

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 29 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 30 (2018) 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	13
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	19
加熱脱離捕集剤の検討	
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	33
溶媒抽出法による揮発性有機化合物の添加回収試験	
酒井 信夫	
4. 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	49
グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定方法の開発	
酒井 信夫	
5. 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価	75
香川(田中) 聡子	
6. 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発	87
上村 仁	
7. 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	103
田辺 新一	

III. 研究成果の刊行に関する一覧表	119
---------------------	-----

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

本研究では、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新規策定もしくは改訂候補となっている化学物質の測定方法の開発及びその妥当性評価を行った。

1. 揮発性有機化合物

総揮発性有機化合物（TVOC）に関しては、標準試料の作製方法を検討し、一般家庭の室内空気をアクティブサンプリング法で同時に短時間 Tenax TA 吸着管に採取することによって、均一性に優れた試料を作製できることがわかった。TVOC のパッシブサンプリング法は、アクティブサンプリング標準試験法との一致は必ずしも十分でなかったが、検出される主要な揮発性有機化合物（VOC）の総和を TVOC の代替指標として用いることにより簡易試験法として活用の可能性があることを示した。

2-エチル-1-ヘキサノールの固相吸着-加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）による測定に際して、3 種の市販捕集管の適用性を評価した。ブランク試験、併行精度、検量線の直線性、長期間保存の安定性等を比較した結果、Tenax 単層捕集管が標準試験法に用いる捕集管として適することが明らかとなった。

固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）に用いる捕集管 5 種にそれぞれ VOC 44 物質を添加し、相対湿度を調整した清浄空気を通気したときの回収率を比較した。活性炭系捕集管は、湿度が高くなるほど回収率が良好な物質数は減少する傾向が見られた。湿度 80% の条件において回収率 70% 以上を満たさなかったのは、スチレン、ナフタレン、ノナナール、デカナール及びブタノールであった。樹脂系捕集管において、活性炭系捕集管より回収率が良好な物質数は少なかった。しかし、活性炭系捕集管で回収率が低かったナフタレン、ノナナール、デカナール、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの回収率はいずれの湿度条件でも良好であった。

グリコールエーテル類 20 種と環状シロキサン類 4 種の計 24 化合物を測定する溶媒抽出法の開発を行った。抽出溶媒としては二硫化炭素を採用した。捕集剤にカーボンビーズを用いた場合、プロピレングリコールを除き 60% 以上の回収率となった。室内再現性を評価したところグリコールエーテル類 8 化合物が不適、16 化合物は妥当性が担保されたが相対標準偏差が 10% を超過しているものもあった。

2. 準揮発性有機化合物

準揮発性有機化合物（SVOC）に関しては、ピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定法の妥当性評価を実施した。いずれの物質についても真度、併行精度及び室内精度は目安とした食品や水道の妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。これらのサンプリングに PUF フィルターを用いた場合、概ね良好な回収率が得られるが、ODS フィルターを用いるよりも抽出に用いる溶媒量が多く、定量下限が上がるということがわかった。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの2種の可塑剤を対象に構築した試験法について、4機関5研究室の協力を得てバリデーションを実施した。その結果、妥当性が確認され、標準試験法として作成できた。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の、実空間における仕上げ材からのSVOC放散速度の測定方法としての可能性を確認した。現場における新鮮空気の供給及びファルター機能としてTenax TA管を使用することで、室内空気中SVOC濃度の測定が可能であった。

3. 室内空気中化学物質試験法の国際規格の調査

室内空気質と関連する国際標準規格(ISO)の最新情報を収集した。2017年にISO 12219-6、ISO 12219-7、及び可塑剤分析のISO 16000-33が正式な規格となった。予備段階、委員会段階から照会段階(DIS)になった規格案が多く、新たなものはAirborne particles、PM2.5、Bacteriaなどで、アミンの測定方法は予備段階にある。

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
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
薬事環境科学部副参事研究員
大貫 文 東京都健康安全研究センター
薬事環境科学部主任研究員
金 炫兌 山口大学創成科学研究科助教

A. 研究目的

厚生労働省による現行の化学物質の室内濃度指針値が策定されて15年が経過し、その間、それらの代替化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されてきた。厚生労働省のシックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会(以下、シックハウス検討会)では室内濃度指針値の見直し作業を進めているが、その作業には候補対象物質の詳細リスク評価を実施することが必要であり、室内汚染実態の正確な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るという状況にはない。また、室内濃度指針値を新規設定するには信頼性・妥当性が確認された標準試験法の提示が必要であり、その測定方法の策定が求められている。

本研究では、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の試験法の開発及び妥当性評価を行う。近年、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、これらの国際規格(IS)化に向けた議論が進められている。本研究でも策定する測定方法が国際的に整合するよう、こうした動向について情報収集する。

TVOC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。そこで、試験法を確立する際に必須となる標準試料の作成方法について検討した。また、TVOCのアクティブサンプリング法の代替簡易試験法としてパッシブサンプリングについて予備的検討を実施した。

室内濃度指針値の新規策定候補物質の2-エチル-1-ヘキサノールの分析には、これまでTenaxとカルボキセンの二層式捕集管を用いた加熱脱離-GC/MS(TD-GC/MS)の適用が報告されていたが、JIS A1965(ISO 16000-6に基づく規格)や室内空气中化学物質の測定マニュアルではTenax単層捕集管を用いている。そこで、これまでの検討結果と突合し、それらの捕集効率や安定性等を比較した。

VOCの測定法としてはTenax TAを充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GC/MS法(加熱脱離法)が検討されているが、専用の加熱脱離装置は高価であり導入率も低い。多くの研究機関は固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)を採用していることから、この方法に関して基礎的なデータを得ることとした。VOC類44物質について溶媒抽出法に用いる複数の捕集管への添加回収試験を行い、主に湿度による影響を検討した。また、捕集効率の低下への対応策について考察する。

室内濃度指針値設定が検討されているブロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類10種及び環状シロキサン類4種にグリコールエーテル類10種を加えた24化合物についてはこれまで加熱脱離法と溶媒抽出法のそれぞれの分析条件等を比較検討してきたが、今年度は、汎用性の高い溶媒抽出法を詳細に検討した。

SVOCの殺虫剤(ピレスロイド系及びネオニコチノイド系)のサンプリング法を確立するため、わが国で汎用され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)を併用する方法とIS等で採用が検討されているポリウレタン樹脂フォーム(PUF)を用いる方法とを比較し、構築

した分析方法の妥当性を確認する。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては新たな室内濃度指針値が提案され、昨年度、その1/10~1/100の濃度(1 µg/m³)を検出する試験法について、4研究機関5研究室の協力の下に、選択性、真度、精度ならびに定量下限値について評価した。

SVOCは室内の堆積ダストに含まれ、PVC建材が室内のSVOC汚染源であることが報告されている。ISO-16000-25とJIS A1904として規格されているマイクロチャンバー法は、新品の建材からのSVOC放散速度の測定は可能であるが、住宅などに施工されている床材や壁紙からのSVOC放散速度は測定できないとされている。そこで、マイクロチャンバーを用いた現場における仕上げ材からのSVOC放散速度測定法を検討する。

これら策定する標準測定法とISとの整合性を図るよう、引き続きISO/TC146の国際会議等に参加し、室内空気質と関連する新たな情報や規格の動向を収集し、提供する。

B. 研究方法

B-1. 室内空气中TVOC試験法の妥当性評価

名古屋市内の集合住宅において、室内空気を採取した。GASTEC製GSP-300FT-2ポンプに不活性処理ステンレス製Tenax TA吸着管(Camsco社)を接続し、100 mL/minの流速で2.88 Lの空気を吸引した。TVOCの測定は加熱脱離装置TD-20及びGCMS-TQ8030(島津製作所)を使用した。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。

愛知県内10軒の室内空気をパッシブ法によりサンプリングした。SIBATA製パッシブガスチューブを室内の中央付近、高さ約1.5 mの位置に設置し、24時間放置した。活性炭に吸着したVOCsを二硫化炭素で溶出し、GC/MSで定量した。同時にアクティブ法によるサンプリングを行った。GLサイエンス製空気サンプリング用ポンプSP208-20Dualに不活性処理ステンレス製のSafeLok Tenax

TA吸着管 (Markes社) を接続し、2 mL/minの流速で24時間、室内空気を吸引した。測定は、TD-20およびGCMS-QP2010 Ultra (島津製作所) を用いた。

B-2 . 2-エチルヘキサノールの加熱脱離捕集剤の検討

Tenax単層ステンレスチューブ (TS, Inert stainless tube Tenax TA, CAMSCO社製)、Tenax/カルボキセンガラスチューブ (T/C, Tenax TA/Carboxen 1003, MARKES社製) 及びカルボトラップ/カルボキセンガラスチューブ (C/C, PEJ-02 Carbotrap B/Carboxen 1000, Sigma-Aldrich社製) の二層式捕集管の3種を用いた。捕集管はTC-20 (MARKES社製) を用いて高純度ヘリウムを通気し、100 で1時間及び300 で2時間コンディショニングした後、試験に供した。

メタノールに溶解した2-エチル-1-ヘキサノール及び内部標準物質であるトルエン-d8を捕集管に添加し、TD-GC/MS (TD-20およびGCMS-QP2010 ultra, 島津製作所製) を用いて測定した。

捕集管の適用性は、ブランクのチェック、併行精度 (n=10、ピーク面積の相対標準偏差%)、検量線 (0.5 ~ 100 ng) の直線性、VOC 48種によるTVOC値、長期間保存 (最高28日) の安定性等を比較することにより評価した。

B-3 . 溶媒抽出法によるVOCの添加回収試験

脂肪族炭化水素13物質、芳香族炭化水素11物質、ハロゲン化炭化水素9物質、その他11物質 (テルペン類2物質、エステル類3物質、カルボニル類3物質、アルコール類3物質) の計44種を対象とした。捕集管は、活性炭系吸着剤を充填した捕集管4種 (C1-C4) と、中極性のアクリルエステル樹脂を充填した捕集管1種 (R1) の計5種を用いた。

各捕集管に標準物質を10 µgを添加し、清浄空気を0.1 L/minで24時間 (144 L) 通気した。通気に用いた清浄空気は、相対湿度30%、50%及び80%に調製した。通気後、捕集管内の全充填剤 (前段及び後段) を試験管に移し、活性炭系吸着剤には二硫化炭素1 mLを、樹脂

系吸着剤にはジクロロメタンを1 mL加え、1時間、振とう抽出 (180 rpm) した。抽出液に内部標準物質を添加し、GC/MSで分析後、回収率の平均値及び変動係数を算出した (n=3)。なお、回収率が70%以上120%以下の範囲にあり、かつ変動係数20%以下を満たした結果を良好と判断した。

B-4 . 室内空气中VOCグリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定方法の開発

グリコールエーテル類20種及び環状シロキサン類4種の1000 µg/mL混合標準原液4 µL (4 µg) を、柴田科学社製ヤシガラ活性炭 (単層 / 2層) 及びスペルコ社製オルボ32 Small、柴田科学社製カーボンビーズ (2層)、スペルコ社製オルボ91、及びアンバーライト XAD-7が充填されたスペルコ社製オルボ615 (2層) の6種に添加した。1 L/minの流速で30分間通気した後、アセトン、二硫化炭素またはジクロロメタンにて抽出した後、内部標準物質としてトルエン-d8の100 µg/mLメタノール溶液を10 µL添加し、GC/MSで分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、4 µg/mLの標準溶液の結果と比較し、回収率を算出した。

妥当性評価試験は、捕集管にカーボンビーズを用い、2人、1日2併行、3日間で行った。「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物を参考に、真度70 ~ 130%、併行精度20%以下、室内精度25%以下を満たす物質を適とした。

混合標準溶液の添加及び通気は行わず、2層ヤシガラ活性炭の充填剤を二硫化炭素1 mLで抽出し、内部標準物質であるトルエン-d8のメタノール溶液に代わりメタノールまたはエタノール10 µLを添加したものを分析し、抽出時に発生する副生成物を確認した。

B-5 . 室内空气中SVOC (殺虫剤) 試験法の開発

ピレスロイド系殺虫剤、ネオニコチノイド系殺虫剤のうち、アレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェントリン、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、シラフルオフェンはGC/MS、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、フィプロニルはLC/MSでの測定対象化合物とした。それぞれ1mg/Lの混合標準液0.1mLを、洗浄した石英フィルター（東京ダイレック製Model 2500 QAT-UP）及びエムポアディスク（住友3M製C18、以下、ODSディスクと表記）またはPUFフィルター（東京ダイレック製）に添加した。

GC/MS測定用試料溶液は、石英フィルターとODSディスクにアセトン7～8mLを加えて10分間超音波抽出した後、遠心分離した。内部標準溶液（ペルメトリン-d5のアセトン溶液）を添加して濃縮後、アセトンで1mLとしたものをGC/MSに注入し、SIM法で定量した。

LC/MS測定用試料溶液は、アセトニトリルでの抽出液に内部標準溶液（イミダクロプリド-d4のアセトン溶液）を添加し、20%アセトニトリル水溶液で50mLとした。これをLC/MSに注入し、MRM法で定量を行った。なお、PUFからの抽出法は、基本的にODS法と同じとした。

食品検査や水道水検査の妥当性評価ガイドラインに従い、GC/MS測定項目については各回2併行で6回試行し、LC/MS測定項目については各回2併行で5回試行して真度、併行精度、室内精度を求め、捕集剤を比較検討した。

B-6．室内空气中SVOC試験法の妥当性評価

2種類の捕集剤、Empore Disk C18 Fast flow（直径47 mm、3M製）及びAERO Cartridge SDB-400HF（GLサイエンス製）に既知量のフタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを負荷して検体とした。なお、Empore Disk C18 Fast flowについては、あらかじめアセトン洗浄し風乾したものをを用いた。これらの検体を宅配便で協力機関研究室に移送し、各研究室でアセトン抽出し、各研究室のGC/MS分析法によって定量し、回収率を求めた。また、回収率の研究室間のばらつきを評価した。

なお、各研究室に配付した妥当性評価用検体の試料負荷精度、並びにブランク試料調製の精度を確認した。さらに、汚染を低減した捕集剤を精度よく調製できるか確認するため、各研究室においても未洗浄のEmpore Disk C18 Fast flow及びフィルターフォルダー（EMO-47、GLサイエンス社製）を洗浄、装着し、アセトン抽出したものをGC/MS分析した。

B-7．マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討

現場測定用の装置は2つのポンプを有し、マイクロチャンバーへの新鮮空気の供給流量は30ml/min、吸引流量は15 ml/min、供給側にはベントラインを設ける構成とした。

現場測定装置にTenax TA管2本をテフロン接続ジョイントI型で連続させ、上部をTenax TA、下部をTenax TAとした。室内空気を24時間吸引した後（42.3L）、Tenax TA管に捕集された化合物をGC/MSで分析した。分析対象とした化合物は、環状シロキサン類D6、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、フタル酸エステル類、リン酸トリエステル類、及びアジピン酸エステル類で、測定は3回行った（破過実験）。

マイクロチャンバーに試験片を設置せず、24時間装置を稼働した後、マイクロチャンバー内の化合物濃度を測定した（バックグラウンド実験）。

市販のPVC建材の試験片を用い、JIS A 1904の条件に従ってマイクロチャンバー法及び現場測定方法を実施した。JIS A 1904の測定方法は放散試験と加熱脱離試験の二つの工程で試験を行う。1段階の放散試験はチャンバー内の空气中SVOC物質を捕集したものであり、2段階の加熱脱離試験はチャンバーの内表面に付着したSVOC物質を加熱脱離装置を用いて回収したものである。放散捕集と加熱脱離捕集の結果を合わせた捕集量を、総捕集量とした。測定は3回ずつ行った。各測定方法から求められたSVOC放散速度を比較した。

B-8．室内空气中化学物質試験法の国際規格

の調査

2017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・新提案等について調査した。

C．研究結果

C-1．室内空気中TVOC試験法の妥当性評価

Tenax TA吸着管10本に採取した2.88 Lの室内空気のTVOCの平均値は338 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、その相対標準偏差(RSD)は1.4%であった。d-Limonene、Styrene、Ethyl Acetate等個々のVOCにおいても同等のRSDであった。

NIHS標準法とパッシブサンプリング法で採取した試料のTVOC値の相関係数は0.9264であるものの、パッシブサンプリングによるTVOC値は標準法の50%程度であった。なお、検出されたVOC上位17物質の量はTVOCの71%を占めた。

C-2．2-エチルヘキサノールの加熱脱離捕集剤の検討

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン- d_8 を各捕集管に添加してピーク面積を比較した。T/CとC/CはTSと比較して、2-エチル-1-ヘキサノールは96.1, 89.5%、トルエン- d_8 は98.9, 95.5%と小さかった。2-エチル-1-ヘキサノールの検量線の直線性は、いずれの捕集管でも0.999以上と良好な直線性が得られた。空気を約3L捕集することを想定した場合、検量線範囲0.17 ~ 33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が定量可能である。VOC 48種混合標準溶液を測定したところ、TSとT/Cはほぼ同等のTVOC値が得られた。一方、C/Cはクロマトグラム後半に溶出するC数の多い化合物の保持効率あるいは脱離効率が低かった。

C-3．溶媒抽出法によるVOCの添加回収試験

VOC 44種を活性炭系捕集管(C1-C4)と樹脂系捕集管(R1)に添加し、湿度を30%、50%、80%に調整した空気を通過させた後、溶媒抽出した。活性炭系捕集管と樹脂系捕集管とを比較すると、いずれの湿度条件においても活性炭系捕集管の方が良好という物質数が多か

った。脂肪族炭化水素13物質の回収率は良好であった。芳香族炭化水素11物質のうちスチレンは、湿度が高くなると回収率が約20%低下した。ナフタレンは、樹脂系捕集管の方が良好な回収率が得られた。ハロゲン化炭化水素9物質については、捕集管の間で差が見られた。樹脂系捕集管では、リモネン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート(TXIB)、ノナナール、デカナール、2-エチル-1-ヘキサノール及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(テキサノール)の回収率が良好であった。

C-4．室内空気中VOCグリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定方法の開発

グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の捕集剤からの抽出溶媒として、二硫化炭素に追加してアセトンを検討した。おおむね良好な回収率が得られたが、エチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率は低かった。二硫化炭素を用いた際に回収率が低かったプロピレングリコールに関しては、アセトンではいずれの捕集剤からも良好な値となった。一方で、アセトンを用いると内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)が低下し、回収率にはばつきが見られた。

次に、単層及び2層ヤシガラ活性炭に添加した化合物を二硫化炭素で抽出した。単層ヤシガラ活性炭では、14種類のグリコールエーテル類の回収率が60%を下回り、2層と比較すると低くなる傾向が見られた。カーボンビーズでは、プロピレングリコールを除き60%以上の回収率となり、おおむね良好であった。オルボ615では、カーボン系充填剤に比べると回収率は低かった。これらの結果を踏まえ、捕集剤はカーボンビーズ、抽出溶媒は二硫化炭素の組み合わせが良いとし、妥当性評価を行った。

24化合物のうち、グリコールエーテル類8化合物の真度が70%を下回り不適となった。他の16化合物については目標値を満たしたが、室内精度が10%を超過する化合物が確認された。実験日の室内湿度と回収率との関係を解析した結果、湿度により回収率が60%未

満となる化合物の数に差があった。

C-5 . SVOC (殺虫剤) 試験法の開発

ピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定方法(ピレスロイド系:GC/MS法、ネオニコチノイド系:LC/MS/MS法)について妥当性評価を行った。いずれの化合物の真度、併行精度、室内精度とも食品検査あるいは水道水検査の妥当性評価ガイドラインの目標値(真度70%~120%、併行精度25%、室内精度30%)を満足していた。サンプリング法について、各化合物をポリウレタンフォーム(PUF)に採取し、抽出した際の回収率はいずれも概ね良好な回収率を示した。

C-6 . 室内空气中SVOC試験法の妥当性評価

フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを添加したEmpore Disk C18 Fast flow及びAERO Cartridge SDB-400HFをそれぞれの研究室で分析し、回収率を求めた。フタル酸ジ-n-ブチルの回収率は、85.3%~107.9%(Empore Disk)、92.1%~105.0%(AERO Cartridge)で、フタル酸2-エチルヘキシルの場合は、回収率は84.5%~107.3%(Empore Disk)、73.3%~103.3%(AERO Cartridge)であった。室内再現性は、フタル酸ジ-n-ブチルについてEmpore Diskの場合で最高値8.3%、AERO Cartridgeは最高値7.5%、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、Empore Diskで最高値20.7%、AERO Cartridgeでは最高値8.1%であった。室間再現性については、フタル酸ジ-n-ブチルのEmpore Diskの場合、回収率99.9%、相対標準偏差8.6%、AERO Cartridgeの場合、回収率99.1%、相対標準偏差5.1%であった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、Empore Diskの場合、回収率96.7%、相対標準偏差9.7%、AERO Cartridgeの場合、回収率91.3%、相対標準偏差13.1%であった。

次に、未洗浄のEmpore Disk C18 Fast flow及びフィルターフォルダー(EMO-47、GLサイエンス社製)を各研究室において洗浄後アセトン抽出してGC/MS分析した。この

空試験での最高値は0.049 µg/mLであった。これに3を乗じた数値を流速3 L/minで24時間捕集時の空气中濃度に換算、分析熟達度を考慮して、1 µg/m³を定量下限値とした。

C-7 . マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討

室内空気をTenax TA に24時間吸引したときに検出された物質はDBP、DEHP(各々0.35 µg/m³)で、他は検出限界以下であった。一方、Tenax TA は全て検出限界量以下(<1ng)であった。一般空間で24時間現場測定機を稼働してもコンタミが少ない新鮮空気の供給が可能であることが確認できた。

マイクロチャンバーのバックグラウンドとしてはBHT、C16、DBPが高かった。特に、DBPは1167ngであり、コンタミ原因としては、マスフロー流量計に使用されているオリリングが考えられた。

試験片から放散された物質はDBP、DEHP、DINPであった。しかし、上記のように現場測定装置からはDBPのコンタミが確認されていることから、DEHP、DINPの放散速度をマイクロチャンバー法と現場測定法とで比較した。DEHPの場合、マイクロチャンバー法は放散速度10.26~12.63[µg/(m²·h)]、平均放散速度11.58[µg/(m²·h)]、現場測定方法の場合、放散速度11.05~16.57[µg/(m²·h)]、平均放散速度13.15[µg/(m²·h)]と、両方法の整合性は高かった。DINPも同様であった。

C-8 . 室内空气中化学物質試験法の国際規格の調査

ISO の WG3(VOCs), WG18 (Flame retardants), WG20 (Phthalates), WG22 (Brominated flame retardants)は本研究グループとの関連性が高い。2016年、ISO/AWIであった12219-8、ISO/AWI-16000-23、24、34、36、37がDISに変更されており、ISO/AWI 12219-9はCDになっている。また、ISO/AWI 16000-35: Indoor air-part 35 Measurement of polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane and hexabromobenzeneは審査結果により、削除された。昨年まで審査中であった規格の中、

ISO 12219-6: Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Small chamber method, ISO 12219-7: Odour determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements, ISO 16000-33: Determination of phthalates with GC/MSが正式な規格となった。

D. 考察

TVOC試験法の妥当性評価を進めるに当たり、参加機関に配布する標準VOC添加吸着管を作製した。実空気をサンプリングした吸着管試料のTVOC値のRSDは1.4%と、均一性のとれた問題のない品質のものができることを確認した。TVOCの構成成分ごとの精度についても同程度のRSDで、化合物を吸着管に直接負荷するよりも小さく、実試料を採取して作製した吸着管の有用性が確認された。

パッシブサンプリング法とNIHS標準法との相関性は良好であるものの、パッシブサンプリング法によるTVOC値は標準法で得られた値よりかなり少なかった。これは各VOCのサンプリングレートが小さく、標準法と比較してTVOC値が低く見積もられるためと考えられる。検出された上位17物質はTVOCの大部分を占めることから、これらのTVOC代替指標としての適用可能性を明らかにすることにより、上記のパッシブサンプリング法の欠点が補えられる可能性がある。

TenaxはC6-C30、カルボキセンはC2-C5、カルボトランプはC5-C12の分析に推奨されている。本測定条件では2-エチル-1-ヘキサノールはC10のn-デカンとC11のn-ウンデカン間に保持され、トルエン-d8はC7のn-ヘプタンとC8のn-オクタンの間に保持された。よって、2-エチル-1-ヘキサノールの測定にはTenaxが必須であることが証明された。先行研究においてもT/Cでの捕集が良好な結果を得ていることから、2-エチル-1-ヘキサノール

の分析にはTS及びT/Cが優れていると思われる。なお、サンプリング後の捕集管を28日間室温保存すると捕集したVOCのピーク面積が減少することから、速やかに測定することが重要である。

VOCの測定は、Tenax TAを充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GCMS法（加熱脱離法）が提案されているが、汎用性も高い固相吸着-溶媒抽出-GCMS法（溶媒抽出法）も選択できるか検討した。検討した活性炭系捕集管4種のVOCの添加回収試験結果は類似しており、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、テルペン類、エステル類は、いずれの湿度条件においても良好な結果が得られた。しかし、スチレン、ナフタレン、ノナール、デカール及びブタノールの5物質については、回収率が70%以下であった。ナフタレンは、良好な回収率が得られた樹脂系捕集管（R1）との併用も対応策として有効と考えられた。スチレン、ノナール、デカール及びブタノールの4物質は、高湿度になるほど回収率が低下した。スチレンについては、脱離効率が高い細孔構造の吸着剤への変更やスチレンの重水素置換体による回収率補正法が有効と考えられる。

残りの3物質は極性物質であり、対応策としては、抽出溶媒の極性を上げる方法や樹脂系捕集管を併用する方法が有効と考えられた。

グリコールエーテル類、環状シロキサン類の捕集方法を検討した結果、捕集剤はカーボンビーズ、抽出溶媒は二硫化炭素の組み合わせが良いと考えた。この条件で2人、1日2併行、3日間の妥当性評価を行った。24化合物のうち、グリコールエーテル類8化合物の真度が70%を下回ったが、他の16化合物については「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物の目標値を満たした。しかし、室内精度が10%を超過する化合物があり、ばらつきが懸念された。実験日の室内湿度と回収率とを解析した結果、回収率が60%未満となる化合物の数に差があった。分析する際には湿度等の測定環境についても配慮する必

要があると考えられた。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の添加回収試験の結果、構築したGC/MSまたはLC/MS法の妥当性が確認できた。LC/MS分析用の内部標準として使用したイミダクロプリド-d4溶液を長期保管した場合イミダクロプリドのピークが検出され、重水素と水素の交換が考えられた。よって、測定対象化合物のサロゲート化合物を使用する場合は、試薬の使用期限を定め、定期的に試薬の純度に変化がないか確認することが必要と思われた。これらをPUFで捕集する場合、概ね良好な回収率が得られたが、抽出に用いる溶媒量が多く、環境負荷の大きいと考えられる。また、抽出後の濃縮操作ができないLC/MS分析する化合物では定量下限値が上がってしまうことを考慮すると、ODSディスク法の方がより好ましいと思われた。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシル試験法のバリデーショ用試料としては、Empore Disk又はAERO Cartridgeにフタル酸エステルを負荷したもので、真度及び併行精度の高い適切な試料が作成できることを確認した。未洗浄のEmpore Disk及びフォルダーを自家洗浄、装着したものの空試験を実施して得られた値に3を乗じた値をもとに、流速3 L/minで24時間捕集時の空气中濃度に換算した。計算では両物質とも0.1 µg/m³の濃度まで測定可能であるが、今回の結果がフタル酸エステル類の分析の経験の豊富な熟練者によって実施されたことを考慮して1 µg/m³と考えた。これは指針値(案)の1/10~1/100の濃度を定量可能な値であった。

マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討を行った。バックグラウンドにDBPが検出されたため、DEHP、DINPについて放散速度を比較したが、マイクロチャンバー法と現場測定法の両方で違いは少ないことがわかった。今回の現場測定方法は、今後、気中SVOC濃度、ハウスダスト中SVOC濃度と施工されている建材の放散速度との相関性を調査するために、役に立つ測定方法である

と考えられた。

今年度ISO 12219-6、ISO 12219-7、ISO 16000-33 が正式な規格となった。特に16000-33 は可塑剤分析の規格であり、本研究との関連が高いと考えられる。また、DIS段階になっている規格も多かった。今後、Airborne particles、PM2.5、Bacteria などについての新たな規格作成が議論されることが考えられる。アミンは測定方法の規格化がまだであるが、今後新たな室内汚染物質として、注目する必要がある。

E. 結論

本研究は、VOC及びSVOCの測定方法の開発及び妥当性評価を行い、国際的に整合性のとれた標準試験法を提案することを目指とした。

TVOC標準試料は、一般家庭の室内空気をアクティブサンプリング法でTenax TA吸着管に採取することによって、均一性に優れた試料を作製できることがわかった。TVOCのパッシブサンプリング法は、アクティブサンプリング標準試験法との一致性は必ずしも十分でなかったが、検出される主要なVOCの総和を代替指標として用いることで活用の可能性があることを示した。

2-エチル-1-ヘキサノールの固相吸着-加熱脱離-GC/MS法(加熱脱離法)測定に用いる捕集管としてはTenax単層捕集管が適することが明らかとなった。

固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)に用いる捕集管にVOC 44物質を添加し、相対湿度を調整した清浄空気を通気したときの回収率を比較した。活性炭系捕集管は、湿度が高くなるほど回収率が良好な物質数は減少する傾向が見られた。樹脂系捕集管において、活性炭系捕集管より回収率が良好な物質数は少なかった。しかし、活性炭系捕集管で回収率が低かったナフタレン、ノナナール、デカナール、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの回収率は良

好であった。

グリコールエーテル類 20 種と環状シロキサン類 4 種の測定法の開発を行った。抽出溶媒としては二硫化炭素を採用した。捕集剤にカーボンビーズを用いた場合、プロピレングリコールを除き 60%以上の回収率となった。室内精度はグリコールエーテル類 8 化合物が不適、16 化合物は妥当性が担保されたが RSD が 10%を超過しているものもあった。

SVOC に関して、ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定法の妥当性評価を実施した。いずれの物質についても真度、併行精度及び室内精度は目安としたガイドラインの目標値を満たした。これらのサンプリングには PUF フィルターよりも ODS フィルターを用いた方法が抽出に用いる溶媒量が多く定量下限も上がることがわかった。

フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを対象として構築した試験法について、4 機関 5 研究室の協力を得てバリデーションを実施した結果、妥当性が確認され、標準試験法として作成できた。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の、実空間における仕上げ材からの SVOC 放散速度の測定方法としての可能性を確認した。

室内空気汚染濃度の測定・分析方法に関する国際規格を調査し、動向について情報提供した。2017 年に ISO 12219-6、ISO 12219-7、及び可塑剤分析の ISO 16000-33 が正式な規格となった。アミンの測定方法は予備段階にある。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 酒井信夫．室内空気汚染物質の指針値と測定法．*ぶんせき*, 2018, 28-29.
- 2) 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人. *ホルム*

アルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析における qNMR を用いたトレーサビリティの確保．*薬学雑誌* 2018, 138(4), 551-557.

