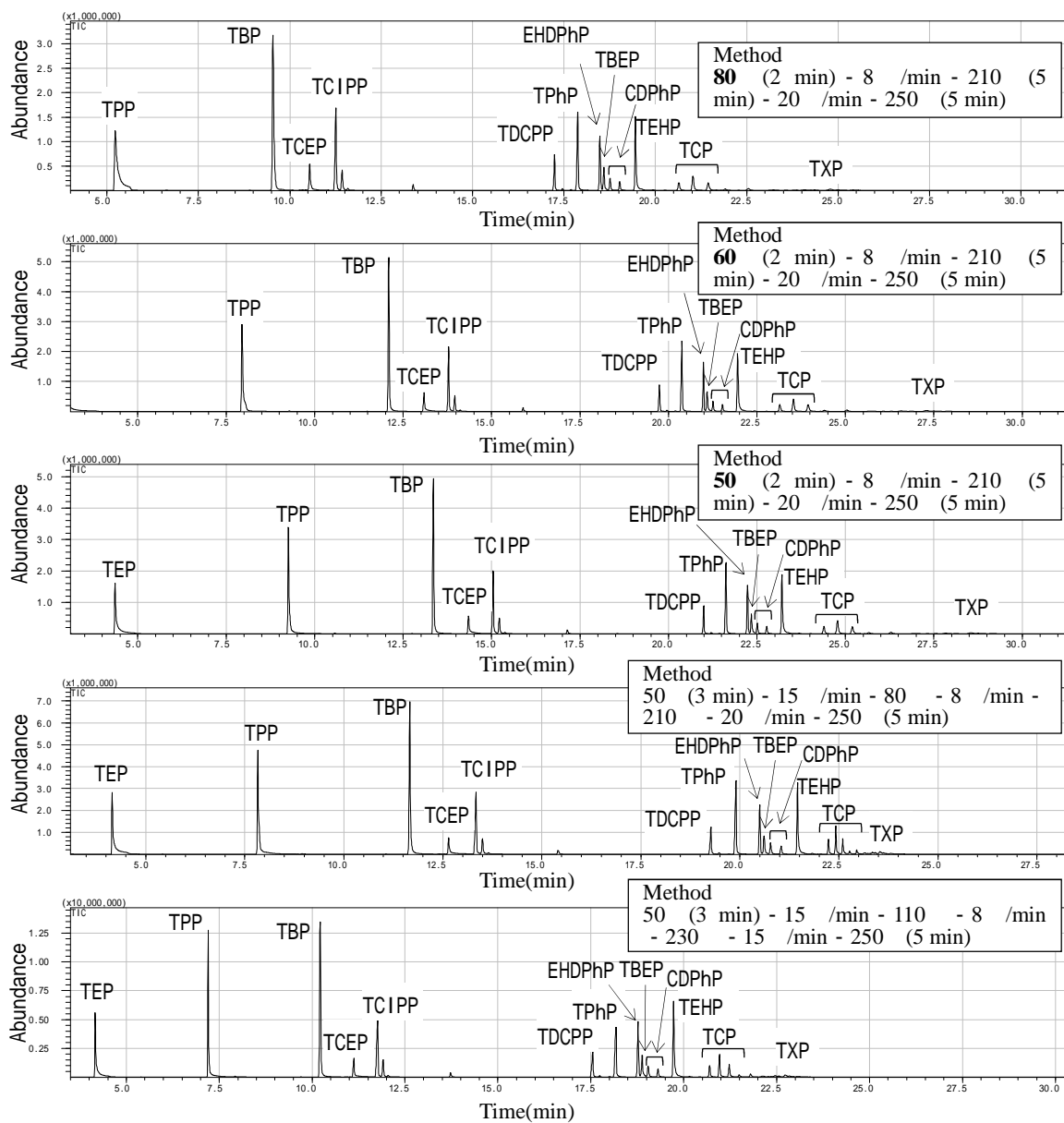


図4 GC/MSの昇温条件の違いによるリン酸トリエステル類クロマトグラム比較

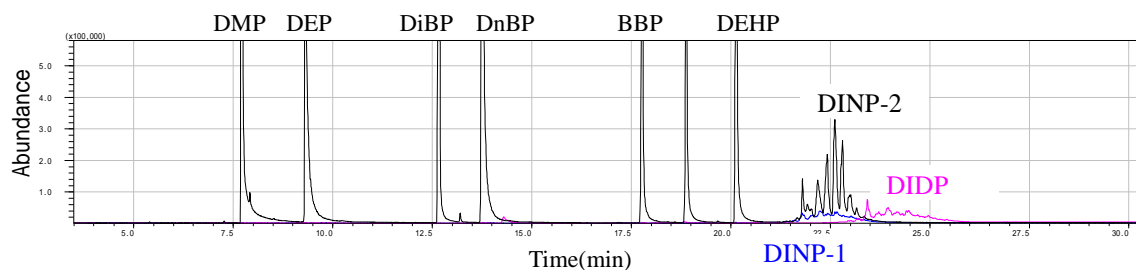


図5 Method により分析したフタル酸エステル類のクロマトグラム

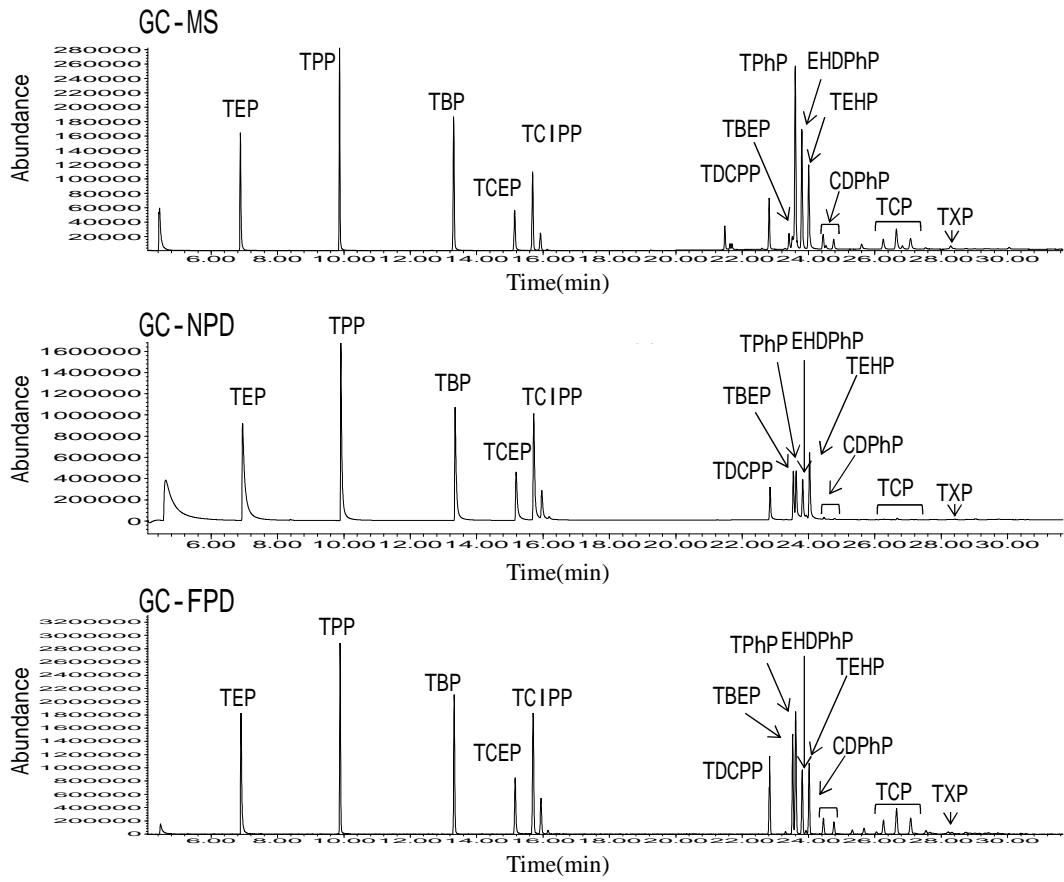


図6 3種の検出器によるリン酸トリエステル類のクロマトグラム

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

室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発

研究分担者 上村 仁 神奈川県衛生研究所 理化学部 主任研究員

研究要旨

室内空气中に存在する可能性のある準揮発性有機化合物（SVOC）のうち、防蟻剤・殺虫剤について、測定法を検討し、以下に示す方法を構築した。

本年度は、昨年度の研究でマトリクス効果が認められたピレスロイド系殺虫剤の測定法に改良を加えるとともに、ネオニコチノイド系殺虫剤の LC/MS 法による測定法を構築した。

ピレスロイド系殺虫剤の測定法改良については、測定対象成分の重水素化置換体（ペルメトリン-d5）を内部標準として用いることにより、マトリクス効果を回避することが可能であった。

ネオニコチノイド系殺虫剤の分析は以下のように行った。

空气中的 SVOC の捕集には、石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して使用し、1L/分で 24 時間空気を吸引してフィルター上に捕集した。

フィルターからの抽出には初めにアセトニトリルで超音波抽出を行い、次いで 20% アセトニトリル水溶液で超音波抽出を行った。測定には LC/MS/MS を用い、内部標準としてイミダクロプリド-d4 を用いる内部標準法による定量とした。

A. 研究目的

室内空气中の揮発性有機化合物（VOC）や準揮発性有機化合物（SVOC）についての測定方法は現状では必ずしも十分に整備されている状況ではない。室内濃度指針値の見直し作業を進める上で多くの検体を地方衛生研究所の協力のもと分析することが必要不可欠であるが、統一的な妥当性が検証された分析法が確立されて

いない。

そこで、室内空气中の SVOC のうち、殺虫剤（ピレスロイド系及びネオニコチノイド系）について、測定方法を確立することを目的とする。

わが国で汎用されている石英フィルターとオクタデシルシリル固相抽出ディスク（ODS フィルター）を併用する方法を標準に、ISO 等で検討されているポリウ

レタン樹脂フォーム(PUF)を用いる方法についても比較を行う。また、確立した方法が従来からの規制項目であるフェノブカルブ、クロルピリホス、ダイアジノンの分析にも適用できるかについて検討を行う。

平成 28 年度は、平成 27 年度において課題の残った GC/MS 法によるピレスロイド系殺虫剤の分析法の改良を行うとともに、ネオニコチノイド系殺虫剤の分析法確立を目指した。

B. 研究方法

B-1. 対象とする防蟻剤・殺虫剤の選定

家庭用殺虫剤・防蟻剤として汎用されるピレスロイド系殺虫剤、ネオニコチノイド系殺虫剤の中から、本年度は新たに、LC/MS 法で測定可能で、標準物質が入手できた化合物を選定した。表 1 に選定した化合物名を示した。GC/MS 測定対象化合物はアレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェン、クロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノン、LC/MS 測定対象化合物はジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルである。内部標準には *trans*-Permethrin-(*phenoxy*-d₅) (以下、ペルメトリン-d₅: GC/MS 法用) 及びイミダクロプリド-d₄(LC/MS 法用) を使用した。

各化合物の構造式を図 1~ 図 3 に示した。

B-2. 試薬及び捕集剤

試薬

標準物質はいずれも和光純薬工業製のアレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェン、クロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノン、ジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルを使用した。内部標準物質は C/D/N Isotope 社製のイミダクロプリド-d₄ 及びシグマアルドリッチ社製ペルメトリン-d₅ を使用した。アセトンは和光純薬工業製の残留農薬・PCB 試験用(5000 倍)を、アセトニトリルは和光純薬製 LC/MS 用試薬を使用した。

捕集剤

石英フィルター(直径 47mm、粒子保持能 0.3µm: 東京ダイレック製 Model 2500 QAT-UP) 及びエムポアディスク(直径 47mm: 住友 3M 製 C18 以下、ODS ディスクと表記)を用いた。石英フィルターは使用前に電気炉で 450℃、4 時間加熱し、ODS ディスクはアセトン洗浄して不純物を除去した。

ピレスロイド系殺虫剤については、石英フィルター及び ODS ディスクは捕集物質の酸化を防止するため、BHT を含浸させた後、使用した。ネオニコチノイド系殺虫剤については、捕集の際に酸化を受けるとはなかったため、酸化防止剤は含浸させず、洗浄後そのまま使用した。

B-3. 捕集方法

室内空気の捕集方法は辻の方法に準じた。すなわち、石英フィルターと ODS ディスク 2 枚を重ねてろ紙ホルダー（ジーエルサイエンス EMI-47）にセットし、サンプリングポンプ（ジーエルサイエンス SP208 10L）により石英フィルター側から空気を吸引した。吸引速度は 1L/分、吸引時間は 24 時間とし、吸引量は 1440L であった。

B-4. 測定用試料の調製

GC/MS 測定用（ピレスロイド系殺虫剤）の試料の調製は平成 27 年度の報告書に記したとおりである。

LC/MS 測定用（ネオニコチノイド系殺虫剤）の試料調製方法は以下の通りである。

サンプリング終了後、石英フィルター、ODS ディスクをそれぞれ共栓遠沈管に入れ、アセトニトリル 7~8mL を加え、10 分間超音波抽出を行い、抽出液を 50mL メスフラスコに入れた。その後、フィルターを 20% アセトニトリル水溶液 7~8mL で 2 回、同様の抽出を行い、抽出液を合わせた。抽出液に懸濁物が見られる場合は遠心分離（3000rpm、10 分間）を行い、上清を採取した。あわせた抽出液に内部標準溶液（イミダクロプリド-d4 1mg/L アセトン溶液）2.5mL を添加し、20% アセトニトリル水溶液で 50mL とした。この溶液を LC/MS 測定用試料とした。

B-5. 分析方法

GC/MS 分析

測定用試料 2 μ L をスプリットレス方式（高圧注入）で GC/MS に注入し、SIM 法を用いて定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置：Thermo Fisher Scientific

TRACE -1310, TSQ-8000

カラム：アジレント VF-5MS（30m \times 0.25mmID、膜厚 0.25 μ m）

注入方式：スプリットレス（高圧注入）
2 μ L

注入口温度：280

イオン源温度：230

カラム温度：50（2 分）（35 /分）

120（6 /分）310（2 分）

内部標準物質：ペルメトリン-d5

キャリアガス：ヘリウム（カラム流量
1.0mL/分 定流量モード）

モニターイオン：表 2 に示した。

LC/MS 分析

測定用試料 5 μ L を LC/MS に注入し、MRM 法で定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置：Waters Aquity UPLC、Xevo TQ MS

カラム：Waters Aquity UPLC HSS T3

（2.1mmID \times 100mm、粒径 1.8 μ m）

溶離液：A:5% アセトニトリル B:アセ
トニトリル

A(100%)（5.5 分）A(5%)(1.5 分保持)

