

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 27～29 年度 総合研究報告書

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	23
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	31
—準揮発性有機化合物試験法の開発—	
研究課題① 可塑剤	
研究課題② 難燃剤	
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	51
—揮発性有機化合物試験法の開発—	
酒井 信夫	
4. 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価	81
香川(田中) 聡子	
5. 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発	99
上村 仁	
6. 室内空气中化学物質試験法の国際ハーモナイゼーション	123
田辺 新一	

III. 研究成果の刊行に関する一覧表	137
---------------------	-----

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）
（総合）研究報告書

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

研究代表者 奥田 晴宏 国立医薬品食品衛生研究所 副所長

本研究は、化学物質の室内空気汚染に対応し、室内濃度指針値を策定する上で必要となる詳細曝露評価のため、室内空气中化学物質の測定方法を整備することを目的とした。測定対象化合物の物性に応じて、揮発性有機化合物（VOC、沸点が概ね 50℃～250℃の化合物）と準揮発性有機化合物（SVOC、250℃～400℃）に分類して測定方法の開発及び妥当性評価を行った。測定方法については国際的な整合性が図られるよう、空気試験法に関する国際規格の進捗状況を調査した。

1. 揮発性有機化合物

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、総揮発性有機化合物（TVOC）の確立を目指し、24 時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプを開発するとともに、サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策を示した。確立した試験法の妥当性を検証するための標準試料として、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 吸着管に採取して作成したものが均一性に優れていることを示した。TVOC のパッシブサンプリング法とアクティブサンプリング標準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があることを示した。

室内濃度指針値の新規設定が検討されている 2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、加えて、グリコールエーテル類、環状シロキサン類を対象とし、固相吸着-加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）及び固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）による室内空气中の測定法の開発に向けて検討した。加熱脱離法における捕集管の室内濃度指針値新規策定候補化合物に対する適用性を検証した結果、検討した 3 種の中では Tenax 系捕集管が優れていた。溶媒抽出法については、カーボンビーズ系の捕集剤に回収溶媒として二硫化炭素を用いた測定法が、概ね良好な結果であった。溶媒抽出法については、VOC を網羅的に測定する方法とするため、複数の捕集管に対して 44 物質の添加回収試験を行った。活性炭系捕集剤では、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は湿度 80% の条件でも良好な回収率を示した。樹脂系捕集管では、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が、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、デカナール等の回収率はいずれの湿度条件でも良好であった。

2. 準揮発性有機化合物

可塑剤のフタル酸エステル類 7 種について、空气中濃度の測定方法を検討した。フタル酸ジイソノニル (DINP) 及びフタル酸ジイソデシル (DIDP) を分離・定量するため、GC カラム、定量用イオン、ピーク面積測定範囲について適切な設定を行った。空気捕集剤として、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランク値、添加回収試験の結果から、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを空気捕集用サンプラーの候補とした。室内空氣の測定を行った結果、フタル酸 2-エチルヘキシル (DEHP) の測定値は両者で違いがなかったが、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジイソブチル (DiBP) 及びフタル酸ジ n-ブチル (DnBP) については、AERO カートリッジの方が 30%以上低い傾向がみられた。DnBP 及び DEHP の標準試験法を作成した。DnBP 及び DEHP の 2 種の可塑剤を添加したフィルターを作成し、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、真度、併行精度及び室内精度は妥当性ガイドラインの目標値を満たした。

難燃剤リン酸トリエステル類の測定方法については、フタル酸エステル類の分析法を元に、リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の GC/MS による一斉分析法を開発した。リン酸トリエステル類のみを分析する場合は検出器として MS よりも NPD 及び FPD が高感度に分析が可能ながわかった。空気捕集用のろ紙サンプラー（石英繊維フィルターと ODS フィルターを組み合わせたもの、または ODS フィルターのみ）及びカートリッジ型サンプラーで添加回収試験を実施した結果、1 種のカートリッジ型サンプラーにおけるリン酸トリエチルを除き、各物質とも 80%以上であった。空气中からはリン酸トリエステル類 5 物質、フタル酸エステル類 5 物質が検出された。

ピレスロイド系殺虫剤 9 種及びネオニコチノイド系殺虫剤 9 種の捕集剤として、石英フィルターと ODS ディスクを積層して使用し、アセトン又はアセトニトリル溶液中での抽出後、GC/MS 及び LC/MS で分析する方法を開発した。本法を用いて添加回収試験を実施した結果、いずれの物質についても真度、併行精度及び室内精度はガイドラインの目標値を満たし、妥当性のとれた測定方法であることを確認した。

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。新鮮空氣の供給及びファルター機能として Tenax TA 管を使用した。マイクロチャンバー法と現場測定方法の結果は高い相関性が見られ、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が期待された。

3. 室内空气中化学物質試験法の国際規格の調査

室内空氣質と関連する国際規格(ISO)と対応日本標準規格 (JIS) を調べた。ISO/TC146/SC6における、室内における殺虫剤、難燃剤、可塑剤等SVOCの測定方法の動向などの情報を収集した。ISO 12219-6、ISO 12219-7の車内空氣の分析法、及びISO 16000-33の可塑剤分析法が正式なISO規格となった。新たな審議の予備段階にある項目についても情報提供した。

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
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 (平成27年度分担)
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
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 (平成27年度分担)
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際には信頼性・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。

暫定目標値が設けられている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。そこで本研究では、妥当性の検証されたTVOC試験法を確立することを最終的な目標として、1) 24時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプの開発、2) サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策の確立、および3) 妥当性評価用TVOC負荷吸着管作製方法の確立、について検討を行った。

個別のVOCの採取方法としては固相吸着-加熱脱離-GC/MS(加熱脱離法)と固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法(溶媒抽出法)がある。加熱脱離-GC/MSは、分析前の処理が簡便であることや、抽出溶媒がGCMSに導入されないため、沸点の低い物質も分析できる等の利点がある。しかし、専用の高価な加熱脱離装置を必要とし、本装置が導入されている検査機関は少数であり、汎用性の面で、溶媒抽出法による測定方法も設定する必要がある。そこで、まず、シックハウス検討会において室内濃度指針値設定の検討がなされたベンゼンに加え、同じくWHO空気質ガイドライン収載化合物であるナフタレン、並びに全国実態調査において高濃度かつ高頻度で検出事例のある2-エチル-1-ヘキサノ

ール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート（テキサノール）及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート（TXIB）の計5化合物を対象とし、加熱脱離法及び溶媒抽出法による測定条件を検討した。

次に、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についても同指針値設定が検討されている。そこで、グリコールエーテル類10種及び環状シロキサン類4種、及び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、それらの測定方法としての加熱脱離法及び溶媒抽出法における各種条件を検討した。

多数のVOCには室内濃度指針値が設定されていないものがほとんどで、それらによる新たな健康リスクを考慮すると網羅的に測定する必要がある。しかし、前述のように、これに適する加熱脱離装置の汎用性が低いため、溶媒抽出法の開発を行う必要がある。溶媒抽出法をTVOC測定法として用いる場合の基礎データを得るため、VOC 44物質の各種捕集剤への添加回収試験を行った。

SVOCに関して、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既に室内濃度指針値が設定されていたが、平成29年度には新たな室内濃度指針値が提案された。これらフタル酸エステルについて室内空気中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。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。また、これらの代替のフタル酸エステル化合物が使用されており、室内空気からの検出が報告されている。同様の室内のSVOCとしては、壁紙等の難燃剤として用いられるリン酸トリエステル類があるが、これについては実態も十分把握されておらず、室内濃度指針値は設定されていない。こうした化学物質についても、室内汚染実態の正確な調査データをもとに詳細リスク評価を実施することが必要であり、そのための測定方法を開発する。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤についても同様に、空気中の測定方法が確立していないことから、開発する必要がある。GC/M及びLC/MS分析条件、及びサンプリング法として、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）を用いる方法とを比較し、構築した分析方法の妥当性を確認する。

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. 室内空気中TVOC試験法の妥当性評価

TVOCのサンプリングの基本条件である24時間で採取量が5～20 Lとなるよう、一定の間隔で一定時間吸引する新たなサンプリング法を考案し、これを追加機能としたポンプの開発を行った。

間欠サンプリング法と標準法の比較のため、愛知県内の10軒の室内空気を以下それぞれの条件で採取した。1) NIHS標準法：空気サンプリング用ポンプSP208-20Dual（GLサイエンス）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。2) 間欠サンプリング法：MiniPump MP-Σ10（柴田科学）に同吸着管を接続し、10 mL/minの流速で6分間吸引したのちに24分間ポンプを停止し、このサイクルを48回繰り返して約

2.9 L (実際のサンプリング量は、マスフローセンサーによる積分値を用いた) の室内空気を採取した。加熱脱離-GC/MSによるVOCの測定には、下記条件のTD-20およびGCMS-TQ8030 (島津製作所)を使用した。SCANモードまたはQ3 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の保持時間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。デコンボリューション解析には、AnalyzerPro 4.2.1.1 (Spectral Works) を使用した。

<加熱脱離条件>

Desorption: 300°C, 10 min, 50 mL He/min
Cold Trap: -20°C
Trap Desorption: 280°C, 5min
Line and Valve Temp: 250°C

<GC条件>

Column: Rtx-1 (0.32 mm i.d. × 60 m, 1 µm)
Carrier Gas: He, 40 cm/sec
Split Ratio: 1:20または1:10
Oven Temp: 40°C - (5°C/min) - 280°C (4 min)

<MS条件>

Interface Temp.: 250°C
Ion Source Temp.: 200°C
Scan Range: m/z 35-450
Scan Rate: 10Hzまたは5 Hz

TVOC妥当性評価用試料用として、名古屋市内の集合住宅における室内空気をGASTEC製GSP-300FT-2ポンプを用いて、不活性処理ステンレス製Tenax TA吸着管10本に、同時にそれぞれ2.88 L採取した。加熱脱離-GC/MSにより測定し、TVOC量を求めた。

TVOCのパッシブサンプリング法について検討した。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。比較とするアクティブ法によるサンプリングは、前述のNIHS標準法とし、加熱脱離-GC/MS測定した。

B-2. 2-エチルヘキサノール、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等の測定条件に関する検討

Tenax単層ステンレスチューブ (TS, Inert stainless tube Tenax TA, CAMSCO社製)、Tenax/カルボキセングラスチューブ (T/C, Tenax TA/Carboxen 1003, MARKES社製) 及びカルボトラップ/カルボキセングラスチューブ (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。コンディショニングした捕集管に、試験物質をメタノールに任意の濃度で溶解した溶液1 µLを添加した。内部標準物質としてトルエン-d8 80~100 µg/mLのメタノール溶液を1 µL添加した。各捕集管は、以下の条件の加熱脱離-GC/MSで測定し、①ブランク、②2-エチル-1-ヘキサノール及びトルエン-d8のピーク面積の併行精度 (n = 10)、③検量線 (0.5~100 ng) の直線性、④VOC 48種混合標準溶液のTVOC値、⑤2-エチル-1-ヘキサノール及びトルエン-d8の室温下保存時 (最高28日) の安定性等を比較することにより適用性を評価した。

溶媒抽出用捕集管は、ヤシガラ活性炭を充填したチャコールチューブ (柴田科学) 及びカーボン系ビーズを充填したオルボ91 (Spelco社) を用いた。捕集管中の吸着剤をバイアルに移し、抽出溶媒を1 mL加えボルテックスを行い抽出液とした。内部標準として100 µg/mLトルエン-d8溶液10 µLを抽出液に添加した。捕集管への通気は、チャコールチューブは1 L/minの流速で、オルボ91は0.6 L/minで行った。添加回収試験として、1000 µg/mLの混合標準液3 µLを捕集管に添加した後、抽出、内部標準物質の添加を行い下記条件のGC/MSで分析した。並行して標準物質の添加を行わない条件で同じ時間通気を行い、標準物質を添加した条件での測定結果から標準物質を添加していない条件での測定結果の値を差し引いて添加回収の値を算出した。

<加熱脱離条件>

装置：ATD-650（パーキンエルマー社製）

温度

チューブ：250°C

トラップ低温：20°C

トラップ高温：250°C

トラップ昇温速度：40°C/min

トランスファー：240°C

タイミング

ページ：3min

脱着時間：10min

ホールド：30min

GCサイクル：70min

再採取：100mL/min

脱着流量：30mL/min

<GC/MS条件>

装置：QP-2010 Plus または Ultra（島津製作所）

カラム：Rtx-Volatile (60 m×0.25 mm i.d., 膜厚1.0 µm, Restec社)

カラム温度：

加熱脱離法：40°C (0min)－23°C/min－270°C (5min)

溶媒抽出法：40°C (10 min)－10°C/min－100°C－34°C/min－270°C (4 min)

キャリアーガス流量：1mL/min

注入口温度：200°C

注入量：1 µL（スプリットレス法、溶媒抽出法）

イオン源温度：200°C

インターフェース温度：250°C

イオン化法：EI

定量イオン（参照イオン）m/z

トルエン-d8：98 (70, 100)

ベンゼン：78 (51, 77)

2-エチル-1-ヘキサノール：57 (41, 70)

ナフタレン：128 (51, 102)

2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート：71 (56, 89)

2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート：71 (43, 111)

B-3. グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の測定条件の検討

グリコールエーテル類は、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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エチルエーテルアセテートの10種を対象とした。

環状シロキサン類は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)を対象とした。

加熱脱離用捕集管は、Tenax TA（60/80メッシュ，スベルコ社製，TS）及びTenax TA/Carboxen 1000（T/C）の2層系捕集管を用いた。これらの捕集管に、各種濃度の対象物質のメタノール溶液1 µL及び内部標準物質トルエン-d8の100 µg/mLのメタノール溶液を1 µL添加し、下記条件の加熱脱離-GC/MSで分析した。

溶媒抽出用捕集管はヤシガラ活性炭（単層／2層，柴田科学）、オルボ32 Small（スベルコ社）、カーボンビーズ（2層，柴田科学）、オルボ91（スベルコ社）、及びオルボ615（2層，スベルコ社，アンバーライトXAD-7が充填）の6種を用いた。1000 µg/mLの混合標準原液4 µL（4 µg）を添加し、通気後、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。内部標準としてトルエン-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。標準溶液の添加を行わずに通気したものについて同様の操作を行ったものをブランク値として差し引き、4 µg/mLの標準溶液の結果と比較し、回収率を算出した。添加回収試験は2人、1日2併行、3日間の繰り返しを行い、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物等を参考に、真度70～130%、併行精度20%以下、室内精度25%以下を

満たすかどうか評価した。

<加熱脱離条件>

装置：ATD-650（パーキンエルマー社製）
バルブ温度：250℃
トランスファー温度：250℃
チューブ温度：300℃
パージ時間：3 min
1次脱着時間：10 min
1次脱着流量：50 mL/min
2次トラップ低温：-20℃
2次トラップ高温：280℃
トラップ昇温速度：40℃/min
2次脱着時間：5 min
カラム流量：1 mL/min
スプリット（再捕集）流量：20 mL/min

<GC/MS条件>

装置：QP-2010 Plus（加熱脱離法）及び
Ultra（溶媒抽出法）（島津製作所）
カラム：Rtx-1 (60 m×0.32 mm i.d., 膜厚
1.0 μm, Restec社)
カラム温度：40℃-(5℃/min)-280℃(4
min)
注入口温度：250℃（溶媒抽出法）
キャリアガス流量：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，溶媒抽出法）
スプリット比：1：20（検量線と定量下
限の検討）または1：5（捕集管の検討）
イオン源温度：200℃
インターフェース温度：250℃
イオン化法：EI
測定モード：SCAN/SIM

B-4. 溶媒抽出法における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。

GC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）、カラム温度は40℃（5 min）-10℃/min-270℃（4 min）、注入口温度は200℃、キャリアガスはヘリウム（23.8 cm/sec）、注入量は1 μL（スプリット10：1）、イオン源温度は250℃、検出法はSCAN法（m/z = 45-450）とした。

B-5. 室内空気中SVOC（可塑剤）の測定方法の開発と妥当性評価

検討対象物質は、指針値策定物質のフタル酸ジ n-ブチル（DnBP）及びフタル酸ジ 2-エチルヘキシル（DEHP）、それらの代替物質としてフタル酸ジイソノニル（DINP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）、さらに、室内空気から検出が報告されているフタル酸ジエチル（DEP）、フタル酸ジイソブチル（DiBP）及びフタル酸ベンジルブチル（BBP）の7物質とした。標準試薬は、DINPを除き、和光純薬工業のフタル酸エステル試験用を用いた。DINPについては、合成の出発原料が異なる2種の製品が存在し、それぞれ、含有する異性体が異なることから、関東化学の環境分析用試薬である DINP-1 及び DINP-2 を使用した。これらの標準溶液を用いて最適な GC/MS 分析条件を検討した。

カラムの検討は、DINP 及び DIDP の2物質の分離定量を可能とするための分析条件を確立する目的で、カラムの極性、カラムの長さ

及び膜厚による比較検討を行った。まず、無極性カラム DB-1、微極性カラム Inert Cap 5MS/sil、極性カラム DB-17ht を比較した。無極性カラムについて、長さ及び膜厚の異なる 4 種を比較した。カラムを選定した後、カラムの初期温度、昇温条件を変えた 5 条件でのクロマトグラムを比較した。妨害物質として考えられるテレフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジ-n-オクチル (DnOP) の分離も確認した。これらで確立した方法を用いて、20 軒の住宅で採取したハウスダスト中のフタル酸エステル類を分析した。ハウスダストはガラス試験管に 50 mg を分取し、アセトン (残留農薬試験用) 1 mL を加え、10 分間超音波抽出後、内部標準として DnBP-d₄ を 1 µg 添加してフィルターろ過し、分析用試料とした。結果、無極性カラム (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 µm) を用い、カラム温度は、80°C (2 min)-8°C/min-210°C (5 min)-20°C/min-250°C (5 min) とした。内部標準は、DEP、DiBP、DnBP 及び BBP の定量については DnBP-d₄、DEHP、DINP-1、DINP-2 及び DIDP の定量については DEHP-d₄ を用いることとした。定量イオンは、m/z = 307 と 297 を用い、その 307/297 比を用いて DINP 及び DIDP の比を求めた。

空気中のフタル酸エステル類を採取するための捕集材として、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種のサンプラーについて、ブランク値及び回収率を比較した。ブランク値の確認は、未使用の各サンプラー (n=3) を溶媒で超音波抽出し、窒素気流下で濃縮して、分析した。添加回収試験は、各サンプラーに DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ の 50 µg/mL 混合溶液を 10 µL 添加し、室内空気を 2 L/min あるいは 10 L/min の流速で 24 時間通気後、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジはアセトン、ISO カラムは ISO/DIS 16000-33 に従い、トルエンを用いて抽出した。

妥当性評価のため、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 DnBP 及び DEHP を負荷したものを協力機関研究室に配布した。各研究室でアセトン抽出し、それぞれの方法に従って定量し、回収率を求めた。回収率の研究室間のばらつき、配付した検体の試料負荷、並びにブランク試料調製の精度を確認した。

B-6. 室内空气中SVOC (難燃剤) 試験法の開発

検討対象物質は、以下の 13 物質とした。リン酸トリエチル (TEP)、リン酸トリプロピル (TPP)、リン酸トリブチル (TBP)、リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) (TCIPP)、リン酸 (1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリフェニル (TPhP)、リン酸トリス (2-エチルヘキシル-ジフェニル) (EHDPHP)、リン酸トリス (ブトキシエチル) (TBEP)、リン酸トリス (クレジルジフェニル) (CDPhP)、リン酸トリス (2-エチルヘキシル) (TEHP)、リン酸トリクレジル (TCP)、リン酸トリキシレニル (TXP)。

GC/MS 分析条件に関しては、フタル酸エステル類の分析法との一斉分析を想定し、カラムは DB-1 (長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 µm、J&W 社) を用い、昇温条件を中心に検討した。内部標準物質には、フタル酸エステル類分析に使用した DnBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用い、検量線の直線性として決定係数 (R²) を比較した。検出器は、一斉分析の際は質量分析計 (MS) を用いるが、リン酸トリエステル類のみを分析するとして、炎光光度検出器 (FPD) 及び窒素リン検出器 (NPD) について感度比較を行った。検討の結果、カラム温度は 50°C (3 min) - 15°C/min - 110°C - 8°C/min - 230°C - 15°C/min - 250°C (5 min) を用いた。

リン酸トリエステル類の捕集材として、ろ紙サンプラー及びカートリッジ型サンプラーの計 6 種について、ブランク値及び回収率を比較した。ろ紙サンプラーは、石英繊維フィルターを前段、オクタデシルシリカゲル (ODS) フィルターを後段として組み合わせ、ろ紙ホルダー (EMO-47、GL サイエンス製) にセットした。石英繊維フィルターは 400°C で 3 時

間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。添加回収試験は、フィルターにリン酸トリエステル類 13 種の 10 µg/mL 混合溶液を 25 µL 添加し、清浄空気を 10 L/min の流速で 24 時間通気後、アセトンで抽出、分析した。室内空気を採取し、リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の同時測定を行った。各種サンプラーは前段と後段のフィルターそれぞれについて分析し、前段で捕集された物質の割合を算出した。

B-7. 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、ビフェントリン、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、回収試験を行った。GC/MS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を加えて超音波抽出した後、遠心した。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1 mLとしたものをGC/MSに注入し、SIM法で定量した。LC/MS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、室内精度を求めた。

<GC/MS分析条件>

装置：Thermo Fisher Scientific TRACE - 1310, TSQ-8000

カラム：VF-5MSまたはDB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚0.25 µm, Agilent-Technologies社)

カラム温度：50°C(2分)→(35°C/分)→120°C→(6°C/分)→310°C(2分)

注入口温度：280°C

イオン源温度：230°C

内部標準物質：ペルメトリン-d5

キャリアーガス：ヘリウム (1.0 mL/分, 定流量モード)

注入方式：スプリットレス（高圧注入），2 µL

<LC/MS分析条件>

装置：Waters Aquity UPLC, Xevo TQ MS

カラム：Aquity UPLC HSS T3 (2.1 mm i.d. × 100 mm, 粒径1.8 µm, Waters社)

移動相：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：0.32 mL/分

コリジョンガス：アルゴン

脱溶媒ガス：窒素 (1000 L/時, 500°C)

内部標準物質：イミダクロプリド-d4

B-8. マイクロチャンバーを用いた現場測定方法の検討

分析対象物質は、D6（シロキサン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)とした。JIS A 1904とISO-16000-25に定められているマイクロチャンバーを用いた。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。装置にTenax TA管2本をテフロン接続ジョイントI型で連続させた。室内空気を24時間吸引した後(42.3L)、各Tenax TA管に捕集された化合物をGC/MSで分析した(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)。さらに、市販のPVC建材の試験片を用い、マイクロチャンバー法及び現場測定方法を実施した。

B-9. 室内空気中化学物質試験法の国際規格の調査

室内空気測定方法に関する日本標準規格(JIS)と国際規格(ISO)を比較し、関連性を調査した。また、ISO/TC146/SC6の審議事項を参考にし、現在規格されているISO規格やISO/DIS(国際規格案)とAWI(作業草案)など、室内空気質関連の規格・規格案に関する情報を調査した。

C. 研究結果

C-1. TVOC試験法の開発

TVOC測定に求められる低流速でのサンプリングに係る問題を克服するために、間欠サンプリング法を考案し、(流量の可変範囲を10 mL/minからでき、6 min作動-24 min停止のサイクルを24時間で48回繰り返す)ポンプの開発ならびに実証試験を行った。NIHS標準法及び間欠サンプリング法で採取した10軒の室内空気試料のTVOCの平均値はそれぞれ285.6 µg/m³、356.8 µg/m³であり、間欠サンプリング法の方が25%程度高かった。両法のTVOC値の間には有意な相関が認められた。回帰直線からは間欠サンプリング法で採取した方がNIHS標準法で採取したものよりも

20%程度高い傾向があり、平均値で比較したものと概ね一致していた。

低流速でサンプリングを行う場合、VOCが拡散により吸着管へ取り込まれ、汚染することが問題となる。これに対応するMarkes社製のSafeLokと呼ばれる特殊な形状の吸着管があるが、それに代わる一般的なものとして、市販のPTFE製異径ユニオンを用いる拡散低減キャップを考案した。外径3 mm(内径1 mm)、長さ300 mmのPTFEチューブを接続したキャップを装着し、ブランク試料を採取したとき、得られるGCクロマトグラムに検出されるピークの数及び量は、接続しないときに比べて明らかに少なくなった。

確立した試験法の妥当性を検証するために必要となる、TVOC標準試料の作製方法について検討した。一般の居住住宅において室内空気2.88 Lを同時に採取したTenax TA吸着管10本に検出されたTVOC量の相対標準偏差(RSD)は1.4%であり、試料の均一性という観点からは問題のないTVOC負荷吸着管を作成可能であることが確認された。個々のVOCについて、一部物質のRSDは若干大きくなる傾向が認められたものの、全体としては、室内空気分析用VOC混合標準品をTenax TA吸着管に直接負荷した場合のRSDと比較して小さく、実試料を採取して作製する標準試料が有用であることが確認された。

パッシブサンプリング法とNIHS標準法で採取した試料のTVOC値を比較したところ、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等VOCの測定条件に関する検討

対象物質の添加量を変えて作製した捕集管を用い、加熱脱離法について検討した。TS、T/C及びC/C捕集管のブランクをチェックしたが、測定に対する妨害は認められなかった。2-エチル-1-ヘキサノール及びトルエン-d8のピーク面積のRSDはすべての捕集管で5%未満であった。それぞれの捕集管から検出され

る2-エチル-1-ヘキサノールのピーク面積はTSを基準とすると、T/CとC/Cでそれぞれ96.1%、89.5%、トルエン-d8は98.9、95.5%であった。さらに、C/C捕集管から検出される対象物質のピーク強度をT/C捕集管からのそれらと比較すると、ベンゼンと2-エチル-1-ヘキサノール以外は大きく低下し、検量線の傾きは小さくなった。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と良好な直線性が得られた。

3種の捕集管にVOC 48種混合標準溶液を添加してスキャンモードで測定した。TSとT/Cは併行精度が良く、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%と低かった。これら捕集管に破過はなかった。サンプリングした捕集管を一定期間保存した後、2-エチル-1-ヘキサノールを分析した。28日後、すべての捕集管においてピーク面積が75%前後と減少した。

溶媒抽出法について、はじめに、各物質の標準溶液の作製に用いる溶媒を決定した。メタノールを用いるとベンゼンのピーク形状が悪かったことから、ジクロロメタンとした。GCカラムはDB-5MSを使うよりもRtx-Volatileを用いた方が、良好なクロマトグラムが得られた。

捕集管からの脱離に用いる溶媒として、二硫化炭素、ジクロロメタン、アセトン及びメタノールを比較した。まず、これらの抽出溶媒に試験対象物質が混入していないかを調べたところ、二硫化炭素からベンゼンが0.1 µg/mL程度検出された。アセトンからベンゼンが0.03 µg/mL及びナフタレンが0.0006 µg/mL検出された。ジクロロメタンとメタノールからは測定対象物質のピークは確認されなかった。

チャコールチューブ及びオルボ91の吸着剤を取り出し、それぞれに混合標準溶液を添加し、いずれかの溶媒で抽出した。これらの中では二硫化炭素で抽出したときが、全体的に測定対象物質のピーク面積が大きくなった。各物質の添加回収率を求めたところ、ナフタレンが30%程度と低かったが、他の化合物については良好な

添加回収率が得られた。添加後の通気時間を24時間にしたとき、オルボ91ではベンゼン以外の回収率の低下が認められた。なお、2-エチル-1-ヘキサノールについては室内空気由来で、通気による汚染が認められた。

C-3. 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

加熱脱離法について検討した。グリコールエーテル類及び環状シロキサン類のピークは、TVOCとして規定される保持時間の範囲内に観測された。各物質とも概ね1から500 ngの範囲で良好な検量線が得られたが、一部物質の定量下限値は4または20 ngであった。T/Cの2層系捕集管及びTS捕集管に測定対象物質を100 ng負荷し、3併行ずつ分析を行ったところ、どちらの捕集管も変動係数が20%以内であり、各物質の強度比はほぼ一致した。TS捕集管は保持時間の早い物質に対する破過等が懸念されるが、3 L程度の通気量では、これらの物質にはなかった。捕集管から脱離したガスを再捕集して分析したが、問題なかった。