- 3) Tatsu K, Naito T, Tokumura M, Hoshino K, Iwasaki T, Jinno H, Usui S, Nagao A: Study on the quantitative evaluation method of SVOC in a vehicle cabin using the passive method. *Journal of the Human-Environment System.*, in press
- 4) 今村奈津子, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真, 桑原亮. *マイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発*. *日本建築学会中国支部研究報告集* 2018, 41, 365-368.
- 5) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Saito I., Jin K., Sato M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. *Environ Sci Pollut Res.*, 2018; 25: 7113–7120 .

2. 学会発表

- 1) 達晃一, 内藤敏幸, 徳村雅弘, 星野邦広, 岩崎貴普, 長尾祥大, 田辺新一, 加藤信介, 臼井 信介, 神野透人: *パッシブ法による車室内 SVOC 成分の定量評価手法に関する研究*. *自動車技術会 2017 年秋季大会* (2017.10)
- 2) 大泉詩織, 千葉真弘: *特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物の分析の分析について*. *第 54 回全国衛生化学技術協議会年会* (2017.11)
- 3) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 小林博美, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 田崎盛也: *平成 28 年度 室内空気環境汚*

- 染に関する全国実態調査．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11）
- 4) 酒井信夫．室内空気の規制に関する最新情報．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11）
- 5) 田原麻衣子，遠山友紀，酒井信夫，五十嵐良明．カーテン類から放散される揮発性有機化合物に関する研究．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11）
- 6) 田原麻衣子，酒井信夫，千葉真弘，大泉詩織，斎藤育江，大貫文，香川(田中)聡子，神野透人，五十嵐良明，奥田晴宏．室内濃度指針値新規策定化合物の標準試験法の開発 - 加熱脱離捕集剤の検討 - ．平成 29 年室内環境学会学術大会（2017.12）
- 7) 大貫文，菱木麻佑，千葉真弘，大泉詩織，香川(田中)聡子，上村仁，神野透人，田原麻衣子，酒井信夫，斎藤育江，小西浩之，守安貴子．溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討．平成 29 年室内環境学会学術大会（2017.12）
- 8) 千葉真弘，大泉詩織，大貫文，斎藤育江，神野透人，香川(田中)聡子，上村仁，田原麻衣子，酒井信夫．室内空気中における未規制揮発性有機化合物分析法の検討．化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会（2018.1）
- 9) 神野透人：室内空気汚染の現状と今後の展望 - 新たな指針値の策定とこれからの室内空気質 - 実態調査と測定法．大気環境学会 室内環境分科会・関東支部 室内環境部会 公開講演会（2018.1）
- 10) 大貫文，菱木麻佑，斎藤育江，小西浩之，守安貴子：固相吸着/溶媒抽出法を用いた TVOC 分析における湿度の影響、平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部 第 30 回理化学研究部会総会・研究会（2018.2）
- 11) 田原麻衣子，酒井信夫，斎藤育江，大貫文，香川(田中)聡子，神野透人，五十嵐良明：フタル酸エステル類の室内濃度指針値の改定案と測定方法の開発．日本薬学会第 138 年会（2018.3）
- 12) 今村奈津子，金 炫兌，田辺新一，小金井真，桑原亮一：マイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発．日本建築学会中国支部研究報告集 2018, 41, 423 ~ 426（2018.3）
- 13) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to glycol ethers and esters in indoor environments. 29th Annual International Society for Environmental Epidemiology. Sydney, Australia (2017.9)

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

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 試験法を確立する上で必須となる標準試料の作成方法について検討を行った。その結果、一般家庭の室内空気をアクティブサンプリング法で同時に短時間採取することによって、均一性にすぐれた Tenax TA 吸着管を作製できることが実証された。また、TVOC の代替簡易試験法としてのパッシブサンプリングについても予備的な検討を実施し、加熱脱離-GC/MS による標準試験法との一致は必ずしも十分ではないこと、ならびに日本の室内空气中で検出される主要な VOCs の総和を TVOC の代替指標として用いることにより簡易試験法としてパッシブサンプリング法を活用できる可能性があることを示した。3 年間にわたる本分担研究の成果の一端は、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成 29 年 4 月 19 日開催) において TVOC 試験法 (案) として提案済である。今後、本分担研究で実証した、均一性の高い実試料負荷 Tenax TA 吸着管を用いて妥当性評価を実施し、TVOC 試験法を確立する予定である。

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)、榎本 孝紀 (柴田科学株式会社)、内藤 光梨 (名城大学薬学部)、青木 明 (名城大学薬学部)、岡本 誉士典 (名城大学薬学部)、植田 康次 (名城大学薬学部)

A. 目的

現在、厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (以下 シックハウス検討会) において、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。現行の室内濃度指針値が策定されてから既に 15 年が経過し、その間、指針値策定物質の代替として使用される化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘

されてきた。しかし、代替化合物による汚染実態は必ずしも十分に把握されているとは言えない状況である。

このような背景から、研究分担者らは、地方衛生研究所の協力を得て 2011 年度より全国規模の調査を実施し、代替溶剤等による室内空気汚染の実態を明らかとしてきた。この実態調査を進める過程で、室内空气中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound, VOC) や準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compound, SVOC) の「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況が、室内濃度指針値の策定を進めていく上で障害となるおそれが顕在化した。特に、暫定目標値 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が設けられている総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) については、室内空気の採取方法が特定されておらず、また、研究室間での変動等についても十分に検

証がなされていないことから、採取方法や測定機器の差異等に起因する誤差が許容できる範囲を逸脱しているおそれもある。

そこで、本研究では、妥当性の検証された TVOC 試験法を確立する際に必須となる標準試料の作成方法について検討を行った。また、アクティブサンプリングおよび加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) による TVOC 測定法の代替簡易試験法としてのパッシブサンプリングについても予備的な検討を実施した。

B. 実験方法

B-1. 室内空気のサンプリング

GASTEC 製 GSP-300FT-2 ポンプを用いて、名古屋市内の集合住宅において室内空気を採取した。空気サンプリング用ポンプに不活性処理ステンレス製 Tenax TA 吸着管 (Camsco 社) を接続し、100 mL/min の流速で 2.88 L の空気を吸引した。

B-2. 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 および GCMS- TQ8030 (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 , 10 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20

Trap Desorption: 280 , 5min

Line and Valve Temp: 250

[GC]

Column: Rtx-1 (0.32 mm i.d. × 60 m, 1 μm)

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:10

Oven Temp: 40 - (5 /min) - 275 (3 min)

[MS]

Interface Temp.: 250

Ion Source Temp.: 200

Mode: Q3 Scan

Scan Range: m/z 40 - 450

Scan Rate: 5Hz

B-3. パッシブ法による室内空気のサンプリングと VOCs の測定

愛知県内の 10 軒で調査を実施した。SIBATA 製パッシブガスチューブを室内の中央付近、高さ約 1.5 m の位置に設置し、24 時間放置した。活性炭に吸着した VOCs を二硫化炭素で溶出し、GC/MS で定量した。各 VOC の Sampling Rate には Toluene の値を用いて濃度を算出した。

パッシブサンプリングと同時にアクティブ法によるサンプリングを行った。GL サイエンス製空気サンプリング用ポンプ SP208-20Dual に不活性処理ステンレス製の SafeLok Tenax TA 吸着管 (Markes 社) を接続し、2 mL/min の流速で 24 時間、室内空気を吸引した。測定は、加熱脱離-GC/MS による揮発性有機化合物の測定には TD-20 および GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所) を用いた。

C. 結果と考察

C-1. TVOC 妥当性評価用試料の調製

名古屋市内の集合住宅において、不活性処理ステンレス製 Tenax TA 吸着管 10 本に、室内空気を同時にそれぞれ 2.88 L 採取した。代表的な GC/MS クロマトグラムを図 1 に示した。デコンボリューション解析により主要な VOCs として d-Limonene (保持時間 18.68 min) 、 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane (28.22 min)、Nonanal (20.52 min) が暫定的に同定された。

n-Hexane (保持時間 5.37 min) から n-Hexadecane (34.9 min) の保持時間の間に溶出するピークの面積の総和を Toluene 換算値として表すと、平均値は 338 μg Toluene/m³であった。同時にサンプリングした 10 本の Tenax TA 吸着管の均一性について評価を行った結果、相対標準偏差 (Relative Standard

Deviation, RSD) は 1.4%であった。ここでは結果は示さないが、室内空気分析用標準品 (Sigma-Aldrich 社) を Tenax TA 吸着管 10 本に直接負荷して TVOC を測定したときの RSD は 4.9%であり、実試料を採取して調製した吸着管を TVOC の妥当性評価に用いる方が試料の均一性の観点からはすぐれていると言える。

C-2. TVOC 構成成分ごとの精度

表 1 は、今回測定を行った TVOC 妥当性評価用試料において、Toluene 換算濃度値の大きい 15 VOCs の RSD をまとめたものである。1-Dodecanol (5.37%)、Ethyl Acetate (RSD, 5.14%)、Decamethylcyclopentasiloxane (3.38%) および Dodecamethylcyclohexasiloxane (2.98%) で RSD が大きくなる傾向が認められた。しかし、TVOC の場合と同様に、個別の TVOC 構成成分についても、d-Limonene (実試料の場合 1.2%、標準品負荷の場合 4.5%)、Styrene (それぞれ 1.83%、6.7%) や Ethyl Acetate (それぞれ 5.14%、9.2%) など、室内空気分析用標準品を Tenax TA 吸着管に直接負荷した場合の RSD と比較して、実試料を採取して作製した妥当性評価用吸着管の有用性が確認された。

C-3. TVOC 簡易測定法としてのパッシブサンプリング

愛知県内の 10 軒の居室において NIHS 標準法 (NIHS Standard Method) およびパッシブサンプリング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。相関係数 r の値は 0.9264、回帰直線は $Y = 0.497 * X - 43.0$ であり、両者の相関自体は統計的に有意ではあるものの、パッシブサンプリングによる TVOC 値は NIHS 標準法で得られた値の 50%程度であった。また、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 $286 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $96.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、パッシブサンプリング法による TVOC 値は NIHS 標準法で得られた値のわずか 34%であった。これは、検出された各 VOC の Sampling Rate を Toluene の値と同一と仮定して濃度を算出しているこ

とが一因であると考えられる。解決策としては、各 VOC の Sampling Rate をあらかじめ実験的に求める、あるいは経験的な手法で保持時間などの情報から Sampling Rate を推定する、といった方法があり得るが、いずれも室内空气中に存在する多種多様な VOCs への適用には困難を伴うおそれがある。

図 3 は、TVOC 妥当性評価用試料の TVOC 値に対する上位 17 物質 (Toluene 換算値として d-Limonene の 5%以上の濃度で存在するもの) の割合を表したものであり、これらの VOCs が TVOC の 71%を占めることを示している。このように、今後、全国実態調査で検出された主要な VOCs の合計値 (S-JiVOCs (Sum of Japan Indoor VOCs) と命名) の TVOC 代替指標としての適用可能性を明らかにすることにより、上記のパッシブサンプリング法の欠点を補える可能性があると考えられる。

D. まとめ

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、室内空気質を総体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 試験法を確立する上で必須となる標準試料の作成方法について検討を行った。その結果、一般家庭の室内空気をアクティブサンプリング法で同時に短時間採取することによって、均一性にすぐれた Tenax TA 吸着管を作製できることが実証された。また、TVOC の代替簡易試験法としてのパッシブサンプリングについても予備的な検討を実施し、加熱脱離-GC/MS による標準試験法との一致は必ずしも十分ではないこと、ならびに日本の室内空气中で検出される主要な VOCs の総和を TVOC の代替指標として用いることにより簡易試験法としてパッシブサンプリング法を活用できる可能性があることを示した。

3 年間にわたる本分担研究の成果の一端は、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成 29 年 4 月 19 日開催) に

において TVOC 試験法 (案) として提案済である。今後、本分担研究で実証した、均一性の高い実試料負荷 Tenax TA 吸着管を用いて妥当性評価を実施し、TVOC 試験法を確立する予定である。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

- 1) Kouichi Tatsu, Toshiyuki Naito, Masahiro Tokumura, Kunihiro Hoshino, Takahiro Iwasaki, Hideto Jinno, Shinsuke Usui, Akihiro Nagao, Study on the quantitative evaluation method of SVOC in a vehicle cabin using the passive method, Journal of the Human-Environment System., in press

学会発表

- 1) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to glycol ethers and esters in indoor environments. 29th Annual International Society for Environmental Epidemiology. Sydney, Australia, 24-28 September 2017.
- 2) 達晃一, 内藤敏幸, 徳村雅弘, 星野邦広岩崎貴普, 神野透人, 臼井信介, 長尾祥大: パッシブ法による車室内 SVOC 成分の定量評価手法に関する研究. 自動車技術会 2017 年秋季大会 (2017.10)

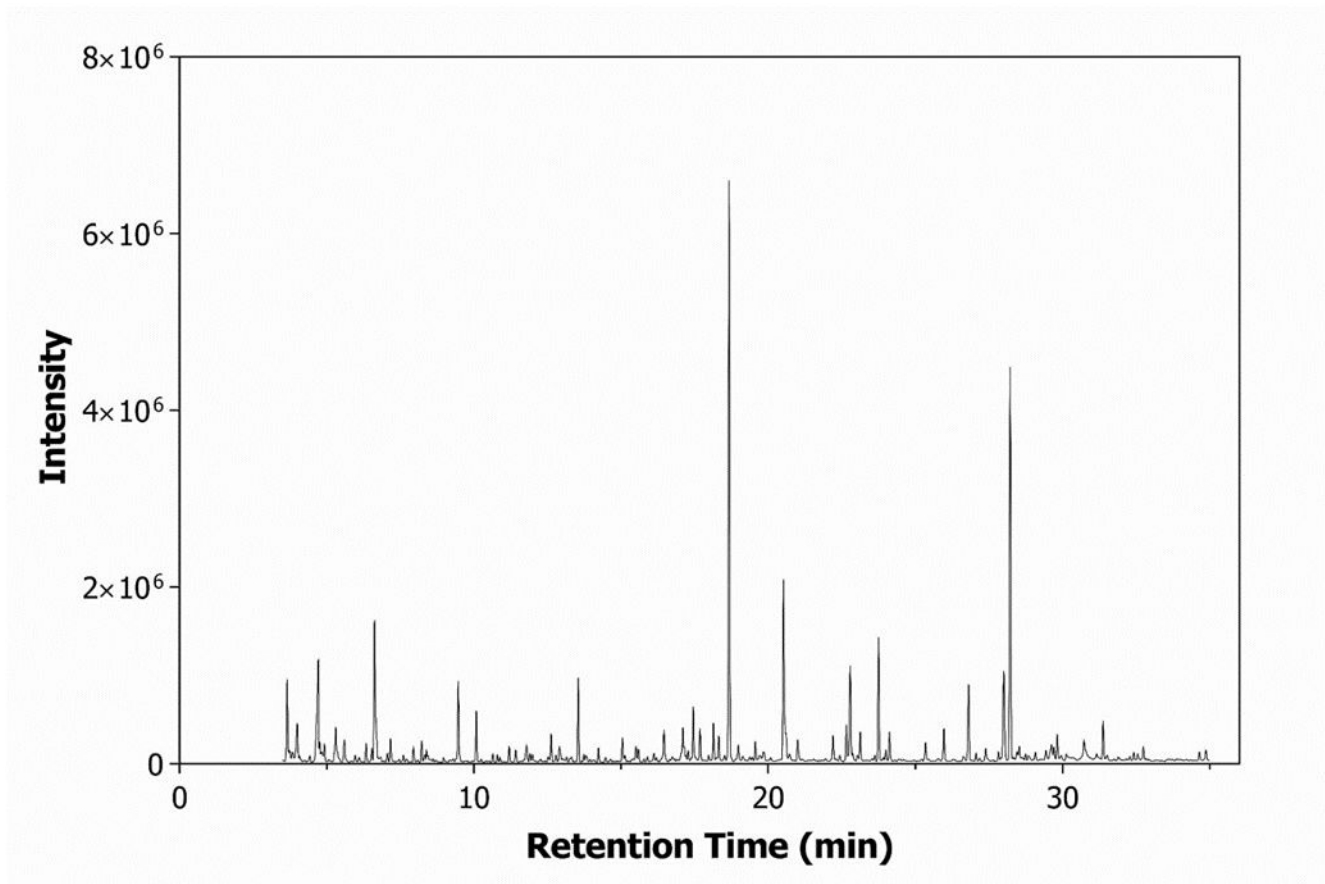


図 1 TVOC 妥当性評価試料の GC/MS クロマトグラム

表 1 TVOC を構成する各 VOC 成分の併行精度

Compounds	RSD (%)
D-Limonene	1.19
2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane	1.34
Nonanal	1.67
1-Methoxy-2-propanol	0.65
Decanal	1.79
Decamethylcyclopentasiloxane	3.38
Dodecamethylcyclohexasiloxane	2.98
2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol	2.48
Styrene	1.83
Toluene	1.68
Acetic acid, hexyl ester	2.28
Hexanal	2.08
Ethyl Acetate	5.14
2-ethyl-1-Hexanol	2.59
1-Dodecanol	5.37

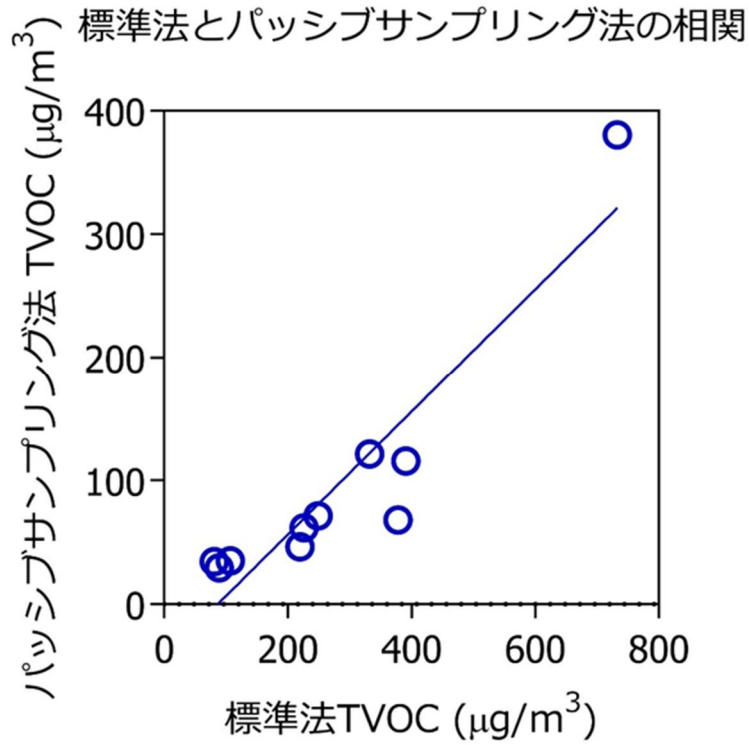


図 2 NIHS 標準法およびパッシブサンプリング法による TVOC 測定値の相関

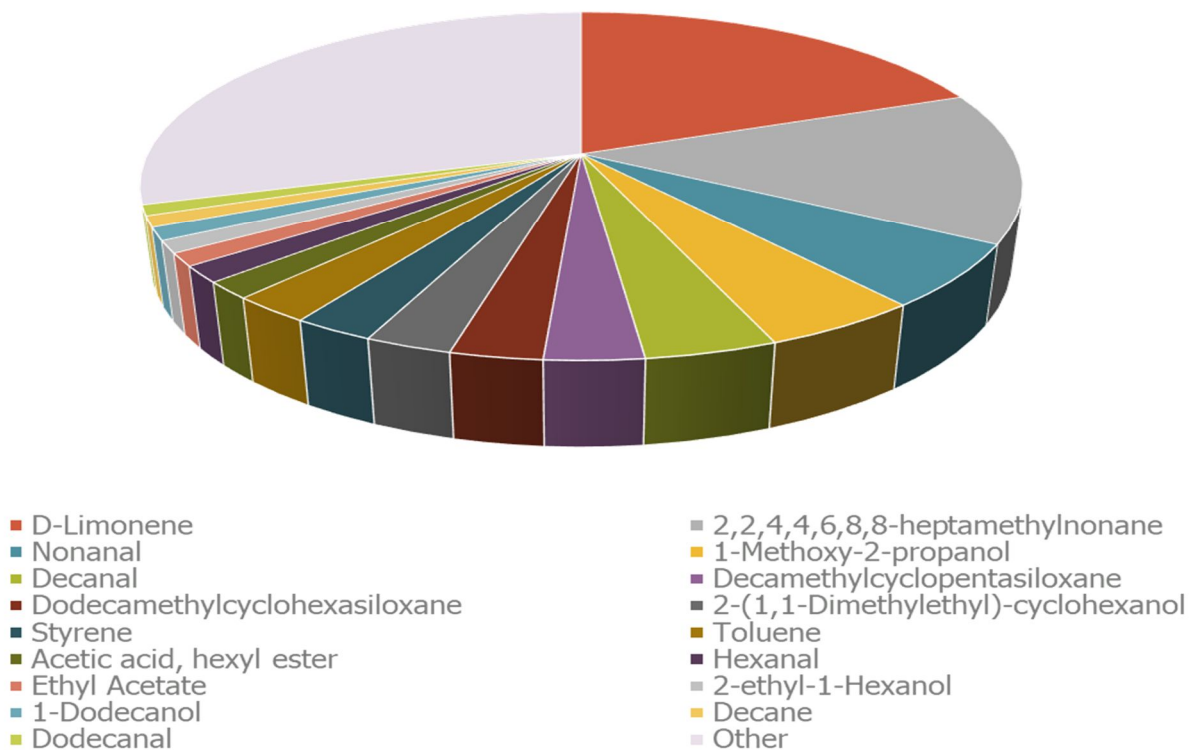


図 3 TVOC を構成する主要な VOC 成分

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
- 加熱脱離捕集剤の検討 -

研究分担者	酒井 信夫	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	室長
研究協力者	田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	主任研究官
	千葉 真弘	北海道立衛生研究所	生活科学部	主査
	大泉 詩織	北海道立衛生研究所	生活科学部	研究員
	武内 伸治	北海道立衛生研究所	生活科学部	主査
	斎藤 育江	東京都健康安全研究センター		課長補佐
	大貫 文	東京都健康安全研究センター		主任研究員

第 21 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（平成 29 年 4 月 19 日開催）において、室内濃度指針値を新規に策定する化合物として 2-エチル-1-ヘキサノールが示された。これまでの 2 年間の研究において室内空气中揮発性有機化合物試験法の開発を試み、テナックスとカルボキセンの二層式捕集管を用いた加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法が室内空气中の 2-エチル-1-ヘキサノールの分析に適用可能であると報告した。しかし、JIS A1965 (ISO 16000-6 に基づく規格) や室内空气中化学物質の測定マニュアルにおいて室内空气中揮発性有機化合物の定量分析に優れた適用性が示されているテナックス単層捕集管を用いた検討は行われておらず、標準試験法は未だ提案されていない。本研究では、テナックス単層捕集管を含む 3 種の市販大気捕集用捕集管について 2-エチル-1-ヘキサノール測定に対する適用性を検証した。ブランク試験、併行精度、検量線の直線性、長期間保存の安定性等を比較することにより適用性を評価した結果、テナックス単層捕集管が 2-エチル-1-ヘキサノールの標準試験法に用いる捕集管として適することが明らかとなった。

A. 研究目的

第 21 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（平成 29 年 4 月 19 日開催）において、室内濃度指針値を新規に策定する化合物として 2-エチル-1-ヘキサノール

が示された。これまでの 2 年間の研究において、室内空气中揮発性有機化合物試験法の開発を試み、テナックスとカルボキセンの二層式捕集管を用いた加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (TD-

GC/MS) が室内空気中の 2-エチル-1-ヘキサノールの分析に適用可能と報告した。しかし、JIS A1965 (ISO 16000-6 に基づく規格) や室内空気中化学物質の測定マニュアルにおいて室内空気中 VOC の定量分析に優れた適用性が示されているテナックス単層捕集管を用いた検討は行われておらず、標準試験法は未だ提案されていない。

そこで今年度は、2-エチル-1-ヘキサノールの標準試験法策定のため、これまでの検討結果と突合した上で捕集効率や安定性等を比較し、TD-GC/MS を用いた測定法を検討した。

B. 研究方法

1. 試薬および器具

2-エチル-1-ヘキサノール(特級)、メタノール 5000 (残留農薬・PCB 試験用)、トルエン-d₈ (大気汚染物質測定用) は和光純薬工業株式会社から購入した。VOC 48 種混合標準溶液は Sigma-Aldrich 社製の HC 48 Component Indoor Air Standard を使用した。

捕集管は、大気捕集用として市販されているテナックス単層ステンレスチューブ (TS, Inert stainless tube Tenax TA, CAMSCO 社製)、テナックス/カルボキセンガラスチューブ (T/C, Tenax TA/Carboxen 1003, MARKES 社製) およびカルボトラップ/カルボキセンガラスチューブ (C/C, PEJ-02 Carbotrap B/Carboxen 1000, Sigma-Aldrich 社製) の二層式捕集管の 3 種を選定した (Fig. 1)。

2. 装置および測定条件

捕集管は TC-20 (MARKES 社製) を用いて、高純度ヘリウムを通気下、100 1 時間および 300 2 時間でコンディショニング (清浄化) した後、試験に供した。

メタノールに溶解した 2-エチル-1-ヘキサノールおよび内部標準物質であるトルエン-d₈ を捕集管に添加し、TD-GC/MS (TD-20 および GCMS-QP2010 ultra, 島津製作所社製) を用いて測定した。TD-GC/MS の測定条件は Table 1 に示す。

3. 捕集管の比較

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

3 種の捕集管について、コンディショニング後のブランクチェックを行った。

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン-d₈ はそれぞれ 100 ng を 10 本の捕集管に添加して選択イオンモニタリング (SIM) モードで測定し、併行精度 (ピーク面積の相対標準偏差 RSD%) を算出した。

3 種の捕集管を用いて 0.5 ~ 100 ng の範囲で検量線を作成した。

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

3 種の捕集管に 2-エチル-1-ヘキサノール

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

4. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 研究結果

1. 捕集管のブランク

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

2. 併行精度

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

3. 検量線の直線性

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

4. 48 種 VOC 測定 TVOC 値

3 種の捕集管に VOC 48 種混合標準溶液を添加してスキャンモードで測定した。クロマトグラムを Fig. 4 に、TVOC 値を Table 3 に示す。TS と T/C は併行精度が高く、ほぼ同等の TVOC 値が得られた。C/C は TS と比較して、保持時間の前半 (C6-C10) は 83.7、後半 (C11-C16) は 63.6%と特に後半 (保持指標 RI 1,009 以降) に溶出する化合物の保持効率あるいは脱離効率が低いことが明らかとなった。そのため、TS+TS、T/C+TS、C/C+TS と 2 本の捕集管を前後に連結し、VOC 48 種混合標準溶液を添加してそれぞれの捕集管を測定した。その結果、後ろに連結したすべての TS から、VOC が検出されなかったことから、C/C は保持が強く、脱離効率が低いことが示唆された。

5. 長期保存の安定性

保存による 2-エチル-1-ヘキサノールの安定性を検証した結果、28 日後、3 種の捕集管すべてにおいて、ピーク面積が 75%前後となっていた (Fig. 5)。このことから、サンプリング後速やかに測定することが重要であることが示された。

D. 考察

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

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

E. 結論

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

参考文献

- 1) 厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書 - 第 4 回～第 5 回のまとめについて、平成 12 年 12 月 22 日。
- 2) 厚生労働省：第 21 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会、平成 29 年 4 月 19 日。
- 3) JIS：空気中の揮発性有機化合物（VOC）の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリー ガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析-ポンプサンプリング、JIS A 1968:2005
- 4) 姫野修司、亀井英子、浦野紘平、他：大気環境学会誌、36 (2)、99-113, 2001。
- 5) J. Bartulewicz, E. Burtulewicz, J. Gawlowski, et. al. : Chem. Anal., 41,

743-752, 1996.

- 6) 石坂閣啓、川嶋文人、渡邊春香、他：環境化学、27 (4)、111-119, 2017。
- 7) 長谷川あゆみ、竹田菊男：日本建築学会大会学術講演梗概集、873-874、2007。
- 8) R. D. Nelson Jr., D. R. Lide, A. A. Maryott : NSRDS-NBS10, 1967.

F. 健康機器情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1. 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析における qNMR を用いたトレーサビリティの確保, 薬学雑誌, in press, 2018.
2. 酒井信夫. 室内空気汚染物質の指針値と測定法, ぶんせき, 2018, 28-29.

2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 神野透人, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明 “ qNMR によるアルデヒド類のトレーサビリティの確保 ” 日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
- 2) 秋月真梨子, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡伸光, 五十嵐良明, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 神野透人 “ 間欠サンプリング法による室内空気中総揮発性有機化合物測定法の開発 ” 日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
- 3) 田原麻衣子, 神野透人, 香川(田中)聡子,

- 酒井信夫, 五十嵐良明 “アルデヒド類の市販試薬における異性体の値付け” 環境科学会 2017 年会, 北九州, 2017 年 9 月
- 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, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 小林博美, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 田崎盛也 “平成 28 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査” 第 54 回全国衛生化学技術協議会 年会, 奈良, 2017 年 11 月
- 5) 酒井信夫 “室内空気の規制に関する最新情報” 第 54 回全国衛生化学技術協議会 年会, 奈良, 2017 年 11 月
- 6) 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明 “カーテン類から放散される揮発性有機化合物に関する研究” 第 54 回全国衛生化学技術協議会 年会, 奈良, 2017 年 11 月
- 7) 田原麻衣子, 酒井信夫, 千葉真弘, 大泉詩織, 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 神野透人, 五十嵐良明, 奥田晴宏 “室内濃度指針値新規策定化合物の標準試験法の開発 - 加熱脱離捕集剤の検討 - ” 平成 29 年室内環境学会学術大会, 佐賀, 2017 年 12 月
- 8) 大貫文, 菱木麻佑, 千葉真弘, 大泉詩織, 香川(田中)聡子, 上村仁, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 小西浩之, 守安貴子 “溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討” 平成 29 年室内環境学会学術大会, 佐賀, 2017 年 12 月
- 9) 千葉真弘, 大泉詩織, 大貫文, 斎藤育江, 神野透人, 香川(田中)聡子, 上村仁, 田原麻衣子, 酒井信夫 “室内空気中における未規制揮発性有機化合物分析法の検討” 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会, 札幌, 2018 年 1 月
- 10) 酒井信夫 “行政に求められる理化学的検査 シックハウス(室内空気汚染)問題” 平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会衛生理化学分野研修会, 東京, 2018 年 1 月
- 11) 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 神野透人, 五十嵐良明 “フタル酸エステル類の室内濃度指針値の改定案と測定方法の開発” 日本薬学会第 138 年会, 金沢, 2018 年 3 月

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

Table 1 TD-GC/MS 条件
(a) TD 測定条件

Instrument	Shimadzu TD-20
Desorption	280°C, 8 min, 50 mL He/min
Cold trap	-20°C
Trap desorption	280°C, 5 min
Line temperature	250°C
Valve temperature	250°C

(b) GC/MS 測定条件

Instrument	Shimadzu GC/MS-QP2010
Column	Rtx-1 (0.32 mm i.d.×60 m, 1.00 mm)
Column temperature	40°C-5°C/min 250°C (3 min)
Carrier gas	Helium
Inlet mode	Split (ratio 20)
Ionization mode	EI
Ionization voltage	70 eV
Ion source temperature	200°C
Interface temperature	250°C
Scan range (<i>m/z</i>)	35-450
Quantitative ion (<i>m/z</i>)	2-Ethyl-1-hexanol: 57 Toluene- <i>d</i> ₈ : 98

Table 2 3種の捕集管を用いた2-エチル-1-ヘキサノールの適用

	Retention index	TS	T/C	C/C
2-Ethyl-1-hexanol	1,019	100.0	96.1	89.5
		2.5	4.4	4.9
Toluene- <i>d</i> ₈	757	100.0	98.9	95.5
		0.90	1.2	0.97

Upper column: Data were shown as relative values against TS.