カラム流量：0.32mL/分

コリジョンガス：アルゴン

脱溶媒ガス：窒素（1000L/時、500）

内部標準物質：イミダクロプリド-d4

モニターイオン等：表 3 に示した。

(倫理面への配慮)

本研究は室内環境質を対象とする調査・研究であり、人あるいは実験動物を対象とするものではない。ただし、試料採取に当たっては研究目的を含む研究の実施内容について説明し、所有者等の同意を得た上で実施する。

C. 結果

C-1. GC/MS 法における内部標準の選定

平成 27 年度の研究において、GC/MS 法で測定する際に、試験溶液中の夾雑物質に由来する正のマトリクス効果がピレスロイド系殺虫剤に顕著に現われ、回収率が 100% を大きく上回る現象が見られた。対処方法として、マトリクスを含むアセトンを使用して検量線作成用の標準溶液を作ることを試みたが、検体によりマトリクスの量や内容が異なるため、様々な検体に柔軟に対応できる方法とは言い難かった。

そこで、平成 28 年度においては、内部標準物質をマトリクス効果を受けるピレスロイド系殺虫剤の重水素化置換物質に変更して検討を行った。

内部標準物質としてペルメトリン-d5 を使用したところ、マトリクスを含むアセトンで定容した標準液において、定量対象成分と内部標準物質がほぼ同等の挙動を示し、マトリクス効果を回避することが可能であった。なお、マトリクス効果を受けない物質の定量を同時に行う場合は従来通りアセナフテン-d10 又はクリセン-d12 も併せて添加して内部標準物質として用いることにより、広範な化合物

に対して良好な定量性を確保できると考えられる。前処理方法修正後の分析フローを図 4 に示した。また、クロマトグラムの例を図 5 に示した。

C-2. 対象とする濃度域の設定 (LC/MS)

昨年度検討した GC/MS 分析対象殺虫剤同様、LC/MS 分析対象殺虫剤についても、分析法を構築するに当たり、どの程度までの濃度を測定する必要があるのかについて検討した。

対象とする化合物には現在、室内濃度指針値は設定されていない。そこで、現在指針値が設定されている殺虫剤 (クロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノン) の指針値と同化合物の ADI 値を参考とした。すなわち、指針値と ADI 値の比をとると、その比はダイアジノンが一番小さく、ダイアジノンが他の化合物に比べて ADI 値に対して指針値が低く (厳しく) 設定されていた。そこで、ダイアジノンの指針値/ADI 値 (58) を他の対象化合物の ADI 値に乗じて指針値として想定される濃度を見積もった。本研究においてはその 1/10 程度の濃度が測定できることを目標に分析法を検討した。表 4 に想定した濃度を示した。想定される指針値が最も低かったのはフィプロニルの $11.6\text{ng}/\text{m}^3$ で、この濃度の検体を今回検討した前処理で抽出、濃縮した場合、LC/MS に注入する試験溶液濃度は $0.334\mu\text{g}/\text{L}$ となる。よって、フィプロニルについてはその 1/10 濃度を十分満足する、 $0.02\mu\text{g}/\text{L}$ を測定できることを条件とした。

C-3. LC/MS 条件の検討

ジノテフラン、ニテンピラム、チアメ

トキサム、クロチアニジン、イミダクロブリド、アセタミブリド、チアクロブリド、フィプロニルを測定対象とした。各対象物質の標準溶液(1mg/L)を LC/MS に注入し、スキャンモードでマススペクトルの測定を行った。マススペクトルから各物質に特徴的なフラグメントを選択し、コリジョンセルで開裂させたのち、二段目四重極でスキャン測定して MRM 分析のためのマストレースを決定した。キャピラリー電圧、コーン電圧、各選択フラグメントイオン、コリジョンエネルギーの決定は装置の最適化プログラムを使用して行った。決定した各パラメーターは表 3 の通りである。

本条件で測定した標準溶液のクロマトグラム例を図 6 に示した。

検量線は各化合物の 0.02、0.1、0.2、0.4、1、2、5、10、20、50 μ g/L (溶媒は 20% アセトニトリル水溶液) を測定して作成した。定量方法は、イミダクロブリド-d4 を内部標準とする内部標準法を用いた。

溶媒に 100% アセトニトリルを用いたところ、各化合物のピーク形状が悪かったが、溶媒に水を加えることによりピーク形状は良好なものになった。

C-4. 前処理方法の検討 (LC/MS 法)

LC/MS 分析対象化合物について、フィルターの抽出条件について検討した。

GC/MS 分析対象化合物と同様、フィルターを溶媒抽出(10 分間 超音波抽出)し、回収率を求めた。

フィルターを 10mL 遠沈管に入れ、抽出溶媒 7~8mL を入れ、10 分間超音波抽出を行った。その後、遠心分離 (3000rpm

10 分間) を行い、溶媒層を採取した。

抽出溶媒にアセトン、アセトニトリル、メタノールを用いて比較したところ、アセトンとアセトニトリルはほぼ全量が回収できたが、メタノールでは回収率が悪かった。LC/MS 分析の溶離液にアセトニトリル系の溶液を使用することを考慮し、抽出溶媒にはアセトニトリルを使用することとした。

ジノテフランとニテンピラムはアセトニトリル抽出では回収率が悪かった (15~60%程度)。各化合物の水-オクタノール分配係数 (log Pow) は表 5 の通りで、この 2 化合物の値は他の化合物に比べて低い値となっており、アセトニトリルのみでは抽出溶媒の極性が足りない可能性が考えられた。そこで、20% アセトニトリル水溶液で同様の抽出を行ったところ、ジノテフランとニテンピラムの回収率は良好な値を示したが、他の化合物の回収率は悪かった。

以上の状況を勘案し、まずアセトニトリルで超音波抽出を行い、抽出液を回収後、溶媒を 20% アセトニトリル水溶液にかえて 2 回超音波抽出を行うこととした。この抽出方法を用いることにより、対象成分全てについて良好な回収率を得ることができた。

抽出溶媒に水を含む溶液を用いたことにより、抽出液を濃縮することは困難となったが、LC/MS の感度が良いことから 50mL へのメスアップを行っても測定が可能であった。

前処理操作のフローを図 7 に示した。

C-5. 試料捕集方法の検討

ネオニコチノイド系殺虫剤はピレスロイド系殺虫剤と比較して酸化分解を受けにくいと思われ、試料採取の際に酸化防止用のBHTを捕集材に含浸させる必要はないと考えられた。

そこで、石英フィルター上にネオニコチノイド混合標準溶液を添加し（各化合物 250ng 相当量）、室温において、1mL/分で 24 時間通気後の濃度変化を調べた。その結果、各化合物は石英フィルター上にほぼ 100% 残留しており、酸化分解等は受けていなかった。また、ODS フィルターへの移行も見られなかった。

D. 考察

GC/MS 分析対象化合物については、内部標準にペルメトリン-d5 を使用することにより、マトリクス効果を相殺することが可能であった。マトリクス効果を受けない化合物の定量に対しては、従来通りアセナフテン-d10 やクリセン-d12 を内部標準として用いることにより、マトリクス効果を受ける化合物、受けない化合物いずれも定量が可能であった。

LC/MS 分析対象化合物の捕集については、ピレスロイド系殺虫剤と異なり、ネオニコチノイド系殺虫剤はサンプリング中の酸化を受けにくいいため、酸化防止剤として BHT を添加する必要はなかった。フィプロニルの ADI 値が低いため、低濃度まで測定可能な分析方法を構築する必要があった。フィルターからの抽出溶媒に水を含むため、抽出後の濃縮はできず、LC/MS 分析用の試料液の濃度は低くなるを得なかったが、各化合物の LC/MS における感度が良いため、十分な感度を

得ることができた。

次年度においては、LC/MS 分析対象農薬について、PUF フィルターを用いた試料採取方法を構築し、これまでの方法と比較検討を行う予定である。

E. 結論

室内空気中に存在する可能性のある準揮発性有機化合物のうち、防蟻剤・殺虫剤について、測定法を検討し、以下に示す方法を構築した。

初年度に構築した GC/MS による分析法でマトリクス効果により正確な定量ができない可能性のあった化合物について、内部標準を同様にマトリクス効果を受けるペルメトリン-d5 とすることにより、マトリクス効果を相殺し、正確な定量が可能となった。

LC/MS 分析対象のネオニコチノイド系殺虫剤は、酸化防止剤（BHT）を添加しないフィルター（石英フィルターと ODS ディスクの積層）で捕集可能であり、吸引空気量は 1440L（1L/分で 24 時間吸引）とした。フィルターはアセトニトリルを用いて超音波抽出し、次いで、20%アセトニトリル水溶液で抽出することにより、対象化合物全てで良好な回収率が得られた。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. 水環境学会誌, 39(5), 153-162 (2016).

2. 学会発表

なし

評価手法の開発に関する研究 平成 18
- 20 年度 総合研究報告書, 48-68
(2009)

G. 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

2) 上村 仁: 防蟻剤・殺虫剤による室内環
境汚染と曝露評価, 厚生労働科学研究費
補助金 化学物質リスク研究事業 室
内環境における準揮発性有機化合物の
多経路曝露評価に関する研究 平成
24-26 年度総合研究報告書, 54-76 (2015)

3) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌
田素之: 神奈川県相模川流域における河
川水及び水道水のネオニコチノイド系
農薬等の実態調査. 水環境学会誌,
39(5), 153-162 (2016).

H. 参考文献

1) 辻 清美: 空気質中のピレスロイド系
殺虫剤、防虫剤の分析法の検討と放散
試験に関する研究, 厚生労働科学研究
費補助金 化学物質リスク研究事業 化
学物質、特に家庭内の化学物質の曝露

表1 測定対象とした殺虫剤

ネオニコチノイド	イミダクロプリド	ピレスロイド	アクリナトリン
	クロチアニジン		アレスリン
	ジノテフラン		トラロメトリン
	ニテンピラム		ビフェントリン
	アセタミプリド		フェントリン
	チアクロプリド		ペルメトリン
	チアメトキサム		フタルスリン
ネオニコチノイド様	フィプロニル		エトフェンプロックス
	クロルフェナピル		シラフルオフェン

この他に、従来からの規制項目（フェノカルブ、ダイアジノン、クロルピリホス）についても検討

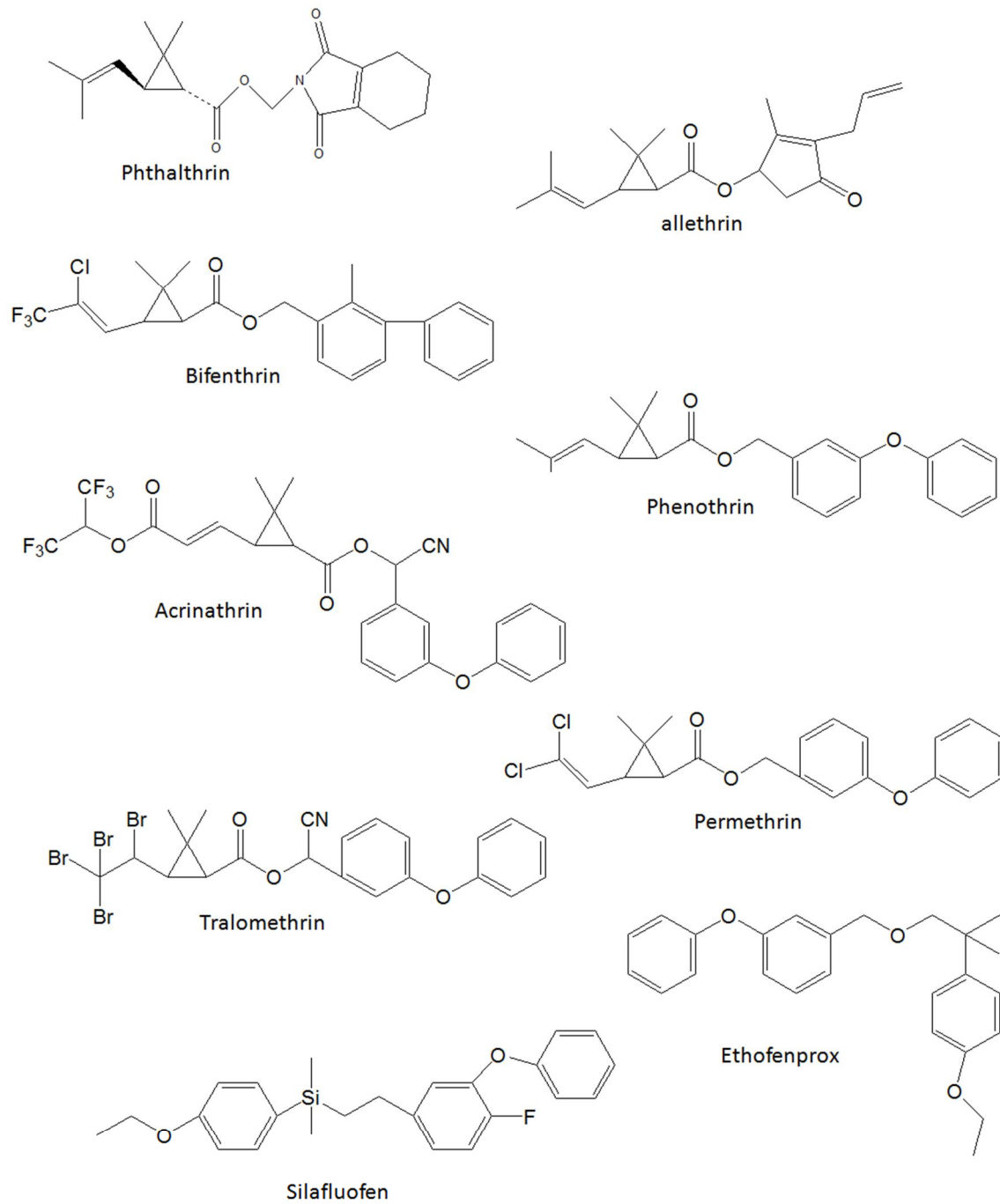


図1 GC/MS分析対象化合物の構造式(1)