溶媒抽出法で脱離に用いる溶媒として、二硫化炭素、ジクロロメタンについて検討した。この方法では、多くの物質は概ね0.5から100 ngの範囲で良好な検量線が得られたが、一部物質については定量下限値が1～4 ngであった。ヤシガラ活性炭及びオルボ91捕集管に各物質を添加し、二硫化炭素またはジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンで抽出した際のトルエン-d8のピーク強度は、ジクロロメタンで抽出したときと比べ大きく低下した。結果、各物質の二硫化炭素での回収率と比較してジクロロメタンでの回収率は、かなり大きくなる傾向が見られた。

プロピレングリコールとエチレングリコールモノフェニルエーテルの溶媒抽出法での回収率は、すべての捕集管において低かった。プロピレングリコールは、オルボ91を吸着剤とし、ジクロロメタンで溶出した際には70%程度の回収率が得られているが、ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で溶出したものでは、10～20 %程度の回収率しか得られなかった。エチレングリコールモノフェニルエーテルは

ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で抽出した際には60%程度の回収率が得られているものの、その他の組み合わせでは30~50%程度の回収率しか得られなかった。

環状シロキサン類のうちD3、D4及びD5は、オルボ91を吸着剤としたときの回収率が低く、破過も見られた。抽出溶媒として、さらにアセトンについて検討した。しかし、各捕集管からの抽出溶液における内部標準のトルエン-d8のピーク面積値を確認したところ、ジクロロメタン抽出の結果と同様に低下し、大きく回収率が変動する傾向が見られた。そこで、回収率の算出にあたっては以降、ピーク面積の絶対値を用いることとした。

溶媒抽出法において、捕集管として単層及び2層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ（2層）及びオルボ615を追加し、再度添加回収試験を行った。抽出溶媒は、単層及び2層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。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。

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モードで確認したところ、添加した化合物とは異なるピークが確認された。ライブラリーを用いて、これらのピークについてシミュラリティ検索を行ったところ、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、空試験からも確認された。副生成物のピーク強度はバイアルから複数回GC/MS測定したとき増加した。

C-4. 溶媒抽出法における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、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。

C-5. 室内空气中SVOC（可塑剤）の測定方法の開発と妥当性評価

GC/MS 用カラムとして、無極性、微極性及び極性の3種のカラムを用い、DINP-2 及び DIDP を分析した。両物質の重なり幅は、無極性カラムが 1.3 min、微極性カラムが 1.4 min、極性カラムが 1.5 min であった。DINP-2 のピークの本数は、無極性カラム及び微極性カラムでは主に 7 本、極性カラムでは主に 11 本であり、ピーク高は無極性カラムの方が高かった。以上のことから、DINP-2 と DIDP の重なり幅が小さく、両物質のピーク高が高い無極性カラムを選択した。カラムの長さ及び膜厚については、長く厚い方がピークの出現幅が広がった。ここでは、長さ 15 m、膜厚 0.1 μm を選択した。カラムの昇温条件を変えて、DINP と DIDP のピークの検出幅と分離度を観察した。検討した中では、80°C (2 min) – (8°C/min) – 210°C (5 min) – (20°C/min) – 250°C (5 min) が最適とした。DINP (DINP-1) と DIDP の分離・混合具合により、指定ピーク部分の m/z 307/297 値が異なるこ

とがわかった。クロマトグラムの妨害物質としては、DEHP と DnBP が同じ保持時間で、DINP の出現時間の範囲と重なった。なお、定量に当たっての内部標準物質は、DEP、DiBP、DnBP 及び BBP には DnBP-*d*₄ を、DEHP、DINP-1、DINP-2 及び DIDP については DEHP-*d*₄ を用いて定量するのが良かった。

住宅のハウスダスト 20 件を分析した結果、DINP はすべての試料から、DIDP は 96% の試料から検出された。DINP の内訳をみると、DINP-1 が検出された試料が 1 件、DINP-2 が検出された試料が 14 件、DINP-1 及び DINP-2 が混在していると考えられた試料が 5 件であった。なお、DINP-1 のピーク面積は DINP-2 に比べて約 2/3 と小さく、正確に定量するためにはそれぞれの標準物質を用いる必要があることがわかった。

空気捕集材の検討として、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種について、それぞれのブランク値を測定した。DINP 及び DIDP はいずれのサンプラーからも検出されなかった。ブランク値が最も低かったのは、AERO カートリッジであり、DEP、DnBP 及び DEHP が 1.3~13.7 ng 検出された。一方 ISO カラムはブランクが高く、DnBP が 181 ng、DEHP が 213 ng 検出された。添加回収試験において、通気の流速が 2 L/min の場合、ろ紙サンプラーでの回収率は 91.8%~95.5%、AERO カートリッジの回収率は 88.1%~93.3% と良好であったが、ISO カラムでは 3.5%~5.0% と低かった。流速を 10 L/min とした場合でも回収率は変わらなかった。以上の結果、空气中フタル酸エステル類の捕集材は、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを候補とした。さらに、これらを使って同時に室内空気を採取、分析した。DEHP 以外は、ろ紙サンプラーよりも AERO カートリッジの方が低く定量される傾向がみられた。流速 2 L/min の場合 DEP で 55%、流速 10 L/min の場合は DEP で 40%、DiBP 及び DnBP で 32% の差が 2 種のサンプラーの間であった。この結果から、フタル酸エステル類の捕集材としては、ろ紙サンプラーが最も適切と判断した。

DnBP、DEHP を添加した Empore Disk C18 Fast flow 及び AERO Cartridge SDB-400HF を複数の研究室で分析した。ブランクとして、未洗浄の Empore Disk 及びフィルターホルダー (EMO-47) を洗浄後、アセトン抽出して GC/MS 分析したとき、これら物質の検出値の最高は 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 の定量下限値を導いた。DnBP の回収率は、85.3%~107.9% (Empore Disk)、92.1%~105.0% (AERO Cartridge) で、DEHP は 84.5%~107.3% (Empore Disk)、73.3%~103.3% (AERO Cartridge) であった。室内再現性は、DnBP について Empore Disk の場合で最高値 8.3%、AERO Cartridge は最高値 7.5%、DEHP 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。空間再現性については、DnBP 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。DEHP 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。

C-6. 室内空气中 SVOC (難燃剤) の測定方法の開発

カラム温度は、50°C (3 min) - 15°C/min - 110°C - 8°C/min - 230°C - 15°C/min - 250°C (5 min) の条件が適切であり、DINP 及び DIDP との同時分析でも問題はなかった。内部標準物質は、TEP、TPP、TBP、TCEP 及び TCIPP については DnBP-*d*₄ を用いた方が、その他の物質については、DEHP-*d*₄ を用いた方が、R² が大きい傾向がみられた。検出器の感度比較を比較したところ、検討対象の 13 物質は、いずれも FPD で最もピーク高が高く、NPD は MS の 1.5~77.6 倍 (平均 14.9 倍)、FPD は 6.6~249 倍 (平均 41.2 倍) 高かった。

各種石英繊維フィルター、ODS フィルター及び AERO カートリッジについて、ブランク値を確認したところ、いずれも測定対象のリ

ン酸トリエステル類は検出されなかった。2 L/min 及び 10 L/min で 24 時間とした場合の定量下限値は、それぞれ 2.0~25.0 ng/m³ 及び 0.4~5.0 ng/m³ であった。6 種のサンプラーを用いたリン酸トリエステル類の回収率は、いずれも 80%以上であったが、AERO カートリッジの SDB400HF では、TEP の回収率が 73.4%と低かった。室内空気から検出されたリン酸トリエステル類は、TBP, TCEP, TCIPP, TPhP 及び TBEP の 5 物質で、フタル酸エステル類は DEP、DiBP、DnBP、BBP 及び DEHP が検出された。石英繊維フィルター及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラーで、それぞれに捕集された物質を算出したところ、TBP (63~72%) を除き、99.0%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。フタル酸エステル類では、DEP を除き、94.4%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。分子量の大きい物質の方が、石英繊維フィルターで捕集される割合が大きくなる傾向がみられた。また、石英繊維フィルターの種類により DEP、DiBP 及び DnBP の捕集割合に差が見られ、2500QAT-UP < QM-A < QR-100 の順に、捕集割合が大きかった。

C-7. SVOC (殺虫剤) 試験法の開発

対象と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については現在、室内濃度指針値は設定されていない。そこで、クロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノンの各指針値と同化合物のADI値との比を計算に、最も厳しいダイアジノンの指針値/ADI値(58)を参考に、対象物質の想定される指針値濃度を見積もり、その1/10程度の濃度が測定できることを目標に分析法を検討した。GC/MS法は50 µg/L、LC/MS法は0.02 µg/Lとした。ペルメトリン、アレスリン、フタルスリン、フェノトリンは異性体が存在するため、ピークが二つに分かれ、大きい方のピークを定量に用いた。

各化合物は、石英繊維フィルター、ODSフィルター等に捕集することとし、それからの抽出溶媒について検討した。GC/MS用の捕集

フィルターからの抽出溶媒として、アセトン、アセトニトリル、ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)を比較した結果、妨害ピークの有無、回収率の点で、アセトンを用いることとした。LC/MSについてもGC/MSと同様の抽出法を用いた。ジノテフランとニテンピラムの回収率は20%アセトニトリル溶液の方がアセトニトリルより良好な値を示したが、他の化合物は悪かった。よって、まずアセトニトリルで超音波抽出を行い、次に、20%アセトニトリル溶液にかえて2回超音波抽出を行うことで、対象成分全てについて良好な回収率を得ることができた。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も概ね良好な回収率を示した。

GC/MS分析の際に内部標準としてアセナフテン-d10やクリセン-d12を使用した場合、フィルターからの回収率が200~300%という異常な値を示すことがあった。代わりに、対象成分のサロゲート化合物のペルメトリン-d5を用いることにより、正しい定量値を得ることができるようになった。なお、LC/MS分析はマトリクス効果を受けなかったが、内部標準として使用したイミダクロプリド-d4溶液は調製から時間が経過したもの(2年以上経過)では、重水素と水素の交換による、イミダクロプリドのピークが検出された。

本法の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%)を満足した。

C-8. 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24時間吸引したとき、前段に設置したTenax TAに検出された物質はDBP、DEHP(各々0.35 µg/m³)で、他の物質は検出限界以下であった。一方、後段Tenax TAは全て検出限界量以下(<1 ng)であった。本捕集管をつけることで、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、特に、DBPが1167 ngと高く、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リングが考えられた。

試験片から放散された物質はDBP、DEHP、DINPであった。DBPはコンタミとし、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 $10.26 \sim 12.63 [\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 、平均放散速度 $11.58 [\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 、現場測定方法の場合、放散速度 $11.05 \sim 16.57 [\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 、平均放散速度 $13.15 [\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ と、両方法の整合性は高かった。DINPも同様であった。

C-9. 室内空气中化学物質試験法の国際規格の調査

国際規格 (IS) と JISにおける室内空気質、建材等からの放散に関連する測定方法を調べた。ISは、ISO-16000の大気質の専門委員会 TC146で議論される。その分科委員会 SC6を構成する Working Groups のうち、WG3 (VOCs)、WG18 (Flame retardants)、WG20 (Phthalates)、WG22 (Brominated flame retardants) は本研究と関連性が高い。2016年に、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は削除された。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

室内濃度指針値の策定のためには正確な試

験法による実態調査データが必要であるが、室内空気中の測定方法は必ずしも十分に整備されていない。そのため、本研究では室内空気濃度の測定方法を開発すると共に諸外国の空気試験法に関する情報を収集し、国内・外の整合性が取れた測定方法を確立することを目標とした。室内空気質の測定方法や分析方法を整備することで、研究者らの測定データの整合性と信頼性を高めることが期待される。

現行のTVOC測定法暫定案には、「新築住宅では、室内空气中揮発性有機化合物の最大濃度の推定を目的として、30分換気後に対象室内を5時間以上密閉し、その後概ね30分間採取する。居住住宅では、日常における揮発性有機化合物の存在量や曝露量の推定を目的として、24時間採取する。」と定められ、捕集管からの加熱脱離もしくは溶媒抽出で試料溶液にすると推定される。加熱脱離法では24時間の採取量を5~20 Lと規定しているが、この場合の流速は3.5 mL/min~14 mL/minとなり、このような流速域をカバーできるポンプは極めて限られている。さらに、Tenax TAを充てんした市販の吸着管を用いる場合、n-Hexaneの破過容量が6 L程度、Safe Sampling容量が3 L程度であることを考慮すると、流速は必然的に2 mL/minないし4 mL/min以下でなければならない。このような低流速による試料採取では、VOCの拡散による吸着が無視できない。こうした問題を克服するために、間欠サンプリング法を考案し、ポンプ及び汚染防止管の開発を行った。間欠サンプリング法で採取した室内空気試料のTVOC値は、NIHS標準法と良好な相関が得られた。PTFEチューブを接続した汚染キャップを装着することによって、理論的には拡散汚染による見かけの取込み速度をポンプの流速2 mL/minの1/2000~1/1000に抑えることが可能になった。

実際の室内空気試料は多種多様なVOCの混合物で各VOCの濃度も大きく異なることから、より実際に近い標準試料を用いて試験法としての妥当性を評価しておくことが望まれる。今回、一般の居住住宅の室内空気2.88 Lを同時に採取したTenax TA吸着管がそれ以上に均

一性に問題のないTVOC負荷吸着管として作成可能であることが確認された。今後こうした試料を用いて、TVOC試験法の妥当性評価を進めることが可能である。

TVOCの簡易測定法として検討したパッシブサンプリング法はNIHS標準法との相関性は良好であるものの、得られるTVOC値は標準法でのそれ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物質でTVOCの大部分を占めることから、その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、上記の欠点が補えられる可能性がある。

VOCの採取方法としては固相吸着-加熱脱離-GC/MS（加熱脱離法）と固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法（溶媒抽出法）がある。加熱脱離-GC/MSは、分析前の処理が簡便であることや、抽出溶媒がGCMSに導入されないため、沸点の低い物質も分析できる等の利点がある。しかし、専用の高価な加熱脱離装置を必要とし、本装置が導入されている検査機関は少数であり、汎用性の面で、溶媒抽出法も設定する必要がある。

実態調査等で高濃度または高頻度に検出された事例のある2-エチルヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート等VOCの5化合物の測定方法について、加熱脱離法及び溶媒抽出法の両測定方法の開発を検討した。これまで使用実績のあるTenax、Carboxenを充填した捕集管の他に、吸着剤の異なる市販の捕集管を複数入手し、破過用量や測定条件の検討等を進めた。ブランク、併行精度、検量線の直線性、なども比較し、適用性を評価した。

加熱脱離法では捕集管への再捕集による再分析でも良好な結果が得られており、現場での空気採取のやり直しのリスクを減らせることが期待できる。検討した3種の捕集管の中ではC/Cのピーク面積はT/CやTS捕集管より低く、全体的に検量線の傾きが小さくなる傾向

が認められた。C/CはTSと比較して保持が強く、脱離効率が低いことが示唆された。吸着や分解などの影響が考えられ、化合物の添加量や通気量の影響等について今後更なる検討が必要と考える。Tenax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。2-エチル-1-ヘキサノールはC10のn-デカンとC11のn-ウンデカンの間に保持され、内標のトルエン-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が必須であり、捕集管としてはTS及びT/Cが優れていると思われた。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。

溶媒抽出法に用いる抽出溶媒について、二硫化炭素がベンゼンを0.1mg/mL程度含むものの、測定対象5物質の抽出効率から適していると考えられた。検量線作成用の標準溶液には、ジクロロメタンが測定対象物質を含まないこと、クロマトグラム上その溶媒ピークが妨害にならず、ピークの形状にも悪影響を及ぼさないことから適していた。また、今回のGC/MSのスキャン分析時には、測定対象5物質以外のVOC 45物質検出が可能であり、実用性が高い条件と考える。捕集剤としてチャコールチューブとオルボ91とを比較すると、通気抵抗の低さと試験対象5物質の回収率の高さから、チャコールチューブの方が、本研究の目的に適していると考えられる。ただし、ナフタレンの回収率が30%程度と低かった。ナフタレンの回収率は通気時間に関わらず同レベルであり、これから換算すれば実試料の測定に適用できる可能性もある。チャコールチューブを用いた溶媒抽出法は、加熱脱離法で用いた通気速度の10倍、通気時間では142倍の条件でも、ナフタレンを除いて良好な回収率が得られる。よって、本法は空気を大量に採取する条件が求められる場合に有用性が高いと考えられる。

環状シロキサン類及びグリコールエーテル類等の加熱脱離法用の捕集管としては、T/Cの

2層系捕集管及びTS捕集管といったTenax系捕集管で精度よく測定できることが明らかになった。一方、溶媒抽出法に用いる溶媒として、アセトンは内部標準であるトルエン-d8の回収が悪く、測定対象物質の回収率が影響を受けることから適切ではないと考えた。捕集剤と抽出溶媒の組み合わせを種々検討したところ、捕集剤はカーボンビーズ、抽出溶媒は二硫化炭素が最も適していると考えた。この条件で添加回収試験を併行した結果、24化合物中16化合物については水道水質検査の妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。しかし、本方法では測定環境についての配慮が必要であることを示した。

前述のように、VOCは汎用性の点で溶媒抽出法による測定法の開発を進める必要がある。指針値策定候補物質を加え、さらに多くの物質に適用できるかどうか、活性炭系捕集管、樹脂系捕集管を用いて44物質の添加回収試験を実施した。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、ナフタレン等5物質については回収率が70%以下であった。樹脂系捕集管では、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が、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、の回収率はいずれの湿度条件でも良好であった。ナフタレンについては抽出効率の低さが推測され、抽出溶媒の変更や樹脂系捕集管との併用が対応策として考えられ、残り4物質についても種々の変更が必要であった。

可塑剤フタル酸エステル類のDINPは2種の製品があり、DIDPと分離定量するGCカラムや温度条件を確立した。捕集剤に関して、ISO案のカラムでの添加回収率は、ろ紙サンプラーで得られた値よりも低かった。また、DnBP及びDEHPのブランク値が高かった。要因として、カラムのフロリジル不活性化のために添加した蒸留水が、抽出や分析に影響した、及びカラムの前洗浄時に空気中のこれら

物質が吸着した可能性が考えられた。AEROカートリッジは、ブランク値及び添加回収率は良好であったが、DEHP以外の物質の測定値が、ろ紙サンプラーよりも低い傾向が見られた。以上のことから、捕集剤としては、ろ紙サンプラーが適切と考えられた。各種ろ紙サンプラーの石製繊維フィルターに捕集されたフタル酸エステル類の割合は、0.3 µmのDOP粒子の捕集効率の公称値の順と同じであった。これは、フタル酸エステル類のほとんどが粒子状で存在することを示唆する。

DnBP及びDEHPを一定量添加したろ紙フィルター(Empore Disk)又はAEROカートリッジを用いたバリデーション試験を行った。各研究室から得られた結果は真度及び併行精度が高く、確立したGC/MS法の妥当性が確認された。以上のことから、先の捕集方法を組み合わせた方法を、DnBP及びDEHPの標準試験法として提案できると考えた。なお、今回提案する指針値の超過率を見る試験法と、実態把握のためより正確に低濃度まで測定する試験法とは別に考える必要がある。

リン酸トリエステル類のフタル酸エステル類との一斉分析法を開発した。内部標準物質は、DnBP-d4やDEHP-d4といったフタル酸エステル分析と共通の物質が使えることがわかった。各種石英繊維フィルター、ODSフィルターで空気中のリン酸トリエステル類を効率的に回収でき、ODSフィルター1枚のみでも可能であることがわかった。今回室内空気から分析したところ、これらの化合物が検出された。なお、リン酸トリエステル類のみを分析する際はMSよりもFPDやNPDで検出した方が高感度にできることがわかった。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の捕集剤に関しては、抽出に用いる溶媒量による環境負荷への大きさや定量下限値の上昇を考えると、PFUよりODSディスク法の方が好ましいと思われた。構築したGC/MSまたはLC/MS法については、添加回収試験を実施した結果、本方法の妥当性が確認できた。GC/MS分析ではしばしば多環芳香族炭化水素の重水素置換体が内部標準として用いられ

るが、内部標準と測定対象物質とマトリクス効果が異ならないよう、対象化合物のサロゲート化合物を用いることもある。しかし、内部標準のイミダクロプリド-d4溶液を長期保管した場合、重水素と水素との交換によるものと考えられたイミダクロプリドのピークが検出された。よって、サロゲート化合物を使用する場合は、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。

JIS A 1904、ISO-16000-25として定められている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。破過実験、バックグラウンド実験を行った結果、室内空気中のSVOC濃度の測定が可能であることが分かった。ただし、装置からのDBPのコンタミがあるため、原因になる部品の入れ替えなどが必要であった。マイクロチャンバー法と現場測定方法とは、高い相関性が見られた。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。

JISは関連ISとの整合性を図るようにされており、対比表を作成し、改正内容と理由、改正趣旨などを明らかにしている。2017年にISO 12219-6、ISO 12219-7、ISO 16000-33が正式な規格となり、DIS段階になっている規格も多い。16000-33は可塑剤分析の規格であり、本研究との関連が高い。今後は、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と考えられる。

E. 結論

本研究は、化学物質の室内空気汚染に対応し、室内濃度指針値を策定する上で必要となる詳細曝露評価のため、室内空気中化学物質の測定方法を整備することを目的とした。

TVOC試験法の確立を目指し、24時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプを開発するとともに、サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策を示した。確立した試験法の妥当性を検証するための標準試料として、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吸着管に採取して作成したものが均一性に優れていることを示した。TVOCのパッシブサンプリング法とアクティブサンプリング標準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があることを示した。

2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、加えて、グリコールエーテル類、環状シロキサン類を対象とし、加熱脱離法及び溶媒抽出法による室内空気中の測定法の開発に向けて検討した。加熱脱離法における捕集管として、検討した中ではTenax系捕集管が優れていた。溶媒抽出法については、カーボンビーズ系の捕集剤と抽出溶媒として二硫化炭素を用いた測定法が、概ね良好な結果であった。溶媒抽出法を用いてVOC 44物質の添加回収試験を行った。活性炭系捕集剤では、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は湿度80%の条件でも良好な回収率を示した。樹脂系捕集管では、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が、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。

フタル酸エステル類の測定方法について、DINP及びDIDPを分離・定量するためのGCカラム、定量用イオン、ピーク面積測定範囲について適切な設定を行った。ろ紙サンプラー及びAEROカートリッジを捕集用サンプラーとして採用した。室内空気の測定を行った結果でAEROカートリッジはろ紙サンプラーより30%以上低い傾向がみられたが、取扱いの

簡便さで採用した。本方法で DnBP 及び DEHP の 2 種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結果、妥当性が確認され、標準試験法として作成できた。

リン酸トリエステル類については、フタル酸エステル類との GC/MS による一斉分析法を開発した。リン酸トリエステル類のみを分析する場合は検出器として MS よりも NPD 及び FPD が高感度に分析可能なことがわかった。空気捕集用のろ紙サンプラー(石英繊維フィルターと ODS フィルターを組み合わせたもの、または ODS フィルターのみ)及びカートリッジ型サンプラーで添加回収試験を実施した結果、1 種のカートリッジ型サンプラーにおけるリン酸トリエチルを除き、各物質とも 80%以上であった。空気中からはリン酸トリエステル類 5 物質、フタル酸エステル類 5 物質が検出された。

ピレスロイド系及びネオニコチノイド系殺虫剤の捕集剤の選択、捕集剤からの抽出法の開発、並びに GC/MS 及び LC/MS 分析条件の最適化を行った。開発した方法を用いて添加回収試験を実施した結果、いずれの物質においても真度、併行精度及び室内精度はガイドラインの目標値を満たし、本方法が妥当性のとれた測定方法であることを確認した。

マイクロチャンバーを応用した現場測定方法を開発した。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期待される。

室内空気質と関連する IS と JIS を調べた。ISO/TC146/SC6 における、室内における殺虫剤、難燃剤、可塑剤等 SVOC の測定方法の動向などの情報を収集した。2017 年に可塑剤分析の ISO 16000-33 が正式な規格となったこと、新たに審議に入る可能性のある項目について情報提供した。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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. Poll. Res., 2015;113-120
- 2) 斎藤育江, 大貫 文, 鈴木俊也, 栗田雅行: シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染. 東京都健康安全研究センター研究年報, 2015; 66: 225-233.
- 3) 斎藤育江, 大貫 文, 鈴木俊也, 栗田雅行: ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分、温湿度及び粒子状物質の影響. 臨床環境医学, 2015; 24(1): 37-47.
- 4) 大貫 文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 保坂三継, 中江 大: 線香等から放出される揮発性有機化合物類, アルデヒド類及び有機酸の調査. 室内環境, 2015; 18(1): 15-25.
- 5) 神野透人: 日本の室内空気質の現状. YAKUGAKU ZASSHI, 2016; 136: 791-793.
- 6) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. 水環境学会誌, 2016; 39(5):153-162.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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

- 10) 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.
- 11) 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) Kim, H., Tanabe, S.: Concentration of bis (2-ethyhexyl) phthalate on the surface of polyvinyl chloride flooring. Healthy Buildings Europe 2015 (2015.5)
- 2) Jinno, H., Tanaka-Kagawa, T.: WS 3 Safety of Consumer Products and their Risk Assessment, Revision of the Indoor Air Quality Guidelines in Japan: Consumer Products as Sources of Air Pollution in Indoor Environment. The 7th International Congress of Asian Society of Toxicology (2015.6)
- 3) 金 炫兌, 田辺新一: 半揮発性有機化合物 (SVOC)の測定法に関する研究 その 25) 家庭用殺虫剤の再放散と残留量の測定. 日本建築学会大会学術講演 (2015.9)
- 4) 武内伸治, 香川 (田中) 聡子, 斎藤育江, 小島弘幸, 佐藤正幸, 小林 智, 神野透人: 居住住宅における室内環境中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の測定. フォーラム 2015 衛生薬学・環境トキシコロジー (2015. 9)
- 5) 斎藤育江, 菱木麻佑, 大貫 文, 香川 (田中) 聡子, 武内伸治, 上村 仁, 神野透人, 鈴木俊也, 栗田雅行: 居住住宅における室内空气中臭素系難燃剤の粒径別測定. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 6) 大貫 文, 角田徳子, 斎藤育江, 鈴木俊也,

- 栗田雅行: シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染についてーヒドロキシルアミンの測定ー. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 7) 角田徳子, 大貫 文, 大久保智子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行: シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染についてー2 ブタノンオキシムの測定ー. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 8) 武内伸治, 香川 (田中) 聡子, 斎藤育江, 上村 仁, 小島弘幸, 佐藤正幸, 小林 智, 神野透人: 居住住宅における室内空気中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の粒径別測定. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015. 12)
- 9) 武内伸治, 小島弘幸, 佐藤正幸, 小林 智, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: 居住住宅における室内空気中の精油成分の測定. 第 52 回 全国衛生化学技術協議会年会 (2015. 12)
- 10) 田原麻衣子, 香川 (田中) 聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: 未規制室内空気汚染物質の家庭用品からの発生源に関する調査. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015. 12)
- 11) 香川 (田中) 聡子, 田原麻衣子, 斎藤育江, 武内伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中礼子, 竹熊美貴子, 中野いず美, 永田 淳, 酒井 信夫, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中総揮発性有機化合物の分析方法確立に関する検討. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 12) 香川 (田中) 聡子, 田原 麻衣子, 斎藤 育江, 武内 伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中 礼子, 竹熊 美貴子, 中野 いず美, 永田 淳, 酒井 信夫, 五十嵐 良明, 埴岡 伸光, 神野 透人: 室内空气中総揮発性有機化合物の分析法に関する研究. 日本薬学会第 136 年会 (2016.3)
- 13) Takeuchi, S., Tanaka-Kagawa, T., Sato, M., Kobayashi, S., Kojima, H., Saito, I., Uemura, H., Jinno, H.: Comparison of existence forms of plasticizers and organophosphorus flame retardants in

