

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定  
およびリスク低減化に関する研究

令和元年度 総括・分担研究報告書

(H30－化学－指定－002)

研究代表者 酒井 信夫

令和2(2020)年 3月

# 目 次

## I. 総括研究報告

- 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究 ----- 1  
酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所)

## II. 分担研究報告

### 【標準試験法グループ】

1. 室内濃度指針値代替化学物質の調査研究 ----- 18  
酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所)
2. 室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) 試験法の開発 ----- 77  
2-Ethyl-1-hexanol 含有エステルの加水分解性評価に関する研究  
神野 透人 (名城大学)
3. 室内空气中揮発性有機化合物 (VOC)・準揮発性有機化合物 (SVOC) 試験法の開発 ----- 83  
田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所)
4. 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化 ----- 146  
香川 (田中) 聡子 (横浜薬科大学)
5. 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化 ----- 156  
田辺 新一 (早稲田大学)
6. 室内空気環境汚染化学物質のオンサイト試験法の開発 ----- 225  
金 炫兌 (山口大学)

### 【リスク評価グループ】

7. 定常型放散源の探索 ----- 235  
酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所)
8. 瞬時型放散源の探索 ----- 254  
河上 強志 (国立医薬品食品衛生研究所)
9. 定量的リスク評価 ----- 271  
家庭用品放散試験データのデコンポリューション解析による放散化学物質の探索  
神野 透人 (名城大学)

10. ハザード情報収集・評価および国際的な規制動向の調査	289
東 賢一 (近畿大学)	
11. 気道刺激性および皮膚刺激性に関する情報収集・不足データの補完	346
香川 (田中) 聡子 (横浜薬科大学)	
12. 吸収・分布・代謝・排泄に関する情報収集不足データの補完	368
埴岡 伸光 (横浜薬科大学)	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	373

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

研究代表者 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

厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室を事務局とする「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が継続的に行われている。室内濃度指針値の新規策定もしくは改定候補物質には詳細な曝露評価が必要であり、それらを測定するための標準試験法を整備することが求められている。また、室内濃度指針値の新規策定および改定に際しては、ステークホルダーとの適切なリスクコミュニケーションや国民の不安を払拭するための効果的な低減策の提示が望まれる。そのためには、室内環境における化学物質の主要な発生源を特定し、その発生源によってもたらされる定量的なリスクに関する情報を提供する必要がある。

本研究では、シックハウス検討会における審議（曝露評価・ハザード評価）に必要な科学的エビデンスを集積することを目的として、研究組織内に【標準試験法グループ】と【リスク評価グループ】の2つのサブグループを設置して、12の分担研究課題を展開している。

【標準試験法グループ】においては、既存の室内濃度指針値策定物質の測定法について、策定から長い期間が経過していることから、最新の分析技術を基に汎用性の高い標準試験法を新たに開発し、それらについて国内・国際規格化を推進している（分担研究課題 1～6）。今年度の特筆すべき研究成果としては、前年度に国内規格化したフタル酸エステル類の測定法について、ISO/TC 146/SC 6 国際会議において新規提案し、ISO 16000-33 への収載に向けて継続的に審議する合意を得た（分担研究課題 5）。

【リスク評価グループ】においては、室内環境中の多種多様な消費者製品から放散される揮発性有機化合物（VOCs）について、放散源の特定および曝露評価ならびにハザード評価の両面から研究を実施している（分担研究課題 7～12）。今年度の特筆すべき研究成果としては、室内濃度指針値の新規策定もしくは改定候補物質について曝露情報・有害性情報を包括的に集積した（分担研究課題 10）。

研究分野として一線を画す2つの研究グループは、個別に研究班会議を実施して分担・協力研究者間の連携を強化し、効率的に研究を推進している。また、本研究課題に参画する6名の研究者は、シックハウス検討会の構成員を務めており、本研究課題における【標準試験法グループ】および【リスク評価グループ】の研究成果を随時提示することにより、検討会の円滑な運営に引き続き貢献していく。

## 研究分担者（分担研究課題番号）

### 【標準試験法グループ】

- (1) 酒井信夫 国立医薬品食品衛生研究所
- (2) 神野透人 名城大学薬学部
- (3) 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所
- (4) 香川聡子 横浜薬科大学薬学部
- (5) 田辺新一 早稲田大学創造理工学部
- (6) 金炫兌 山口大学工学部

### 【リスク評価グループ】

- (7) 酒井信夫 国立医薬品食品衛生研究所
- (8) 河上強志 国立医薬品食品衛生研究所
- (9) 神野透人 名城大学薬学部
- (10) 東賢一 近畿大学医学部
- (11) 香川聡子 横浜薬科大学薬学部
- (12) 埴岡伸光 横浜薬科大学薬学部

## 研究協力者（分担研究課題番号）

### 【標準試験法グループ】

- (2) 森葉子 名城大学薬学部
- (3) 千葉真弘 北海道立衛生研究所
- (3) 大泉詩織 北海道立衛生研究所
- (3/4) 斎藤育江 東京都健康安全研究センター
- (3) 大貫文 東京都健康安全研究センター
- (3) 田中礼子 横浜市衛生研究所
- (3) 村木沙織 横浜市衛生研究所
- (3) 上村仁 神奈川県衛生研究所
- (4) 遠藤治 麻布大学生命・環境科学部
- (4) 杉田和俊 麻布大学獣医学部
- (4) 外山尚紀 東京労働安全衛生センター
- (4) 鳥羽陽 金沢大学医薬保健研究域薬学系
- (4) 中島大介 国立環境研究所
- (4) 星純也 東京都環境科学研究所

### 【リスク評価グループ】

- (7) 高木規峰野 国立医薬品食品衛生研究所
- (7) 高橋夏子 国立医薬品食品衛生研究所
- (9) 森葉子 名城大学薬学部
- (11) 三浦伸彦 横浜薬科大学薬学部

## A. 研究目的

室内空気環境汚染化学物質は、シックハウス症候群や喘息等の病因あるいは増悪因子となることから、厚生労働省では揮発性・準揮発性有機化合物 13 物質に室内濃度指針値を定めている。近年、室内濃度指針値策定 13 物質の代替化学物質による室内空気環境汚染が報告されるようになり、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（以下、シックハウス検討会）」において、室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質リストが提案され、それらの曝露評価・リスク評価が「室内濃度指針値見直しスキーム」に基づいて進行中である。

室内濃度指針値を新たに策定する際には、対象化学物質ごとに妥当性の評価・確認された標準試験法を提示する必要がある。先行研究（H27-化学-指定-002）において一部の研究開発が行われてきたが、現在までに測定マニュアルの改訂には至っていない。シックハウス検討会では、室内空気環境汚染化学物質調査等の結果に基づいて、室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質が継続的に示されることになっており、これら化学物質の標準試験法についても可及的速やかに対応する必要がある。また、室内濃度指針値の新規策定に際しては、ステークホルダーとの適切なリスクコミュニケーションや国民の不安を払拭するための効果的な低減策の提示が望まれる。そのためには、室内における主要な発生源を特定し、その発生源によってもたらされる定量的なリスクに関する情報を提供する必要がある。しかし、多様な消費者製品について、そのような情報は極めて限られているのが現状である。

本研究課題では、シックハウス検討会における審議に必要な科学的エビデンスを集積することによって厚生労働行政施策の円滑な進行に貢献することを主たる目的として、研究組織内に【標準試験法グループ】と【リスク評価グループ】の2つのサブグループを設置した。

【標準試験法グループ】では、室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質について標準試験法を開発する。さらに、既存の室内濃度指針値策定 13 物質の測定法についても、策定から 18 年以上が経過していることから、最新の分析技術を基に汎用性の高い標準試験法に改訂し、それらについて国内・国際規格化を推進する（分担研究課題 1～6）。【リスク評価グループ】では、室内環境中の多種多様な消費者製品から放散される揮発性・準揮発性有機化合物について、放散源の特定および曝露評価ならびにハザード評価の両面から研究を実施する（分担研究課題 7～12）。

## B. 研究方法

### 【標準試験法グループ】

#### **B1: 室内濃度指針値代替化学物質の調査研究**

室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質を選定するために、従前の「室内濃度指針値見直しスキーム」に加えて、室内濃度指針値策定 13 物質の代替化学物質について生産量・販売量・市場流通量等を考慮した新規スクリーニング法の開発を試みた。今年度は、室内濃度指針値策定化学物質のうち、その用途として殺虫剤（防蟻剤）について代替物質の使用状況等を調査した。

#### **B2: 室内空气中総揮発性有機化合物(TVOC)試験法の開発：2-Ethyl-1-hexanol含有エステル加水分解性評価に関する研究**

室内濃度指針値設定の必要性を継続して議論されることとなった2-エチル-1-ヘキサノール(2E1H)について室内の主要な発生源を特定する目的で、加水分解によって2E1Hを生じる可能性のある化合物として、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)、DEHP、アクリル酸-2-エチルヘキシル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)の5化合物に着目し、加水分解速度をSPARC等の科学計算ソフトウェアを用いて推定した。また、ガストリップング法と加熱脱離-

GC/MS法を組み合わせ、実験的に加水分解性を評価する方法を考案し、予備的に加水分解速度を測定した。

#### **B3: 室内空气中揮発性有機化合物(VOC)・準揮発性有機化合物(SVOC)試験法の開発**

##### 1) 試薬フタル酸エステル類の溶媒抽出(SE)法と加熱脱離(TD)法の定量値の比較

同一室内空間においてSE法とTD法の同時併行捕集を行い、4機関でフタル酸エステル類の定量値を評価した。測定対象化学物質は室内濃度指針値が策定されているフタル酸ジ-*n*-ブチル(DnBP)およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)を含む同時分析が可能なフタル酸エステル類を各機関で選定した。サンプリング条件として、SE法は「衛生試験法・注解2015 追補2019」に準じ、捕集剤にスチレンジビニルベンゼン共重合体またはオクタデシル化シリカゲルを使用して3 L/minで24時間捕集した。TD法は現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」に準じ、捕集剤にTenax TAを使用して2～100 mL/minで24時間捕集した。サンプリングは2019年7月～8月に各機関で複数回行い、サンプリング場所は室内であれば実験室および居住住宅等どこでも可として制限を設けなかった。分析機器はガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)を用い、分析条件等は指定せず、各機関において日常的に用いられている方法を用いた。

##### 2) 殺虫剤の溶媒抽出法の検討

室内濃度指針値が策定されている殺虫剤3種の測定方法については、先行研究(H27-化学-指定-002)においてSE法が検討された。しかし、SE法の捕集に使用していた固相吸着ディスク(3M社製Empore C18 47 mm Extraction Disk)が2018年で生産中止となったため、代替品を用いた方法を検討した。

##### 3) VOCの測定マニュアルの改訂

現行の「室内空気中化学物質の測定マニュアル」は平成13年に作成されたもので、その後策定された指針値物質の測定については各通知による追補での提示となっており、各標準試験法を読み解くには非常に難解な構成となっている。そのため、前年度に確立したVOC標準試験法（SE法およびTD法の2法）について、改訂文書の草案を作成した。

#### **B4: 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化**

分担研究課題4を取りまとめる香川は、公益社団法人日本薬学会環境・衛生部会空気試験法専門委員会の委員長を務めている。室内濃度指針値策定物質であるDnBPおよびDEHPについて改定指針値に対応した標準試験法として、日本薬学会編 衛生試験法・注解2020にて公表すべく編集を進めた。また、査読付き国際誌への掲載を目指し準備を進めた。

#### **B5: 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化**

分担研究課題5を取りまとめる田辺は、ISO/TC146（大気の質）/SC6（室内空気）国際会議の議長（コンビナー）を務めている。2019年10月に開催されたISO/TC 146/SC 6国際会議において、国内規格化されたフタル酸エステル類の標準試験法をISO 16000-33: Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)に追加収載することを提案した。

#### **B6: 室内空気環境汚染化学物質のオンサイト試験法の開発**

##### 1) マイクロチャンバー法(JIS A 1904)

マイクロチャンバーの容積は630 mL (±5%)であり、通気口の直前にベントラインを設けることにより外気がチャンバーの中に入らないようコンタミネーション低減対策が施されている。マイク

ロチャンバーを用いた測定手順および試験片について以下に示す。

測定開始前にマイクロチャンバーを解体し洗浄した。マイクロチャンバー内に残存している測定対象化学物質を揮発させるために加熱装置を用いて1時間 220℃で加熱処理(エイジング)を行った。マイクロチャンバーを常温まで冷却させた後、試験片の端部および裏面をアルミ箔でシールしてチャンバーに設置し、28℃の恒温槽で24時間放散試験を行った。放散試験に使用した試験片をチャンバーから取り外した後、マイクロチャンバーを加熱脱着装置に設置し、チャンバー内表面に吸着したSVOCを220℃、60分の条件で加熱脱着し、Tenax TA捕集管を用いて回収した。対象化学物質はGC/MSを用いて定性・定量分析し、放散捕集と加熱脱着捕集の結果を合算して総捕集量とした。

##### 2) オンサイト試験法の開発

測定手順および試験片は前項（マイクロチャンバー法）と同様である。オンサイト測定機には2つのポンプが設置されており、1つは30 mL/minの空気を供給し、もう1つのポンプは15 mL/minを吸引するように調整した。また、供給側の前段にベントライン(15 mL/min)を設けることで、マイクロチャンバー法と同様に、コンタミネーションが生じない様に設計した。

##### 3) 分析対象物質

シロキサ6量体 (D6), ブチル化ヒドロキントルエン (BHT), フタル酸ジエチル (DEP), リン酸トリブチル (TBP), リン酸トリス (TCEP), アジピン酸ジブチル (DBA), DnBP, リン酸トリフェニル (TPP), アジピン酸ジオクチル (DOA), DEHP, フタル酸ブチルベンジル (BBP), リン酸トリス (TBEP), フタル酸ジ-n-オクチル (DNOP), フタル酸ジイソノニル (DINP), フタル酸ジイソデシル (DIDP).

#### 4) 測定概要

##### ① バックグラウンド試験

マイクロチャンバーに試験片を設置せず、24時間オンサイト測定機を稼働した場合のバックグラウンド濃度を測定した。前年度に検討したバックグラウンド試験ではDnBPのコンタミネーションが確認されたことから、オンサイト測定機の風量計に使用されているOリングをSVOCが添加されていない材料に取り替えて活性炭入りのフィルターを接続し、測定機を改良した。改良した装置を用い、24時間ブランク運転を行い、マイクロチャンバー内のバックグラウンド濃度を測定した。

##### ② トラベルブランク試験

実際にオンサイト測定を行うためには、トラベルブランク値の確認が必要になる。そこで、エイジングしたマイクロチャンバーを測定場所まで運搬することを想定し、トラベルブランク試験を実施した。前年度に実施した試験では、市販の保冷バッグと保冷剤に由来するコンタミネーションが確認されたことから、今年度はステンレス製の専用ボックスを作成し、その中にマイクロチャンバーを保管して運搬した。チャンバーの輸送条件を考慮して、常温保管、冷蔵保管の2条件で行った。

##### ③ 整合性試験

オンサイト測定終了後、マイクロチャンバーを研究室に運搬する際のコンタミネーションやチャンバー内の化学物質の消失が懸念されることから、整合性試験を行った。測定方法は、JIS A 1904のマイクロチャンバー法の測定結果とオンサイト測定法の結果を比較した。実験条件①は、放散実験後にステンレス製の専用ボックスに入れ、室内に4時間放置した後、加熱脱着を行った。実験条件②は、放散実験後にステンレス製の専用ボックスに入れ、5℃に設定された冷蔵庫に24時間保管した後に加熱脱着を行った。

#### 【リスク評価グループ】

##### **B7: 定常型放散源の探索**

VOCの放散源となり得る定常放散型家庭用品として、材質や機能の異なるカーテン26製品を選定した。測定対象化学物質は、初期曝露評価および初期リスク評価の終了した11物質とした。ISO 12219-3およびASTM D7706に準拠する超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。製品から放散されるVOCは、25℃および40℃の条件下、不活性ガスを50 mL/minで通気させ、ステンレス製Tenax TA捕集管に捕集した。捕集時間は原則60分とし、高濃度のVOCにより定量に支障がある場合は30分とした。VOCを捕集後、加熱脱離-GC-MSに供してSIMモードで測定し、内部標準法で定量して放散速度および気中濃度増分予測値を算出した。

##### **B8: 瞬時型放散源の探索**

###### 1) 瞬時放散型家庭用品

家具や玩具を対象とした水性および油性塗料、ならびに床や家具に使用するシート状のワックス等、22製品を選定した。

###### 2) 測定対象物質

測定対象化学物質は、室内濃度指針値の新規設定および改定の候補物質に挙げられているVOCを中心に、フタル酸エステル類等12種類を対象とした。さらに、加水分解によって2E1Hを生成する可能性のあるテレフタル酸2-エチルヘキシルやアジピン酸2-エチルヘキシル等7種類およびそのほか可塑剤等4種類についても測定対象とした。最終的に、合計23化合物を測定対象とした。

###### 3) 抽出方法

水性塗料は、試料0.5 gに10 mLの30%塩化ナトリウム水溶液を加えたのち、酢酸エチル/ヘキサン=1/1 (v/v)にて振とう抽出した。遠心分離後、有機溶媒相を分取し、再度酢酸エチル/ヘキサン混液で抽出した。得られた有機溶媒相を無水硫酸ナト

リウムで脱水後、濃縮して10 mLに定容した。

#### 4) 分析条件

試料はガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS) に供し、選択反応モニタリング (SRM) モードにより定量した。ISはDEP-d<sub>4</sub>とDEHP-d<sub>4</sub>を用いた。

#### **B9: 定量的リスク評価：家庭用品放散試験データのデコンボリューション解析による放散化学物質の探索**

市販のカーテン26製品について、超小型チャンパー  $\mu$ -CTEを用いて実施した放散試験データ (分担研究課題7) をもとに、Analyzer Pro ver. 6.0.0.246を用いたデコンボリューション解析により、製品から放散される可能性のある化学物質の探索を行った。マススペクトルライブラリーには、NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) を用いた。

#### **B10: ハザード情報収集・評価および国際的な規制動向の調査**

国際機関や国内外の室内環境規制に関する報告書、関連学会の資料、関連論文をインターネットおよび文献データベースで調査した。近年、主だった活動が見受けられた世界保健機関欧州地域事務局 (WHO欧州)、ドイツ、フランス、カナダを主な調査対象国としている。また、国際シンポジウムや国際ワークショップに参加し、国際的な動向や諸外国の動向に関する情報収集や情報交換を行った。

#### **B10: 気道刺激性および皮膚刺激性に関する情報収集・不足データの補完**

##### 1) 情報収集

室内環境汚染化学物質調査において検出された化学物質について初期曝露評価および初期リスク評価の終了した11物質 (2E1H, 2,2,4-Trimethyl-1,3-

pentanediol monoisobutyrate (TPMI), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TPDI), 酢酸エチル, 酢酸ブチル, Propylene Monomethyl Ether, 3-Methoxy-3-methylbutanol (3M3MB), Diethylene Glycol Methyl Ether (DGME), Diethylene Glycol Ethyl Ether (DGEE), Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (PGMEA), Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)) について、気道刺激性および皮膚刺激性に関する毒性情報を収集した。

##### 2) 不足データの補完

正常ヒト気管組織由来 total RNA および正常ヒト肺組織由来 total RNA (それぞれ 10 Donors) を BioChain 社より購入した。High-Capacity RNA-to-cDNA Kit (Applied Biosystems; MultiScribe Reverse Transcriptase, random octamers, and oligo (dT)<sub>16</sub>) を用いて total RNA から cDNA を合成した。TRP 遺伝子 (TRPA1, TRPM8, TRPV1) について、その発現量を標的遺伝子検出用 FAM 標識 TaqMan MGB Probe と 2 種の内在性コントロール遺伝子 ( $\beta$ -actin: ACTB, Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase: GAPDH) 検出用 VIC 標識 TaqMan MGB Probe を用いる duplex real-time PCR 法により定量し、比較 Ct 法により解析した。

#### **B11: 吸収・分布・代謝・排泄に関する情報収集不足データの補完**

室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質のうち、今年度はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、ジエチレングリコールメチルエーテル (DEGME) およびジエチレングリコールエチルエーテル (DEGEE) について、体内動態に関係する主立った論文を調査した。

(倫理面での配慮)

本研究は、公表されている既存資料を中心とした情報収集を行った後、それらの整理を客観的に

おこなうものであり、特定の個人のプライバシーに係わるような情報を取り扱うものではない。資料の収集・整理にあたっては、公平な立場をとり、事実のみにもとづいて行う。本研究は、動物実験および個人情報を扱うものではなく、研究倫理委員会などに諮る必要のある案件ではないと判断している。