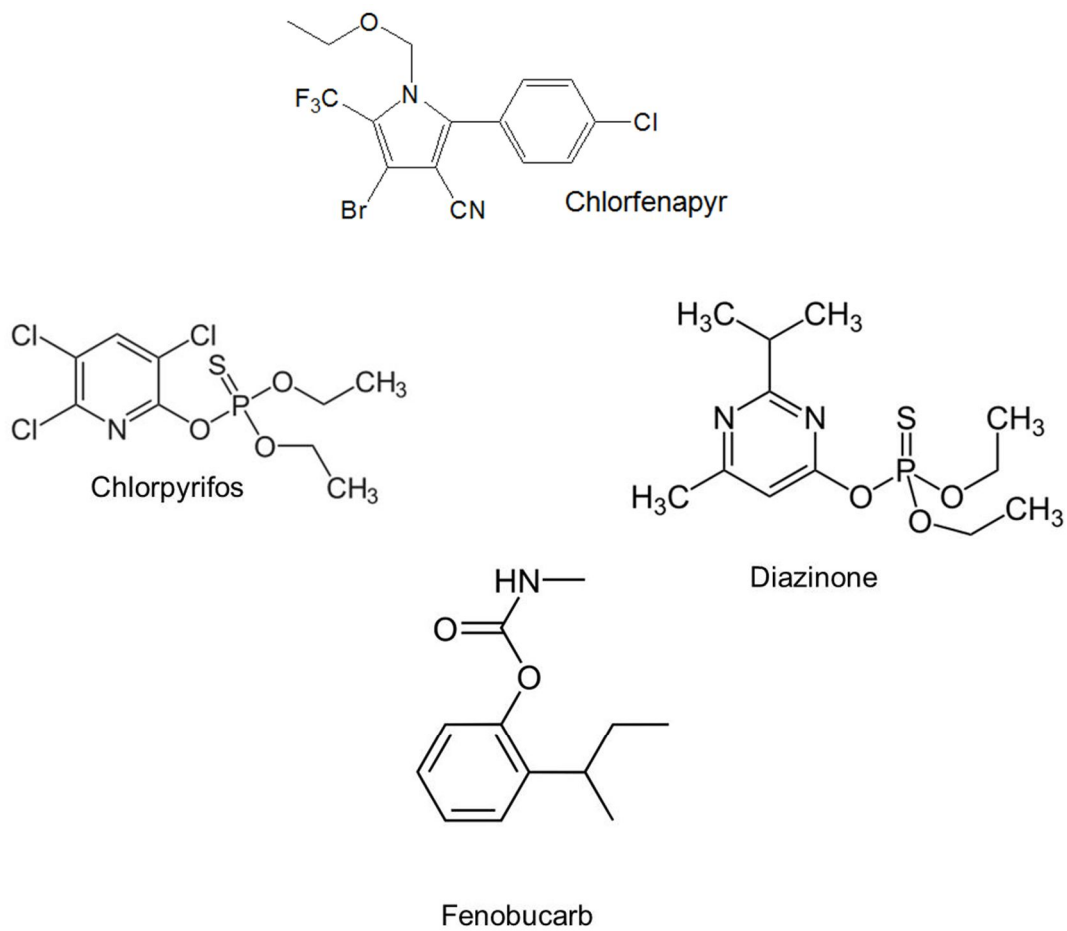


図1 GC/MS分析対象化合物の構造式(2)

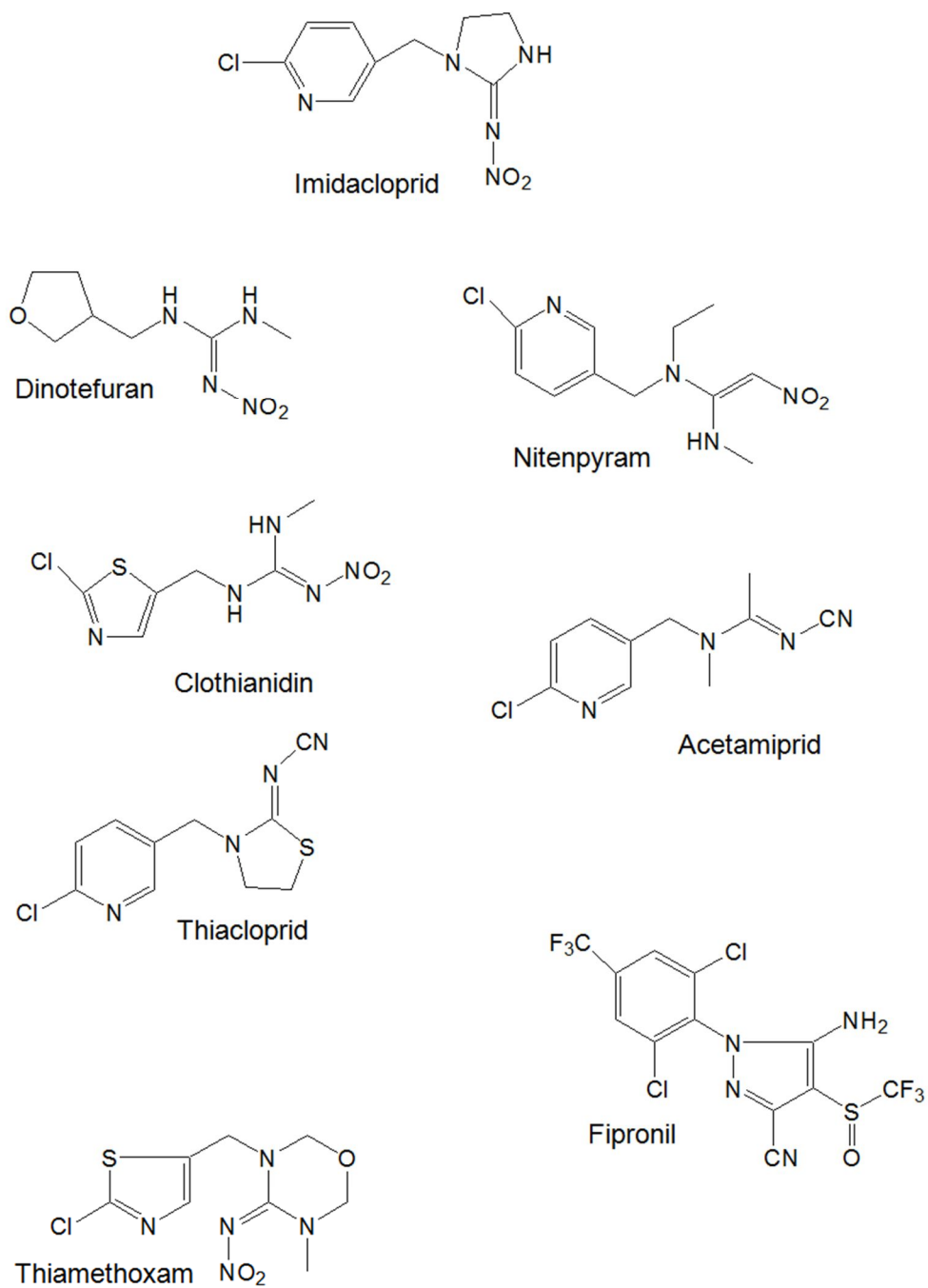
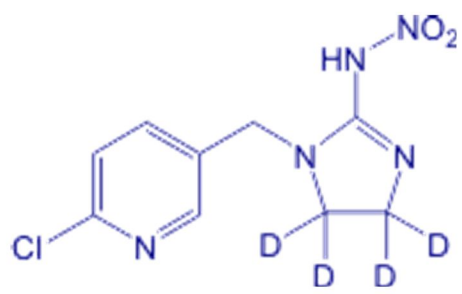
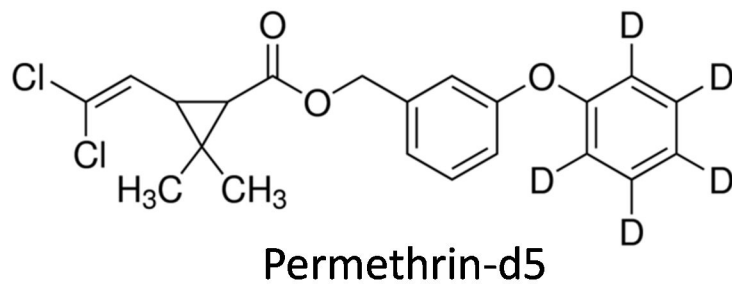


図2 LC/MS分析対象化合物の構造式



Imidacloprid-d4

図3 内部標準化合物の構造式

表2 GC/MS測定条件(モニターイオン)

	保持時間 (分)	測定イオン (m/z)
アセナフテン-d10(内標)	11.6	162, 164
フェノブカルブ	13.42	121, 150
ダイアジノン	16.56	179, 137
クロルピリホス	19.64	197, 314
アレスリン	21.36	123, 136
クロルフェナピル	23.53	59, 247
ビフェントリン	26.94	181, 166
フタルスリン	27.08	164, 123
クリセン-d12(内標)	27.14	240, 236
フェントリン	27.89	123, 183
アクリナトリン	28.8	181, 208
ペルメトリン-d5(内標)	30.09	188, 189
ペルメトリン	30.12	183, 184
エトフェンプロックス	31.86	163, 135
シラフルオフエン	32.07	179, 286
トラロメトリン	34.01	181, 253

表3 LC/MS/MS法の測定条件

	極性	保持時間 (分)	キャピラリー電圧 (kv)	コーン電圧 (v)	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コリジョンエネルギー (eV)
ジノテフラン	positive	2.62	0.5	16	203.11	129.05	12
ニテンピラム	positive	2.98	0.5	20	271.05	99.03	18
チアメトキサム	positive	3.22	0.5	20	291.9	211	12
クロチアアジン	positive	3.48	0.5	18	249.95	168.98	14
イミダクロプリド	positive	3.59	0.5	22	256.09	209.2	16
アセタミプリド	positive	3.72	0.5	24	223.07	125.99	22
チアクロプリド	positive	4.01	0.5	28	252.99	126.06	20
エチプロール	negative	5.25	0.5	22	395.02	330.9	12
ヒドラメチルノン	positive	5.48	0.5	54	495.26	323.21	30
フィプロニル	negative	5.92	0.5	24	435.03	330.07	16
ピリプロキシフェン	positive	6.73	0.5	22	322.21	96.02	16
フロニカミド	positive	2.44	1.3	26	229.98	203.12	14
ルフェエロン	positive	5.76	1.3	28	511.03	158.03	20