- residential indoor air in different seasons. ISEE-ISES AC2016 (2016.6)
- 14) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium (2016.7)
 - 15) 金炫兌, 田辺新一: 半揮発性有機化合物 (SVOC) の測定法に関する研究, その 26 PVC 床材の表面ブリードアウト量. 2016 年度日本建築学会大会 (2016.8)
 - 16) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes, glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology Conference, Rome, Italy (2016.9)
 - 17) 武内伸治: 居住住宅における室内空気中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の粒度別測定. 日本分析化学会第 65 年会 (2016.9)
 - 18) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明: シックハウス (室内空気汚染) 問題に係る規制状況調査 —低分子環状シロキサン—. 第 2 回 次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2016.9)
 - 19) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 高橋美保, 竹熊美貴子, 藺部真理奈, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 南真紀, 中嶋智子, 吉田俊明, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 濱野晃, 城間朝彰: 平成 27 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
 - 20) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明: 国際機関、諸外国における低分子環状シロキサンの規制状況調査. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
 - 21) 酒井信夫: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会の最新動向. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
 - 22) 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明: 壁紙等の内装材から放散される揮発性有機化合物に関する研究. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
 - 23) 千葉真弘, 武内伸治: 室内空气中揮発性有機化合物試験法の開発について, 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11)
 - 24) 田原麻衣子, 酒井信夫, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 五十嵐良明: ウレタン製品から放散されるイソシアネート類の分析. 平成 28 年室内環境学会学術大会 (2016.12)
 - 25) 斎藤育江, 大貫文, 角田徳子, 香川 (田中) 聡子, 千葉真弘, 上村仁, 神野透人, 酒井信夫, 鈴木俊也, 保坂三継: 石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類の粒径分布. 平成 28 年室内環境学会学術大会 (2016.12)
 - 26) 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 (2017.3)
 - 27) 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气中総揮発性有機化合物測定法の開発. 日本薬学会第137年会 (2017.3)
 - 28) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純: 衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規). 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
 - 29) 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)

- 30) 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, 白井 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)
- 31) 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)
- 32) 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)
- 33) 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)
- 34) 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)
- 35) 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)
- 36) 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)
- 37) 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 (2018.1)
- 38) 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)
- 39) 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)
- 40) 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)
- 41) 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)
- 42) 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)

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補助金 (化学物質リスク研究事業)
(総合) 研究報告書

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

室内空气中揮発性有機化合物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 (TVOC, Total Volatile Organic Compounds)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。しかし、TVOC は分析方法に依存する指標値であるにもかかわらず、試験法として確立された方法がなく、室内空気質の良否を判断する上で大きな障害となっている。そこで、本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法の確立を最終的な目標として、まず、1) 24 時間にわたる室内空氣のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプの開発、2) サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策の確立、にかかる研究を実施し、第 21 回シックハウス (室内空氣汚染) 問題に関する検討会においてその成果を TVOC 試験法 (案) として提示した。さらに、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い、実空氣試料の採取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を実証した。今後、この方法で作成した実試料負荷 Tenax TA 吸着管を用いて妥当性評価を実施し、TVOC 試験法を確立することとしている。

研究協力者：香川 聡子 (横浜薬科大学)、大河原 晋 (横浜薬科大学)、磯部 隆史 (横浜薬科大学)、埴岡 伸光 (横浜薬科大学)、酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、遠山 友紀 (国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部)、榎本 孝紀 (柴田科学株式会社)、丸島 渉 (柴田科学株式会社)、永田 淳 (株式会社島津製作所)、岩崎 貴幸 (株式会社パーキンエルマージャパン)、岩崎 貴普 (ジーエルサイエンス株式会社)、中村 貞夫 (アジレント・テクノロジー株式会社)、海福 雄一郎 (株式会社ガステック)、池田 四郎 (株式会社ガステック)、秋月 真梨子 (名城大学薬学部)、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 (室内空氣汚染) 問題に関する検討会 (以下 シックハウス検討会) において、室内濃度指針値の見直し作業が進められている。現行の室内濃度指針値が策定されてから既に 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氣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氣汚染の実態を明らかにしてきた。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。

このような背景から、本研究では、妥当性の検証された TVOC 試験法を確立することを最終的な目標として 1) 24 時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプの開発、2) サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策の確立、および 3) 妥当性評価用 TVOC 負荷吸着管作製方法の確立、について検討を行った。

B. 実験方法

B-1. 間欠サンプリング用ポンプの開発

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

B-2. 室内空気のサンプリング

2016 年 9 月～10 月に、愛知県内の 10 軒で調査を実施した。

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

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

B-3. 加熱脱離-GC/MS による TVOC の測定

加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) による VOCs の測定には TD-

20 および GCMS-QP2010 Ultra または GCMS-TQ8030 (いずれも島津製作所) を使用した。主要な測定条件を以下に記した。SCAN モードまたは Q3 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 の保持時間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。デコンボリューション解析には、AnalyzerPro 4.2.1.1 (Spectral Works) を使用した。

[加熱脱離]

Desorption: 300°C, 10 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20°C

Trap Desorption: 280°C, 5min

Line and Valve Temp: 250°C

[GC]

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

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:20 または 1:10

Oven Temp: 40°C - (5°C/min) - 280°C (4 min)

[MS]

Interface Temp.: 250°C

Ion Source Temp.: 200°C

Scan Range: m/z 35-450

Scan Rate: 10Hz または 5 Hz

C. 結果と考察

C-1. 現行の TVOC 測定法の問題点

現行の TVOC 測定法はシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書—第 4 回及び第 5 回のまとめ 別添 3「総揮発性有機化合物 (TVOC) の空気質指針策定の考え方について」(2000 年 12 月 15 日) に示されている。同報告書によれば、採取方法は「本検討会中間報告書—第 1 回～第 3 回のまとめ (2000 年 6 月 26 日) にて策定した、室内空气中化学物質の採取方法に基本的に従う。少なくとも 2 本の捕集管に空気を採取する。」とされている。具体的には、「新築住宅では、室内空气中揮発性有機化合物の最大濃度の推定を目

的として、30 分換気後に対象室内を 5 時間以上密閉し、その後概ね 30 分間採取する。採取の時刻は揮発性有機化合物濃度の日変動で最大となると予想される午後 2 時～3 時頃に設定することが望ましい。居住住宅では、日常における揮発性有機化合物の存在量や曝露量の推定を目的として、24 時間採取する。室内空気採取は、居間および寝室で採取し、いずれかの高い値を記載し、評価する。また外気の影響を考慮するため、同時に外気も採取する。」と定められている。また、個別の VOC の採取方法としては「固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法」、「固相吸着-加熱脱着-GC/MS」および「容器採取-GC/MS 法」があるが、TVOC の採取方法に関しては「捕集管に空気を採取する」との記述から以下に示した加熱脱着法もしくは溶媒抽出法が想定されているものと推認される。

適切な「標準物質」が存在しない TVOC 測定においては、測定結果が試料採取方法や GC/MS への試料導入方法の影響を受ける可能性があることから、試験方法を厳密に規定する必要がある。また、加熱脱着法では 24 時間の採取量を 5～20 L と規定しているが、この場合の流速は 3.5 mL/min～14 mL/min となる。このような流速域をカバーできる試料採取用ポンプは、TVOC 測定法暫定案が示されてから 15 年が経過した現在においても極めて限られた装置しか存在しない。さらに、Tenax TA を充てんした市販の吸着管を用いる場合、n-Hexane の破過容量 (Breakthrough Volume) が 6 L 程度、Safe Sampling Volume が 3 L 程度であることを考慮すると、流速は必然的に 2 mL/min ないし 4 mL/min 以下でなければならない。このような低流速による試料採取では、後述するように VOC の拡散による吸着が無視できない影響を及ぼすことが知られており、TVOC 測定方法を確立するにあたっては、その影響を克服する必要もある。

C-2. 間欠サンプリング法の開発

上述した、試料採取用ポンプにかかる問題を克服するために、間欠サンプリング法を考案し、ポンプの開発ならびに実証試験を行った。

愛知県内の 10 軒の居室において NIHS 標準法 (NIHS Standard Method) および間欠サンプリング (Intermittent Sampling) 法で採取した室内空気試料の TVOC 測定結果を散布図として図 1 に示した。それぞれの方法で採取した室内空気試料の TVOC 値は平均で 285.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、356.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、間欠サンプリング法の方が 25%程度高い値となった。次に、NIHS 標準法と間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC 値について相関関係を検討した。その結果、図 2 に示したように両者の間には有意な相関が認められ ($p<0.001$)、相関係数は $r=0.9698$ であった。また、回帰直線の傾きは 1.175、y 切片は 21.41 であり、間欠サンプリング法で採取した方が NIHS 標準法で採取したものよりも 20%程度高い値を示すことが明らかとなった。この傾向は、上述した平均値で比較したものと概ね一致していた。

C-3. 拡散に起因する吸着管の汚染防止策の確立

前述したように、低流速で室内空気のサンプリングを行う場合、拡散による吸着管の「VOC 汚染」が問題となることが知られている。Markes 社の技術資料によれば、外径 6.4 mm (内径 5 mm) x 長さ 98 mm の吸着管の場合、VOC の取込み速度は各化合物の拡散係数に応じて 0.5 mL/min～1.0 mL/min 程度である。

以前、研究分担者らが実施した全国調査では、Markes 社製の SafeLok と呼ばれる特殊な形状の吸着管を使用した。この吸着管では、前後の開口部に特殊な加工を施したキャップを詰めることによって、拡散距離を約 150 mm に延長し、内径を 0.4 mm まで減少させ、その結果として拡散による取込み速度を～0.3 $\mu\text{L}/\text{min}$ まで抑制できる。しかし、公定法としての試験法を作成する場合においては、特定の一社のみが販売する製品を用いることは必ずしも好ましいことではないと考えられる。そこで、図 3 に示したような、市販の PTFE 製異径ユニオンを用いる拡散低減キャップを考案した。外径 3 mm (内径 1 mm)、長さ 300 mm の PTFE チューブを接続したキャップを装着

することによって、理論的には拡散汚染による見かけの取込み速度を $1 \mu\text{L}/\text{min} \sim 2 \mu\text{L}/\text{min}$ 程度、すなわちポンプの流速 $2 \text{ mL}/\text{min}$ の $1/2000 \sim 1/1000$ に抑えることが可能になると期待される。

C-4. 妥当性評価用 TVOC 負荷吸着管作製方法の確立

室内空気分析用 VOC 混合標準品を負荷した Tenax TA 吸着管を用いる TVOC 測定の室間精度および併行精度については、既に第 19 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会で報告した。しかし、実際の TVOC 測定試料は多種多様な VOCs の混合物であり、各 VOC の濃度も大きく異なることから、より実践的な調査を実施し、試験法としての妥当性を評価しておくことが望まれる。そこで、一般の居住住宅において室内空気 2.88 L を同時に採取した 10 本の Tenax TA 吸着管を用いて、試料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% であり、試料の均一性という観点からはまったく問題のない TVOC 負荷吸着管を作成可能であることが確認された。また、Toluene 換算濃度値の大きい 15 VOCs の RSD の結果でも、表 1 に示したように 1-Dodecanol (5.37%)、Ethyl Acetate (RSD, 5.14%)、Decamethylcyclopentasiloxane (3.38%) および Dodecamethylcyclohexa-siloxane (2.98%) で RSD が若干大きくなる傾向が認められたものの、全体としては、室内空気分析用 VOC 混合標準品を 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。

D. まとめ

室内空気中の総揮発性有機化合物 (TVOC, Total Volatile Organic Compounds) 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。しかし、TVOC は分析方法に依存する指標値であるに

もかわらず、試験法として確立された方法がなく、室内空気質の良否を判断する上で大きな障害となっている。そこで、本研究では妥当性の検証された TVOC 試験法の確立を最終的な目標として、まず、1) 24 時間にわたる室内空気のサンプリングに対応可能な間欠サンプリングポンプの開発、2) サンプリング時の拡散に起因する吸着管汚染防止策の確立、にかかわる研究を実施し、第 21 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会においてその成果を TVOC 試験法 (案) として提示した。さらに、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い、実空気試料の採取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を実証した。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

- 1) 神野透人：日本の室内空気質の現状。
YAKUGAKU ZASSHI 136: 791-793, 2016
- 2) 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) Hideto Jinno, Toshiko Tanaka-Kagawa: WS 3 Safety of Consumer Products and their Risk Assessment, Revision of the Indoor Air Quality Guidelines in Japan: Consumer Products as Sources of Air Pollution in Indoor Environment. The 7th International Congress of Asian Society of Toxicology (2015.6)
- 2) 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 斎藤 育江,

- 武内 伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中 礼子, 竹熊 美貴子, 中野 いず美, 永田 淳, 酒井 信夫, 五十嵐 良明, 埴岡 伸光, 神野 透人: 室内空气中総揮発性有機化合物の分析方法確立に関する検討. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 3) 香川(田中) 聡子, 田原 麻衣子, 斎藤 育江, 武内 伸治, 上村 仁, 大貫 文, 田中 礼子, 竹熊 美貴子, 中野 いず美, 永田 淳, 酒井 信夫, 五十嵐 良明, 埴岡 伸光, 神野 透人: 室内空气中総揮発性有機化合物の分析法に関する研究. 日本薬学会第 136 年会 (2016.3)
- 4) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (2016.6).
- 5) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes, glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology Conference (2016.9)
- 6) 秋月真梨, 田原麻衣子, 遠山友紀, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 榎本孝紀, 埴岡 伸光, 五十嵐良明, 香川(田中) 聡子, 酒井 信夫, 神野透人: 間欠サンプリング法による室内空气中総揮発性有機化合物測定法の開発. 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 7) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 斎藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純: 衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規). 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 8) 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. (2017.9)
- 9) 達晃一, 内藤敏幸, 徳村雅弘, 星野邦広, 岩崎貴普, 神野透人, 白井信介, 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)

NIHS標準法と間欠サンプリング法による TVOC測定結果

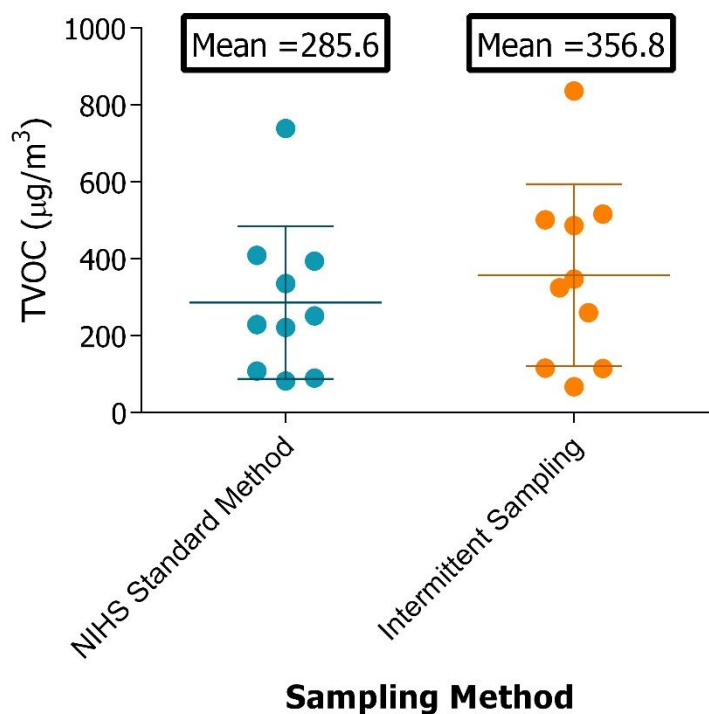


図 1 NIHS 標準法および間欠サンプリング法で採取した室内空気試料の TVOC

NIHS標準法と間欠サンプリング法の相関

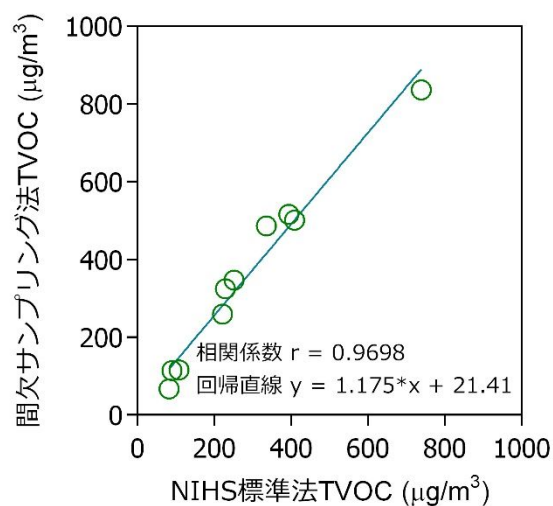
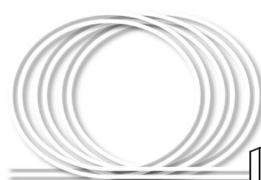


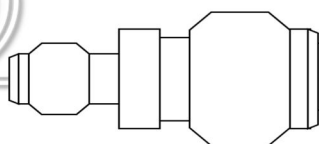
図 2 NIHS 標準法および間欠サンプリング法による TVOC 測定値の相関



PTFE製細径チューブ



PTFE製異径型ジョイント



ステンレス鋼製またはガラス製吸着管



図 3 拡散低減キャップを装着した吸着管

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

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）

分担研究 総合研究報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する

室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中揮発性有機化合物及び準揮発性有機化合物試験法の開発

-準揮発性有機化合物試験法の開発-

研究課題① 可塑剤

研究課題② 難燃剤

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

【研究課題① 可塑剤】

可塑剤のフタル酸エステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検討対象物質は、DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP、DINP 及び DIDP の 7 種とした。DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、これらを分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1 μm の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 m/z 307 を定量用イオンとして、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品 (DINP-1 及び DINP-2) が使用されており、室内環境中におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスダスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25%あった。そこで、DINP の定量は、 m/z 297 を定量用イオンとし、ピークの出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランク値を比較した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いた添加回収試験では、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5%以下と低かった。この結果より、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを空気捕集用サンプラーの候補とし、これらを用いて、室内空気の詳細測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP につ

いては、両者に違いが無かったが、DEP、DiBP 及び DnBP については、AERO カートリッジの方が 30%以上低い傾向がみられたため、最終的に、捕集サンプラーとして、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

【研究課題② 難燃剤】

難燃剤のリン酸トリエステル類について、空气中濃度の測定方法を開発した。分析法の開発においては、昨年度確立したフタル酸エステル類の分析法を元に、GC/MS によるリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の一斉分析法を検討し、GC の初期温度及び昇温条件を最適化することにより、両物質群の一斉分析が可能であった。また、リン酸トリエステル類のみを分析する場合は、GC の検出器として、MS 以外に NPD 及び FPD が選択可能なことから、これら 3 種の検出器について検出感度を比較した。測定対象 13 物質について、クロマトグラムのピーク高で比較すると、MS を 1 とした場合、NPD は平均 14.9 倍、FPD は平均 41.2 倍ピーク高が高く、FPD で最も高感度分析が可能ながわかった。次に、空気捕集用のサンプラーについて、4 種のろ紙サンプラー及び 2 種のカートリッジ型サンプラーを用いて、ブランク値及び回収率を比較した。ろ紙サンプラーは、石英繊維フィルターと ODS フィルターを組み合わせたものが 3 種、ODS フィルターのみが 1 種であり、カートリッジ型サンプラーには、AERO LE Cartridge SDB400HF 及び SDB800HF の 2 種を用いた。ブランクは、いずれのサンプラーからも検出されず、通気後 (10 L/min×24 h)の回収率は、カートリッジ型サンプラー SDB400HF の TEP を除き、各物質とも 80%以上であった。次にこれら 6 種のサンプラーを用いて、室内空気を同時採取し、測定値を比較した。空気採取では、リン酸エステル類と共にフタル酸エステル類も採取可能なことから、GC/MS を用いた両物質群の一斉分析を行った。その結果、室内空気から、リン酸トリエステル類 5 物質、フタル酸エステル類 5 物質が検出され、各サンプラーから得られた測定値はいずれも同程度であった。

A. 研究目的

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

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

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

B. 研究方法

【研究課題① 可塑剤】

1. 検討対象物質 (略号)

本研究における検討対象物質は、以下の7物質とした。指針値策定物質として Di-n-butyl Phthalate (DnBP), Diethylhexyl Phthalate (DEHP), 指針値策定物質の代替物質として Diisononyl Phthalate (DINP), Diisodecyl Phthalate (DIDP), 室内空気からの検出が報告されている物質として Diethyl Phthalate (DEP), Diisobutyl Phthalate (DiBP) 及び Benzyl Butyl Phthalate (BBP)。標準試薬は、DINP を除き、和光純薬のフタル酸エステル試験用を用いた。DINP については、合成の出発原料が異なる2種の製品が存在し、それぞれ、含有する異性体が異なることから、関東化学の環境分析用試薬である DINP-1 及び DINP-2 を使用した。

2. GC/MS 分析用カラムの検討

フタル酸エステル類のうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、複数ピークとして検出されるが、その一部は保持時間が重なり、共通のイオンを有するため、分離定量が難しいことが知られている。そこで、この2物質の分離定量を可能とするための分析条件を確立する目的で、カラムの極性、カラムの長さ及び膜厚による比較検討を行った。

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

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

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

3. GC/MS 分析条件の検討

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

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

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

4. 妨害物質との分別定量

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

5. ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析

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

試験管に 50 mg を分取した。これにアセトン(残留農薬試験用、和光純薬製) 1 mL を加え、10 分間超音波抽出後、内部標準として DnBP-d₄ を 1 µg 添加してフィルターろ過し、分析用試料とした。なお、試験に用いる器具は、使用直前にアセトン中で 10 分間超音波洗浄した。

6. 空気捕集材の検討

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

ろ紙サンプラーの調整では、石英繊維フィルターは 400℃で 3 時間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、あらかじめ、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。ISO カラムの調整では、フロリジルを 800℃で 6 時間加熱処理後、フロリジル 5 g 当りに蒸留水 150 μ L を加えて 45 分間振とうし、ガラスカラムに 100 mm 充てんした。この時、フロリジルの充てん量は 17 g であった。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

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

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

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

値を比較した。

【研究課題② 難燃剤】

1. 検討対象物質

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

2. GC/MS によるリン酸トリエステル類分析法の検討

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

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

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

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

また、検討により確立した分析条件について、定量操作の簡素化を図るため、内部標準物質に、フタル酸エステル類分析に使用した DnBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いて検量線を作成し、その直線性について決定係数 (R^2) 比較した。

3. MS、FPD 及び NPD による感度比較

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

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

4. 空気捕集材の検討

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

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

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

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

石英繊維フィルターは 400℃で 3 時間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、あらかじめ、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

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

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

Meter DC-2A (シナガワ製)を用いた。

5. 各種サンプラーを用いた室内空気中リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の同時測定

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

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

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

前段で捕集された物質の割合を算出した。

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

C. 研究結果

【研究課題① 可塑剤】

1. GC/MS 分析用カラムの検討

無極性、微極性及び極性の 3 種のカラムを用い、DINP-2 及び DIDP の標準溶液を分析した。DINP-2 及び DIDP のピークの出始めからで終わりまでの幅については、無極性カラムが DINP-2: 2.3 min, DIDP: 3.0 min, 微極性カラムが DINP-2: 2.5 min, DIDP: 3.3 min, 極性カラムが DINP-2: 2.3 min, DIDP: 3.2 min であり、両物質の重なるの幅については、無極性カラムが 1.3 min、微極性カラムが 1.4 min、極性カラムが 1.5 min であった。一方、DINP-2 のピークの本数は、無極性カラム及び微極性カラムでは、主に 7 本、極性カラムでは主に 11 本であった。DINP 及び DIDP は異性体が多いことから、ピークが 1 本で検出される他のフタル酸エステル類に比べると、同じ濃度でもピーク高さが低くなる。したがって、異性体の分離が悪く、ピーク数が少ない方が、ピーク高さは高くなると考えられる。実際に DINP-2 の高さの最大値は、無極性カラムが 41 万、微極性カラムが 21 万、極性カラムが 11 万であった。また、DIDP のピーク高さについても、無極性カラムの方が高かったことから、3 種のカラムのうち、DINP-2 と DIDP の重なるの幅が小さく、両物質のピーク高さが高い無極性カラムを分析用カラムとして選択した。

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

2. GC/MS 分析条件の検討

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

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

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

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

内部標準物質については、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いて検量線を作成し、それらの直線性 (R^2) を比較した結果、いずれの物質を用いても、 $R^2=0.990$ 以上で、良好な直線性が得られたが、内部標準は 2 物質以内とし、各検討対象物質において最も R^2 値が高かった内部標準を考慮した結果、DEP、DiBP、DnBP 及び BBP の定量については DnBP-d₄、DEHP、DINP-1、DINP-2 及び DIDP の定量については DEHP-d₄ を用いることとした。

3. 妨害物質との分別定量

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

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

4. ハウスダスト中フタル酸エステル類の分析結果

住宅のハウスダスト 20 件を分析した結果、DINP はすべての試料から、DIDP は、96%の試料から検出された。検出された DINP が、DINP-1 か DINP-2 かにについての内訳をみると、DINP-1 が検出された試料が 1 件、DINP-2 が検出された試料が 14 件、DINP-1 及び DINP-2 が混在していると考えられた試料が 5 件であった。なお、2 種の DINP が混在している試料について、DINP-1 と DINP-2 の濃度比は算出できなかったが、ピーク形状から推察すると、いずれも DINP-1 よりも DINP-2 の方が多く含まれていると考えられた。両物質は、定量用イオンを m/z 297 とし、ピークの出始めからで終わりまでの面積を用いて定量計算することが適当と考えられた。しかし、保持時間の範囲内に、標準物質のピークとは明らかに異なるピークを含む場合は、それらのピークを除いて面積値を算出することが必要であった。そのような試料は、今回調査したハウスダスト 20 件中では 1 件見られた。DINP-1 と DIDP の分離定量については、 m/z 307 を持たない DINP-2 が主に検出されたこともあり、 m/z 307 で、DIDP のピーク後半部分の面積を用いることで妨害なく定量が可能であった。また、ハウスダスト 3

のように、DEHTP が検出された試料も散見された。

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

5. 空気捕集材の検討

ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種のサンプラーについて、それぞれのブランク値を測定した。検討対象のフタル酸エステル類 7 物質のうち、DINP 及び DIDP はいずれのサンプラーからも検出されなかった。ブランク値が最も低かったのは、AERO カートリッジであり、サンプラー 1 個あたり DEP、DnBP 及び DEHP が 1.3~13.7 ng 検出された。次にブランク値が低かったのは、ろ紙サンプラーで DEP、DnBP 及び DEHP が 2.0~23.6 ng と、AERO カートリッジの約 2 倍であっ

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

添加回収試験について、通気の流速が 2 L/min の場合、ろ紙サンプラーでの回収率は 91.8%~95.5%、AERO カートリッジの回収率は 88.1%~93.3%といずれも良好であったが、ISO カラムでは 3.5%~5.0%と低い値であった。通気の流速を 10 L/min とした場合は、ろ紙サンプラーの回収率は 92.8%~100.1%、AERO カートリッジの回収率は 85.9%~94.6%と、いずれも良好であった。なお、ISO カラムについては、通気流速が 10L/min まで上がらなかったため、10L/min での試験を行うことができなかった。

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

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

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

【研究課題② 難燃剤】

1. GC/MS によるリン酸トリエステル類分析法

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

そこで、初期温度からの昇温速度を大きくして検討したところ、昇温速度を 15°C/min にすることで(Method IV)、TCP 及び TXP のピーク高が増加し、Method V [50°C (3 min) - 15 °C/min - 110 °C - 8 °C/min - 230°C - 15°C/min - 250°C (5 min)]の条件が適切であり、DINP 及び DIDP の保持時間及び検出感度は、前年度確立した分析条件とほぼ同等であった。

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

2. MS、FPD 及び NPD による感度比較

検出器の感度比較に使用した GC は、3way スプリッターを装備し、カラム出口から 3 分岐して、MS、FPD 及び NPD で同時検出が可能な装置である (試料導入量比 MS : FPD : NPD = 2 : 1 : 1)。クロマトグラムの Abundance は MS < NPD < FPD の順に大きかった。そこで、3 種の検出器による各物質のピーク高を比較し、MS で得られたピーク高を「1」として、NPD 及び FPD のピーク高比を算出した。検討対象の 13 物質は、いずれも FPD で最もピーク高が高く、NPD は MS の 1.5~77.6 倍 (平均 14.9 倍)、FPD は 6.6~249 倍 (平均 41.2 倍) 高かった。

3. 空気捕集材の検討

各種石英繊維フィルター、ODS フィルター及び AERO カートリッジについて、ブランク値を確認したところ、いずれも測定対象のリン酸トリエステル類は検出されなかった。そこで、GC/MS のクロマトグラムより、シグナル対ノイズ比を 3 (S/N=3)とし、空気採取を 2 L/min で 24 時間及び 10 L/min で 24 時間とした場合の定量下限値を算出した。各物質の定量下限値は、空気採取 2 L/min では 2.0~25.0 ng/m³、10 L/min では 0.4~5.0 ng/m³であった。