Lower column: Reproducibility (RSD%, n=10)

Table 3 3種捕集管における VOC 48 種混合標準溶液の TVOC 値の比較

	TS	T/C	C/C
TVOC	100.0	100.0	83.7
First half (C6-C10)	100.0	99.4	94.1
Last half (C11-16)	100.0	101.1	63.6



Fig. 1 3種の捕集管の写真

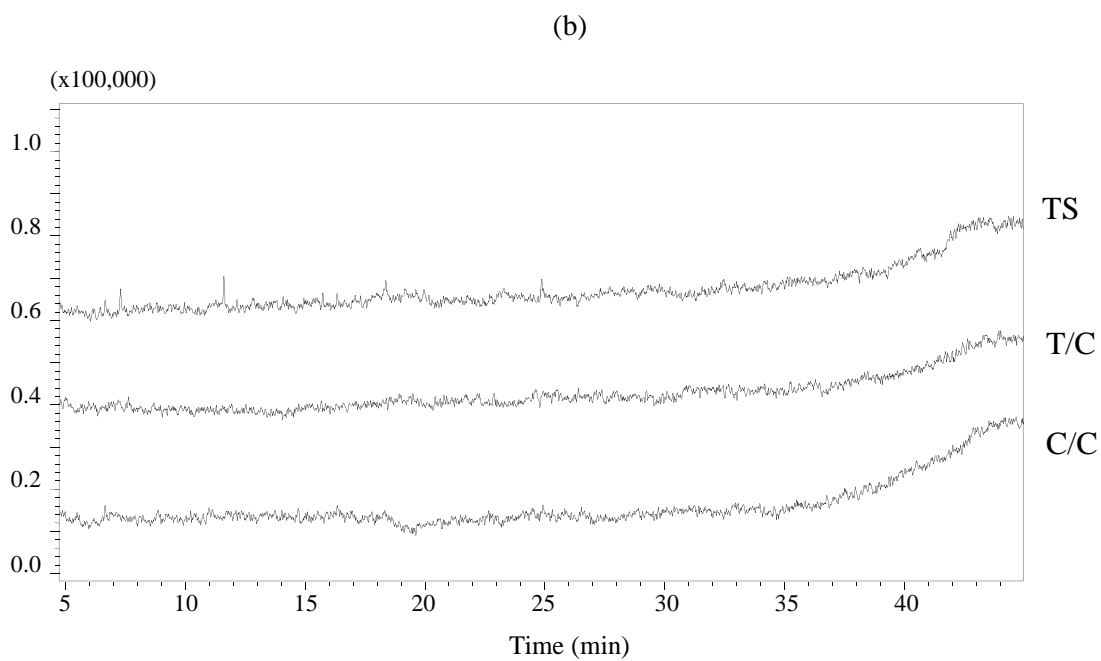
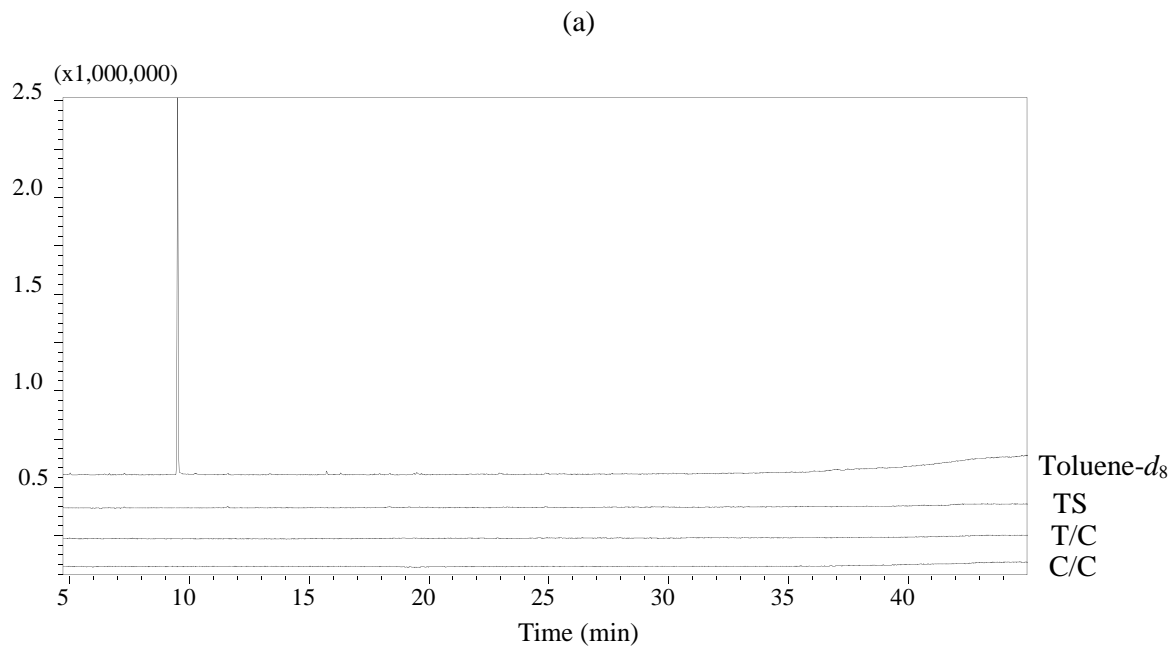


Fig. 2 3種捕集管におけるブランクのクロマトグラム
(a) 内部標準物質のピークとの比較, (b) 拡大図

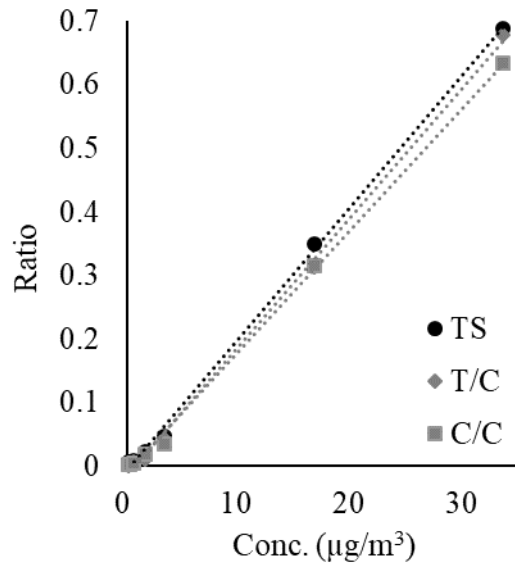


Fig. 3 3種捕集管における2-エチル-1-ヘキサノールの検量線

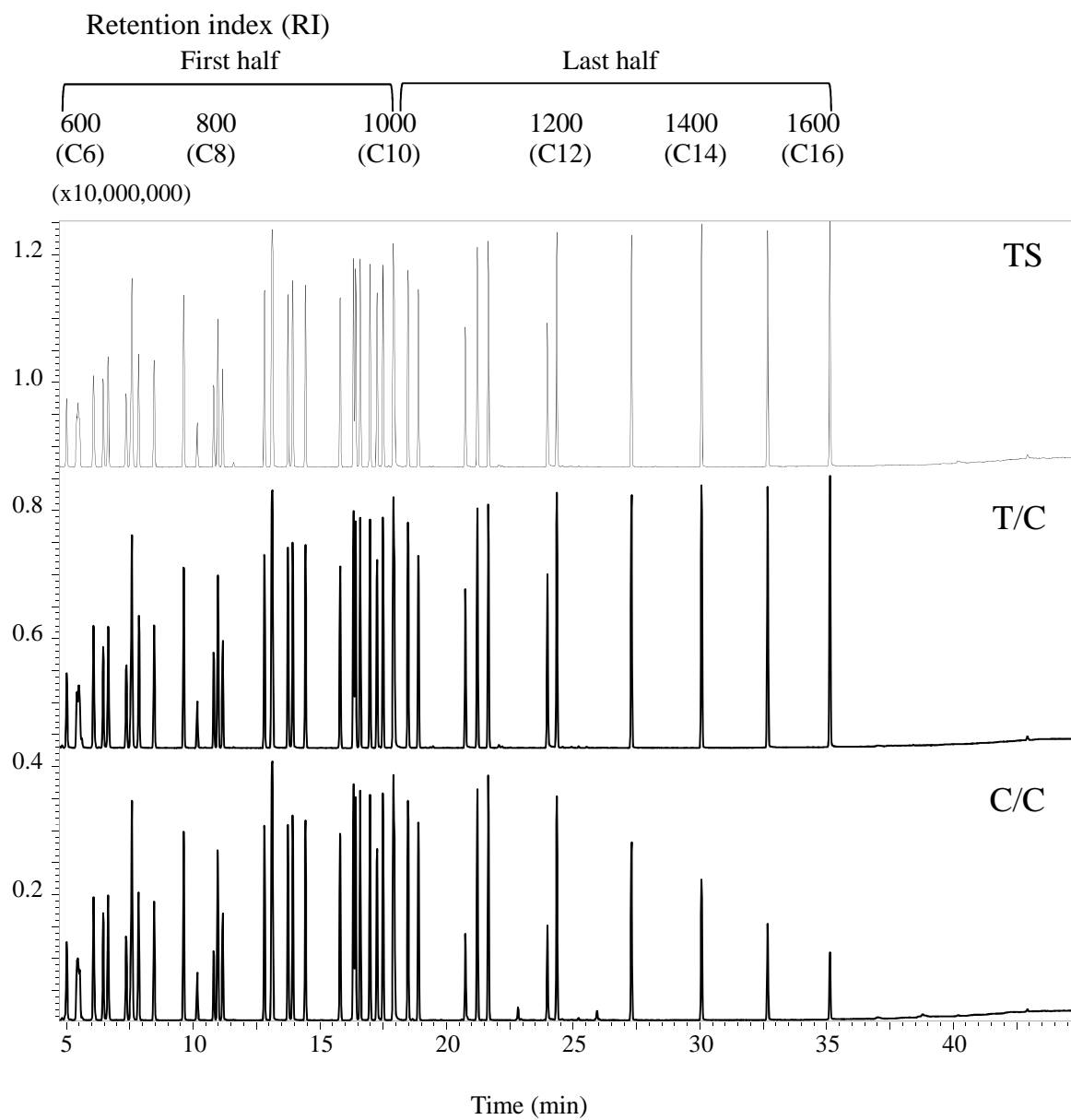


Fig. 4 3種捕集管におけるVOC 48種混合標準溶液のスキャン測定クロマトグラム

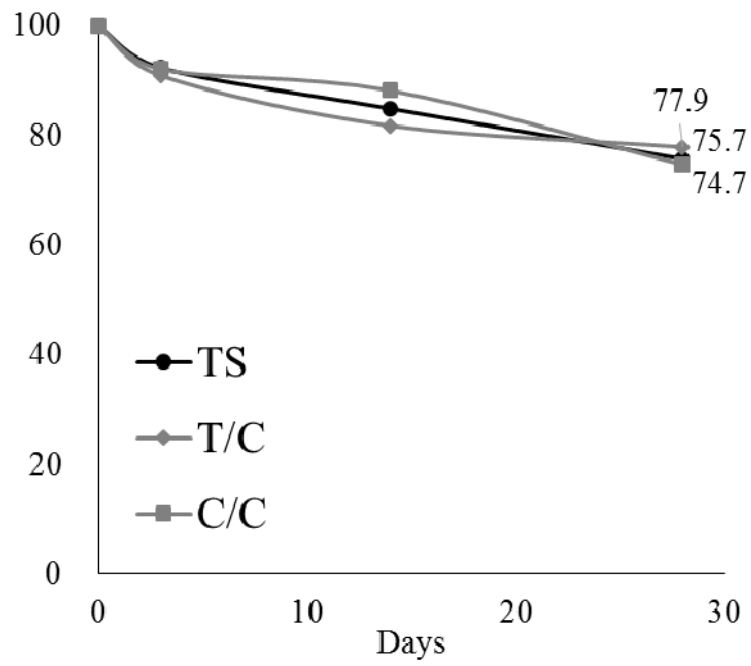


Fig. 5 3種捕集管における2-エチル-1-ヘキサノールの長期保存の安定性

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
溶媒抽出法による揮発性有機化合物の添加回収試験

研究分担者 酒井 信夫 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長
研究協力者 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官
斎藤 育江 東京都健康安全研究センター 課長補佐
大貫 文 東京都健康安全研究センター 主任研究員

空气中的総揮発性有機化合物 (Total volatile organic compounds, TVOC) の測定法として、固相吸着-溶媒抽出-GCMS 法 (溶媒抽出法) を用いた場合の基礎的なデータを得るため、複数の捕集管について、添加回収試験を行った。測定対象物質は、脂肪族炭化水素 13 物質、芳香族炭化水素 11 物質、ハロゲン化炭化水素 9 物質、テルペン類 2 物質、エステル類 3 物質、カルボニル類 3 物質、アルコール類 3 物質の、合計 44 物質とした。検討した捕集管は、活性炭系 4 種及び中極性のアクリルエステル樹脂 1 種の計 5 種で、相対湿度 30%、50% 及び 80% に調整した清浄空気を通気した。

添加回収試験の結果、活性炭系捕集管の結果は類似しており、湿度が高くなるほど、回収率が良好な物質数は減少する傾向が見られた。一方、湿度 30% の低湿度条件であっても、回収率の低い物質が複数見られた。いずれの活性炭系捕集管を用いても、湿度 80% の条件において回収率 70% 以上を満たさなかったのは、スチレン、ナフタレン、ノナール、デカナール及びブタノールの 5 物質であった。これらを効率良く回収するための方法としては、適した細孔構造を持つ吸着剤の探索、抽出溶媒の検討などが考えられた。また、d 体添加による回収率補正も、正確な測定値を得るために有効と考えられた。樹脂系捕集管については、いずれの湿度条件においても活性炭系捕集管より、回収率が良好な物質数は少なかった。なかでもハロゲン化炭化水素の回収率は低く、良好な回収率が得られたのは、湿度 50% 以下で、p-ジクロロベンゼンのみであった。一方、いずれの湿度条件でも良好な回収率が得られた物質も複数あり、活性炭系捕集管では回収率が低かったナフタレン、ノナール及びデカナールや、室内空気汚染 (シックハウス) 問題に関する検討会で指針値設定が検討されている 2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの回収率は良好であった。

A. 研究目的

空気中の総揮発性有機化合物 (Total volatile organic compounds, TVOC) の暫定目標値は、個別の指針値が設定されていない物質が、新たな健康被害を引き起こす可能性を考慮し、個別の VOC 指針値を補完する空気汚染の指標として設定されたものである。TVOC の定義は「ガスクロマトグラフにおいて分析された n-ヘキサンから n-ヘキサデカンまでの範囲で検出された VOC」¹⁾であり、TVOC 濃度を正確に測定するためには、これらの範囲に検出される物質を網羅的に測定する必要がある。TVOC の測定法については、現在、シックハウス問題に関する検討会において、多くの物質を高率で回収できると考えられる Tenax TA を充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GCMS 法(加熱脱離法)が検討されており²⁾、また当研究班においても同法を用いた試験法の検討が進められている。

加熱脱離法は、分析前の処理が簡便であることや、抽出溶媒が GCMS に導入されなため、沸点の低い物質も分析できる等の利点がある一方、専用の加熱脱離装置を必要とする。この加熱脱離装置は高価であり、また汎用性も低いため、装置を導入している自治体の測定機関は 3 割未満との調査結果もある(国立医薬品食品衛生研究所調べ)。したがって、その他の機関では、加熱脱離装置を必要としない固相吸着-溶媒抽出-GCMS 法(溶媒抽出法)を採用していると考えられる。

そこで本研究では、溶媒抽出法を TVOC 測定法として用いた場合の基礎的なデータを得るため、VOC 類 44 物質についての添

加回収試験を行い、主に湿度による影響を検討することとした。溶媒抽出法の標準的測定法においては、吸着剤にヤシガラ等の活性炭を用いることが一般的だが、活性炭系吸着剤は、高湿度条件における捕集効率の低下が指摘されている^{3, 4)}。したがって、活性炭系捕集管では、どのような VOC が湿度による影響を受けやすいのかを調査し、その対応策について考察したので報告する。

B. 研究方法

1. 捕集管

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

2. 試薬

標準物質は、室内環境測定用 VOCs 混合標準原液(45 種混合、関東化学社製)、2-エチル-1-ヘキサノール(和光純薬工業社製)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(テキサノール)(Alfa Aesar 社製)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタ

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

3. 測定対象物質

測定対象のVOC類44物質を表1に示す。内訳は、脂肪族炭化水素13物質、芳香族炭化水素11物質、ハロゲン化炭化水素9物質、その他11物質(テルペン類2物質、エステル類3物質、カルボニル類3物質、アルコール類3物質)であった。

4. GCMS分析条件

カラムはDB-1(60 m×0.25 mm i.d., 膜厚1 μm, アジレント・テクノロジー社製), カラム温度は40 °C(5 min) - 10 °C/min - 270 °C(4 min), 注入口温度は200 °C, キャリアーガスはヘリウム(23.8 cm/sec), 注入量は1 μL(スプリット10:1), イオン源温度は250 °C, 検出法はSCAN法(m/z = 45-450)とした。

5. 添加回収試験

各捕集管に標準物質を10 μg添加し、清浄空気を0.1 L/minで24時間(144 L)通気した。通気に用いた清浄空気は、図2のように、乾燥空気と加湿空気とを混合し、相対湿度30%、50%及び80%に調製した。通気後、捕集管内の全充填剤(前段及び後段)

を試験管に移し、活性炭系吸着剤(C1-C4)には二硫化炭素1 mLを、樹脂系吸着剤(R1)にはジクロロメタンを1 mL加え、1時間、振とう抽出(180 rpm)した。抽出液に内部標準物質を添加し、GCMS分析後、回収率の平均値及び変動係数を算出した(n = 3)。なお、回収率が70%以上120%以下の範囲にあり、かつ変動係数20%以下を満たした結果を良好と判断した。

6. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 研究結果

1. 添加回収試験結果

各湿度条件において、良好な回収率(回収率70%以上かつ変動係数20%以下)が得られた物質数を表2~6に示す(詳細なデータは資料1~3を参照)。

表2の全44物質については、C3を除くすべての捕集管において、回収率が良好な物質数は湿度30%で最も多く、湿度が高くなるほど、その数は減少した。しかし、湿度30%の低湿度条件であっても、回収率の低い物質が複数見られた。また、活性炭系捕集管(C1 - C4)と樹脂系捕集管(R1)とを比較すると、いずれの湿度条件においても、R1の方が良好な物質数が少なかった。

表3の脂肪族炭化水素13物質について、C1 - C4では、いずれの湿度条件においても全物質の回収率が良好であった。

表4の芳香族炭化水素11物質について、C1 - C4では、ほとんどの物質は湿度の影響を受けなかったが、2物質(スチレン及びナフタレン)の回収率が低かった。

両物質について、各湿度条件における回

収率を図 3 に示す。

スチレンについて、C1-C4 では湿度 30% では回収率 67~77%であったが、湿度 80% では回収率 46~55%で、湿度が高くなると約 20%低下した。R1 においても、湿度 50% 以下では回収率 80%以上と良好だったが、湿度 80%では激減し、ほとんど回収されなかった。

ナフタレンについては、C1 - C4 では湿度 30%でも回収率 20~40%と低かった一方、R1 ではいずれの湿度条件においても良好な回収率が得られた。

表 5 のハロゲン化炭化水素 9 物質については、同じ活性炭系捕集管においても差が見られ、C3 ではいずれの湿度条件において全物質の回収率が良好であったが、C1, C2 及び C4 では、湿度 80%でクロロホルムの回収率が 27~50%に低下した(図 4)。また、R1 では、良好な回収率が得られたのは湿度 50%以下で 1 物質のみ(p-ジクロロベンゼン)であった。

表 6 のその他 11 物質について、C1 - C4 で、いずれの湿度条件においても良好な回収率が得られたのは、テルペン類、エステル類及びメチルイソブチルケトンの 6 物質であった。残りのアルデヒド類 2 物質及びアルコール類 3 物質についての回収率を図 5 に示す。C1 - C4 では、湿度が高くなるほど、ほとんどの物質の回収率は低下したが、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートについては捕集管によって差が見られ、C2 及び C4 では、湿度 80%でも良好な回収率が得られた。また、R1 では、いずれの湿度条件においても、リモネン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、ノナナール、デカナール、

2-エチル-1-ヘキサノール及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートの回収率が良好であった。

D. 考察

本研究で検討した活性炭系捕集管 4 種(C1 - C4) の添加回収試験結果は類似しており、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、テルペン類、エステル類は、いずれの湿度条件においても良好な結果が得られた。なかでも C3 及び C4 の回収率は良好で、高湿度条件においても 44 物質中 38 物質の回収率が 70%以上であった。しかし、C3 または C4 を用いても、スチレン、ナフタレン、ノナナール、デカナール及びブタノールの 5 物質については、回収率が 70%以下であった。

これら 5 物質は、回収率と湿度との関係が一樣ではなく、ナフタレンは湿度に関係なく低回収率であったが、スチレン、ノナナール、デカナール及びブタノールの 4 物質は、高湿度になるほど回収率が低下した(図 3, 5)。

まず、ナフタレンについて、低回収率の原因を考察した。

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

なお、今回検討した樹脂系捕集管(R1)では、いずれの湿度条件においても良好な回収率が得られたため、活性炭系捕集管と R1

とを併用する方法も対応策として有効であると考えられた。

次に、湿度が高くなるほど回収率が低下した4物質について考察した。

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

通常使用している吸着剤を用いた場合の対応策としては、スチレンの重水素置換体(d体)を用いる方法が報告されている⁷⁾。回収率が抽出時間や温度によって変動することを考慮すると^{6,7)}、d体による回収率補正法は有効な対応策の一つと考えられた。

残りの3物質については、それぞれの双極子モーメントが、ノナールが2.84 D、デカールが2.50 D、ブタールが1.66 Dで、いずれも極性を持つ物質であった^{6,8)}。

高湿度条件下では活性炭表面に水蒸気が吸着すると考えられ、極性物質であるこれらの3物質が、その水分に何らかの影響を受けることで、抽出効率が低下したと推測された。この対応策としては、抽出溶媒として用いている二硫化炭素(非極性)の極性を上げる方法が報告されている⁶⁾。また、R1では、ノナール及びデカールについて、いずれの湿度条件においても良好な回収率

が得られ、ナフタレンの場合と同様にR1を併用する方法も有効であると考えられた。

E. 結論

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

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

測定対象物質は、GCでヘキサンからヘキサデカンの範囲に検出されるVOC類44種で、内訳は、脂肪族炭化水素13物質、芳香族炭化水素11物質、ハロゲン化炭化水素9物質、その他11物質(テルペン類2物質、エステル類3物質、カルボニル類3物質、アルコール類3物質)であった。

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

添加回収試験の結果、活性炭系捕集管の結果は類似しており、ヤシガラ活性炭と球状活性炭による差は少なかった。いずれの捕集管においても、湿度が高くなるほど、回収率が良好な物質数は減少した。活性炭系捕集管においては、高湿度条件における捕集効率の低下が指摘されており^{3,4)}、本研究結果においても、指摘通りの結果が得られた。これに加え、湿度30%の低湿度条件であっても、回収率の低い物質が複数見られた。

4種の活性炭系捕集管を用いても、高湿度条件において回収率70%以上を満たさなかったのは、スチレン、ナフタレン、ノナ

ナール、デカナール及びブタノールの 5 物質であった。このうち、ナフタレンについては湿度に関係なく低回収率で、抽出効率の低さが原因と考えられた。この対応法としては、より効率よく抽出できる溶媒の検討が考えられた。

ナフタレン以外の 4 物質は、高湿度になるほど回収率が低下した。

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

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

また、樹脂系捕集管については、いずれの湿度条件においても活性炭系捕集管より、回収率が良好な物質数は少なかった。なかでもハロゲン化炭化水素の回収率は低く、良好な回収率が得られたのは、湿度 50%以下で p-ジクロロベンゼンのみであった。一方、いずれの湿度条件でも良好な回収率が得られた物質も複数あり、活性炭系捕集管では回収率が低かったナフタレン、ノナナール及びデカナールが良好に回収できた。ほかに、現在、シックハウス問題に関する検討会で指針値が検討されている 2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが良好に回収できた。

今後は、測定対象物質全てを良好に回収

できるよう、活性炭系捕集管のみ、あるいは、活性炭系捕集管と樹脂系捕集管との併用について、さらなる検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 厚生労働省：シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書 - 第 4 回～第 5 回のまとめについて、平成 12 年 12 月 22 日。
- 2) 厚生労働省：第 21 回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会、平成 29 年 4 月 19 日。
- 3) JIS：空气中的揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析-ポンプサンプリング、JIS A 1968:2005
- 4) 姫野修司、亀井英子、浦野紘平、他：大気環境学会誌、36(2)、99-113, 2001。
- 5) J. Bartulewicz, E. Burtulewicz, J. Gawlowski, et. Al. : Chem. Anal., 41, 743-752, 1996.
- 6) 石坂閣啓、川嶋文人、渡邊春香、他：環境化学、27(4)、111-119, 2017。
- 7) 長谷川あゆみ、竹田菊男：日本建築学会大会学術講演梗概集、873-874、2007。
- 8) R. D. Nelson Jr., D. R. Lide, A. A. Maryott : NSRDS-NBS10, 1967.

F. 健康機器情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 大貫文、菱木麻佑、千葉真弘、大泉詩織、香川(田中)聡子、上村仁、神野透人、田原麻衣子、酒井信夫、斎藤育江、小西浩之、守安貴子：溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討、平成 29 年度室内環境学会学術大会（2017.12）
- 2) 大貫文、菱木麻佑、斎藤育江、小西浩之、守安貴子：固相吸着/溶媒抽出法を用いた TVOC 分析における湿度の影響、平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会 関東甲信静支部 第 30 回理化学研究部会総会・研究会（2018.2）