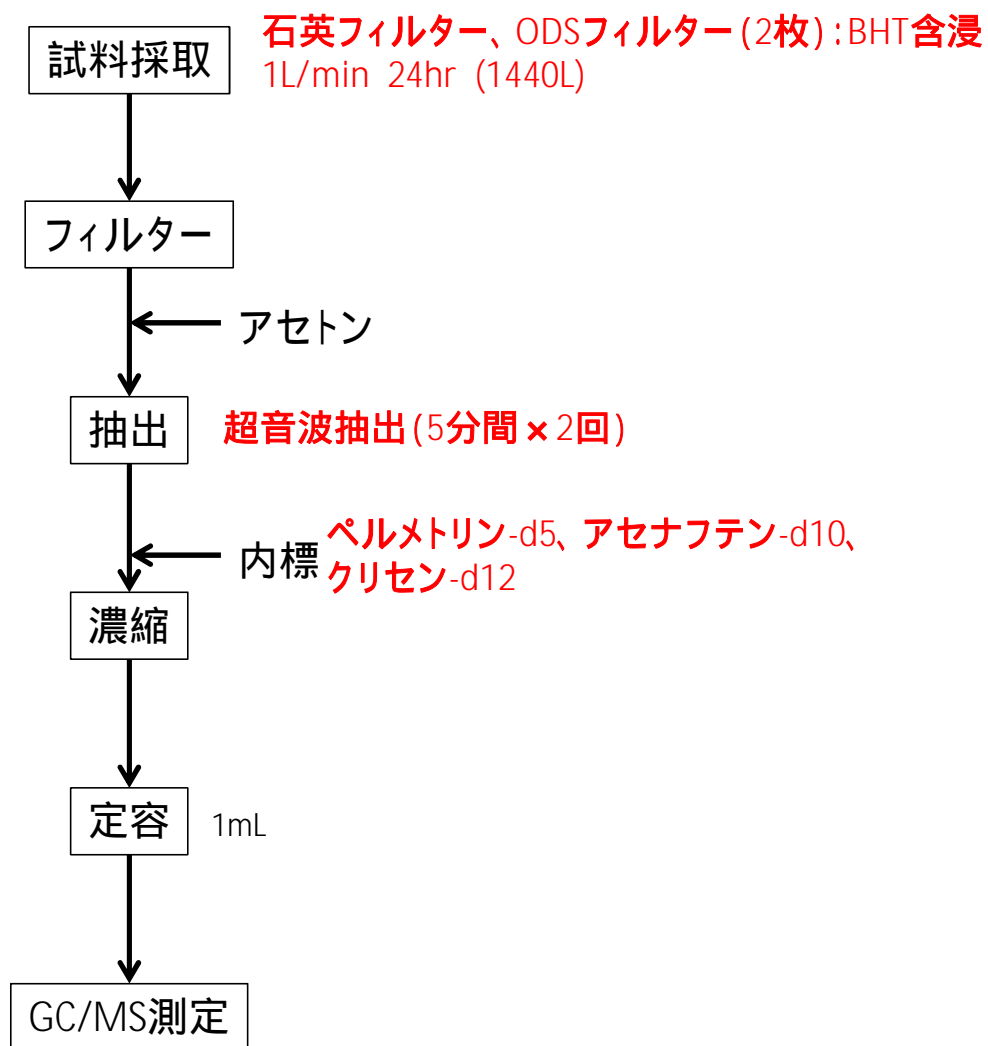


図4 GC/MS分析対象化合物の前処理フロー

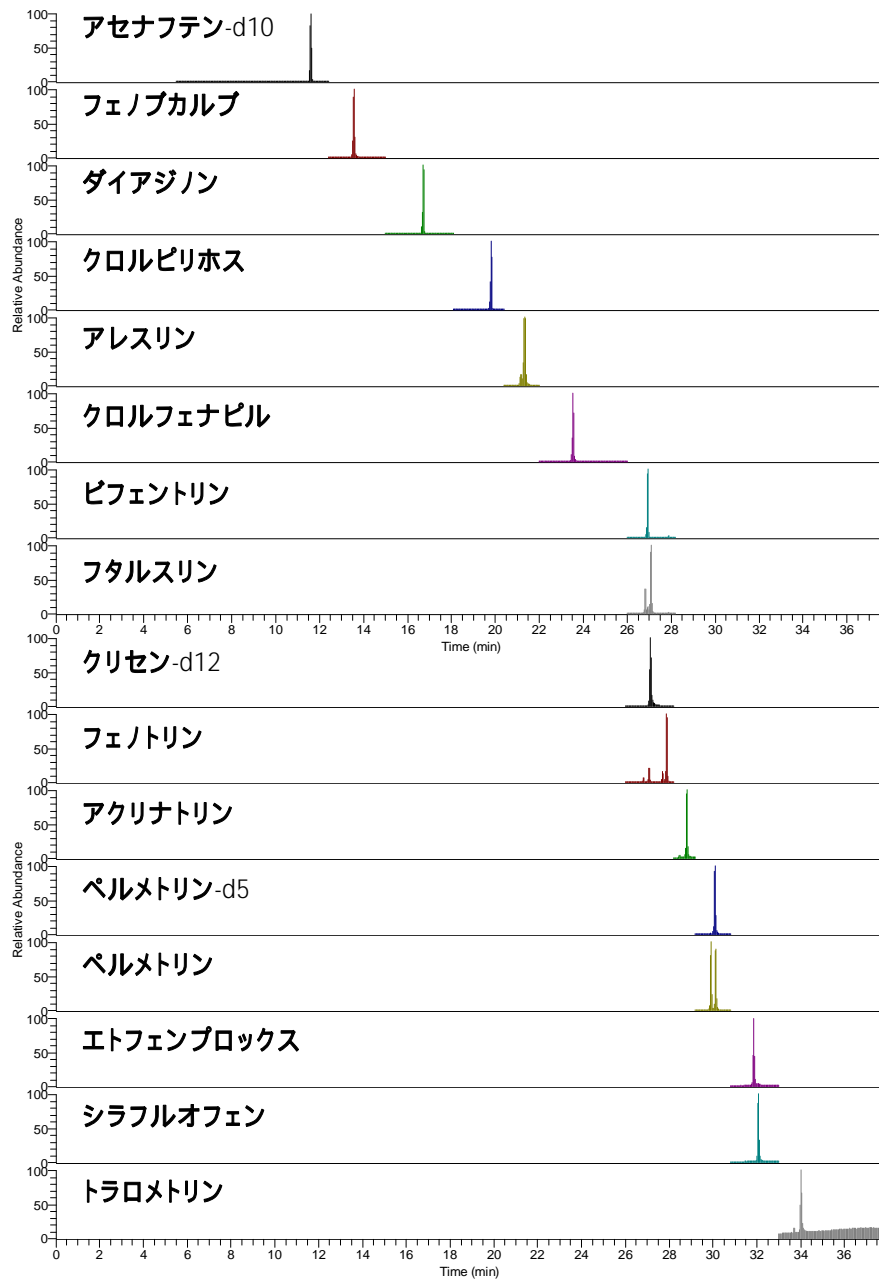


図5 GC/MS分析対象化合物のクロマトグラム

表4 想定した指針値と分析濃度

	ADI (mg/kg weight/day)	指針値想定値 (ng/m ³)	1L/分 24hr吸引時 (1440L)の試験溶液濃度 (μg/L)
イミダクロプリド	0.057	3306	95.2
クロチアニジン	0.097	5626	162
ジノテフラン	0.22	12760	367
ニテンピラム	0.53	30740	885
アセタミプリド	0.071	4118	119
チアクロプリド	0.012	696	20.0
チアメトキサム	0.018	1044	30.1
エチプロール	0.005	290	8.35
フロニカミド	0.073	4234	122
フィプロニル	0.0002	11.6	0.334

	ADI (mg/kg weight/day)	指針値 (μg/m ³)	指針値/ADI
クロルピリホス	0.01	1	100
フェノプカルブ	0.012	33	2750
ダイアジノン	0.005	0.29	58

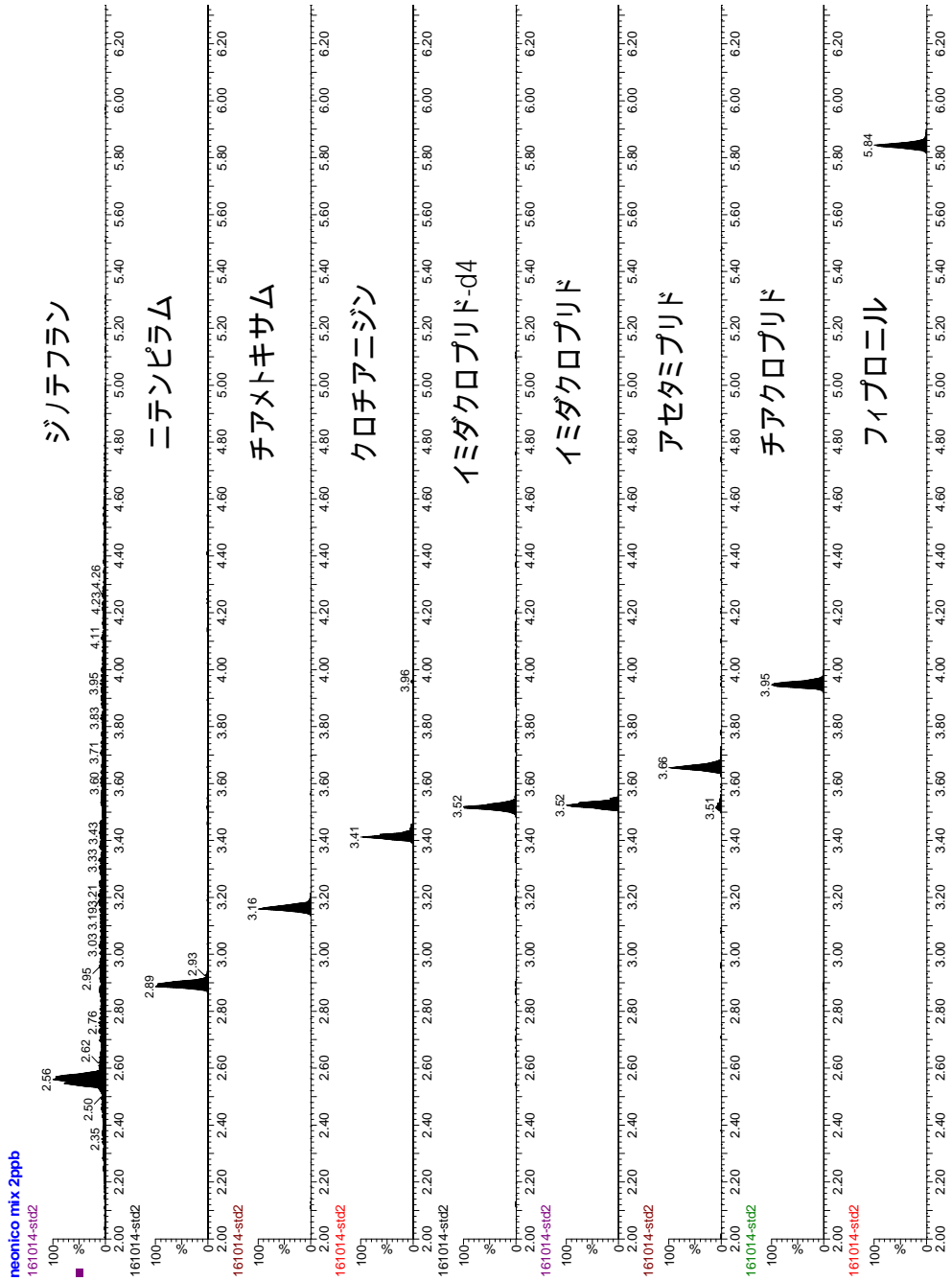


図6 LC/MS分析対象化合物のクロマトグラム

表5 各化合物の水-オクタノール分配係数

化合物名	水-オクタノール分配係数 (logPow)
ジノテフラン	-0.549
ニテンピラム	-0.66
チアメトキサム	-0.13
イミダクロプリド	0.57
アセタミプリド	0.80
チアクロプリド	1.26
フィプロニル	4.00

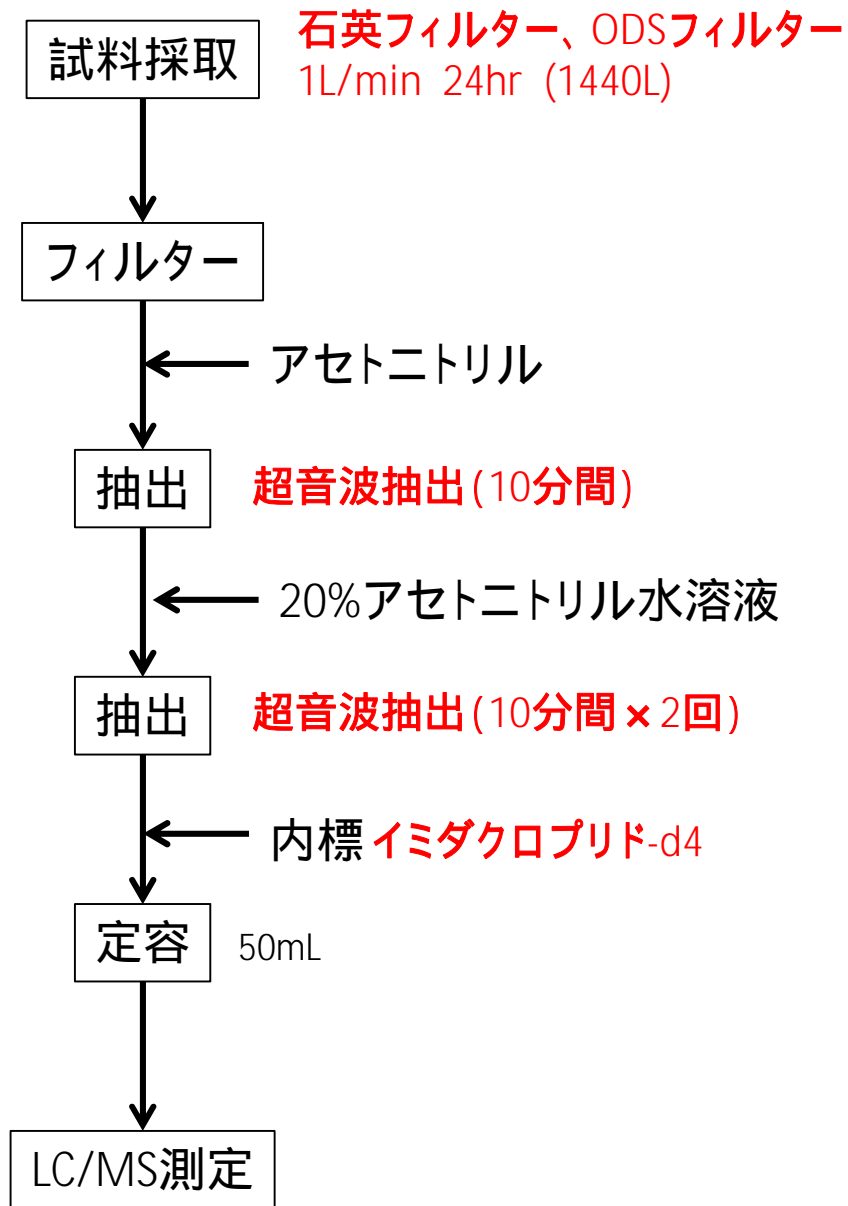


図7 LC/MS分析対象化合物の前処理フロー

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

室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価

研究分担者	香川(田中) 聡子	横浜薬科大学薬学部	教授
研究協力者	神野 透人	名城大学薬学部	教授

研究要旨: シックハウス対策としてホルムアルデヒドやトルエン等 13 物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められているが、室内環境がこれら化学物質の指針値あるいは暫定目標値を満たしているかを厳密に評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた測定結果に基づいて判断することが必要である。本研究では、室内濃度指針値の定められている準揮発性有機化合物、すなわちフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをはじめ、現在その代替可塑剤として実際に室内環境中からも検出されているフタル酸ジ-イソノニル、フタル酸ジ-イソデシル等を含めた化学物質を測定対象として、これまでに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の中間報告書に基づいて測定方法を整備/確立することを目的とする。本年度は、最終年度に予定されている測定方法の妥当性評価完了に向けて、評価手法の構築を行った。

研究協力者:

埴岡 伸光 (横浜薬科大学薬学部)
大河原 晋 (横浜薬科大学薬学部)
礒部 隆史 (横浜薬科大学薬学部)

果に基づいて判断することが必要かつ不可欠である。本研究では、室内濃度指針値の定められている準揮発性有機化合物、すなわちフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを対象として、これまでに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) の中間報告書の内容に基づいて測定方法を整備/確立することを目的とし、本年度は、最終年度に予定されている測定方法の妥当性評価完了に向けて、評価手法の構築を行った。

A. 目的

ヒトが一日の大部分を過ごす「室内」の空気は化学物質の曝露媒体としても極めて重要であり、慢性的な化学物質曝露の観点からも室内空気質に注目が集まっている。さらに、室内空气中の化学物質はシックハウス症候群や喘息などの疾病の病因あるいは増悪因子となることが知られており、健康影響の観点から室内空気質には強い関心が寄せられている。現在、室内空気汚染対策としてホルムアルデヒドやトルエン等 13 物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められている。室内環境がこれら化学物質の指針値あるいは暫定目標値を満たしているかを厳密に評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた結

B. 背景

B-1. これまでの測定方法の概要

フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの採取方法と測定法に関しては、「シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書 第 6 回 ~ 第 7 回のまとめ (別添 2) (別添 3-4)」平成 13 年 7 月 5 日¹⁾に暫定案として示されている。

示された暫定案に概ね則り、厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「室

内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究」(研究代表者 神野透人)²⁾で平成 26 年度に実施した全国の 50 家屋を対象にした実態調査結果では、室内空気中の フタル酸ジ-*n*-ブチルの最高濃度は 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は 0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの最高濃度は 1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった³⁾。現在、室内濃度指針値として、フタル酸ジ-*n*-ブチルは 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定されているが、室内空気汚染状況としては最高濃度でもフタル酸ジ-*n*-ブチルは室内濃度指針値の 1/60、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては室内濃度指針値の 1/90 の濃度であり、室内空気からの曝露量は指針値と比べて十分低いことが判明している。

このように、かなり低いレベルの室内空気中フタル酸ジ-*n*-ブチル、および、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを検出し、精密な実態調査をするためには、定量下限値を可能な限り低く設定した測定条件を構築することが必要となる。そのためには、使用する分析機器の定量下限を低くできるような条件を設定すること、さらに、全作業工程におけるフタル酸エステル類の汚染を厳密にコントロールする必要がある。

また、分析の工程以外で定量下限値を下げるためには、十分量の空気採取を行わなければならない、空気吸引ポンプも大型で捕集時間も十分量が必要となる。空気捕集装置が大掛かりになればなるほど、空気採取場所への資材の運搬には車輛あるいは宅配便の使用が不可欠となる。また、空気採取中に空気採取装置から発生する音や振動が、居住者の生活に支障をきたし、「通常の生活を営みながら 24 時間空気採取する」ことが極めて難しい。今後、詳細曝露評価を進めるためには、多数の一般家庭居住者の協力が必要であるが、上記の事情から、調査協力者を募る際の困難が予想される。

室内空気中のフタル酸エステル類の濃度を、現在の分析技術で可能な限り検出・定量する厳密な実態調査の試験方法とは別に、室内濃度指針値を満たしていることを判定するための試験法として、定量下限値を指針値の 100 分の 1 あるいは 10 分の 1 程度に設定する場合には、空気捕集量を減らすことができ、空気サンプリングで障壁となっているポ

ンプ稼働時の騒音・振動を低減できる。このような背景から、室内空気中フタル酸エステル類の実態調査法として汎用性の高い測定方法の確立が、今後の詳細曝露評価を進める上で極めて重要である。