添加回収試験の結果、6 種のサンプラーを用いたリン酸トリエステル類の回収率は、いずれも 80%以上であったが、AERO カートリッジの SDB400HF では、TEP の回収率が 73.4%と低かった。

4. 各種サンプラーを用いた室内空気中リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の同時測定

室内空気から検出されたリン酸トリエステル類は、TBP, TCEP, TCIPP, TPhP 及び TBEP の 5 物質であった。各サンプラーにより測定した結果、1 回目と 2 回目の測定では、いずれの物質も 2 回目の方が、若干濃度が高かった。1 回目と 2 回目の測定に共通して使用したサンプラーは、石英繊維フィルター (2500QAT-UP)及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラーであり、このサンプラーで得られた値と、他のサンプラーの値を比較すると、いずれについても大きな差は無く、同程度の測定値であった。

また、一斉分析により得られたフタル酸エステル類の測定結果について、室内空気

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

室内空気の測定において、石英繊維フィルター及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラーで、石英繊維フィルターに捕集された物質の割合及び AERO カートリッジで、ガラス繊維フィルターに捕集された物質の割合を算出した。リン酸トリエステル類では、ろ紙サンプラーの場合、TBP を除き、いずれのサンプラーでも 99.0%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。TBP については、石英繊維フィルターでの捕集割合が 63~72%であった。一方、AERO カートリッジでは、いずれの物質についても、ガラス繊維フィルターで捕集される割合が低かったが、分子量が大きい物質の方が、捕集割合が増加する傾向がみられ、分子量の最も大きい TBEP では 22~25%であった。

フタル酸エステル類では、ろ紙サンプラーの場合、DEP を除き、いずれのサンプラーでも 94.4%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。DEP については、石英繊維フィルターでの捕集割合が 12.7~26.2%であった。また、フタル酸エステル類

についてもリン酸トリエステル類と同様に、分子量の大きい物質の方が、石英繊維フィルターで捕集される割合が大きくなる傾向がみられた。また、石英繊維フィルターの種類により DEP、DiBP 及び DnBP の捕集割合に差が見られ、2500QAT-UP < QM-A < QR-100 の順に、捕集割合が大きかった。一方、AERO カートリッジでは、DEHP を除き、ガラス繊維フィルターで捕集される割合が 7.8%以下と低かったが、分子量が大きくなるにつれ、捕集割合が増加する傾向がみられ、分子量の最も大きい DEHP では、54.7~60.5%であった。

D. 考察

【研究課題① 可塑剤】

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

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

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

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

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

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

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

【研究課題② 難燃剤】

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

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

空気捕集材の検討のうち、ろ紙サンプラ

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

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

E. 結論

【研究課題① 可塑剤】

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

討対象物質は、DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DINP 及び DIDP の 7 種とした。これらのうち、DINP 及び DIDP は異性体が多く、一部は保持時間が重なり、共通のイオンを持つことから、両者を分離定量するための方法を検討した。検討の結果、分析カラムには、長さが 15 m、膜厚が 0.1 μm の無極性カラムを用い、DIDP の定量に際しては、 m/z 307 を定量用イオンとし、ピークの後ろ半分の面積を用いることにより、DINP の妨害を最小限に抑えた定量が可能であることがわかった。DINP については、異性体の異なる 2 種の製品 (DINP-1 及び DINP-2) が使用されていることから、室内環境中におけるこれらの存在実態を調査するために、ハウスダスト 20 件を分析した。その結果、DINP-2 が主に検出されたが、DINP-1 と DINP-2 が混在する試料も 25% 検出された。そこで、DINP の定量は、 m/z 297 を定量用イオンとし、ピークの出始めから出終わりまでの面積を積分することが適当と考えられた。フタル酸エステル類の分析の際に、妨害物質となる可能性が高い、DEHTP 及び DnOP については、DINP のピークの出現範囲内に検出され、両物質は保持時間が同じであることがわかった。DINP の定量用イオンは m/z 297 であり、DEHTP 及び DnOP はこのイオンを持たないため、DINP の定量には支障が無いと考えられた。次に、空気捕集用のサンプラーについて、ろ紙サンプラー、AERO カートリッジ及び ISO カラムの 3 種を比較した。各サンプラーのブランクを検討した結果、AERO カートリッジが最も低く、ISO カラムが最も高かった。DEP-d₄、DnBP-d₄、BBP-d₄ 及び DEHP-d₄ を用いた添加回収試験の結果で

は、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジの回収率は、いずれも良好であったが、ISO カラムの回収率は 5% 以下と低かった。この結果より、ろ紙サンプラー及び AERO カートリッジを捕集用サンプラーの候補とし、これらを用いて、室内空気の同時測定を行った。その結果、得られた測定値は、DEHP については、両者に差が無かったが、DEP、DiBP 及び DnBP については、AERO カートリッジの方が 30% 以上低い傾向がみられ、最終的に捕集サンプラーとしては、ろ紙サンプラーが適当と判断された。

【研究課題② 難燃剤】

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

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

空気捕集用のサンプラーについて、4 種

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

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

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

参考文献

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

濾紙 QM-A 47Φ

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

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

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行：シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染. 東京都健康安全研究センター研究年報, 2015; 66: 225-233.
- 2) 斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行：ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分、温湿度及び粒子状物質の影響. 臨床環境医学, 2015; 24(1): 37-47.
- 3) 大貫文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 保坂三継, 中江大：線香等から放出される揮発性有機化合物類, アルデヒド類及び有機酸の調査. 室内環境, 2015; 18(1): 15-25.
- 4) 酒井信夫. 室内空気汚染物質の指針値と測定法, ぶんせき, 2018, 28-29.

2. 学会発表

- 1) 斎藤育江, 菱木麻佑, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 武内伸治, 上村仁, 神野透人, 鈴木俊也, 栗田雅行：居住住宅における室内空气中臭素系難燃剤の粒径別測定. 平成 27 年室内環境学会学術大会

(2015.12)

- 2) 大貫文, 角田徳子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行：シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染について－ヒドロキシルアミンの測定－. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 3) 角田徳子, 大貫文, 大久保智子, 斎藤育江, 鈴木俊也, 栗田雅行：シリコンシーラント由来の化学物質による室内空気汚染について－2 ブタノンオキシムの測定－. 平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015.12)
- 4) 斎藤育江, 大貫文, 角田徳子, 香川 (田中) 聡子, 千葉真弘, 上村仁, 神野透人, 酒井信夫, 鈴木俊也, 保坂三継: 石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類の粒径分布, 平成 28 年室内環境学会学術大会(2016.12)
- 5) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 高梨嘉光, 斎藤育江, 上村仁, 田中礼子, 今井美紗子, 高田博司, 小林浩, 鈴木光彰, 青木梨絵, 小林博美, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 新井清, 荒尾真砂, 中島亜矢子, 田崎盛也：平成 28 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査, 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11、奈良)
- 6) 田原麻衣子, 酒井信夫, 千葉真弘, 大泉詩織, 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 五十嵐良明, 奥田晴宏：室内濃度指針値新規策定化合物の標準試験法の開発－加熱脱離捕集剤の検討, 2017 年室内環境学会学術大会 (2017.12、佐賀)

- 7) 田原麻衣子, 神野透人, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明“qNMR によるアルデヒド類のトレーサビリティの確保”日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
- 8) 酒井信夫“室内空気の規制に関する最新情報”第 54 回全国衛生化学技術協議会年会, 奈良, 2017 年 11 月
- 9) 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明“カーテン類から放散される揮発性有機化合物に関する研究”第 54 回全国衛生化学技術協議会年会, 奈良, 2017 年 11 月
- 10) 酒井信夫“行政に求められる理化学的検査 シックハウス(室内空気汚染)問題”平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会衛生理化学分野研修会, 東京, 2018 年 1 月
- 11) 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 神野透人, 五十嵐良明“フタル酸エステル類の室内濃度指針値の改定案と測定方法の開発”日本薬学会第 138 年会, 金沢, 2018 年 3 月

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

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

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

室内空气中揮発性有機化合物及び準揮発性有機化合物試験法の開発
-揮発性有機化合物試験法の開発-

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

第 21 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（平成 29 年 4 月 19 日開催）において、室内濃度指針値設定が検討されている 2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートが示された。本研究では、これら 3 化学物質に加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類、環状シロキサン類を対象とし、室内空气中揮発性有機化合物試験法（加熱脱離法および溶媒抽出法）の開発を試みた。加熱脱離法については、3 種の市販大気捕集用捕集管について室内濃度指針値新規策定候補化合物に対する適用性を検証した結果、テナックス系捕集管が適することを明らかにした。溶媒抽出法については、カーボンビーズ系の捕集剤に回収溶媒として二硫化炭素を用いた測定法が、おおむね良好な結果であった。また、空气中的総揮発性有機化合物の測定法として、溶媒抽出法を用いた基礎的なデータを得るため、複数の捕集管について添加回収試験を行った。その結果、活性炭系の捕集剤の結果はいずれも類似しており、湿度が高くなるほど、回収率が良好な物質数が減少する傾向が認められたが、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの回収率については良好であった。いずれの活性炭系の捕集剤を用いた場合においても、湿度 80%の条件において回収率 70%以上を満たさなかった化学物質は、スチレン、ナフタレン、ノナナール、デカナール及びブタノールの 5 物質であった。これらの化学物質を効率良く

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

A. 研究目的

居住住宅等の建築物には、合成樹脂、難燃剤、接着剤、塗料、殺虫剤、ワックスなどが用いられ、多種多様の化学物質が室内空气中に放出されている。これらの化学物質により健康被害が引き起こされるシックハウス症候群が、1980年代後半頃から大きな問題となった。これに対し厚生労働省は、1996年から2002年にかけて、13化学物質に対して室内空气中濃度の指針値を策定した。この施策は、室内濃度指針値を設定化学物質の室内空气中濃度の低下に大きく貢献したが、室内濃度指針値のない「未規制」の代替物質が建築現場で使用されるようになり、未規制物質によるシックハウス症候群の発生事例が報告されている。

本研究では、シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（以後、シックハウス検討会と略）において室内濃度指針値設定の検討がなされたベンゼンに加え、同じくWHO空気質ガイドライン収載化合物であるナフタレン、並びに全国実態調査において高濃度かつ高頻度で検出事例のある2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート（テキサノール）及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート（TXIB）の計5化合物を対象とし、固相吸着-加熱脱離-GC/MS法（加熱脱離法）及び固相吸着-溶媒抽出-GC/MS法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った【研究課題①】。

更に、シックハウス検討会等において室内濃度指針値設定が検討されているプロピ

レングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテル類（10種）及び環状シロキサン類（4種）に、文献にて測定事例が報告されたグリコールエーテル類（10種）を加えた24化合物を対象とし、加熱脱離法における分析条件の検討及び溶媒抽出法による機器の条件と捕集管と抽出溶媒の組み合わせについての検討を行った【研究課題②】。

一方、空気中の総揮発性有機化合物（Total volatile organic compounds, TVOC）の暫定目標値は、個別の室内濃度指針値が設定されていない化学物質が新たな健康被害を引き起こす可能性を考慮し、個別の室内濃度指針値を補完する空気汚染の指標として設定されたものである。TVOCの定義は「ガスクロマトグラフにおいて分析されたn-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでの範囲で検出された揮発性有機化合物（VOC）」とされ、TVOC濃度を正確に測定するためには、これらの範囲に検出される化学物質を網羅的に測定する必要がある。TVOCの測定法については、現在、シックハウス検討会において、多くの化学物質を高率で回収できると考えられるテナックスTAを充填剤とした固相吸着-加熱脱離-GCMS法（加熱脱離法）の検討が進められている。加熱脱離法は、分析前の処理が簡便であることや、抽出溶媒がGCMSに導入されないため、沸点の低い物質も分析できる等の利点がある一方、専用の加熱脱離装置を必要とする。この加熱脱離装置は高価であり、また汎用性も低いため、装置を導入している自治体等

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

B. 研究方法

【研究課題①】

1. 試薬類

ベンゼン (∞Pure)、ナフタレン標準品(環境分析用)、ベンゼン-d₆ (NMR 用)、2-エチル-1-ヘキサノール (試薬特級)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート (純度記載無)、二硫化炭素 (作業環境測定用)、アセトン (残留農薬・PCB 試験用)、ジクロロメタン (残留農薬試験用)、メタノール (作業環境測定用)は和光純薬製を用いた。トルエン-d₈ 標準液 (1,000 µg/mL メタノール溶液)は関東化学製を用いた。2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートはアルドリッチ製 (>98.5%) を用いた。VOC 48 種混合標準溶液は Sigma-Aldrich 社製の HC 48 Component Indoor Air Standard を使用した。

2. 装置及び分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ (GC/MS) は、島津製 QP-2010 Plus または Ultra を用いた。測定条件を以下に示す。

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

内部標準物質：トルエン-d₈

注入口温度:200 °C

イオン源温度:200 °C

インターフェース温度:250 °C

イオン化法:EI

[加熱脱離法]

加熱脱離装置 (ATD-650)

温度

チューブ: 250°C

トラップ低温: 20°C

トラップ高温: 250°C

トラップ昇温速度: 40°C/min

トランスファー: 240°C

タイミング

パージ: 3min

脱着時間: 10min

ホールド: 30min

GC サイクル: 70min

再採取: 100mL/min

脱着流量: 30mL/min

インレットスプリット流量: 0mL/min

注入率: 1%

カラム流量: 1mL/min

カラム温度: 40 °C (0min) – 23 °C/min – 270 °C (5min)

測定対象物質の保持時間、定量イオン(参照イオン)

トルエン-d₈: 7.542, m/z 98 (m/z 70, 100)
ベンゼン: 6.675, m/z 78 (m/z 51, 77)
2-エチル-1-ヘキサノール: 9.608, m/z 57
(m/z 41, 70)
ナフタレン: 11.551, m/z 128 (m/z 51, 102)
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモ
ノイソブチレート: 12.450, m/z 71 (m/z 56,
89)
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジ
イソブチレート: 14.151, m/z 71 (m/z 43,
111)

[溶媒抽出法]

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

測定対象物質の保持時間、定量イオン(参照
イオン)

ベンゼン-d₆: 12.400, m/z 84 (m/z 56, 82)
トルエン-d₈: 16.575, m/z 98 (m/z 70, 100)
ベンゼン: 12.608, m/z 78 (m/z 52, 77)
2-エチル-1-ヘキサノール: 20.283, m/z 57
(m/z 70, 83)
ナフタレン: 21.892, m/z 128 (m/z 51, 64)
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモ
ノイソブチレート 1*): 22.550, m/z 71 (m/z
89, 98)
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモ
ノイソブチレート 2*): 22.600, m/z 71 (m/z
89, 173)
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジ
イソブチレート: 23.850, m/z 71 (m/z 43,
159)

*) 溶媒抽出法で今回用いた GC/MS 分析条

件では、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジ
オールモノイソブチレートのピークが、分子
内のエステル結合の位置 (1 位と 3 位) に
より 2 本に分かれて確認された。そこで、
それぞれの異性体ピークを保持時間の順に
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモ
ノイソブチレート 1、2,2,4-トリメチル-1,3-
ペンタンジオールモノイソブチレート 2 と
してこれ以降は表記した。

3. 加熱脱離法用捕集管の検討

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

3 種の捕集管は、①ブランクのチェック、
②併行精度 (n = 10)、③検量線の直線性、
④総揮発性有機化合物 (TVOC) 値、⑤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。

- ① 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 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 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。

④ 3種の捕集管各 10 本に VOC 48 種混合標準溶液を添加して、スキャンモードで測定した。TVOC 値はクロマトグラム上で n-ヘキサンから n-ヘキサデカンの保持時間の範囲に溶出する化合物のピーク面積の総和から算出した。

⑤ 3種の捕集管に 2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン-d₈を添加し、テフロンキャップで密栓して室温で保存した。0, 3, 7, 14, 28 日後に SIM モードで測定し、保存による測定対象物質の変化を検証した。

4. 溶媒抽出用捕集管の検討

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

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

添加回収試験では、1,000 µg/mL の混合標準液を 3 µL (3 µg) 捕集管の吸着剤に添加し、溶出溶媒で上記のとおり抽出、内部標準物質の添加を行い GC/MS で分析を行った。通気を行う条件での添加回収試験の際には、並行して標準物質の添加を行わない条件で同じ時間通気を行い、標準物質を添加した条件での測定結果から標準物質を添加していない条件での測定結果の値を差し引いて添加回収の値を算出した。

5. 倫理面への配慮

該当事項なし

【研究課題②】

1. 試薬類

(1) グリコールエーテル類

エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルは和光純薬製特級、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルは和光純薬製一級を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートは和光純薬製化学用を用いた。ジプロピレングリコールモノメチルエーテルは東京化成製 EP グレードを、プロピレングリコールモノエチルエーテルは東京化成製を、その他のグリコールエーテル類は東京化成製 GR グレードを用いた。

(2) 環状シロキサン類

ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)は東京化成製、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)は和光純薬製化学用、デカ

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

(3) その他の試薬

ジクロロメタン、メタノールは和光純薬製残留農薬・PCB 試験用(300 倍濃縮検定品)を用いた。二硫化炭素は和光純薬製作業環境測定用を用いた。トルエン-d₈ (1,000 µg/mL メタノール溶液) は関東化学製を用いた。

(4) 混合標準溶液

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

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

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

2. 装置および分析条件

四重極型質量分析装置付きガスクロマトグラフ (GC/MS) は、加熱脱離法では島津製 GCMS-2010 Plus、溶媒抽出法では島津製 GCMS-2010 Ultra を用いた。測定条件を以下に示す。

キャピラリーカラム: レステック社製

Rtx-1 (60 m x 0.32 mm i.d. x 1.0 µm)

昇温条件: 40°C—5°C/min→280°C(4 min)

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

イオン源温度: 200 °C

インターフェース源温度: 250 °C

イオン化法: EI

測定モード: SCAN/SIM 同時測定

測定対象物質の定量イオンは平成 28 年度分担研究報告書に示す。

(1) 加熱脱離法

加熱脱離装置: パーキンエルマー社製 ATD-650

バルブ温度: 250°C

トランスファー温度: 250°C

チューブ温度: 300°C

パージ時間: 3 min

1 次脱着時間: 10 min

1 次脱着流量: 50 mL/min

2 次トラップ低温: -20°C

2 次トラップ高温: 280°C

トラップ昇温速度: 40°C/min

2 次脱着時間: 5 min

カラム流量: 1 mL/min

スプリット(再捕集)流量: 20 mL/min

(2) 溶媒抽出法

注入口温度: 250 °C

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: 1µL (スプリット)

スプリット比: 1:20 (検量線と定量下限の検討)、1:5 (捕集管の検討)

3. 加熱脱離法用捕集管

加熱脱離用捕集管は、TS (60/80 メッシュ) および T/C を用いた。TS (60/80 メッシュ) 捕集管はスペルコ社製を、T/C はパーキンエルマー社製のガラスのフリット無し空チューブに、スペルコ社製テナックス TA (60/80 メッシュ) 100 mg、カルボキセン 1000 (60/80 メッシュ) 80 mg を詰めた物を使用した。加熱脱離用捕集管に、メタノールで任意の濃度に希釈した測定対象物質を 1 μ L および、内部標準物質であるトルエン- d_8 の 100 μ g/mL のメタノール溶液を 1 μ L 添加した。メタノールは 100 mL/min の流速で高純度窒素を、30 分間通気し、除去した。なお、加熱脱離用捕集管は、使用前に高純度窒素を通気した状態で 310°C まで昇温してコンディショニングを行い、1 か月以内に使用した。

4. 溶媒抽出用捕集管

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

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

捕集管中の充填剤を GC/MS 測定用のバイアルに移し、抽出溶媒を 1 mL 加えて抽出した。内部標準物質として、トルエン- d_8 の 1,000 μ g/mL または 100 μ g/mL メタノール

ール溶液を、それぞれ 1 μ L または 10 μ L 抽出液に添加した。

5. 加熱脱離法の検討

(1) 検量線と下限値の検討

メタノールで、1, 2, 4, 20, 100 および 500 μ g/mL に希釈した混合標準溶液を TS (60/80 メッシュ) 捕集管に、B.研究方法、3. 加熱脱離法用捕集管 で示した方法で負荷し、GC/MS で分析した。測定はスプリット、解析は SIM で行った。混合標準溶液およびトルエン- d_8 を負荷していない捕集管を同時に測定し、ブランク値として差し引いた。

(2) 捕集管の検討

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

(3) 再捕集の検討

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

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

6. 溶媒抽出法の検討

(1) 検量線と下限値の検討

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

(2) 添加回収試験

添加回収試験では、捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL (4 µg)添加した後、1,000 mL/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した。その後、抽出の後、内部標準物質の添加を行い GC/MS で分析を行った。標準物質の添加を行わずに通気を行った捕集管を、同様に測定し、ブランク値として差し引いた。これを、4 µg/mL の二硫化炭素またはジクロロメタン溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

アセトンを用いた抽出試験では、2 層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small、及びオルボ 91 を用いた。これらの捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL (4 µg)添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した。その後、バイアル

中で抽出した後、内部標準物質としてトルエン-d₈の 1,000 µg/mL メタノール溶液を 1 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、標準物質の 4 µg/mL アセトン溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。

7. 試験室内における妥当性評価試験

妥当性評価試験は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」及び「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」を参考にし、2 人、1 日 2 併行、3 日間で行った。捕集管にはカーボンビーズを用いた。添加回収試験と同様に、捕集管に混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL (4 µg)添加した後、1 L/min の流速で 30 分間通気し、溶媒のメタノールを除去した後、バイアル中で溶媒にて抽出した後、内部標準物質としてトルエン-d₈ の 100 µg/mL 溶液を 10 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。空試験として、混合標準溶液の添加を行わずに通気した捕集管についても同様の操作を行い、ブランク値として差し引いた。これを、標準物質の 4 µg/mL 二硫化炭素溶液の測定結果と比較し、回収率を算出した。判定は平成 30 年 4 月 1 日施行の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物を参考とし、真度 70~130%、併行精度 20%以下、室内精度 25%以下の物質を適とした。

8. 抽出時に産生する副生成物の確認試験

抽出時に産生する副生成物の確認試験は、2 層ヤシガラ活性炭を用いた。混合標準溶

液の添加及び通気は行わず、2 層ヤシガラ活性炭の充填剤（1 層目、100 mg）をバイアルに入れ、二硫化炭素を 1 mL 加えた。また、内部標準物質であるトルエン-d₈ の 100 µg/mL メタノール溶液に代わりメタノールを 10 µL 添加し、GC/MS で分析を行った。また、同じバイアルの溶液について複数回分析を行い、その経時変化についても検討した。さらに、メタノールに代わりエタノールを 10 µL 添加した試料についても同様の実験を行い、副生成物を確認した。

9. 倫理面への配慮

該当事項なし

【研究課題③】

1. 捕集管

溶媒抽出用捕集管は、活性炭系吸着剤を充填した捕集管 4 種と、中極性のアクリルエステル樹脂を充填した捕集管 1 種の、計 5 種を用いた。活性炭系捕集管は、柴田科学社製のチャコールチューブ (C1) 及びカーボンビーズアクティブ(C2)、GASTEC 社製の活性炭チューブ No.251S-20 (C3) 及び活性炭チューブ No.258-20 (C4) で、それぞれの充填剤は、C1 及び C3 はヤシガラ活性炭、C2 及び C4 は球状活性炭、充填量は前段 100 mg、後段 50 mg であった。樹脂系捕集管は、スペルコ社製の 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-ペンタジオールモノイソブチレート（Alfa Aesar 社製）、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジイソブチレート（2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート、東京化成工業社製）、ナフタレン（GL サイエンス社製）を用いた。VOCs 混合標準原液以外の物質は、メタノール（和光純薬工業社製）で 1 mg/mL に調製した。内部標準物質には、トルエン-d₈（ACROS ORGANICS 社製）を用いた。抽出溶媒は、二硫化炭素（作業環境測定用、和光純薬工業社製）及びジクロロメタン 5000（和光純薬工業社製）を用いた。

3. 測定対象物質

測定対象の VOC 類 44 物質は平成 28 年度分担研究報告書に示す。内訳は、脂肪族炭化水素 13 物質、芳香族炭化水素 11 物質、ハロゲン化炭化水素 9 物質、その他 11 物質（テルペン類 2 物質、エステル類 3 物質、カルボニル類 3 物質、アルコール類 3 物質）であった。

4. GCMS 分析条件

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

5. 添加回収試験

各捕集管に標準物質を 10 µg 添加し、清浄空気を 0.1 L/min で 24 時間 (144 L) 通

気した。通気に用いた清浄空気は、乾燥空気と加湿空気とを混合し、相対湿度 30%、50% 及び 80% に調製した。通気後、捕集管内の全充填剤（前段及び後段）を試験管に移し、活性炭系吸着剤（C1-C4）には二硫化炭素 1 mL を、樹脂系吸着剤（R1）にはジクロロメタンを 1 mL 加え、1 時間、振とう抽出（180 rpm）した。抽出液に内部標準物質を添加し、GCMS 分析後、回収率の平均値及び変動係数を算出した（ $n = 3$ ）。なお、回収率が 70% 以上 120% 以下の範囲にあり、かつ変動係数 20% 以下を満たした結果を良好と判断した。

6. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 研究結果

【研究課題①】

1. 加熱脱離法の検討

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

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

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

2. 捕集管のブランク

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

3. 併行精度

2-エチル-1-ヘキサノールおよびトルエン- d_8 を捕集管に添加してピーク面積の相対標準偏差を算出した結果、すべての捕集管で 5% 未満であった。しかし、T/C と C/C は TS と比較して、2-エチル-1-ヘキサノールは 96.1, 89.5%、トルエン- d_8 は 98.9, 95.5% とピーク面積が小さかった。

4. 検量線の直線性

3 種捕集管における 2-エチル-1-ヘキサノールの検量線の直線性は、TS が 0.9995, T/C が 0.9990, C/C が 0.9999 とすべて 0.999 以上の良好な直線性が得られた。空気を約 3 L 捕集することを想定した場合、検量線範囲 0.17~33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $\text{TS} > \text{T/C} > \text{C/C}$ であった。

5. 48 種 VOC 測定の TVOC 値

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

半 (C11-C16) は 63. 6%と特に後半 (保持指標 RI 1,009 以降) に溶出する化合物の保持効率あるいは脱離効率が低いことが明らかとなった。そのため、TS + TS、T/C + TS、C/C + TS と 2 本の捕集管を前後に連結し、VOC 48 種混合標準溶液を添加してそれぞれの捕集管を測定した。その結果、後ろに連結したすべての TS から、VOC が検出されなかったことから、C/C は保持が強く、脱離効率が低いことが示唆された。

6. 長期保存の安定性

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

7. 溶媒抽出法の検討

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

まず、これらの抽出溶媒に試験対象物質 (ベンゼン、ナフタレン、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート) があらかじめ混入していないかを調べたところ、二硫化炭素からベンゼンが 0.1 µg/mL

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

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

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

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

試験物質の抽出に用いる溶媒の検討を以下の様に行った。チャコールチューブ及びオルボ 91 の吸着剤を取り出し、それぞれに 1,000 µg/mL 混合標準溶液を 3 µL 添加し、溶媒のメタノールを揮発させた後、二硫化炭素、ジクロロメタン、メタノール、アセト

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

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

24時間の通気条件での添加回収試験では、ナフタレンは30分の通気時と同様30%前後の回収率であった。チャコールチューブでは全体に30分通気時と同様の結果であったが、オルボ91ではベンゼン以外の回収率の低下が認められた。ただし、2段目への顕著な破過は認められなかった。