## C. 研究結果および考察

### 【標準試験法グループ】

#### C1: 室内濃度指針値代替化学物質の調査研究

平成18年、25年および26年度時点における殺虫剤、殺菌剤、除草剤等の生物の防除に用いられる薬剤のうち、農薬取締法や薬機法の適用を受けず、環境中への拡散のおそれの高い方法で使用されるもの（不快害虫用殺虫剤、シロアリ用防除剤、繊維用防虫・防カビ剤、家庭用カビ取り剤、非農耕地用除草剤等）について、製造・輸入量、出荷量、有効成分等に関する情報の収集・整理等を行った。

#### C2: 室内空气中総揮発性有機化合物(TVOC)試験法の開発：2-Ethyl-1-hexanol含有エステルの加水分解性評価に関する研究

SPARCで推定した塩基性水溶液（25℃）中での加水分解反応定数を比較すると、2-Ethylhexyl AcrylateおよびBis (2-ethylhexyl) Adipateが最も加水分解されやすく、次いで Tris (2-ethylhexyl) Trimellitate, Bis (2-ethylhexyl) Phthalateであり、Tris (2-ethylhexyl) Phosphateは加水分解されにくいという推定結果であった。一方、Hydrowinによる加水分解半減期の推定では、Tris (2-ethylhexyl) Trimellitate, 次いでBis (2-ethylhexyl) Adipateおよび Bis (2-ethylhexyl) Phthalate であり、2-Ethylhexyl AcrylateおよびTris (2-ethylhexyl) Phosphateについては年単位の半減期が推定された。2種類の方法による推定結果を比べると、Acrylateについては両者の解離が大きいことが分かる。

また、ガストリッピング法と加熱脱離-GC/MS

法を組み合わせ、実験的に加水分解性を評価する方法を考案し、予備的に加水分解速度を測定した結果、Bis (2-ethylhexyl) Adipate, Bis (2-ethylhexyl) PhthalateおよびTris (2-ethylhexyl) Phosphateについては、科学計算による予測値と実験的に求めた加水分解性の間に比較的良好な相関が認められた。

#### C3: 室内空气中揮発性有機化合物(VOC)・準揮発性有機化合物(SVOC)試験法の開発

##### 1) フタル酸エステル類のTD法の確立

###### ① 検量線

フタル酸エステル類の絶対検量線における直線性は悪く、いずれも右上がりの曲線状になる傾向が認められた。一方で、内部標準法、特に同じ物質のd体による補正を行うことにより直線性が改善され、各機関で測定対象とした化学物質のすべての検量線は概ね良好な直線性 ( $R^2 > 0.99$ ) を示した。

###### ② 添加回収試験

捕集剤に標準物質を添加した後、室内空気を通気し、同時に標準物質を添加しない捕集剤に室内空気を同量捕集して得られた定量値の差により、回収率を算出した。その結果、各機関で対象とした化合物のすべての添加回収率は90～130%と良好であった。

###### ③ SE法およびTD法の定量値の比較

機関A, B, Cは実験室内、機関Dは階段室内の空気を複数回サンプリングした。同日の同一空間において捕集されたSE法およびTD法の定量値を比較した結果、検出された化合物のパターンは同等であり、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸イソブチル、DnBP, DEHP, DIDPが検出された。

DnBPおよびDEHPはすべての試料から検出され、検出濃度範囲は、SE法でそれぞれ0.031～1.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ および0.070～1.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , TD法で0.029～

1.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ および0.047~0.86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。SE/TD比を算出した結果、DnBPは0.80~1.32、DEHPは0.90~1.52となり、SE法の定量値が若干高くなる傾向が認められた。この現象は、SE法では室内空気の捕集体積が大きいため、マトリックスの影響を受けている可能性が示唆された。

#### ④ フタル酸エステル類のTD法の構築

TD法はSE法と同等の定量値が得られる上、SE法と比較して少量の空気試料で測定することが可能であり、分析操作が簡便であった。引き続き、マトリックスの影響や装置特性による測定の問題点等を検証し、フタル酸エステル類の標準試験法として確立する。

### 2) 殺虫剤のSE法の確立

#### ① 作業手順の変更

固相吸着ディスクは、直径47 mmのSigma-Aldrich社製Supelco ENVI-18 DSKを使用した。これまでに使用していたEmporeは柔らかい材質だったため、折りたたんで10 mL遠沈管に封入してアセトン7~8 mLで超音波抽出を2回行っていたが、ENVI-18は柔軟性に欠け、たたむと割れてしまうため、抽出方法について検討を加えた。その結果、100 mLビーカーを用いてアセトン10 mLで超音波抽出を3回行うことで、測定対象とする殺虫剤3種の良好な回収率が得られ、これらの検討を基にSOPを作成した。

#### ② 妥当性評価を行うための予備実験

作成したマニュアルは、シックハウス検討会における複数の配布資料や局長通知等に散在している測定方法を統合するのみでなく、次年度に分析法を確立する際に得られた知見を盛り込んで改訂する。

### C4: 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化

室内濃度指針値策定物質である DnBP および DEHP について、前年度までに策定した改定指針値に対応可能な標準試験法としてとりまとめ、BPB Reports 第2巻6号にて公表した。また、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 に掲載された。

### C5: 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化

2019年10月にドイツで開催されたISO/TC 146/SC 6国際会議において、フタル酸エステル類のGC/MS分析法の新規提案を行った。SC 6の中でフタル酸エステル類はWorking Group 20 (WG 20)に該当するが、今回は国際会議ではWG 20が開催されなかったため、SC 6の総会で提案した。SC 6において提案した資料はWG 20の公的ドキュメントとして認定された。また、BPB Reportsに掲載された論文もWG 20に提出することとなった。

SC 6の総会でResolution 456として、国内のフタル酸エステル類の分析法をISO 16000-33: 2017 Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)に追加収載するための改正案を作成し、2019年12月末までISO事務局に提出することにした。改正案については、2020年9月にフランスで行われるISO/TC 146/SC 6国際会議において確認する予定となっている。

### C6: 室内空気環境汚染化学物質のオンサイト試験法の開発

#### 1) バックグラウンド試験

前年度に試行した試験では、測定対象化学物質のうちDnBPの濃度が387 ngと高く検出された。今年度は、オンサイト測定機に改良を加えて活性炭入りフィルターを接続したことにより、全ての測定対象化学物質が検出限界以下(10 ng以下)となった。

#### 2) トラベルブランク試験

前年度の試験において、常温保管では、ヘキサデカン、DnBP、イコサン、DEHP、DINPが、保冷剤保管では、D6、ヘキサデカン、DnBP、DEHP、DINPが検出された。今年度の試験では、保管方法をステンレス製ボックスに変更したことで、常温保管ではDEHPが11 ng検出されたが、それ以外の物質は検出されず、冷蔵庫保管でも全ての測定対象化学物質が検出限界以下であった。

### 3) 整合性試験

マイクロチャンバー法の測定結果を100%としたときの常温保管（4時間）と冷蔵庫保管（24時間）の回収率は、DEP、DBA、DnBP、DEHP、TPMI、TPDIが常温保管でそれぞれ(91%、84%、102%、82%、126%、114%)、冷蔵庫保管では(109%、100%、94%、132%、100%、91%)であった。特に、DEP、DBA、DnBP、イコサン、DEHP、TPMI、TPDIは高い整合性が得られた。しかし、保管方法と時間による回収率の差が見られたため、オンサイト測定後は短時間の常温保管の方が、より正確な結果が得られると考えられた。

## 【リスク評価グループ】

### C7: 定常型放散源の探索

シックハウス検討会において初期暴露評価・初期リスク評価が終了した11化学物質について放散速度および気中濃度増分予測値を算出した結果、2E1H、TPMIが高濃度かつ高頻度で、TPDIが高頻度で検出されたことから、カーテン製品が室内空気汚染物質の定常型放散源の一つであることが明らかになった。また、上記3化学物質が高濃度で検出された検体について、低減化対策としてベイクアウトを模した2段階の放散試験（40℃→25℃）を実施したところ、それらの気中濃度増分予測値は顕著に低減された。

### C8: 瞬時型放散源の探索

#### 1) GC-MS 条件

測定対象化学物質について、GC条件およびMS/MS条件を検討し、23物質を分離・同定する方法を確立した。なお、TPMIは2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール1-モノイソブチラートと2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール3-モノイソブチラートの、DINP、DIDPおよびシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソノニル (DINCH) については複数の異性体混合物であることから、それぞれを合算して定量した。また、DINPは異性体の存在割合およびCAS番号の異なる二種類が存在することから、それらを別々に分析した。

#### 2) 製品中の対象化合物の実態調査結果

水性塗料およびワックス等13製品について、実態調査を実施した。その結果、2E1H、DEHP、DINP、DnBP、TPMIおよびTPDIの6種類の化合物が検出された。検出されたフタル酸エステル類について、DEHPはすべての試料から検出されたが、いずれも定量下限値 (LOQ) 以下であった。またDINPは2試料からLOQ以上で検出されたが $3.5\sim 4.8\times 10^{-1}\mu\text{g/g}$ であった。一方、DnBPはエアゾールタイプの水性塗料1試料からのみ検出されたが、その濃度は $9.0\times 10^3\mu\text{g/g}$ と高濃度であったことから、この製品には可塑剤としてDnBPが使用されていたと考えられた。

TPMIおよびTPDIについては、それぞれ9および8製品から検出された。そのうち、4および3製品でTPMIおよびTPDIが1%を超えて含有されており、最高で $7.7\times 10^4\mu\text{g/g}$ および $3.5\times 10^4\mu\text{g/g}$ と高濃度であった。

2E1Hは11製品から $3.1\sim 5.1\times 10^2\mu\text{g/g}$ 検出された。それらが検出された試料において、加水分解により2E1Hを生成する可能性のある化合物が検出されていないことから、検出された2E1Hは溶剤等として使用された可能性が高いと考えられた。今後、油性製品の分析法を検討し、実態調査を実施する。

## **C9: 定量的リスク評価：家庭用品放散試験データのデコンボリューション解析による放散化学物質の探索**

市販のカーテン 26 製品について、超小型チャンバーを用いて実施した放散試験データをもとに、デコンボリューション解析により、製品から放散される可能性のある化学物質の探索を行った。その結果、室内濃度指針値が定められている Toluene や Styrene の他に、既にシックハウス検討会で初期リスク評価が行われた 2E1H やグリコールエーテル類、さらには、2E1H の生成源ともなり得る 2-Ethylhexyl Acrylate の放散が認められる製品も存在した。このように、クロマトグラムデータのデコンボリューション解析は、定量の Target としたものの以外の放散化合物について、半定量的な情報を取得できる有用なアプローチであると考えられる。

## **C10: ハザード情報収集・評価および国際的な規制動向の調査**

### 1) ハザード情報

今年度は、厚生労働省シックハウス検討会で初期曝露評価・初期リスク評価を実施した VOCs 11 物質のうち 3 物質について、有害性や量反応関係等に関する情報を収集した。また、既存の室内濃度指針値策定物質に関する有害性や量反応関係等の情報について、各物質の室内濃度指針値策定以降の情報を収集した。これらの情報は、既存の室内濃度指針値策定物質の指針値見直しに利用可能となるものである。

今年度の調査対象物質は、新規 3 物質として、酢酸エチル、酢酸ブチル、MIBK、また既存指針値 4 物質として、DnBP、DEHP、ダイアジノン、フェノブカルブ、暫定指針値 1 物質としてノナナールである。

### 2) 国際的な規制動向の調査

#### ① 諸外国の室内空気質ガイドライン

世界保健機関 (WHO) の空気質ガイドライン、ドイツ連邦環境庁の室内空気質ガイドライン、フランス環境労働衛生安全庁 (ANSES) の室内空気指針値、カナダ保健省の室内空気指針値に関する情報を収集した。

WHO は、2018 年 10 月 30 日から 11 月 1 日にかけてスイスのジュネーブで開催された大気汚染と健康に関する世界会合：FIRST GLOBAL CONFERENCE ON AIR POLLUTION AND HEALTH: Improving Air Quality, Combatting Climate Change - Saving Lives において、2016 年以降空気質ガイドラインのアップデートを進めており、粒子状物質、二酸化窒素、オゾン、二酸化硫黄、一酸化炭素、自然起源のミネラルダストの空気質ガイドラインを現在検討中と報告していた。これまでのところ、その後の進捗状況等の情報は公表されていない。

2019 年度に公表された諸外国の室内空気質ガイドラインを調査した結果、ドイツ連邦環境庁は、1, 2-ジクロロエタンについて、F344 雌ラットにおける乳腺腫瘍に対して閾値無し線の線形モデルを適用し、100 万分の 1 の過剰発がんリスクに対応する濃度として  $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を室内空気指針値に設定した。またドイツ連邦環境庁は、二酸化窒素の指針値 I として  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (60 分値) を設定した。この値は、喘息患者の気道炎症をエンドポイントとして設定されている。二酸化窒素については、1998 年に 30 分値として  $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8 時間値として  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の室内指針値を設定しており、その後の知見を踏まえて今回改正された。

フランス環境労働衛生安全庁 (ANSES) とカナダ保健省では、2019 年度に新たに公表された室内空気質ガイドラインはなかった。

欧州連合では、フタル酸エステル類に対する規制が強化される。欧州連合は、RoHS 指令に続き、REACH において、DnBP、DiBP、BBzP、DEHP の 1 つ以上を 0.1 wt% 以上含む全ての成形品 (フタル酸エステル類で可塑化された材料) について、

欧州の市場に導入することを 2020 年 7 月 7 日から規制する決定を行った。産業用、農業用あるいは屋外使用品は規制対象外となっており、室内用途は全面的に規制される。また、欧州食品安全庁 (EFSA) は、DnBP, BBzP, DEHP, DINP には共通の生殖毒性を有すると考えられることから、これらの 4 つのフタレートを対象としたグループ TDI (グループ耐容一日摂取量) を 2019 年 2 月に提案した。これら 4 つの物質の総量 (共存曝露) を規制することが目的である。DEHP 等価濃度換算で 50 µg/kg/day をグループ TDI の提案値としている。

## ② 国際シンポジウムやワークショップ

(1) 2018 年 9 月 16 日から 18 日にかけてドイツのベルリンで開催されたドイツ連邦環境庁主催の International Conference on Risk Assessment of Indoor Air Chemicals に参加し、日本の状況について講演を行った。この国際会議の内容は、国際雑誌 *International Journal of Hygiene and Environmental Health* に特集が組まれて掲載された。

(2) フランス環境労働衛生安全庁 (ANSES) による室内ダスト中化学物質のガイドライン検討のための国際ワークショップ Technical workshop on reference values for indoor dust が 2019 年 9 月にパリで開催された。ANSES は、室内ダスト中化学物質のガイドラインとして、フタル酸エステル類と鉛のガイドラインの検討を行っており、本ワークショップでの議論を踏まえてさらに検討中である。

## ③ 室内空気汚染物質に関連する発がん性分類のアップデート

WHO の国際がん研究機関 (IARC) による発がん性分類のアップデートのうち、2018 年度以降における室内空気汚染関連物質のアップデートをレビューした。スチレンが発がん性分類 2B (ヒトに

対して発がん性があるかもしれない) から 2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある) に格上げとなっている。また、接着剤や塗料等に使用されるアクリル酸エステル類の発がん性分類がアップデートされており、引き続き検討予定となっている。

諸外国における取り組みは、室内空気質ガイドラインの作成に重点が置かれている。目標となる気中濃度を設定し、それを目指した発生源対策等を行うアプローチである。とりわけドイツ連邦環境庁は、継続的に室内空気質ガイドラインを設定している。フランスとカナダも、ドイツほど頻度は高くないが、継続的に室内空気質ガイドラインを新設している。また、室内濃度指針値の新規策定や既存策定物質の改定に資する有害性情報を収集しており、計画通り進捗している。これらの調査結果は、本研究で最終的にとりまとめる室内空気汚染物質の室内濃度指針値策定における科学的エビデンスに反映させる。

## C11: 気道刺激性および皮膚刺激性に関する情報収集・不足データの補完

### 1) 情報収集

我が国の GHS 分類評価結果 (平成 30 年 12 月更新) で気道刺激性に分類されている化学物質は、8 物質中 4 物質 (酢酸エチル, 酢酸ブチル, MIBK, PGMEA) であった。それら 4 物質についてアメリカ合衆国産業衛生専門官会議 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists: ACGIH) における評価結果および日本産業衛生学会における許容濃度等の勧告から判断した結果、なかでも MIBK の有害性が高いことが示唆された。なお、対象とした 11 物質について GHS 分類評価結果で皮膚腐食性/刺激性に分類されている物質はなかった。

### 2) 不足データの補完

ヒト気管および肺組織の mRNA 発現レベルを

中央値ならびに平均値で比較した結果、気管では、TRPV1 > TRPA1 >> TRPM8, 肺では、TRPV1 > TRPA1 >> TRPM8 であった。TRPA1 ならびに TRPV1 に関して、気管と肺組織で発現レベルを比較したところ、中央値、平均値および最大値いずれについても、肺よりも気管組織で高かった。また、TRPV1 については、気管ならびに肺のいずれの組織においてもその発現個体差は数倍であったのに対して、TRPA1 に関しては、肺組織における mRNA 発現レベルは 40 倍以上、気管組織においては 100 倍以上の個体差が認められることが明らかになった。

#### **C12: 吸収・分布・代謝・排泄に関する情報収集不足データの補完**

##### 1) PGMEA

PGMEA をラットに吸入曝露させると、速やかに吸収され広範囲でプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) へと加水分解されることが報告されていた。また、<sup>14</sup>C ラベルした PGMEA をラットへ吸入曝露させ、分布を調べた研究では、<sup>14</sup>C は皮膚、肝臓、血液への分布がみられた。さらに、脂肪、腎臓、脳でも検出されたが、これらの部位での存在量は血液中よりも低かった。PGMEA は吸収部位、血中および組織のカルボキシエステラーゼにより速やかに PGME へと加水分解された後、プロピレングリコール、PGME の硫酸塩およびグルクロン酸抱合体へと代謝されることが明らかにされており、プロピレングリコールはさらに代謝を受け CO<sub>2</sub> として排泄されることが考えられている。<sup>14</sup>C ラベルした PGMEA をラットへ吸入曝露させた研究から、48 時間以内に約 53% が CO<sub>2</sub> として排泄され、約 26% が尿中に排泄されることが示されている。PGMEA に曝露されたラットの鼻粘膜で組織学的変化が見られるとの報告もあり、鼻粘膜における加水分解で生じた酢酸の関与が示唆されている。

##### 2) DEGME

DEGME は皮膚から速やかに吸収されると考えられており、ガラス拡散セルを用いた実験によりヒト表皮膜への浸透速度は 0.206 mg/cm<sup>2</sup>/hr であることが明らかにされている。吸収された DEGME は、アルコールデヒドロゲナーゼとシトクロム P450 により、2-メトキシエタノールおよびメトキシ酢酸に代謝されることが報告されている。また、ラットに経口投与した場合、50~60% がメトキシ酢酸、18~25% がメトキシアセチルグリシンとして尿中へ排泄されたとの報告もなされている。DEGME は生殖毒性が報告されており、代謝物である 2-メトキシエタノールおよび 2-メトキシ酢酸の関与が示唆されている。

##### 3) DEGEE

ラットに DEGEE を単回経口投与した場合、血漿中濃度は 15~30 分後に最大値を示すことが報告されている。また、<sup>14</sup>C ラベルした DEGEE では、投与 168 時間後にほとんどの組織で <sup>14</sup>C が検出され、特に下垂体、甲状腺、副腎、および骨髄では高濃度の <sup>14</sup>C が検出されたことから、これらの臓器への選択的な分布が示唆されていた。ラットにおいて DEGEE は、経口投与後、エトキシエトキシ酢酸 (83%) およびジエチレングリコール (5.4%) へと代謝されることが明らかにされており、ラットでは投与した DEGEE の大部分が 24 時間以内にエトキシエトキシ酢酸およびジエチレングリコールとして尿中へ排泄され、未変化体の尿中排泄は僅かであった。一方、ヒトでは、投与量の約 68% が 12 時間以内にエトキシエトキシ酢酸として尿中排泄されることが報告されている。DEGEE の代謝物であるジエチレングリコールの経口投与時の毒性として頭痛が報告されていることから、DEGEE は体内でジエチレングリコールに代謝され、シックハウス症候群の症状の一つである頭痛を引き起こしている可能性が示唆された。

本研究では、室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質のうち、PGMEA, DEGME および DEGEE について、体内動態に関する論文を調査した。その結果、実験動物およびヒトにおけるこれらの化合物の体内動態に関して、室内濃度指針値の見直しに必要と思われる情報が得られた。

#### D. まとめ

厚生労働省のシックハウス検討会は、2018年12月27日に第23回検討会を開催し、キシレン、DnBP, DEHP について指針値の改定を行った（平成31年1月17日薬生発0117第1号厚生労働省医薬・生活衛生局長通知）。室内濃度指針値の改定は、実に17年ぶりである。他方、第23回検討会までに詳細曝露評価および詳細リスク評価を実施してきた2E1H, TPML, TPDI については、関係者が対策を講ずるに当たり、科学的知見のさらなる収集が必要であり、また技術的観点から実効性に疑義のある値が提案されている可能性があるとのパブリックコメント等の意見を踏まえ、ヒトへの安全性に係る情報、代替物の情報等を引き続き集積し、国際動向も踏まえながら、指針値について再検討することとなった。

本研究課題に参画する6名の研究者（酒井、神野、香川、田辺、東、斎藤）は、シックハウス検討会の構成員を務めており、本研究課題における【標準試験法グループ】および【リスク評価グループ】の研究成果を随時提供することにより検討会の円滑な運営に引き続き貢献していく。さらに、厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室の担当官と定期的に協議することにより、指定型研究の使命を果たすべく、行政ニーズの把握と支援体制の構築を強化していく。

#### E. 健康危険情報

なし

#### F. 研究発表

##### 1. 著書

- 1) 香川（田中）聡子, 遠藤治, 斎藤育江, 酒井信夫, 神野透人, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治: 4.4 空気試験法, 公益社団法人日本薬学会, 日本薬学会編 衛生試験法・注解2020, 金原出版, 2020, 1027-1214.
- 2) Kenichi Azuma: Guidelines and Regulations for Indoor Environmental Quality, Indoor Environmental Quality and Health Risk toward Healthier Environment for All, Springer, 2019, 303-318.
- 3) 東賢一: [対策] 室内汚染対策/室内環境指針値, [物質編] マンガン及びその化合物, 大気環境の事典, 朝倉書店, 2019, 274-275, 409.
- 4) 東賢一: WHO, 諸外国の空気質ガイドライン, 最新の抗菌・防臭・空気質制御技術, テクノシステム, 2019, 515-518.