B-2. シックハウス検討会における改訂室内濃度指針値の提案について

現在、室内濃度指針値として、フタル酸ジ-*n*-ブチルは 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6 ppb) に設定されているが、平成 28 年 10 月 26 日に開催された第 20 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会において、これら 2 種フタル酸エステルについて指針値の見直しが提案された^{4, 5)}。

その理由として、

○フタル酸ジ-*n*-ブチルについては、厚生省が 2000 年に評価した経口曝露の TDI : 40 ~ 140 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を根拠に、吸入曝露への換算を行って設定された値 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、2014 年に食品安全委員会が最新の TDI として 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を設定した。

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、IPCS (国際化学物質安全性計画) が 1997 年に評価した経口曝露の TDI : 66 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を根拠に、吸入曝露への換算を行って設定された値 : 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、2013 年に食品安全委員会が最新の TDI として 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を設定した。

ことによる。

体重を 50 kg、一日呼吸量を 20 m^3/day として TDI から指針値(案)を導出した場合、

○フタル酸ジ-*n*-ブチル

(TDI : 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)

$$5 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 20 \text{ m}^3 = 12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

(TDI : 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)

$$30 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 20 \text{ m}^3 = 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

また、体重を 50 kg、一日呼吸量を 15 m^3/day とした場合は、

○フタル酸ジ-*n*-ブチル

(TDI : 5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)

$$5 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 20 \text{ m}^3 = 16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

○フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
(TDI : 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)
 $30 \mu\text{g} \times 50 \text{ kg} / 15 \text{ m}^3 = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$

と設定されることが予想される。そこで、測定法としては指針値(案)の1/10~1/100の濃度を検出できる試験法として、定量下限値1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で検出できる調査方法を構築することとした。

C. 測定方法

測定方法の概要の詳細は、平成26年度分担研究報告書⁶⁾に示す。今年度、前述の改訂指針値(案)の1/10~1/100の濃度を検出できる試験法として、以下に測定方法を提案する。

C-1. 試薬

平成27年度報告書参照。

C-2. 器具および装置

C-2-1. 共線付き遠沈管あるいはスクリュウキャップバイアル :

容量10 mL程度。捕集剤として用いる後述の直径47 mmのODSフィルター1枚とアセトン5 mLを入れて栓の出来るもの。

C-2-2. マイクロシリンジ :

平成27年度報告書参照。

C-2-3. 試料採取装置 :

試料採取装置は、捕集部、マスフローコントローラ、ポンプ、ガスメータを連結したものである。

試料採取装置に使用する器具等は、使用直前にアセトンで10分間超音波洗浄を行い、さらに清浄なアセトンですすいで風乾したものを使用し、フタル酸エステル類の汚染に十分注意する。

素手で器具に触れることにより、フタル酸エステル類の汚染が引き起こされるため、採取装置を取り扱う際は、フタル酸エステル類を素材に含まない手袋を着用する。

試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。

C-2-3-1. 捕集部 :

空気の採取には、四フッ化エチレン樹脂製

のろ紙フォルダーを用いる。フィルター装着前にアセトンで洗浄し、風乾後、ガス状物質捕集用として直径47 mm、円形のODSフィルターをセットする。なお、フタル酸エステル類による汚染を低減する目的で、ODSフィルターはアセトン(20 mL/Filter、5回)で浸漬洗浄し、風乾したものを使用する。

平成27年度の報告書においては、これまでの実施方法として、前段に粒子状物質捕集用として直径47 mm、厚さ0.25 mmの円形の石英繊維製のフィルターを装着することとしていたが、ODSフィルターのみを捕集剤として使用した場合でも、同等の捕集効率を得られることが判明した(齋藤らの報告)^{7,8)}ので、試験法としては、石英繊維製のフィルターの使用を必須としない。ただし、ガス状あるいは粒子状で存在するフタル酸エステル類を存在形態別に測定する必要がある場合は、ODSフィルター前段に粒子状物質捕集用として直径47 mm、厚さ0.25 mmの円形の石英繊維製のフィルターを装着する。石英繊維製のフィルターは、フタル酸エステル類による汚染を低減する目的で、400で3時間加熱処理する。

なお、スチレン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填し、その上部にガラス繊維フィルターを配置し、O-リングで固定した構造の捕集部材が市販されている。この捕集剤については、洗浄済みの状態で市販されているためアセトン等による洗浄の工程を経ることなく、開封後、手指からの汚染のないようにフォルダーに装着してそのまま空気捕集が出来る^{7,8)}。

C-2-3-2. マスフローコントローラ :

平成27年度報告書参照。

C-2-3-3. ポンプ :

平成27年度報告書参照。

C-2-3-4. ガスメータ :

平成27年度報告書参照。

C-3. 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間と寝室の2カ所、ならびに外気1カ所についてそれぞれ2回ずつ採取する。試料採取に際しては、トラベルブランクとして捕集装置を密封し

たままの状態です。試料採取と同様に持ち運び。

C-3-1. 新築住宅における試料の採取：

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～第7回のまとめ(別添3-4)では、新築住宅における試料の採法方法として、

「試料採取装置を用いて5～10 L/min程度の流量で概ね30分間採取する。捕集部はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、保守部は密封し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。」と記載されている。

しかし、10 L/minで30分間採取しても、捕集空気全量は300Lにしか満たないため、測定試料のほとんどが定量限界以下すなわち「検出せず」の結果となるおそれが高い。そこで、後述の居住住宅における捕集空気量とほぼ同程度、すなわち4 m³の空気を採取する捕集条件として、

「試料採取装置を用いて10 L/min程度の流量で概ね100分間採取する。」との内容を改定案として提案する。

C-3-2. 居住住宅における試料の採取：

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～第7回のまとめ(別添3-4)では、居住住宅における試料の採取方法として、

「試料採取装置を用いて1～10 L/min程度の流量で24時間採取する。捕集部はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、保守部は密封し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。」と記載されている。

本研究の最重要課題は、詳細曝露評価を実施するにあたり実現可能な空気採取法の確立であり、前述の通り、10 L/min程度の流量で空気採取可能なポンプの運搬については、調査実施者の負担が大きく、また、居室での24時間採取は、ポンプから発生する音や振動のために調査協力者の負担が大きい。そこで、現在汎用されるGC/MSの分析感度、ならびに、現在検討中である指針値の改定案(フタル酸ジ-*n*-ブチル：12.5 μg/m³～16.7 μg/m³、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル：75 μg/m³～100 μg/m³)を勘案し、改訂指針値案の1/10を定量下限値と設定した場合に、捕集空気量が約4 m³程度であれば、統計解析に耐えられる調査結果が得られると判断した。

そこで、今後、詳細曝露評価を実施にあたり「3 L/minの流量で24時間採取する。」との内容を、空気捕集条件として提案する。

C-4. トラベルブランク：

平成27年度報告書参照。

C-5. 二重測定用捕集部：

平成27年度報告書参照。

C-6. 試験液の調製

C-6-1. 試料空気試験液の調製：

平成27年度本研究班の報告書では、試料空気試験液の調製方法として、以下の内容を暫定案として提示した。

「空気採取後のフィルターは、ピンセットで筒状に丸めて2枚を同一の遠沈管に入れ、アセトン10 mLを加えて10分間超音波抽出する。ガス状あるいは粒子状で存在するフタル酸エステル類を存在形態別に測定する必要がある場合は、石英繊維製のフィルターとODSフィルターはそれぞれを別の遠心管に入れて抽出を行う。

抽出液は遠心分離(2,500回転、10分)後、上清5 mLを濃縮管にとり、内標準液を加えて高純度窒素ガスを穏やかに吹き付けることにより10倍濃縮してGC/MSによる分析試料とする。空試験については未使用のフィルターを用いて同様の操作を行う。」

上記暫定案では、フィルター抽出液の10倍濃縮液を分析試料とすることとした。しかし、フタル酸エステル類の分析に関しては、捕集部材の調製、抽出、分析過程での全ての工程におけるフタル酸エステル類の汚染が、分析結果に重大な支障をおよぼすことが指摘されていることから、「高純度窒素ガス吹き付けによる10倍濃縮」の工程を必須項目から割愛し、以下の内容の改定案を提案する。

【改定案】

空気採取後のフィルターは、ピンセットで筒状に丸めて1枚を遠沈管に入れ、アセトン5 mLを加えて10分間超音波抽出する。ガス状あるいは粒子状で存在するフタル酸エステル類を存在形態別に測定する必要がある場合は、石英繊維製のフィルターとODSフィルターはそれぞれを別の遠心管に入れて抽出を行う。

超音波処理後静置し、その上清をGC/MSによる分析試料とする。この場合、内標準液

はアセトン 5 mL 添加後に加える。

試料を濃縮して測定する場合、抽出液は遠心分離（2,500 回転、10 分）後、上清 5 mL を濃縮管にとり、内標準液を加えて高純度窒素ガスを穏やかに吹き付けることにより 10 倍濃縮して GC/MS による分析試料とする。空試験については未使用のフィルターを用いて同様の操作を行う。

C-6-2. 操作ブランク試験液の調製：
平成 27 年度報告書参照。

C-6-3. トラベルブランク試験液の調製：
平成 27 年度報告書参照。

C-6-4. 二重測定用試験液の調製：
平成 27 年度報告書参照。

C-7. GC/MS による分析及び解析
本研究班研究分担者 斎藤育江先生が確立した方法による（平成 27 年度報告書）。

C-8. 検出下限値及び定量下限値の求め方
平成 27 年度報告書参照。
目標定量下限値は指針値の 1/10 とする。

C-9. 濃度の算出
平成 27 年度報告書参照。

C-10. フタル酸エステル類の測定に係る注意事項
平成 27 年度報告書参照。

D. 測定法妥当性評価手法の構築
次年度、妥当性評価を完了することを目的として、その評価手法の構築を行った。

すなわち、次年度、複数の分析機関に、妥当性評価を目的とした協力を依頼することとするが、その内容としては、

対象とするフタル酸エステル類の汚染の極めて低い捕集部材を調製することが可能か。

対象とするフタル酸エステル類を正確に分析できるか。

の検証が重要な課題となる。

そこで、本年度は次年度の協力機関への依頼に先立ち、既知量のフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル

を添加した捕集部材、ならびにトラベルブランクとしてクリーンアップした捕集部材について抽出・分析を実施し、回収率、測定値のばらつきについて検証した。なお、実際の実態調査を想定して、「クリーンアップした捕集部材を宅配便で移送」する工程を加えた。

D-1. 実験方法

D-1-1. トラベルブランクならびにフタル酸添加捕集剤の調製

使用する器具、フィルターフォルダー等は、使用直前にアセトンで 10 分間超音波洗浄を行い、さらに清浄なアセトンですすいで風乾した（図 1）。直径 47 mm の ODS フィルター（Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製）は 1 枚につき 20mL のアセトンで 5 回浸漬洗浄し 5 分間風乾した（図 2）。洗浄したフィルターを同じくアセトン洗浄したフィルターフォルダー（EMO-47、GL サイエンス社製）に装着し、アルミホイルで包み、トラベルブランクとした。

室内空中の濃度を $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と仮定し、3L/min で 24 時間空気を捕集した場合、フィルターには各フタル酸エステルが約 $4\mu\text{g}$ 捕集されることになる。そこで、アセトン洗浄した ODS フィルターを、アセトン洗浄済みのピーカーに載せ、ODS フィルター一枚あたりのフタル酸エステル類の添加量が $4\mu\text{g}$ となるようにフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ $400 \mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で含むアセトン溶液 $10 \mu\text{L}$ をマイクロシリンジでフィルター上 5 箇所に滴下し、アセトン洗浄済みのフィルターフォルダーに装着して、アルミホイルで包んで検体とした。

フタル酸の汚染を低減した捕集部材として AERO カートリッジ（AERO Cartridge SDB-400HF, GL サイエンス製）を購入した。これは、アルミホイルで包まれた状態で納品されるが、そのアルミホイルを剥がし取り除き、新たにアルミホイルで覆い包みトラベルブランクとした。また、アルミホイルを剥がし取り除いた AERO カートリッジの前段のろ紙上に、フタル酸エステル類の添加量がそれぞれ $4 \mu\text{g}$ となるようにフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ $400 \mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で含むアセトン溶液 $10 \mu\text{L}$ をマイクロシリンジで 5 箇所に

滴下し、アルミホイルで覆い包んだ。それとは別に、アルミホイルを剥がし取り除いた AERO カートリッジの SDB 部分にフタル酸エステル類の添加量がそれぞれ 4 µg となるようにフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ 400 µg/mL の濃度で含むアセトン溶液 10 µL をマイクロシリンジで SDB 部分に注入したのち、アルミホイルで覆い包んで検体とした。

これらの捕集剤を宅配便で移送し、一週間以内に抽出操作を行った。

D-1-2. 捕集剤からの抽出

フォルダーに装着されたフィルターをピンセットを用いてアセトン洗浄済みの共栓付き試験管の底部に回収した。AERO カートリッジについては、固定のための O-リングをアセトン洗浄した治具を用いて外し、ろ紙と SDB を共栓付き試験管に回収した。アセトン 5 mL を添加し、共栓をしてさらに超音波処理中に共栓が浮かないようアルミホイルで共栓の上部を覆い被せた。10 分間超音波処理した後に軽く攪拌し、静置したのちに、上清を GC/MS 分析試料とした。

D-1-3. GC/MS による分析

ガスクロマトグラフ/タンデム質量分析計 (Shimadzu GCMA-TQ8030) により、各試料を定量分析し、添加量の回収率、ならびに測定値のばらつきを評価した。

分析条件を以下に示す。

【GC/MS 分析条件】

カラム：Rtx-5MS

30 m x 0.25 mm, 膜厚 0.25 µm

キャリアガス：He, 線速度 40 cm/sec

注入口温度：280

カラム温度：50 (1 min) – 50 /min
–200 –5 /min – 300

インターフェース温度：250

イオン源温度：200

測定モード：Q3 SIM

モニターイオン：

Dibutyl Phthalate:

定量イオン： m/z 149,

確認イオン： m/z 223

Bis (2-Ethylhexyl) Phthalate:

定量イオン： m/z 149,

確認イオン： m/z 279

D-2. 捕集ポンプの検証

市販の吸引ポンプについて、今回提案する下記の 2 種捕集剤を用いて負荷試験を実施した。

【捕集剤】

- ・ 前段；直径 47 mm の ODS フィルター (Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製)
- ・ 後段；直径 47 mm 石英繊維製フィルター (2500QAT-UP, 東京ダイレック製)
- ・ AERO LE Cartridge SDB400HF SDB 400mg 充填