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

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

【研究課題②】（考察を含む）

1. 加熱脱離法の検討

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

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

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

(1) 検量線と下限値の検討

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

(2) 捕集管の検討

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

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

(3) 再捕集の検討

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

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

2. 溶媒抽出法の検討

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

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

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

(1) 検量線と下限値の検討

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

関して、概ね 0.5 から 100 ng の範囲で良好な検量線が得られたが、一部物質については、定量下限値が 1~4 ng となった。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとジプロピレングリコールモノブチルエーテルの決定係数がどちらの溶媒でもあまり良くなかった。極性の高いグリコールエーテル類のピーク形状は広がりやすく、特に低濃度領域における面積値が小さめになることも見うけられる。また、溶媒抽出法の場合、気化室において対象物質を気化させて、カラムへ導入するが、インサートへの吸着や気化室での効率等の問題が、ピーク形状に影響を与えることもある。これらのことから、実際の測定を行う際には、測定に応じた適正な範囲で検量線を作製し、それに応じて検出器の感度を上げるなど対応をする必要があると考えられる。また、加熱脱離法の検討と同様に、今回の実験は、すべての物質が 100 ng まで飽和せずに測定出来ることを条件として測定したため、このような結果であったが、測定対象物質の上限濃度を下げることで、検出器の感度を上げることが可能となり、より低濃度まで測定が出来るものと考えられる。

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

(2) 添加回収試験

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

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

そこで、ピーク強度(面積値)を用いて、溶媒および吸着剤による回収率について解析を行うこととした。すべての吸着剤で、プロピレングリコールとエチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率が低かった。どちらの物質も2層目からの検出が見られないことから、破過の影響ではなく、吸着剤からの対象物質の抽出効率が悪いことが原因と考えられる。特に、プロピレングリコールは、オルボ91を吸着剤とし、ジクロロメタンで溶出した際には70%程度の回収率が得られているが、ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で溶出したものでは、

10~20%程度の回収率しか得られなかった。プロピレングリコールの抽出溶媒としては、ジクロロメタンの方が、二硫化炭素に比べ優れてはいたものの、いずれも低い回収率であった。

一方、エチレングリコールモノフェニルエーテルはシバタ製ヤシガラ活性炭を吸着剤とし、二硫化炭素で溶出した際には60%程度の回収率が得られているものの、その他の組み合わせでは、30~50%程度の回収率しか得られなかった。全体的にエチレングリコールモノフェニルエーテルの抽出溶媒としては、二硫化炭素の方が、ジクロロメタンに比べ優れてはいたものの、いずれも低い回収率であった。

一方、環状シロキサン類のうちヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)は、オルボ91を吸着剤として用いた際の回収率が低く、また2層目への破過が見られた(通気量: 約25 L)。溶媒による回収率の差は見られなかった。この結果から、オルボ91を吸着剤とした場合、環状シロキサン類の破過に注意する必要がある。

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

平成28年度の結果から、捕集剤からの測定対象物質の抽出に用いる溶媒候補として、二硫化炭素が望ましいことを報告したが、一部の物質についての回収率が低かったこ

とから、アセトンによる抽出を追加検討した。

B. 研究方法 4. 添加回収試験 (1) アセトンによる抽出試験で示したとおり、2 層ヤシガラ活性炭、オルボ 32 Small 及びオルボ 91 の捕集管に、それぞれ混合標準溶液 (1,000 µg/mL) を 4 µL 添加し、測定を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。測定対象物質のピーク強度 (面積値) とトルエン- 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。この結果から、アセトン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。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。

(3) 捕集管の検討

B. 研究方法 6. 溶媒抽出法の検討 (2) 添加回収試験 で示したとおり、単層及び 2 層ヤシガラ活性炭、カーボンビーズ (2 層) 及びオルボ 615 について、それぞれに混合標準溶液 (1,000 µg/mL) を 4 µL 添加し、分析を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。抽出溶媒は、ヤシガラ活性炭及びカーボンビーズには二硫化炭素を、オルボ 615 にはジクロロメタンを用いた。測定対象物質のピーク強度 (面積値) とトルエン- 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。

単層ヤシガラ活性炭は、14 種類のグリコールエーテル類の回収率が 60% を下回った。また、単層と 2 層とを比較した場合、単層の方がおおむね低回収率となる傾向が見られた。単層ヤシガラ活性炭の充填量が 200

mg であるのに対し、2 層ヤシガラ活性炭は 100 + 50 mg であることから、単層の捕集管では充填剤の量が増加することで、抽出率が低下していると予想され、単層よりも 2 層が適していると考えられた。

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

再測定においても、9 物質の平均回収率が 60%以下となり、ヤシガラ活性炭を捕集管とした場合、分析条件によって回収率のばらつきが大きい化合物があると考えられた。また、プロピレングリコールについては、空試験の結果を減算したところ、ほとんど回収されていないと考えられた。そこで、他の充填剤についても追加検討するために、カーボンビーズとオルボ 615 を用いた。なお、カーボンビーズについては 2 層目への破過が見られなかったことから、1 層目のみを添加回収試験に供した。カーボンビーズについては、プロピレングリコールを除き 60%以上の回収率となり、おおむね良好な結果が得られた。一方、オルボ 615 では、一部保持時間の早い(低沸点の)化合物において 2 層目への破過が見られた。プロピレングリコールについては 60%以上の回収率が得られたが、カーボン系の充填剤に比べ回収率が低くなるものが多いとの報告 10) もあることから、オルボ 615 を単独で使用することは適切ではないと考えられた。これらの検討結果を踏まえ、捕集剤: カー

ボンビーズと抽出溶媒: 二硫化炭素の組み合わせが最も分析に適していると考え、試験室内における妥当性評価を行った。

3 試験室内における妥当性評価

B. 研究方法 7. 試験室内における妥当性評価試験 で示したとおり、2 層カーボンビーズに混合標準溶液(1,000 µg/mL)を 4 µL 添加し、分析を行った。GCMS 測定は SIM モードで行った。抽出溶媒は二硫化炭素を用いた。回収率は、測定対象物質のピーク強度(面積値)とトルエン-d₈のピーク強度(面積値)との強度比により算出した。検量線は、標準物質の 1, 2, 4, 6, 8 µg/mL 二硫化炭素溶液(二硫化炭素標準溶液)のうち、最も直線性が良くなる 4 点を用いて作成した。妥当性評価は、2 人、1 日 2 併行、3 日間で行った。判定は平成 30 年 4 月 1 日施行の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」有機物 9)を参考に、真度 70~130%、併行精度 20%以下、室内精度 25%以下を適とした。

24 化合物のうち、グリコールエーテル類 8 化合物の真度が 70%を下回り不適となった。他の 16 化合物(グリコールエーテル類 12 化合物、環状シロキサン類 4 化合物)については、試験室内における分析法の妥当性が担保されたが、適と判定された化合物についても室内精度が 10%を超過する化合物が確認され、回収率のばらつきが懸念された。カーボン系の充填剤を用いた分析では、湿度により回収率が低下するという報告 9)があることから、妥当性評価を行った際の湿度と回収率の関係について検討を加えた。実験日 1 及び実験日 2 における湿度は 50%以上、実験日 3 の湿度は 50%未満で

あった。実験日 1 においては 10 物質、また実験日 2 においては 9 物質の平均回収率が 70%未満となり、そのうちそれぞれ 6 (実験日 1) または化合物 (実験日 2) の回収率が 60%未満であった。実験日 3 においてはプロピレングリコールのみ平均回収率が 60%未満となった。3 回の実験日における室温は 11.4~14.7℃であり、空気中に含まれる水分の絶対量はあまり多くないと推察されるが、分析する際には湿度等の測定環境についても配慮する必要があると考えられた。

4. 抽出時に発生する副生成物の確認試験

添加回収試験においては SIM モードで測定を行っているが、SCAN モードにおけるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を確認したところ、保持時間 5.5 分、7.9 分、9.3 分及び 35 分に添加した化合物とは異なるピークが確認された。GCMS に付属するライブラリーを用いて、これらのピークについて化シミラリティ検索を行ったところ、それぞれトリメチルホウ酸 (5.5 分)、ジメチルスルフィド (7.9 分)、O, O-ジメチルチオカーボネート (9.3 分) 及びジメキサノ (35 分) と推定された。未知ピークは、空試験からも確認されており、通気した室内空気に由来する可能性も示唆されたが、これらの化合物は、今回通気した空気中には存在せず、捕集管からの抽出段階において汚染したか、別な要因で生成した可能性が考えられた。

空気中に存在しない物質に由来するピークの出現は、SCAN モードでの測定におけるヘキサノールからヘキサデカンのピーク面積をトルエンのピーク面積に換算し、合算することとされている総揮発性有機化合物

(TVOC)の算出に影響を与える可能性がある。今回の GCMS 測定条件におけるヘキサノール及びヘキサデカンの保持時間は、それぞれ 5.6 分、35 分であり、これらのピークは TVOC の算出結果に影響を与える可能性がある。また、保持時間 7.9 分に観測されたジメチルスルフィドと推察されるピークはプロピレングリコールと重複しており、かつ質量数(m/z)が 45 のフラグメントを有することから、プロピレングリコールの添加回収試験の回収率 (SIM モードにおける測定)に影響を与える可能性がある。通常の測定では、空試験を同時に実施し、ブランク値として差し引いているため大きな問題とはならないと考えられた。しかしながら、ピークの生成には経時変化が認められたため (後述)、多くの試料を同時に分析する際など実試料 (または添加試料) と空試験の試料の分析に大きな時間差がある場合には得られる結果が変化する可能性があり、注意が必要である。一方、9.3 分に観測された O, O-ジメチルチオカーボネートと推定されるピークは、内部標準物質であるトルエン-d₈ のピーク (9.4 分) と近接しているが m/z の重複は見られなかった。このことから、添加回収試験の回収率 (SIM モードでの測定) には影響しないが、TVOC の算出には影響を与えられた。

前述のとおり、これらの物質は今回通気した空気中には存在しないため、その発生源について検討した。シミラリティ検索の結果から推定されたトリメチルホウ酸はホウ素を、ジメチルスルフィド、O, O-ジメチルチオカーボネート及びジメキサノは硫黄を含有し、かつすべての物質でメチル基を有していることがわかった。ホウ素源とし

てはガラスバイアル、硫黄源としては二硫化炭素が考えられ、これらが内部標準溶液のメタノールと反応して生成している可能性がある。そこで、B. 研究方法 4. 抽出時に産生する副生成物の確認試験で示したとおり、2 層ヤシガラ活性炭を用い、標準溶液の添加及び通気は行わず、分析手順と同様の操作を行うことで、副生成物の確認を行った。なお、ヤシガラ活性炭は 1 層目（充填量 100 mg）のみを使用した。

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

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

さらに、バイアル中における生成を明らかにするため、副生成物が生成する条件について検討した。メタノールが反応に参与している場合、メタノールをエタノールに変えることにより、副生成物がメチル誘導体からエチル誘導体に変化するものと仮定して検討を行った。ヤシガラ活性炭に二硫

化炭素 1 mL と、メタノールに代わりエタノール 10 μ L を加えた。

保持時間 10.4 分、13 分及び 37.6 分にピークが観測され、GCMS に付属のライブラリーにおけるシミラリティ検索の結果、それぞれメタノールを添加した際に生成したと考えられたトリメチルホウ酸（5.5 分）、ジメチルスルフィド（7.9 分）及びジメキサノ（35 分）のメチル基がエチル基に置換した化合物と推定された。一方、保持時間 15 分のピークは、メタノールを添加した際に生成したと考えられた O, O-ジメチルチオカーボネート（9.3 分）のメチル基がエチル基に置換した化合物とは一致しなかった。 m/z を確認したところ、O, O-ジメチルチオカーボネートの m/z が 106 であったのに対し、確認されたピークの m/z は 134 であった。この m/z の差は 28 であり、CH₂ の 2 分子の質量数(m/z)に相当すると考えられ、メチル基がエチル基に置換した際に増加する m/z と一致していることがわかった。

保持時間 10.4 分に観測されたピークは、エタノールとバイアルが反応し、生成したと考えられた。エタノールを高濃度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、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TVOCの算出を行う場合には、副生成物の生成がその結果に影響する可能性があり、使用者に注意を喚起するとともに、副生成物を生成しない分析条件について、より詳細に検討する必要があると考えられた。

【研究課題③】

1. 添加回収試験結果

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

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

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

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

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

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

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

その他 11 物質について、C1 - C4 で、いずれの湿度条件においても良好な回収率が得られたのは、テルペン類、エステル類及びメチルイソブチルケトンの 6 物質であった。C1 - C4 では、湿度が高くなるほど、ほとんどの物質の回収率は低下したが、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタ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-ペンタジオールモノイソブチレートの回収率が良好であった。

D. 考察

【研究課題①】

加熱脱離法用 T/C を充填した捕集管は、

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

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

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

また、今回の試験対象 5 物質については、捕集管の再分析においても良好な結果が得られており、現場での空気採取のやり直しのリスクを減らせることが期待できる。

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

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

溶媒抽出法に用いる抽出溶媒については、二硫化炭素がベンゼンを 0.1mg/mL 程度含むものの、測定対象 5 物質の抽出効率から抽出溶媒として適していると考えられた。検量線作成用の標準溶液には、ジクロロメタンが測定対象物質を含まず、溶媒ピークが測定対象物質の妨害にならず、GC/MS ピークの形状にも悪影響を及ぼさないため適していると考えられた。

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

チャコールチューブ及びオルボ 91 を比較すると、通気抵抗の低さと試験対象 5 物質の回収率の高さにおいて、チャコールチューブの方が、本研究の目的に適していると考えられる。ただし、ナフタレンの回収率が 30% 程度と低かったことは重大な検討課題である。興味深いことに、チャコールチューブでのナフタレンの回収率は、30 分通気時、24 時間通気時、71 時間通気時共に同レベルであった。このことから回収率を換算すれば実試料の測定に適用出来る可能性も考えられるが、更なる検討を行い、十分に妥当性を検討する必要があると考える。

チャコールチューブを用いた溶媒抽出法

では、加熱脱離法で用いた通気速度の 10 倍、通気時間では 142 倍の条件でも、ナフタレンを除いて良好な回収率が得られたことから、本法は空気を大量に採取する条件が求められる場合には、特に有用性が高いと考えられる。

【研究課題③】

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。

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、脱着効率が低い細孔構造の吸着剤を用い、抽出温度を低温に維持する方法が報告されている 6)。これは、メソ孔含有率 30%以上または活性炭素繊維等の吸着剤を用いることで、スチレンの回収率を向上させる方法だが、その一方、相対的に減少するミクロ孔によって低沸点 VOC の保持が弱くなる可能性も示唆されており、理想的な細孔構造を有する吸着剤を探索する必要がある。

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

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

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

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

E. 結論

【研究課題①】

ベンゼン、ナフタレン、2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレートの合計 5 化合物を対象とし、加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）及び溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。

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

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

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

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

【研究課題②】

シックハウス検討会において指針値設定に向けた議論がなされているグリコールエーテル類(10 種)および環状シロキサン類(4 種)に、文献にて測定例を報告されたグリコールエーテル類(10 種)を加えた 24 化合物を対象とし、固相吸着-加熱脱離-GC/MS 法（加熱脱離法）および固相吸着-溶媒抽出-GC/MS 法（溶媒抽出法）による測定法の検討を行った。

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

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

捕集剤からの抽出溶媒の検討では、昨年度検討した二硫化炭素及びジクロロメタンに加え、新たにアセトンを用いた。その結果、エチレングリコールモノフェニルエーテルの回収率が低かったものの、プロピレングリコールに関しては、いずれの捕集剤を用いた場合でも良好な回収率を示し、アセトンがプロピレングリコールの抽出に適していることを示した。しかしながら、内部標準物質であるトルエン-d₈のピーク強度（面積値）が低下し、ばらつきが見られたことから、抽出溶媒としては適当ではないと考えられた。

捕集剤は、2層ヤシガラ活性炭、オルボ 32

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

捕集剤にカーボンビーズを用い、2人、1日2併行、3日間で試験室内における妥当性評価を行った。その結果、24物質のうちグリコールエーテル類8物質が不適となった。他の16物質（グリコールエーテル類12化合物、環状シロキサン類4化合物）については、試験室内における分析法の妥当性が担保されたが、適と判定された物質についても、室内精度が10%を超過している物質が確認され、回収率のばらつきが懸念された。湿度と回収率の関係について検討を加えたところ、湿度が50%以上であった実験日1及び実験日2では、10及び9物質の平均回収率が70%未満となった。カーボン系の充填剤を用いた分析では、湿度により回収率が低下するという報告もあることから、回収率が低かった物質を分析する際には、湿度等の測定環境について配慮する必

要があると考えられた。

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

【研究課題③】

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

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

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

アルコール類 3 物質) であった。

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

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

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

ナフタレン以外の 4 物質は、高湿度になるほど回収率が低下した。

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

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

る方法が考えられた。

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

参考文献

- 1) 小林智, 武内伸治, 小島弘幸, 高橋哲夫, 神和夫, 秋津裕志, 伊佐治信一, 室内環境, 13 (1): 39-54 (2010)
- 2) 斎藤育江, 大貫文, 戸高恵美子, 中岡宏子, 森千里, 保坂三継, 小縣昭夫, 日本リスク研究学会誌, 21 (2): 91-100 (2011)
- 3) Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., Sci. Total Environ., 491-492: 28-33 (2014)
- 4) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. Environ Sci. Pollut. Res., 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4858-z
- 5) 世古民雄, 白倉浩一, 恩田宣彦, 分析化学, 52 (12): 1215-1220 (2003)
- 6) 溝内重和, 市場正良, 宮島徹, 兒玉宏樹, 室内環境, 17 (2): 69-79 (2014)
- 7) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博, 上原眞一, 上村尚, 室内環境学会誌, 8 (1): 15-26 (2005)
- 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第 1115001 号「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」, 平成 19 年 11 月 15 日
- 9) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発 1224 第 1 号「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」, 平成 22 年 12 月 24 日
- 10) 厚生労働省健康局水道課長通知健水発 0906 第 1 号別添 1「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」, 平成 24 年 9 月 6 日
- 11) 薬生水発 1018 第 1 号厚生労働省省医薬・生活衛生局水道課長通知薬生水発 1018 第 1 号別添「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改定について」, 平成 29 年 10 月 18 日
- 12) 大貫文, 菱木麻佑, 千葉真弘, 大泉詩織, 香川(田中)聡子, 上村仁, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 小西浩之, 守安貴子, 2017 年室内環境学会学術大会, P-52
- 13) 香川(田中)聡子, 神野透人, 小濱とも子, 西村哲治, 徳永裕司, Bull. Natl. Inst. Health Sci., 126, 88-92 (2008)
- 14) 厚生労働省: シックハウス(室内空気汚

- 染)問題に関する検討会中間報告書―第4回～第5回のまとめについて,平成12年12月22日.
- 15) 厚生労働省: 第21回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会、平成29年4月19日.
- 16) JIS: 空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析-ポンプサンプリング, JIS A 1968:2005
- 17) 姫野修司, 亀井英子, 浦野紘平, 他:大気環境学会誌, 36 (2), 99-113, 2001.
- 18) J. Bartulewicz, E. Burtulewicz, J. Gawlowski, et. al., Chem. Anal., 41, 743-752 (1996).
- 19) 石坂閣啓, 川嶋文人, 渡邊春香, 他:環境化学, 27 (4), 111-119, (2017).
- 20) 長谷川あゆみ, 竹田菊男: 日本建築学会大会学術講演梗概集, 873-874, (2007).
- 21) R. D. Nelson Jr., D. R. Lide, A. A. Maryott: NSRDS-NBS10, 1967.
- 2) 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析における qNMR を用いたトレーサビリティの確保, 薬学雑誌, in press, 2018.
- 3) 酒井信夫. 室内空気汚染物質の指針値と測定法, ぶんせき, 2018, 28-29.
- 2. 学会発表**
- 1) 武内伸治、香川(田中)聡子、斎藤育江、小島弘幸、佐藤正幸、小林智、神野透人: 居住住宅における室内環境中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の測定、フォーラム 2015 衛生薬学・環境トキシコロジー (2015. 9, 神戸)
- 2) 武内伸治、小島弘幸、佐藤正幸、小林 智、香川(田中)聡子、神野透人: 居住住宅における室内空気中の精油成分の測定、第52回全国衛生化学技術協議会年会 (2015. 12, 静岡)
- 3) 武内伸治、香川(田中)聡子、斎藤育江、上村仁、小島弘幸、佐藤正幸、小林智、神野透人: 居住住宅における室内空気中の可塑剤及び有機リン系難燃剤の粒径別測定、平成 27 年室内環境学会学術大会 (2015. 12、沖縄)
- 4) Shinji Takeuchi, Toshiko Tanaka-Kagawa, Masayuki Sato, Satoshi Kobayashi, Hiroyuki Kojima, Ikue Saito, Hitoshi Uemura, Hideto Jinno: Comparison of existence forms of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in different seasons, ISEE-ISES AC2016 (Conference of International
- F. 健康危機情報**
なし
- G. 研究発表**
- 1. 論文発表**
- 1) Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.: Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan. Environ Sci. Pollut. Res., 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4858-z

- Society for Environmental Epidemiology and International Society of Exposure Science - Asia Chapter 2016), June 2016, Sapporo
- 5) 武内伸治: 住住宅における室内空気中の可塑剤および有機リン系難燃剤の粒度別測定, 日本分析化学会第 65 年会(2016. 9, 札幌)
 - 6) 千葉真弘、武内伸治: 室内空气中揮発性有機化合物試験法の開発について, 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016. 11、青森)
 - 7) 大泉詩織、千葉真弘: 特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物の分析の分析について、第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11、奈良)
 - 8) 酒井信夫、田原麻衣子、遠山友紀、五十嵐良明、奥田晴宏、千葉真弘、佐々木陽、佐藤由紀、竹熊美貴子、横山結子、高梨嘉光、斎藤育江、上村仁、田中礼子、今井美紗子、高田博司、小林浩、鈴木光彰、青木梨絵、小林博美、中嶋智子、吉田俊明、古市裕子、八木正博、新井清、荒尾真砂、中島亜矢子、田崎盛也: 平成 28 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査、第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11、奈良)
 - 9) 田原麻衣子、酒井信夫、千葉真弘、大泉詩織、斎藤育江、大貫文、香川 (田中) 聡子、神野透人、五十嵐良明、奥田晴宏: 室内濃度指針値新規策定化合物の標準試験法の開発—加熱脱離捕集剤の検討、2017 年室内環境学会学術大会 (2017.12、佐賀)
 - 10) 大貫文、菱木麻佑、千葉真弘、大泉詩織、香川 (田中) 聡子、上村仁、神野透人、田原麻衣子、酒井信夫、斎藤育江、小西浩之、守安貴子: 溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討、2017 年室内環境学会学術大会 (2017.12、佐賀)
 - 11) 千葉真弘、大泉詩織、武内伸治、斎藤育江、大貫文、上村仁、神野透人、香川 (田中) 聡子、田原麻衣子、酒井信夫、小林智: 室内空気中における未規制揮発性有機化合物分析法の検討、化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会 (2018.1、札幌)
 - 12) 大貫文、菱木麻佑、千葉真弘、大泉詩織、香川(田中)聡子、上村仁、神野透人、田原麻衣子、酒井信夫、斎藤育江、小西浩之、守安貴子: 溶媒抽出法を用いた TVOC 測定法の検討、平成 29 年度室内環境学会学術大会 (2017.12)
 - 13) 大貫文、菱木麻佑、斎藤育江、小西浩之、守安貴子: 固相吸着/溶媒抽出法を用いた TVOC 分析における湿度の影響、平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部 第 30 回理化学研究部会総会・研究会 (2018.2)
 - 14) 田原麻衣子、神野透人、香川 (田中) 聡子、酒井信夫、五十嵐良明“qNMR によるアルデヒド類のトレーサビリティの確保”日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
 - 15) 秋月真梨子、田原麻衣子、遠山友紀、青木明、岡本誉士典、植田康次、榎本孝紀、埴岡伸光、五十嵐良明、香川 (田中) 聡子、酒井信夫、神野透人“間欠サンプリング法による室内空气中総揮発性有機化合物測定法の開発”日本薬学会第 137 年会, 仙台, 2017 年 3 月
 - 16) 田原麻衣子、神野透人、香川 (田中) 聡

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

17) 酒井信夫“室内空気の規制に関する最新情報”第 54 回全国衛生化学技術協議会 年会, 奈良, 2017 年 11 月

18) 田原麻衣子, 遠山友紀, 酒井信夫, 五十嵐良明“カーテン類から放散される揮発性有機化合物に関する研究”第 54 回全国衛生化学技術協議会 年会, 奈良, 2017 年 11 月

19) 酒井信夫“行政に求められる理化学的検査 シックハウス（室内空気汚染）問題”平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会衛生理化学分野研修会, 東京, 2018 年 1 月

20) 田原麻衣子, 酒井信夫, 斎藤育江, 大貫文, 香川（田中）聡子, 神野透人, 五十嵐良明“フタル酸エステル類の室内濃度指針値の改定案と測定方法の開発”日本薬学会第 138 年会, 金沢, 2018 年 3 月

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

厚生労働行政推進調査事業補助金（化学物質リスク研究事業）
（総合）研究報告書

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

室内空气中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氣の試験法（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、平成 27～28 年度において厚生労働省のシックハウス（室内空氣汚染）問題に関する検討会の中間報告書に基づいて試験方法を整備し、標準試験法の構築を完了した。平成 28 年度は、整備した標準試験法の妥当性評価手法を構築し、平成 29 年度において 4 機関 5 研究室の協力を得て妥当性を検証した。その結果、本研究において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固相吸着-溶媒抽出法によ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」の空氣は化学物質への曝露の観点から極めて重要な曝露媒体である。室内空氣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から室内空氣質に強い関心が寄せられている。また、室内環境における慢性的な化学物質曝露という点からも、室内空氣質に対する注目が高まっている。現在、室内空氣汚染対策として、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。居住環境の室内空氣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

内空氣の測定法、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、室内濃度指針値の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、厚生労働省のシックハウス（室内空氣汚染）問題に関する検討会（以下 シックハウス検討会）の中間報告書¹⁾に記載されている従来の暫定試験法を改良するとともに、妥当性が検証されたフタル酸エステル類試験法を確立することを目的として一連の研究を実施した。平成 29 年 4 月 19 日に開催された第 21 回シックハウス検討会²⁾では、フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの指針値改訂案として、それぞれ 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が提案された。そこで、この指針値案の 1/10 ないし 1/100 の濃度を検出できる試験法として、定量下限値を 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とする試験法を確立し、妥当性評価を行った。

B. 現行のフタル酸エステル類暫定試験法の

問題点

フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの採取方法と測定法に関しては、「シックハウス検討会中間報告書—第6回～第7回のまとめ(別添2)(別添3-4)」(平成13年7月5日)¹⁾に暫定案として示されている。この暫定案に概ね則った方法を用いて、平成26年度に全国の50家屋を対象に実施した実態調査(厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究」(研究代表者 神野透人))³⁾の結果では、室内空気中のフタル酸ジ-n-ブチルの最高濃度は3.6 µg/m³、中央値は0.65 µg/m³、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの最高濃度は1.3 µg/m³、中央値は0.6 µg/m³であった³⁾。現行の室内濃度指針値では、フタル酸ジ-n-ブチルは220 µg/m³、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては120 µg/m³に設定されているものの、実際の室内空気汚染状況としては、上記実態調査の最高濃度でもフタル酸ジ-n-ブチルは室内濃度指針値の1/60、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては1/90の濃度であり、指針値と比較して極めて低い値となっている。

このような極低濃度のフタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを正確に定量するためには極めて感度の高い分析法を構築する必要があるが、その場合には、普遍的な汚染物質であるフタル酸エステル類による装置・器具の汚染を、前処理を含む全工程において厳密にコントロールしなければならない。また、試料採取量の増大によって必要な定量下限値を得る場合には、十分な量の空気を採取するために大型の空気吸引ポンプを用いて、比較的長時間にわたって空気採取を行う必要がある。空気吸引ポンプが大型化するほどその可搬性は低下し、騒音・振動によって居住者の生活が妨げられ、「通常の生活を営みながら24時間空気を採取する」ことが困難となるおそれもある。

このような背景から、本研究で確立するフタル酸エステル類試験法としては、その目的を「室内濃度指針値を満たしているか否かを正確に判定するための試験法」に限定し、目標とする定量下限値を指針値案の100分の1ないし10分の1程度、すなわち1 µg/m³に設定することとした。

C. フタル酸エステル類試験法の確立(平成

27-28年度)

既存の分析方法をレビューし、最終的に下記の試験法を確立した。

[試験方法の概要]

固相吸着—溶媒抽出法による試験法として、先ず吸着剤を充填した捕集部に室内空気および外気を一定流速で吸引して、測定対象物質を捕集する。捕集部から測定対象物質を溶媒で溶出させ、これをキャピラリーカラムに導入してガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)により分離・定量することを基本とする。

[試薬]