##### 2. 論文発表

- 1) Azuma K, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Sakai S: Risk assessment concepts and approaches for indoor air chemicals in Japan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **225**, 113470 (2020).
- 2) Tanaka-Kagawa T, Saito I, Onuki A, Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y, Oizumi S, Chiba M, Uemura H, Miura N, Kawamura I, Hanioka N, Jinno H: Method validation for the determination of phthalates in indoor air by GC-MS with solid-phase adsorption/solvent extraction using octadecyl silica filter and styrene-divinylbenzene copolymer cartridge. *BPB Reports*, **2**, 86-90 (2019).
- 3) Okamoto Y, Jinno H, Itoh S, Shibutani S: Carcinogenic potential of fluorinated estrogens in mammary tumorigenesis. *Toxicology Letters*, **318**, 99-103 (2020).
- 4) Takeuchi S, Tanaka-Kagawa T, Saito I, Kojima H,

- Jinno H: Distribution of 58 semi-volatile organic chemicals in the gas phase and three particle sizes in indoor air and house dust in residential buildings during the hot season in Japan. *BPB Reports*, **2**, 91-98 (2019).
- 5) Kim H, Tanabe S, Koganei M: A study on development of on-site measurement method to measure SVOC emission rate. Healthy Buildings 2019 Asia, Changsha, China, Article ID: 1388912 (2019).
  - 6) Kim H, Tanabe S, Koganei M; The emission rate of newly regulated chemical substances from building materials, IAQVEC 2019, 10th Int. Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in building, Bari Italy (2019).
  - 7) 小谷菜緒, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真: 建材から発生する未規制物質の放散速度に関する調査, 日本建築学会中国支部研究発表会, 421 (2020).
  - 8) 石田将大, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真: 一般住宅における仕上げ材からの準揮発性有機化合物(SVOC)の放散速度測定－現場測定法の開発－, 日本建築学会中国支部研究発表会, 420 (2020).
  - 9) Sugaya N, Takahashi M, Sakurai K, Tahara M, Kawakami T: Headspace GC/MS analysis of residual solvents in dietary supplements, cosmetics, and household products using ethyl lactate as a dissolution medium. *Journal of AOAC International*, **103**, 407-412 (2020).
  - 10) Azuma K, Uchiyama I, Tanigawa M, Bamba I, Azuma M, Takano H, Yoshikawa T, Sakabe K: Chemical intolerance: involvement of brain function and networks after exposure to extrinsic stimuli perceived as hazardous. *Environmental Health and Preventive Medicine*, **24**, 61 (2019).
  - 11) Azuma K, Uchiyama I, Kunugita N: Factors affecting self-reported chemical intolerance: a five-year follow-up study in Japan. *Journal of Psychosomatic Research*, **118**, 1-8 (2019).
  - 12) Araki A, Azuma K, et al.: Occupational exposure limits for cumene, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, silicon carbide whisker, benzyl alcohol, and methylamine, and carcinogenicity, occupational sensitizer, and reproductive toxicant classifications. *Journal of Occupational Health*, **61**, 328-330 (2019).
  - 13) 東賢一: 室内化学物質汚染の現状と対策. クリーンテクノロジー, *in press* (2020).
  - 14) 東賢一: 今後の室内化学物質汚染. 空気清浄, **57**, 15-20 (2019).
  - 15) 東賢一: 健康リスクの立場からみた環境過敏症の予防について. 室内環境, **22**, 203-208 (2019).
  - 16) Hanioka N, Isobe T, Ohkawara S, Ochi S, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Hydrolysis of di(2-ethylhexyl) phthalate in humans, monkeys, dogs, rats, and mice: An in vitro analysis using liver and intestinal microsomes. *Toxicology in Vitro*, **54**, 237-242 (2019).
- ### 3. 学会発表
- 1) 河上強志, 伊佐間和郎, 五十嵐良明, 神野透人: 揮発性及び準揮発性有機化合物類の in chemico 試験による感作性評価, 第 28 回環境化学討論会 (2019.6).
  - 2) 金澤希, 大橋和幸, 尾前悠斤, 大河原晋, 森葉子, 磯部隆史, 越智定幸, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: ヒト気道及び肺組織における TRP イオンチャネルの発現個体差, 第 46 回日本毒性学会学術年会 (2019.6).
  - 3) 森葉子, 永井萌子, 河合美樹, 大河原晋, 磯部隆史, 青木明, 植田康次, 岡本誉士典, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: バニリンおよびその類縁化合物による TRPA1 活性化の種差に関する研究, 第 46 回日本毒性学会学術

- 年会 (2019.6).
- 4) 内藤光梨, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫, 神野透人: 居住住宅の総揮発性有機化合物(TVOC)放散速度に関する研究, 第65回日本薬学会東海支部 総会・大会 (2019.7).
  - 5) 永井萌子, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: フェルラ酸エステル類による TRPA1 活性化に関する研究, 第65回日本薬学会東海支部大会 (2019.7).
  - 6) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明: スプレー製品中の揮発性有機化合物のスクリーニング調査における前処理法の比較, 第32回におい・かおり環境学会 (2019.8).
  - 7) 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: 苦味物質によって惹起される消化管内分泌細胞のシグナル伝達に関する研究, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー (2019.8).
  - 8) 永井萌子, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: フェルラ酸およびその類縁化合物による Transient Receptor Potential Ankyrin 1(TRPA1)の活性化機序に関する研究, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー (2019.8).
  - 9) 尾前悠斤, 金澤希, 大橋和幸, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: ヒト気道および肺組織における TRPA1, TRPV1, TRPM8 mRNA 発現量の個体差, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー (2019.8).
  - 10) 磯部隆史, 大河原晋, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 埴岡伸光: ヒトの肝臓, 小腸および肺における 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラートの加水分解反応: ミクロゾーム画分を用いる *in vitro* 解析, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー (2019.8).
  - 11) 酒井信夫: 室内濃度指針値の改定について, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー (2019.9).
  - 12) 東賢一: 室内環境汚染による健康リスクと今後の課題, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー (2019.9).
  - 13) 酒井信夫: 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究, 環境科学会 2019 年会 (2019.9).
  - 14) 田原麻衣子, 酒井信夫, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 大野浩之, 若山貴成, 横山結子, 神野透人, 河上強志, 五十嵐良明: 室内空気中揮発性有機化合物試験法の妥当性評価, 環境科学会 2019 年会 (2019.9).
  - 15) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 磯部隆史, 五十嵐良明, 大河原晋, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: 金属類のハウスダストを介した曝露, 第5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 (2019.9).
  - 16) 永井萌子, 森葉子, 大河原晋, 磯部隆史, 青木明, 岡本誉士典, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: TRPA1 を介する侵害刺激の種差に関する研究, 第5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 (2019.9).
  - 17) 奥村紗希, 磯部隆史, 笠松碧, 神野透人, 香川 (田中) 聡子, 大河原晋, 埴岡伸光: ヒトの肝臓, 小腸および肺のミクロゾームによる 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラートの加水分解反応, 第5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 (2019.9).

- 18) 大橋和幸, 尾前悠斤, 金澤希, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト肺および気管組織で発現する TRP チャネル, 第 63 回日本薬学会関東支部大会 (2019.9).
- 19) Kim H, Tanabe S, Koganei M: The emission rate of newly regulated chemical substances from building materials, IAQVEC 2019, 10th Intl. conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy conservation in building (2019.9).
- 20) Kim H, Tanabe S, Koganei M: A study on development of on-site measurement method to measure SVOC emission rate, Healthy Buildings 2019 Asia (2019.10).
- 21) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 大河原晋, 磯部隆史, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 室内環境中における金属の曝露, メタルバイオサイエンス研究会 2019 (2019.10).
- 22) 酒井信夫: 室内濃度指針値の改定について, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12).
- 23) 酒井信夫, 田原麻衣子, 高木規峰野, 五十嵐良明, 千葉真弘, 柴田めぐみ, 沼野聡, 阿部美和, 竹熊美貴子, 横山結子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 平山智士, 柚木悦子, 小林浩, 鈴木光彰, 山本優子, 大野浩之, 南真紀, 藤本恭史, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 吉村裕紀, 塩川敦司: 平成 30 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12).
- 24) 田原麻衣子, 河上強志, 酒井信夫, 五十嵐良明: 芳香・消臭・脱臭剤等中のグリコール類およびフタル酸エステル類の実態調査, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12).
- 25) 大泉詩織, 千葉真弘, 大貫文, 斎藤育江, 香川(田中)聡子, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空气中グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の分析について, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12).
- 26) 河上強志, 田原麻衣子, 五十嵐良明: 芳香・消臭・脱臭剤中のイソチアゾリノン系防腐剤の分析法の開発及び実態調査, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12).
- 27) 田原麻衣子, 高木規峰野, 田中礼子, 村木沙織, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 酒井信夫, 五十嵐良明: フタル酸エステル類の加熱脱離法および溶媒抽出法の比較検討, 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12).
- 28) 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 大泉詩織, 千葉真弘, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 環境試料中フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの分離定量法, 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12).
- 29) 大貫文, 菱木麻佑, 田原麻衣子, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 酒井信夫, 斎藤育江, 小西浩之, 守安貴子: 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 VOCs 標準法における石英ウールへの吸着について, 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12).
- 30) 香川(田中)聡子, 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境中でのハウスダストを介する金属類の曝露, 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12).
- 31) 古田貴大, 川端雄資, 宇津木貴子, 白畑辰弥, 中森俊輔, 香川(田中)聡子, 神野透人, 小林義典: TRPV1 構造活性相関解明に向けた 7 位

Evodiamine 誘導体の合成研究, 日本薬学会第 140 年会 (2020.3).

- 32) 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 磯部隆史, 大河原晋, 香川 (田中) 聡子, 埴岡伸光, 神野透人: Ethyl Ferulate によって惹起される消化管内分泌細胞のシグナル伝達に関する研究, 日本薬学会第 140 年会 (2020.3).
- 33) 門松隆夫, 大河原晋, 磯部隆史, 香川 (田中) 聡子, 金谷貴行, 羽田紀康, 大塚功, 埴岡伸光: *Hirsutella rhossiliensis* 糖脂質合成類縁体による THP-1 細胞の LPS 誘導性炎症メディエーター産生の抑制, 日本薬学会第 140 年会 (2020.3).
- 34) 奥村紗希, 磯部隆史, 大河原晋, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 埴岡伸光: ヒト肺マイクロゾームにおける吸入ステロイド薬の加水分解反応に対する 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラートの影響, 日本薬学会第 140 年会 (2020.3).
- 35) 大橋和幸, 金澤希, 尾前悠斤, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: ヒト気道および肺上皮由来細胞株における TRP チャネルの発現, 日本薬学会第 140 年会 (2020.3).
- 36) 藤崎那菜, 柳田邦臣, 磯部隆史, 大河原晋, 越智定幸, 小藤恭子, 村田慶史, 埴岡伸光: 河川における汚染化学物質の吸着除去を目指した高分子ゲルビーズの開発, 日本薬学会第 140 年会 (2020.3).
- 37) 小谷菜緒, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真: 建材から発生する未規制物質の放散速度に関する調査, 日本建築学会中国支部研究発表会 (2020.3).
- 38) 石田将大, 金炫兌, 田辺新一, 小金井真: 一般住宅における仕上げ材からの準揮発性有機化合物(SVOC)の放散速度測定—現場測定法の開発—, 日本建築学会中国支部研究発表会 (2020.3).

## G. 知的財産権の出願・登録状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

室内濃度指針値代替化学物質の調査研究

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

室内空気環境汚染化学物質は、シックハウス症候群や喘息等の病因あるいは増悪因子となることから、厚生労働省では揮発性／準揮発性有機化合物 13 物質に室内濃度指針値を定めている。近年、室内濃度指針値策定 13 物質の代替化学物質等による室内空気環境汚染が報告されるようになり、シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（シックハウス検討会）において、室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質リストが提案され、それらの曝露評価・リスク評価が室内濃度指針値見直しスキームに基づいて進行中である。

本研究では、シックハウス検討会における審議に必要な科学的エビデンスを集積することを目的として、室内濃度指針値策定物質のうち、殺虫剤等の用途で使用される化学物質およびそれらの代替物質について生産量、販売量、市場流通量等の調査を実施した。具体的には、クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ及びこれら 3 物質の代替化学物質について、平成 15 年の建築基準法の改正以前（平成 14 年）から現在（平成 29 年）までの居室を有する建築物への使用状況等に関する情報を収集した。

## A. 目的

近年、室内濃度指針値策定物質の代替化学物質による室内空気汚染が報告されるようになってきている。シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（シックハウス検討会）では、室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質リストが提案され、それらの曝露評価・リスク評価が「室内濃度指針値見直しスキーム」に基づいて進められている。「室内濃度指針値見直しスキーム」では、新たに指針値を設定する化学物質の採用に当たり考慮すべき項目の一つに、居住環境内における揮発性有機化合物の実態調査で高濃度・高頻度で検出される化学物質を対象として室内濃度指針値の採用を検討することになっているが、室内空気汚染に

よる健康被害の拡大や発生防止のためには、その要因となる化学物質のリスク管理が重要であり、室内空気を汚染する可能性のある化学物質について、先んじて対策を講じる必要がある。

本研究では、シックハウス検討会における審議に必要な科学的エビデンスを集積することを主たる目的として、室内濃度指針値策定物質のうち、殺虫剤等の用途で使用されるクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ及びこれら 3 物質の代替化学物質について生産量、販売量、市場流通量等の調査を実施した。

## B. 方法

### 1. 室内濃度指針値が設定された物質に関する使

## 用状況調査

### 調査対象物質

厚生労働省が室内濃度指針値を策定している化学物質のうち、クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの3物質を対象とした。

### 調査方法

#### (1) 定性的な使用状況

環境省では、農薬取締法や薬機法の適用を受けない殺虫剤等の製造や防除業者の実態等を把握することを目的として「殺虫剤等に関する実態調査」を実施している。その概要を表1～表4に示す。

当該調査では、平成18、25及び26年度時点における殺虫剤、殺菌剤、除草剤等の生物の防除に用いられる薬剤のうち、農薬取締法や薬機法の適用を受けず、環境中への拡散のおそれの高い方法で使用されるもの（不快害虫用殺虫剤、シロアリ防除剤、繊維用防虫・防カビ剤、家庭用カビ取り剤、非農耕地用除草剤等）について、製造・輸入量、出荷量、有効成分等に関する情報の収集・整理等を行っている。

そこで、上記の調査を活用して調査対象3物質の定性的な使用状況を整理した。また、上記の調査に加えて、環境省が実施する「化学物質の環境リスク評価」や、論文等での室内濃度の実測調査、及び各種メーカーのホームページ等から情報収集を行い、定性的な使用状況を把握した（表5）。

#### (2) 定量的な使用状況

「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（以下「化管法」）では、第一種指定化学物質として462物質が指定（調査対象3物質を全て含む）されており、これら物質の環境排出量を集計・推計し、公表している。そのうち、対象事業者から届け出られた排出量以外の環境排出量（以下、届出外排出量）では、1項目として「殺虫剤」を推計対象としている（表6）。

当該推計は、業界団体等を通じた会員企業へのアンケート調査結果に基づいており、平成14年度から平成29年度までの使用状況に関する情報が入手できる。平成14年度から平成29年度までに実施されたアンケート調査票の送付数と回答数を表7に示す。会員企業へアンケート調査を実施した業界団体からは、各年度、総出荷量の90%以上は補足できているとの回答が得られている。

## 2. 代替物質に関する使用状況調査

### 調査対象物質

1. 室内濃度指針値が設定された物質に関する使用状況調査の結果から、2002年（平成14年）時点では、クロルピリホスはシロアリ防除剤、ダイアジノンは家庭用殺虫剤及び不快害虫用殺虫剤（対象種は特定できず）、フェノブカルブは不快害虫用殺虫剤（対象種は主にアリ類）が中心的な用途であると推察された。

そこで、本調査ではシロアリ防除剤（特に家庭使用）、家庭用殺虫剤、不快害虫用殺虫剤として平成14年から平成29年にかけて出荷量が増加傾向にある可能性がある物質を対象とする。ただし、フェノブカルブについては、2017年（平成29年）時点でも不快害虫用殺虫剤として使用されており、その量は平成14年から平成29年度にかけて顕著に減少しているわけではないため、代替は進んでいないことが推察される（表9）。

### 調査方法

#### (1) 定性的な使用状況

代替物質の定性的な使用状況は、1. 室内濃度指針値が設定された物質に関する使用状況調査と同じく、「殺虫剤等に関する実態調査」を活用することができる。

当該調査では、用途別に各有効成分が含まれる製剤数が把握できるため、平成18年度～平成26年度の調査にかけて、新たに登場した有効成分や、

製剤数が増加した有効成分は代替物質として出荷量が増加している可能性が高いと考えられる。また、**表 5** で整理した情報源も合わせて活用することができる。特に、近年の実測調査において検出が確認された有効成分は、代替物質として出荷されている可能性がある。

## (2) 定量的な使用状況

代替物質の定量的な使用状況は、**1. 室内濃度指針値が設定された物質に関する使用状況調査**と同じく、化管法に基づく届出外排出量推計の結果を活用することができる。

当該調査では、ダイアジノン、フェノブカルブを除き 21 有効成分の出荷量を把握しており、平成 14 年度～平成 29 年度にかけて出荷量が増加している有効成分は代替物質として使用されている可能性が高いと考えられる。

また、(1) 定性的な使用状況 の調査結果から使用量が多い可能性が高い物質のうち、化管法に基づく届出外排出量が得られない物質については、化審法 に基づく製造輸入数量のデータを活用する。化審法では、国内で年間 1t 以上製造もしくは輸入される化学物質の製造輸入数量を毎年公表しており、詳細な用途別の製造量等は把握できないまでも、その製造量等の増減から使用量の増減を推測できる可能性がある (**表 8**)。

なお、当該調査では、第 55 条で規定されるように、食品衛生法、農薬取締法、肥料取締法、飼料の安全性の確保及び品質の改善に関する法律、及び薬機法で規定される用途に供する化学物質の製造輸入数量は把握されていない。そのため、不快害虫用殺虫剤、繊維製品防虫剤、シロアリ防除剤等に供する化学物質の製造輸入数量は把握されている一方、薬機法で規制されている防疫用殺虫剤や、農薬取締法で規制されている農薬の製造輸入数量は把握されていない。これにより、家庭で使用される殺虫剤と農薬両方で使用される有効成分については、前者のみを把握できる点は当該情報の利

点である。ただし、薬機法で規制・管理が行われている家庭用殺虫剤に供する化学物質の製造輸入数量は、当該情報では把握できないことに注意が必要である。

## C. 結果

### 1. 室内濃度指針値が設定された物質に関する使用状況調査

#### (1) 定性的な使用状況

「殺虫剤等に関する実態調査」において回答された製剤へのクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの使用状況を**表 9～表 11**に示す。