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

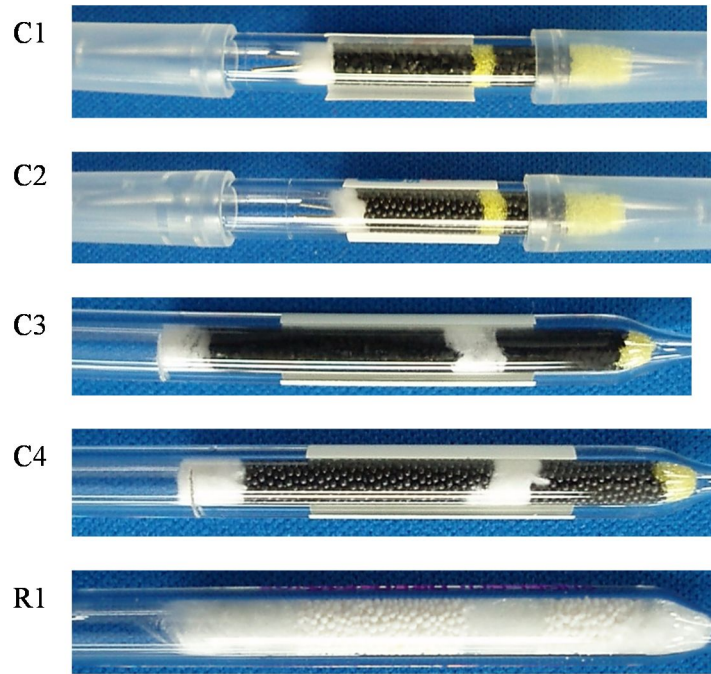


図1. 溶媒抽出用捕集管

吸着剤は、C1、C3はヤシガラ活性炭、C2,C4は球状活性炭、R1はアンバーライトXAD-7

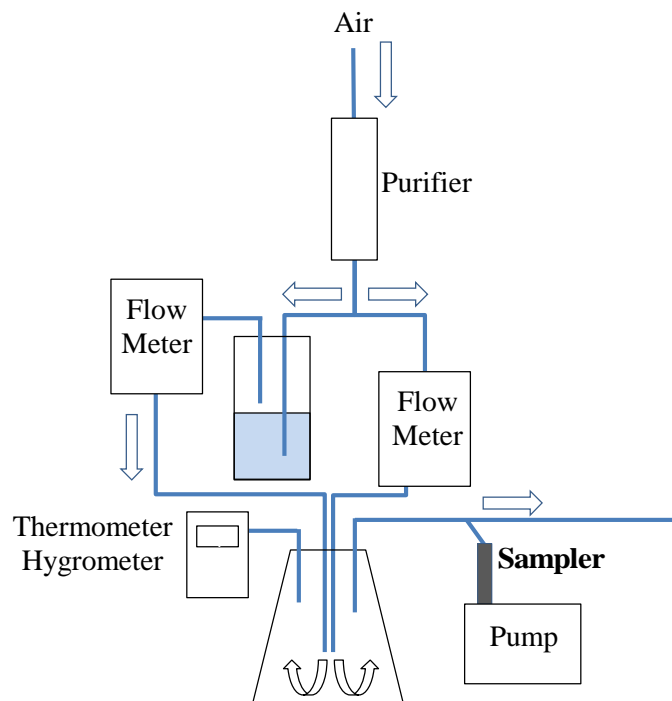


図2. 通気装置の模式図

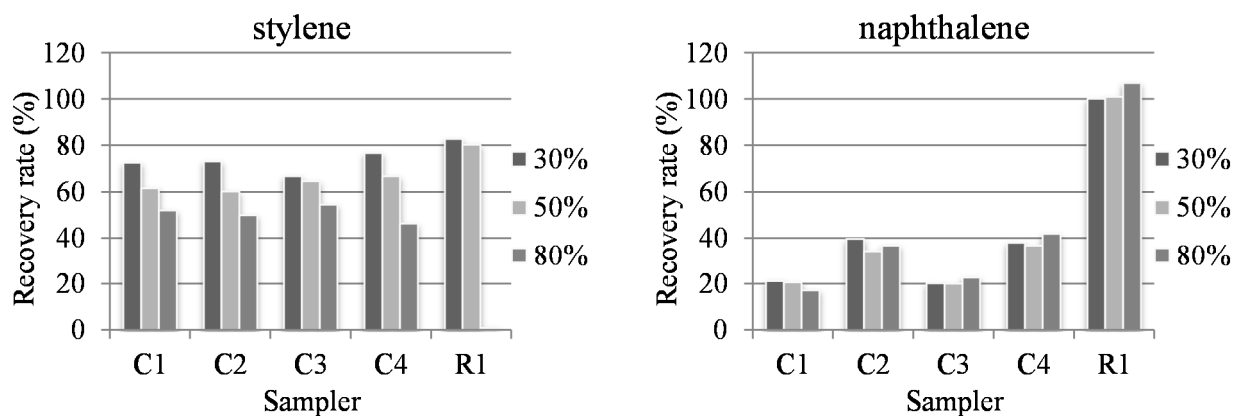


図3. スチレン及びナフタレンの添加回収率

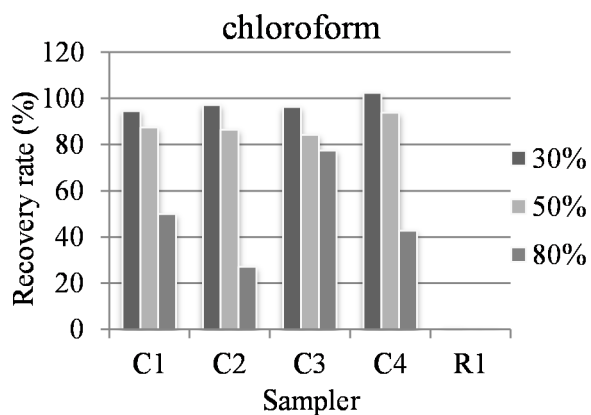


図4. クロロホルムの添加回収率

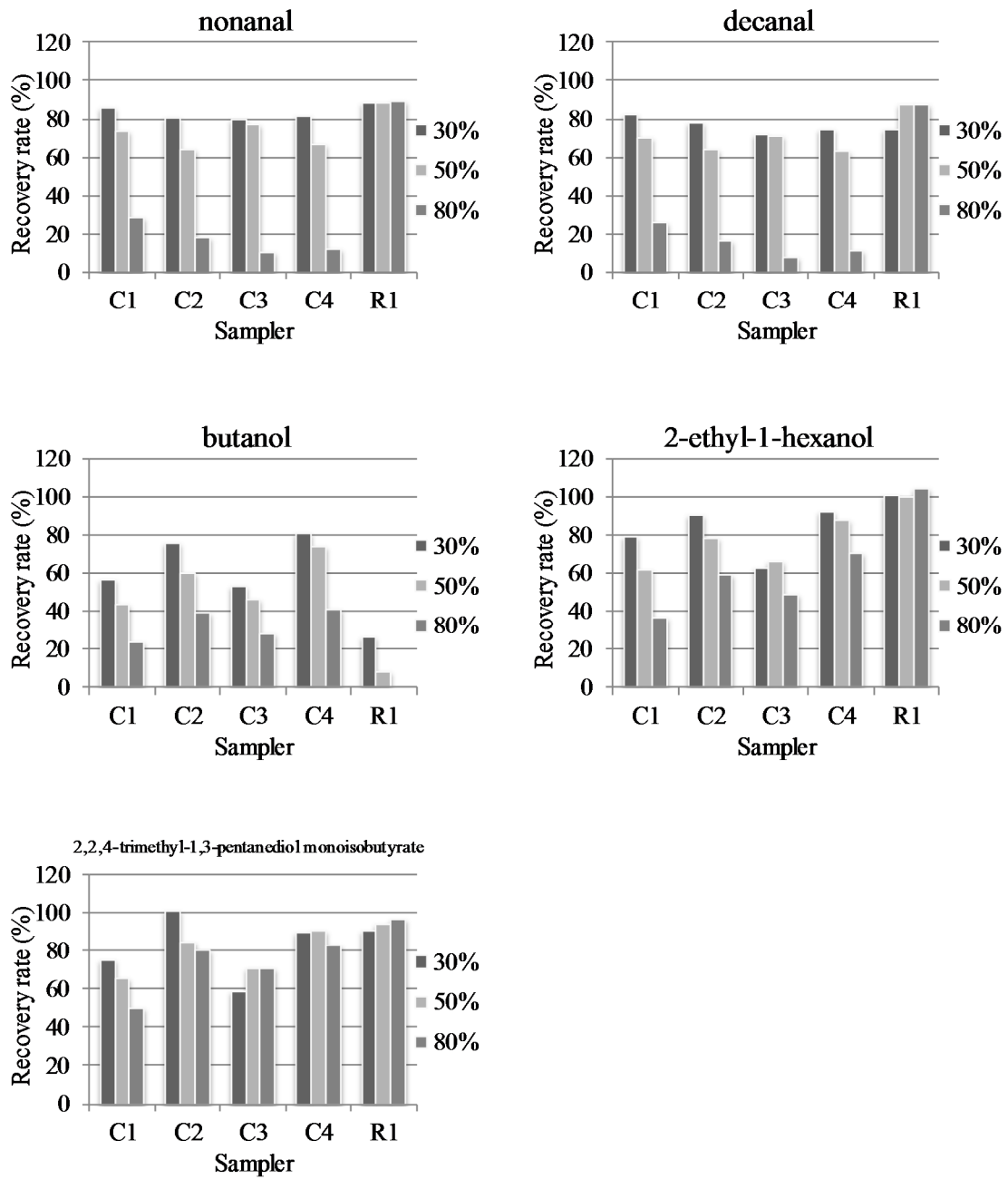


図5. アルデヒド類及びアルコール類の添加回収率

表1. 測定対象VOC類の内訳

脂肪族炭化水素(13)	芳香族炭化水素(11)	ハロゲン化炭化水素(9)	その他(11)
hexane	benzene	trichloroethylene	<i>a</i> -pinene
heptane	toluene	tetrachloroethylene	limonene
octane	ethylbenzene	chloroform	ethylacetate
nonane	<i>m,p</i> -xylene	1,1,1-trichloroethane	butylacetate
decane	<i>o</i> -xylene	1,2-dichloroethane	2,2,4-trimethyl-1,3-pentane diol
undecane	styrene	1,2-dichloropropane	diisobutyrate
dodecane	1,3,5-trimethylbenzene	<i>p</i> -dichlorobenzene	methylisobutylketone
tridecane	1,2,4-trimethylbenzene	carbon tetrachloride	nonanal
tetradecane	1,2,3-trimethylbenzene	chlorodibromomethane	decanal
pentadecane	1,2,4,5-tetramethylbenzene		butanol
hexadecane	naphthalene		2-ethyl-1-hexanol
2,4-dimethylpentane			2,2,4-trimethyl-1,3-pentane diol
2,2,4-trimethylpentane			monoisobutyrate

表2. 良好な回収率*が得られた物質数(TVOC)

相対湿度	C1	C2	C3	C4	R1
30%	42	43	39	43	28
50%	39	39	40	40	24
80%	36	34	38	38	15

*回収率70%以上、120%以下、変動係数20%以下
VOC44物質

表3. 良好な回収率*が得られた物質数(脂肪族炭化水素)

相対湿度	C1	C2	C3	C4	R1
30%	13	13	13	13	9
50%	13	13	13	13	8
80%	13	13	13	13	7

*回収率70%以上、120%以下、変動係数20%以下
脂肪族炭化水素13物質

表4. 良好な回収率*が得られた物質数(芳香族炭化水素)

相対湿度	C1	C2	C3	C4	R1
30%	10	10	9	10	9
50%	9	9	9	9	7
80%	9	9	9	9	2

*回収率70%以上、120%以下、変動係数20%以下
芳香族炭化水素11物質

表5. 良好な回収率*が得られた物質数(ハロゲン化炭化水素)

相対湿度	C1	C2	C3	C4	R1
30%	9	9	9	9	1
50%	9	9	9	9	1
80%	8	5	9	8	0

*回収率70%以上、120%以下、変動係数20%以下
ハロゲン化炭化水素9物質

表6. 良好な回収率*が得られた物質数(その他)

相対湿度	C1	C2	C3	C4	R1
30%	10	11	8	11	9
50%	8	8	9	9	8
80%	6	7	7	8	6

*回収率70%以上、120%以下、変動係数20%以下
その他11物質

資料1. 相対湿度30%における各捕集管の添加回収率と変動係数 (n=3)

	C1		C2		C3		C4		R1	
	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV
hexane	98.5	13.2	106	3.3	98.6	1.5	106	5.4	0.1	-
heptane	101	12.2	105	2.8	98.7	1.0	106	5.8	0.0	-
octane	102	11.4	106	2.3	98.5	1.4	104	5.5	72.8	11.1
nonane	104	10.0	106	1.4	95.8	2.5	104	6.4	82.0	4.3
decane	104	8.8	106	0.5	94.5	2.8	104	6.7	87.4	1.7
undecane	104	8.5	109	1.1	94.2	3.1	104	7.2	89.5	1.4
dodecane	104	8.6	108	1.4	94.9	3.0	104	7.4	90.6	3.1
tridecane	103	8.8	107	0.7	95.3	3.1	103	7.2	92.6	5.2
tetradecane	102	9.2	106	0.6	93.8	2.5	102	6.8	91.8	6.3
pentadecane	102	9.1	105	0.9	96.1	4.5	106	3.9	89.8	7.5
hexadecane	99.1	9.1	103	0.5	86.3	5.3	97.6	7.8	83.2	7.6
2,4-dimethylpentane	101	13.2	106	3.0	99.6	0.7	106	5.8	0.0	-
2,2,4-trimethylpentane	101	11.8	106	2.7	101	1.3	106	5.6	16.7	13.0
benzene	87.9	13.9	93.9	2.6	92.3	0.9	99.7	5.7	0.0	-
toluene	97.0	11.6	100	2.2	94.1	2.6	99.7	5.3	3.1	30.4
ethylbenzene	100	10.6	103	1.8	94.6	2.4	101	5.5	80.4	6.9
<i>m,p</i> -xylene	97.0	9.9	101	1.6	92.2	2.4	98.0	5.7	81.3	6.2
<i>o</i> -xylene	91.4	10.2	97.8	1.2	87.4	3.0	94.4	6.1	82.8	5.0
styrene	72.5	10.6	73.2	1.6	66.8	3.7	76.8	5.7	82.9	5.5
1,3,5-trimethylbenzene	98.7	7.9	103	0.6	91.5	2.9	99.1	6.7	88.0	1.4
1,2,4-trimethylbenzene	93.3	8.3	99.1	0.5	87.5	3.8	95.7	6.3	89.6	1.3
1,2,3-trimethylbenzene	85.9	8.0	94.1	0.8	81.7	3.5	90.2	6.6	90.1	2.5
1,2,4,5-tetramethylbenzene	89.8	7.6	97.0	0.1	84.3	3.4	92.2	6.7	93.7	2.7
naphthalene	21.4	13.4	39.7	3.7	20.4	9.4	38.1	6.9	100	3.7
trichloroethylene	97.4	13.1	101	4.0	96.1	2.8	102	4.9	0.0	-
tetrachloroethylene	97.4	11.6	98.6	2.4	93.6	2.9	98.0	6.1	0.4	-
chloroform	94.5	13.6	97.2	1.5	96.3	1.5	102	6.6	0.6	85.7
1,1,1-trichloroethane	98.7	12.8	104	4.3	97.8	1.9	104	6.1	0.0	-
1,2-dichloroethane	93.5	13.2	99.2	3.9	95.7	0.7	101	6.5	0.0	-
1,2-dichloropropane	98.9	13.3	102	3.3	97.9	1.0	102	5.1	1.2	18.7
<i>p</i> -dichlorobenzene	82.7	8.9	91.7	1.1	76.7	4.5	87.7	6.2	89.4	1.5
carbon tetrachloride	97.1	13.3	99.8	4.7	98.0	1.2	103	6.5	0.0	-
chlorodibromomethane	94.6	13.2	97.6	2.6	92.8	3.2	98.3	5.4	22.4	14.2
α -pinene	102	10.2	104	0.5	94.1	2.7	101	5.9	84.8	4.2
limonene	99.6	8.3	104	0.5	91.9	2.7	101	5.8	90.2	2.7
ethylacetate	94.1	13.2	105	2.1	96.2	1.4	103	5.9	0.0	-
buthylacetate	99.0	12.4	102	2.2	94.1	1.5	103	6.0	84.2	8.0
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol										
diisobutyrate	105	10.4	107	2.7	87.9	5.5	96.3	10.5	83.2	8.5
methylisobutylketone	96.2	13.6	101	2.0	92.2	1.8	99.7	5.5	83.0	6.9
nonanal	85.5	9.4	80.2	3.6	79.4	3.1	81.5	7.0	88.2	2.3
decanal	82.3	9.0	77.9	2.0	72.1	5.5	74.8	9.8	74.6	4.3
butanol	56.5	14.4	75.8	1.2	52.7	2.8	81.2	6.5	26.4	16.8
2-ethyl-1-hexanol	79.0	11.2	90.1	1.1	62.2	7.5	92.3	6.2	101	4.4
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol										
monoisobutyrate	75.1	10.4	101	4.2	58.9	7.1	89.6	9.7	90.7	5.7

資料2. 相対湿度50%における各捕集管の添加回収率と変動係数 (n=3)

	C1		C2		C3		C4		R1	
	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV
hexane	93.6	15.0	92.9	2.6	88.2	4.8	98.9	5.4	0.0	-
heptane	93.7	13.0	93.4	3.9	94.2	5.4	100	6.7	0.0	-
octane	95.8	11.2	96.6	3.2	97.2	5.7	101	7.9	37.9	17.2
nonane	95.3	11.0	98.6	3.5	98.7	6.5	101	8.7	84.4	3.4
decane	98.6	10.4	99.7	3.8	100	7.2	102	8.8	90.4	1.6
undecane	96.8	10.7	99.1	3.1	94.1	7.4	102	9.1	94.6	3.6
dodecane	96.5	10.5	98.6	2.4	99.4	8.1	102	9.2	97.8	3.8
tridecane	95.3	11.5	97.4	2.2	98.9	9.1	103	8.7	100	3.9
tetradecane	95.3	10.8	95.4	2.0	99.2	8.4	103	8.8	99.2	3.7
pentadecane	95.9	11.3	95.4	1.2	107	6.9	105	8.6	95.1	4.6
hexadecane	95.4	10.4	93.5	2.0	94.4	7.4	99.8	8.5	88.5	7.7
2,4-dimethylpentane	94.8	13.4	92.2	3.0	90.7	5.0	101	5.4	0.0	-
2,2,4-trimethylpentane	94.2	12.6	94.8	3.0	93.6	5.4	102	6.8	1.8	16.4
benzene	83.1	12.7	81.4	2.8	85.8	4.8	85.4	7.5	0.0	-
toluene	88.8	11.0	92.2	2.8	90.5	5.1	96.7	7.4	0.0	-
ethylbenzene	92.2	10.5	95.6	3.3	95.3	5.9	98.3	7.5	58.0	11.4
<i>m,p</i> -xylene	89.4	10.4	93.7	3.9	92.7	6.0	96.4	7.1	66.1	9.1
<i>o</i> -xylene	84.1	10.6	91.1	3.4	88.2	6.1	93.0	7.7	73.7	5.3
styrene	61.6	10.4	60.2	0.7	64.6	6.7	66.7	7.0	80.4	4.2
1,3,5-trimethylbenzene	91.1	9.9	94.7	3.6	94.7	7.3	97.9	7.4	90.7	3.1
1,2,4-trimethylbenzene	86.4	10.5	91.4	3.2	90.3	7.1	94.1	8.2	91.5	3.1
1,2,3-trimethylbenzene	80.2	10.5	86.9	3.4	83.9	7.7	88.9	8.2	93.7	3.5
1,2,4,5-tetramethylbenzene	84.2	9.8	87.5	3.0	87.3	7.4	91.0	8.5	95.7	4.4
naphthalene	20.8	9.2	34.3	2.9	20.2	8.8	36.8	8.8	101	5.6
trichloroethylene	88.3	12.8	88.7	3.6	89.0	4.8	98.6	6.9	0.0	-
tetrachloroethylene	91.4	10.8	92.2	2.8	92.5	6.4	95.4	7.9	0.0	-
chloroform	87.4	15.8	86.5	2.3	84.2	4.8	93.8	4.7	0.2	-
1,1,1-trichloroethane	89.9	13.7	88.3	2.7	89.0	4.3	98.3	5.4	0.0	-
1,2-dichloroethane	86.8	15.4	88.2	2.8	85.3	4.7	93.6	5.6	0.0	-
1,2-dichloropropane	90.2	11.8	92.3	3.0	90.6	4.3	97.5	5.7	0.0	-
<i>p</i> -dichlorobenzene	76.1	11.3	84.1	3.3	79.8	7.5	86.0	7.4	91.0	3.0
carbon tetrachloride	89.6	13.7	89.2	2.7	88.5	4.4	97.0	6.5	0.0	-
chlorodibromomethane	86.4	11.1	90.3	2.8	91.5	4.6	97.3	6.7	2.7	42.7
α -pinene	92.9	10.0	97.2	2.3	97.1	6.7	101	8.0	84.0	2.3
limonene	91.4	10.0	95.3	2.9	95.7	6.5	99.4	8.1	91.2	2.3
ethylacetate	91.1	15.2	91.9	3.8	84.1	4.0	97.5	5.5	0.0	-
buthylacetate	91.3	10.7	92.9	3.3	94.6	5.6	98.2	7.9	85.3	4.1
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol	97.7	9.6	93.6	2.0	91.2	17.2	93.0	7.9	88.6	7.4
diisobutyrate										
methylisobutylketone	88.8	12.2	90.4	2.8	90.0	5.1	95.8	6.8	59.2	14.5
nonanal	73.6	10.4	64.0	2.5	77.1	10.7	66.7	5.1	88.7	4.9
decanal	70.0	9.6	63.6	0.9	70.9	12.0	63.5	5.8	87.2	3.8
butanol	43.2	13.2	60.0	4.3	46.4	2.8	73.6	5.8	7.6	40.5
2-ethyl-1-hexanol	61.5	9.3	78.0	0.7	66.1	6.2	87.6	10.5	99.8	5.0
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol										
monoisobutyrate	65.6	7.8	84.2	2.0	70.5	10.4	91.0	6.0	93.9	6.0

資料3. 相対湿度80%における各捕集管の添加回収率と変動係数 (n=3)

	C1		C2		C3		C4		R1	
	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV	Ave.	CV
hexane	91.2	7.6	104	6.2	99.9	6.2	98.1	8.8	0.1	-
heptane	94.0	7.2	104	9.2	103	6.6	98.3	8.5	0.0	-
octane	95.3	6.8	102	7.7	107	5.4	101	7.6	0.0	-
nonane	92.0	7.4	102	7.4	110	5.0	102	7.4	0.0	-
decane	89.3	7.5	101	7.9	113	3.4	102	7.5	87.2	8.4
undecane	86.8	7.7	102	9.0	107	2.9	101	7.3	98.4	7.0
dodecane	85.9	7.6	100	7.8	111	2.7	101	7.4	99.9	6.4
tridecane	85.2	7.0	100	6.7	113	3.5	102	6.2	102	6.1
tetradecane	84.0	6.8	98.9	5.1	110	2.3	102	6.2	98.2	5.0
pentadecane	82.5	7.2	100	6.0	111	2.2	101	5.3	96.6	4.0
hexadecane	81.4	6.8	96.6	3.7	104	1.7	97.8	5.3	95.3	2.4
2,4-dimethylpentane	91.9	7.4	104	6.3	100	5.9	99.4	8.8	0.0	-
2,2,4-trimethylpentane	92.9	6.5	105	7.1	102	5.9	100	7.7	0.2	-
benzene	80.0	8.5	91.8	7.7	94.6	6.4	88.9	8.8	0.0	-
toluene	88.0	7.3	98.3	7.3	100	5.7	96.3	7.4	0.7	47.3
ethylbenzene	89.9	7.2	99.8	6.5	105	5.2	100	6.6	0.1	-
<i>m,p</i> -xylene	87.4	7.1	96.7	6.9	103	5.2	97.2	6.6	0.1	-
<i>o</i> -xylene	81.5	6.5	93.5	6.5	98.1	5.0	93.2	6.3	0.3	-
styrene	52.0	6.8	50.0	6.9	54.6	3.2	46.3	3.7	0.2	-
1,3,5-trimethylbenzene	84.3	7.1	97.6	7.5	106	4.3	97.0	6.6	27.4	26.0
1,2,4-trimethylbenzene	80.1	7.6	94.0	8.1	102	3.7	93.8	6.4	47.8	19.2
1,2,3-trimethylbenzene	74.4	7.3	88.5	7.7	94.8	4.0	89.0	6.7	63.3	13.6
1,2,4,5-tetramethylbenzene	74.9	7.8	90.2	7.8	98.2	3.7	90.2	7.2	98.3	6.7
naphthalene	17.3	6.9	36.8	11.4	22.8	2.7	42.0	6.5	107	6.0
trichloroethylene	87.6	7.4	96.3	5.3	98.6	7.0	96.6	8.8	0.0	-
tetrachloroethylene	90.9	6.3	97.3	7.7	100	5.2	95.5	7.6	0.0	-
chloroform	50.0	6.0	27.1	20.3	77.5	3.9	42.8	1.6	0.1	-
1,1,1-trichloroethane	79.6	7.3	65.8	0.8	95.3	6.4	73.3	6.2	0.0	-
1,2-dichloroethane	80.1	7.6	53.8	22.3	93.1	6.7	80.9	3.7	0.0	-
1,2-dichloropropane	89.1	7.2	95.8	1.7	98.1	6.1	98.0	7.4	0.0	-
<i>p</i> -dichlorobenzene	70.0	7.9	85.7	8.0	89.0	4.2	85.7	6.5	55.6	14.5
carbon tetrachloride	82.4	8.1	69.1	3.4	97.4	6.3	75.3	6.1	0.0	-
chlorodibromomethane	86.8	7.9	94.6	6.9	97.6	5.6	93.5	7.1	0.0	-
α -pinene	85.6	7.1	93.5	5.7	100	4.7	95.4	6.3	4.1	14.9
limonene	81.6	7.5	92.3	6.5	99.9	3.5	93.3	6.6	80.8	9.6
ethylacetate	84.2	8.9	99.2	5.8	92.5	5.0	93.2	7.2	0.0	-
buthylacetate	91.2	7.4	97.7	8.4	103	5.2	96.7	6.2	0.0	-
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol	77.0	5.8	99.1	13.0	104	2.0	108	6.3	90.5	3.5
diisobutyrate										
methylisobutylketone	83.8	7.0	90.3	10.3	87.0	6.3	87.4	6.9	0.0	-
nonanal	28.7	8.8	18.0	65.8	10.0	5.4	11.9	58.3	89.6	7.5
decanal	25.5	11.4	16.3	66.4	8.0	4.0	11.4	70.0	87.4	7.7
butanol	23.6	9.6	39.3	4.1	27.9	2.9	40.7	6.1	0.0	-
2-ethyl-1-hexanol	37.0	10.6	58.8	4.9	48.7	4.1	70.4	5.6	105	6.0
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol										
monoisobutyrate	49.5	7.7	80.3	16.4	70.7	1.8	82.9	6.4	97.1	4.4

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及び環状シロキサン類の測定方法の開発

研究分担者 酒井 信夫 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長
研究協力者 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官
千葉 真弘 北海道立衛生研究所 生活科学部 主査
大泉 詩織 北海道立衛生研究所 生活科学部 研究員
武内 伸治 北海道立衛生研究所 生活科学部 主査

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検討されているプロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類(20種)に環状シロキサン類(4種)を加えた計24化合物を対象とし、溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)による測定方法の開発を行った。

捕集された揮発性有機化合物の抽出溶媒について、新たにアセトンを検討したが、内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)にばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては不適と判断し、これまでの検討で使用した二硫化炭素を採用した。捕集剤の検討について、カーボンビーズは、プロピレングリコールを除いて60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果であった。一方、単層ヤシガラ活性炭は、14種類のグリコールエーテル類について回収率が60%を下回り、2層ヤシガラ活性炭でも、回収率のばらつきが大きかった。ポーラスポリマー系のオルボ615は、プロピレングリコールに60%以上の回収率が得られたものの、保持時間の早い一部の化合物において破過が見られた。捕集剤にカーボンビーズを用いて試験室内において妥当性評価を行ったところ、24化合物のうちグリコールエーテル類8化合物が不適となったが、他の16化合物については分析法の妥当性が担保された。一方、適と判定された化合物についても、回収率のばらつきが見られ、湿度等の測定環境について配慮する必要があると考えられた。また、今回添加回収試験を行った際のクロマトグラムを確認したところ、添加した化合物とは異なるピークが確認された。これらのピークは、バイアルのガラスもしくは抽出溶媒の二硫化炭素が、活性炭存在下でメタノールと反応して生成された化合物と考えられ、プロピレングリコールの定量や総揮発性有機化合物の測定結果に影響する可能性があり注意が必要である。

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、室内空気中に多種多様の化学物質が放出されている。これらの化学物質により健康被害が引き起こされるシックハウス症候群が、1980年代後半頃から大きな問題となり、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気中濃度指針値を策定した。それに伴い、指針値が定められた化学物質の室内空気中濃度は低減化した。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報告されている^{2,3)}。そのため、現状に合った指針値改訂の必要性等が議論されており、2012年には2004年より約8年間休会していたシックハウス(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)が再開された。また協力研究機関である北海道立衛生研究所においても、全国調査への協力や揮発性有機化合物である可塑剤や難燃剤の室内空気中濃度に関する研究を通して、全国の居住住宅の室内空気中化学物質に関する汚染実態の解明に取り組んでいる⁴⁾。

昨年度は、シックハウス検討会等において室内濃度指針値設定が検討されているプロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類(10種)及び環状シロキサン類(4種)に、文献⁵⁾にて測定事例が報告されたグリコールエーテル類(10種)を加えた24化合物を対象とし、加熱脱離-GC/MS法(加熱脱離法)における分析条件の検討及び溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)による

機器の条件と捕集管と抽出溶媒の組み合わせについての検討を行った。今年度は、溶媒抽出法を用いた測定法について、さらに詳細な分析条件の検討を行った。

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及び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を、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及び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)は東京化成製を、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を、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)和光純薬製を、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グレードをそれぞれ用いた。

(3) その他の試薬

ジクロロメタン、アセトン及び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- d_8 (1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ メタノール溶液) は関東化学製を用いた。

(4) 混合標準溶液

20 種のグリコールエーテル類は、それぞれ 500 mg 取り、メタノールで 10 mL とし、各 50,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準原液とした。この標準原液を 2 mL ずつ取り、混合し、全量を 50 mL としてグリコールエーテル類混合標準原液(2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)を調製した。

4 種の環状シロキサン類は、それぞれ 100 mg 取り、メタノールで 10 mL とし、各 10,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準原液とした。この標準原液を 2 mL ずつ取り、混合し、全量を 10 mL として環状シロキサン類混合標準原液(2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)を調製した。

このグリコールエーテル類混合標準原液と環状シロキサン類混合標準原液を 1 : 1 の割合で混合し、混合標準溶液 (1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)として分析に供した。

2. 装置及び分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ (GC/MS) は、島津製作所製 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)

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: 1:5

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

内部標準物質: トルエン- d_8

測定対象物質の定量イオンは表 1 に示す。

3. 溶媒抽出用捕集管

溶媒抽出用捕集管は、活性炭を充填した柴田科学社製ヤシガラ活性炭 (単層 / 2 層) 及びスペルコ社製オルボ 32 Small、カーボンビーズを充填した柴田科学社製カーボンビーズ (2 層) 及びスペルコ社製オルボ 91、ポラスポリマー系のアンバーライト XAD-7 が充填されたスペルコ社製オルボ 615 (2 層) の 6 種を用いた (図 1)。

捕集管への通気は、捕集管の両端をチューブカッターで切断した後、ポンプ (ジューエルサイエンス製 GSP-2LFP) に接続して 30 分間行った。流速は 1 L/min とした。

捕集管中の充填剤を GC/MS 測定用のバイアルに移し、抽出溶媒を 1 mL 加えて抽出した。内部標準物質として、トルエン- d_8 の 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ または 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ メタノール溶液を、それぞれ 1 μL または 10 μL 抽出液に添加した。

4. 添加回収試験

(1) アセトンを用いた抽出試験

アセトンを用いた抽出試験では、2 層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small、及びオルボ 91 を用いた。これらの捕集管に混合標準溶液 (1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を 4 μL (4 μg) 添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した。その後、バイアル中で抽出した後、内部標準物質としてトルエン- d_8 の 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ メタノール溶液を 1 μL 添加し、GC/MS で分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加

を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、標準物質の 4 µg/mL アセトン溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

(2) 捕集剤の検討

捕集剤の検討には、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2層)及びオルボ 615(2層)を用いた。それぞれの捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL(4 µg)添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した。その後、バイアル中で溶媒にて抽出した後、内部標準物質としてトルエン- d_8 の 100 µg/mL メタノール溶液を 10 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素(ヤシガラ活性炭及びカーボンビーズ)またはジクロロメタン(オルボ 615)溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

5. 試験室内における妥当性評価試験

妥当性評価試験は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」^{6,7)}及び「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」^{8,9)}を参考にし、2人、1日2併行、3日間で行った。捕集管にはカーボンビーズを用いた。添加回収試験と同様に、捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL(4 µg)添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した後、バイア

ル中で溶媒にて抽出した後、内部標準物質としてトルエン- d_8 の 100 µg/mL 溶液を 10 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。判定は平成 30 年 4 月 1 日施行の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物⁹⁾を参考とし、真度 70 ~ 130%、併行精度 20%以下、室内精度 25%以下の物質を適とした。

6. 抽出時に発生する副生成物の確認試験

抽出時に発生する副生成物の確認試験は、2層ヤシガラ活性炭を用いた。混合標準溶液の添加及び通気は行わず、2層ヤシガラ活性炭の充填剤(1層目、100 mg)をバイアルに入れ、二硫化炭素を 1 mL 加えた。また、内部標準物質であるトルエン- d_8 の 100 µg/mL メタノール溶液に代わりメタノールを 10 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。また、同じバイアルの溶液について複数回分析を行い、その経時変化についても検討した。さらに、メタノールに代わりエタノールを 10 µL 添加した試料についても同様の実験を行い、副生成物を確認した。

7. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 結果と考察

1. 添加回収試験

(1) アセトンを用いた抽出試験

昨年度の結果から、捕集剤からの測定対象物質の抽出に用いる溶媒候補として、二硫化炭素が望ましいことを報告したが、一部の物質についての回収率が低かったことから、アセトンによる抽出を追加検討した。