1. アセトン: 1 µL 程度を GC/MS に注入したとき、測定対象物質および内部標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
(例として、残留農薬・PCB 試験用)。フタル酸エステル類による汚染を低減するために、1 L 程度の容量のものを購入し、開栓後1週間以内のものを使用する。
2. 標準物質: 原則としてフタル酸エステル分析用として市販されているもの。
3. 標準原液 (1000 µg/mL): フタル酸ジ-n-ブチルまたはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル 100 mg を 100 mL のメスフラスコに精秤し、アセトンを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL はそれぞれの標準物質 1000 µg を含む。
4. 標準溶液 (100 µg/mL): 標準原液の一定量をアセトンを用いて 10 倍に希釈する。この 1 mL 溶液はそれぞれの標準物質 100 µg を含む。
5. 内標準原液 (1000 µg/mL): 内標準物質(フタル酸ジ-n-ブチル-d₄, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d₄) 100 mg を 100 mL のメスフラスコに精秤し、アセトンを加えて 100 mL とする。
6. 内標準溶液 (100 µg/mL): 内標準物質をアセトンで 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は内標準物質 100 µg を含む。
7. 高純度窒素ガス: 測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

[装置および器具]

1. 空気吸引ポンプ: 捕集剤装着時に 1~10 L/min 程度の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、設定流量に対し

て±10%以内の制御精度を有するもの。24時間以上連続的に使用でき、規定の流量が測定できる積算流量計を備えているもの。

2. 空気捕集部：空気の採取には、四フッ化エチレン樹脂製のろ紙フォルダーを用いる。フィルター装着前にアセトンで洗浄し、風乾後、直径 47 mm、円形の ODS フィルターをセットする。なお、フタル酸エステル類による汚染を低減する目的で、ODS フィルターはアセトン (20 mL/Filter、5 回) で浸漬洗浄し、風乾したものを使用する。

ただし、ガス状あるいは粒子状で存在するフタル酸エステル類を存在形態別に測定する必要がある場合は、ODS フィルター前段に粒子状物質捕集用として直径 47 mm、厚さ 0.25 mm の円形の石英繊維製のフィルターを装着する。フタル酸エステル類による汚染を低減する目的で、400℃で 3 時間加熱処理したものを用いる。

また、スチレンビニルベンゼンポリマー 400 mg を内径 15 mm、長さ 20 mm のガラスカートリッジに充填し、その上部にガラス繊維フィルターを配置し、O-リングで固定した構造の捕集部材が市販されている。この捕集剤については、洗浄済みの状態で市販されているためアセトン等による洗浄の工程を経ることなく、開封後、手指からの汚染のないようにフォルダーに装着してそのまま空気捕集が出来る^{4,5)}。

3. 共線付き遠沈管あるいはスクリュウキャップバイアル：容量 10 mL 程度。捕集剤として用いる後述の直径 47 mm のフィルター 2 枚とアセトン 10 mL を入れて栓の出来るもの。
4. マイクロシリンジ：容量 1～10 µL または、10～100 µL が計りとれるもの。

[試料の採取]

1. 空気捕集部と吸引ポンプを連結した採取装置によって、正確に試料を計量して試料捕集部に導入する。
2. 空気試料の採取は、室内では居間と寝室の 2 カ所、ならびに外気 1 カ所についてそれぞれ 2 回ずつ採取する。試料採取に際しては、トラベルブランクとして捕集装置を密封したままの状態を試料採取と同様に持ち運ぶ。
3. 新築住宅においては試料採取装置を用いて 10 L/min 程度の流量で概ね 100 分間採取する。また、居住住宅においては 3

L/min の流量で 24 時間採取する。

4. 試料は、室内の 2 カ所および外気 1 カ所でそれぞれ 2 回ずつ採取し、2 重測定 (n=2) の意味を持たせる。2 重測定のための試料採取は一住宅の室内試料採取において一試料もしくは一連の試料採取において試料数の 10%の頻度で行う。
5. 素手で器具に触れることにより、フタル酸エステル類の汚染が引き起こされるため、採取装置を取り扱う際は、フタル酸エステル類を素材に含まない手袋を着用する。
6. 各装置の接続にはフタル酸エステル類の汚染を引き起こすシールテープは使用せず、テフロンコネクタなどを使用する。
7. 試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。

[トラベルブランク]

1. トラベルブランク試験用として未使用の密封した捕集部を用い、試料採取操作を除いて、室内空気の試料採取用の捕集部と同様に持ち運び、取り扱う。密封した捕集部では試料の採取時に開封後、密栓して分析時まで同様に保存する。
2. この操作は、一住宅の室内試料採取において一試料もしくは一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で実施する。

[試験液の調製]

1. 試料空気試験液の調製：空気採取後のフィルターは、ピンセットで筒状に丸めて 1 枚を遠沈管底部に入れ、アセトン 5 mL を加えて 10 分間超音波抽出する。超音波処理後静置し、その上清を GC/MS による分析試料とする。この場合、内標準液はアセトン 5 mL 添加後に加える。なお、試料を濃縮して測定する場合、抽出液は遠心分離 (2,500 回転、10 分) 後、上清 5 mL を濃縮管にとり、内標準液を加えて高純度窒素ガスを穏やかに吹き付けることにより 10 倍濃縮して GC/MS による分析試料とする。空試験については未使用のフィルターを用いて同様の操作を行う。
2. 操作ブランク試験液の調製：試料空気用の捕集部と同一の洗浄済み捕集部について 1. 試料空気試験液の調製と同様の操作を一連の操作の中で一回以上行い、操作ブランク試験液を調製する。
3. トラベルブランク試験液の調製：トラベルブランク試験用の捕集装置について 1. 試

料空気試験液の調製と同様の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

4. 二重測定用試験液の調製:二重測定用の捕集部について 1. 試料空気試験液の調製と同様の操作を行い、二重測定用試験液を調製する。

[検出下限値及び定量下限値の求め方]

操作ブランクが未検出の場合は、検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の混合標準濃度系列について、GC/MS による分析を行って測定値（ng）を求め、その値を捕集空気体積で除して空気濃度を算出する。ただし、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{ kPa}$ とする。

操作ブランク値のある物質では、操作ブランク試験液 5 試料以上を測定して求めた標準偏差（s）から次式により、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。混合標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。測定対象物質のいずれかの定量下限値が、目標下限値より大きい場合には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるように調整する。

この測定は、機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず 1 回以上行う。

検出下限値 = $3s$ (mg/m^3)

定量下限値 = $10s$ (mg/m^3)

目標定量下限値は指針値の $1/10$ とする。

[濃度の算出]

GC/MS 分析によって得られた結果から、次式を用いて空気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(As-At) \times E \times 1000}{v \times V \times 293/(273 + t) \times P/101.3}$$

C: 20°C における空気中の各測定対象物質の濃度 (mg/m^3)

As:GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

At:各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)

E:試験液量 (mL)

v:GC/MS への注入液量

V:空気捕集量 (L)

t:試料採取時の平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温 ($^{\circ}\text{C}$)

P:試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算

流量計の場合には ($P-P_w$) を用いる。ここで、 P_w は試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

結果には、個々の測定値と各場所における平均値の両方を記載する。

[フタル酸エステルの測定に係る注意事項]

1. 全操作を通じてビニール手袋等は使用しない。
2. プラスチック製品など、フタル酸エステル類を含むものに触れた場合は、必ず石けんで手洗いをを行う。
3. 試験溶液が触れる部分に触れる場合はなるべくピンセット等を用いる。もしくは十分に石けんを用いて手を洗い、フタル酸エステル類を素材に含まない綿製の手袋を着用する。
4. 使用する器具はガラス製、テフロン製、金属製のものを用いる。
5. 各器具は使用直前に残留農薬分析用クラスのアセトンで超音波洗浄する。これらの溶媒は開封後は速やかに使い切る必要がある。
6. 器具は使用直前まで、開口部をアルミホイルでパッキングし、空気との接触を避けるようにする。
7. 記録用紙等の記入に際しては油性マジックやボールペンは使用しない。
8. 粘着テープの使用は極力避ける。
9. 装置のブランクを必ず確認する。
10. 機器内部が汚染されていないかチェックする。
11. GC の注入口のインサートやシールはアセトンで超音波洗浄してから使用する。
12. インサートはこまめに交換する。
13. 各部に使用されている O-リングは劣化によりブランクを発生するので留意する。
14. セプタムは耐熱性の良い汚染の少ないものを選ぶ。新品のものはコンディショニングしてから用いる。

D. 試験法妥当性評価のための基礎的事項の検討 (平成 28 年度)

D-1. 概要

基礎的検討として、既知量のフタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを添加した捕集部材、ならびにトラベルブランクとしてクリーンアップした捕集部材について

抽出・分析を実施し、回収率、測定値のばらつきについて検証した。なお、実際の実態調査を想定して、「クリーンアップした捕集部材を宅配便で移送」する工程を加えた。

D-2. 方法

[トラベルブランクならびにフタル酸添加捕集剤の調製]

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

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

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

たのち、アルミホイルで覆い包んで検体とした。

これらの捕集剤を宅配便で移送し、一週間以内に抽出操作を行った。

[捕集剤からの抽出方法]

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

[GC/MS による分析方法]

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

D-3. 結果と考察

[トラベルブランク試験結果]

トラベルブランクとして回収した 47 mm ODS フィルターまたは SDB Cartridge から回収したろ紙と SDB のアセトン抽出液をフタル酸エステルの $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液と比較した。GC/MS クロマトグラムを図 1 に示す。フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルいずれについても、定量の妨害となるピークは検出されなかった。この結果から、今回提案する器具、フィルター等の洗浄方法によってフタル酸エステルの汚染が極めて低レベルに抑えられること、また捕集剤の宅配便移送によるフタル酸エステルの汚染は回避できる可能性が高いことが明らかになった。

フタル酸エステルの $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液は、本研究で提案する方法で空気を捕集し (捕集量 4 m^3)、捕集剤をアセトン 5 mL で抽出して分析する条件では、捕集空気 1 m^3 あたり、各フタル酸エステル約 $0.1 \mu\text{g}$ すなわち約 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 空気に相当する。

$$\frac{0.1 \mu\text{g}/\text{mL} \times 5 \text{ mL}}{4 \text{ m}^3} = 0.125 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

図 1 に示すトラベルブランクのマスクロマトグラムは $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ よりはるかに低い。平成 26 年度に実施した全国の 50 家屋を対象に

した実態調査結果では、室内空気中の フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの中央値はいずれも約 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった³⁾ことから、本試験法に則って測定器具や、捕集剤の洗浄、抽出過程までをフタル酸エステルの汚染なく実施することによって、定量下限値をより低く設定することが可能となり、詳細曝露評価結果として有用な情報が得られることが期待できる。

[試料添加回収試験結果]

GC/MS クロマトグラムを図 2 に示す。

また、添加回収率を表 1 に示す。

フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルいずれも、本研究で検証に用いた 2 種捕集剤間で顕著な差は認められず添加した量の 97%以上が回収され、その 5 回のばらつきも 5%以下であった。直径 47 mm の ODS フィルターを本報告書で示す洗浄法でクリーンアップした場合でも、市販の SDB カートリッジを使用した場合でも、いずれも良好に添加した検討対象物質を回収できること、また、そのばらつきが低いことが明らかになった。この結果から、本報告書に示す捕集剤の洗浄方法ならびに抽出法が適切であること、また、市販のクリーンアップ済み捕集剤が適用できることが明らかになった。

E. 試験法の妥当性評価 (平成 29 年度)

E-1. 概要

先ず、分析法の性能評価として真度ならびに精度を評価した。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 (1. Empore Disk C18 Fast flow 直径 47 mm、3M 製 2. AERO Cartridge SDB-400HF, GL サイエンス製) に既知量の 2 種フタル酸エステル (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。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 GCMS 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 GCMS による定量を実施した。

さらに、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、かく研究室において GCMS 分析を実施した。

E-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)

E-3. 方法

[試薬、器具及び装置]

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 20 mL 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。

[ブランクならびにフタル酸エステル負荷捕集剤の調製]

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。
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 L/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 μg 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 μg となるようにフタル酸ジ-n-ブチル、およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをそれぞれ

400 μ g/mL の濃度で含むアセトン溶液 10 μ 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。

[妥当性評価用試料の精度評価]

1. 分析試料の調製: 調製した妥当性評価用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ため、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 5mL 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 5mL 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。
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。

[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]

1. 分析試料の調製: [妥当性評価用調製試料の精度評価]1. 分析試料の調製に示す方法で GC/MS 分析試料を調製した。
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 2 に示す。

E-4. 評価結果と考察

[妥当性評価用試料の精度]

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当な試料であることが確認できた。

[試験法の妥当性評価]

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。
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⁶⁾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 μ g 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 μ g/mL) に GCMS 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 3 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 4 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。

[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 GCMS 分析を実施した。結果を表 5 に示す。操作空試験値は最高でも 0.049 $\mu\text{g/mL}$ の濃度で、空气中濃度が 1 $\mu\text{g/m}^3$ 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、平成 28 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。

[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 6 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 $\mu\text{g/mL}$ 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 $\mu\text{g/m}^3$ 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 $\mu\text{g/m}^3$ 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）⁷⁾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、本マニュアルでは、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る。

F. 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。

G. 健康危険情報

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

特許取得

なし

実用新案登録

なし

I. 研究発表 学会発表

- 1) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to 2-ethylhexanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, and texanol in indoor environment. 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Ghent, Belgium, 3–8 July, 2016.
- 2) Azuma K, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Health risk assessment of inhalation exposure to cyclic dimethylsiloxanes, glycols, and acetic esters in indoor environments. 28th Annual International Society for Environmental Epidemiology Conference, Rome, Italy, 1–4 September 2016.
- 3) 秋月真梨子, 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气中総揮発性有機化合物測定法の開発. 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)
- 4) 鳥羽陽, 中島大介, 遠藤治, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 齋藤育江, 杉田和俊, 酒井信夫, 星純也: 衛生試験法・注解 空気試験法 多環芳香族炭化水素 (新規). 日本薬学会第 137 年会 (2017.3)

J. 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 回のまとめについで」
<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) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 「室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究」平成 24-26 年度 総合研究報告書 研究代表者 神野透人 平成 27 (2015) 年 3 月
- 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气中化学物質測定方法の開発」平成 27 年度 総

括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 28 年 (2016) 年 3 月 研究分担報告書 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 研究分担者 齋藤育江

- 5) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空气中化学物質測定方法の開発」平成 28 年度 総括・分担研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 29 年 (2017) 年 3 月 研究分担報告書 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価 研究分担者 酒井信夫 研究協力者 齋藤育江
- 6) 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)
- 7) 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>

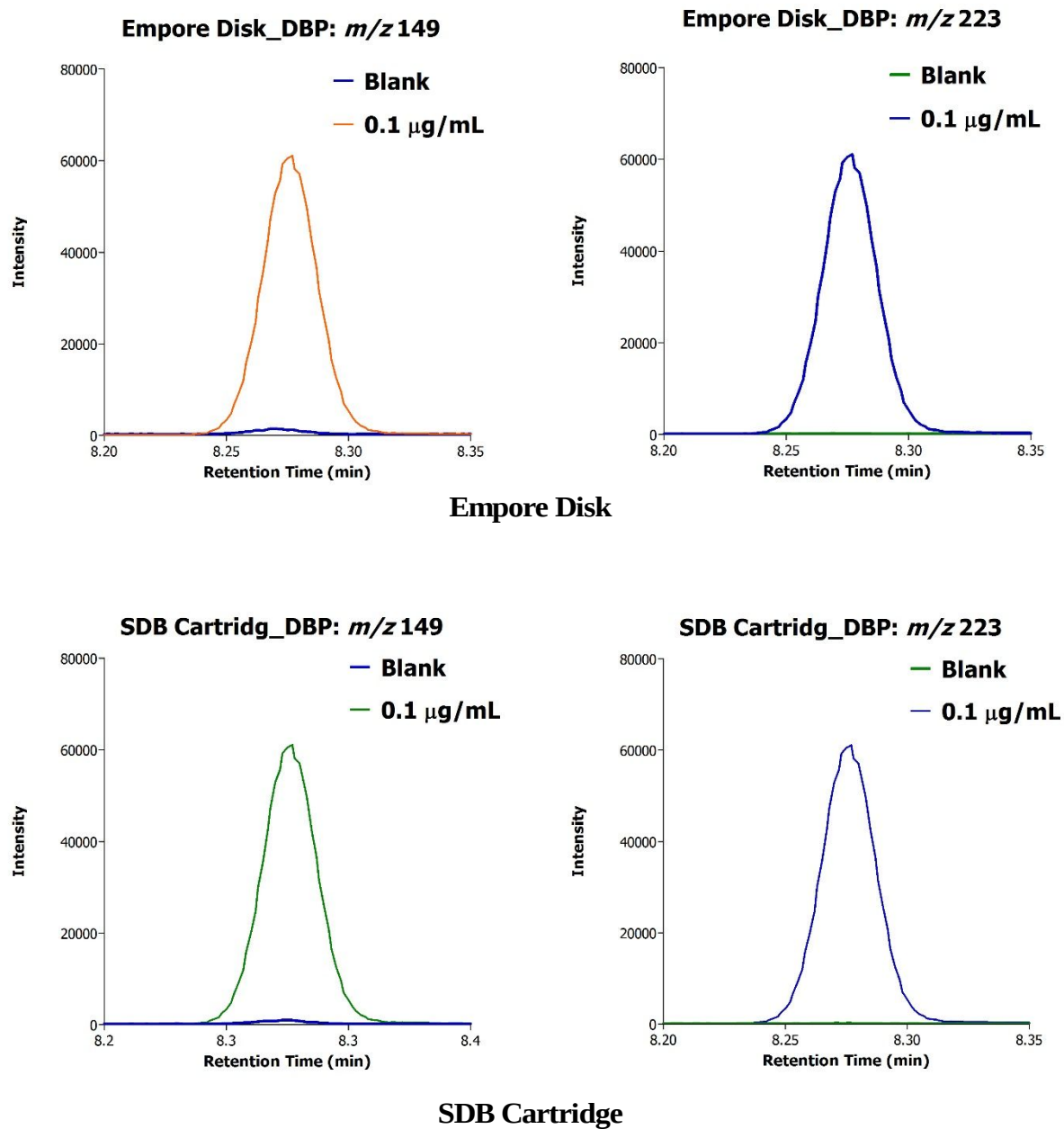
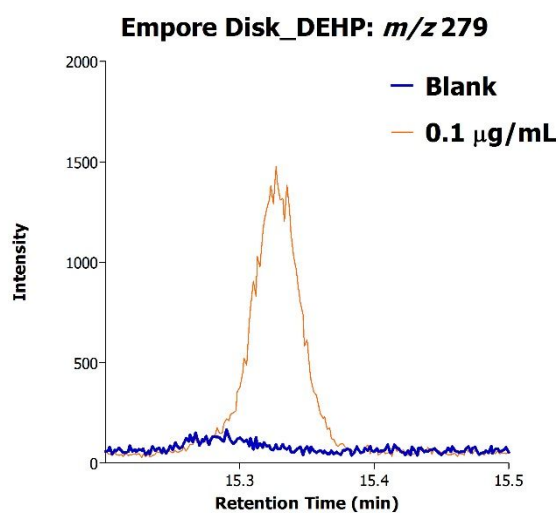
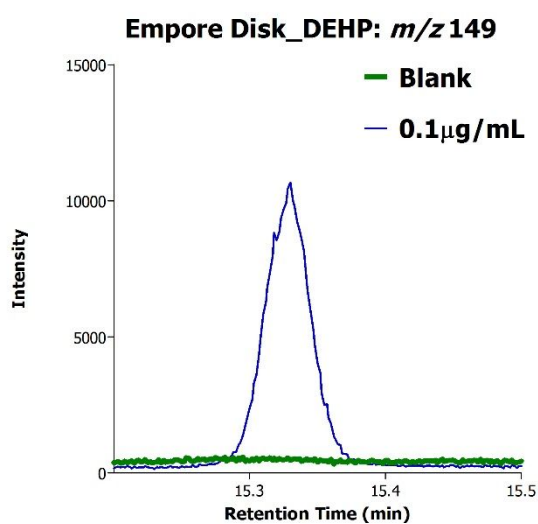
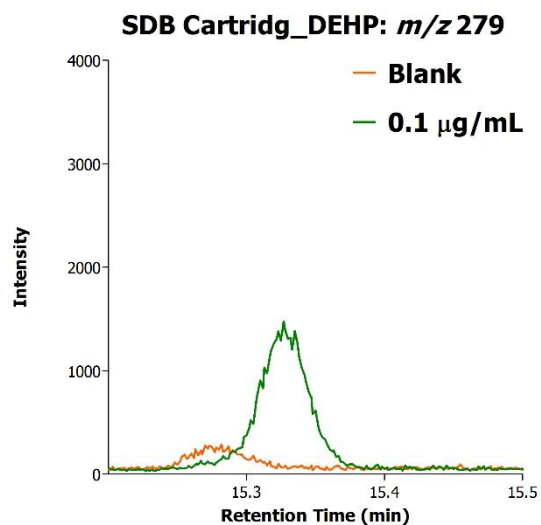
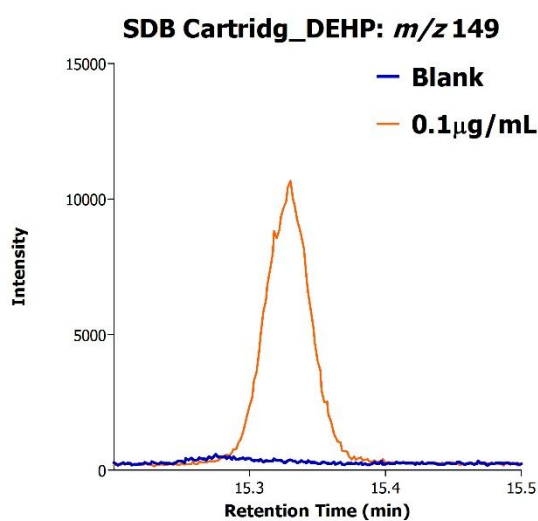


図 1-1 空気捕集剤のブランク試験結果 — フタル酸ジ- n -ブチル (DBP)

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



Empore Disk



SDB Cartridge

図 1-2 空気捕集剤のブランク試験結果 — フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)

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

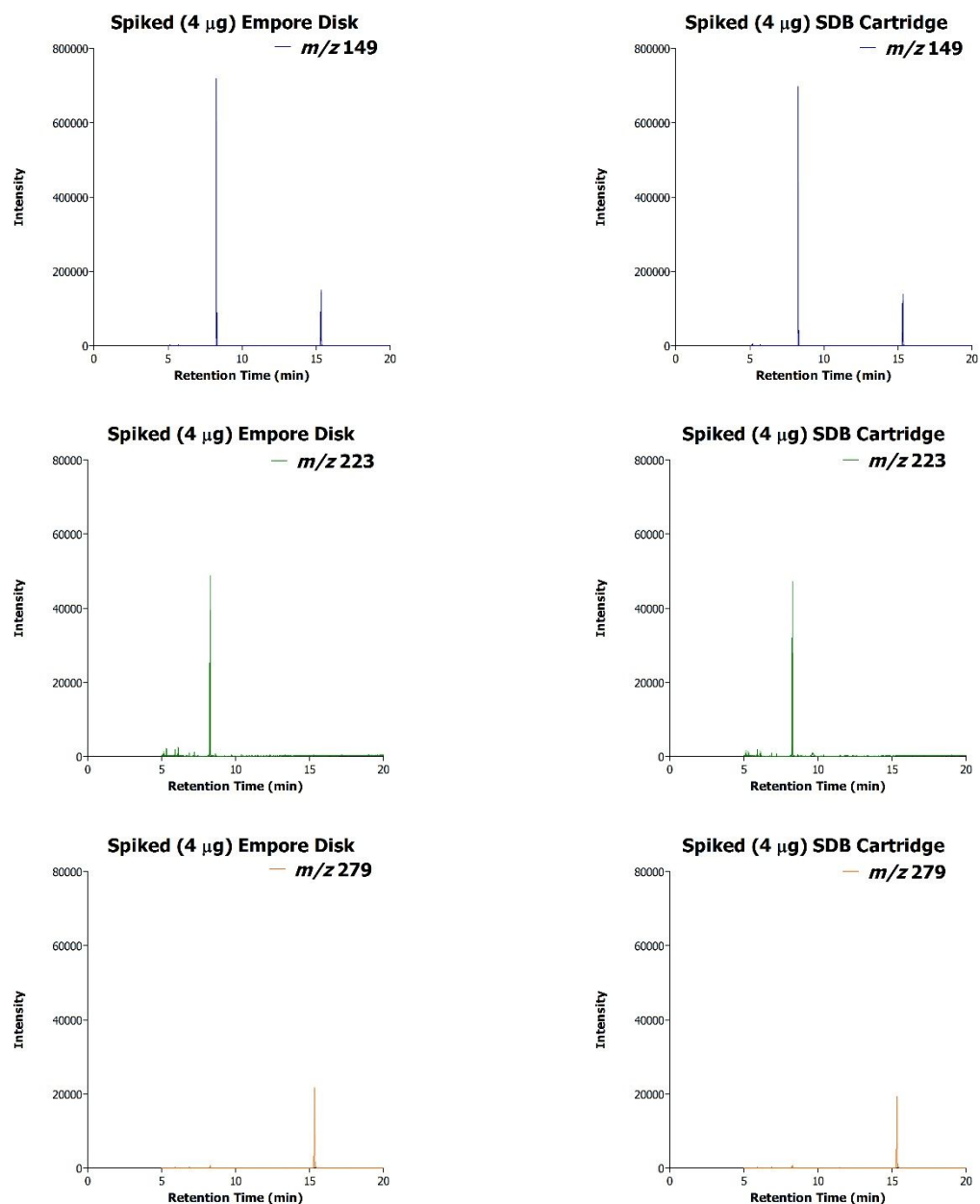


図2 フタル酸エステルの空気捕集剤から添加回収試験結果

フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) を各 4 µg 添加して、回収した捕集剤のアセトン抽出液の GC/MS クロマトグラム。本研究で提案する空気捕集ならびに抽出条件で試験した場合、各フタル酸エステル約 1 µg/m³ 空気に相当。

表 1 捕集部材に添加したフタル酸エステル類の回収率とそのばらつき

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

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

表 2 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×0.32 mm i.d.×0.25 μm	
Oven temperature	70°C (2 min)-15°C/min-170°C-5°C/min-220°C-20°C/min-280°C (10 min)	
Carrier gas	Helium, 70 kPa(constant pressure mode)	
Inlet temperature	280°C	
Injection volume	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 3 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 4 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 5 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 6 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⁶⁾

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）

平成 27-29 年度総合研究報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する

室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中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、測定法を検討し、以下に示す方法を構築した。

対象化合物はピレスロイド系及び類似の殺虫剤としてアレスリン等 9 物質、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤としてイミダクロプリド等 9 物質とした。

空气中的 SVOC の捕集には、石英フィルターと ODS ディスク（エムポアディスク C18）を積層して使用し（ピレスロイド系殺虫剤の捕集用にはいずれも酸化防止剤として BHT を含浸）、1L/分で 24 時間空気を吸引してフィルター上に捕集した。

抽出には、GC/MS 測定対象化合物はアセトンによる超音波抽出、LC/MS 測定対象化合物はアセトニトリル、次いで 20%アセトニトリル水溶液による超音波抽出を使用した。

測定はアレスリン、ビフェントリン、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、シラフルオフェン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルについては GC/MS 法(SIM 法)を使用し、チクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フィプロニルについては LC/MS 法を使用した。GC/MS 法では内部標準としてペルメトリン-d5 を用いる内部標準法、LC/MS 法では内部標準としてイミダクロプリド-d4 を用いる内部標準法で定量を行った。

以上の分析法の分析法について妥当性評価を実施したところ、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、分析法の妥当性を確認することができた。

ODS ディスクの代わりに、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検討し、概ね良好な回収率が得られた。ただし、ODS ディスク法よりも抽出に用いる溶媒量が多くなり、LC/MS 分析法用の前処理では最終溶液量が増えて定量下限が上がってしまうため、ODS ディスク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

室内空気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、室内空気中の 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 ディスク）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 27 年度は GC/MS 法で分析する化合物（主としてピレスロイド系殺虫剤）を対象に分析法の構築を行った。