D-2-1. 捕集剤負荷試験

MP- 300N II および MP- 500N II (いずれも柴田科学株式会社製) をもちいて、MP- 300N II については 1.0 L/min ~ 3.0 L/min、MP- 500N II については 1.0 L/min ~ 5.0 L/min の範囲で捕集剤負荷試験を実施した。

D-2-2. 連続稼働試験

MP- 500N II (柴田科学株式会社製) をもちいて、二種の捕集剤をそれぞれ接続して 4.0 L/min の流量で、AC 稼働で連続稼働試験を実施した。

D-2-3. バッテリー試験

二種の捕集剤をそれぞれ MP- 500N II (柴田科学株式会社製) に接続して、附属のリチウムイオン二次電池 バッテリー LI-10N 型をもちいて連続稼働試験を実施した。

E-1. 実験結果と考察

E-1-1. トラベルブランク試験

トラベルブランクとして回収した 47 mm ODS フィルターまたは SDB Cartridge から回収したろ紙と SDB のアセトン抽出液をフタル酸エステルの 0.1 µg/mL アセトン溶液と比較した。GC/MS クロマトグラムを図 3 に示す。フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルいずれについても、定量の妨害となるピークは検出されなかった (図 3)。この結果から、今回提案する器具、フィルター等の洗浄方法によってフタル酸エステル

の汚染が極めて低レベルに抑えられること、また捕集剤の宅配便移送によるフタル酸エステルの汚染は回避できる可能性が高いことが明らかになった。

フタル酸エステルの 0.1 µg/mL アセトン溶液は、本研究で提案する方法で空気を捕集し(捕集量 4 m³)、捕集剤をアセトン 5mL で抽出して分析する条件では、捕集空気 1 m³ あたり、各フタル酸エステル約 0.1 µg すなわち約 0.1 µg/m³ 空気に相当する。

$$\frac{0.1 \mu\text{g/mL} \times 5 \text{ mL}}{4 \text{ m}^3} = 0.12 \mu\text{g/m}^3$$

図 3 に示すトラベルブランクのマスキロマトグラムは 0.12 µg/m³ よりはるかに低い。平成 26 年度に実施した全国の 50 家屋を対象にした実態調査結果では、室内空気中のフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの中央値はいずれも約 0.6 µg/m³であった³⁾ことから、本試験法に則って測定器具や、捕集剤の洗浄、抽出過程までをフタル酸エステルの汚染なく実施することによって、定量下限値をより低く設定することが可能となり、詳細曝露評価結果として有用な情報が得られることが期待できる。

次年度予定している妥当性評価手順として、各調査協力機関には、捕集に要する器具ならびに捕集剤一式の洗浄、捕集部分の組み立て、その後にフィルター等捕集剤を回収してアセトン抽出によって得られた試験溶液を各機関での分析を依頼し、ブランク値がどの程度低減できるかについて評価することとする。

E-1-2. 試料添加回収試験

GC/MS クロマトグラムを図 4 に示す。また、添加回収率を表 1 に示す。

フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルいずれも、本研究で検証に用いた 2 種捕集剤間で顕著な差は認められず添加した量の 97%以上が回収され、その 5 回のばらつきも 5%以下であった。直径 47 mm の ODS フィルターを本報告書で示す洗浄法でクリーンアップした場合でも、市販の SDB カートリッジを使用した場合でも、いずれも良好に添加した検討対象物質を回収できること、また、そのばらつきが低いこと

が明らかになった。この結果から、本報告書に示す捕集剤の洗浄方法ならびに抽出法が適切であること、また、市販のクリーンアップ済み捕集剤が適用できることが明らかになった。

次年度予定している妥当性評価手順として、各調査協力機関には、それぞれ 4 µg のフタル酸ジ-*n*-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを負荷(空气中濃度各 1 µg/m³相当)した複数個の捕集剤を送付して、回収率およびそのばらつきを評価することとする。

E-1-3. 捕集ポンプ検証試験

E-1-3-1. 捕集剤負荷試験

MP- 300N II および MP- 500N II をもちいて、MP- 300N II については 1.0 L/min ~ 3.0 L/min、MP- 500N II については 1.0 L/min ~ 5.0 L/min の範囲で捕集剤負荷試験を AC 駆動条件で実施した結果、いずれの流量においても各ポンプの定流量使用範囲内となった。今回使用したポンプの重量は約 650g、外寸 145mm(W) × 67mm (D) × 95mm(H) であり、H26 年全国実態調査で使用したポンプの重量約 7.1 kg の 1/10 とコンパクトであり可搬型であるため、調査者ならびに協力者の負担がかなり軽減できる。

E-1-3-2. 連続稼働試験

MP- 500N II に二種の捕集剤をそれぞれ接続して 4.0 L/min の流量で、AC 稼働で連続稼働試験を実施した結果、定流量使用範囲の負荷を超えることなく、48 時間以上の駆動が可能であった。

E-1-3-3. バッテリー試験

二種の捕集剤をそれぞれ MP- 500N II に接続して、附属のリチウムイオン二次電池バッテリー LI-10N 型をもちいて連続稼働試験を実施した結果 3.5 L/min まで 24 時間以上の駆動が可能であった。この結果から、AC 電源がとりにくい屋外での 24 時間の空気捕集が可能であることが明らかになった。

以上捕集ポンプの検証試験結果から、本報告書で提案する捕集条件、すなわち直径 47 mm の ODS フィルターあるいは市販の SDB カートリッジを捕集剤として用い 3L/min の

流量で少なくとも 24 時間駆動可能な電源がとれない屋外でも適用できる可搬型空気捕集ポンプが調達可能であることが明らかとなった。

F. まとめ

フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに関する詳細曝露評価を可能にする調査者にも協力者にも負担の少ない試験方法を構築できた。

本年度提案する試験方法について、来年度複数の調査機関の協力を得て妥当性評価を実施する。

G. 健康危険情報

なし

H. 引用文献

- 1) 「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～第7回のまとめについて」
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1.html>
- 2) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究」平成 24-26 年度 総合研究報告書 研究代表者 神野透人 平成 27 (2015) 年 3 月
- 3) 2016 年 3 月 4 日 第 19 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 議事録 <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000123565.html>
- 4) 第 20 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会、配付資料 1-2 <http://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000141174.pdf>
- 5) 2016 年 10 月 26 日 第 20 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 議事録 <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000144315.html>
- 6) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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

気中化学物質測定方法の開発」平成 27 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 28 年(2016)年 3 月 研究分担報告書 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 研究分担者 香川(田中)聡子

- 7) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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」平成 27 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 28 年(2016)年 3 月 研究分担報告書 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 研究分担者 齋藤育江
- 8) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「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」平成 28 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 29 年(2017)年 3 月 研究分担報告書 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 研究分担者 酒井信夫 研究協力者 齋藤育江

G. 研究発表 学会発表

- 1) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 3–8 July, 2016.
- 2) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes, glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology

Conference, Rome, Italy, 1-4
September 2016.

- 3) 秋月真梨, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡 伸光, 五十嵐良明, 香川(田中)聡子, 酒井 信夫, 神野透人: 間欠サンプリング法による室内空气中総揮発性有機化合物測定法の開発. 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 4) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中)聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純: 衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規). 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)



図1 使用器具のアセトン洗浄

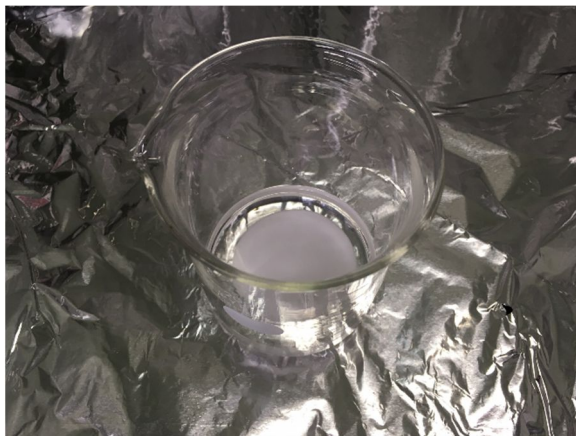
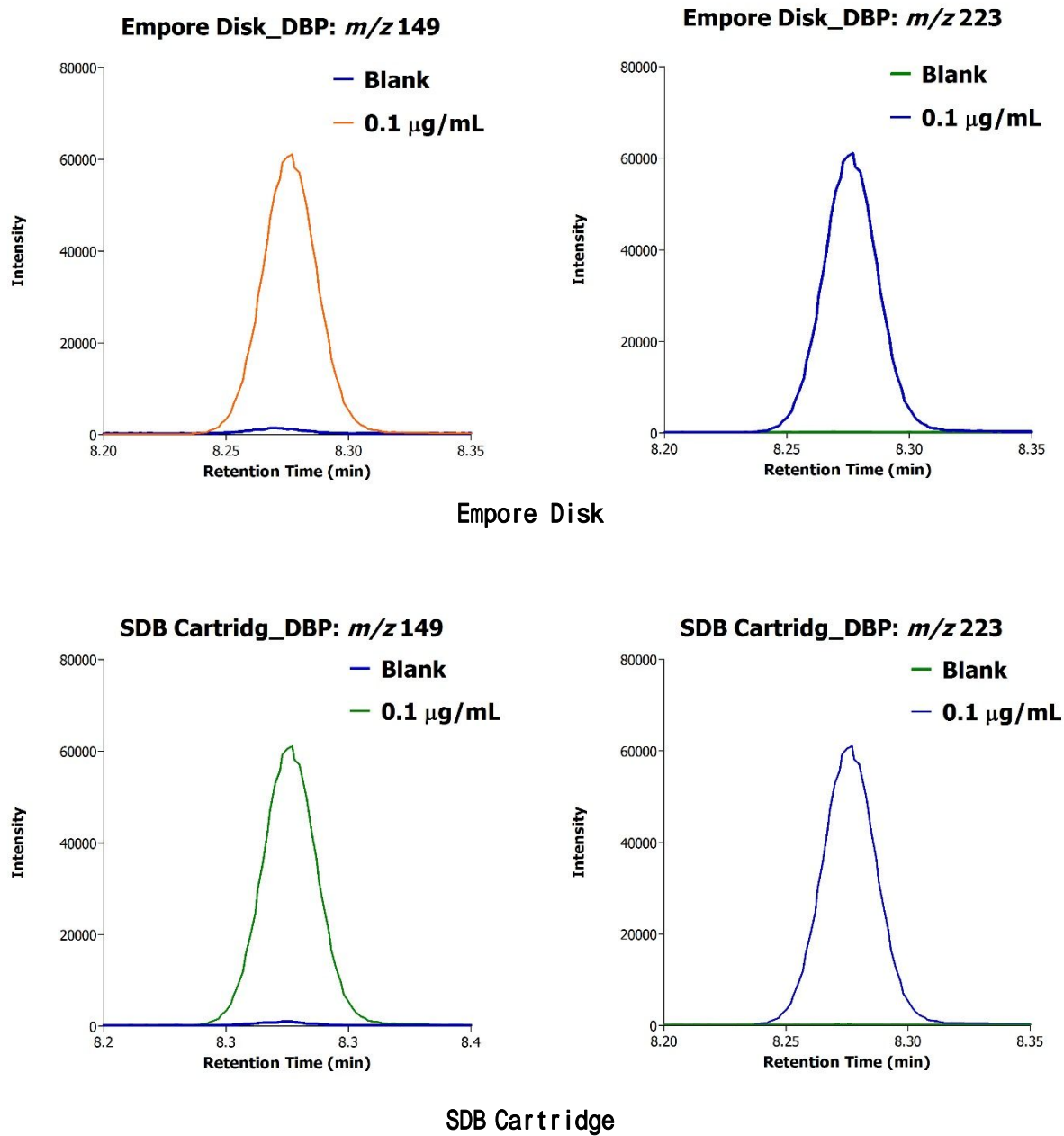


図2 空気捕集剤 (Empore Disk C18 Fast flow) のアセトン洗浄・風乾

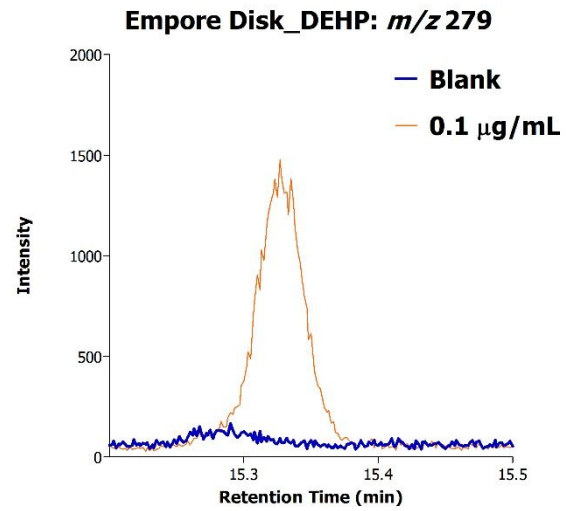
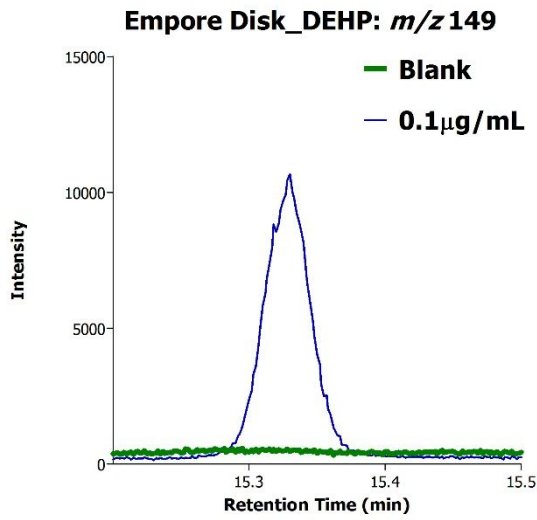


Empore Disk

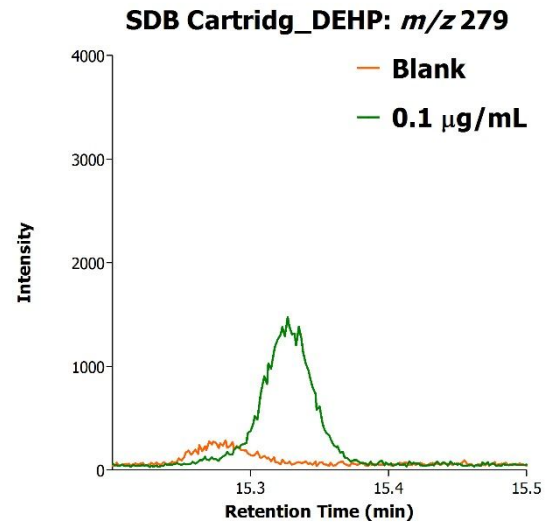
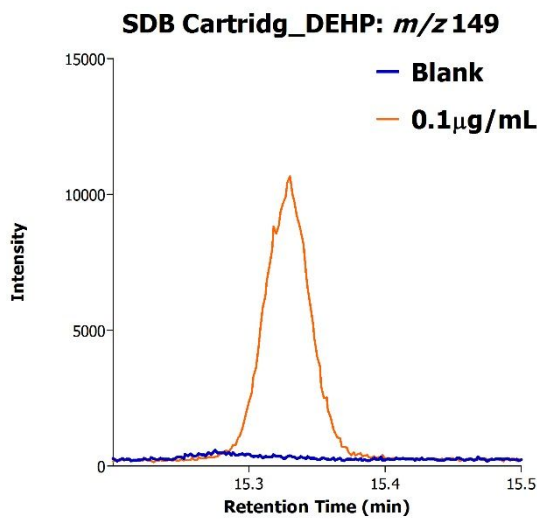
SDB Cartridge