B. 研究方法 4. 添加回収試験 (1) アセトンによる抽出試験で示したとおり、2層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small 及びオルボ 91 の捕集管に、それぞれ混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、測定を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)との強度比をそれぞれ算出し、これを、標準物質の 4 µg/mL アセトン溶液(アセトン標準溶液)の測定結果と比較することで回収率を算出した。抽出溶液におけるトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)を確認したところ、昨年度検討を行ったジクロロメタン抽出の結果と同様に、アセトン標準溶液と比較してピーク強度(面積値)が大きく変動する傾向が見られた(表 2)。この結果から、アセトンを抽出溶媒とした際においても、捕集剤にトルエン- d_8 が吸着される可能性が考えられた。そこで、回収率の算出にあたっては、ピーク強度(面積値)の絶対値を用いることとした。結果を表 3 に示す。すべての捕集剤においておおむね良好な回収率が得られたが、エチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率が際立って低かった。すべての化合物において 2 層目からの検出は認められなかったことから、破過の影響はなく、充填剤からの抽出効率の低さが原因として考えられた。一方で、抽出溶媒に二

硫化炭素を用いた際に回収率が低かったプロピレングリコールに関しては、いずれの捕集剤を用いた場合でも良好な回収率となり、プロピレングリコールの抽出にはアセトンが適していると考えられた。しかしながら、前述のとおり、アセトンを抽出溶媒に用いた場合、内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)が低下し、ばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては適当ではないと考えられた。

これらの結果より、抽出溶媒には二硫化炭素が最も適していると考えられたが、より最適な条件については、さらに検討する必要があると判断された。

(2) 捕集管の検討

B. 研究方法 4. 添加回収試験 (2) 捕集剤の検討で示したとおり、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2 層)及びオルボ 615 について、それぞれに混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、分析を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。抽出溶媒は、ヤシガラ活性炭及びカーボンビーズには二硫化炭素を、オルボ 615 にはジクロロメタンを用いた。測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン- d_8 のピーク強度(面積値)との強度比をそれぞれ算出し、これを、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素(二硫化炭素標準溶液)またはジクロロメタン溶液(ジクロロメタン標準溶液)と比較することで、回収率を算出した。

はじめに、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭について抽出溶媒に二硫化炭素を用いて検討を行った。2 層ヤシガラ活性炭では、

これまでの検討において 2 層目への破過が見られなかったことから、1 層目のみ（充填量 100 mg）を抽出し、回収率を算出した。結果を表 4 に示す。

単層ヤシガラ活性炭は、14 種類のグリコールエーテル類の回収率が 60%を下回った。また、単層と 2 層とを比較した場合、単層の方がおおむね低回収率となる傾向が見られた。単層ヤシガラ活性炭の充填量が 200 mg であるのに対し、2 層ヤシガラ活性炭は 100 + 50 mg であることから、単層の捕集管では充填剤の量が増加することで、抽出率が低下していると予想され、単層よりも 2 層が適していると考えられた。

一方、2 層ヤシガラ活性炭についても、昨年度の検討では、プロピレングリコールとエチレングリコールモノフェニルエーテル以外の 22 物質に関して良好な回収率が得られたが、今年度の検討では 11 物質の回収率が 60%以下であった（表 4）。そこで、再度回収率を確認するため、測定日を改めて分析を行った。結果を表 5 に示す。

再測定においても、9 物質の平均回収率が 60%以下となり、ヤシガラ活性炭を捕集管とした場合、分析条件によって回収率のばらつきが大きい化合物があると考えられた。また、プロピレングリコールについては、空試験の結果を減算したところ、ほとんど回収されていないと考えられた。そこで、他の充填剤についても追加検討するために、カーボンビーズとオルボ 615 を用いた。その結果をそれぞれ表 6 及び表 7 に示す。なお、カーボンビーズについては 2 層目への破過が見られな

ったことから、1 層目のみを添加回収試験に供した。カーボンビーズについては、プロピレングリコールを除き 60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果が得られた。一方、オルボ 615 では、一部保持時間の早い（低沸点の）化合物において 2 層目への破過が見られた。プロピレングリコールについては 60%以上の回収率が得られたが、カーボン系の充填剤に比べ回収率が低くなるものが多いとの報告¹⁰⁾もあることから、オルボ 615 を単独で使用することは適切ではないと考えられた。

これらの検討結果を踏まえ、捕集剤：カーボンビーズと抽出溶媒：二硫化炭素の組み合わせが最も分析に適していると考え、試験室内における妥当性評価を行った。

2. 試験室内における妥当性評価

B. 研究方法 5. 試験室内における妥当性評価試験で示したとおり、2 層カーボンビーズに混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、分析を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。抽出溶媒は二硫化炭素を用いた。回収率は、測定対象物質のピーク強度（面積値）とトルエン-*d*₈ のピーク強度（面積値）との強度比により算出した。検量線は、標準物質の 1, 2, 4, 6, 8 µg/mL 二硫化炭素溶液（二硫化炭素標準溶液）のうち、最も直線性が良くなる 4 点を用いて作成した。妥当性評価は、2 人、1 日 2 併行、3 日間で行った。判定は平成 30 年 4 月 1 日施行の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物⁹⁾を参考に、真度 70~130%、併行精度 20%以下、室内精度 25%以下を適とした。結果

を表 8 に示す。

24 化合物のうち、グリコールエーテル類 8 化合物の真度が 70%を下回り不適となった。他の 16 化合物(グリコールエーテル類 12 化合物、環状シロキサン類 4 化合物)については、試験室内における分析法の妥当性が担保されたが、適と判定された化合物についても室内精度が 10%を超過する化合物が確認され、回収率のばらつきが懸念された。カーボン系の充填剤を用いた分析では、湿度により回収率が低下するという報告⁹⁾があることから、妥当性評価を行った際の湿度と回収率の関係について検討を加えた。結果を表 9 に示す。実験日 1 及び実験日 2 における湿度は 50%以上、実験日 3 の湿度は 50%未満であった。実験日 1 においては 10 物質、また実験日 2 においては 9 物質の平均回収率が 70%未満となり、そのうちそれぞれ 6(実験日 1)または化合物(実験日 2)の回収率が 60%未満であった。実験日 3 においてはプロピレングリコールのみ平均回収率が 60%未満となった。3 回の実験日における室温は 11.4~14.7 であり、空気中に含まれる水分の絶対量はあまり多くないと推察されるが、分析する際には湿度等の測定環境についても配慮する必要があると考えられた。

3. 抽出時に産生する副生成物の確認試験

添加回収試験においては SIM モードで測定を行っているが、SCAN モードにおけるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を確認したところ、保持時間 5.5 分、7.9 分、9.3 分及び 35 分に添加した化合物とは異なるピークが確認された。図 2 に保持時

間 5.5 分、7.9 分、9.3 分及び 35 分付近の TIC を示す。GCMS に付属するライブラリーを用いて、これらのピークについて化シミラリティ検索を行ったところ、それぞれトリメチルホウ酸(5.5 分)、ジメチルスルフィド(7.9 分)、O, O-ジメチルチオカーボネート(9.3 分)及びジメキサノ(35 分)と推定された。未知ピークは、空試験からも確認されており、通気した室内空気に由来する可能性も示唆されたが、これらの化合物は、今回通気した空気中には存在せず、捕集管からの抽出段階において汚染したか、別な要因で生成した可能性が考えられた。

空気中に存在しない物質に由来するピークの出現は、SCAN モードでの測定におけるヘキサンからヘキサデカンのピーク面積をトルエンのピーク面積に換算し、合算することとされている総揮発性有機化合物(TVOC)の算出に影響を与える可能性がある。今回の GCMS 測定条件におけるヘキサン及びヘキサデカンの保持時間は、それぞれ 5.6 分、35 分であり、これらのピークは TVOC の算出結果に影響を与える可能性がある。また、保持時間 7.9 分に観測されたジメチルスルフィドと推察されるピークはプロピレングリコールと重複しており、かつ質量数(m/z)が 45 のフラグメントを有することから、プロピレングリコールの添加回収試験の回収率(SIM モードにおける測定)に影響を与える可能性がある。通常測定では、空試験を同時に実施し、ブランク値として差し引いているため大きな問題とはならないと考えられた。しかしながら、ピークの生成には経時変化が認められたため(後

述) 多くの試料を同時に分析する際など実試料(または添加試料)と空試験の試料の分析に大きな時間差がある場合には得られる結果が変化する可能性があり、注意が必要である。一方、9.3分に観測されたO,O-ジメチルチオカーボネートと推定されるピークは、内部標準物質であるトルエン- d_8 のピーク(9.4分)と近接しているが m/z の重複は見られなかった。このことから、添加回収試験の回収率(SIMモードでの測定)には影響しないが、TVOCの算出には影響を与えると考えられた。

前述のとおり、これらの物質は今回通気した空気中には存在しないため、その発生源について検討した。シミュラリティ検索の結果から推定されたトリメチルホウ酸はホウ素を、ジメチルスルフィド、O,O-ジメチルチオカーボネート及びジメキサノは硫黄を含有し、かつすべての物質でメチル基を有していることがわかった。ホウ素源としてはガラスバイアル、硫黄源としては二硫化炭素が考えられ、これらが内部標準溶液のメタノールと反応して生成している可能性がある。そこで、**研究方法 6. 抽出時に産生する副生成物の確認試験**で示したとおり、2層ヤシガラ活性炭を用い、標準溶液の添加及び通気は行わず、分析手順と同様の操作を行うことで、副生成物の確認を行った。なお、ヤシガラ活性炭は1層目(充填量100mg)のみを使用した。

ヤシガラ活性炭に、抽出溶媒である二硫化炭素1mLとメタノール10 μ Lを加えた際のSCANモードにおける保持時間5.5分、7.9分、9.3分及び35分付近のTICを図3に示す。保持時間5.5分、7.9分、9.3

分及び35分にピークが検出され、シミュラリティ検索の結果もトリメチルホウ酸(5.5分)、ジメチルスルフィド(7.9分)、O,O-ジメチルチオカーボネート(9.3分)及びジメキサノ(35分)と一致した。

次に、副生成物の経時変化について検討を行った。ヤシガラ活性炭に二硫化炭素とメタノール10 μ Lを加えたバイアルについて、同じバイアルを複数回測定した際のSCANモードにおけるピーク強度の変化を図4に示す(保持時間5.5分、7.9分、9.3分及び35分付近)。保持時間5.5分のピークは変化を示さなかったが、保持時間7.9分、9.3分及び35分のピークは時間とともに強度が増加した。このことから、保持時間7.9分、9.3分及び35分の物質はバイアル中で経時的に生成している可能性が考えられた。一方、ヤシガラ活性炭を含まず溶媒である二硫化炭素1mLとメタノール10 μ Lのみを含む溶液では、これらのピークは確認されず、経時変化も見られなかったことから、捕集剤である活性炭が触媒的に作用し、副生成物を産生していると考えられた。

さらに、バイアル中における生成を明らかにするため、副生成物が生成する条件について検討した。メタノールが反応に関与している場合、メタノールをエタノールに変えることにより、副生成物がメチル誘導体からエチル誘導体に変化するものと仮定して検討を行った。ヤシガラ活性炭に二硫化炭素1mLと、メタノールに代わりエタノール10 μ Lを加えた。SCANモードにおける保持時間10.4分、13分、15分及び37.6分付近のTICを図5に示す。

保持時間 10.4 分、13 分及び 37.6 分にピークが観測され、GCMS に付属のライブラリーにおけるシミラリティ検索の結果、それぞれメタノールを添加した際に生成したと考えられたトリメチルホウ酸 (5.5 分)、ジメチルスルフィド (7.9 分) 及びジメキサノ (35 分) のメチル基がエチル基に置換した化合物と推定された。一方、保持時間 15 分のピークは、メタノールを添加した際に生成したと考えられた O, O-ジメチルチオカーボネート (9.3 分) のメチル基がエチル基に置換した化合物とは一致しなかった。 m/z を確認したところ、O, O-ジメチルチオカーボネートの m/z が 106 であったのに対し、確認されたピークの m/z は 134 であった。この m/z の差は 28 であり、 CH_2 の 2 分子の質量数 (m/z) に相当すると考えられ、メチル基がエチル基に置換した際に増加する m/z と一致していることがわかった。

保持時間 10.4 分に観測されたピークは、エタノールとバイアルが反応し、生成したと考えられた。エタノールを高濃度を含む試料をガラスバイアルで測定する場合、ガラスバイアル由来のホウ酸とエタノールによりエステル化合物が生成し、分析を妨害するとの報告があり¹¹⁾、今回エタノールは高濃度でないものの、活性炭が触媒としての役割を果たし、生成した可能性が考えられた。また保持時間 13 分及び 37.6 分の 2 化合物は、シミラリティ検索の結果ジメチルスルフィド及びジメキサノのメチル基がエチル基に置換した化合物と推定されたことから、二硫化炭素とエタノールが反応して生成したと考えられた。生成する条件についての詳

細な検討は行っていないが、気温や抽出時間、また抽出後から測定までに有する時間により生成の割合が変化する可能性があると考えられた。

バイアルを用いた抽出方法は、捕集管を販売するメーカーからの添付文書に記載されており、一般的に多くの測定機関はそれを参考に測定を行う。しかしながら、プロピレングリコールの定量や総揮発性有機化合物 (TVOC) の算出を行う場合には、副生成物の生成がその結果に影響する可能性があり、使用者に注意を喚起するとともに、副生成物を生成しない分析条件について、より詳細に検討する必要があると考えられた。

D. 結論

シックハウス検討会において室内濃度指針値設定が検討されているプロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類 (10 種) 及び環状シロキサン類 (4 種) に、文献にて測定事例が報告されたグリコールエーテル類 (10 種) を加えた 24 化合物を対象とし、溶媒抽出法を用いた測定法について、詳細な分析条件の検討を行った。

捕集剤からの抽出溶媒の検討では、昨年度検討した二硫化炭素及びジクロロメタンに加え、新たにアセトンを用いた。その結果、エチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率が低かったものの、プロピレングリコールに関しては、いずれの捕集剤を用いた場合でも良好な回収率を示し、アセトンがプロピレングリコールの抽出に適していることを示した。しかしながら、内部標準物質であるトル

エン- d_8 のピーク強度(面積値)が低下し、ばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては適当ではないと考えられた。

捕集剤は、2層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small、オルボ 91 に加え、単層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ(2層)及びオルボ 615 について検討した。その結果、単層ヤシガラ活性炭では、14 種類のグリコールエーテル類の回収率が 60%を下回った。また、2層ヤシガラ活性炭と比較して回収率が低くなる傾向が見られた。一方、2層ヤシガラ活性炭について検討したところ、9 種類のグリコールエーテル類の回収率が 60%を下回り、ばらつきが大きいことが示唆された。カーボンビーズについては、プロピレングリコールを除き 60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果であった。オルボ 615 では、一部保持時間の早い(低沸点の)化合物について 2 層目への破過が見られた。プロピレングリコールについては 60%以上の回収率が得られたが、オルボ 615 を単独で使用することは適切でないと考えられた。

捕集剤にカーボンビーズを用い、2人、1日2併行、3日間で試験室内における妥当性評価を行った。その結果、24 物質のうちグリコールエーテル類 8 物質が不適となった。他の 16 物質(グリコールエーテル類 12 化合物、環状シロキサン類 4 化合物)については、試験室内における分析法の妥当性が担保されたが、適と判定された物質についても、室内精度が 10%を超過している物質が確認され、回収率のばらつきが懸念された。湿度と回収率の関係について検討を加えたところ、湿度が 50%以上であった実験日 1 及び実験日

2 では、10 及び 9 物質の平均回収率が 70%未滿となった。カーボン系の充填剤を用いた分析では、湿度により回収率が低下するという報告もあることから、回収率が低かった物質を分析する際には、湿度等の測定環境について配慮する必要があると考えられた。

SCAN モードにおけるトータルイオンクロマトグラムを確認したところ、添加した化合物とは異なったピークが確認された。これらは、ライブラリー検索の結果トリメチルホウ酸、ジメチルスルフィド、O, O-ジメチルチオカーボネート及びジメキサノと推定され、バイアルのガラスもしくは溶媒の二硫化炭素が活性炭存在下でメタノールと反応して生成したものと考えられた。バイアルを用いた抽出方法は、捕集管を販売するメーカーからの添付文書に記載されており、一般的に多くの測定機関はそれを参考に測定を行う。しかしながら、プロピレングリコールの定量や総揮発性有機化合物(TVOC)の算出を行う場合、副生成物の生成がその結果に影響する可能性があり、使用者に注意を喚起するとともに、副生成物を生成しない分析条件について、より詳細に検討する必要があると考えられた。

参考文献

- 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)
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通
知食安発第 1115001 号「食品中に残留
する農薬等に関する試験法の妥当性評
価ガイドラインについて」, 平成 19 年
11 月 15 日
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通
知食安発 1224 第 1 号「食品中に残留す
る農薬等に関する試験法の妥当性評価
ガイドラインの一部改正について」, 平
成 22 年 12 月 24 日
- 8) 厚生労働省健康局水道課長通知健水発
0906 第 1 号別添 1「水道水質検査方法
の妥当性評価ガイドライン」, 平成 24
年 9 月 6 日
- 9) 薬生水発 1018 第 1 号厚生労働省省医
薬・生活衛生局水道課長通知薬生水発
1018 第 1 号別添「水道水質検査方法の
妥当性評価ガイドラインの一部改定に
ついて」, 平成 29 年 10 月 18 日
- 10) 大貫文、菱木麻佑、千葉真弘、大泉詩
織、香川(田中)聡子、上村仁、神野
透人、田原麻衣子、酒井信夫、斎藤育
江、小西浩之、守安貴子、2017 年室内
環境学会学術大会、P-52
- 11) 香川(田中)聡子、神野透人、小濱と
も子、西村哲治、徳永裕司、*Bull. Natl.*

Inst. Health Sci., **126**, 88-92 (2008)

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 大泉詩織、千葉真弘：特定芳香族アミ
ンを生成するアゾ化合物の分析の分
析について、第 54 回全国衛生化学技
術協議会年会 (2017.11、奈良)
- 2) 酒井信夫、田原麻衣子、遠山友紀、五
十嵐良明、奥田晴宏、千葉真弘、佐々
木陽、佐藤由紀、竹熊美貴子、横山結
子、高梨嘉光、斎藤育江、上村仁、田
中礼子、今井美紗子、高田博司、小林
浩、鈴木光彰、青木梨絵、小林博美、
中嶋智子、吉田俊明、古市裕子、八木
正博、新井清、荒尾真砂、中島亜矢子、
田崎盛也：平成 28 年度 室内空気環
境汚染に関する全国実態調査、第 54
回全国衛生化学技術協議会年会
(2017.11、奈良)
- 3) 田原麻衣子、酒井信夫、千葉真弘、大
泉詩織、斎藤育江、大貫文、香川(田
中)聡子、神野透人、五十嵐良明、奥
田晴宏：室内濃度指針値新規策定化
合物の標準試験法の開発 - 加熱脱離
捕集剤の検討、2017 年室内環境学会
学術大会 (2017.12、佐賀)
- 4) 大貫文、菱木麻佑、千葉真弘、大泉詩
織、香川(田中)聡子、上村仁、神野
透人、田原麻衣子、酒井信夫、斎藤育
江、小西浩之、守安貴子：溶媒抽出法
を用いた TVOC 測定法の検討、2017
年室内環境学会学術大会 (2017.12、

佐賀)

- 5) 千葉真弘、大泉詩織、武内伸治、斎藤育江、大貫文、上村仁、神野透人、香川(田中)聡子、田原麻衣子、酒井信夫、小林智:室内空気中における未規制揮発性有機化合物分析法の検討, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会(2018.1、札幌)

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

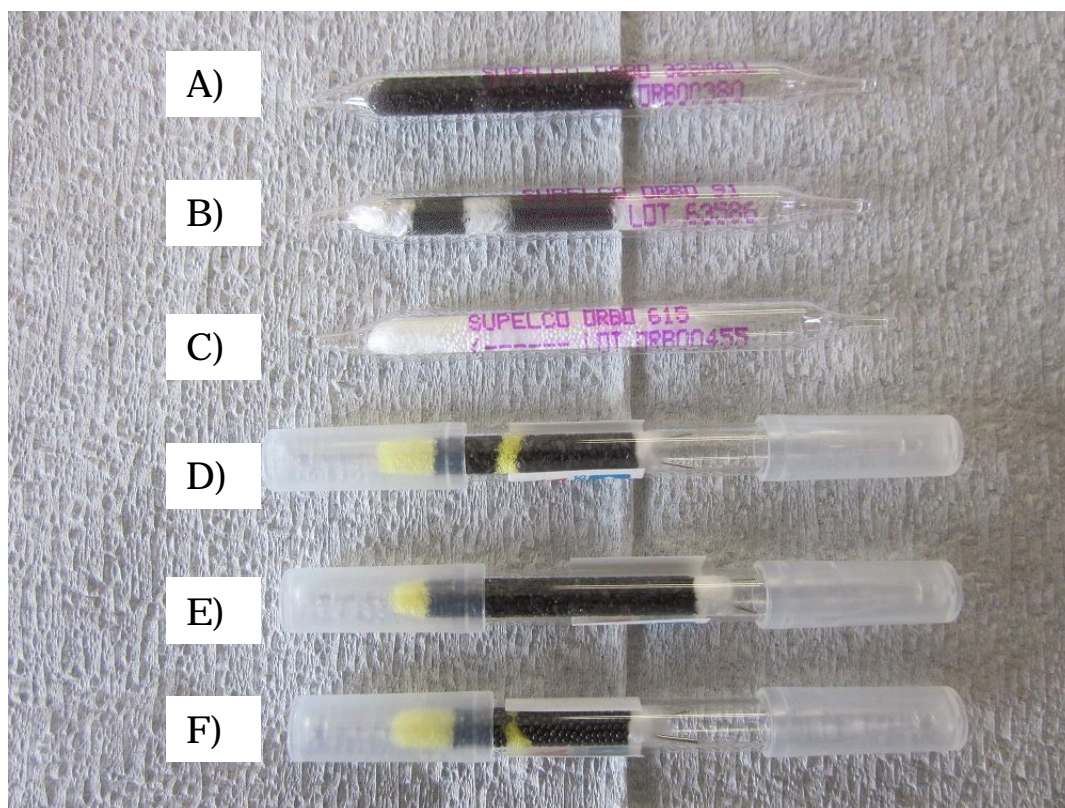


図 1 使用した捕集剤

- A) オルボ 32 Small (スペルコ社製)
- B) オルボ 91 (スペルコ社製)
- C) オルボ 615 (スペルコ社製)
- D) 2層ヤシガラ活性炭 (柴田科学社製)
- E) 単層ヤシガラ活性炭 (柴田科学社製)
- F) カーボンビーズ (2層) (柴田科学社製)

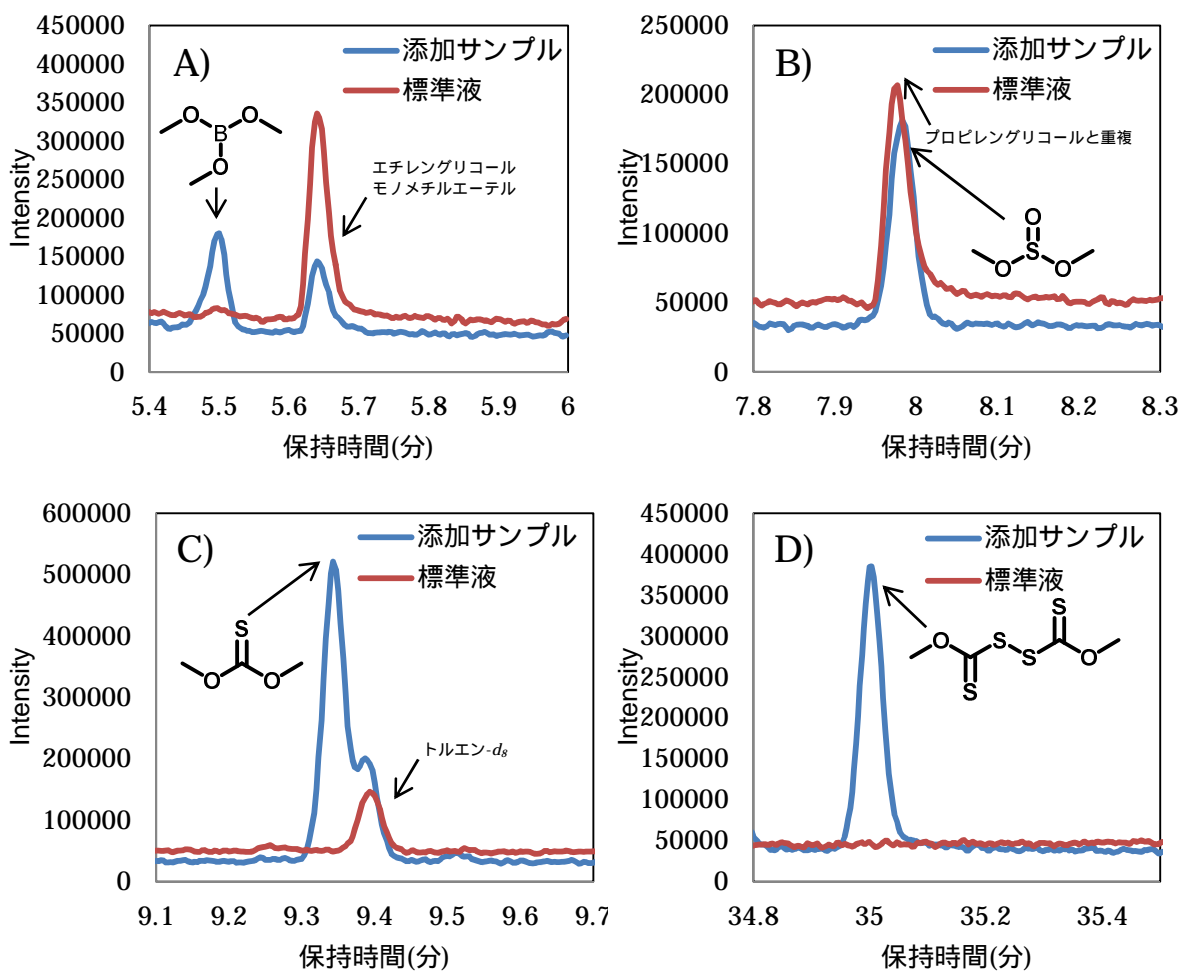


図2 SCANモードで測定した副生成物のクロマトグラム
(保持時間 A: 5.5 分付近、B: 8 分付近、C: 9.4 分付近、D: 35 分付近)

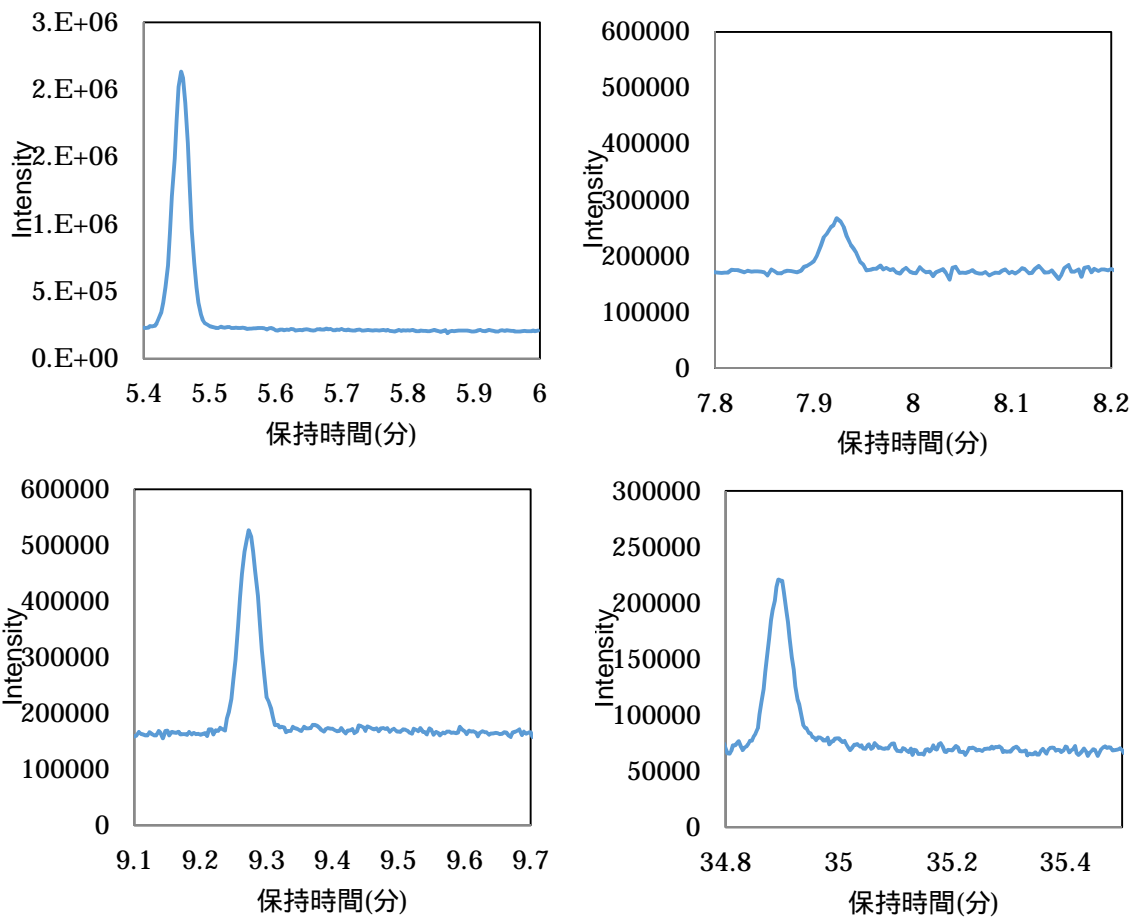


図3 メタノールを添加した際の副生成物のクロマトグラム
 (保持時間 A: 5.5 分付近、B: 8 分付近、C: 9.4 分付近、D: 35 分付近)