クロルピリホスについては、いずれの年度の調査においても使用された報告はなく、ダイアジノンについても、平成 18 年度調査で 1 製剤のみに含まれることにとどまった。一方で、フェノブカルブについては、平成 18、25 及び 26 年度いずれの調査でも使用実績が確認でき、主に不快害虫用殺虫剤に使用されていることが分かった。

なお、平成 26 年度の調査によれば、フェノブカルブが使用された 14 製剤のうち、12 剤はアリ類を対象種とした製剤であり、巣への移送及び巣中での殺虫効果を期待したもの、もしくは忌避を目的としたものが多いため、固形剤が中心になっていると推察された。

次に、**表 5** の情報源から得られた情報を**表 12**にとりまとめた。

環境省の初期リスク評価書の用途情報<sup>5)</sup>や、吉田ら (2003 年)<sup>7)</sup>及び野口ら (2017 年)<sup>10)</sup>が実施した実測調査における追加のヒアリング調査から、クロルピリホスについては 2003 年以前に幅広くシロアリ防除剤として使用され、室内でも検出されていた。また、齋藤ら (2003 年)<sup>8)</sup>の実測調査から、オフィスビルよりも家庭用で使用されている可能性が高かったことが示唆された。ただし、家庭の電気掃除機の集じん袋を実測した吉田ら (2002 年)<sup>7)</sup>と野口ら (2017 年)<sup>10)</sup>の調査を比較

すると、最大濃度は 20.4 µg/g から 0.48 µg/g に減少しており、室内汚染レベルは低減していると考えられた。

ダイアジノンについては松村ら（1998 年）<sup>6)</sup>、吉田ら（2003 年）<sup>7)</sup>で実施された実測調査で検出率は低く、2000 年前後で家庭用の使用は既に限られていたことが示唆された（野口ら（2017 年）<sup>10)</sup>が実施した実測調査から近年も使用されていない）。ただし、齋藤ら（2003 年）<sup>8)</sup>の実測調査からオフィスビルにおける防疫用殺虫剤として使用されていた実態が確認され、これについては近年の使用状況を裏付ける実測調査は確認できなかった。

また、生活害虫防除剤協議会や日本シロアリ対策協会の会員企業の製品情報から、不快害虫用殺虫剤及びシロアリ防除剤それぞれ 182、137 剤に含まれる有効成分の情報を収集した。これらの剤のうち、クロルピリホス及びダイアジノンが含まれる剤は存在しなかった。一方で、フェノブカルブについては不快害虫用殺虫剤で 9 剤（9/182 = 4.9%）、シロアリ防除剤で 2 剤（2/137 = 1.5%）に含有されており、平成 18、25 及び 26 年に実施された「殺虫剤等に関する実態調査」で報告された使用状況と顕著な変化はない（平成 26 年度時点で不快害虫用殺虫剤に 12 剤（12/149 = 8.1%）、シロアリ防除剤に 1 剤（1/100 = 1.0%）と推察された（詳細は表 22、表 23）。

なお、本調査では各社ホームページで有効成分が公表されていた剤の情報のみを収集しているため、国内で流通している不快害虫用殺虫剤やシロアリ防除剤に含まれる有効成分を網羅的に収集できているわけではないことに注意が必要である。

## (2) 定量的な使用状況

化管法に基づく届出外排出量推計のうち、殺虫剤の項目について平成 14 年度から平成 29 年度の使用別出荷量の経年変化を図 1～図 3 に示した。この期間、出荷量の報告があった物質はダイアジノン及びフェノブカルブのみであった。

ダイアジノンについては、平成 14 年度から平成 19 年度にかけて出荷量が激減（H14fy→H19fy: 94%減少）し、その後も緩やかな減少傾向（H19fy→H29fy: 74%減少）が見られた。用途別に見ると、平成 14 年度時点では、多様な用途で使用されていた一方、平成 19 年度以降には、「不快害虫用殺虫剤」や「家庭用殺虫剤」では使用されなくなっており、家庭での使用がほとんどなくなっていると推察される。一方で出荷量としては減少したものの、防疫用殺虫剤としては現在も使用されていることが分かる。上述の点は、表 12 でとりまとめた「家庭用の使用は限られていることが示唆」、「オフィスビルにおける防疫用殺虫剤として使用」と概ね一致する。

フェノブカルブについては、調査開始年度（平成 14 年度）を除けば、平成 15 年度から平成 28 年度にかけて緩やかな減少傾向（H15fy→H28fy: 57%減少）が見られ、平成 28 年度から平成 29 年度にかけては激減（H28fy→H29fy: 78%減少）した。用途別に見ると、その構成に大きな変化はなく「シロアリ防除剤（業務）」、「不快害虫用殺虫剤」がほぼ 100%を占めており、平成 29 年度でも不快害虫用殺虫剤として、約 5,000 kg/年が出荷されている。上述の点は、表 9 で少なくとも平成 18 年度～平成 26 年度にかけて不快害虫用殺虫剤としてアリ類を対象に使用されると推察したことと一致する。

## 2. 代替物質に関する使用状況調査

### (1) 定性的な使用状況

「殺虫剤等に関する実態調査」を活用して、平成 18 年度から平成 26 年度にかけて使用が増加している可能性がある有効成分を抽出するために、平成 26 年度時点の不快害虫用殺虫剤とシロアリ防除剤に含まれていた有効成分（製剤数ベース）を表 13、表 14 に整理した（不快害虫用殺虫剤：4 剤以上、シロアリ防除剤：3 剤以上）。また、当該

剤が平成 18 年度や平成 25 年度ではどの程度製剤に含まれていたかをあわせて整理した。

なお、詳細なデータは表 15～表 20 に示した。

#### 【不快害虫用殺虫剤】

平成 26 年度時点では、調査を行った製剤数(149)に対する各有効成分が含有されていた製剤数割合の上位 5 有効成分は、ペルメトリン(17)、ピレトリン(16)、フタルスリン(テトラメトリン)(16)、エトフェンプロックス(13)、フェノブカルブ(12)であった。当該成分は、いずれも平成 18 年度時点では既に製剤に含有されていた実績があり、ペルメトリンを除いては含有されている製剤数割合に大きな変動はなかった。なお、ペルメトリンについては、平成 18 年度から平成 26 年度にかけて含有されている製剤数割合が 2 倍以上になっているため、市場での流通が拡大している可能性がある。

上位 5 有効成分以外では、ジフルトリンやジノテフランは、平成 18 年度から平成 26 年度にかけて含有されている製剤数割合が 2 倍以上になっているほか、チアメトキサムは平成 25 年度の調査から含有が確認された有効成分であるため、代替等により近年流通が始まった有効成分である可能性がある。

ただし、あくまで製剤数ベースでの比較であるため、実際に流通量が増加しているかどうかは、(2) 定量的な使用状況 で整理する必要がある。

#### 【シロアリ防除剤】

平成 26 年度時点では、調査を行った製剤数(100)に対する各有効成分が含有されていた製剤数割合の上位 5 有効成分は、ビフェントリン(25)、IPBC(13)、クロチアニジン(10)、エトフェンプロックス(9)、フィプロニル(9)であった。当該成分は、いずれも平成 18 年度時点では既に製剤に含有されていた実績があり、平成 18 年度から平成 26 年度にかけて製剤数割合に大きな変動はなかった。

上位 5 有効成分以外では、ヘキサコナゾールは、

平成 18 年度から平成 26 年度にかけて含有されている製剤数割合が 2 倍以上になっているほか、プロピコナゾール、アセタミプリド等は平成 25 年度もしくは平成 26 年度の調査から含有が確認された有効成分であるため、代替等により近年流通が始まった有効成分である可能性がある。

ただし、あくまで製剤数ベースでの比較であるため、実際に流通量が増加しているかどうかは、(2) 定量的な使用状況 で整理する必要がある。

次に、表 5 の情報源のうち実測調査に関する情報を表 21 にとりまとめた。

得られた情報の中で最新の实測調査である野口ら(2017 年)<sup>10)</sup>の調査では、フェニトロチオン、ペルメトリン、S-412、パラジクロロベンゼンの 4 物質の測定がなされた。このうち、過去の調査と比較して濃度が増加した物質はパラジクロロベンゼンのみであったが、当該物質以外の 3 物質についても検出率は高く、現在も継続して使用されていることが示唆された。「殺虫剤等に関する実態調査」の結果を考慮すると、フェニトロチオンは不快害虫用殺虫剤(表 13)として、ペルメトリンは不快害虫用殺虫剤及びシロアリ防除剤(表 14)として主に使用されたと推察される。一方、S-421 は平成 18 年度ではシロアリ防除剤として 11 剤に使用されていたが、平成 26 年度では使用された実績は確認されなかったため、過去に実施した防蟻処理の影響の可能性が考えられた。また、パラジクロロベンゼンについては平成 26 年度でも繊維害虫用防虫剤として 20 剤に使用された実績があった。

また、斎藤ら(2015 年)<sup>9)</sup>の調査で実測された 7 物質(ジノテフラン、チアメトキサム、イミダクロプリド、クロチアニジン、アセタミプリド、シプロコナゾール及びプロピコナゾール)については、濃度増減の傾向を把握するための比較文献が確認できなかったが、いずれの物質も平成 26 年度の「殺虫剤等に関する実態調査」において不快害虫

用殺虫剤(表 13)もしくはシロアリ防除剤(表 14)として使用された実績がある。

生活害虫防除剤協議会や日本シロアリ対策協会の会員企業の製品情報から、不快害虫用殺虫剤及びシロアリ防除剤それぞれ 182、137 剤に含まれる有効成分の情報を収集した。その結果を表 22 及び表 23 に示す。

不快害虫用殺虫剤については製剤に含まれる有効成分数の上位 5 成分は、フタルスリン(テトラメトリン)、シフルトリン、トランスフルトリン、メトフルトリンおよびピレトリンであり、平成 18、25 及び 26 年に実施された「殺虫剤等に関する実態調査」で報告された結果と順位は入れ替わるものの概ね近い結果となった。ただし、トランスフルトリンについては平成 25 年度から平成 26 年度にかけて含有されていた製剤が 8.3% (25/302 剤) から 2.0% (3/149 剤) に減少したが(表 16 および表 17)、令和元年度(本調査)では 8.2% に再び増加した。なお、表 13 の中で、平成 18~平成 25、26 年度にかけて含有されていた製剤数割合が 2 倍以上になった有効成分については、令和元年度(本調査)では、ペルメトリンは 6.0%(H26fy: 11%)とやや減少、シフルトリンは 12%(H26fy: 8.1%)とやや増加、ジノテフランは 5.5%(H26fy: 7.4%)とやや減少、チアメトキサムは 0%(H26fy: 2.7%)と減少という結果となった。

シロアリ防除剤については製剤に含まれる有効成分数の上位 5 成分は、イミダクロプリド、シプロコナゾール、IPBC、ビフェントリンおよびクロチアニジンであり、平成 18、25 及び 26 年に実施された「殺虫剤等に関する実態調査」で報告された結果と順位は入れ替わるものの概ね近い結果となった。表 14 の中で、平成 18~平成 25、26 年度にかけて含有されていた製剤数割合が 2 倍以上となった有効成分に着目すると、令和元年度(本調査)では、ヘキサコナゾールは 9.5%(H26fy: 4.0%)と増加、プロピコナゾールは 5.8%(H26fy: 4.0%)と

やや増加、アセタミプリドは 2.2%(H26fy: 3.0%)とほぼ横ばいという結果となった。

なお、本調査では各社ホームページで有効成分が公表されていた剤の情報のみを収集しているため、国内で流通している不快害虫用殺虫剤やシロアリ防除剤に含まれる有効成分を網羅的に収集できているわけではないことに注意が必要である。詳細なデータは表 24 及び表 25 に示した。

## (2) 定量的な使用状況

化管法に基づく届出外排出量推計で出荷量が把握されている 21 有効成分について平成 14 年度から平成 29 年度の用途別出荷量の経年変化を表 27 ~表 29 に示した。

表 13、表 14 に示す相対的に多く使用されている 27 有効成分(フェノブカルブ、アルコール、ピレスロイド系化合物片は除く)のうち、届出外排出量推計で把握されている有効成分は 8 成分であった。当該成分の用途別出荷量の経年変化に関する概要を表 26 に示した。

出荷量については、横ばいもしくは減少傾向となっている物質が多いが、不快害虫用殺虫剤については、フタルスリン(テトラメトリン)及びペルメトリンの出荷量は増加傾向が見られた。また、フィプロニル、エトフェンプロックス、カルバリルの出荷量は、ほぼ横ばいであることが確認された。

なお、表 13、表 14 に整理されていない 13 有効成分のうち、出荷量が明らかに増加傾向になっている物質なかったものの、家庭用殺虫剤としては、平成 29 年度実績でジクロロベンゼンが約 20 t/年、フェンチオンが約 2 t/年、ジクロロボスが約 9 t/年出荷されていた。また、不快害虫用殺虫剤としては、平成 29 年度実績でトラロメトリンが約 1 t/年、フェンプロパトリンが約 300 kg/年、ほう素化合物が約 800 kg/年出荷されており、シロアリ防除剤としては、平成 29 年度実績でトラロメトリンが約 100 kg/年、ほう素化合物が約 100 kg/年出荷され

ている。

次に、**表 13**、**表 14** の 27 有効成分のうち、化管法に基づく届出外排出量推計で出荷量が把握されていない 19 有効成分については化審法における製造・輸入数量の整理を行った。その結果を**表 30** に示す。ピレトリン、メトフルトリン、フェノトリン等多数の物質が製造・輸入量が 1 t 未満にとどまった。また、それ以外の物質については届出事業者が 2 社以下であり、具体的な定量情報は公開されていない。

#### D. まとめ

##### 1. 室内濃度指針値が設定された物質に関する使用状況

厚生労働省が室内濃度指針値を策定している物質のうち、クロルピリホス、ダイアジノン及びフェノブカルブについて使用状況を調査した。定性的な情報は、環境省が実施している「殺虫剤等に関する実態調査」や室内濃度を測定している既往文献等から収集し、定量的な情報は化管法にもとづく PRTR 届出外排出量から収集した。これら情報源から得られた情報は以下のとおりであった。

###### 【定性的な情報】

- ・ クロルピリホスについては平成 18、25 及び 26 年度に実施されたいずれの実態調査において使用された報告はなく(**表 9-表 11**)、2017 年の電気掃除機の集塵機から検出された事例はあるものの、2003 年以前に実施した防蟻処理によるものであり非常に低濃度であった(**表 12**)。
- ・ ダイアジノンについては平成 18 年度に実施された実態調査では 1 剤のみに使用された報告があったが、平成 25 及び 26 年度に実施された実態調査では使用された報告はなかった(**表 9-表 11**)。また、1998 年及び 2003 年に実施された家庭の室内濃度の実測での検出率

は低く、家庭用での使用は 2000 年前後で既に限定されていたことが示唆された。なお、オフィスビルにおける防疫用殺虫剤については近年も使用されている可能性がある(**表 12**)。

- ・ フェノブカルブについては平成 18、25 及び 26 年度に実施されたいずれの実態調査においても使用された報告があり、主にアリ類を対象とした不快害虫用殺虫剤として使用されていた(**表 9-表 11**)。また、本調査で実施した製品への含有状況の調査においても、不快害虫用殺虫剤への使用が確認された(**表 22**)。

###### 【定量的な情報】

- ・ クロルピリホスについては家庭用殺虫剤、不快害虫用殺虫剤及びシロアリ防除剤として使用された報告はなかった。
- ・ ダイアジノンについては主に不快害虫用殺虫剤や防疫用殺虫剤として使用された報告があった。不快害虫用殺虫剤としては、平成 14～19 年度に 2～3 t/年程度の出荷実績があったが、平成 19 年度以降の出荷実績はなかった。防疫用殺虫剤としては、出荷量は減少傾向にあるものの平成 29 年度でも出荷実績があった(**図 1-図 2**)。
- ・ フェノブカルブについては主に不快害虫用殺虫剤やシロアリ防除剤として使用された報告があった。不快害虫用殺虫剤としては、平成 14～29 年度に 10 t/年程度の出荷実績があり、明確な減少傾向は見られなかった。シロアリ防除剤としては、平成 14～28 年度に 10～40 t/年程度の出荷実績があり、近年の出荷量はほぼ横ばいであった。なお、平成 29 年度のみ出荷量が激減したが、今後も同様の傾向となるかどうかは引き続き動向を確認する必要がある(**図 3**)。

###### 【総括】

- ・ クロルピリホスについては定量的にも定性的

にも平成 14 年度以降の使用実績は確認できず、2002 年 7 月の建設基準法の改正により建材への使用が禁止されたことに伴い使用されなくなったと推察される（表 9-表 11）。

- ・ ダイアジノンについては定性的にも定量的にも平成 19 年度付近までは不快害虫用殺虫剤として使用が確認されたが、平成 19 年度以降の使用は確認できなかった。ただし、防疫用殺虫剤については減少傾向ではあるものの現在も使用されていることが分かった（表 12、図 1-図 2）。
- ・ フェノブカルブについては定性的にも定量的にも平成 14 年度～令和元年度（本調査）まで継続的に使用実績が確認された。また、不快害虫用殺虫剤及びシロアリ防除剤いずれについても出荷量に明確な減少傾向は見られないため、代替は進んでいない可能性が高い。ただし、平成 28 年度から平成 29 年度にかけてはシロアリ防除剤としての出荷量が激減しており、この傾向が平成 30 年度以降も続くようであれば、別の物質に代替が進んでいる可能性があるため、引き続き動向を確認する必要がある（図 3）。

## 2. 代替物質に関する使用状況

クロルピリホス、ダイアジノン及びフェノブカルブは主にシロアリ防除剤や不快害虫用殺虫剤として使用されていたことを踏まえて、当該物質以外でシロアリ防除剤や不快害虫用殺虫剤として使用されている物質の使用状況を調査した。

定性的な情報は、環境省が実施している「殺虫剤等に関する実態調査」や室内濃度を測定している既往文献等から収集し、定量的な情報は化管法にもとづく PRTR 届出外排出量や化審法にもとづく製造・輸入数量から収集した。これら情報源から得られた情報は以下のとおりであった。

### 【定性的な情報】

- ・ 不快害虫用殺虫剤としては、令和元年度（本調査）時点でフタルスリン（テトラメトリン）、シフルトリン、トランスフルトリン及びメトフルトリンを含有している製剤数が多く、トランスフルトリンを除き、平成 26 年度に実施された実態調査と同様の傾向であった（表 22）。また、平成 18 年度から平成 26 年度にかけて含有されている製剤数割合が 2 倍以上になったペルメトリン、シフルトリン、ジノテフラン及びチアメトキサムの令和元年度における製剤数割合は、それぞれ 6.0%（H26fy: 11%）、12%（H26fy: 8.1%）、5.5%（H26fy: 7.4%）、0%（H26fy: 2.7%）となり、シフルトリンを除きやや減少した（表 13）。ただし、ペルメトリンやジノテフランはやや減少したものの、製剤数割合は 5%以上であり、一定程度使用されている可能性が高い。その他、2017 年の室内濃度の実態調査ではフェニトロチオンが検出されており、近年も使用されている可能性が示唆された（表 21）。
- ・ シロアリ防除剤としては、令和元年度（本調査）時点でイミダクロプリド、シプロコナゾール、IPBC、ピフェントリン及びクロチアニジンを含有している製剤数が多く、平成 26 年度に実施された実態調査と同様の傾向であった（表 23）。平成 18 年度から平成 26 年度にかけて含有されている製剤数割合が 2 倍以上になったヘキサコナゾール、プロピコナゾール及びアセタミプリドの令和元年度における製剤数割合は、それぞれ 9.5%（H26fy: 4.0%）、5.8%（H26fy: 4.0%）、2.2%（H26fy: 3.0%）となり、アセタミプリドを除き増加した（表 14）。そのほか、2017 年の室内濃度の実態調査ではペルメトリンが検出され、2015 年の室内濃度の実測調査ではチアメトキサムが検出されており、近年も使用されている可能性が示唆された（表 21）。

### 【定量的な情報】

- ・ 家庭用殺虫剤としては、平成 29 年度でフタルスリン（テトラメトリン）が 19.2 t/年、ジクロロベンゼンが 18.9 t/年、ジクロロボスが 8.5 t/年、フェンチオンが 1.9 t/年、ペルメトリンが 1.2 t/年の出荷実績があり、いずれの物質も最近 5 年程度の出荷量はほぼ横ばいであった（表 27）。
- ・ 不快害虫用殺虫剤としては、平成 29 年度でフタルスリン（テトラメトリン）が 14.8 t/年、カルバリルが 11.4 t/年、ペルメトリンが 2.0 t/年、トラロメトリンが 987 kg/年、エトフェンプロックスが 452 kg/年、フェンプロパトリンが 286 kg/年、フェニトロチオンが 295 kg/年の出荷実績があり、テトラメトリン、ペルメトリン、トラトメトリンの出荷量は増加傾向、カルバリルについてはほぼ横ばいであった（表 28）。
- ・ シロアリ防除剤としては、平成 29 年度時点でエトフェンプロックスが 216 kg/年、ペルメトリンが 478 kg/年程度、トラロメトリンが 126 kg/年程度の出荷実績があった。なお、近年の出荷量が増加傾向にある物質はなかった（表 29）。
- ・ PRTR 届出外排出量が得られない物質については化審法の製造輸入数量を確認し、近年増加傾向にある物質の抽出を試みたが、ほとんどの物質は製造輸入数量が 1 t 未満であり、全国で多量に使用されていることが想定される物質はなかった（表 30）。