図 3-1 空気捕集剤のブランク試験結果 フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP)

トラベルブランクとして回収した捕集剤のアセトン抽出液、ならびにフタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) 0.1 µg/mL アセトン溶液の GC/MS クロマトグラム。



Empore Disk



SDB Cartridge

図 3-2 空気捕集剤のブランク試験結果 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) トラベルブランクとして回収した捕集剤のアセトン抽出液、ならびにフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) 0.1 $\mu\text{g/mL}$ アセトン溶液の GC/MS クロマトグラム。

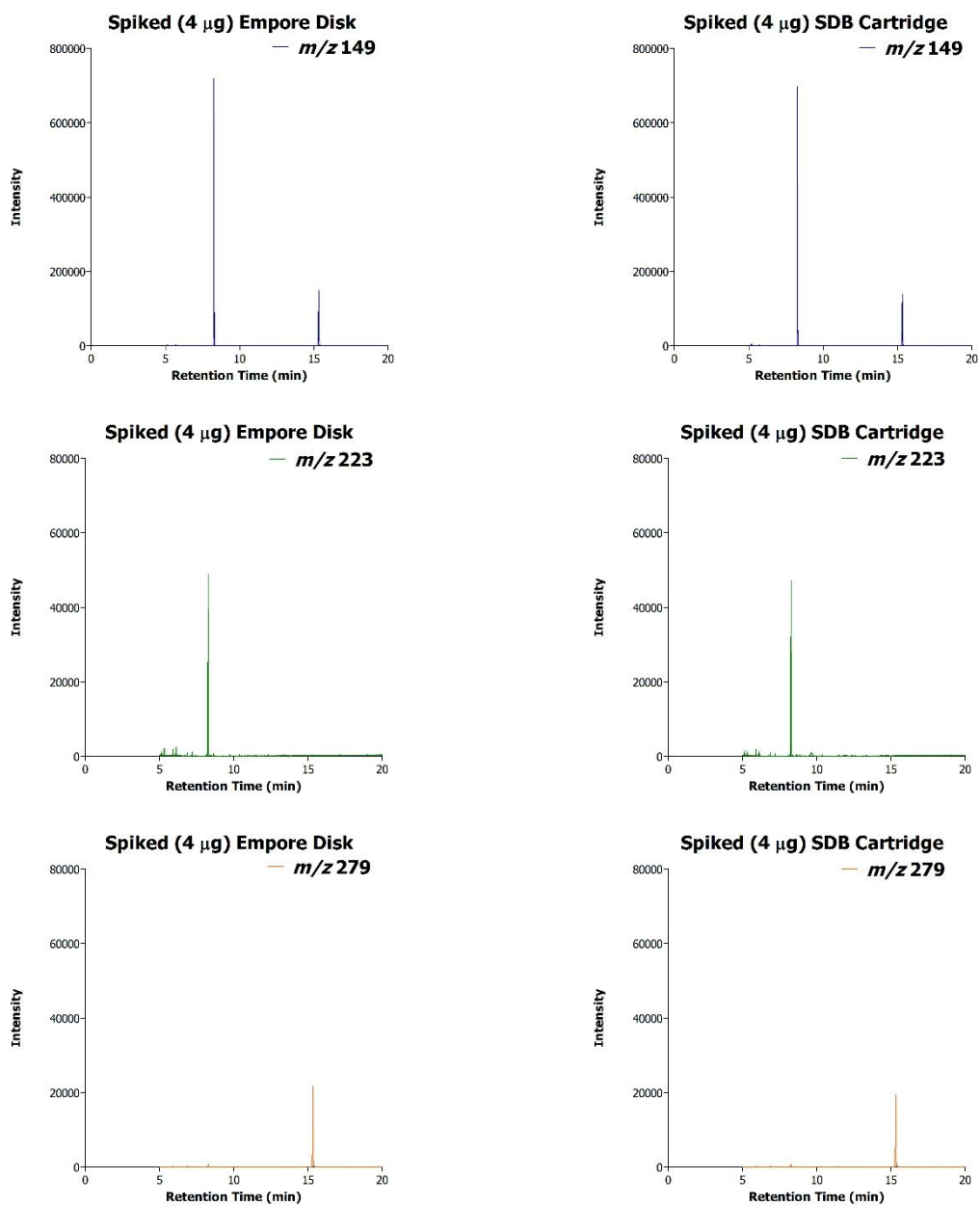


図4 フタル酸エステルの空気捕集剤から添加回収試験結果

フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) を各 4 μg 添加して、回収した捕集剤のアセトン抽出液の GC/MS クロマトグラム。本研究で提案する空気捕集ならびに抽出条件で試験した場合、各フタル酸エステル約 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 空気に相当。

表 1 捕集部材に添加したフタル酸エステル類の回収率とそのばらつき

Method	Dibutyl Phthalate				
	Extracts Conc. (ug/mL)	Amount (ug)	Calculated Atmospheric Concentration (ug/m3)	Calculated Atmospheric Concentration	
				Average	SD
Empore	0.8779	4.3894	1.0161	0.9637	0.0372
	0.8419	4.2095	0.9744	104.1%	3.9%
	0.7907	3.9536	0.9152		
	0.8176	4.0882	0.9463		
	0.8351	4.1755	0.9666		
SDB (Dropped)	0.7432	3.7161	0.8602	0.8985	0.0420
	0.8380	4.1902	0.9700	97.0%	4.7%
	0.7721	3.8605	0.8936		
	0.7590	3.7951	0.8785		
	0.7694	3.8468	0.8905		
SDB (Injected)	0.8250	4.1248	0.9548	0.9473	0.0424
	0.8664	4.3318	1.0027	102.3%	4.5%
	0.8341	4.1705	0.9654		
	0.7706	3.8531	0.8919		
	0.7962	3.9808	0.9215		

Method	Bis(2-ethylhexyl) Phthalate				
	Extracts Conc. (ug/mL)	Amount (ug)	Calculated Atmospheric Concentration (ug/m3)	Calculated Atmospheric Concentration	
				Average	SD
Empore	0.8316	4.1579	0.9625	0.9066	0.0378
	0.7832	3.9159	0.9065	97.9%	4.2%
	0.7395	3.6974	0.8559		
	0.7794	3.8968	0.9020		
	0.7831	3.9155	0.9064		
SDB (Dropped)	0.7494	3.7470	0.8673	0.9036	0.0474
	0.8505	4.2524	0.9843	97.6%	5.2%
	0.7794	3.8968	0.9020		
	0.7526	3.7632	0.8711		
	0.7718	3.8592	0.8933		
SDB (Injected)	0.8231	4.1157	0.9527	0.9329	0.0424
	0.8538	4.2688	0.9881	100.8%	4.5%
	0.7995	3.9973	0.9253		
	0.7541	3.7703	0.8727		
	0.7997	3.9986	0.9256		

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
室内気中化学物質測定方法の開発

室内空気中化学物質試験法の国際ハーモナイゼーション

研究分担者 田辺 新一 早稲田大学創造理工学部建築学科 教授
研究協力者 金 炫兌 山口大学感性デザイン工学科 助教

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題検討会により室内濃度指針値の見直し作業が継続的に進められている。しかし、室内空気中の汚染化学物質の測定方法が必ずしも国際基準に適合している訳ではなく、測定方法の開発及び妥当性評価が必要とされている。そのため、2011年7月、財団法人建材試験センター内に日本標準規格（JIS）改正委員会が組織され、JISと関連ISO規格との整合性を図り、かつJIS Z 8301（規格票の様式及び作成方法）に対応したJIS原案を作成している。

一方、室内における殺虫剤、難燃剤、可塑剤などは、ISOでは基準化が進められているが、国内でも新たな汚染物質として注目されており、この汚染物質の測定方法や分析方法のJIS原案作成が求められている。本分担研究は、室内空気質と関連する国際規格（IS）と対応JISとの関連性を調査することや、ISO/TC146/SC6「室内空気質」の動向などの情報を収集し、この研究グループに最新の情報を提供することとした。IS規格とISO/DIS・AWIの中で殺虫剤、難燃剤、可塑剤などのSVOC物質の測定・分析方法と関連する規格は、ISO 16000-13 (Filter sampling)、ISO 16000-31 (Phosphoric acid esters)、ISO 16000-33 (GC/MS)、ISO 16000-35 (Brominated substances)であるが、ISO16000-31は、2016年度ISO/TC146/SC6のWGで議論を行い、新業務提案(NWIP)として改定作業が開始されることとなった。また、ISO/DIS 16000-33(Determination of phthalates with GC/MS)は、2017年5月からIS規格として定められるようになった。

A．研究目的

現在、厚生労働省のシックハウス(室内空気汚染)問題検討会(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。しかし、室内空気中の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound、VOC)や準揮発性有機化合物(Semi-Volatile Organic Compound、SVOC)

の測定方法が必ずしも統一されているといえない状況である。シックハウス検討会において室内濃度指針値を策定する際に課題となるおそれが顕在化されており、室内における揮発性有機化合物(VOC：50 ~ 250)と準揮発性有機化合物(SVOC：250 ~ 400)に関する測定方法の開発及び妥当性評価が必要とされる。

そこで、本研究はISOをはじめとする諸外国の空気試験法に関する情報を収集することで、測定方法の開発及び日本標準規格(JIS)などの整備に必要な情報を提供することを目的とした。

B. 研究方法

2016年度のISO/TC146/SC6の事務局報告書を参考にし、現在規格されているIS規格やISO/DIS(国際規格案)とAWI(作業草案)など、室内空気質関連の規格・規格案について情報提供する。また、ISO/TC146/SC6「Indoor air」の更新規格などを把握した。更に、ISOの国際会議に参加した状況を本研究グループに提供し、今後の方針や、規格の進行状況をまとめた。

C. 結果

1)ISO/TC146/SC6「Indoor air」

ISO-16000の専門委員会(TC)146(大気質)の中、分科委員会(SC)6が室内空気質として構成されている。表1にTC146/SC1~6を、表2に2016年度ISO/TC146/SC6のメンバーを示す。

室内空気質関連のIS規格は、TC(専門委員会)146のSC(分科委員会)6に設置されている。またSC6のメンバーは、P-members(23), O-members(9), Internal

liaisons(8), External liaisons(3)に構成されている。

2)2016年度ISO/TC146/SC6のWG

表3に2016年度ISO/TC146/SC6 Working Groupsを示す。2016年度現在、13カ所のWorking Groupsが構成されている。その中、WG16(Test methods for VOC detectors), WG18(Flame retardants), WG20(Phthalates), WG22(Brominated flame retardants)はこの研究グループとの関連性が高い。

田辺新一(早稲田大学)はISO/TC146/SC6の議長として、バーモント州バーリントン(アメリカ合衆国)で開催されたSC6のWorking groupsに参加し、研究グループと関連があるWorking Groupsの会議内容などを収集した。その内容を本研究グループの目的に合うように情報提供を行った。

WG16(Test methods for VOC detectors：VOC検知器の評価法)の会議では、VOC detectorに関するISOはすでに規格化作業を完了し、すでに正式なISOとなっているため、Working Group16の廃止を提案している。WG18(Flame retardants：難燃剤)の場合は、7カ国より11名が参加している。このWorking GroupのコンビーナはドイツのMichael Wensing博士である。ISO/AWI 16000-38 (Determination of amines in indoor and test chamber air –Active sampling on samplers containing phosphoric acid impregnated filters-)ならびに39 (Determination of amines in indoor and test chamber air –Analysis of amines by means of high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with tandem mass

spectrometry(MS/MS)に関して審議を行った。また、改定時期にある ISO 16000-31 (Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorus compounds –Phosphoric acid ester-)に関して議論を行い、新業務提案(NWIP)として改定作業を開始することとなった。また、ドイツとオランダにて検証用データの追加などを検討し、規格を修正した上で委員会原案(CD)とする予定である。

「Settled house dust」に関してこの Working Group 内で議論を行い、ハウスダスト分析法は重要な課題であるため、NWIPとして規格化の必要がある旨を SC6 に提案することになっている。ただし、ドイツとアメリカでは、ダスト粒、サンプリングや振るいなどにより、測定値が異なることが指摘されており、規準化するためには問題点がある点も指摘されている。

3)現在 SC6 の中で審査中の ISO/DIS・AWI 及び IS 規格

表 4 に現在 SC6 の中で審査中の ISO/DIS・AWI を、表 5、6 に現在 SC6 に定められた IS 規格(その 1)と(その 2)を示す。2013 年度 5 月に申請された ISO/DIS16000-33 (Determination of phthalates with GC/MS)が 2017 年 5 月に IS 規格として定められる。また、自動車関連の SVOC 測定方法として、ISO/DIS12219-6 が 2016 年 10 月から IS 規格として定められた。

4)IS 規格の改正情報

2016 年度 IS 規格の改正情報として、ISO 16000-3(2011): Determination of

formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air – Active sampling method -、ISO 16000-4(2011): Determination of formaldehyde - Diffusive sampling method と ISO 16000-6(2011): Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID の場合は、2017 年度 4 月まで改正予定である。また、ISO 16000-7(2007): Sampling strategy for determination of airborne asbestos fibre concentrations、ISO 16000-12(2008): Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)、16000-18(2011): Detection and enumeration of moulds – Sampling by impaction、16000-25(2011): Determination of the emission of semi-volatile organic compounds for building products – Micro chamber method - の場合は 2016 年度 11 月まで改正作業が終了されている。

D. 考察

室内空気質測定方法と関連する IS 規格と JIS 対応を表 7 に示す。室内空気のサンプリング方法通則をはじめ、サンプリング方法などが IS に対応されている。IS 規格の中には、日本から提案された ISO 16000-25:Determination of the emission of semi-volatile organic compounds for building products – Micro chamber method - もあるが、可塑剤、難燃材などの分析方法は JIS

で対応されていない。

特に、この研究グループでは室内空気中殺虫剤やフタル酸エステル類など、新たな汚染物質に関する測定方法の JIS 原案を作成するため、IS との整合性を図り、室内空気中 SVOC などの測定方法の開発を目指している。