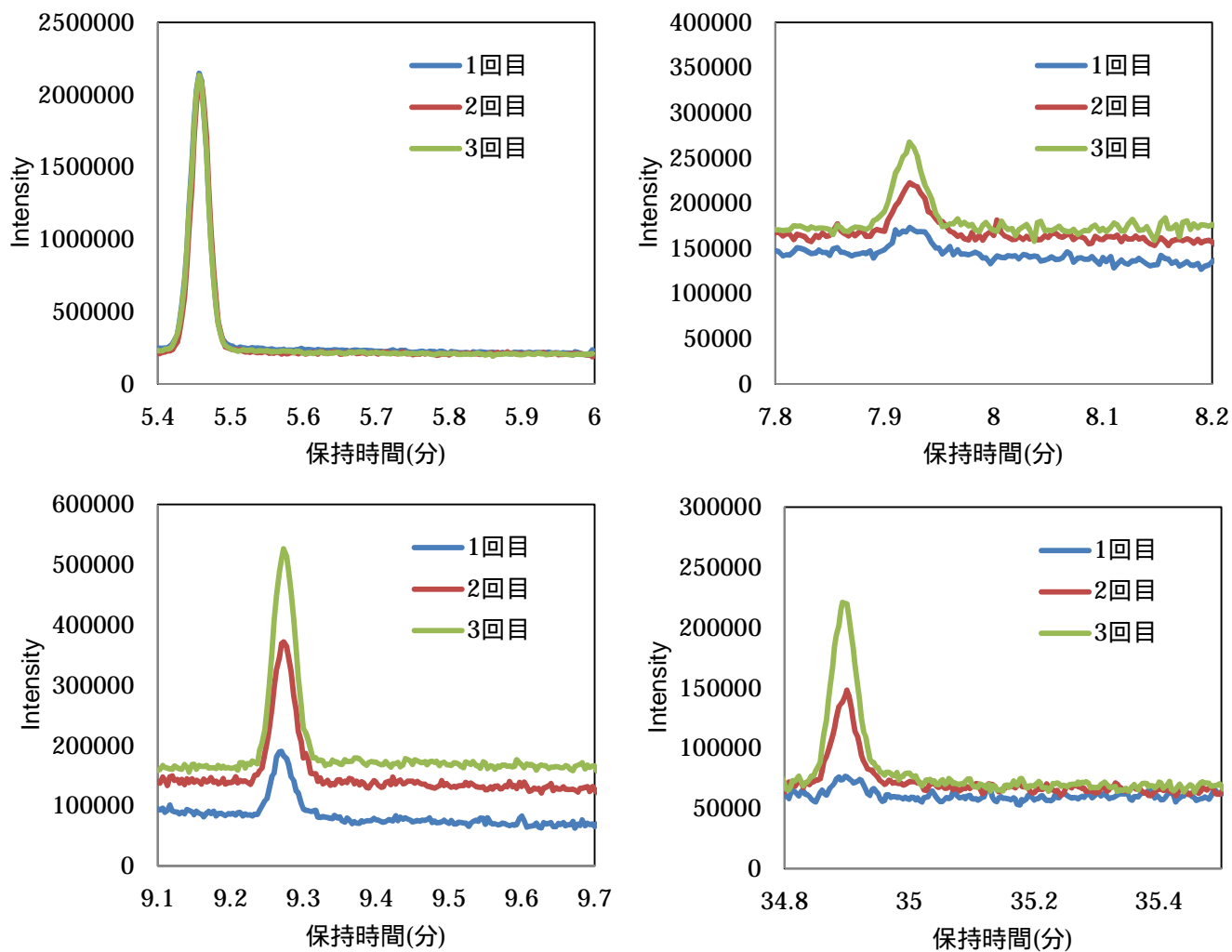


図4 複数回測定した際の副生成物のクロマトグラム
 (保持時間 A: 5.5 分付近、B: 8 分付近、C: 9.4 分付近、D: 35 分付近)

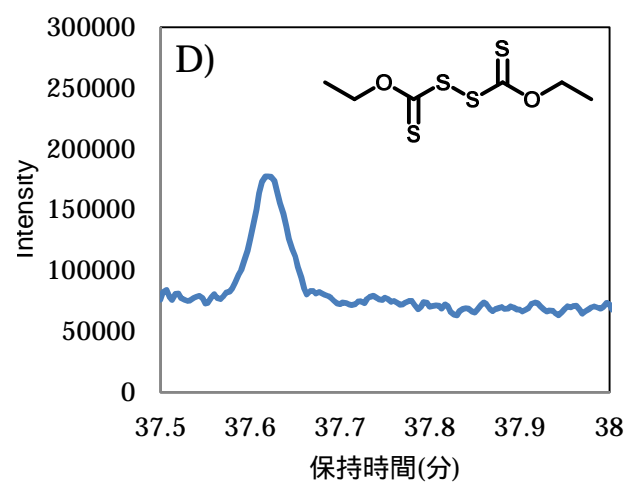
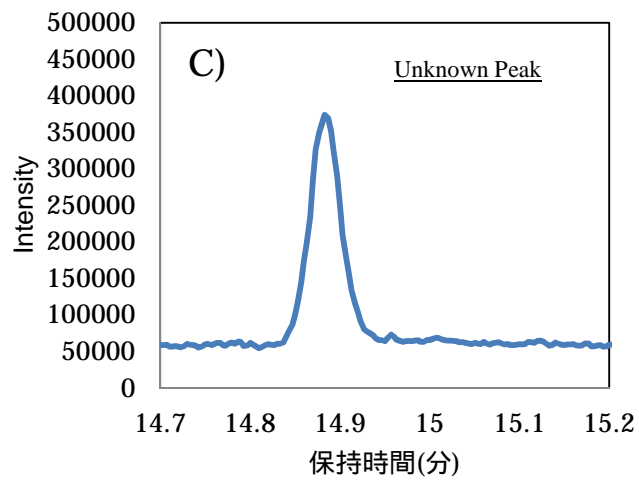
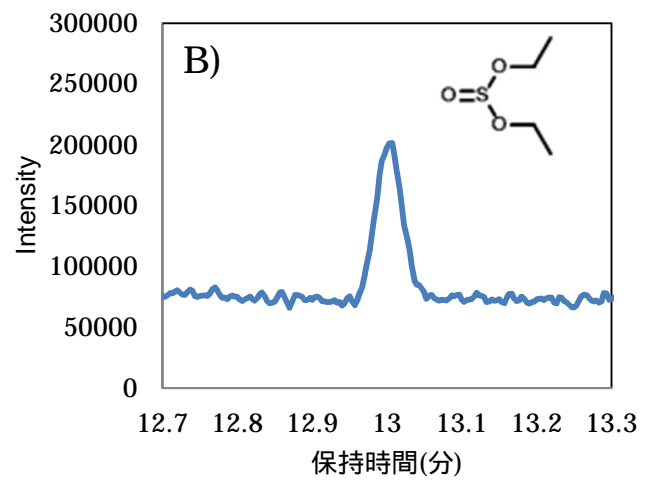
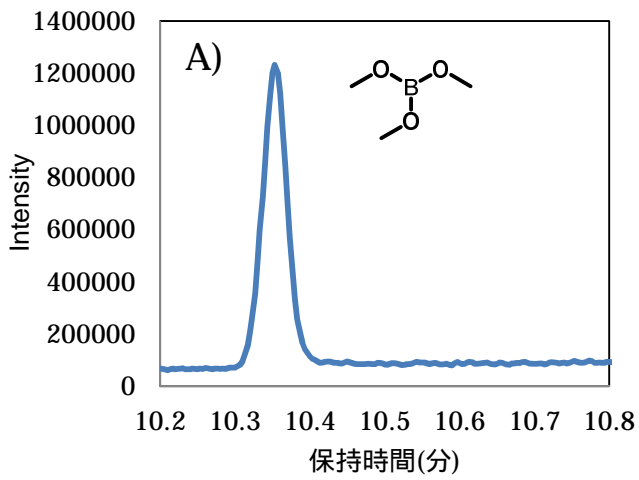


図5 エタノールを添加した際の副生成物のクロマトグラム
 (保持時間 A: 10.4 分付近、B: 13 分付近、C: 14.9 分付近、D: 37.6 分付近)

表1 定量イオン(保持時間順)

化合物名	保持時間(分)	m/z
エチレンジクロールモノメチルエーテル	5.638	45
プロレンジクロールモノメチルエーテル	6.628	45
エチレンジクロールモノエチルエーテル	7.550	59
プロレンジクロール	7.979	45
プロレンジクロールモノエチルエーテル	8.743	59
トルエン- <i>d</i> ₈	9.387	98
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	11.145	43
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	11.505	207
プロレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	12.340	43
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	13.538	43
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	13.898	57
3-メトキシ-3-メチルブタノール	14.175	73
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	14.541	90
プロレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	14.577	86
プロレンジクロールモノプロピルエーテル	15.219	45
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	16.919	45
ジプロレンジクロールモノメチルエーテル	17.118	59
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	17.612	281
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	22.598	43
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	22.892	73
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	23.124	57
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	24.027	94
ジプロレンジクロールモノプロピルエーテル	25.043	59
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	28.014	57
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	28.112	73

表2 アセトン抽出時におけるトルエン-*d*₈のピーク強度(面積値)

化合物名	捕集剤なし (標準溶液)	ヤシガラ活性炭		オルボ32		オルボ91	
		1層目	2層目	1層目	2層目	1層目	2層目
トルエン- <i>d</i> ₈	337101	44071	65598	54938	85790	41820	86944
(捕集剤なしに対する割合、%)	-	13.1	19.5	16.3	25.4	12.4	25.8

表3 アセトン抽出における回収率（面積値で計算）

化合物名	ヤシガラ活性炭		オルボ32		オルボ91	
	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目
エチレンジグリコールモノメチルエーテル	95.8	0	94.1	0	95.5	0
エチレンジグリコールモノエチルエーテル	97.8	0	95.2	0	97.5	0
エチレンジグリコールモノプロピルエーテル	95.3	0	88.1	0	91.1	0
エチレンジグリコールモノフェニルエーテル	12.3	0	12.9	0	12.2	0
エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	89.8	0	76.5	0	90.0	0
エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	93.7	0	93.2	0	92.7	0
ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル	94.4	0	71.5	0	92.7	0
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテル	104.5	0	90.9	0	96.4	0
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテル	80.5	0	63.8	0	73.4	0
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	94.0	0	74.5	0	78.7	0
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテルアセテート	81.7	0	61.3	0	61.2	0
プロピレンジグリコール	86.0	0	87.4	0	95.6	0
プロピレンジグリコールモノメチルエーテル	96.3	0	95.8	0	99.9	0
プロピレンジグリコールモノエチルエーテル	99.0	0	94.5	0	97.6	0
プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	95.3	0	88.1	0	91.1	0
プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	93.9	0	92.6	0	95.6	0
プロピレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	89.6	0	83.5	0	89.1	0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	101.6	0	94.2	0	97.5	1.5
ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテル	93.5	0	77.5	0	91.6	0
ジプロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	82.0	0	64.2	0	71.0	0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	86.0	0	62.4	0	15.5	12.1
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	84.3	0	89.2	1.6	8.6	13.5
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	89.7	0	91.0	0	33.0	29.0
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	77.2	0	78.7	1.7	86.7	3.9

表4 単層及び2層ヤシガラ活性炭吸着剤の回収率

化合物名	測定日1		測定日2		単層		2層	
	単層	2層	単層	2層	平均	C.V.	平均	C.V.
エチレンジクロールモノメチルエーテル	18.0	27.3	13.9	21.5	16.0	18.2	24.4	16.7
エチレンジクロールモノエチルエーテル	32.8	46.6	27.3	37.4	30.1	12.9	42.0	15.6
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	16.4	32.5	52.5	59.1	34.5	74.2	45.8	41.1
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	51.9	67.1	16.2	27.5	34.0	74.3	47.3	59.1
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	74.3	82.1	71.6	72.0	73.0	2.7	77.0	9.2
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	75.6	82.7	76.3	73.4	75.9	0.6	78.0	8.4
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	7.2	19.0	6.2	12.9	6.7	10.7	16.0	27.3
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	18.8	33.1	15.0	27.8	16.9	16.2	30.5	12.3
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	34.0	55.7	29.6	47.6	31.8	9.8	51.6	11.1
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	61.3	70.5	63.0	64.0	62.2	2.0	67.3	6.8
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	63.4	72.3	59.8	62.5	61.6	4.1	67.4	10.2
プロピレンジクロール	3.6	2.1	3.1	0.8	3.3	10.8	1.4	62.7
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	40.1	53.9	34.1	44.8	37.1	11.5	49.4	13.0
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	51.7	64.6	48.6	55.1	50.1	4.4	59.9	11.2
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	58.2	68.3	60.0	63.6	59.1	2.2	65.9	5.1
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	71.7	79.6	78.4	75.0	75.1	6.3	77.3	4.2
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	80.7	84.5	70.8	70.2	75.7	9.2	77.4	13.0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	45.3	57.2	44.4	50.9	44.8	1.3	54.0	8.2
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	32.8	54.4	25.2	42.2	29.0	18.5	48.3	17.9
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	56.2	71.5	55.0	62.1	55.6	1.5	66.8	10.0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	95.1	93.3	85.0	73.7	90.1	7.9	83.5	16.6
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	86.2	92.5	79.6	77.1	82.9	5.7	84.8	12.8
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	84.8	86.9	84.1	76.5	84.4	0.6	81.7	9.0
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	75.9	78.0	76.7	68.9	76.3	0.7	73.5	8.7

表5 2層ヤシガラ活性炭捕集剤の回収率（再測定）

化合物名	1	2	3	平均	C.V.
1-ヒレング リコールモノメチルエーテル	25.7	23.7	22.8	24.0	6.2
1-ヒレング リコールモノエチルエーテル	46.6	42.5	40.0	43.0	7.8
1-ヒレング リコールモノプロピルエーテル	83.5	71.2	64.3	73.0	13.3
1-ヒレング リコールモノフェニルエーテル	37.3	34.8	31.3	34.5	8.7
1-ヒレング リコールモノメチルエーテルアセテート	95.3	87.9	80.3	87.8	8.5
1-ヒレング リコールモノエチルエーテルアセテート	99.3	89.5	80.8	89.9	10.3
2-ヒレング リコールモノメチルエーテル	11.5	14.3	12.4	12.7	11.5
2-ヒレング リコールモノエチルエーテル	34.6	31.4	29.0	31.7	8.9
2-ヒレング リコールモノプロピルエーテル	65.5	57.4	49.4	57.4	14.0
2-ヒレング リコールモノエチルエーテルアセテート	90.7	79.1	65.4	78.4	16.2
2-ヒレング リコールモノプロピルエーテルアセテート	90.8	80.5	68.6	80.0	13.9
プロピレング リコール	2.1	1.4	-	1.7	27.7
プロピレング リコールモノメチルエーテル	56.2	52.1	49.1	52.5	6.8
プロピレング リコールモノエチルエーテル	74.6	67.1	62.3	68.0	9.1
プロピレング リコールモノプロピルエーテル	90.5	80.1	69.7	80.1	12.9
プロピレング リコールモノメチルエーテルアセテート	103.9	95.0	85.2	94.7	9.9
プロピレング リコールモノエチルエーテルアセテート	89.7	83.1	74.9	82.6	9.0
3-メトキシ-3-メチルブタノール	72.3	61.6	54.3	62.7	14.5
シプロピレング リコールモノメチルエーテル	57.1	50.1	42.5	49.9	14.6
シプロピレング リコールモノプロピルエーテル	82.4	71.2	63.9	72.5	12.9
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	109.9	105.8	94.6	103.4	7.6
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	99.7	97.4	89.8	95.6	5.4
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	104.3	95.9	87.9	96.0	8.5
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	97.4	87.4	77.8	87.5	11.2

表6 カーボンピーズ(2層)捕集剤の回収率

化合物名	1	2	3	平均	C.V.
エチレンジグリコールモノメチルエーテル	73.4	74.7	74.2	74.1	0.8
エチレンジグリコールモノエチルエーテル	87.8	87.8	81.9	85.8	4.0
エチレンジグリコールモノプロピルエーテル	96.5	96.6	89.5	94.2	4.3
エチレンジグリコールモノフェニルエーテル	73.8	73.2	67.0	71.3	5.3
エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	99.9	102.6	96.8	99.8	2.9
エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	102.7	103.1	97.8	101.2	2.9
ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル	63.5	69.9	66.5	66.6	4.8
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテル	86.0	88.1	82.6	85.6	3.2
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテル	94.0	93.6	81.7	89.8	7.8
ジエチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	100.4	100.4	92.6	97.8	4.6
ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテルアセテート	95.8	96.2	79.7	90.5	10.4
プロピレンジグリコール	7.7	8.0	8.4	8.0	4.0
プロピレンジグリコールモノメチルエーテル	92.0	91.4	87.5	90.3	2.7
プロピレンジグリコールモノエチルエーテル	92.0	90.7	87.6	90.1	2.5
プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	103.5	99.8	91.3	98.2	6.4
プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	103.3	105.2	99.8	102.8	2.7
プロピレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート	100.2	102.7	95.3	99.4	3.8
3-メトキシ-3-メチルブタノール	90.2	89.2	85.1	88.2	3.1
ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテル	97.4	95.5	91.7	94.9	3.1
ジプロピレンジグリコールモノプロピルエーテル	101.3	103.2	92.1	98.9	6.0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	95.7	107.9	102.9	102.2	6.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	102.9	111.2	104.9	106.4	4.1
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	102.1	106.4	101.5	103.3	2.6
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	96.3	101.4	98.1	98.6	2.6

表7 オルボ 615 捕集剤の回収率

化合物名	1段目					2段目				
	1	2	3	平均	C.V.	1	2	3	平均	C.V.
エチレンジクロールモノメチルエーテル	35.0	32.3	34.9	34.1	4.6	14.8	12.3	11.9	13.0	12.0
エチレンジクロールモノエチルエーテル	69.4	62.4	68.2	66.7	5.6	17.9	13.3	11.0	14.1	25.2
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	111.0	96.8	93.1	100.3	9.4	0	0.0	0	0	-
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	114.6	99.5	98.6	104.2	8.6	0	0.0	0	0	-
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	101.1	92.0	96.9	96.7	4.7	6.7	5.4	3.2	5.1	35.1
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	108.9	99.3	99.7	102.6	5.3	0.0	1.7	0	0.6	173.2
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	118.2	103.9	102.0	108.0	8.2	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	114.9	100.4	98.0	104.4	8.7	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	115.3	100.3	94.2	103.3	10.5	0	0.0	0	0	-
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	110.1	100.8	93.9	101.6	8.0	0	0.0	0	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	112.0	99.4	93.4	101.6	9.3	0	0.0	0	0	173
プロピレンジクロール	86.2	79.2	82.0	82.5	4.3	2	0.0	0	0.7	173.2
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	57.4	51.9	55.9	55.1	5.1	17.6	14.8	13.1	15.2	15.1
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	86.8	80.9	86.9	84.9	4.0	10.9	8.2	5.7	8.3	31.4
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	108.3	99.3	98.3	102.0	5.4	0	0.0	0	0	-
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	106.8	97.5	99.8	101.4	4.8	4.3	3.5	1.8	3.2	40.6
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	108.2	100.2	95.0	101.1	6.6	1	0.0	0	0.4	173.2
3-メトキシ-3-メチルブタノール	110.6	99.1	96.7	102.1	7.3	2.2	1.1	0	1.1	99.5
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	115.8	98.3	91.6	101.9	12.3	0	0.0	0	0	173.2
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	110.7	100.9	91.7	101.1	9.4	0	0.0	0	0	-
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	111.0	89.4	93.8	98.1	11.6	4.9	7.6	4.8	5.8	27.6
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	100.4	100.0	101.6	100.7	0.8	0	0.0	0	0	-
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	102.0	99.1	97.2	99.4	2.4	0	0.0	0	0	-
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	104.8	97.5	93.2	98.5	6.0	0	0.0	0	0	173.2

赤字は破過が見られた物質

表8 試験室内における妥当性評価結果

化合物名	分析者1						分析者2						真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	判定
	1日目		2日目		3日目		1日目		2日目		3日目					
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2				
エチレンジクロールモノメチルエーテル	39.0	37.9	36.4	35.5	70.7	75.6	37.6	42.9	48.6	46.1	65.6	71.7	50.6	5.7	32.2	×
エチレンジクロールモノエチルエーテル	56.2	57.2	54.2	53.5	77.7	84.2	50.5	61.1	63.4	60.5	75.7	79.4	64.5	6.0	18.8	×
エチレンジクロールモノプロピルエーテル	78.5	80.9	75.1	75.1	83.8	89.9	68.5	86.3	76.0	75.7	83.3	89.0	65.6	6.7	11.3	×
エチレンジクロールモノフェニルエーテル	63.8	62.8	60.4	59.0	74.4	75.9	55.9	69.8	59.3	61.4	70.2	75.5	80.1	7.2	8.2	
エチレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	86.6	90.0	88.7	91.9	91.5	97.4	74.1	91.6	85.8	85.2	87.4	90.0	88.3	6.3	6.3	
エチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	90.9	92.4	92.1	93.9	91.9	98.7	75.4	94.2	89.0	86.3	88.2	90.8	90.3	6.5	6.5	
ジエチレンジクロールモノメチルエーテル	38.7	39.9	37.0	34.9	74.9	78.4	38.3	42.9	40.8	42.6	66.2	72.4	50.6	5.1	35.0	×
ジエチレンジクロールモノエチルエーテル	54.2	51.7	50.0	48.9	78.1	83.0	48.2	57.1	57.3	56.1	73.1	77.9	61.2	5.5	21.8	×
ジエチレンジクロールモノプロピルエーテル	80.5	77.7	72.1	72.9	83.8	86.4	65.9	86.7	68.3	70.7	73.1	75.6	76.1	8.0	9.1	
ジエチレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	78.9	77.1	76.6	76.7	85.0	87.0	65.8	86.6	75.9	76.5	83.0	87.8	79.7	7.8	8.0	
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	80.0	80.4	71.5	73.3	81.4	82.8	65.0	89.2	66.5	73.9	70.6	73.3	75.6	9.8	9.8	
プロピレンジクロール	21.4	21.4	22.1	22.0	31.5	30.1	21.4	21.5	21.9	22.0	25.3	27.1	24.7	2.8	15.6	×
プロピレンジクロールモノメチルエーテル	58.6	60.2	59.9	58.9	81.0	86.7	55.1	65.8	67.4	66.0	77.3	81.7	68.2	5.5	16.2	×
プロピレンジクロールモノエチルエーテル	69.8	71.0	70.3	69.8	82.6	87.6	60.8	76.9	72.0	71.0	81.2	84.0	74.7	6.6	10.7	
プロピレンジクロールモノプロピルエーテル	76.4	78.1	76.2	74.8	85.3	88.7	66.3	85.4	76.5	75.6	82.3	88.2	79.5	7.4	8.4	
プロピレンジクロールモノメチルエーテルアセテート	91.3	94.0	92.9	95.2	91.6	98.6	78.1	94.6	88.5	87.5	88.5	92.1	91.1	5.9	5.9	
プロピレンジクロールモノエチルエーテルアセテート	91.3	90.6	91.5	93.5	91.8	96.4	75.1	93.7	87.3	86.2	88.7	93.3	89.9	6.4	6.4	
3-メトキシ-3-メチルブタノール	67.9	67.7	65.6	64.7	80.7	86.0	58.6	73.6	66.8	66.7	76.9	84.2	71.6	7.1	12.3	
ジプロピレンジクロールモノメチルエーテル	67.5	68.1	62.1	61.2	75.2	80.7	60.7	75.1	64.0	65.4	75.6	79.0	69.5	6.6	10.6	×
ジプロピレンジクロールモノプロピルエーテル	83.0	83.1	77.4	77.1	84.7	87.7	70.3	89.3	73.2	75.1	79.6	85.5	80.5	7.2	7.5	
ヘキサメチルシクロトキシロキサン(D3)	97.9	98.9	103.4	105.7	98.7	104.9	81.6	97.4	93.1	89.1	96.3	96.8	86.9	7.6	18.1	
オクタメチルシクロトキシロキサン(D4)	96.4	97.5	100.7	100.7	92.7	98.7	83.8	99.4	91.6	91.9	91.3	94.5	93.2	6.0	6.1	
デカメチルシクロヘンタキシロキサン(D5)	97.5	96.7	99.7	101.6	94.9	100.9	82.3	99.4	91.0	88.7	91.2	95.0	94.2	5.7	6.1	
ドデカメチルシクロヘキサキシロキサン(D6)	94.6	94.6	96.6	97.7	93.9	99.0	80.7	97.6	87.5	86.5	89.6	94.0	91.8	5.7	5.9	

表9 湿度が回収率に及ぼす影響に関する検討

化合物名	実験日1					実験日2					実験日3							
	12.8、58%		12.8、60%		平均	C.V.	14.1、67%		14.7、58%		平均	C.V.	11.4、43%		12.6、44%		平均	C.V.
	1	2	1	2			1	2	1	2			1	2	1	2		
エチレンジクロム/メチルエーテル	39.0	37.9	37.6	42.9	39.4	6.2	36.4	35.5	48.6	46.1	41.6	16.0	70.7	75.6	65.6	71.7	70.9	5.8
エチレンジクロム/エチルエーテル	56.2	57.2	50.5	61.1	56.2	7.8	54.2	53.5	63.4	60.5	57.9	8.3	77.7	84.2	75.7	79.4	79.3	4.6
エチレンジクロム/ブチルエーテル	78.5	80.9	68.5	86.3	78.5	9.5	75.1	75.1	76.0	75.7	75.5	0.6	83.8	89.9	83.3	89.0	86.5	3.9
エチレンジクロム/フェニルエーテル	63.8	62.8	55.9	69.8	63.1	9.1	60.4	59.0	59.3	61.4	60.0	1.8	74.4	75.9	70.2	75.5	74.0	3.5
エチレンジクロム/メチルエーテルアセテート	86.6	90.0	74.1	91.6	85.6	9.2	88.7	91.9	85.8	85.2	87.9	3.5	91.5	97.4	87.4	90.0	91.6	4.6
エチレンジクロム/エチルエーテルアセテート	90.9	92.4	75.4	94.2	88.2	9.8	92.1	93.9	89.0	86.3	90.3	3.7	91.9	98.7	88.2	90.8	92.4	4.8
ジエチレンジクロム/メチルエーテル	38.7	39.9	38.3	42.9	40.0	5.2	37.0	34.9	40.8	42.6	38.8	9.0	74.9	78.4	66.2	72.4	73.0	7.0
ジエチレンジクロム/エチルエーテル	54.2	51.7	48.2	57.1	52.8	7.2	50.0	48.9	57.3	56.1	53.1	8.0	78.1	83.0	73.1	77.9	78.0	5.2
ジエチレンジクロム/ブチルエーテル	80.5	77.7	65.9	86.7	77.7	11.3	72.1	72.9	68.3	70.7	71.0	2.9	83.8	86.4	73.1	75.6	79.7	8.0
ジエチレンジクロム/エチルエーテルアセテート	78.9	77.1	65.8	86.6	77.1	11.1	76.6	76.7	75.9	76.5	76.5	0.5	85.0	87.0	83.0	87.8	85.7	2.5
ジエチレンジクロム/ブチルエーテルアセテート	80.0	80.4	65.0	89.2	78.6	12.8	71.5	73.3	66.5	73.9	71.3	4.7	81.4	82.8	70.6	73.3	77.0	7.8
プロピレンジクロム	21.4	21.4	21.4	21.5	21.4	0.4	22.1	22.0	21.9	22.0	22.0	0.4	31.5	30.1	25.3	27.1	28.5	9.9
プロピレンジクロム/メチルエーテル	58.6	60.2	55.1	65.8	59.9	7.4	59.9	58.9	67.4	66.0	63.1	6.8	81.0	86.7	77.3	81.7	81.7	4.7
プロピレンジクロム/エチルエーテル	69.8	71.0	60.8	76.9	69.6	9.5	70.3	69.8	72.0	71.0	70.8	1.4	82.6	87.6	81.2	84.0	83.9	3.2
プロピレンジクロム/ブチルエーテル	76.4	78.1	66.3	85.4	76.6	10.3	76.2	74.8	76.5	75.6	75.8	1.0	85.3	88.7	82.3	88.2	86.2	3.4
プロピレンジクロム/メチルエーテルアセテート	91.3	94.0	78.1	94.6	89.5	8.6	92.9	95.2	88.5	87.5	91.0	4.0	91.6	98.6	88.5	92.1	92.7	4.6
プロピレンジクロム/エチルエーテルアセテート	91.3	90.6	75.1	93.7	87.7	9.7	91.5	93.5	87.3	86.2	89.6	3.9	91.8	96.4	88.7	93.3	92.6	3.5
3-メトキシ-3-メチルブタノール	67.9	67.7	58.6	73.6	67.0	9.3	65.6	64.7	66.8	66.7	65.9	1.5	80.7	86.0	76.9	84.2	82.0	4.9
ジプロピレンジクロム/メチルエーテル	67.5	68.1	60.7	75.1	67.8	8.6	62.1	61.2	64.0	65.4	63.2	3.0	75.2	80.7	75.6	79.0	77.6	3.5
ジプロピレンジクロム/ブチルエーテル	83.0	83.1	70.3	89.3	81.4	9.8	77.4	77.1	73.2	75.1	75.7	2.6	84.7	87.7	79.6	85.5	84.4	4.0
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	97.9	98.9	81.6	97.4	93.9	8.8	103.4	105.7	93.1	89.1	97.8	8.2	98.7	104.9	96.3	96.8	99.2	4.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	96.4	97.5	83.8	99.4	94.3	7.5	100.7	100.7	91.6	91.9	96.2	5.4	92.7	98.7	91.3	94.5	94.3	3.4
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	97.5	96.7	82.3	99.4	94.0	8.4	99.7	101.6	91.0	88.7	95.3	6.7	94.9	100.9	91.2	95.0	95.5	4.2
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	94.6	94.6	80.7	97.6	91.9	8.2	96.6	97.7	87.5	86.5	92.1	6.4	93.9	99.0	89.6	94.0	94.1	4.1

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

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、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められている。室内空気質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否かを厳密に評価するためには、標準化された室内空気の試験法(試料採取方法ならびにその分析方法)により得られる定量結果に基づいて判断する必要がある。そこで、本研究では、室内濃度指針値が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に、詳細曝露評価に必要な試験法の確立を目的として、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試験方法を整備し、昨年度までに標準試験法の構築を完了した。最終年度となる本年度は、構築した標準試験法について4機関5研究室の協力を得て妥当性評価を実施した。その結果、前年度までに構築した試験法の妥当性が確認され、2種類のフタル酸エステル可塑剤に対する標準試験法の作成が完了した。

研究協力者：

埴岡伸光, 大河原 晋, 磯部隆史(横浜薬科大学薬学部), 千葉真弘, 大泉詩織(北海道立衛生研究所), 斎藤育江, 大貫 文(東京都健康安全研究センター), 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子(国立医薬品食品衛生研究所), 上村仁(神奈川県衛生研究所)

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。居住環境の室内の室内空気質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否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果に基づいて判断することが必要不可欠である。本研究では、室内濃度指針値が設定さ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¹⁾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、詳細曝露評価に適用可能な比較的簡便な試験法を構築してきた。今年度、平成29年4月19日に開催された第21回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会

2)で、フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの改訂指針値案として、それぞれ 17 µg/m³、100 µg/m³が提案された。そこで、指針値(案)の 1/10 ~ 1/100 の濃度を検出できる試験法として、定量下限値を 1 µg/m³とする試験法を構築した。最終年度となる本年度は、これまでに構築した試験法の妥当性評価を目的として、4 研究機関 5 研究室の協力の下に、選択性、真度、精度ならびに定量下限値について検討した。

B. 用語の定義：

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添)(最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第 1 号)³⁾による

- 1)「添加試料」とは、水道水や精製水等に一定濃度の検査対象物を添加したものをいう。
- 2)「ブランク試料」とは、検査対象物を添加しない標準試料をいう。
- 3)「キャリアオーバー」とは、検査対象物が分析機器の内部に残留し、その後の測定値に影響を与えることをいう。
- 4)「定量下限」とは、適切な精確さをもって定量できる検査対象物の最低濃度をいう。
- 5)「選択性」とは、検査対象物と他の物質を区別して測定できる能力をいう。
- 6)「真度」とは、十分多数の検査結果から得た平均値と標準試料や添加試料の調製濃度との一致の程度をいう。
- 7)「精度」とは、指定された条件下で繰り返された独立した検査結果間の一致の程度をいう。
- 8)「併行精度」とは、併行条件(同一とみなせる試料において、同一の検査方法を用いて、同一の検査室で、同一の検査員が、同一の装置を用いて、短時間のうちに独立した検査結果を得る条件)下の精度をいう。
- 9)「室内精度」とは、室内条件(同一とみなせる試料において、同一の検査方法を用い、同一の検査室で、独立した検査結果を得る条件)下の精度をいう。