平成 28 年度は LC/MS 法で分析する化合物（主としてネオニコチノイド系殺虫剤）を対象に分析法の構築を行った。

平成 29 年度は前 2 年度で構築した分析法について、その妥当性を評価するとともに、PUF フィルター法と ODS ディスク法の比較を行った。

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、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。

ピレスロイド系及び類似の殺虫剤は、アレスリン、ビフェントリン、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、シラフルオフエン、エトフェンプロックスを対象とした。

ネオニコチノイド系及び類似の殺虫剤はジノテフラン、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、フィプロニルを対象とした。

内部標準物質にはペルメトリン-d5 及びイミダクロプリド-d4 を用いた。

各化合物の構造式を図 1～図 3 に示した。

B-2. 試薬及び捕集剤

試薬

標準物質はいずれも和光純薬工業製のアレスリン、ビフェントリン、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、シラフルオフエン、チアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアメトキサム、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のペルメトリン-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)を使用した。アセトニトリルは和光純薬工業製 LC/MS 用を使用した。蒸留水は和光純薬工業製 HPLC 用を使用した。ブチルヒドロキシトルエン(BHT)は和光純薬工業製試薬特級を使用した。

捕集剤

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

GC/MS 分析対象化合物の捕集に用いる石英フィルター、ODS ディスク及び PUF フィルターは 1ppm BHT アセトン溶液に浸漬後、真空デシケーター中でアセトンを揮発させた後使用した。

B-3. 捕集方法

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

PUF フィルターを用いる場合は石英フィルターをセットしたろ紙ホルダーと PUF サンプラーを接続し、石英フィルター側から空気を吸引した。吸引条件は ODS ディスクを用いる場合と同じである。

B-4. 測定用試料の調製

ODS ディスク法

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。操作のフローを図 4 に示した。

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。操作のフローを図 5 に示した。

PUF フィルター法

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 $^{\circ}$ C

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

カラム温度：50 $^{\circ}$ C(2 分) $\rightarrow$ (35 $^{\circ}$ C/分) $\rightarrow$
120 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (6 $^{\circ}$ C/分) $\rightarrow$ 310 $^{\circ}$ C(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%) $\rightarrow$ (5.5 分) $\rightarrow$ 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 $^{\circ}$ C)

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。

B-6. 妥当性評価

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、アセトンを除去した。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。

（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. 対象とする濃度域の設定

分析法を構築するに当たり、どの程度までの濃度を測定する必要があるのかについて検討した。

対象とする化合物には現在、室内濃度指針値は設定されていない。そこで、現在指針値が設定されている殺虫剤（クロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノン）の指針値と同化合物の ADI 値を参考とした。すなわち、指針値と ADI 値の比をとると、その比はダイアジノンが一番小さく、ダイアジノンが他の化合物に比べて ADI 値に対して指針値が低く（厳しく）設定されていた。そこで、ダイアジノンの指針値/ADI 値（58）を他の対象化合物の ADI 値に乗じて指針値として想定される濃度を見積もった。

本研究においてはその 1/10 程度の濃度が測定できることを目標に分析法を検討した。表 4 に想定した濃度を示した。

GC/MS 法測定対象化合物では想定される指針値が最も低かったのはトラロメトリンの 435ng/m³ で、この濃度の検体を今回検討した前処理で抽出、濃縮した場合、GC/MS に注入する試験溶液濃度は 626 μ g/L となる。よって、その約 1/10 濃度である、50 μ g/L を測定できることを条件とした。

一方、LC/MS 法測定対象化合物では想定される指針値が最も低かったのはフィプロニルの 11.6ng/m³ で、この濃度の検体を今回検討した前処理で抽出、濃縮した場合、LC/MS に注入する試験溶液濃度は 0.334 μ g/L となる。よって、フィプロニルについてはその 1/10 濃度を十分満足する、0.02 μ g/L を測定できることを条件とした。

C-2. GC/MS 条件の検討

アレスリン、ビフェントリン、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、シラフルオフェン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルを測定対象とした。各対象物質の標準溶液(10mg/L)を GC/MS に注入し、スキャンモードでマススペクトルの測定を行った。マススペクトルから各物質に特徴的なフラグメントを選択して SIM 法で用いるイオンとした。本条件で測定した標準溶液のクロマトグラム例を図 6 に示した。

ペルメトリン、アレスリン、フタルスリン、フェノトリンは異性体が存在するため、ピークが二つに分かれた。それぞれ大きい方のピークを対象に定量を行った。

検量線は各化合物の 50、100、200、500 μ g/L アセトン溶液を測定して作成した。定量方法は、ペルメトリン-d5 を内部標準とする内部標準法を用いた。

C-3. LC/MS 条件の検討

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

本条件で測定した標準溶液のクロマトグラム例を図 7 に示した。

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

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

C-4. 前処理方法の検討

フィルターの抽出条件について検討した。

GC/MS 分析対象化合物

抽出溶媒にアセトン、アセトニトリル、ヘキサン/ジエチルエーテル (9:1) を用いてそれぞれ比較した。その結果、アセトニトリル抽出の場合、定量に妨害を与えるピークが検出され、ヘキサン/エーテル抽出の場合はトラロメトリンがほとんど回収されなかったため、抽出溶媒にはアセトンを用いることとした。

アセトン抽出する際の条件について検討した。アセトン 10mL で抽出を行い、抽出方法を超音波抽出と振とう抽出 (水平振とう 200rpm) の場合、それぞれ抽出回数を 1 回～3 回で比較した。いずれの場合も 2 回目の抽出でほぼ全量が回収できていたため、抽出回数は 2 回とした。最終的に確定した前処理操作のフローは図 4 の通りである。

PUF フィルターの抽出の際は、PUF が多量のアセトンを含んでしまうため、ガラス棒等で PUF を絞ってアセトンを回収した。

LC/MS 分析対象化合物

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

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

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

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

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

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

最終的に確定した前処理操作のフローは図5の通りである。

C-5. GC/MS 分析時のマトリクス効果

GC/MS 分析の際に内部標準としてアセナフテン-d10 やクリセン-d12 を使用した場合、回収率検討の際に、フィルターからの回収率が200～300%という異常な値を示すことがあった。アセトンのみを溶媒とした標準溶液に対し、捕集用のフィルターのブランク抽出アセトンやろ過用のフィルターのアセトン洗浄液を使用して希釈した標準溶液でピーク強度が上昇する傾向が見られ、マトリクス効果による感度上昇が生

じている可能性が示唆された。対象とする殺虫剤がマトリクス効果を受けてピーク強度が増大するのに対して、内部標準がマトリクス効果を受けないため、算出される濃度が異常に高い値となることが考えられた。注入口の活性点をマスクするためにトリメチルシリル(TMS)化剤を事前に注入あるいは混合して注入したが、効果は見られなかった。また、ポリエチレングリコールをマトリクスとして添加して注入しても顕著な効果は認められなかった。インサート管の種類によりマトリクス効果の程度に差が見られた。

フィルターの洗浄液を使用して希釈した標準溶液を使用して検量線を作成することにより、マトリクス効果を相殺することがある程度可能であったが十分ではなかった。

そこで、内部標準に対象としている成分のサロゲート化合物であるペルメトリン-d5を用いることにより、内部標準も同様のマトリクス効果を受けることとなり、効果が相殺され、正しい定量値を得ることができるようになった。

なお、LC/MS 分析においてはマトリクス効果は受けなかった。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。

C-6 妥当性評価結果

各化合物の妥当性評価結果を表6及び表

7に示した。いずれの化合物の評価項目（真度、併行精度、室内精度）も食品検査あるいは水道水質検査の妥当性評価ガイドラインに示された目標値を満足していた。

C-7 PUF フィルター法との比較

各化合物を PUF フィルターから抽出した際の回収率を表 8 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

GC/MS 分析においてはしばしばアセナフテン-d10 やクリセン-d12 といった多環芳香族炭化水素の重水素置換体が内部標準として用いられる。しかし、農薬のようなマトリクス効果を受けやすい化合物の測定の際には対象化合物と内部標準物質のマトリクス効果の度合いが異なり、正確な定量値を得られない事態が起こりがちである。そのようなケースでは対象化合物のサロゲート化合物を用いることで正確な定量値を得ることが可能であった。ただし、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た。

LC/MS 分析においては、物性の異なる化合物を同時分析したため、抽出の際に異なる抽出溶媒を使用する必要が生じ、濃縮操作ができないため、試料液の濃度は低くならざるを得なかったが、各化合物の

LC/MS における感度が良いため、必要な定量下限を得ることができた。

今回構築した分析法について妥当性評価を行った結果、いずれの化合物についても真度、併行精度、室内精度は妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、分析法の妥当性が確認できた。

PUF フィルターを用いた測定法については、回収率等は良好であったが、容積があり、溶媒を非常に含みやすいため、抽出に用いる溶媒量が ODS ディスク法に比較すると多くなり、環境に優しい方法とはいい難かった。また、抽出後の濃縮操作ができない LC/MS 分析項目の分析においては最終溶液量が多くなることから、感度面で不利となる。今回使用した測定項目、測定装置、濃度範囲では支障がなかったが、感度の悪い項目や装置の場合には必要とされる感度が得られない恐れがある。以上のことを総合的に考慮すると、ODS ディスク法の方がより好ましい分析方法と言えるのではないかと思われた。

E. 結論

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

対象化合物はピレスロイド系及び類似の殺虫剤としてアレスリン等 9 物質、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤としてイミダクロプリド等 9 物質とした。

空気中の SVOC の捕集には、石英フィルターと ODS ディスク（エムポアディスク C18）を積層して使用し（ピレスロイド系殺虫剤の捕集用にはいずれも酸化防止剤と

してBHTを含浸)、1L/分で24時間空気を吸引してフィルター上に捕集した。

抽出には、GC/MS 測定対象化合物はアセトンによる超音波抽出、LC/MS 測定対象化合物はアセトニトリル、次いで20%アセトニトリル水溶液による超音波抽出を使用した。

測定はアレスリン、ビフェントリン、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、シラフルオフェン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルについてはGC/MS法(SIM法)を使用し、チクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フィプロニルについてはLC/MS法を使用した。GC/MS法では内部標準としてペルメトリン-d5を用いる内部標準法、LC/MS法では内部標準としてイミダクロプリド-d4を用いる内部標準法で定量を行った。

以上の分析法の分析法について妥当性評価を実施したところ、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、分析法の妥当性を確認することができた。

ODS ディスクの代わりに、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検討し、概ね良好な回収率が得られた。ただし、ODS ディスク法よりも抽出に用いる溶媒量が多くなり、LC/MS 分析法用の前処理では最終溶液量が増えて定量下限が上がってしまうため、ODS ディスク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。

F. 研究発表

1. 論文発表

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

2. 学会発表

なし

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

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

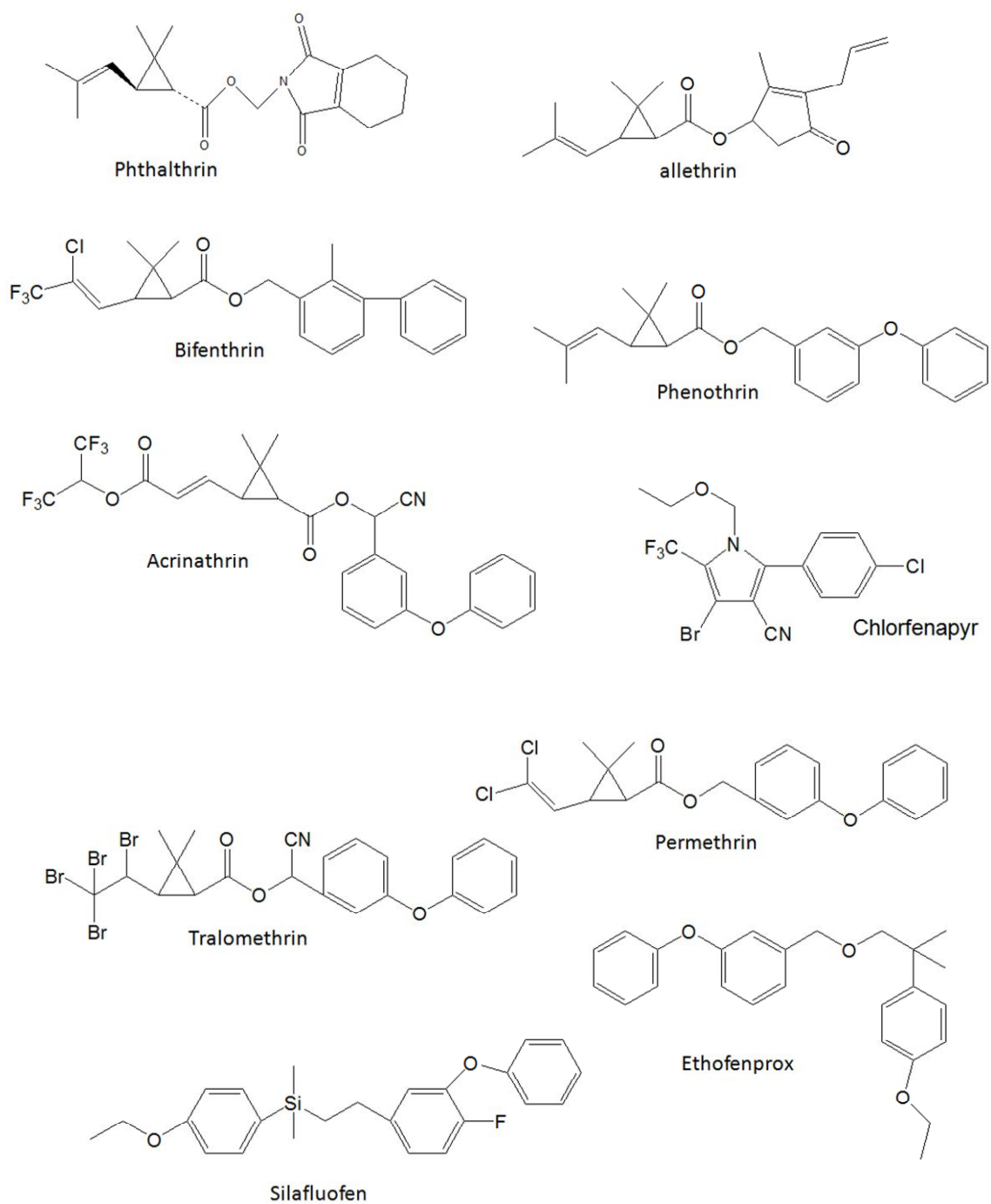


図1 対象とした殺虫剤の構造式(ピレスロイド系)

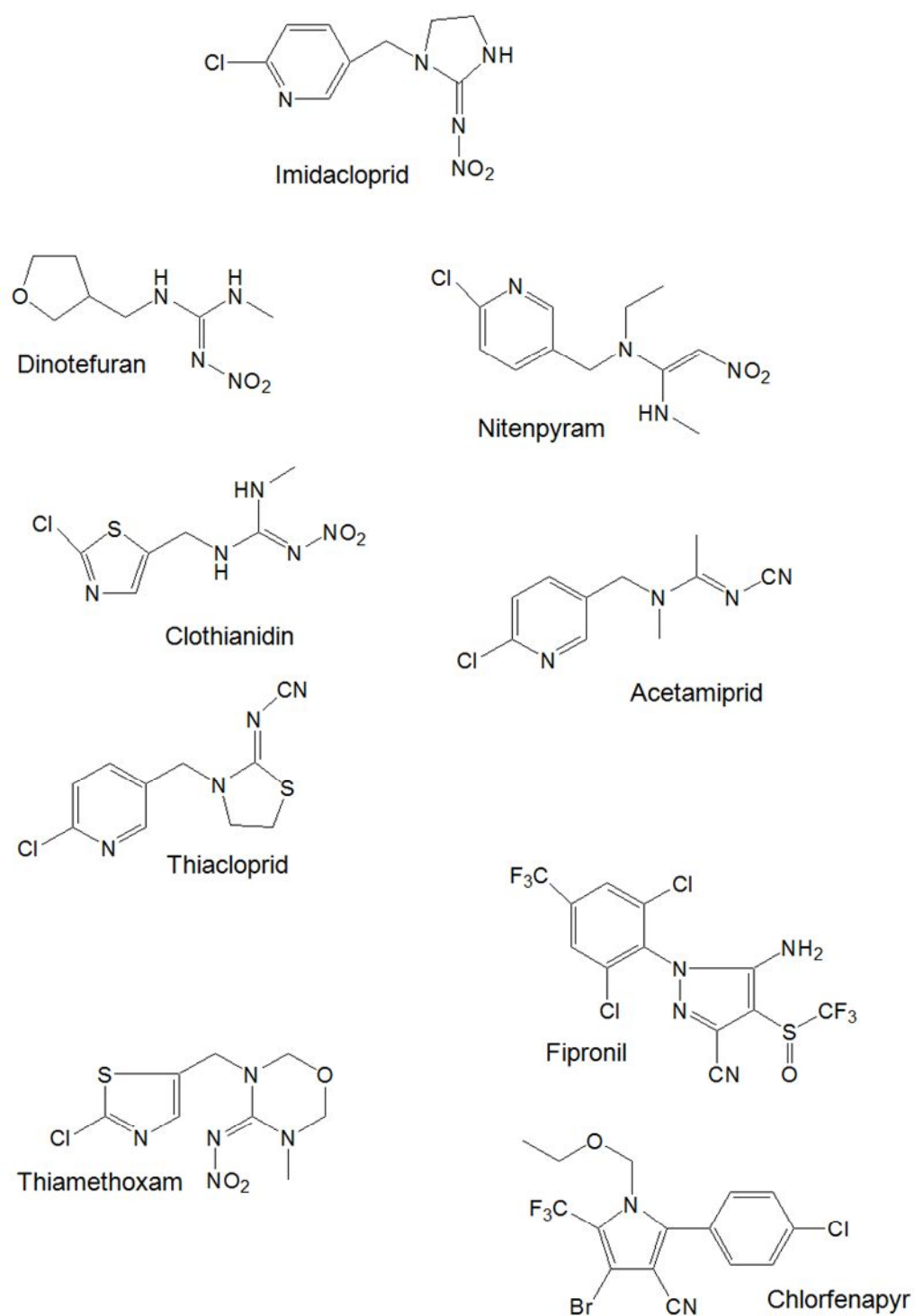


図2 対象とした殺虫剤の構造式 (ネオニコチノイド系)

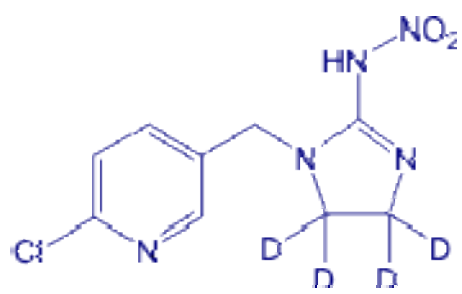
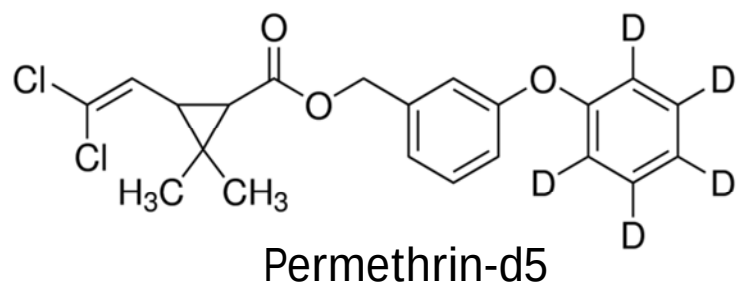


図3 内部標準化合物の構造式

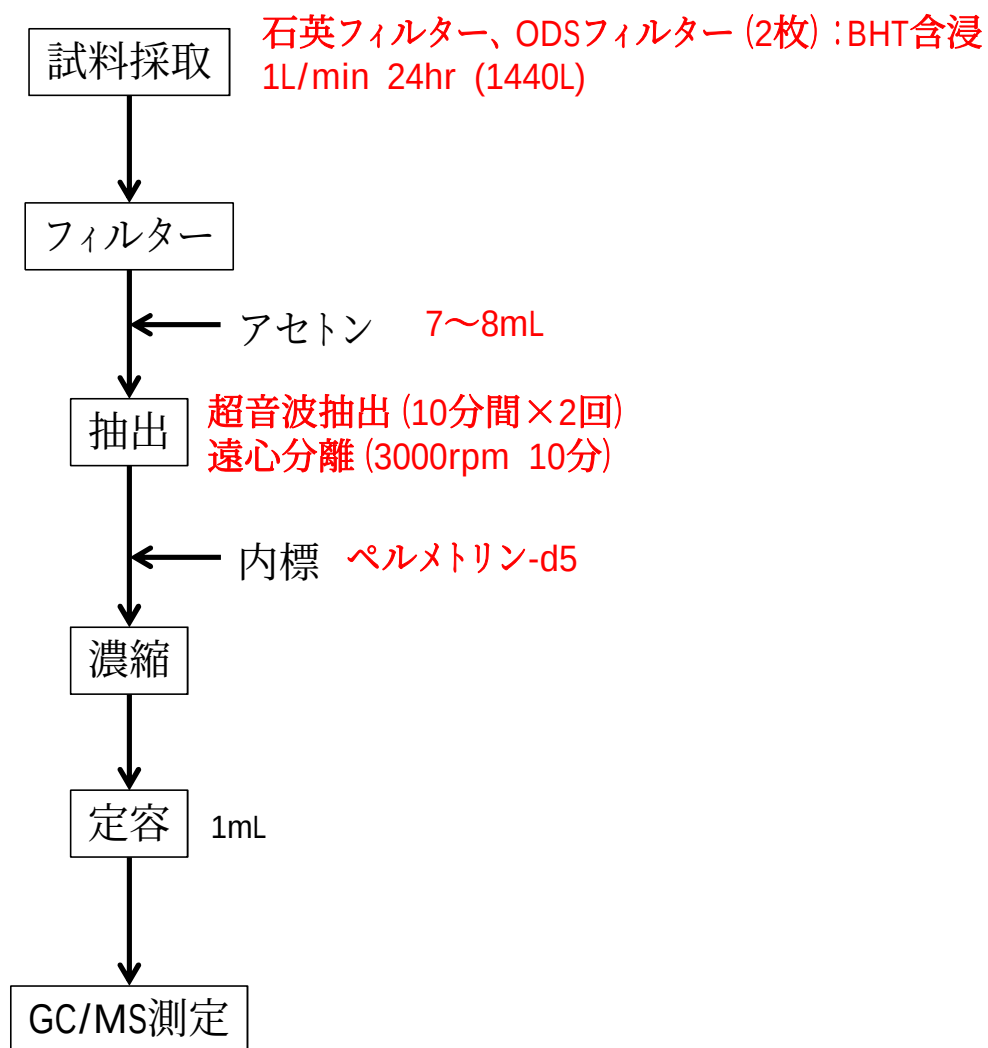


図4 GC/MS分析対象化合物の前処理フロー

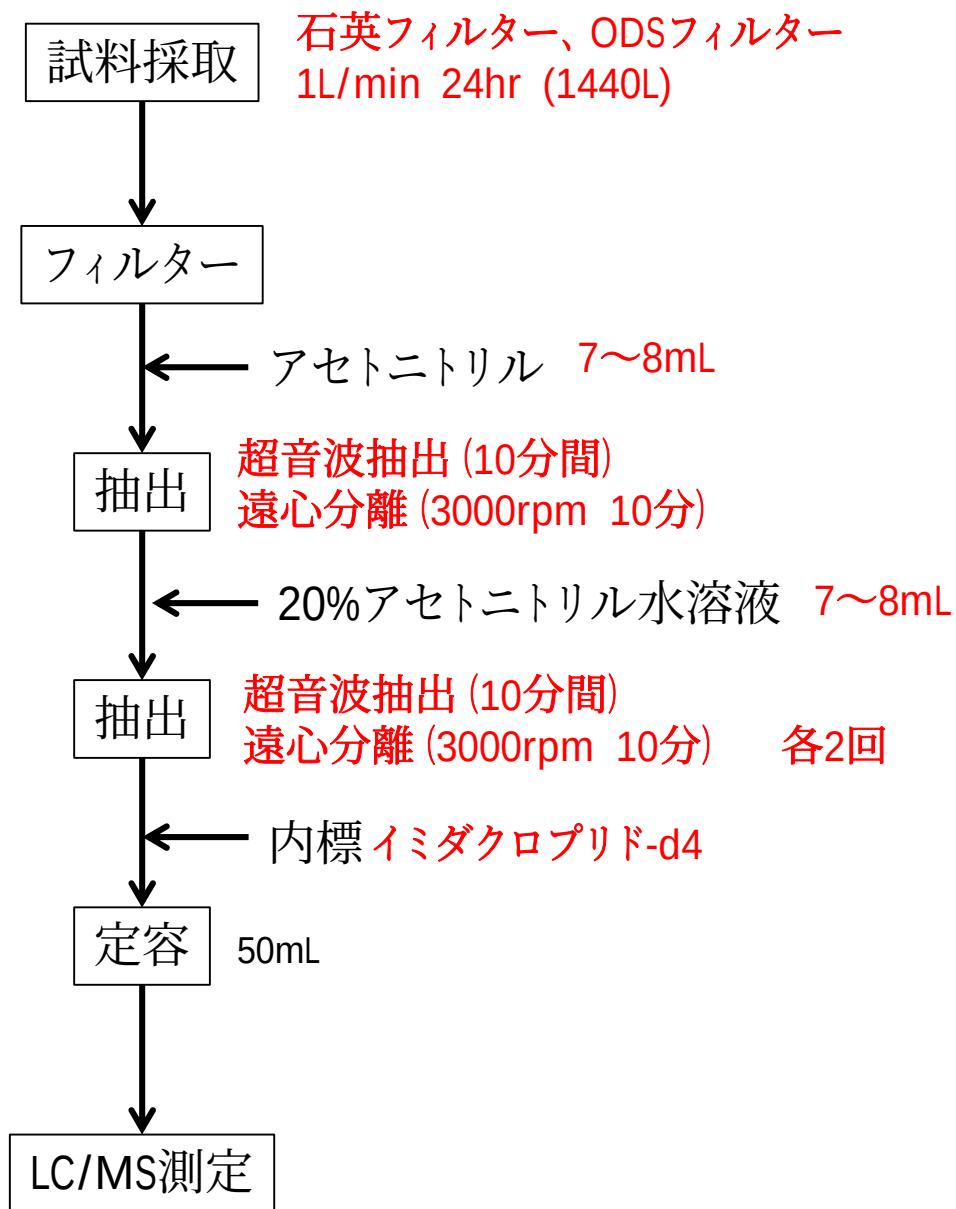


図5 LC/MS分析対象化合物の前処理フロー

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
ビフェントリン	26.94	181, 166
フタルスリン	27.08	164, 123
フェノトリン	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
チアメトキシム	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
イミダクロプリド-d4	positive	3.59	0.5	52	213.1	177.06	24
イミダクロプリド	positive	3.59	0.5	22	256.09	209.2	16
アセタミプリド	positive	3.72	0.5	24	223.07	125.99	22
チアクロプリド	positive	4.01	0.5	28	252.99	126.06	20
フィプロニル	negative	5.92	0.5	24	435.03	330.07	16

表4 想定した指針値と分析濃度

	ADI (mg/kg weight/day)	指針値想定値 (ng/m ³)	1L/分 24hr吸引時 (1440L) の試験溶液濃度 (μg/L)
クロルフェナピル	0.026	1508	2172
アクリナトリン	0.024	1392	2004
アレスリン			
トラロメトリン	0.0075	435	626
ビフェントリン	0.01	580	835
フェノトリン	0.07	4060	5846
ペルメトリン	0.05	2900	4176
フタルスリン			
エトフェンプロックス	0.031	1798	2589
シラフルオフェン	0.11	6380	9187
イミダクロプリド	0.057	3306	95.2
クロチアニジン	0.097	5626	162
ジノテフラン	0.22	12760	367
ニテンピラム	0.53	30740	885
アセタミプリド	0.071	4118	119
チアクロプリド	0.012	696	20.0
チアメトキサム	0.018	1044	30.1
フィプロニル	0.0002	11.6	0.334