そのため、室内空気中殺虫剤や SVOC 濃度測定方法と関連する IS 規格、または ISO/DIS、AWI などの規格情報を提供する必要がある。

IS の中で、殺虫剤、難燃剤、可塑剤などと関連する測定・分析方法は、ISO 16000-13 (Filter sampling)、ISO 16000-31 (Phosphoric acid esters)、ISO 16000-33 (GC/MS)、ISO 16000-35 (Brominated substances)であり、ここで、ISO-16000-13、31 は規格になっているが、ISO 16000-31(Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorus compounds –Phosphoric acid ester-)に関しては、IS 規格の新業務提案(NWIP)として改定作業を開始することとなっている。

また、2013 年度 5 月に申請された ISO/DIS16000-33 (Determination of phthalates with GC/MS)が 2017 年 5 月に IS 規格として定められる。

E. 結論

厚生労働省のシックハウス問題検討会が継続的に開催され、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。

しかし、室内空気中の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound: VOC)や準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound: SVOC)の測定方法が

必ずしも十分に統一されておらず、室内濃度指針値を策定するため、新たな室内汚染物質の測定方法の開発及び妥当性評価が必要とされる。そこで、本研究は国際規格をはじめとする諸外国の空気試験法に関する情報を収集し、ISに対応する JISなどを研究グループに提供した。また、最近注目されている殺虫剤、難燃剤、可塑剤のようなSVOCに関する室内空気中測定・分析方法の開発が求められているため、関連するIS規格とJIS対応に関する調査を行った。更に、ISO/TC146/SC6の Working Groupsの国際会議や、2016年度の ISO/TC146/SC6の報告書から、この研究グループが必要とする関連規格の情報などを提供した。

「参考文献」

- 1) 日本規格協会：JIS ハンドブック -シックハウス-, 2008
- 2) 日本規格協会：JIS ハンドブック -シックハウス-, 2015
- 3) 日本規格協会：JIS ハンドブック-国際標準化-, 2014
- 4) 日本規格協会：JIS 総目録, 2015
- 5) ISO-16000:
<http://www.iso.org/iso/home.htm>

F. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表 なし

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
2. 実用新案登録
3. その他

表一覧

表 1 ISO-16000/TC146 の分類

ISO-16000 TC146:大気の質、事務局(DIN:Deutsches Institut für Normung)	
SC1	Stationary source emission(固定発生源大気の測定)
	事務局(NEN:Netherlands Standardization Institute)
SC2	Workplace atmospheres(作業環境大気の測定)
	事務局(ANSI:American National Standards Institute)
SC3	Ambient atmospheres(環境大気の測定)
	事務局(ANSI)
SC4	General aspects (環境大気の一般事項)
	事務局(DIN)
SC5	Meteorology(気象)
	事務局(DIN)
SC6	Indoor Air(室内空気)
	事務局(DIN)

表2 2016年度 ISO-16000/TC146 のメンバー

P-Members (23)	Australia (SA)
	Austria (ASI)
	Belgium (NBN)
	Canada (SCC)
	Denmark (DS)
	Finland (SFS)
	France (AFNOR)
	Germany (DIN)
	India (BIS)
	Italy (UNI)
	Japan (JISC)
	Korea, Republic of (KATS)
	Malaysia (DSM)
	Netherlands (NEN)
	Norway (SN)
	Poland (PKN)
	Russian Federation (GOST R)
	Spain (AENOR)
	Sweden (SIS)
	Switzerland (SNV)
United Arab Emirates (ESMA)	
O-Members (9)	Czech Republic (UNMZ)
	Denmark (DS)
	Morocco (IMANOR)
	Romania (ASRO)
	Slovakia (SOSMT)
	Sri Lanka (SLSI)
	Thailand (TISI)
	Turkey (TSE)
Internal Liaisons (8)	ISO/TC 22 (Road vehicles)
	ISO/TC 24/SC 4 (Particle characterization)
	ISO/TC 35 (Paints and varnishes)
	ISO/TC 158 (Analysis of gases)
	ISO/TC 205 (Building environment design)
	ISO/TC 207/SC 1 (Environmental management systems)
	ISO/TC 219 (Floor coverings)
	ISO/PC 302 (Guidelines for auditing management systems)
	ISO/TC 22 (Road vehicles)
	ISO/TC 24/SC 4 (Particle characterization)
External liaisons (3)	CEN/TC 264 (Air quality)
	CEN/TC 351 (Construction products)
	CEN/TC 421 (Emission safety of combustible air fresheners)

表 3 2016 年度 ISO/TC146/SC6 Working Groups

WG 3	VOCs
WG 4	Asbestos/Mineral fibres
WG 10	Fungi
WG 11	Performance tests for sorption
JWG 13	Determination of volatile organic compounds in car interiors
WG 16	Test methods for VOC detectors
WG 17	Sensory testing of indoor air
WG 18	Flame retardants
WG 20	Phthalates
WG 21	Strategies for the measurement of airborne particles
WG 22	Brominated flame retardants
WG 23	Amines
WG 24	IAQ Management System

表4 現在SC6の中で審査中のISO/DIS・AWI

Reference	Title	Registration date	Current stage code	Comments
ISO/DIS 12219-6	Interior air of road vehicles – Part 6: Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method	2012-10-11	40.60	publication due 2016-10
ISO/DIS 12219-7	Interior air of road vehicles – Part 7: Odour determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements	2012-10-11	40.60	publication due 2016-10
ISO/AWI 12219-8	Interior air of road vehicles – Part 8: Handling and packaging of materials and components for emissions testing	2014-03-05	20.00	DIS due 2017-03
ISO/AWI 12219-9	Interior air of road vehicles – Part 9: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Large bag method	2015-05-08	20.00	DIS due 2018-05
ISO/AWI 16000-23	Indoor air – Part 23: Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentrations by sorptive building materials	2016-05-10	20.00	DIS due 2019-05
ISO/AWI 16000-24	Indoor air – Part 24: Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compound (except formaldehyde) concentration by sorptive building materials	2016-05-10	20.00	DIS due 2019-05
ISO/DIS 16000-33	Indoor air – Part 33: Determination of phthalates with GC/MS	2013-05-29	40.60	publication due 2017-05
ISO/AWI 16000-34	Indoor air – Part 34: Strategies for the measurement of airborne particles	2013-09-02	20.00	DIS due 2016-09
ISO/AWI 16000-35	Indoor air – Part 35: Measurement of polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane and hexabromobenzene	2013-10-23	20.00	DIS due 2016-10
ISO/AWI 16000-36	Indoor air – Part 36: Test method for the reduction rate of airborne bacteria by air purifiers using a test chamber	2014-01-14	20.00	DIS due 2017-01
ISO/AWI 16000-37	Indoor air – Part 37: Strategies for the measurement of PM _{2,5}	2014-08-04	20.00	DIS due 2017-08
ISO/AWI 16000-38	Indoor air – Part 38: Determination of amines in indoor and test chamber air – Active sampling on samplers containing phosphoric acid impregnated filters	2015-02-25	20.00	DIS due 2017-02
ISO/AWI 16000-39	Indoor air – Part 39: Determination of amines in indoor and test chamber air; Analysis of amines by means of high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with tandem mass spectrometry (MS MS)	2015-02-25	20.00	DIS due 2017-02
ISO/AWI 16000-40	Indoor air – Part 40: Indoor air quality management system	2016-03-14	20.00	DIS due 2019-03

表5 現在SC6に定められたIS規格(その1)

Reference	Title	Publication date
ISO 12219-1	Interior air of road vehicles – Part 1 : Whole vehicle test chamber – Specification and method for the determination of volatile organic compounds in cabin interiors	2012-07
ISO 12219-2	Interior air of road vehicles – Part 2 : Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Bag method	2012-06
ISO 12219-3	Interior air of road vehicles – Part 3 : Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Micro-scale chamber method	2012-06
ISO 12219-4	Interior air of road vehicles – Part 4 : Method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method	2013-05
ISO 12219-5	Interior air of road vehicles – Part 5 : Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Static chamber method	2014-05
ISO 16000-1	Indoor air – Part 1 : General aspects of sampling strategy	2004-07
ISO 16000-2	Indoor air – Part 2 : Sampling strategy for formaldehyde	2004-07
ISO 16000-3	Indoor air – Part 3 : Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air – Active sampling method	2011-10
ISO 16000-4	Indoor air – Part 4 : Determination of formaldehyde - Diffusive sampling method	2011-12
ISO 16000-5	Indoor air – Part 5 : Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs)	2007-02
ISO 16000-6	Indoor air – Part 6 : Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID	2011-12
ISO 16000-7	Indoor air – Part 7 : Sampling strategy for determination of airborne asbestos fibre concentrations	2007-08
ISO 16000-8	Indoor air – Part 8 : Determination of local mean ages of air in buildings for characterizing ventilation conditions	2007-06
ISO 16000-9	Indoor air – Part 9 : Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method	2006-02
ISO 16000-10	Indoor air – Part 10 : Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test cell method	2006-02
ISO 16000-11	Indoor air – Part 11 : Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Sampling, storage of samples and preparation of test specimens	2006-02
ISO 16000-12	Indoor air – Part 12 : Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	2008-04
ISO 16000-13	Indoor air – Part 13 : Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzo-furans (PCDDs/PCDFs) – Collection on sorbent-backed filters	2008-11
ISO 16000-14	Indoor air – Part 14 : Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like PCBs and PCDDs/PCDFs – Extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry	2009-05

表6 現在SC6に定められたIS規格(その2)

Reference	Title	Publication date
ISO 16000-15	Indoor air – Part 15 : Sampling strategy for nitrogen dioxide (NO ₂)	2008-07
ISO 16000-16	Indoor air – Part 16 : Detection and enumeration of moulds – Sampling by filtration	2008-12
ISO 16000-17	Indoor air – Part 17 : Detection and enumeration of moulds – Culture-based method	2008-12
ISO 16000-18	Indoor air – Part 18: Detection and enumeration of moulds – Sampling by impaction	2011-07
ISO 16000-19	Indoor air – Part 19 : Sampling strategy for moulds	2012-06
ISO 16000-20	Indoor air – Part 20 : Detection and enumeration of moulds – Determination of total spore count	2014-12
ISO 16000-21	Indoor air – Part 21 : Detection and enumeration of moulds – Sampling from materials	2013-12
ISO 16000-23	Indoor air – Part 23 : Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentrations by sorptive building materials	2009-12
ISO 16000-24	Indoor air – Part 24 : Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compound (except formaldehyde) concentrations by sorptive building materials	2009-12
ISO 16000-25	Indoor air – Part 25 : Determination of the emission of semi-volatile organic compounds for building products – Micro chamber method	2011-07
ISO 16000-26	Indoor air – Part 26 : Sampling strategy for carbon dioxide (CO ₂)	2012-08
ISO 16000-27	Indoor air – Part 27 : Determination of fibrous dust on surfaces by scanning electron microscopy (SEM) (direct method)	2014-06
ISO 16000-28	Indoor air – Part 28 : Determination of odour emissions from building products using test chambers	2012-03
ISO 16000-29	Indoor air – Part 29 : Test methods for VOC detectors	2014-06
ISO 16000-30	Indoor air – Part 30 : Sensory testing of indoor air	2014-09
ISO 16000-31	Indoor air – Part 31: Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorus compounds; Phosphoric acid ester	2014-05
ISO 16000-32	Indoor air – Part 32 : Investigation of buildings for the occurrence of pollutants	2014-07
ISO 16017-1	Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography – Part 1: Pumped sampling	2014-07
ISO 16017-2	Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography – Part 2: Diffusive sampling	2014-07

表 7 IS 規格と JIS の関係

IS 規格	対応 JIS
ISO-16000-1 General aspects of sampling strategy (ISO EN)	A 1960 (2015)
ISO-16000-2 Sampling strategy for formaldehyde (ISO EN)	A 1961 (2015)
ISO-16000-3 Active sampling method for formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor and test chamber air (2011-10-15)	A 1962 (2015)
ISO-16000-4 Diffusive sampling method for formaldehyde (2011-12-01)	A 1963 (2015)
ISO-16000-5 Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs) (ISO EN)	A 1964 (2015)
ISO-16000-6 Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA® sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID (2011-12-01)	A 1965 (2015)
ISO-16000-7 Sampling strategy for determination of airborne asbestos fibre concentrations (ISO EN)	
ISO-16000-8 Determination of local mean ages of air in buildings for characterizing ventilation conditions	
ISO-16000-9 Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method (ISO EN)	A 1901, 1911, 1912
ISO-16000-10 Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test cell method (ISO EN)	
ISO-16000-11 Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Sampling, storage of samples and preparation of test specimens (ISO EN)	A 1902-1,2,3,4
ISO-16000-12 Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzo-furans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (ISO EN)	
ISO-16000-13 Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) – Collection on sorbent-backed filters	
ISO-16000-14 Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) – Extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry	
ISO-16000-15 Sampling strategy for nitrogen dioxide (NO ₂) (ISO EN)	
ISO-16000-16 Detection and enumeration of moulds -Sampling by filtration-	
ISO-16000-17 Detection and enumeration of moulds -Culture based method-	
ISO-16000-18 Detection and enumeration of moulds -Sampling by impaction-(2011-07-01)	
ISO-16000-19 Sampling strategy for moulds (2012-06-01)	
ISO-16000-20 Detection and enumeration of moulds -Determination of total spore count- (DIS)	
ISO-16000-21 Detection and enumeration of moulds -Sampling from materials-	
ISO-16000-23 Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentrations by sorptive building materials	A 1905-1 (2015)
ISO-16000-24 Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compounds (except formaldehyde) concentrations by sorptive building materials	A 1906 (2015)
ISO-16000-25 Determination of the emission of semi-volatile organic compounds by building products - Micro chamber method (2011-07-01)	A1904 (2015)
ISO-16000-26 Sampling strategy for carbon dioxide (CO ₂) (ISO EN) (2012-08-01)	
ISO-16000-27 Determination of settled fibrous dust on surfaces by SEM (scanning electron microscopy) (direct method)	
ISO-16000-28 Sensory evaluation of emissions from building materials and products (2012-03-15)	
ISO-16000-29 Test method for VOC detectors	
ISO-16000-30 Sensory test of indoor air	
ISO-16000-31 Measurement of flame retardants and plasticizers based on organophosphorus compounds – Phosphoric acid ester	
ISO-16000-32 Investigation of buildings for occurrence of pollutants (ISO EN)	
ISO-16000-33 Determination of phthalates with GC/MS	

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
神野 透人	日本の室内空気質の現状	YAKUGAKU ZASSHI	136(6)	791-793	2016
佐藤 学, 上村 仁, 小坂 浩司, 浅見 真理, 鎌田 素之	神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査	水環境学会誌	39(5)	153-162	2016