10)「自由度」とは、独立に動かせる変数の数をいう。

C. 評価方法

C-1. 概要

真度ならびに精度に関する評価として、先ず横浜薬科大学薬学部環境科学研究室において、2 種類の捕集剤(Empore Disk C18 Fast flow 直径 47 mm、3M 製 AERO Cartridge SDB-400HF, GL サイエンス製)に既知量の 2 種類のフタル酸エステル(フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)を負荷して検体とした。なお、Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製, 直径 47 mm については、フタル酸エステル添加前にあらかじめアセトン洗浄し風乾したものをを用いた。これらの検体を宅配便で協力研究室に移送し、各協力研究室でアセトン抽出により測定試料を調製し、各研究室の分析法によって GC/MS 分析を実施した。

なお、各研究室に配付した妥当性評価用検体の試料負荷精度、ならびにブランク試料調製の精度を確認するために、試料負荷検体ならびにブランク試料としてアセトン洗浄した Empore Disk C18 Fast flow 及び AERO Cartridge SDB-400HF から無作為に 5 検体抽出して GC/MS による定量を実施した。

また、評価協力機関研究室における“汚染を低減した捕集剤調製の精度”を評価する目的で、未洗浄の Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製およびフィルターフォルダー(EMO-47, GL サイエンス社製を)を各協力研究室において洗浄後風乾し、洗浄済みフィルターをフォルダーへ装着、回収後アセトン抽出の工程を経て、操作空試験試料を調製し、各研究室において GC/MS 分析を実施した。

C-2. 妥当性評価協力機関(協力者)

北海道立衛生研究所(千葉真弘, 大泉詩織), 東京都健康安全研究センター(斎藤育江, 大貫文), 国立医薬品食品衛生研究所(酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子), 神奈川県衛生研究所(上村仁)

C-3. 試薬、器具及び装置

平成 28 年度報告書⁴⁾参照。

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。Empore Disk C18 Fast flow 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。フタル酸の汚染を低減した捕集部材として市販されている AERO Cartridge SDB-400HF は購入後 2 週間以内に試験に供した。

C-4. ブランクならびにフタル酸エステル負荷捕集剤の調製

C-4-1. ブランク試験用検体の調製

ブランク試験用として、上記の方法でアセトン洗浄した Empore Disk C18 Fast flow をアセトン洗浄済みの共線付き試験管にピンセットを用いて格納し、共栓をアルミホイルおよびテフロンテープで巻いて密栓した。購入した AERO Cartridge SDB-400HF はそのままブランク試験用の検体とした。

C-4-2. フタル酸エステル負荷捕集剤の調製

フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルがそれぞれ $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度で存在する空気を、 $3 \text{ L}/\text{min}$ で 24 時間捕集することを想定すると、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 Empore Disk C18 Fast flow、または AERO Cartridge SDB-400HF に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 $10 \mu\text{L}$ をそれぞれの捕集剤に添加した。フタル酸エステルを添加した Empore Disk C18 Fast flow はアセトン洗浄済みの共線付き試験管の底部にピンセットで格納し、共栓をアルミホイルおよびテフロンテープで巻いて密栓した。フタル酸エステルを添加した AERO Cartridge SDB-400HF はアルミホイルに包んで検体とした。

上記試料を各研究室あたりそれぞれ 5 検体

ずつ無作為に抽出して宅配便にて移送した。

C-5. 調製試料の精度評価

C-5-1. 分析試料の調製

C-4-1. および C-4-2. で調製した試料の精度を評価する目的で、調製した試料から無作為に 5 検体を選定した。妥当性評価協力研究室には検体を宅配便で移送する行程が入ることから、宅配便による移送の条件を同じにするために、無作為に選定した 5 検体を名城大学薬学部衛生化学研究室に宅配便により移送した。

移送先において、Empore Disk C18 Fast flow についてはフィルターが格納された共線付き試験管にアセトン 5 mL を添加した。AERO Cartridge SDB-400HF 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、アセトン 5 mL を添加した。アセトン添加した共栓試験管は、アルミホイルで共栓の上部を覆い、10 分間超音波処理した後、軽く攪拌して静置し、上清を GC/MS 分析試料とした。

C-5-2. 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、操作ブランク、添加したフタル酸エステル類の回収率、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 :

Di-n-butyl 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

C-6. 妥当性評価協力研究室における評価用試料の調製と分析

C-6-1. 分析試料の調製

上述の C-5-1. に示す方法で GC/MS 分析試料を調製した。

C-6-2. 試料の分析

それぞれの研究室所有の分析機器、分析方法、それぞれの研究室で調達した標準試薬を含む試薬を用いて内部標準法で分析定量を行った。

分析条件の一例を表 1 に示す。

D. 実験結果と考察

D-1. 妥当性評価用調製試料の精度

実験方法 C-5 に従って、妥当性評価協力研究室に送付した検体について、捕集部材に添加したフタル酸エステル類のばらつき等について評価した。その結果、操作ブランク試料からは、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。また、添加回収試験用のフタル酸エステル負荷試料については、相対標準偏差として 4.4% (Empore Disk に負荷フタル酸ジ-n-ブチル) 5.6% (Empore Disk に負荷フタル酸ジ-2-エチルヘキシル) 2.3%(AERO Cartridge 負荷フタル酸ジ-n-ブチル) 3.0% (AERO Cartridge フタル酸ジ-2-エチルヘキシル) であった。以上の結果から、協力研究室に送付したフタル酸エステル負荷試料は妥当性評価に供するに適切な試料であることが確認できた。

D-2. 試験法の妥当性評価

D-2-1. 選択性

今回協力を依頼した 5 研究室においては、定量の妨害となるシグナルが検出されないことが確認された。

D-2-2. 真度 (回収率) および精度

分析法に関する妥当性評価ガイドラインにおいて、「真度 (回収率)」とは、十分多数の試験結果から得た平均値と承認された標準値 (添加濃度) との一致の程度、「精度」とは、指定された条件下で繰り返された独立した試験結果間の一致の程度、とされている。

今回の評価では、フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルそれぞれ 4 µg を 2 種類の捕集剤 Empore Disk C18 Fast flow、AERO Cartridge SDB-400HF に負荷し、各研究室で 5 mL のアセトンによって抽出後 (分析試料溶液の濃度としては 0.8 µg/mL) に GC/MS 分析を実施した。

添加回収試験における室内再現精度の結果を表 2 に示す。フタル酸ジ-n-ブチルの場合は、回収率は 85.3% ~ 107.9% (Empore Disk C18 Fast flow) 92.1% ~ 105.0% (AERO Cartridge SDB-400HF) であった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの場合は、回収率は 84.5% ~ 107.3% (Empore Disk C18 Fast flow) 73.3% ~ 103.3% (AERO Cartridge SDB-400HF) であった。室内再現精度として相対標準偏差は、フタル酸ジ-n-ブチルについては、Empore Disk C18 Fast flow の場合で最高値 8.3%、AERO Cartridge SDB-400HF の場合は最高値 7.5% であった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、Empore Disk C18 Fast flow の場合で最高値 20.7%、AERO Cartridge SDB-400HF の場合は最高値 8.1% であった。

添加回収試験における研究室間の再現精度の結果を表 3 に示す。フタル酸ジ-n-ブチルについては、Empore Disk C18 Fast flow の場合、回収率は 99.9%、相対標準偏差は 8.6%、AERO Cartridge SDB-400HF の場合、回収率は 99.1%、相対標準偏差は 5.1% であった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、Empore Disk C18 Fast flow の場合、回収率は 96.7%、相対標準偏差は 9.7%、AERO Cartridge SDB-400HF の場合、回収率は 91.3%、相対標準偏差は 13.1% であった。

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラ

インでは、真度及び精度の目標が参考表 1 のように示されている。この評価基準を今回の評価に適用するならば、今回の添加回収試験における真度、室内再現精度、室間再現精度について目標値に適合しているといえる。以上の結果は、昨年度までに構築した試験法の妥当性が確認されたことを示すものである。

D-3. 汚染を低減した捕集剤調製の精度

フタル酸エステル類は環境中に普遍的に存在するために、操作空試験値の低減が困難であることが知られており、操作空試験値を低減できれば、定量下限値を低くすることが可能になる。本研究では汚染を低減した捕集剤調製の精度を評価する目的で、未洗浄の Empore Disk C18 Fast flow, 3M 製およびフィルターフォルダー(EMO-47, GLサイエンス社製)を各協力研究室において洗浄、風乾後、フィルターをフォルダーへ装着、回収後アセトン抽出の工程を経て、操作空試験試料を調製して GC/MS 分析を実施した。なお、フィルターのアセトン抽出操作は、C-5-1. 「分析試料の調製」に示す方法で行った。

結果を表 4 に示す。操作空試験値は最高でも 0.049 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度で、空气中濃度が 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち、改訂指針値案の 10 分の 1 の濃度であっても、操作・分析の過程で生じる汚染は最大で約 6%にとどまることが判明し、昨年度までに構築した試験法において捕集剤調製の精度についても妥当性が確認された。

D-4. 定量下限値

操作空試験値に 3 を乗じた数値を定量下限値として表 5 に示す。フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについて最大でも分析試料の濃度として 0.09 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であり、空気捕集条件として流速 3 L/min で 24 時間捕集時の空气中濃度に換算すると、いずれも 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 濃度まで測定可能であることが判明した。ただし、今回の妥当性評価結果は、フタル酸エステル類の分析の経験が豊富で、分析に熟練している研究者によって実施されたことを考慮し、指針値

(案)の 1/10 ~ 1/100 の濃度を検出できる試験法・定量下限値として 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が妥当であると考ええる。

環境省による有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 23 年 3 月改訂)⁵⁾においては、定量下限値や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「目標定量下限値」が導入されている。目標定量下限値は、測定の目的等に照らして決定されるが、原則として、環境基準や指針値の設定されている物質では環境基準や指針値の 1/10、それ以外の物質では参考値(EPA 発がん性 10^{-5} リスク濃度や WHO 欧州事務局ガイドライン濃度)の 1/10 の濃度とされている。しかし、分析上の感度が不十分であったり、ブランク値の低減が極めて困難なために目標定量下限値の達成が厳しい物質では、別途暫定値が設定されている。また、同マニュアルでは、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定すべきであるとされていることから、室内空気注化学物質についても、今回提案する指針値超過率を把握する試験法と、実態把握をより正確に行うための試験法とは別に確立する必要があると考ええる。

E. 結論

室内空気注中フタル酸ジ-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し、その妥当性を確認できた。

F. 健康危険情報

なし

G. 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) 第21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
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000164092.html>
- 3) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(平成24年9月6日付け健水発0906第1号別添)最終改正:平成29年10月18日付け薬生水発1018第1号)
- 4) 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 室内空気中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 研究分担者 香川聡子
- 5) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成23年3月改訂)
<https://www.env.go.jp/air/osen/manual.html>

H. 研究発表

なし

表 1 フタル酸エステル類分析条件の一例

Gas Chromatograph	Agilent Technologies 7890B	
Column	DB-5 30 m×0.32mm 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	1 μL, splitless mode (purge on time 3 min)	
Mass spectral detector	Agilent Technologies 5977A MSD	
Detector temperature	260°C	
Acquisition mode	SIM	
Compounds	Quantification Ion	Confirmation Ion
DnBP	149	223
DEHP	149	167
DnBP- <i>d</i> 4	153	

表 2 添加回収試験における室内再現精度

Di-*n*-butyl Phthalate

	ID 01	ID 02	ID 03	ID 04	ID 05
Empore disk C18FF					
Average (µg/mL)	0.83	0.81	0.86	0.68	0.81
Recovery (%)	103.5	101.1	107.9	85.3	101.6
SD	0.03	0.02	0.02	0.06	0.11
RSD (%)	3.0	2.1	2.8	8.4	13.6
AERO SDB 400HF					
Average (µg/mL)	0.77	0.82	0.80	0.74	0.84
Recovery (%)	96.3	102.0	100.1	92.1	105.0
SD	0.05	0.02	0.06	0.03	0.02
RSD (%)	6.9	2.0	7.5	4.5	2.3
(n=5)					

Bis (2-Ethylhexyl) Phthalate

	ID 01	ID 02	ID 03	ID 04	ID 05
Empore disk C18FF					
Average (µg/mL)	0.86	0.84	0.76	0.73	0.68
Recovery (%)	107.3	104.8	95.0	91.7	84.5
SD	0.04	0.03	0.04	0.05	0.14
RSD (%)	4.2	4.0	4.8	6.7	20.7
AERO SDB 400HF					
Average (µg/mL)	0.77	0.83	0.68	0.78	0.59
Recovery (%)	96.6	103.3	85.4	97.9	73.3
SD	0.05	0.02	0.06	0.02	0.00
RSD (%)	6.6	1.9	8.1	2.3	0.8
(n=5)					

表 3 添加回収試験における室間再現精度

	Empore disk C18FF		AERO SDB 400HF	
	DnBP	DEHP	DnBP	DEHP
Average (μg/mL)	0.80	0.77	0.79	0.73
Recovery (%)	99.9	96.7	99.1	91.3
SD	0.07	0.08	0.04	0.10
RSD (%)	8.6	9.7	5.1	13.1
				(n=5)

表 4 操作空試験値

	ID 01	ID 02	ID 03	ID 04	ID 05
DnBP					
Average (µg/mL)	0.016	0.008	<0.072	<0.0279	<0.0059
Background (%)*	2.0	1.0			
SD	0.001	0.002			
DEHP					
Average (µg/mL)	0.002	0.017	<0.072	<0.0079	0.049
Background (%) *	0.3	2.1			6.1
SD	0.0014	0.0002			0.0003
*室内空中濃度:1µg/m ³ の場合					(n=5)

表 5 定量下限値

	DnBP	DEHP	DnBP	DEHP
	Empore disk C18FF		AERO SDB 400HF	
ID 01				
Blank conc. × 3 (µg/mL)	0.045	0.006	0.045	0.012
Air conc. (µg/m ³)*	0.05	0.01	0.05	0.01
ID 02				
Blank conc. × 3 (µg/mL)	0.09	0.09	0.03	0.04
Air conc. (µg/m ³)*	0.10	0.10	0.03	0.05
*流速3L/minで24時間空気捕集した場合				

参考表 1 真度及び精度の目標

項目	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)
無機物 ^{*1}	70～130	10	15
有機物 ^{*2}	70～130	20	25
農薬類	70～130	30	35

^{*1} 通知において変動係数の目標が 10%以下に定められている項目

^{*2} 通知において変動係数の目標が 20%以下に定められている項目

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第1号別添)(最終改正:平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第1号)より

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究年度終了報告書

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

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、昨年度までに測定法を構築した。

本年度は、昨年度までに確立したピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定法について、妥当性評価を実施した。また、これまでに確立したサンプリング方法（石英フィルター、ODS フィルター重層法）と ISO 等で検討されている石英フィルターと PUF フィルターを併用する方法の比較を行った。

妥当性評価は以下のように行った。

各化合物 0.1µg を石英ろ紙上に添加し、これを構築した方法に従って分析した。その結果、いずれの物質についても真度・併行精度・室内精度は目安とした食品や水道の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、妥当性を確認することができた。

PUF フィルターを用いる分析法では、概ね良好な回収率を得ることができた。ただし、ODS フィルター法よりも抽出に用いる溶媒量が多くなり、ネオニコチノイド系殺虫剤の分析においては定量下限が上がってしまうため、ODS フィルター法の方がより環境に優しく、高感度の分析法であると考えられる。

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。

平成 29 年度は、これまでに構築した分析方法についてその妥当性を確認するとともに、PUF フィルター法との比較を行った。

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、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。

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、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汚染を除去し、真空デシケーター中でアセトンを除去した後使用した。

GC/MS 測定対象殺虫剤については、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、乾燥した後、使用した。LC/MS 測定対象殺虫剤については、酸化防止剤は含浸させず、洗浄後そのまま使用した。

PUF フィルター（東京ダイレック製 PUF サンプラー）はアセトン洗浄して汚染を除去し、ピレスロイド系殺虫剤測定の際には BHT を含浸させ、乾燥した後、使用した。

B-3. フィルターへの添加

標準物質をそれぞれアセトンに溶解し、100mg/L の標準原液を調製した。標準原液を混合、希釈し、GC/MS 測定対象殺虫剤、LC/MS 測定対象殺虫剤それぞれ 1mg/L の混合標準液を調製した。それぞれ 0.1mL を

石英ろ紙上に添加し、アセトン除去した。添加量（絶対量）は0.1 μ gとなる。

妥当性評価は、食品検査や水道水検査の妥当性評価ガイドラインに従い、GC/MS測定項目については各回2併行で6回試行し、LC/MS測定項目については各回2併行で5回試行して真度、併行精度、室内精度を求めた。

B-4. 測定用試料の調製

GC/MS測定用の試料の調製方法は以下のとおりである。

石英フィルター及び ODS ディスクをあわせて共栓試験管に入れ、アセトン 7~8mLを加え、10分間超音波抽出を行った。遠心分離（3000 rpm 10分）してアセトンを分取後、再度アセトン 10mLで抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。アセトンになお懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m あらかじめアセトン 20mL 程度で洗浄したもの）でろ過した後、内部標準溶液（ペルメトリン-d5 アセトン溶液、1mg/L）100 μ Lを添加し、ロータリーエバポレーターで3mL程度まで濃縮し、10mL遠沈管に移した。これを窒素吹きつけ又は遠心エバポレーターで1mL以下まで濃縮し、アセトンで1mLとした。この溶液を GC/MS 測定用試料とした。

LC/MS測定用の試料調製方法は以下のとおりである。

石英フィルター及び ODS ディスクをあわせて共栓遠沈管に入れ、アセトニトリル 7~8mLを加え、10分間超音波抽出を行い、遠心分離（3000 rpm 10分）してアセトニトリルを分取した。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、抽出液をあわせた。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。懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m）でろ過し、この溶液を LC/MS 測定用試料とした。

PUF法における抽出法は、基本的に ODS法と同じであるが、以下の点が異なる。

GC/MS測定用試料では石英フィルターと共に100mLビーカーに入れ、アセトン約60mLを加えて10分間超音波抽出を行い、フィルターを絞ってアセトンを分取後、再度アセトン約60mLで超音波抽出を行った。アセトンを合わせ、内部標準液を添加後、ロータリーエバポレーターで3mL程度まで濃縮し、10mL遠沈管に移した。これを窒素吹きつけ又は遠心エバポレーターで1mL以下まで濃縮し、アセトンで1mLとして GC/MS 測定用試料とした。

LC/MS測定用試料では石英フィルターと共に50mLビーカーに入れ、アセトニトリル約30mLを加えて10分間超音波抽出を行い、フィルターを絞ってアセトニトリルを分取後、20%アセトニトリル水溶液約30mLで2回、同様の抽出を行い、抽出液をあわせた。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100mLとした。懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m）でろ過し、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 又は DB-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. 妥当性評価

GC/MS 法を用いる項目の妥当性評価結果を表 4（まとめ）及び表 5～表 14（各化合物毎）に示した。いずれの化合物の評価項目も食品検査あるいは水道水検査の目標値を満足していた。

LC/MS 法を用いる項目の妥当性評価結果を表 15（まとめ）及び表 16～表 23（各化合物毎）に示した。いずれの化合物の評価項目も食品検査あるいは水道水検査の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足していた。

C-2. PUF フィルターからの抽出

各化合物を PUF フィルターから抽出した際の回収率を表 24 に示した。

いずれの化合物も概ね良好な回収率を示した。

D. 考察

平成 27 年度及び平成 28 年度に構築した

GC/MS または LC/MS を用いたピレスロイド系殺虫剤・ネオニコチノイド系殺虫剤の分析方法について妥当性評価を行った。その結果、いずれの項目についても真度、併行精度、室内精度は食品分析や水道水分析における妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、分析法の妥当性を確認できた。

LC/MS 分析用の内部標準として使用したイミダクロプリド-d4 溶液について、調製から時間が経過したもの(2年以上経過)を使用した際に、イミダクロプリドのピークが検出された。保存中に重水素と水素の交換が起こり、イミダクロプリド-d4 からイミダクロプリドが生成してしまったものと考えられた。測定対象となっている化合物のサロゲート化合物を使用すると、万一 D と H の交換が起きてしまった場合、検出されないはずの化合物が誤検出される恐れがある。サロゲート化合物を使用する場合は、試薬の使用期限を定めるとともに、定期的に試薬の純度に変化がないのかを確認することが必要であると思われる。

捕集材に PUF を用いる方法について、ODS ディスクを用いる方法と比較をした結果、概ね良好な回収率が得られた。しかし、PUF 法では抽出に用いる溶媒量が多く、環境負荷の大きい方法と考えられる。また、抽出後の濃縮操作ができない LC/MS 分析対象項目では定量下限値が上がってしまうことが考えられた。以上のことを考慮すると、ODS ディスク法の方がより好ましい分析方法ではないかと思われた。

E. 結論

GC/MS 分析法、LC/MS 分析法いずれの

方法についても、妥当性を確認することができた。

ODS ディスク捕集法、PUF 捕集法いずれも概ね良好な回収率が得られた。ただし、環境負荷や定量下限の点で ODS ディスク法の方が好ましい方法ではないかと思われた。

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

なし

2. 実用新案登録

なし

H. 参考文献

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)

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)

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).

表1 測定対象とした防蟻剤・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		フェノトリン
	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	エチプロール		エトフェンプロックス
	フロニカミド		シラフルオフェン
	フィプロニル		
	クロルフェナピル		

網掛けなしの項目はLC/MS測定対象、網掛けの項目はGC/MS測定対象項目

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)
アレスリン	21.36	123, 136
クロルフェナピル	23.53	59, 247
ピフェントリン	26.94	181, 166
フタルスリン	27.08	164, 123
フェナトリン	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
クロチアニジン	positive	3.48	0.5	18	249.95	168.98	14
イミダククロブリド-d4	positive	3.59	0.5	52	213.1	177.06	24
イミダククロブリド	positive	3.59	0.5	22	256.09	209.2	16
アセタミブリド	positive	3.72	0.5	24	223.07	125.99	22
チアクロブリド	positive	4.01	0.5	28	252.99	126.06	20
フィプロニル	negative	5.92	0.5	24	435.03	330.07	16

表4 GC/MS測定対象化合物の妥当性評価結果

No.	検査対象物質	添加濃度	真度	併行精度	室内精度	備考
		(mg/L)	(%)	(%)	(%)	
1	allethrin	0.1	99.3	5.6	12.8	
2	chlorfenapyr	0.1	72.6	14.5	16.7	
3	bifenthrin	0.1	90.3	13.1	13.1	
4	phthalrhtin	0.1	88.6	10.2	13.9	
5	phenothrin	0.1	107.5	4.3	4.9	
6	acrinathrin	0.1	103.1	14.3	14.3	
7	permethrin	0.1	87.8	2.2	9.6	
8	etofenprox	0.1	100.7	1.4	7.8	
9	silafuofen	0.1	87.3	5.2	13.8	
10	tralomethrin	0.1	100.4	2.3	14.1	
	目標値(参考:食品)		70~120	25	30	
	目標値(参考:水道・農薬)		70~130	30	35	

表5 妥当性評価結果(アレスリン)

検査対象項目	allethrin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	併行測定の結果($\mu\text{g/L}$)					分散
			#1	#2	#3	#4	#5	
2017/9/7	上村	100	84.7958	76.5874				33.68850132
2017/9/8			93.2439	106.1082				82.74446162
2017/9/12			93.2631	91.5581				1.453531272
2017/9/15			94.8551	102.8161				31.68899421
2017/9/20			110.8368	119.0774				33.95379935
2017/9/22			109.6032	108.7073				0.401366916
併行変動	183.9306547	併行分散	30.65510911	併行標準偏差 ²	30.65510911	併行標準偏差	5.536705619	
日間分散	1472.724046	日間分散	294.5448093	日間標準偏差 ²	131.9448501	日間標準偏差	11.48672495	
総平均	100.0000	真度平均(%)	99.288	併行精度(RSD%)	5.576	室内精度(RSD%)	12.843	
99.2877								

表6 妥当性評価結果(クロルフェナビル)

検査対象項目	chlorfenapyr	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	併行測定の結果($\mu\text{g/L}$)					分散
			#1	#2	#3	#4	#5	
2017/9/7	上村	100	85.3459	49.2906				649.9934694
2017/9/8			88.4249	85.7476				3.583838806
2017/9/12			60.1063	61.1513				0.546034982
2017/9/15			77.1172	77.9132				0.316765009
2017/9/20			65.2360	67.7756				3.224951238
2017/9/22			78.3583	74.7879				6.373913073
併行変動	664.0389726	併行分散	110.6731621	併行標準偏差 ²	110.6731621	併行標準偏差	10.52013128	
日間分散	916.2834316	日間分散	183.2566863	日間標準偏差 ²	36.29176212	日間標準偏差	6.024264446	
総平均	100.0000	真度平均(%)	72.605	併行精度(RSD%)	14.490	室内精度(RSD%)	16.697	
72.6046								

表7 妥当性評価結果(ピフェントリン)

検査対象項目:	bifenthrin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/9/7	上村	100	#1	#2	#3	#4	#5	572.0389797
2017/9/8			94.7937	60.9695				45.87627654
2017/9/12			90.1140	99.6927				65.33658251
2017/9/15			105.1559	93.7247				145.1554275
2017/9/20			104.0095	86.9709				4.672109246
2017/9/22			83.6126	86.6694				11.12882147
併行変動	844.2081969	併行分散	140.7013662	併行標準偏差 ²	140.7013662	併行標準偏差	11.86176067	
日間分散	629.4819006	日間分散	125.8963801	日間標準偏差 ²	0	日間標準偏差	0	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)				
90.2767	100.0000	90.277	13.139	13.139				

表8 妥当性評価結果(ファルスリン)

検査対象項目:	phthalrhtin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/9/7	上村	100	#1	#2	#3	#4	#5	356.3884576
2017/9/8			85.8544	59.1565				100.9828277
2017/9/12			88.3520	102.5635				25.47302654
2017/9/15			98.8770	91.7394				0.310347431
2017/9/20			86.1730	85.3852				3.255207245
2017/9/22			99.3794	101.9309				1.747138753
併行変動	488.1570052	併行分散	81.35950087	併行標準偏差 ²	81.35950087	併行標準偏差	9.019950159	
日間分散	1101.077847	日間分散	220.2155693	日間標準偏差 ²	69.42803423	日間標準偏差	8.332348662	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)				
88.5848	100.0000	88.585	10.182	13.862				

表9 妥当性評価結果(フェントリン)

検査対象項目:	phenothrin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/9/7	上村	100	#1	#2	#3	#4	#5	41.32660906
2017/9/8			114.6807	105.5894				75.01168901
2017/9/12			97.6154	109.8638				0.053168392
2017/9/15			107.7837	108.1098				10.85165194
2017/9/20			111.1967	115.8554				1.560149678
2017/9/22			101.7303	103.4967				1.193911844
併行変動	129.9971799	併行分散	21.66619665	併行標準偏差 ²	21.66619665	併行標準偏差	4.654696193	
日間分散	163.5451464	日間分散	32.70902928	日間標準偏差 ²	5.521416313	日間標準偏差	2.349769417	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)				
107.4856	100.0000	107.486	4.331	4.851				

表10 妥当性評価結果(アクリナトリン)

検査対象項目:	acrinathrin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/9/7	上村	100	#1	#2	#3	#4	#5	309.903202
2017/9/8			81.3809	106.2768				662.8877396
2017/9/12			83.1068	119.5180				83.92672285
2017/9/15			94.3970	107.3528				0.007109252
2017/9/20			105.3257	105.4449				223.6064643
2017/9/22			96.3454	117.4928				13.66955018
併行変動	1294.000788	併行分散	215.666798	併行標準偏差 ²	215.666798	併行標準偏差	14.68559832	
日間分散	322.7716659	日間分散	64.55433318	日間標準偏差 ²	0	日間標準偏差	0	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)				
103.0520	100.0000	103.052	14.251	14.251				

表11 妥当性評価結果(ペルメトリン)

検査対象項目:	permethrin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (µg/L)	併行測定の結果 (µg/L)					分散
			# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	
2017/9/7	上村	100	98.5069	93.3490				13.30187795
2017/9/8			99.6590	101.4245				1.55857819
2017/9/12			82.2761	83.6657				0.965472611
2017/9/15			82.7862	84.2405				1.05748298
2017/9/20			79.1697	80.9071				1.509121656
2017/9/22			85.4506	82.4512				4.498127935
併行変動	22.89066132	併行分散	3.81511022	併行標準偏差 ²	3.81511022	併行標準偏差	1.953230714	
日間分散	690.3311781	日間分散	138.0662356	日間標準偏差 ²	67.1255627	日間標準偏差	8.193019144	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
87.8239	100.0000	87.824	2.224	9.590				

表12 妥当性評価結果(エトフェンプロックス)

検査対象項目:	etofenprox	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (µg/L)	併行測定の結果 (µg/L)					分散
			# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	
2017/9/7	上村	100	97.9240	97.0954				0.343310386
2017/9/8			113.5830	117.6602				8.311699555
2017/9/12			103.4344	102.0838				0.911986174
2017/9/15			95.0283	96.0126				0.484407853
2017/9/20			95.7994	93.7831				2.032714325
2017/9/22			98.1946	98.0749				0.007163594
併行変動	12.09128189	併行分散	2.015213648	併行標準偏差 ²	2.015213648	併行標準偏差	1.419582209	
日間分散	610.7795354	日間分散	122.1559071	日間標準偏差 ²	60.07034672	日間標準偏差	7.750506223	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
100.7228	100.0000	100.723	1.409	7.823				

表13 妥当性評価結果(シラフルオフェン)

検査対象項目:	siatluofen	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (µg/L)	併行測定の結果 (µg/L)					分散
			# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	
2017/9/7	上村	100	78.3414	76.8787				1.069778461
2017/9/8			101.8582	110.8398				40.33485139
2017/9/12			75.8735	74.7242				0.660371968
2017/9/15			79.0410	83.4028				9.512561377
2017/9/20			94.5778	85.9637				37.10169307
2017/9/22			96.8887	88.7457				33.1541764
併行変動	121.8334327	併行分散	20.30557211	併行標準偏差 ²	20.30557211	併行標準偏差	4.506170449	
日間分散	1353.972263	日間分散	270.7944525	日間標準偏差 ²	125.2444402	日間標準偏差	11.19126625	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
87.2613	100.0000	87.261	5.164	13.826				

表14 妥当性評価結果(トラロメトリン)