### 【総括】

- ・ 不快害虫用殺虫剤としては、平成 26 年度の実態調査や本調査で実施した有効成分の製品への含有状況の調査から、定性的にはペルメトリン、ピレトリン、フタルスリン（テトラメトリン）、エトフェンプロックス、シフルトリン、トランスフルトリン及びメトフルトリンの出

荷量が相対的に多い可能性が高い（表 13、表 22）。また、2017 年度の室内濃度の実測調査で検出されたフェニトロチオンも一定程度使用されている可能性がある（表 21）。

- ・ 上記のうち、フタルスリン（テトラメトリン）、ペルメトリン、エトフェンプロックス、フェニトロチオンについては、平成 29 年度時点でそれぞれ 14.8 t/年、2.0 t/年、452 kg/年、295 kg/年使用された報告があり、フタルスリン（テトラメトリン）及びペルメトリンは出荷量が増加傾向にある（表 28）。ピレトリン、シフルトリン、トランスフルトリン及びメトフルトリンについては、製造・輸入量が 1 t/年に満たないもしくは製造業者が限られているおり秘匿情報のため、定量的な情報は得られなかった。
- ・ なお、当該物質以外でもカルバリル、トラロメトリンについて平成 29 年度時点で使用実績が報告されており、その使用量はほぼ横ばいもしくは増加傾向である（表 28）。
- ・ シロアリ防除剤としては、平成 26 年度の実態調査や本調査で実施した有効成分の製品への含有状況の調査から、定性的にはビフェントリン、IPBC、クロチアニジン、エトフェンプロックス、フィプロニル、イミダクロプリド及びシプロコナゾールの出荷量が相対的に多い可能性が高い（表 14）。また、2015 年の室内濃度の実態調査で検出されたチアメトキサムも一定程度使用されている可能性がある（表 21）。
- ・ 上記のうち、エトフェンプロックスについては、平成 29 年度時点で 216 kg/年使用された報告があったが、フィプロニルについては家庭用としての使用実績は報告されていない（表 29）。また、その他の物質については、製造・輸入量が 1t未満に満たないもしくは製造業者が 2 社以下で秘匿情報のため、定量的な情報は得られなかった。ただし、イミダクロ

プリドと IPBC については、「1,000 t 未満」と製造・輸入量の公表値の幅が広いものの、本調査でも含有されている製剤数の 1 位と 3 位になっている成分であるため、相対的に多く使用されている可能性が考えられる(表 23、表 30)。

- ・ なお、当該物質以外でもペルメトリン、トラロメトリンについては平成 29 年度時点で使用実績が報告されており、近年の使用量に顕著な変動は見られなかった(表 29)。

## E. 参考

### 1. 殺虫剤等に関する実態調査における有効成分の使用状況

「殺虫剤等に関する実態調査」において回答された製剤への用途別・有効成分使用数(含有する製剤数が 3 以上の有効成分のみ)は表 15～表 20 のとおりであった。

### 2. 関連業界団体の会員企業ホームページから得られた有効成分の使用状況

生活害虫防除剤協議会及び日本シロアリ対策協会の会員企業のホームページから得られた製品名及び有効成分名は表 24～表 25 のとおりであった。

## F. 文献

- 1) 環境省. 殺虫剤等に関する実態調査  
[http://www.env.go.jp/chemi/chemi/bicidesurvey/post\\_2.html](http://www.env.go.jp/chemi/chemi/bicidesurvey/post_2.html)
- 2) 生活害虫防除剤協議会会員等の有害・不快害虫用殺虫剤の取扱企業 70 社(2 つの関連工業会を含む)、家庭用カビ取り剤・防カビ剤協議会会員 18 社、日本木材保存剤工業会会員等シロアリ等防除剤の取扱企業 32 社
- 3) 生活害虫防除剤協議会会員等の有害・不快害虫用殺虫剤の取扱企業 89 社、シロアリ等防

除剤の取扱企業 30 社他、前回の調査時に回答があった企業及び及び非農耕地用除草剤を販売していると思われる企業を加えた計 111 社

- 4) 平成 18 年度調査、平成 25 年度調査のような詳細な送付先は不明
- 5) 環境省. 化学物質の環境リスク評価 第 8 巻.  
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h22-01/index.html>
- 6) 室内環境学会誌, Vol.1, No.1, pp.11-17, 1998
- 7) 室内環境学会誌, Vol.6, No.1, pp.1-8, 2003
- 8) 大気環境学会誌, Vol.38, No.2, pp.78-88, 2003
- 9) 東京健安研七報, Vol.66, pp.225-233, 2015
- 10) Indoor Environment, Vol.20, No.1, pp.11-18, 2017
- 11) 生活害虫防除剤協議会. 会員企業紹介(2020.1.10 時点).  
<https://www.seibokyo.com/home/member/>
- 12) 公益財団法人 日本シロアリ対策協会. 防除薬剤製造・販売業者名簿(2020.1.10 時点).  
<https://www.hakutaikei.or.jp/meibo/yakuzai>
- 13) 環境省. PRTR インフォメーション広場.  
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 14) 環境省. 平成 29 年度届出外排出量推計方法の詳細「3. 殺虫剤に係る排出量」.  
[https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todo\\_kedegaiH29/suikai/sanko3.pdf](https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todo_kedegaiH29/suikai/sanko3.pdf)
- 15) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律.  
[https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws\\_search/sg0500/detail?lawId=348AC0000000117#359](https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/sg0500/detail?lawId=348AC0000000117#359)
- 16) 経済産業省. 化学物質の製造輸入数量.  
[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/information/volume\\_index.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/volume_index.html)
- 17) 経済産業省. 化学物質の製造・輸入量に関する実態調査(平成 13 年度実績).

[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/information/jittaichosa\\_h13.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/jittaichosa_h13.html)

- 18) 経済産業省. 化学物質の製造・輸入量に関する実態調査（平成 16 年度実績）.

[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/information/jittaichosa\\_h16.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/jittaichosa_h16.html)

- 19) 経済産業省. 化学物質の製造・輸入量に関する実態調査（平成 19 年度実績）.

[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/information/jittaichosa\\_h19.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/jittaichosa_h19.html)

#### G. 健康危機情報

なし

#### H. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

なし

#### I. 知的所有権の取得状況

##### 1. 特許取得

なし

##### 2. 実用新案登録

なし

##### 3. その他

なし

**表 1 「殺虫剤等に関する実態調査」の調査概要**

調査年度	調査方法	調査対象	調査概要	回答状況
平成 18 年度	アンケート調査	生活害虫防除剤協議会会員等 117 社 <sup>2)</sup>	平成 17 年度に製造・出荷した該当製品の有効成分、剤型、使用場所、対象種、使用頻度、製造量、輸入量、出荷量等	60 社より 621 製剤について回答
平成 25 年度	アンケート調査	生活害虫防除剤協議会会員等 111 社 <sup>3)</sup>	平成 25 年度に製造・出荷した該当製品の有効成分、剤型、使用場所、対象種等	61 社より 746 製剤について回答
平成 26 年度	アンケート調査	生活害虫防除剤協議会会員等 129 社 <sup>4)</sup>	平成 26 年度に製造・出荷した該当製品の有効成分、剤型、使用場所、対象種等	54 社より 492 製剤について回答

**表 2 用途別の製剤数**

用途	平成 18 年度	平成 25 年度	平成 26 年度
不快害虫用殺虫剤	222	302	149
不快害虫用忌避剤	31	85	138
シロアリ防除剤	212	185	100
シロアリ忌避剤	1	0	
繊維用防虫剤	69	76	45
繊維用防カビ・防菌剤	3	0	
鳥獣用忌避	56	66	33
浴室等用カビ取り・防カビ	14	11	16
非農耕地用除草	11	4	11
コケ用駆除	2	4	—
防腐防蟻剤	—	13	—

**表 3 使用場所別の製剤数**

使用場所	平成 18 年度	平成 25 年度	平成 26 年度
屋外	237	295	186
屋内	366	391	229
両方	18	60	77

**表 4 剤型別の製剤数**

剤型	平成 18 年度	平成 25 年度	平成 26 年度
エアゾール剤	106	129	70
燻煙・蒸散剤	140	169	85
固型剤	136	208	185
液剤	239	240	152

表5 定性的な使用状況を把握するための情報源と取得できる主な情報

情報源	取得できる主な情報	文献番号
化学物質の環境リスク評価 第8巻 (環境省、2010年)	各有効成分の用途	5
室内空気中の有機リン化合物の測定法の検討とそのアプリケーションについて (松村ら、1998年)	クロルピリホス、ダイアジノンの室内環境中濃度(間接的な使用状況)	6
室内農薬汚染の指標としてのハウスダスト中残留殺虫剤調査 (吉田ら、2003年)	クロルピリホス、ダイアジノンの室内環境中濃度(間接的な使用状況)	7
有機リン系殺虫剤の室内及び外気濃度測定 (斎藤ら、2003年)	クロルピリホス、ダイアジノンの室内環境中濃度(間接的な使用状況)	8
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 (斎藤ら、2015年)	-(クロルピリホス、ダイアジノン、フェノプカルブの室内環境中濃度は測定していないが、代替物質の可能性のある物質を測定しているため調査)	9
2011年から2015年に大阪地区で採取したハウスダスト中殺虫剤濃度 (野口ら、2017)	クロルピリホス、ダイアジノンの室内環境中濃度(間接的な使用状況)	10
生活害虫防除剤協議会 会員企業 HP	各社で販売されている剤に含まれる有効成分情報 (2020年1月時点)	11
公益財団法人日本シロアリ対策協会 防除薬剤製造・販売業者 HP	各社で販売されている剤に含まれる有効成分情報 (2020年1月時点)	12

表6 届出外排出量推計において推計対象としている薬剤

薬剤種類	対象害虫	主な散布主体
家庭用殺虫剤	衛生害虫 (蚊、ハエ、ゴキブリ、ノミ、ナンキンムシ、イエダニ、シラミ、屋内塵性ダニ類等薬機法で規定された虫)	家庭
防疫用殺虫剤		自治体、防除業者
不快害虫用殺虫剤	不快害虫 (ハチ、ブユ、ユスリカ、ケムシ、ムカデ等)	家庭
シロアリ防除剤	シロアリ	防除業者、家庭

表7 アンケート調査票の送付数及び回答数

薬剤種類	アンケート	H14fy	H15fy	H16fy	H17fy	H18fy	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy
家庭用殺虫剤	送付数	23	20	18	21	21	21	19	19	19	18	17	17	16	17	17	17
	回答数	不明	不明	不明	15	15	15	17	13	14	13	13	14	14	13	13	13
防疫用殺虫剤	送付数	13	12	12	14	17	19	16	15	11	7	7	7	7	8	8	8
	回答数	13	12	11	13	17	15	14	14	11	7	7	7	7	8	8	8
不快害虫用殺虫剤	送付数	21	25	25	33	31	21	22	22	22	22	18	18	22	17	17	22
	回答数	10	25	25	33	29	19	22	22	22	19	18	18	22	17	17	17
シロアリ防除剤	送付数	42	49	48	43	42	41	41	40	38	38	37	34	34	34	34	42
	回答数	30	35	34	36	32	33	31	31	30	32	30	32	32	30	30	30

**表 8 定量的な使用状況を把握するための化審法に関する情報源**

情報源	取得できる主な情報	文献番号
化学物質の製造・輸入量に関する実態調査（平成 13 年度実績）	化審法における既存化学物質（約 26,000 種）の平成 13 年度における年間製造・輸入数量及び用途	17
化学物質の製造・輸入量に関する実態調査（平成 16 年度実績）	化審法における既存化学物質及び化審法第 4 条第 4 項の規定に基づき公示された化学物質等の平成 16 年度における年間製造・輸入数量及び用途	18
化学物質の製造・輸入量に関する実態調査（平成 19 年度実績）	化審法における既存化学物質及び化審法第 4 条第 4 項の規定に基づき公示された化学物質等の平成 19 年度における年間製造・輸入数量及び用途	19
化学物質の製造輸入数量（平成 23～平成 29 年度実績）	化審法における既存化学物質の年間製造・輸入数量（平成 23～平成 29 年度）	16

**表 9 用途別の製剤数**

有効成分名	平成 18 年度	平成 25 年度	平成 26 年度
クロルピリホス	なし	なし	なし
ダイアジノン	不快害虫用殺虫剤：1 剤	なし	なし
フェノブカルブ	不快害虫用殺虫剤：23 剤 シロアリ防除剤：6 剤	不快害虫用殺虫剤：23 剤 シロアリ防除剤：2 剤	不快害虫用殺虫剤：12 剤 不快害虫用忌避剤：1 剤 シロアリ防除剤：1 剤

**表 10 使用場所別の製剤数**

有効成分名	平成 18 年度	平成 25 年度	平成 26 年度
クロルピリホス	なし	なし	なし
ダイアジノン	屋外：1 剤	なし	なし
フェノブカルブ	屋内：6 剤 屋外：23 剤	屋内：2 剤 屋外：23 剤	屋内：2 剤 屋外：12 剤

**表 11 剤型別の製剤数**

有効成分名	平成 18 年度	平成 25 年度	平成 26 年度
クロルピリホス	なし	なし	なし
ダイアジノン	固型剤：1 剤	なし	なし
フェノブカルブ	エアゾール剤：1 剤 固型剤：21 剤 液剤：7 剤	固型剤：20 剤 液剤：5 剤	燻煙・蒸散剤：1 剤 固型剤：10 剤 液剤 3 剤

表 1 2 定性的な使用状況に関する情報

情報源 (公表年)	物質名	定性的な使用状況	文献番号				
環境省 (2010年)	クロルピリホス	シロアリ駆除剤として使用。住宅では土台や柱等の木の部分に吹き付けたり、床下に散布したりする方法で用いられたが、シックハウス症候群の原因物質の1つと疑われ、2002年7月の建設基準法の改正により、本物質を添加した建材の使用は禁止。家庭で用いられる園芸用の殺虫剤にもふくむものがある。	5				
	ダイアジノン	殺虫剤					
	フェノブカルブ	殺虫剤					
松村ら (1998年)	クロルピリホス 及び ダイアジノン	<p>1997～1998年にかけて、a) 改装アパート、b) 改装木造1戸建て、c) 建設6ヶ月後木造戸建て、d) 建設6ヶ月後アパート、e) 建設10ヶ月後木造戸建ての5ヶ所で左記2物質の測定を実施。</p> <table border="1"> <tr> <td>クロルピリホス</td> <td>粒子状で d)、e)それぞれ 5.6、4.1 ng/m<sup>3</sup>、ガス状で e) 10.5 ng/m<sup>3</sup> 検出</td> </tr> <tr> <td>ダイアジノン</td> <td>粒子状で e) 1.8 ng/m<sup>3</sup> 検出</td> </tr> </table> <p>防虫シートの使用（畳など）等が示唆。</p>	クロルピリホス	粒子状で d)、e)それぞれ 5.6、4.1 ng/m <sup>3</sup> 、ガス状で e) 10.5 ng/m <sup>3</sup> 検出	ダイアジノン	粒子状で e) 1.8 ng/m <sup>3</sup> 検出	6
クロルピリホス	粒子状で d)、e)それぞれ 5.6、4.1 ng/m <sup>3</sup> 、ガス状で e) 10.5 ng/m <sup>3</sup> 検出						
ダイアジノン	粒子状で e) 1.8 ng/m <sup>3</sup> 検出						
吉田ら (2003年)	クロルピリホス 及び ダイアジノン	<p>2001年6月～8月に、32家庭の電気掃除機の集じん袋の内容物を測定。</p> <table border="1"> <tr> <td>クロルピリホス</td> <td>検出率は84.4%、濃度は&lt;0.01 µg/g～20.4 µg/gで中央値は0.05 µg/g</td> </tr> <tr> <td>ダイアジノン</td> <td>検出率は7/32、濃度は0.01-0.15 µg/g</td> </tr> </table> <p>・クロルピリホスが高濃度検出された5家庭では防蟻処理を実施。室内汚染レベルは低い、防蟻剤として散布した場合は、家庭内で高濃度検出されることが示唆。 ・ダイアジノンは室内汚染がほとんど見られず、家庭用に使用することが少ないことが示唆。</p>	クロルピリホス	検出率は84.4%、濃度は<0.01 µg/g～20.4 µg/gで中央値は0.05 µg/g	ダイアジノン	検出率は7/32、濃度は0.01-0.15 µg/g	7
クロルピリホス	検出率は84.4%、濃度は<0.01 µg/g～20.4 µg/gで中央値は0.05 µg/g						
ダイアジノン	検出率は7/32、濃度は0.01-0.15 µg/g						

<p>齋藤ら (2003年)</p>	<p>クロルピリホス 及び ダイアジノン</p>	<p>2007年7月～2001年3月に、東京都内の住宅48軒（戸建33軒、集合15軒）、オフィスビル23棟で各2ヶ所において左記2物質の測定を実施。</p> <table border="1" data-bbox="596 371 1240 562"> <tr> <td data-bbox="596 371 798 465">クロルピリホス</td> <td data-bbox="798 371 1240 465">検出率は住宅で10.4%、オフィスビルは未検出、濃度は住宅で最大12.4 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td data-bbox="596 465 798 562">ダイアジノン</td> <td data-bbox="798 465 1240 562">検出率は住宅で2.1%、オフィスビルで17.4%、濃度は住宅で最大3.3 ng/m<sup>3</sup>、オフィスビルで52.3 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> </table> <p>・建物の築年数と濃度の相関なし。  ・<u>ダイアジノン</u>がオフィスビルの方で高濃度の傾向があった理由としては、測定したオフィスビルが全て特定建築物であり、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」により、ねずみ、こん虫等の防除を6ヵ月以内ごとに1回行うことが義務づけられているため、<u>オフィスビル内では定期的に殺虫剤が使用</u>されることが挙げられた。</p>	クロルピリホス	検出率は住宅で10.4%、オフィスビルは未検出、濃度は住宅で最大12.4 ng/m <sup>3</sup>	ダイアジノン	検出率は住宅で2.1%、オフィスビルで17.4%、濃度は住宅で最大3.3 ng/m <sup>3</sup> 、オフィスビルで52.3 ng/m <sup>3</sup>	<p>8</p>
クロルピリホス	検出率は住宅で10.4%、オフィスビルは未検出、濃度は住宅で最大12.4 ng/m <sup>3</sup>						
ダイアジノン	検出率は住宅で2.1%、オフィスビルで17.4%、濃度は住宅で最大3.3 ng/m <sup>3</sup> 、オフィスビルで52.3 ng/m <sup>3</sup>						
<p>齋藤ら (2015年)</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>9</p>				
<p>野口ら (2017年)</p>	<p>クロルピリホス 及び ダイアジノン</p>	<p>2011年4～6月、2012年5月、2013年4～7月、2014年4～7月、2015年5～9月にかけて、それぞれ14、6、22、13、14家庭の電気掃除機の集じん袋の内容物を測定。</p> <table border="1" data-bbox="596 1126 1240 1317"> <tr> <td data-bbox="596 1126 798 1220">クロルピリホス</td> <td data-bbox="798 1126 1240 1220">検出率は35%、最高濃度は2011～2015年それぞれ0.11、0.13、0.48、0.32、0.039 µg/g</td> </tr> <tr> <td data-bbox="596 1220 798 1317">ダイアジノン</td> <td data-bbox="798 1220 1240 1317">検出率は0%</td> </tr> </table> <p>・<u>クロルピリホスが0.1 µg/g以上の家庭では、いずれも2003年以前に防蟻処理を実施。</u>  ・<u>ダイアジノンの室内汚染はほとんど見られず、家庭用に使用されていないことが示唆。</u></p>	クロルピリホス	検出率は35%、最高濃度は2011～2015年それぞれ0.11、0.13、0.48、0.32、0.039 µg/g	ダイアジノン	検出率は0%	<p>10</p>
クロルピリホス	検出率は35%、最高濃度は2011～2015年それぞれ0.11、0.13、0.48、0.32、0.039 µg/g						
ダイアジノン	検出率は0%						