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

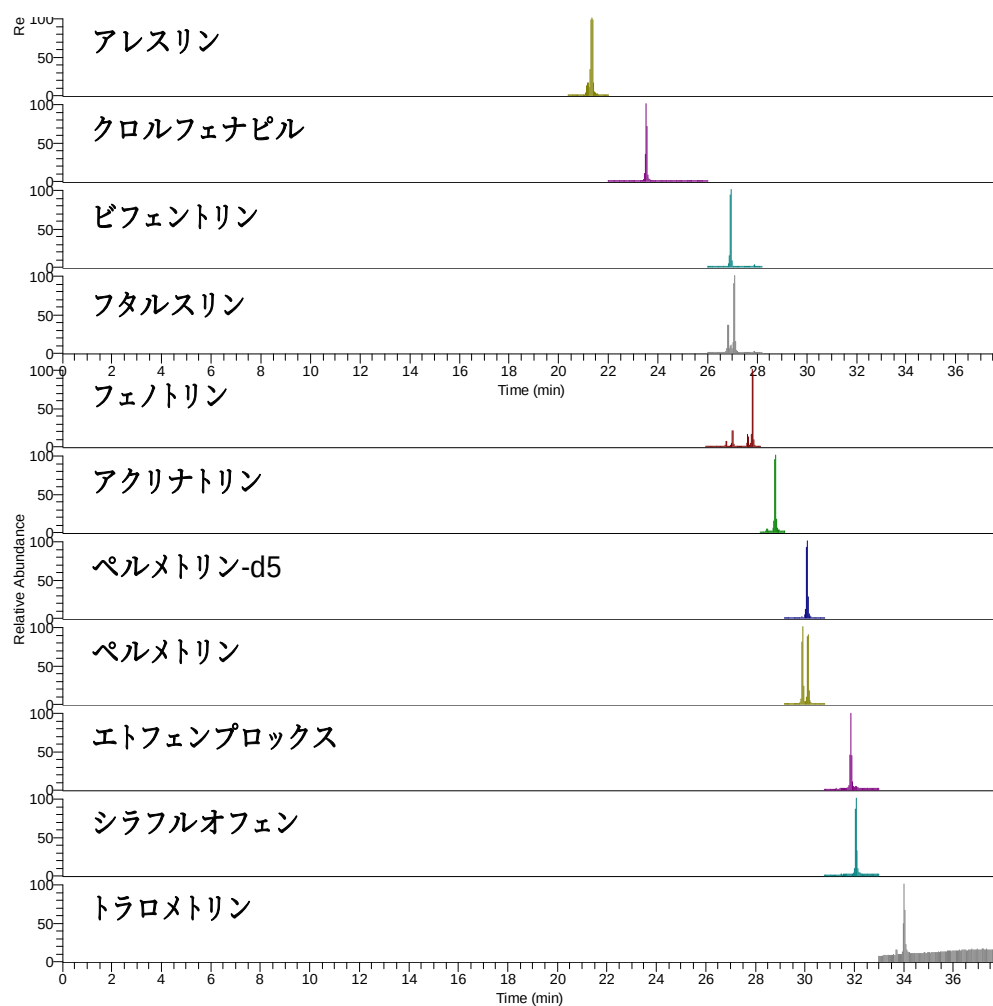


図6 GC/MS分析対象化合物のクロマトグラム

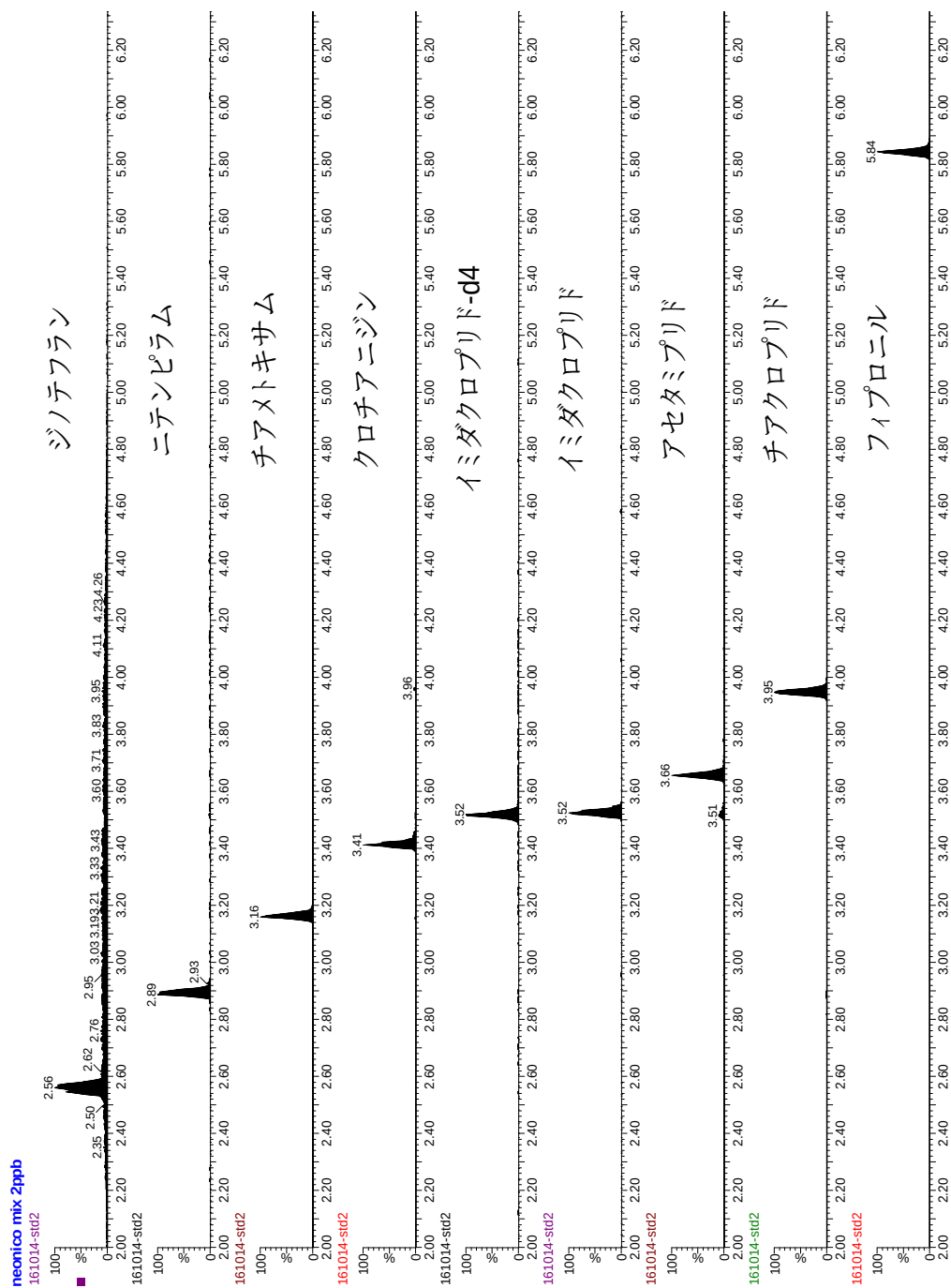


図7 LC/MS分析対象化合物のクロマトグラム

表5 各化合物の水-オクタノール分配係数

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

表6 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 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	備考
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7 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 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	備考
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8 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
ビフェントリン	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
フェノトリン	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）
分担研究 総合研究報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する
室内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が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、平成27年から平成29年にかけて室内空気質と関連するISO規格の最新情報の提供を行った。また、平成29年度は実空間におけるSVOC(準揮発性有機化合物)現場測定方法の開発が行われた。

平成27年の分担研究では、室内空気質と関連する国際規格(ISO)と対応JISを調べることで、最近注目されている殺虫剤やフタル酸エステル類などのSVOC(準揮発性有機化合物)に関する室内空気測定・分析方法の国際規格を研究グループに情報提供した。平成28年の分担研究では、室内における殺虫剤、難燃剤、可塑剤などに関連する測定方法や分析方法調査や、ISO/TC146/SC6「室内空気質」の動向などの情報を収集し、この研究グループに最新の情報を提供した。平成29年度は、このグループと研究関連が高い国際規格の審査情報や新たに注目されているAirborne particles、PM2.5、Bacteriaとアミンの測定方法及び分析方法を紹介した。更に、マイクロチャンバーを用いた現場測定方法を検討し、実空間における仕上げ材からのSVOC放散速度測定の可能性を確認した。今後、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いるといえない状況である。シックハウス検討会において室内濃度指針値を策定する際に課題となるおそれが顕在化されており、室内における揮発性有機化合物(VOC:50℃～250℃)と準揮発性有機化合物(SVOC:

250℃～400℃)に関する測定方法の開発及び妥当性評価が必要とされる。

本分担研究では、国際規格(IS)をはじめとする諸外国の空気質測定方法の情報収集及び日本標準規格(JIS)などの整備に必要な情報を提供した。また、空気質と関連するISO規格の最新情報(新案と更新情報)を収集することで、各グループに必要な情報を提供した。

B. 研究方法

1)JISとIS規格の比較^{1～5)}

室内空気測定方法に関する日本標準規格(JIS)と国際規格(IS)を比較し、JISとISの関連性を調査した。また、ISO/TC146/SC6の審議事項を参考にし、現在規格されているIS規格やISO/DIS(国際規格案)とAWI(作業草案)など、室内空気質関連の規格・規格案に関する情報を調査した

2)現場測定方法の開発

JIS A 1904 と ISO-16000-25 に定められているマイクロチャンバーを用いて現場測定方法を開発した。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。その後、マイクロチャンバーと現場測定方法の整合性の測定を行った。図1に装置構成の想定模式図を示す。

マイクロチャンバー内に新鮮空気と供給するため、Tenax TA 管をフィルターとして使用した。その後、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。

分析対象物質は、D6(シロキサ 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。

C. 結果

平成 27 年度は、JIS と IS における室内空気質と関連する測定方法を調べた。日本の室内空気質測定方法は日本規格協会から出版された JIS ハンドブック ―シックハウス―(2008, 2015)を参考した。また、国際規格(IS)の室内空気測定規格は 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おり、室内空気質関連の国際規格や新提案などを調べ、研究グループに紹介した。図2に JIS と ISO の関係(その 1―建材などからの放散<13 規格：経産省所管>)を、図3に JIS と ISO の関係(その 2―室内空気<10 規格：国交省所管>)を示す。

平成 28 年は、ISO-16000 の専門委員会(TC)146(大気質)の中、分科委員会(SC)6 に構成されている Working Groups を紹介した。その中、WG16(Test methods for VOC detectors), WG18(Flame retardants), WG20(Phthalates), WG22(Brominated flame retardants)は研究グループとの関連性が高い。田辺新一(早稲田大学)は ISO/TC146/SC6 の議長として、バーモント州バーリントン(アメリカ合衆国)で開催された SC6 の Working groups 参加し、研究

グループと関連がある内容を情報提供した。特にハウスダスト分析法は重要な課題であるため、NWIP として規格化の必要がある旨を SC6 に提案することとしていた。ただし、ドイツとアメリカでは、ダスト齢、サンプリングや振るいなどにより、測定値が異なることが指摘されており、規準化するためには問題点があることも指摘している。また、SC6 の中で審査中の ISO/DIS・AWI 及び IS 規格を調査し、本研究のグループに紹介した。

平成 29 年は、ISO/TC146/SC6 のメンバーや、2017 年度 ISO/TC146/SC6 Working Groups の WG3(VOCs), WG18 (Flame retardants), WG20 (Phthalates), WG22 (Brominated flame retardants) の更新内容などを報告し、2015 年~2016 年まで新案として提案された規格の審査結果等を報告した。また、現在 SC6 の中で審査中の ISO/DIS・CD・AWI をなども調査した。

更に、JIS A 1904、ISO-16000-25 として定められているマイクロチャンバーを応用して現場 SVOC 放散測定方法を開発した。現場測定方法の開発のために、破過実験、バックグラウンド実験を行った結果、新鮮空気の供給が可能であることや、室内空気中の SVOC 濃度の測定が可能であることが分かった。また、バックグラウンド実験では、対象物質の中で DBP のコンタミが確認され、原因になる部品の入れ替えなどが必要と考えられた。マイクロチャンバー法と現場測定方法の整合性実験結果では、高い相関性が見られ、今後現場測定が可能になることが期待された。マイクロチャンバー(MC)と現場測定方法の整合性結果として、図 5、6 に DEHP、DINP 放散速度を示す。

D. 考察

2011 年 7 月、財団法人建材試験センター内に JIS 改正委員会が組織され、関連 ISO 規格との整合性を図り、かつ JIS Z 8301(規格票の様式及び作成方法)に対応した JIS 原案が作成されている。改正内容としては JIS と対応国際規格との対比表を作成し、改正内容と理由、改正趣旨などを明らかにしている。しかし、近年 IS や ISO/DIS(国際規格案)と AWI(作業草案)になっている規格の場合、JIS 対応ができていない状況である。特に、本研究グループでは室内空気中殺虫剤やフタル酸エステル類など、新たな汚染物質に関する測定方法の開発を目指している。

そのため、室内における空気中殺虫剤、可塑剤、難燃材など SVOC と関連する IS または ISO/DIS、AWI などの規格情報を調査し、この研究グループに情報提供を行った。以下に本研究グループと関連する室内空気質関連情報を示す。

2017 年現在 ISO-16000/TC146/SC6 の室内空気質関連規格等を示す。表 1 に ISO/TC146 の分類、表 2 に ISO/TC146/SC6 のメンバーを示す。表 3 に ISO/TC146/SC6 Working groups(2017)、表 4 に現在 SC6 の中で審査中の ISO/DIS・CD・AWI(2017)を示す。また、表 5、6 に IS 規格その 1、その 2 を示す。

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、JISとISの室内空気質関連規格を調べ、各規格の相関関係を纏めた。また、ISO/TC46/SC6のWorking groups の会議内容や、新規情報を収集し、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用いて現場測定方法を開発することで、現場仕上げ材からのSVOC放散速度の測定が期待された。

「参考文献」

- 1) 日本規格協会：JIS ハンドブック ーシックハウスー, 2008
- 2) 日本規格協会：JIS ハンドブック ーシックハウスー, 2015
- 3) 日本規格協会：JIS ハンドブックー国際標準化ー, 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 ISO-16000/TC146 の分類

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

表2 ISO-16000/TC146/SC6 のメンバー(2017)

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 3 ISO/TC146/SC6 Working Groups(2017)

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4 現在SC6の中で審査中のISO/DIS・CD・AWI (2017年現在)

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5 IS規格(その1：2017年現在)

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6 IS規格(その2:2017年現在)

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

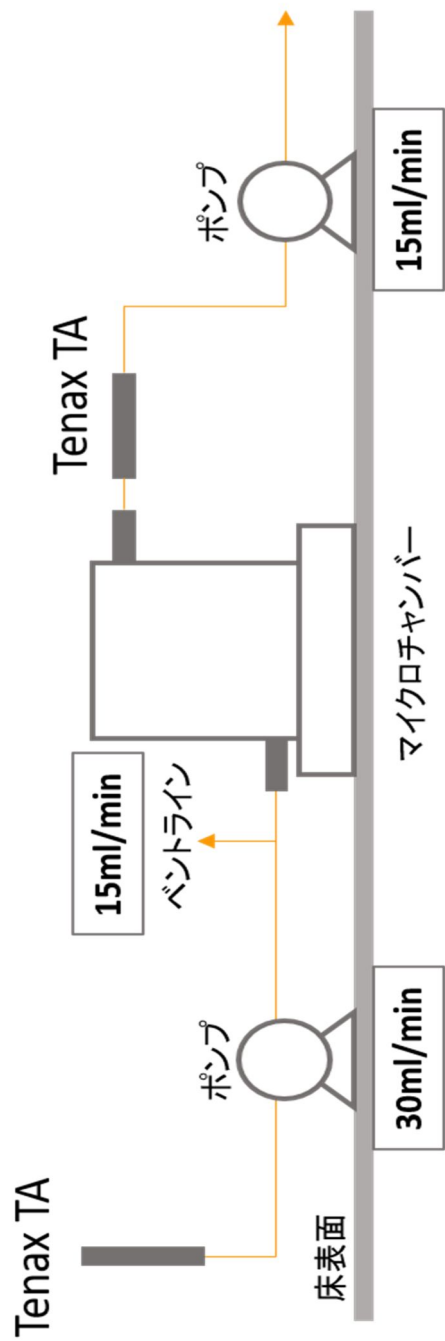


図 1 現場測定方法の装置構成

JISとISOの関係

その1ー建材等からの放散<13規格:経産省所管>

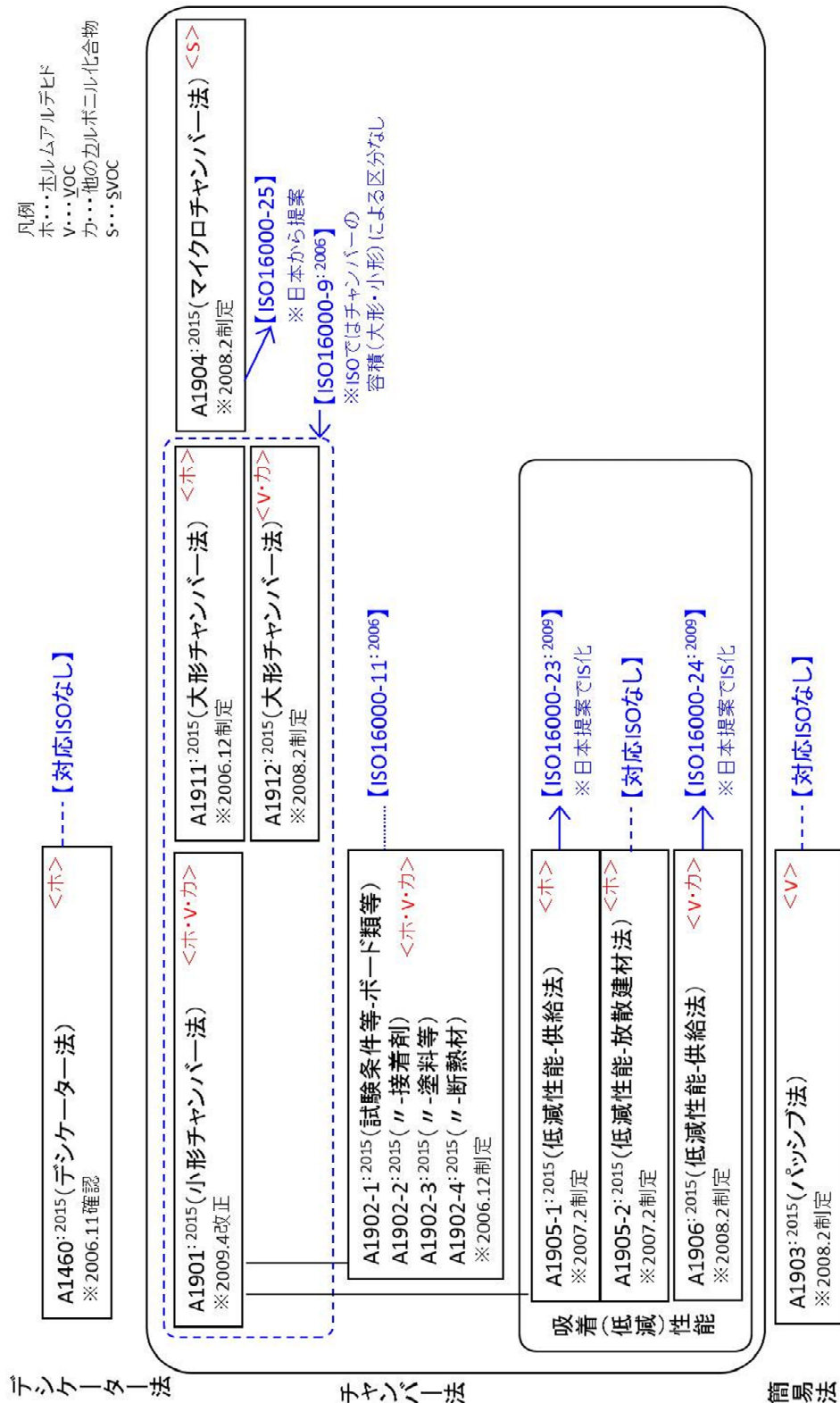


図2 JISとISOの関係(その1ー建材等からの放散<13規格:経産省所管>)

JISとISOの関係

その2－室内空気<10規格：国交省所管>

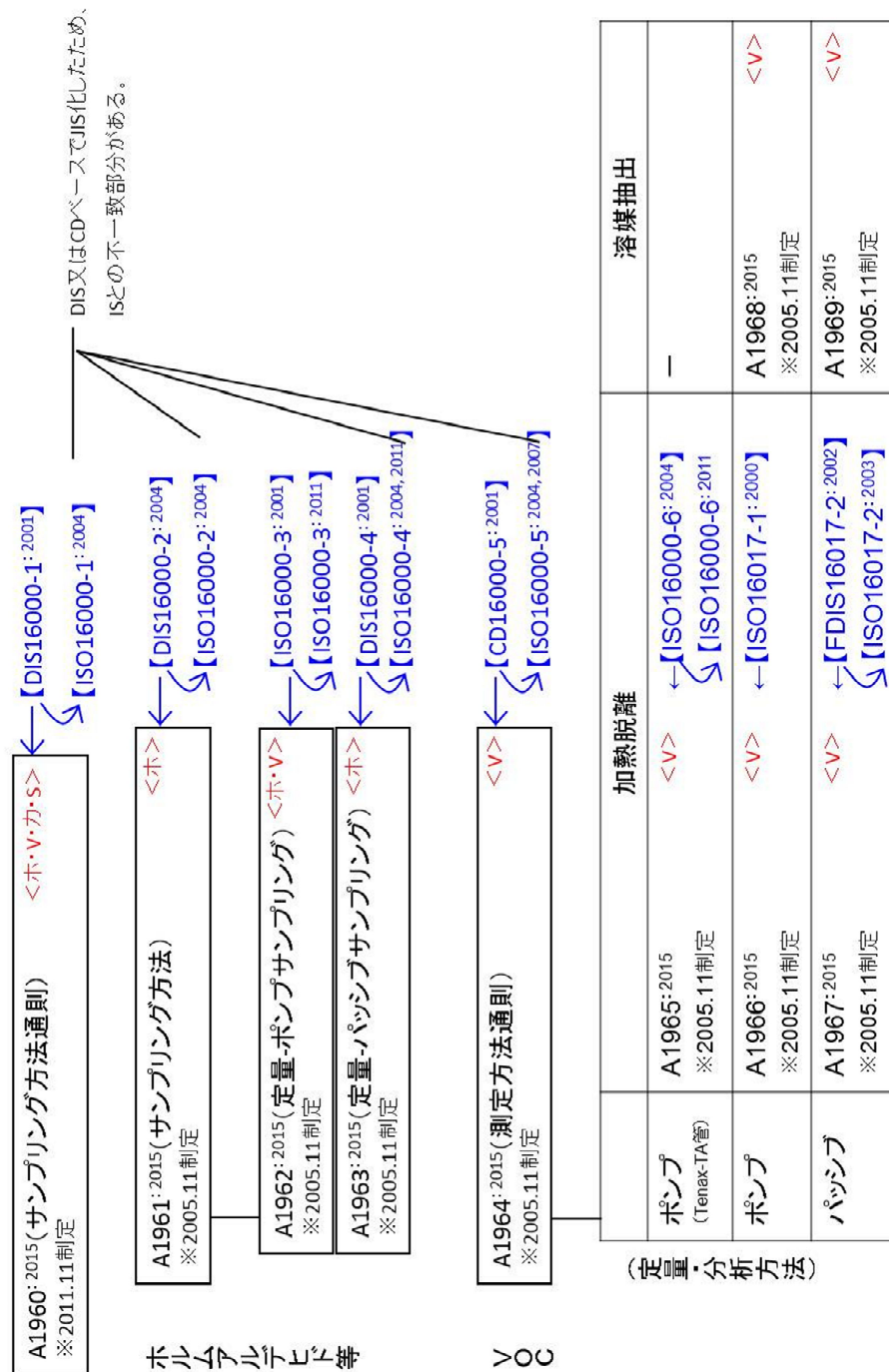


図3 JISとISOの関係 (その2－室内空気<10規格：国交省所管>)

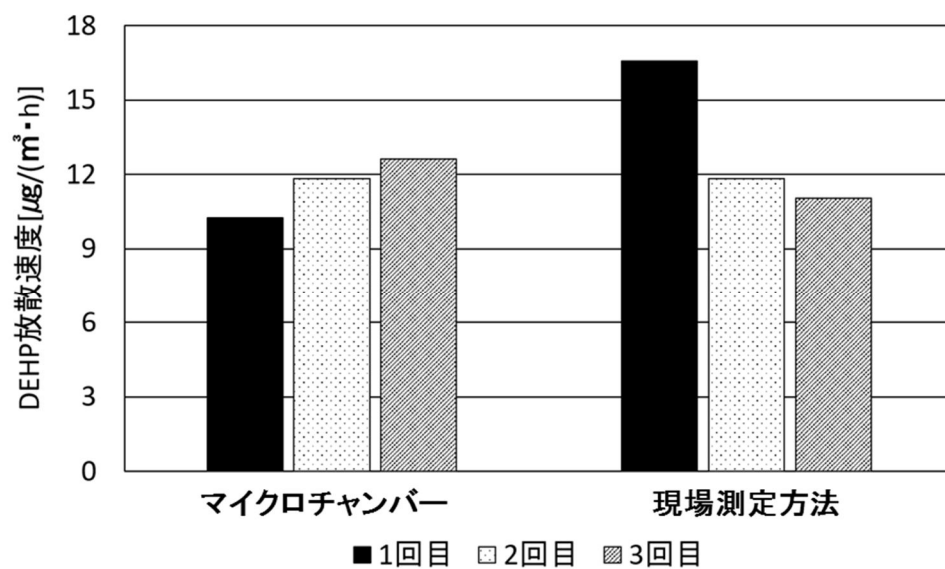


図4 DEHP 放散速度

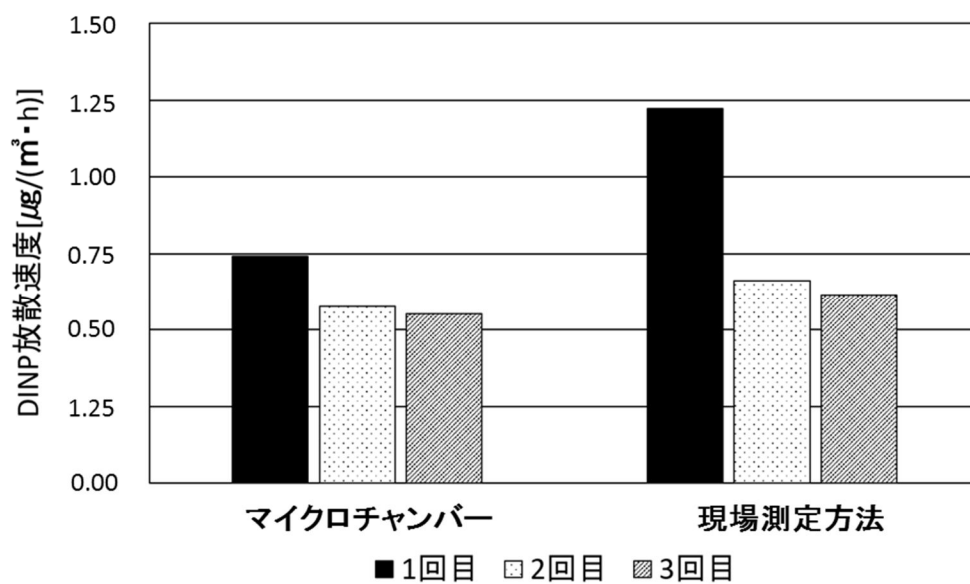


図5 DINP 放散速度

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
Takeuchi S., Tanaka-Kagawa T., Saito I., Kojima H., Jin K., Satoh M., Kobayashi S., Jinno H.	Differential determination of plasticizers and organophosphorus flameretardants in residential indoor air in Japan.	Environ Sci. Pollut. Res.		113-120	2015
斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行	シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染	東京都健康安全研究センター研究年報	66	225-233	2015
斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行	ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分、温湿度及び粒子状物質の影響	臨床環境医学	24 (1)	37-47	2015
大貫文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 保坂三継, 中江大	線香等から放出される揮発性有機化合物類、アルデヒド類及び有機酸の調査	室内環境	18 (1)	15-25	2015
神野透人	日本の室内空気質の現状	薬学雑誌	136	791-793	2016
佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之	神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査	水環境学会誌	39(5)	153-162	2016
酒井信夫	室内空気汚染物質の指標値と測定法	ぶんせき	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			<i>in press</i>
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