検査対象項目:	tralomethrin	1日の併行回数	2	実施日数	6			
実施日	実務者	添加濃度 (µg/L)	併行測定の結果 (µg/L)					分散
			# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	
2017/9/7	上村	100	72.9194	75.6579				3.749754923
2017/9/8			112.7509	110.3706				2.832988124
2017/9/12			99.3456	100.9586				1.300826391
2017/9/15			101.3385	95.9678				14.42211208
2017/9/20			105.1482	103.5612				1.259301148
2017/9/22			111.1616	115.4444				9.171396696
併行変動	32.73637936	併行分散	5.456063227	併行標準偏差 ²	5.456063227	併行標準偏差	2.335821746	
日間分散	1983.208151	日間分散	396.6416303	日間標準偏差 ²	195.5927835	日間標準偏差	13.98544899	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
100.3854	100.0000	100.385	2.327	14.125				

表15 LC/MS測定対象化合物の妥当性評価結果

No.	検査対象物質	添加濃度	真度	併行精度	室内精度	備考
		(mg/L)	(%)	(%)	(%)	
1	thiacloprid	0.002	95.2	4.2	8.9	
2	acetamiprid	0.002	95.0	2.6	7.9	
3	dinotefuran	0.002	95.6	4.1	4.3	
4	nitenpyram	0.002	83.8	7.1	7.5	
5	imidacloprid	0.002	94.7	4.9	9.7	
6	clothianidin	0.002	94.0	5.7	7.2	
7	thiamethoxam	0.002	77.0	5.8	15.1	
8	fipronil	0.002	85.6	4.8	4.8	
	目標値(参考:食品)		70~120	25	30	
	目標値(参考:水道・農薬)		70~130	30	35	

表16 妥当性評価結果(チアクロプリド)

検査対象項目	thiacloprid	1日の併行回数	2	実施日数	5			
実施日	実務者	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	併行測定の結果($\mu\text{g/L}$)					分散
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.000566498
2017/12/14			1.7198	1.7535				0.00331868
2017/12/15			1.6984	1.7799				0.001629634
2017/12/18			2.0162	1.9591				0.02567378
2017/12/20			1.8484	2.0750				0.001125277
			2.0745	2.1219				
併行変動	0.032313869	併行分散	0.006462774	併行標準偏差 ²	0.006462774	併行標準偏差	0.080391379	
日間分散	0.20644532	日間分散	0.05161133	日間標準偏差 ²	0.022574278	日間標準偏差	0.15024739	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)				
1.9047	2.0000	95.235	4.221	8.946				

表17 妥当性評価結果(アセタミプリド)

検査対象項目	acetamiprid	1日の併行回数	2	実施日数	5			
実施日	実務者	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	併行測定の結果($\mu\text{g/L}$)					分散
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.000137614
2017/12/14			1.7242	1.7408				0.00092407
2017/12/15			1.7453	1.7883				0.00028322
2017/12/18			2.0161	2.0399				0.010164528
2017/12/20			1.8470	1.9896				0.00039228
			2.0680	2.0399				
併行変動	0.011901712	併行分散	0.002380342	併行標準偏差 ²	0.002380342	併行標準偏差	0.048788754	
日間分散	0.172491426	日間分散	0.043122856	日間標準偏差 ²	0.020371257	日間標準偏差	0.142727912	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)				
1.8999	2.0000	94.995	2.568	7.939				

表18 妥当性評価結果(ジノテフラン)

検査対象項目:	dinotefuran	1日の併行回数	2	実施日数	5			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	1.8E-07
2017/12/14			1.8455	1.8449				0.000631546
2017/12/15			1.8401	1.8757				0.016299151
2017/12/18			2.0675	1.8869				0.013312224
2017/12/20			1.9983	1.8352				0.001115809
			1.9418	1.9891				
併行変動	0.03135891	併行分散	0.006271782	併行標準偏差 ²	0.006271782	併行標準偏差	0.079194584	
日間分散	0.029053062	日間分散	0.007263266	日間標準偏差 ²	0.000495742	日間標準偏差	0.022265259	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
1.9125	2.0000	95.625	4.141	4.301				

表19 妥当性評価結果(ニテンピラム)

検査対象項目:	nitenpyram	1日の併行回数	2	実施日数	5			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.00453152
2017/12/14			1.7265	1.6313				0.00056012
2017/12/15			1.6284	1.5949				0.003984566
2017/12/18			1.7845	1.6952				0.053700199
2017/12/20			1.3923	1.7200				0.00724808
			1.7286	1.8490				
併行変動	0.070024486	併行分散	0.014004897	併行標準偏差 ²	0.014004897	併行標準偏差	0.118342288	
日間分散	0.070611335	日間分散	0.017652834	日間標準偏差 ²	0.001823968	日間標準偏差	0.042707941	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
1.6751	2.0000	83.753	7.065	7.511				

表20 妥当性評価結果(イミダクロプリド)

検査対象項目:	imidacloprid	1日の併行回数	2	実施日数	5			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.001331796
2017/12/14			1.6815	1.7331				0.00109793
2017/12/15			1.6851	1.7320				0.005296263
2017/12/18			1.9966	2.0995				0.034290567
2017/12/20			1.8551	2.1170				0.001782045
			2.0534	1.9937				
併行変動	0.043798601	併行分散	0.00875972	併行標準偏差 ²	0.00875972	併行標準偏差	0.093593377	
日間分散	0.236480597	日間分散	0.059120149	日間標準偏差 ²	0.025180214	日間標準偏差	0.158682748	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
1.8947	2.0000	94.734	4.940	9.723				

表21 妥当性評価結果(クロチアニジン)

検査対象項目:	clothianidin	1日の併行回数	2	実施日数	5			
実施日	実務者	添加濃度 (μg/L)	併行測定の結果 (μg/L)					分散
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.007452984
2017/12/14			1.7385	1.8606				0.001508103
2017/12/15			1.7281	1.7830				0.015330005
2017/12/18			1.7961	1.9712				0.032826906
2017/12/20			1.7967	2.0529				0.00017785
			2.0501	2.0313				
併行変動	0.057295849	併行分散	0.01145917	併行標準偏差 ²	0.01145917	併行標準偏差	0.107047511	
日間分散	0.09959041	日間分散	0.024897602	日間標準偏差 ²	0.006719216	日間標準偏差	0.081970826	
総平均	添加濃度	真度平均(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)				
1.8809	2.0000	94.043	5.691	7.168				

表22 妥当性評価結果(チアメトキサム)

検査対象項目:	thiamethoxam	1日の併行回数	2	実施日数	5				
実施日	実務者	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	併行測定の結果($\mu\text{g/L}$)					分散	
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.014112	
2017/12/14			1.2479	1.4159				0.00469093	
2017/12/15			1.2569	1.3537				0.000124978	
2017/12/18			1.7857	1.8016				0.018940418	
2017/12/20			1.4406	1.6353				0.002526894	
			1.6983	1.7694					
併行変動	0.04039522	併行分散	0.008079044	併行標準偏差 \wedge 2	0.008079044	併行標準偏差	0.089883503		
日間分散	0.40057137	日間分散	0.100142842	日間標準偏差 \wedge 2	0.046031899	日間標準偏差	0.214550458		
総平均	1.5405	添加濃度	2.0000	真度平均(%)	77.026	併行精度(RSD%)	5.835	室内精度(RSD%)	15.100

表23 妥当性評価結果(フィプロニル)

検査対象項目:	fipronil	1日の併行回数	2	実施日数	5				
実施日	実務者	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	併行測定の結果($\mu\text{g/L}$)					分散	
2017/12/13	上村	2	#1	#2	#3	#4	#5	0.002123564	
2017/12/14			1.7588	1.6937				4.56013E-05	
2017/12/15			1.6977	1.6881				0.008588362	
2017/12/18			1.8169	1.6858				0.020885592	
2017/12/20			1.8235	1.6191				0.002369473	
			1.6990	1.6302					
併行変動	0.034012593	併行分散	0.006802519	併行標準偏差 \wedge 2	0.006802519	併行標準偏差	0.082477382		
日間分散	0.008891901	日間分散	0.002222975	日間標準偏差 \wedge 2	0	日間標準偏差	0		
総平均	1.7113	添加濃度	2.0000	真度平均(%)	85.564	併行精度(RSD%)	4.820	室内精度(RSD%)	4.820

表24 PUFフィルターからの回収率

化合物	回収率 (%)	化合物	回収率 (%)
アレスリン	107.1	チアクロプリド	84.5
クロルフェナピル	78.2	アセタミプリド	94.4
ピフェントリン	92.7	ジノテフラン	95.5
フタルスリン	106.7	ニテンピラム	90.2
フェントリン	102.5	イミダクロプリド	84.6
アクリナトリン	130.5	クロチアニジン	84.8
ペルメトリン	113.2	チアメトキサム	72.5
エトフェンプロックス	92.1	フィプロニル	91.5
シラフルオフェン	77.2		
トラロメトリン	111.6		

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
平成 29 年度 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 山口大学創成科学研究科 助教

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が開催され、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。しかし、室内空気中の汚染化学物質の測定方法は必ずしも十分に整備されておらず、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。本分担研究では、室内空気質と関連するISO規格の最新情報や、ISO-16000-25とJIS A 1904として規格されているマイクロチャンバー法を応用して、現場測定方法の基礎試験や整合性試験を行った。

2017年からISO 12219-6、ISO 12219-7、ISO 16000-33が正式な規格となった。特に16000-33は可塑剤分析の規格であり、研究グループとの関連が高いと考えられる。また、予備段階、委員会段階であった規格が照会段階(DIS)になっている規格が多く、新たな規格としてAirborne particles、PM2.5、Bacteriaなどが考えられる。更に、アミンの測定方法及び分析方法はまだ予備段階であるが、今後新たな室内汚染物質として注目される可能性がある。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の検討結果としては、実空間における仕上げ材からのSVOC(準揮発性有機化合物)放散速度測定の可能性を確認した。現場における新鮮空気の供給はもちろん、ファルターの機能として使用したTenax TA管を分析することで、室内空気中SVOC濃度の測定が可能であった。今後、気中SVOC濃度、ハウスダスト中SVOC濃度と仕上げ材の放散速度との相関性などの研究に役に立つと考えられる。また、現場測定方法として規格化することも考えられる。

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)の測定方法は必ずしも統一されておらず、国内のJISのみではなく、国際規格な

どとの比較が必要である。そのため、平成27、28年度の研究では室内空気質と関連するIS規格を報告し、また、IS規格と国内のJISとの比較結果を報告した。しかし、IS規格は年々更新、新提案が提案されており、本研究グループの研究に反映させるためには新たな新提案や更新情報を提供する必要がある。

本分担研究では、室内空気質と関連するISO規格の最新情報や、ISO-16000-25とJIS A 1904として規格されているマイクロチャンバーを応用して、SVOC現場測定方法を開発した。

B. 研究方法

1)ISO規格¹⁻⁵⁾

2017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・新提案等について情報提供した。

2)現場測定方法の開発

図1に装置構成の想定模式図を示す。現場測定装置は2つのポンプが設置されており、新鮮空気の供給流量は30ml/min、吸引流量は15 ml/minである。マイクロチャンバーの供給側にはベントライン(15ml/min)を設けることで、マイクロチャンバーの蓋の隙間などから侵入される対象化学物質のコンタミを防いでいる。

現場測定方法の開発のため、破過実験とバックグラウンド実験を行った。また、JIS A 1904のマイクロチャンバー法と現場測定方法の整合性実験を行った。

破過実験

図2に実験の模式図と様子を示す。表1にTenax TA管のサンプリング一覧を示す。現場測定を行う時、マイクロチャンバーに供給される外気が新鮮空気ではなければならない。そのため、Tenax TA管をフィルターの機能として使用し、新鮮空気が供給できるかどうかを確認した。確認方法としては破過実験を行った。Tenax TA管2本をテフロン接続ジョイントI型で連続させ、上部をTenax TA、下部をTenax TAとした。測定は3回行った。

また、24時間室内空気を吸引したTenax TA管を定量定性することで、気中濃度の測定が可能なのかを検討した。24時間の捕集流量は42.3Lである。

バックグラウンド実験

図3に実験の様子を、表2にTenax TA管のサンプリング一覧を示す。マイクロチャンバーに試験片を設置せず、24時間現場測定装置を稼働した場合を想定し、マイクロチャンバー内のバックグラウンド濃度を測定した。バックグラウンド濃度は24時間後マイクロチャンバー内表面に付着している物質を定量定性したものである。測定は3回行った。

マイクロチャンバーとの整合性

図4に実験の様子を示す。マイクロチャンバーと現場測定方法を同じ条件下で実験し、各測定方法から求められたSVOC放散速度を比較することで、整合性を確認した。マイクロチャンバー、現場測定方法の測定条件はJIS A 1904に従った。測定は各々3回ずつ行った。

放散試験では、マイクロチャンバー及び現場測定法のチャンバーに各々市販のPVC建材の試験片を設置した。放散試験終了後、試験片を取り外し、マイクロチャンバーの蓋を閉めて加熱脱着試験を行った。放散捕集と加熱脱着捕集の結果を合わせた捕集量を、総捕集量とした。

分析対象物質は、D α (シロキサソ6量体)、BHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)、DEP(フタル酸ジエチル)、TBP(リン酸トリブチル)、TCEP(リン酸トリス)、DBA(アジピン酸ジブチル)、DBP(フタル酸ジ-n-ブチル)、TPP(リン酸トリフェニル)、DOA(アジピン酸ジオクチル)、DEHP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)、BBP(フタル酸ブチルベンジル)、TBEP(リン酸トリス)、DNOP(フタル酸ジ-n-オクチル)、DINP(フタル酸ジイソノニル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)のSVOC物質である。表3にTenax TA捕集管の加熱脱着条件、表4にGC/MSの分析条件を示す。

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5にTC146/SC1~6を、表6に2017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(11)、Internal liaisons(10)、External liaisons(3)に構成されている。

表7に2017年度ISO/TC146/SC6

Working Groupsを示す。2017年度現在、11カ所のWorking Groupsが構成されている。その中、WG3(VOCs)、WG18(Flame retardants)、WG20(Phthalates)、WG22(Brominated flame retardants)は本研究グループとの関連性が高いため、持続的に関心を持つ必要がある。

表8にInternational harmonized stage codesを、表9に現在SC6の中で審査中のISO/DIS・CD・AWIを示す。Stage codesは各審査中の規格案の状況を確認できる。2016年、ISO/AWIであった12219-8、ISO/AWI-16000-23、24、34、36、37が今現在DISに変更されており、ISO/AWI 12219-9はCDになっている。また、ISO/AWI 16000-35: Indoor air-part 35 Measurement of polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane and hexabromobenzeneは審査結果により、削除された。

表10、11に現在SC6に定められたIS規格(その1)と(その2)を示す。昨年まで審査中であった規格の中、ISO 12219-6: Method for the determination of the emissions of semi-volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials – Small chamber method, ISO 12219-7: Odour determination in interior air of road vehicles and test chamber air of trim components by olfactory measurements, ISO 16000-33: Determination of phthalates with GC/MSが正式な規格となった。

2)現場測定方法の開発

破過実験

Tenax TAを分析した結果、対象物質の

うち DBP、DEHP が検出されたが、他の物質は検出限界量以下であった。気中濃度は検出量が多かった DBP、DEHP のみ濃度換算した。一方、Tenax TA は全対象物質が検出限界量以下(<1ng)であったため、一般空間で 24 時間現場測定機を稼働してもコンタミが少ない新鮮空気の供給が可能であることが確認できた。図 5 に Tenax TA にて捕集した DBP、DEHP の気中濃度の結果を示す。気中平均 DBP、DEHP 濃度は各々 $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

バックグラウンド実験

図 6 にマイクロチャンバーのバックグラウンド濃度の測定結果を示す。分析対象の物質のうち BHT、C16、DBP は他の物質に比べ、バックグラウンド濃度が高く検出された。特に DBP は 1167ng が検出され、高いコンタミを確認した。DBP のコンタミ原因としては、マスフロー流量計に使用されている Oリングが考えられ、装置の改善が行われている。

現場測定方法の整合性実験

試験片から放散された物質は DBP、DEHP、DINP であり、他の物質は検出限界以下であった。しかし、現場測定装置から DBP のコンタミが確認されており、DBP に対しては放散速度の整合性の比較が出来ないと考えられる。そのため、DEHP、DINP の放散速度を比較することで、マイクロチャンバー法と現場測定法の整合性を考察した。

図 7 に DEHP の放散速度を、図 8 に DINP の放散速度を示す。マイクロチャンバー法の場合、DEHP の放散速度は $10.26 \sim$

$12.63[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であり、平均放散速度が $11.58[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であった。DINP 放散速度は $0.55 \sim 0.74[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であり、平均放散速度が $0.62[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であった。

また、現場測定方法の DEHP 放散速度は $11.05 \sim 16.57[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であり、平均放散速度は $13.15[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であった。DINP 放散速度は $0.62 \sim 1.22[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であり、平均放散速度が $0.83[\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ であった。以上の結果から、マイクロチャンバー法と現場測定方法の差は少なく、整合性が高いと考えられる。

D. 考察

1) IS 規格

今年度から ISO 12219-6、ISO 12219-7、ISO 16000-33 が正式な規格となった。特に 16000-33 は可塑剤分析の規格であるため、研究グループとの関連が高い。また、昨年まで予備段階、委員会段階であった規格が照会段階(DIS)になっている規格が多い。今後新たな規格として、Airborne particles、PM2.5、Bacteria などが考えられる。また、アミンの測定方法及び分析方法は予備段階であるが、新たな室内汚染物質として注目する必要がある。

2) 現場測定方法の開発

実空間における SVOC 放散速度測定の可能性が高く見られた。新鮮空気の供給はもちろん、Tenax TA 管を用いて捕集した空気を分析することで、室内空气中 SVOC 濃度の測定が可能である。今後、気中 SVOC 濃度、ハウスダスト中 SVOC 濃度と施工されている建材の放散速度との相関性を調査するため、役に立つ測定方法であると考えら

れる。また、新たな測定方法として規格化が期待できる。

E. 結論

厚生労働省のシックハウス(室内空気汚染)問題検討会が開催され、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。そのため、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。

本分担研究は室内空気質と関連する国際規格を調査することで、本研究グループが必要とする情報を提供した。また、マイクロチャンバーを応用した現場測定方法の開発を行った結果、SVOC現場放散速度測定の可能性が確認出来た。

「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

2. 学会発表

- 1) 今村奈津子、金 炫兌、田辺新一、小金井真、桑原亮一、マイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発、日本建築学会中国支部研究報告集, No.41, pp.423 ~ 426, 2018.3

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

表一覧

表 1 Tenax TA 管のサンプル一覧

	Tenax TA	Tenax TA
1 回目	HTA- -1	HTA- -1
2 回目	HTA- -2	HTA- -2
3 回目	HTA- -3	HTA- -3

表 2 Tenax TA 管のサンプル一覧

	放散捕集試験	加熱脱着捕集試験
1 回目	BG-C-1	BG-A-1
2 回目	BG-C-2	BG-A-2
3 回目	BG-C-3	BG-A-3

表 3 加熱脱着の条件(GERSTEL TDS A)

加熱脱着条件	280 °C (10 min)
トラップ温度	-60 °C
注入温度	325 °C (5 min)

表 4 GC/MS の分析条件

使用機器(GC/MS)	Agilent 6890N / 5973 inert
カラム	Inert Cap 1MS 30m×0.25mm×0.25μm
GC オープン温度	50°C(2min)→10°C/min→320°C(5min)
スプリット比	低濃度 : splitless、高濃度 : 50 : 1
測定モード	SCAN
SCAN パラメータ	m/z 29(Low)~550(High)
検出器温度	230°C

表 5 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6 2017年度 ISO-16000/TC146 のメンバー

P-Members (23)	Australia (SA)
	Austria (ASI)
	Belgium (NBN)
	Denmark (DS)
	Finland (SFS)
	France (AFNOR)
	Germany (DIN)
	India (BIS)
	Italy (UNI)
	Japan (JISC)
	Kenya(KEBS)
	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)	
United Kingdom(BSI)	
USA(ANSI)	
O-Members (11)	Canada(SCC)
	Czech Republic (UNMZ)
	HongKong(ITCHKSAR)
	Mongolia(MASM)
	Morocco (IMANOR)
	Romania (ASRO)
	Slovakia (SOSMT)
	Sri Lanka (SLSI)
	Thailand (TISI)
	Turkey (TSE)
	Ukraine(DSTU)
Internal Liaisons (10)	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7 2017年度 ISO/TC146/SC6 Working Groups

WG 3	VOCs
WG 10	Fungi
WG 11	Performance tests for sorption
JWG 13	Determination of volatile organic compounds in car interiors
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 8 International harmonized stage codes

Stage	Substage						
				90Decision			
	00	20	60	92	93	98	99
	Registration	Start of main action	Completion of main action	Repeat an earlier phase	Repeat current phase	Abandon	Proceed
00	00.00	00.20	00.60			00.98	00.99
Preliminary	Proposal for new project received	Proposal for new project under review	Close of review			Proposal for new project abandoned	Approval to ballot proposal for new project
10	10.00	10.20	10.60	10.92		10.98	10.99
Proposal	Proposal for new project registered	New project ballot initiated	Close of voting	Proposal returned to submitter for further definition		New project rejected	New project approved
20	20.00	20.20	20.60			20.98	20.99
Preparatory	New project registered in TC/SC work programme	Working draft (WD) study initiated	Close of comment period			Project deleted	WD approved for registration as CD
30	30.00	30.20	30.60	30.92		30.98	30.99
Committee	Committee draft (CD) registered	CD study/ballot initiated	Close of voting/ comment period	CD referred back to Working Group		Project deleted	CD approved for registration as DIS
40	40.00	40.20	40.60	40.92	40.93	40.98	40.99
Enquiry	DIS registered	DIS ballot initiated: 12 weeks	Close of voting	Full report circulated: DIS referred back to TC or SC	Full report circulated: decision for new DIS ballot	Project deleted	Full report circulated: DIS approved for registration as FDIS
50	50.00	50.20	50.60	50.92		50.98	50.99
Approval	Final text received or FDIS registered for formal approval	Proof sent to secretariat or FDIS ballot initiated: 8 weeks	Close of voting. Proof returned by secretariat	FDIS or proof referred back to TC or SC		Project deleted	FDIS or proof approved for publication
60	60.00		60.60				
Publication	International Standard under publication		International Standard published				
90		90.20	90.60	90.92	90.93		90.99
Review		International Standard under periodical review	Close of review	International Standard to be revised	International Standard confirmed		Withdrawal of International Standard proposed by TC or SC
95		95.20	95.60	95.92			95.99
Withdrawal		Withdrawal ballot initiated	Close of voting	Decision not to withdraw International Standard			Withdrawal of International Standard

表9 現在SC6の中で審査中のISO/DIS・CD・AWI

Reference	Title	Registration date	Current stage code	Comments
ISO/DIS 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/CD 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/DIS 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/DIS 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 16000-34	Indoor air – Part 34: Strategies for the measurement of airborne particles	2013-09-02	20.00	DIS due 2016-09
ISO/DIS 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/DIS 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10 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 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	2017
ISO 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	2017
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11 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 16000-33	Indoor air – Part 33: Determination of phthalates with GC/MS	2017
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

図一覧

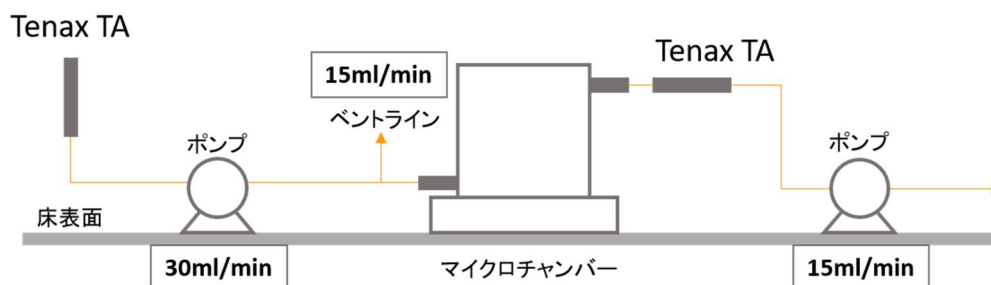


図 1 現場測定方法の装置構成

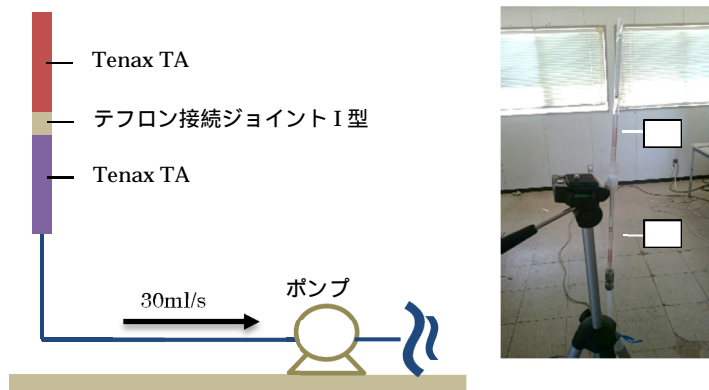


図 2 実験の模式図と様子

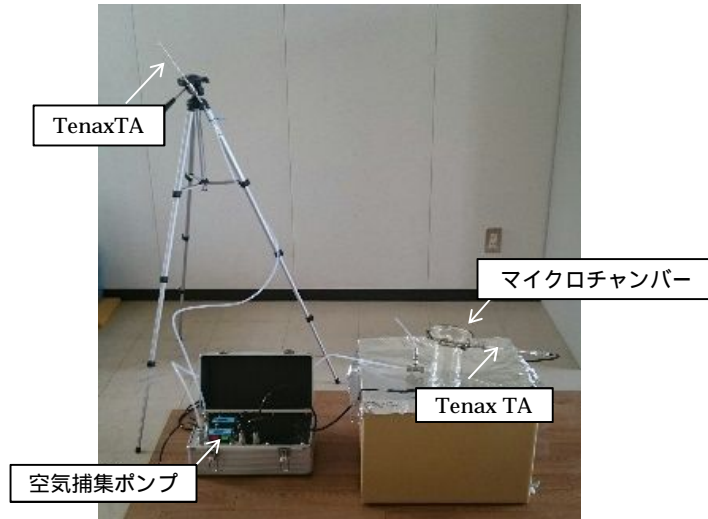


図 3 実験の様子

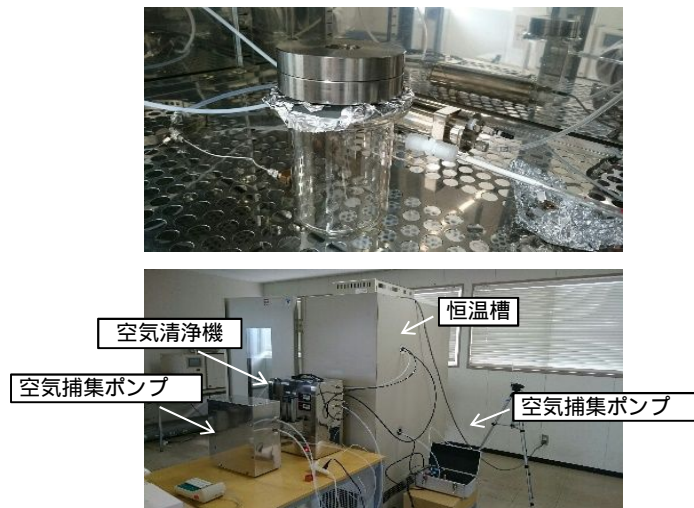


図 4 実験の様子

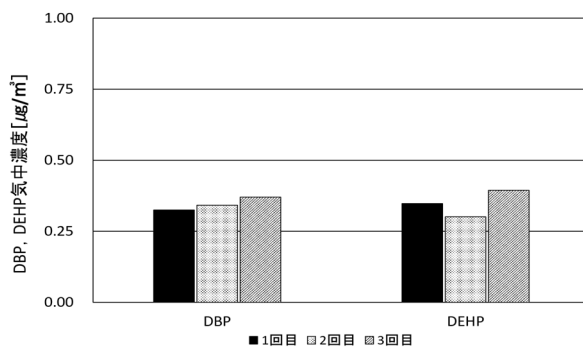


図5 TA のDBP、DEHP 気中濃度

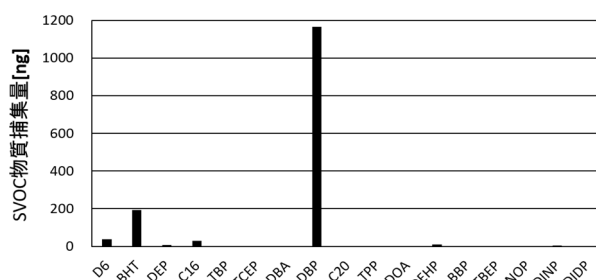


図6 バックグラウンド実験によるSVOC物質

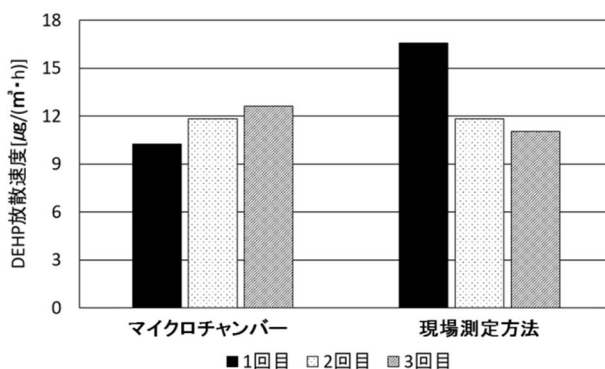


図7 DEHP 放散速度

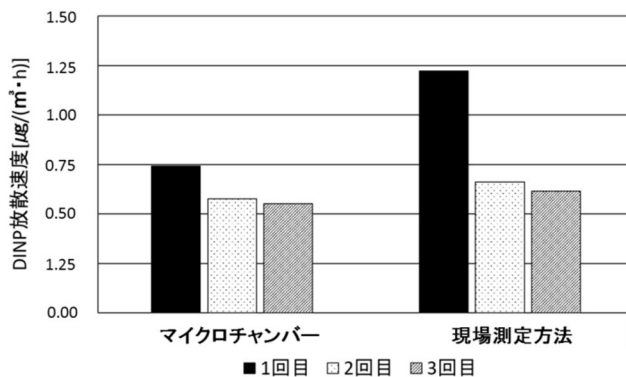


図8 DINP 放散速度

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
酒井信夫	室内空気汚染物質の指針値と測定	ぶんせき	No.1	28-29	2018
田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人	ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析におけるqNMRを用いたトレーサビリティの確保	薬学雑誌	138 (4)	551-557	2018
Tatsu K, Naito T, Tokumura M, Hoshino K, Iwasaki T, Jinno H, Usui S, Nagao A	Study on the quantitative evaluation method of SVOC in a vehicle cabin using the passive method	Journal of the Human-Environment System			in press
今村奈津子, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真, 桑原亮	マイクロチャンバーを用いた SVOC 物質の現場測定方法の開発	日本建築学会中国支部研究報告集	第41巻	365-368	2018
Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Saito I., Jin K., Sato M., Kobayashi S., Jinno H	Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan	Environ Sci Pollut Res	25	7113-7120	2018