表 1 3 不快害虫用殺虫剤に含有されていた有効成分（製剤数ベース）

順位	有効成分	代表的有効成分	左記成分が含有されていた製剤数 (括弧内は調査を行った製剤数に対する割合)		
			H18fy	H25fy	H26fy
1	ペルメトリン	ピレスロイド系	10 (4.5%)	26 (8.6%)	17 (11%)
2	ピレトリン	ピレスロイド系	14 (6.3%)	22 (7.3%)	16 (11%)
3	フタルスリン (テトラメトリン)	ピレスロイド系	30 (14%)	31 (10%)	16 (11%)
4	エトフェンプロックス	ピレスロイド系	18 (8.1%)	14 (4.6%)	13 (8.7%)
5	フェノプカルブ	カーバメート系	23 (10%)	23 (7.6%)	12 (8.1%)
6	シフルトリン	ピレスロイド系	2 (0.9%)	7 (2.3%)	12 (8.1%)
7	ジノテフラン	ネオニコチノイド系	2 (0.9%)	9 (3.0%)	11 (7.4%)
8	メタアルデヒド		12 (5.4%)	14 (4.6%)	11 (7.4%)
9	ビフェントリン	ピレスロイド系	5 (2.3%)	5 (1.7%)	7 (4.7%)
10	プラレトリン	ピレスロイド系	16 (7.2%)	23 (7.6%)	7 (4.7%)
11	フェニトロチオン	有機リン系	27 (12%)	12 (4.0%)	7 (4.7%)
12	メトフルトリン	ピレスロイド系	6 (2.7%)	14 (4.6%)	6 (4.0%)
13	フェノトリン	ピレスロイド系	16 (7.2%)	12 (4.0%)	6 (4.0%)
14	プロボクスル	カーバメート系	13 (5.9%)	7 (2.3%)	5 (3.4%)
15	レスメトリン	ピレスロイド系	8 (3.6%)	11 (3.6%)	5 (3.4%)
16	フィプロニル	フェニルピラゾール系	5 (2.3%)	7 (2.3%)	4 (2.7%)
17	チアメトキサム	ネオニコチノイド系	0 (0%)	2 (3.6%)	4 (2.7%)
18	アルコール		0 (0%)	3 (1.0%)	4 (2.7%)
19	ピレスロイド系化合物		0 (0%)	0 (0%)	4 (2.7%)
20	カルバリル	カーバメート系	17 (7.7%)	14 (4.6%)	4 (2.7%)
—	調査を行った製剤数		222	302	149

※黄色網掛けは平成 18 年度～平成 25、26 年度にかけて含有されていた製剤数割合が 2 倍以上になった有効成分（ただし、アルコール及びピレスロイド系化合物は単一の有効成分ではないため除外）

表 1 4 シロアリ防除剤に含有されていた有効成分（製剤数ベース）

順位	有効成分	代表的有効成分	左記成分が含有されていた製剤数 (括弧内は調査を行った製剤数に対する割合)		
			H18fy	H25fy	H26fy
1	ビフェントリン	ピレスロイド系	41 (19%)	36 (20%)	25 (25%)
2	IPBC	カーバメート系	16 (7.5%)	12 (6.5%)	13 (13%)
3	クロチアニジン	ネオニコチノイド系	11 (5.2%)	13 (7.0%)	10 (10%)
4	エトフェンプロックス	ピレスロイド系	27 (13%)	19 (10%)	9 (9.0%)
5	フィプロニル	フェニルピラゾール系	13 (6.1%)	10 (5.4%)	9 (9.0%)
6	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系	21 (10%)	12 (6.5%)	9 (9.0%)
7	ペルメトリン	ピレスロイド系	23 (11%)	18 (9.7%)	8 (8.0%)
8	シプロコナゾール	トリアゾール系	25 (12%)	12 (6.5%)	8 (8.0%)
9	ジノテフラン	ネオニコチノイド系	4 (7.9%)	10 (5.4%)	5 (5.0%)
10	チアメトキサム	ネオニコチノイド系	9 (4.2%)	7 (3.8%)	5 (5.0%)
11	ヘキサコナゾール	トリアゾール系	2 (0.9%)	6 (3.2%)	4 (4.0%)
12	プロピコナゾール	トリアゾール系	0 (0%)	0 (0%)	4 (4.0%)
13	ブラレトリン	ピレスロイド系	8 (3.8%)	6 (3.2%)	3 (3.0%)
14	テブコナゾール	トリアゾール系	3 (1.4%)	1 (0.5%)	3 (3.0%)
15	クロルフェナピル	ピロール系	3 (1.4%)	3 (1.6%)	3 (3.0%)
16	アセタミプリド	ネオニコチノイド系	0 (0%)	2 (1.1%)	3 (3.0%)
17	ノバフルムロン		1 (0.5%)	0 (0%)	3 (3.0%)
—	調査を行った製剤数		212	185	100

※黄色網掛けは平成 18 年度～平成 25、26 年度にかけて含有されていた製剤数割合が 2 倍以上になった有効成分

表 15 含有する製剤数（不快害虫用殺虫剤：H18fy）

有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数
フタルスリン（テトラメトリン）	ピレスロイド系	30
フェニトロチオン	有機リン系	27
<b>フェノプカルブ</b>	<b>カーバメート系</b>	<b>23</b>
エトフェンプロックス	ピレスロイド系	18
シフェノトリン	ピレスロイド系	18
カルバリル	カーバメート系	17
プラレトリン	ピレスロイド系	16
フェノトリン	ピレスロイド系	16
ピレトリン	ピレスロイド系	14
プロボクスル	カーバメート系	13
メタアルデヒド		12
ペルメトリン	ピレスロイド系	10
ディート	カーバメート系	8
アレスリン	ピレスロイド系	8
レスメトリン	ピレスロイド系	8
エンペントリン	ピレスロイド系	7
ピリプロキシフェン	幼若ホルモン類縁体	7
メトフルトリン	ピレスロイド系	6
ビフェントリン	ピレスロイド系	5
フィプロニル	フェニルピラゾール系	5
シラフルオフエン	ピレスロイド系	4
シクロプロトリン	ピレスロイド系	4
ピリダフェンチオン	有機リン系	4
フェンプロパトリン	ピレスロイド系	4
メトプレン	幼若ホルモン類縁体	4
トラロメトリン	ピレスロイド系	3
アルコール類		3
ヒドラメチルノン		3
ピペロニルブトキサイド		3

表 16 含有する製剤数（不快害虫用殺虫剤：H25fy）

有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数
フタルスリン（テトラメトリン）	ピレスロイド系	31
ペルメトリン	ピレスロイド系	26
トランスフルトリン	ピレスロイド系	25
ブラレトリン	ピレスロイド系	23
<b>フェノブカルブ</b>	<b>カーバメート系</b>	<b>23</b>
ピレトリン	ピレスロイド系	22
シフェノトリン	ピレスロイド系	22
エンペントリン	ピレスロイド系	15
エトフェンプロックス	ピレスロイド系	14
メトフルトリン	ピレスロイド系	14
カルパリル	カーバメート系	14
メタアルデヒド		14
プロフルトリン	ピレスロイド系	13
フェノトリン	ピレスロイド系	12
ビストリフルロン	ベンゾイル尿素系	12
フェニトロチオン	有機リン系	12
レスメトリン	ピレスロイド系	11
ジノテフラン	ネオニコチノイド系	9
ピリプロキシフェン	幼若ホルモン類縁体	9
トラロメトリン	ピレスロイド系	8
ピレスロイド系化合物・殺虫剤		7
フィプロニル	フェニルピラゾール系	7
プロボクスル	カーバメート系	7
シフルトリン	ピレスロイド系	7
ディート	カーバメート系	6
ホウ酸		6
ビフェントリン	ピレスロイド系	5
ヒドラメチルノン		5
ピペロニルブトキサイド		5
dl,d-T80 アレスリン	ピレスロイド系	5
フェンプロパトリン	ピレスロイド系	4
メトプレン	幼若ホルモン類縁体	4
アルコール		3
BTi		3
ホウ砂		3
モンフルオロトリン	ピレスロイド系	3
リン酸鉄(III)		3
天然誘引成分		3

表 17 含有する製剤数（不快害虫用殺虫剤：H26fy）

有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数
ペルメトリン	ピレスロイド系	17
フタルスリン（テトラメトリン）	ピレスロイド系	16
ピレトリン	ピレスロイド系	16
エトフェンプロックス	ピレスロイド系	13
<b>フェノブカルブ</b>	<b>カーバメート系</b>	<b>12</b>
シフルトリン	ピレスロイド系	12
ジノテフラン	ネオニコチノイド系	11
メタアルデヒド		11
ビフェントリン	ピレスロイド系	7
プラレトリン	ピレスロイド系	7
フェニトロチオン	有機リン系	7
メトフルトリン	ピレスロイド系	6
フェノトリン	ピレスロイド系	6
プロボクスル	カーバメート系	5
レスメトリン	ピレスロイド系	5
フィプロニル	フェニルピラゾール系	4
チアメトキサム	ネオニコチノイド系	4
アルコール		4
ピレスロイド系化合物		4
カルバリル	カーバメート系	4
トランスフルトリン	ピレスロイド系	3
シフェノトリン	ピレスロイド系	3
ジフルベンズロン	ベンゾイル尿素系	3
シクロプロトリン	ピレスロイド系	3
インドキサカルブ	オキサジアジン	3
モンフルオロトリン	ピレスロイド系	3
ヒドラメチルノン		3

表 18 含有する製剤数（シロアリ防除剤：H18fy）

有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数
ビフェントリン	ピレスロイド系	41
エトフェンプロックス	ピレスロイド系	27
シプロコナゾール	トリアゾール系	25
ペルメトリン	ピレスロイド系	23
イミダクロプリド	ネオニコチノイド系	21
シラフルオフェン	ピレスロイド系	18
IPBC	カーバメート系	16
フィプロニル	フェニルピラゾール系	13
トラロメトリン	ピレスロイド系	11
S-421		11
クロチアニジン	ネオニコチノイド系	11
サンプラス		9
チアメトキサム	ネオニコチノイド系	9
ブラレトリン	ピレスロイド系	8
<b>フェノブカルブ</b>	<b>カーバメート系</b>	<b>6</b>
シフェノトリン	ピレスロイド系	5
ジノテフラン	ネオニコチノイド系	4
ピレトリン	ピレスロイド系	3
クロルフェナピル	ピロール系	3
テブコナゾール	トリアゾール系	3

表 19 含有する製剤数（シロアリ防除剤：H25fy）

有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数
ビフェントリン	ピレスロイド系	36
エトフェンプロックス	ピレスロイド系	19
ペルメトリン	ピレスロイド系	18
クロチアニジン	ネオニコチノイド系	13
ピレスロイド系化合物・殺虫剤	ピレスロイド系	12
シプロコナゾール	トリアゾール系	12
IPBC	カーバメート系	12
イミダクロプリド	ネオニコチノイド系	12
ジノテフラン	ネオニコチノイド系	10
フィプロニル	フェニルピラゾール系	10
ネオニコチノイド系	ネオニコチノイド系	8
シラフルオフェン	ピレスロイド系	8
ビストリフルロン	ベンゾイル尿素系	7
チアメトキサム	ネオニコチノイド系	7
プラレトリン	ピレスロイド系	6
ヘキサコナゾール	トリアゾール系	6
ホウ酸	ホウ酸塩	4
トラロメトリン	ピレスロイド系	3
ヒバ油		3
クロルフェナピル	ピロール系	3
クロルフルアズロン	ベンゾイル尿素系	3
フェニルピラゾール系化合物	フェニルピラゾール系	3

表 2 0 含有する製剤数 (シロアリ防除剤 : H26fy)

有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数
ビフェントリン	ピレスロイド系	25
IPBC	カーバメート系	13
クロチアニジン	ネオニコチノイド系	10
エトフェンプロックス	ピレスロイド系	9
フィプロニル	フェニルピラゾール系	9
イミダクロプリド	ネオニコチノイド系	9
ペルメトリン	ピレスロイド系	8
シプロコナゾール	トリアゾール系	8
ジノテフラン	ネオニコチノイド系	5
チアメトキサム	ネオニコチノイド系	5
ヘキサコナゾール	トリアゾール系	4
プロピコナゾール	トリアゾール系	4
プラレトリン	ピレスロイド系	3
テブコナゾール	トリアゾール系	3
クロルフェナピル	ピロール系	3
アセタミプリド	ネオニコチノイド系	3
ノバフルムロン		3

表 2 1 定性的な使用状況に関する情報

情報源 (公表年)	物質名	定性的な使用状況	文献番号																
環境省 (2010 年)	—		5																
松村ら (1998 年)	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) クロル <sup>ビ</sup> リホスチル (CPM) フェニトロチオン (FT) リン酸トリス (2-ブトキシエチル) (TBEP) 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)	<p>1997～1998 年にかけて、a) 改装アパート、b) 改装木造 1 戸建て、c) 建設 6 ヶ月後木造戸建て、d) 建設 6 ヶ月後アパート、e) 建設 10 ヶ月後木造戸建ての 5 ヶ所で左記物質の測定を実施。</p> <table border="1"> <tr> <td>TBP</td> <td>a)～e)全てで検出され、粒子状で 2.5～25.8 ng/m<sup>3</sup>、ガス状で 8.5～20.2 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>TCEP</td> <td>a)～e)全てで検出され、粒子状で ND～6.5 ng/m<sup>3</sup>、ガス状で 4.0～9.8 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>TCIPP</td> <td>粒子状で e) 3.7 ng/m<sup>3</sup> 検出</td> </tr> <tr> <td>CPM</td> <td>ガス状で e) 1.3 ng/m<sup>3</sup> 検出</td> </tr> <tr> <td>FT</td> <td>ガス状で e) 10 ng/m<sup>3</sup> 検出</td> </tr> <tr> <td>TBEP</td> <td>— (文献中にデータの記載なし)</td> </tr> <tr> <td>TEHP</td> <td>— (文献中にデータの記載なし)</td> </tr> <tr> <td>TCP</td> <td>a～c) の粒子状で検出され、1.2～2.1 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> </table> <p>防虫シートの使用 (畳など) 等が示唆。</p>	TBP	a)～e)全てで検出され、粒子状で 2.5～25.8 ng/m <sup>3</sup> 、ガス状で 8.5～20.2 ng/m <sup>3</sup>	TCEP	a)～e)全てで検出され、粒子状で ND～6.5 ng/m <sup>3</sup> 、ガス状で 4.0～9.8 ng/m <sup>3</sup>	TCIPP	粒子状で e) 3.7 ng/m <sup>3</sup> 検出	CPM	ガス状で e) 1.3 ng/m <sup>3</sup> 検出	FT	ガス状で e) 10 ng/m <sup>3</sup> 検出	TBEP	— (文献中にデータの記載なし)	TEHP	— (文献中にデータの記載なし)	TCP	a～c) の粒子状で検出され、1.2～2.1 ng/m <sup>3</sup>	6
TBP	a)～e)全てで検出され、粒子状で 2.5～25.8 ng/m <sup>3</sup> 、ガス状で 8.5～20.2 ng/m <sup>3</sup>																		
TCEP	a)～e)全てで検出され、粒子状で ND～6.5 ng/m <sup>3</sup> 、ガス状で 4.0～9.8 ng/m <sup>3</sup>																		
TCIPP	粒子状で e) 3.7 ng/m <sup>3</sup> 検出																		
CPM	ガス状で e) 1.3 ng/m <sup>3</sup> 検出																		
FT	ガス状で e) 10 ng/m <sup>3</sup> 検出																		
TBEP	— (文献中にデータの記載なし)																		
TEHP	— (文献中にデータの記載なし)																		
TCP	a～c) の粒子状で検出され、1.2～2.1 ng/m <sup>3</sup>																		
吉田ら (2003 年)	フェニトロチオン ペルメトリン S-421 パラジクロロベンゼン	<p>2001 年 6 月～8 月に、32 家庭の電気掃除機の集じん袋の内容物を測定。</p> <table border="1"> <tr> <td>フェニトロチオン</td> <td>検出率は 23/32、濃度は ND～0.38 μg/g で平均値は 0.04 μg/g</td> </tr> <tr> <td>ペルメトリン</td> <td>検出率は 24/32、濃度は ND～71.6 μg/g で平均値は 5.32 μg/g</td> </tr> <tr> <td>S-421</td> <td>検出率は 32/32、濃度は 0.03～6.2 μg/g で平均値は 0.54 μg/g</td> </tr> <tr> <td>パラジクロロベンゼン</td> <td>検出率は 32/32、濃度は 0.02～2.1 μg/g で平均値は 0.24 μg/g</td> </tr> </table> <p>・フェニトロチオンが最高濃度で検出された家屋ではスプレー式殺虫剤を壁板に注入した実績あり。 ・ペルメトリンが最高濃度で検出された家屋では、<u>1 ヶ月前に燻蒸剤を使用した実績あり。</u> ・パラジクロロベンゼンが最高濃度で検出された家屋では、<u>防虫剤として多く使用した実績あり。</u></p>	フェニトロチオン	検出率は 23/32、濃度は ND～0.38 μg/g で平均値は 0.04 μg/g	ペルメトリン	検出率は 24/32、濃度は ND～71.6 μg/g で平均値は 5.32 μg/g	S-421	検出率は 32/32、濃度は 0.03～6.2 μg/g で平均値は 0.54 μg/g	パラジクロロベンゼン	検出率は 32/32、濃度は 0.02～2.1 μg/g で平均値は 0.24 μg/g	7								
フェニトロチオン	検出率は 23/32、濃度は ND～0.38 μg/g で平均値は 0.04 μg/g																		
ペルメトリン	検出率は 24/32、濃度は ND～71.6 μg/g で平均値は 5.32 μg/g																		
S-421	検出率は 32/32、濃度は 0.03～6.2 μg/g で平均値は 0.54 μg/g																		
パラジクロロベンゼン	検出率は 32/32、濃度は 0.02～2.1 μg/g で平均値は 0.24 μg/g																		

<p>齋藤ら (2003年)</p>	<p>ジクロロボス ジクロフェンチオン クロルピリスメチル メチルパラチオン フェントロチオン ピリダフェンチオン マラチオン</p>	<p>2007年7月～2001年3月に、東京都内の住宅48軒（戸建33軒、集合15軒）、オフィスビル23棟で各2ヶ所において左記7物質の測定を実施。</p> <table border="1" data-bbox="619 376 1257 1037"> <tr> <td>ジクロロボス</td> <td>検出率は住宅66.7%、オフィスビル100%、濃度は住宅で最大18.1 ng/m<sup>3</sup>、オフィスビルで最大130 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>ジクロフェンチオン</td> <td>検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%</td> </tr> <tr> <td>クロルピリスメチル</td> <td>検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%</td> </tr> <tr> <td>メチルパラチオン</td> <td>検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%</td> </tr> <tr> <td>フェントロチオン</td> <td>検出率は住宅33.3%、オフィスビル60.9%、濃度は住宅で最大51.3 ng/m<sup>3</sup>、オフィスビルで最大1,480 ng/m<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>ピリダフェンチオン</td> <td>検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%</td> </tr> <tr> <td>マラチオン</td> <td>検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%</td> </tr> </table> <p>・ジクロロボス及びフェントロチオンはオフィスビルで高濃度の傾向。理由としては、測定したオフィスビルが全て特定建築物であり、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」により、ねずみ、こん虫等の防除を6ヵ月以内ごとに1回行うことが義務づけられているため、オフィスビル内では定期的に殺虫剤が使用されることが挙げられた。</p>	ジクロロボス	検出率は住宅66.7%、オフィスビル100%、濃度は住宅で最大18.1 ng/m <sup>3</sup> 、オフィスビルで最大130 ng/m <sup>3</sup>	ジクロフェンチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%	クロルピリスメチル	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%	メチルパラチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%	フェントロチオン	検出率は住宅33.3%、オフィスビル60.9%、濃度は住宅で最大51.3 ng/m <sup>3</sup> 、オフィスビルで最大1,480 ng/m <sup>3</sup>	ピリダフェンチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%	マラチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%	<p>8</p>
ジクロロボス	検出率は住宅66.7%、オフィスビル100%、濃度は住宅で最大18.1 ng/m <sup>3</sup> 、オフィスビルで最大130 ng/m <sup>3</sup>																
ジクロフェンチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%																
クロルピリスメチル	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%																
メチルパラチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%																
フェントロチオン	検出率は住宅33.3%、オフィスビル60.9%、濃度は住宅で最大51.3 ng/m <sup>3</sup> 、オフィスビルで最大1,480 ng/m <sup>3</sup>																
ピリダフェンチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%																
マラチオン	検出率は住宅、オフィスビルいずれも0%																
<p>齋藤ら (2015年)</p>	<p>シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤</p> <p>ジノテフラン チアメトキサム イミダクロプリド クロチアニジン アセタミプリド シプロコナゾール プロピコナゾール</p>	<p>2012年2月～2014年9月に、室内空気（延べ16室）及びハウスダスト（延べ12室）の測定を実施。7軒の住宅のうち、4軒はイミダクロプリド、3軒はクロチアニジンを使用。</p> <table border="1" data-bbox="619 1451 1257 1951"> <tr> <td>ジノテフラン</td> <td>—（文献中にデータの記載なし）</td> </tr> <tr> <td>チアメトキサム</td> <td>—（文献中にデータの記載なし）</td> </tr> <tr> <td>イミダクロプリド</td> <td>室内空気：検出率は40%、最高濃度は17.7 pg/m<sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は100%、最高濃度は98,900 ng/g</td> </tr> <tr> <td>クロチアニジン</td> <td>室内空気：検出率は83%、最高濃度は1,090 pg/m<sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は100%、最高濃度は1,790 ng/g</td> </tr> <tr> <td>アセタミプリド</td> <td>—（文献中にデータの記載なし）</td> </tr> <tr> <td>シプロコナゾール</td> <td>室内空気：検出率は50%、最高濃度は221 pg/m<sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は83%、最高濃度は117 ng/g</td> </tr> <tr> <td>プロピコナゾール</td> <td>—（文献中にデータの記載なし）</td> </tr> </table>	ジノテフラン	—（文献中にデータの記載なし）	チアメトキサム	—（文献中にデータの記載なし）	イミダクロプリド	室内空気：検出率は40%、最高濃度は17.7 pg/m <sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は100%、最高濃度は98,900 ng/g	クロチアニジン	室内空気：検出率は83%、最高濃度は1,090 pg/m <sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は100%、最高濃度は1,790 ng/g	アセタミプリド	—（文献中にデータの記載なし）	シプロコナゾール	室内空気：検出率は50%、最高濃度は221 pg/m <sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は83%、最高濃度は117 ng/g	プロピコナゾール	—（文献中にデータの記載なし）	<p>9</p>
ジノテフラン	—（文献中にデータの記載なし）																
チアメトキサム	—（文献中にデータの記載なし）																
イミダクロプリド	室内空気：検出率は40%、最高濃度は17.7 pg/m <sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は100%、最高濃度は98,900 ng/g																
クロチアニジン	室内空気：検出率は83%、最高濃度は1,090 pg/m <sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は100%、最高濃度は1,790 ng/g																
アセタミプリド	—（文献中にデータの記載なし）																
シプロコナゾール	室内空気：検出率は50%、最高濃度は221 pg/m <sup>3</sup> ハウスダスト：検出率は83%、最高濃度は117 ng/g																
プロピコナゾール	—（文献中にデータの記載なし）																

<p>野口ら (2017年)</p>	<p>フェニトロチオン ペルメトリン S-412 パラジクロロベンゼン</p>	<p>2011年4～6月、2012年5月、2013年4～7月、2014年4～7月、2015年5～9月にかけて、それぞれ14、6、22、13、14家庭の電気掃除機の集じん袋の内容物を測定。</p> <table border="1" data-bbox="619 405 1257 658"> <tr> <td>フェニトロチオン</td> <td>検出率は41/69、最高濃度は0.29 µg/g、 平均値は0.019 µg/g</td> </tr> <tr> <td>ペルメトリン</td> <td>検出率は31/36、最高濃度は13 µg/g、 平均値は1.7 µg/g</td> </tr> <tr> <td>S-412</td> <td>検出率は90%以上、最高濃度は0.54 µg/g、平均値は0.057 µg/g</td> </tr> <tr> <td>パラジクロロベンゼン</td> <td>検出率は約80%、最高濃度は9.6 µg/g、 平均値は0.62 µg/g</td> </tr> </table> <p>・フェニトロチオンは1980年調査では最高濃度1.9 µg/g、平均値0.78 µg/g、1995年調査、2001年調査では最高濃度がそれぞれ0.33 µg/g、0.38 µg/g、平均値がそれぞれ0.05 µg/g、0.04 µg/gであり、また、本調査ではさらに濃度が低下しており、<u>室内汚染レベルは減少傾向</u>。ただし、<u>検出頻度から発生源は常に存在していることが示唆</u>。</p> <p>・ペルメトリンは最高濃度の家屋では2011年にシロアリ防除の実績あり。<u>1995年調査、2001年調査より室内汚染レベルは減少傾向にあるが、広範囲な室内汚染状況は継続していることが示唆</u>。</p> <p>・S-412は0.080 µg/g以上検出された12家屋のうち8家屋はシロアリ防除処理の実績あり。<u>1995年調査、2001年調査より室内汚染レベルは減少傾向</u>。</p> <p>・パラジクロロベンゼンは<u>1995年調査、2001年調査より高濃度</u>。人形の防虫剤として多く使用しているとの回答あり。</p>	フェニトロチオン	検出率は41/69、最高濃度は0.29 µg/g、 平均値は0.019 µg/g	ペルメトリン	検出率は31/36、最高濃度は13 µg/g、 平均値は1.7 µg/g	S-412	検出率は90%以上、最高濃度は0.54 µg/g、平均値は0.057 µg/g	パラジクロロベンゼン	検出率は約80%、最高濃度は9.6 µg/g、 平均値は0.62 µg/g	<p>10</p>
フェニトロチオン	検出率は41/69、最高濃度は0.29 µg/g、 平均値は0.019 µg/g										
ペルメトリン	検出率は31/36、最高濃度は13 µg/g、 平均値は1.7 µg/g										
S-412	検出率は90%以上、最高濃度は0.54 µg/g、平均値は0.057 µg/g										
パラジクロロベンゼン	検出率は約80%、最高濃度は9.6 µg/g、 平均値は0.62 µg/g										

表 2 2 不快害虫用殺虫剤に含有されていた有効成分（製剤数ベース）

順位	有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数 (括弧内は調査を行った製剤数 182 に対する割合)
1	フタルスリン (テトラメトリン)	ピレスロイド系	27 (14.8%)
2	シフルトリン	ピレスロイド系	21 (11.5%)
3	トランスフルトリン	ピレスロイド系	15 (8.2%)
4	メトフルトリン	ピレスロイド系	15 (8.2%)
5	ピレトリン	ピレスロイド系	14 (7.7%)
6	ビフェントリン	ピレスロイド系	11 (6.0%)
7	ペルメトリン	ピレスロイド系	11 (6.0%)
8	ジノテフラン	ネオニコチノイド系	10 (5.5%)
9	プラレトリン	ピレスロイド系	10 (5.5%)
10	ピリプロキシフェン	幼若ホルモン類縁体	9 (4.9%)
11	<b>フェノバルブ</b>	<b>カーバメート系</b>	<b>9 (4.9%)</b>
12	エトフェンプロックス	ピレスロイド系	8 (4.4%)
13	カルバリル	カーバメート系	8 (4.4%)
14	シラフルオフエン	ピレスロイド系	8 (4.4%)
15	エムペントリン	ピレスロイド系	7 (3.8%)
16	メタアルデヒド		7 (3.8%)
17	モンフルオロトリン	ピレスロイド系	7 (3.8%)
18	イミプロトリン	ピレスロイド系	5 (2.7%)
19	シフェノトリン	ピレスロイド系	5 (2.7%)
20	ジフルベンズロン	ベンゾイル尿素系	5 (2.7%)
20	フェノトリン	ピレスロイド系	5 (2.7%)
20	プロボクスル	カーバメート系	5 (2.7%)

表 2 3 シロアリ防除剤に含有されていた有効成分（製剤数ベース）

順位	有効成分	代表的有効成分	左記有効成分を含有する製剤数 (括弧内は調査を行った製剤数 137に対する割合)
1	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系	26 (19.0%)
2	シプロコナゾール	トリアゾール系	22 (16.1%)
3	IPBC	カーバメート系	21 (15.3%)
4	ビフェントリン	ピレスロイド系	21 (15.3%)
5	クロチアニジン	ネオニコチノイド系	20 (14.6%)
6	フィプロニル	フェニルピラゾール系	16 (11.7%)
7	チアメトキサム	ネオニコチノイド系	13 (9.5%)
8	ヘキサコナゾール	トリアゾール系	13 (9.5%)
9	ジノテフラン	ネオニコチノイド系	12 (8.8%)
10	エトフェンプロックス	ピレスロイド系	9 (6.6%)
11	ペルメトリン	ピレスロイド系	9 (6.6%)
12	プロピコナゾール	トリアゾール系	8 (5.8%)
13	IF-NR		7 (5.1%)
14	シラフルオフエン	ピレスロイド系	6 (4.4%)
15	F-69		5 (3.6%)
16	ピリプロール	トリアゾール系	5 (3.6%)
17	MGK264		4 (2.9%)
18	クロルフェナピル	ピロール系	4 (2.9%)
19	チアベンダゾール	カーバメート系	4 (2.9%)
20	プラレトリン	ピレスロイド系	4 (2.9%)

表 2 4 不快害虫用殺虫剤への有効成分使用状況

	会社名	製品名	有効成分名
1	アース製薬 (株)	BotaNice 飛びまわるコバエ退治 1 プッシュ式スプレー 60 回分	トランスフルトリン
2	アース製薬 (株)	BotaNice 飛びまわるコバエ退治 1 プッシュ式スプレー 60 回分	フタルスリン
3	アース製薬 (株)	QunQun バボナ 虫よけネット W 260 日用	エムペントリン
4	アース製薬 (株)	QunQun バボナ 虫よけネット W 260 日用	トランスフルトリン
5	アース製薬 (株)	アース シラミ・ダニ退治スプレー	フェノトリン
6	アース製薬 (株)	アース シラミ・ダニとりシャワー $\alpha$ 100mL	フェノトリン
7	アース製薬 (株)	アースガーデン アリコロリ速効スプレー 500ml	ビフェントリン
8	アース製薬 (株)	アースガーデン アリコロリ速効スプレー 500ml	フタルスリン
9	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の虫コロリパウダー 粉剤 1 kg	シフルトリン
10	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の虫コロリパウダー 粉剤 1 kg	プロポクスル
11	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の虫コロリ速効シャワー 1l	シフルトリン
12	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の虫コロリ速効スプレー 480ml	エトフェンプロックス
13	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の虫コロリ速効スプレー 480ml	フタルスリン
14	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の飛ぶ虫コロリ瞬速落下ジェット 480ml	エトフェンプロックス
15	アース製薬 (株)	アースガーデン お庭の飛ぶ虫コロリ瞬速落下ジェット 480ml	フタルスリン
16	アース製薬 (株)	アースガーデン クモの巣撃滅 1000ml	ビフェントリン
17	アース製薬 (株)	アースガーデン クモの巣撃滅 1000ml	フタルスリン
18	アース製薬 (株)	アースガーデン こだわり天然志向 アリ撃滅 480ml	ピレトリン
19	アース製薬 (株)	アースガーデン こだわり天然志向 アリ撃滅 480ml	ペラルゴン酸
20	アース製薬 (株)	アースガーデン こだわり天然志向 アリ撃滅 シャワータイプ 1000ml	ペラルゴン酸
21	アース製薬 (株)	アースガーデン こだわり天然志向 アリ撃滅 シャワータイプ 1000ml	ラウリン酸
22	アース製薬 (株)	アースガーデン こだわり天然志向 アリ撃滅 粉タイプ 1.2kg	ピレトリン
23	アース製薬 (株)	アースガーデン こだわり天然志向 アリ撃滅 粉タイプ 1.2kg	ペラルゴン酸
24	アース製薬 (株)	アースガーデン ナメクジいらっしゃ〜い 4 個入り	メタアルデヒド
25	アース製薬 (株)	アースガーデン ナメクジかじりん棒	メタアルデヒド
26	アース製薬 (株)	アースガーデン なめくじドライ	エトフェンプロックス

	会社名	製品名	有効成分名
27	アース製薬 (株)	アースガーデン なめくじドライ	テルペノイド
28	アース製薬 (株)	アースガーデン ハイパーアリの巣コロリ	フィプロニル
29	アース製薬 (株)	アースガーデン ハイパーお庭の虫コロリ 700g	カルバリル
30	アース製薬 (株)	アースガーデン ハイパーお庭の虫コロリ 700g	メタアルデヒド
31	アース製薬 (株)	アースガーデン ハイパーお庭の虫コロリ 容器タイプ 4 個入	ジノテフラン
32	アース製薬 (株)	アースガーデン ハイパーお庭の虫コロリ 容器タイプ 4 個入	メタアルデヒド
33	アース製薬 (株)	アースガーデン 飛びまわるコバエ撃滅 1 プッシュ式スプレー 60 回分	トランスフルトリン
34	アース製薬 (株)	アースガーデン 飛びまわるコバエ撃滅 1 プッシュ式スプレー 60 回分	フタルスリン
35	アース製薬 (株)	アースノーマット電池式 PRIME ミニオンズ 180 日セット	メトフルトリン
36	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX 260 日用	エムペントリン
37	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX 260 日用	トランスフルトリン
38	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX 260 日用	プロフルトリン
39	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX Woody Style おしゃれな木製カバー付 260 日用	エムペントリン
40	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX Woody Style おしゃれな木製カバー付 260 日用	トランスフルトリン
41	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX Woody Style おしゃれな木製カバー付 260 日用	プロフルトリン
42	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX 玄関用 260 日用	エムペントリン
43	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX 玄関用 260 日用	トランスフルトリン
44	アース製薬 (株)	アース虫よけネット EX 玄関用 260 日用	プロフルトリン
45	アース製薬 (株)	アリアース ジェット 450mL	シフルトリン
46	アース製薬 (株)	アリアース ジェット 450mL	ピレトリン
47	アース製薬 (株)	アリアース ジェット 450mL	プラレトリン
48	アース製薬 (株)	アリアース W 300mL	トランスフルトリン
49	アース製薬 (株)	アリアース W 300mL	ピレトリン
50	アース製薬 (株)	アリの巣コロリ	ヒドラメチルノン
51	アース製薬 (株)	アリの巣徹底消滅中 500mL	ジノテフラン
52	アース製薬 (株)	おすだけアリアーススプレー 屋内用 60 回分	ビフェントリン
53	アース製薬 (株)	おすだけアリアーススプレー 屋内用 60 回分	ピレトリン

	会社名	製品名	有効成分名
54	アース製薬 (株)	おすだけアリアーススプレー 屋内用 60回分	プラレトリン
55	アース製薬 (株)	おすだけクモアーススプレー 屋内用 60回分	フタルスリン
56	アース製薬 (株)	おすだけクモアーススプレー 屋内用 60回分	ペルメトリン
57	アース製薬 (株)	カメムシコロリ 300mL	ベンジルアルコール
58	アース製薬 (株)	クモの巣消滅ジェット 450mL	ビフェントリン
59	アース製薬 (株)	クモの巣消滅ジェット 450mL	フタルスリン
60	アース製薬 (株)	コバエがコロリ コバエがいなくなるスプレー	トランスフルトリン
61	アース製薬 (株)	コバエがコロリ コバエがいなくなるスプレー	フタルスリン
62	アース製薬 (株)	コバエがホイホイ	ジノテフラン
63	アース製薬 (株)	コバエがホイホイ スリム	ジノテフラン
64	アース製薬 (株)	スーパー アリの巣コロリ	ジノテフラン
65	アース製薬 (株)	スーパー アリの巣コロリ	ヒドラメチルノン
66	アース製薬 (株)	スズメバチマグナムジェットプロ 550mL	イミプロトリン
67	アース製薬 (株)	スズメバチマグナムジェットプロ 550mL	ビフェントリン
68	アース製薬 (株)	スズメバチマグナムジェットプロ 550mL	フタルスリン
69	アース製薬 (株)	スズメバチマグナムジェットプロ 550mL	モンフルオロトリン
70	アース製薬 (株)	ナチュラル 天然由来成分のコバエよけ ゴミ箱用 フレッシュミントの香り	イソチオシアン酸アリル
71	アース製薬 (株)	ハチ・アブマグナムジェット 550mL	ビフェントリン
72	アース製薬 (株)	ハチ・アブマグナムジェット 550mL	フタルスリン
73	アース製薬 (株)	ハチ・アブマグナムジェット 550mL	モンフルオロトリン
74	アース製薬 (株)	ハチの巣を作らせない ハチ・アブ スーパージェット 455mL	ビフェントリン
75	アース製薬 (株)	ハチの巣を作らせない ハチ・アブ スーパージェット 455mL	フタルスリン
76	アース製薬 (株)	ハチの巣を作らせない ハチ・アブ スーパージェット 455mL	ペルメトリン
77	アース製薬 (株)	バボナ あみ戸に貼るだけ 260 日用	エムペントリン
78	アース製薬 (株)	バボナ あみ戸に貼るだけ 260 日用	トランスフルトリン
79	アース製薬 (株)	バボナ スヌーピー あみ戸に貼るだけ 260 日用	エムペントリン
80	アース製薬 (株)	バボナ スヌーピー あみ戸に貼るだけ 260 日用	トランスフルトリン

	会社名	製品名	有効成分名
81	アース製薬 (株)	バポナ スヌーピー 虫よけネット W 1 シーズン用	エムペントリン
82	アース製薬 (株)	バポナ スヌーピー 虫よけネット W 1 シーズン用	トランスフルトリン
83	アース製薬 (株)	ムカデコロリ (毒餌剤) 容器タイプ	カルバリル
84	アース製薬 (株)	ムカデコロリ (毒餌剤) 容器タイプ	ジノテフラン
85	アース製薬 (株)	ムカデコロリ (毒餌剤) 顆粒タイプ	カルバリル
86	アース製薬 (株)	ムカデコロリ (毒餌剤) 顆粒タイプ	メタルデヒド
87	アース製薬 (株)	ムカデコロリ 秒殺ジェット 250mL	DME
88	アース製薬 (株)	ムカデコロリ 秒殺ジェット 250mL	HFO-1234ze
89	アース製薬 (株)	ムカデコロリ 秒殺ジェット 250mL	ペルメトリン
90	アース製薬 (株)	ムカデコロリ 粉剤 550g	シフルトリン
91	アース製薬 (株)	ムカデコロリ 粉剤 550g	プロポクスル
92	アース製薬 (株)	ワラジ虫コロリ 550g	シフルトリン
93	アース製薬 (株)	ワラジ虫コロリ 550g	プロポクスル
94	アース製薬 (株)	蚊に効く おそとでノーマット 200 時間 シルバー	メトフルトリン
95	アース製薬 (株)	蚊に効く おそとでノーマット シリコンカバーケース付	トランスフルトリン
96	アース製薬 (株)	殺虫剤を使用していないので、 キッチン周りでも安心のコバエよけスプレー。	安息香酸ベンジル
97	アース製薬 (株)	虫こないアース あみ戸・窓ガラスに 450mL	シフルトリン
98	アース製薬 (株)	虫こないアース あみ戸にスプレーするだけ 360mL	シフルトリン
99	アース製薬 (株)	虫こないアース 玄関灯・外壁に 450mL	シフルトリン
100	アース製薬 (株)	虫こないアース 玄関灯・外壁に 450mL	フェンプロパトリン
101	アース製薬 (株)	虫コロリアース (エアゾール) 300mL	エトフェンプロックス
102	アース製薬 (株)	虫コロリアース (エアゾール) 300mL	ピレトリン
103	アース製薬 (株)	虫コロリアース (エアゾール) 300mL	プラレトリン
104	アース製薬 (株)	虫コロリアース (粉剤) 550g	シフルトリン
105	アース製薬 (株)	虫コロリアース (粉剤) 550g	プロポクスル
106	アース製薬 (株)	虫コロリアース スーパージェット 450mL スペシャルデザイン	ビフェントリン
107	アース製薬 (株)	虫コロリアース スーパージェット 450mL スペシャルデザイン	ピレトリン

	会社名	製品名	有効成分名
108	アース製薬 (株)	虫コロリアース スーパージェット 450mL スペシャルデザイン	フタルスリン
109	アース製薬 (株)	虫コロリアース スーパージェット 480mL	ビフェントリン
110	アース製薬 (株)	虫コロリアース スーパージェット 480mL	ピレトリン
111	アース製薬 (株)	虫コロリアース スーパージェット 480mL	フタルスリン
112	アース製薬 (株)	虫コロリアース ノンスモーク霧タイプ 9~12 畳用	ペルメトリン
113	アース製薬 (株)	虫コロリアース パウダースプレー 450mL	シフルトリン
114	アース製薬 (株)	虫コロリアース 一撃必殺 6~12 畳用	ペルメトリン
115	アース製薬 (株)	凍らすジェット 冷凍殺虫 300mL	DME
116	アース製薬 (株)	凍らすジェット 冷凍殺虫 300mL	HFO-1234ze
117	キンチョー (株)	アリのいなくなるシャワー液	シラフルオフエン
118	キンチョー (株)	アリキンチョール	フェノトリン
119	キンチョー (株)	アリキンチョール	フタルスリン
120	キンチョー (株)	アリ用コンバット	フィプロニル
121	キンチョー (株)	イヤな虫キンチョール	シフルトリン
122	キンチョー (株)	イヤな虫キンチョール	フタルスリン
123	キンチョー (株)	カメムシキンチョール	シラフルオフエン
124	キンチョー (株)	カメムシキンチョール	プラレトリン
125	キンチョー (株)	カメムシ用キンチョール乳剤 (水性乳剤)	シラフルオフエン
126	キンチョー (株)	カメムシ用キンチョール乳剤 (水性乳剤)	フェノトリン
127	キンチョー (株)	クモ用ハンター	シフルトリン
128	キンチョー (株)	コバエがいなくなるスプレー	トランスフルトリン
129	キンチョー (株)	コバエがポットン 置くタイプ	ジノテフラン
130	キンチョー (株)	コバエコナーズ ゴミ箱用	プロフルトリン
131	キンチョー (株)	スズメバチにも効く ハチ・アブ用ハンターZ PRO	d-T80-レスメトリン
132	キンチョー (株)	スズメバチにも効く ハチ・アブ用ハンターZ PRO	モンフルオロトリン
133	キンチョー (株)	トイレの虫がいなくなる液剤 トリプル消臭プラス	エトフェンプロックス
134	キンチョー (株)	ナメクジがいなくなるつぶつぶ	リン酸鉄 (III)

	会社名	製品名	有効成分名
135	キンチョー (株)	ハチの巣を作らせない ハチ・アブ用ハンター	シフルトリン
136	キンチョー (株)	ハチの巣を作らせない ハチ・アブ用ハンター	フタルスリン
137	キンチョー (株)	マックスフォース クァンタム	イミダクロプリド
138	キンチョー (株)	ムカデ・アリコナーズ パウダー	シフルトリン
139	キンチョー (株)	ムカデキンチョール	シクロプロトリン
140	キンチョー (株)	ムカデキンチョール	トランスフルトリン
141	キンチョー (株)	ムカデキンチョール	フタルスリン
142	キンチョー (株)	業務用チョウバエバスター	エトフェンプロックス
143	キンチョー (株)	業務用虫コナーズシートタイプ (ガラス用)	メトフルトリン
144	キンチョー (株)	業務用虫コナーズスプレータイプ (ガラス用)	シフルトリン
145	キンチョー (株)	金鳥アリ駆除乳剤 3L	シラフルオフエン
146	キンチョー (株)	置くだけいなくなる ムカデハンター	ジノテフラン
147	キンチョー (株)	虫コナーズ アミ戸用	シフルトリン
148	キンチョー (株)	虫コナーズ ヒアリにも効く 服にかける虫よけスプレー	ブチルアセチルアミノプロ ピオン酸エチル
149	キンチョー (株)	虫コナーズ リキッドタイプ	アリルエステル
150	キンチョー (株)	虫コナーズ リキッドタイプ	テルピネオール
151	キンチョー (株)	虫コナーズ リキッドタイプ	ナチュラルハーブ
152	キンチョー (株)	虫コナーズ リキッドタイプ	ナチュラルブーケ
153	キンチョー (株)	虫コナーズ リキッドタイプ	リナロール
154	キンチョー (株)	虫コナーズ リキッドタイプ	天然精油
155	キンチョー (株)	虫コナーズ 窓ガラス・アミ戸用スプレー	シフルトリン
156	キンチョー (株)	虫コナーズ 窓ガラス・アミ戸用スプレー	フタルスリン
157	キンチョー (株)	虫よけカトリス プロ用	メトフルトリン
158	キンチョー (株)	不快害虫用水性シフルトリン乳剤	シフルトリン
159	サンケイ化学 (株)	コイレット®	<b>フェノブカルブ</b>
160	サンケイ化学 (株)	ミリペーダ	<b>フェノブカルブ</b>
161	シンジェンタジャパン (株)	アドビオン®アントジェル	インドキサカルブ

	会社名	製品名	有効成分名
162	バ イエルクロップサイエンス (株)	テンブリド®SC	イミダクロプリド
163	バ イエルクロップサイエンス (株)	テンブリド®SC	シフルトリン
164	バ イエルクロップサイエンス (株)	マックスフォース® クァンタム	イミダクロプリド
165	フマキラー (株)	おすだけベープスプレーハイブリッド プレミアム 150 回分 不快害虫用	トランスフルトリン
166	フマキラー (株)	おすだけベープスプレーハイブリッド プレミアム 150 回分 不快害虫用	プラレトリン
167	フマキラー (株)	フマキラープレミアム 550ml	イミプロトリン
168	フマキラー (株)	フマキラープレミアム 550ml	シフルトリン
169	フマキラー (株)	フマキラープレミアム 550ml	フラルスリン
170	フマキラー (株)	フマキラープレミアム プロ用 800ml	イミプロトリン
171	フマキラー (株)	フマキラープレミアム プロ用 800ml	シフルトリン
172	フマキラー (株)	フマキラープレミアム プロ用 800ml	フラルスリン
173	フマキラー・トータルシステム (株)	キルテックス A10/A20/A90	d-T80-レスメトリン
174	フマキラー・トータルシステム (株)	キルテックス A10/A20/A90	ピリプロキシフェン
175	フマキラー・トータルシステム (株)	キルテックス A10/A20/A90	フタルスリン
176	フマキラー・トータルシステム (株)	チャップリン/チャップリンハーフ	エンペントリン
177	ホクサン (株)	ハチノック L (業務用・巣処理用)	プラレトリン
178	ホクサン (株)	ハチノック S (携帯用)	プラレトリン
179	ライオンケミカル (株)	Wトラップ あみ戸用虫よけ 180 日用 [不快害虫用忌避剤]	メトフルトリン
180	ライオンケミカル (株)	Wトラップ コバエとり (Wトラップ コバエとり)	ジノテフラン
181	ライオンケミカル (株)	Wトラップ コバエとり 大容量 (Wトラップ コバエとり)	ジノテフラン
182	ライオンケミカル (株)	Wトラップ 空間の虫よけスプレー [不快害虫忌避剤 家庭用]	メトフルトリン
183	ライオンケミカル (株)	Wトラップ 玄関用虫よけ 180 日用 [不快害虫用忌避剤]	メトフルトリン
184	ライオンケミカル (株)	Wトラップ 虫よけ てるてるかあさん [不快害虫用忌避剤]	メトフルトリン
185	ライオンケミカル (株)	Wトラップ 虫よけセット 玄関用+あみ戸用 [不快害虫用忌避剤]	メトフルトリン
186	ライオンケミカル (株)	Wトラップ 虫よけてるてる坊主 [不快害虫用忌避剤]	メトフルトリン
187	ライオンケミカル (株)	Wトラップ 虫よけプレート [不快害虫用忌避剤]	メトフルトリン
188	ライオンケミカル (株)	ピレキラ 虫よけパウダー [ピレキラ 虫よけパウダー]	ビフェントリン

	会社名	製品名	有効成分名
189	ライオンケミカル (株)	菊精渦巻 動物用 (L.T 動物用除虫菊せんこう)	ピレトリン
190	ライオンケミカル (株)	虫よけシール [虫よけシール]	レモンユーカリ
191	ライオンケミカル (株)	虫よけビーズ [芳香・消臭・不快害虫用忌避剤]	パラメンタン-3,8-ジオール
192	ライオンケミカル (株)	天然除虫菊粉末 菊精ピレキラ [菊精ピレキラ 天然除虫菊粉末]	ピレトリン
193	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W シャワー	シラフルオフエン
194	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W シャワー	ピレトリン
195	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W スプレー	シクロプロトリン
196	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W スプレー	ピフェントリン
197	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W スプレー	ピレトリン
198	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W スプレー	フタルスリン
199	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W 置くだけ	ヒドラメチルノン
200	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W 粒剤	BMPC
201	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W 粒剤	フタルスリン
202	レインボー薬品 (株)	アンツハンタープロ W 粒剤	ペルメトリン
203	レインボー薬品 (株)	ネズレス置くだけ W	アリルイソチオシアネート
204	レインボー薬品 (株)	ネズレス置くだけ W	ミントオイル
205	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜 (20g×5 袋)	シリカ
206	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜 (20g×5 袋)	ヨモギエキス
207	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜 (20g×5 袋)	天然植物製油
208	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜 (20g×5 袋)	唐辛子エキス
209	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜テープ 30mm×10m	シリカ
210	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜テープ 30mm×10m	ヨモギエキス
211	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜テープ 30mm×10m	天然植物製油
212	家庭化学工業 (株)	カメムシいやよ〜テープ 30mm×10m	唐辛子エキス
213	環境機器 (株)	ジェラニモアントバイト	ホウ酸塩
214	環境機器 (株) [ (株) エムシー緑化]	ハチダウン	d-T80-レスメトリン
215	環境機器 (株) [ (株) エムシー緑化]	ハチダウン	フタルスリン

	会社名	製品名	有効成分名
216	環境機器 (株) [アース・バ イケミカル (株) ]	アンツバスター	ヒドrameチルノン
217	環境機器 (株) [住商アグロインターナショナル (株) ]	サイバーレ 0.5SC (900ml)	$\beta$ -シフルトリン
218	環境機器 (株) [住商アグロインターナショナル (株) ]	シャットアウト SE 粉剤	エトフェンプロックス
219	環境機器 (株) [住商アグロインターナショナル (株) ]	シャットアウト SE 粉剤	カルバリル
220	環境機器 (株) [住商アグロインターナショナル (株) ]	デミリン発泡錠 (2錠×100)	ジフルベンズロン
221	環境機器 (株) [住商アグロインターナショナル (株) ]	デミリン発泡錠 1%	ジフルベンズロン
222	環境機器 (株) [住商アグロインターナショナル (株) ]	ミディ水和剤	ジフルベンズロン
223	京都リフレ新薬 (株)	ピュアゾーン・コパイバ・カセット	コパイバオイル
224	京都リフレ新薬 (株)	ムシクローズ コパイバゲル	コパイバオイル
225	京都リフレ新薬 (株)	虫よけ ムシクローズ PRO	コパイバオイル
226	三井化学アグロ (株)	シャットアウト SE	エトフェンプロックス
227	三井化学アグロ (株)	シャットアウト SE	カルバリル
228	三井化学アグロ (株)	デミリン発泡錠 1%	ジフルベンズロン
229	三井化学アグロ (株)	デミリン発泡錠 3%	ジフルベンズロン
230	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	エバーウッド®P-400	フタルスリン
231	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	エバーウッド®P-400	ペルメトリン
232	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	カメムシコロパー®	イミプロトリン
233	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	カメムシコロパー®	シフェノトリン
234	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	キルノック®G	イミプロトリン
235	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	キルノック®G	シフェノトリン
236	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	スマラブ®固型剤 WM「SES」	ピリプロキシフェン
237	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	チャブ®BT 錠	<i>Bacillus thuringiensis israelensis</i>
238	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	チャブ®BT 錠	ピリプロキシフェン
239	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	チャブ®VES	ピリプロキシフェン
240	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	ノックダウン®ダスター	<b>フェノブカルブ</b>
241	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	ノックダウン®ダスター	プロボクスル
242	住化エンバ イノメンタルサイエンス (株)	パウダースルー®	シフェノトリン

	会社名	製品名	有効成分名
243	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチノック L	プラレトリン
244	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチノック S	プラレトリン
245	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチノック V	プラレトリン
246	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	フルスター <sup>®</sup> 粒剤 S	クロチアニジン
247	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ベクトバック 12AS	Bacillus thuringiensis israelensis
248	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ベクトバック WG	Bacillus thuringiensis israelensis
249	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ミサイル <sup>®</sup> ショット	フェノトリン
250	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ミサイル <sup>®</sup> ショット	フタルスリン
251	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ミサイル <sup>®</sup> ショット G	シフェノトリン
252	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ミサイル <sup>®</sup> ショット OP	ジョチュウギクエキス
253	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	虫コロパー <sup>®</sup>	シフェノトリン
254	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	虫コロパー <sup>®</sup>	フェニトロチオン
255	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	虫コロパー <sup>®</sup>	<b>フェノブカルブ</b>
256	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	不快害虫用スマラブ <sup>®</sup> S 粒剤「SES」	ピリプロキシフェン
257	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	不快害虫用スマラブ <sup>®</sup> 発泡錠「SES」	ピリプロキシフェン
258	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	不快害虫用スマラブ <sup>®</sup> 発泡粒剤「SES」	ピリプロキシフェン
259	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	不快害虫用スマラブ <sup>®</sup> 粒剤「SES」	ピリプロキシフェン
260	住友化学園芸 (株)	アリアトール	アセフェート
261	住友化学園芸 (株)	アリアトールエアゾール	シラフルオフエン
262	住友化学園芸 (株)	アリアトールエアゾール	モンフルオロトリン
263	住友化学園芸 (株)	アリアトールシャワー巣ごと退治	イミダクロプリド
264	住友化学園芸 (株)	アリアトールシャワー巣ごと退治	フィプロニル
265	住友化学園芸 (株)	アリアトールハウス巣ごと退治	ピリプロキシフェン
266	住友化学園芸 (株)	アリアトールハウス巣ごと退治	フィプロニル
267	住友化学園芸 (株)	アリアトール速効シャワー	<b>フェノブカルブ</b>
268	住友化学園芸 (株)	アリアトール速効シャワー	フタルスリン
269	住友化学園芸 (株)	アリアトール粉剤	カルバリル

	会社名	製品名	有効成分名
270	住友化学園芸（株）	アリアトール粉剤	フェノブカルブ
271	住友化学園芸（株）	アリアトール粉剤	ペルメトリン
272	住友化学園芸（株）	カメムシエアゾール	ピレトリン
273	住友化学園芸（株）	カメムシエアゾール	ペルメトリン
274	住友化学園芸（株）	シロアリアタッカーEX	クロチアニジン
275	住友化学園芸（株）	シロアリアタッカーEX	ヘキサコナゾール
276	住友化学園芸（株）	シロアリアタッカーEX	モンフルオロトリン
277	住友化学園芸（株）	スズメバチエアゾール	シラフルオフエン
278	住友化学園芸（株）	スズメバチエアゾール	メトフルトリン
279	住友化学園芸（株）	スズメバチエアゾール	モンフルオロトリン
280	住友化学園芸（株）	スパイダージェット	トラロメトリン
281	住友化学園芸（株）	ナメ退治ハウス	メタアルデヒド
282	住友化学園芸（株）	ナメ退治ベイト	メタアルデヒド
283	住友化学園芸（株）	ハチ・アブエアゾール	シラフルオフエン
284	住友化学園芸（株）	ハチ・アブエアゾール	メトフルトリン
285	住友化学園芸（株）	ハチ・アブエアゾール	モンフルオロトリン
286	住友化学園芸（株）	ブラウンベイト	スピノサド
287	住友化学園芸（株）	ブラウンベイト	リン酸鉄（III）
288	住友化学園芸（株）	ムカデ粉剤	カルバリル
289	住友化学園芸（株）	ムカデ粉剤	フェノブカルブ
290	住友化学園芸（株）	ムカデ粉剤	ペルメトリン
291	住友化学園芸（株）	虫退治スプレー	ピレトリン
292	住友化学園芸（株）	不快害虫速効シャワー	フェノブカルブ
293	住友化学園芸（株）	不快害虫速効シャワー	フタルスリン
294	住友化学園芸（株）	不快害虫粉剤	カルバリル
295	住友化学園芸（株）	不快害虫粉剤	フェノブカルブ
296	住友化学園芸（株）	不快害虫粉剤	ペルメトリン

	会社名	製品名	有効成分名
297	白元アース (株)	お肌の虫よけミスト リラックマ	ディート
298	白元アース (株)	コバエナックス	パラジクロロベンゼン
299	白元アース (株)	リラックマ 虫よけプレート 260 日用	メトフルトリン
300	白元アース (株)	リラックマ 虫よけプレート 1 年用	メトフルトリン
301	琉球産経 (株)	ヤスデノン	NAC
302	琉球産経 (株)	ヤスデノン	スミチオン

表 25 シロアリ防除剤への有効成分使用状況

	会社名	製品名	有効成分
1	(株) ザイエンス	アジェンダ MC	フィプロニル
2	(株) ザイエンス	ハチクサン FL	イミダクロプリド
3	(株) ザイエンス	ハチクサン MC	イミダクロプリド
4	(株) 吉田製油所	クレオソート油 R	クレオソート油
5	(株) 吉田製油所	ティンボア PCO (粉末と添加剤セット)	八ホウ酸二ナトリウム・四水塩
6	(株) 吉田製油所	プロボレート (液状)	八ホウ酸二ナトリウム・四水塩
7	(株) 吉田製油所	ミケブロック	ジノテフラン
8	(株) 吉田製油所	白アリスーパー 土壌用 SC50	アセタミプリド
9	(株) 吉田製油所	白アリスーパー 土壌用 SC50	ピリプロール
10	(株) 吉田製油所	白アリスーパー21 低臭性	シラフルオフエン
11	(株) 吉田製油所	白アリスーパーPHI 20WE	IPBC
12	(株) 吉田製油所	白アリスーパーPHI 20WE	ピリプロール
13	(株) 吉田製油所	白アリスーパーPHI 20WE	ヘキサコナゾール
14	(株) 吉田製油所	白アリスーパーPHI (原液使用)	IPBC
15	(株) 吉田製油所	白アリスーパーPHI (原液使用)	ピリプロール
16	(株) 吉田製油所	白アリスーパーPHI (原液使用)	ヘキサコナゾール
17	(株) 吉田製油所	白アリスモークマン (既存住宅床下用白アリ予防剤)	ビフェントリン
18	(株) 吉田製油所	白アリミケブロック (希釈済み)	F-69
19	(株) 吉田製油所	白アリミケブロック (希釈済み)	ジノテフラン
20	(株) 吉田製油所	白アリミケブロック (原液)	F-69
21	(株) 吉田製油所	白アリミケブロック (原液)	ジノテフラン
22	(株) 吉田製油所	白アリ通行止め	ホウ酸塩
23	(株) 日本衛生センター	高性能木材保存剤 キシラモントラッド 《油性》	クロチアニジン
24	(株) 日本衛生センター	高性能木材保存剤 キシラモントラッド 《油性》	テブコナゾール
25	(株) 日本衛生センター	高性能木材保存剤 キシラモントラッド 《油性》	プロピコナゾール
26	(株) 日本衛生センター	土壌処理剤 オプティガード ZT	チアメトキサム

	会社名	製品名	有効成分
27	(株) 日本衛生センター	土壌処理剤 ステルス SC	クロルフェナピル
28	(株) 日本衛生センター	土壌処理剤 ハチクサン FL	イミダクロプリド
29	(株) 日本衛生センター	土壌処理用マイクロカプセル剤 タケロック MC50 スーパー 《水性》	クロチアニジン
30	(株) 日本衛生センター	木部処理剤 オプティガード 20EC	シプロコナゾール
31	(株) 日本衛生センター	木部処理剤 オプティガード 20EC	チアベンダゾール
32	(株) 日本衛生センター	木部処理剤 オプティガード 20EC	チアメトキサム
33	(株) 日本衛生センター	木部処理剤 ハチクサン ME	IF-NR
34	(株) 日本衛生センター	木部処理剤 ハチクサン ME	イミダクロプリド
35	(株) 日本衛生センター	木部処理剤 ハチクサン ME	シプロコナゾール
36	(株) 日本衛生センター	木部処理用乳剤 キシラモン 3W 《水性》	IPBC
37	(株) 日本衛生センター	木部処理用乳剤 キシラモン 3W 《水性》	クロチアニジン
38	(株) 日本衛生センター	木部処理用乳剤 キシラモン 3W 《水性》	プロピコナゾール
39	BASF ジャパン (株)	ステルス®SC	クロルフェナピル
40	BASF ジャパン (株)	ターミドール®HE	フィプロニル
41	アース製薬 (株)	アースガーデン シロアリ・羽アリ撃滅 1000ml	ビフェントリン
42	アース製薬 (株)	アースガーデン シロアリ・羽アリ撃滅 1000ml	フタルスリン
43	アース製薬 (株)	アースガーデン シロアリの巣撃滅 8 個入	ヘキサフルムロン
44	アース製薬 (株)	シロアリアース 450mL	シプロコナゾール
45	アース製薬 (株)	シロアリアース 450mL	ビフェントリン
46	キンチョー (株)	シロアリフォーム	フィプロニル
47	キンチョー (株)	金鳥シロネン乳剤 A (水性乳剤)	シラフルオフエン
48	キンチョー (株)	金鳥シロネン乳剤 A (水性乳剤) 金鳥シロネン木部用水性乳剤	シプロコナゾール
49	キンチョー (株)	金鳥シロネン乳剤 A (水性乳剤) 金鳥シロネン木部用水性乳剤	シラフルオフエン
50	キンチョー (株)	金鳥シロネン油剤 C	シプロコナゾール
51	キンチョー (株)	金鳥シロネン油剤 C	シラフルオフエン
52	ケミプロ化成 (株)	アリスゴールド	エトフェンプロックス
53	ケミプロ化成 (株)	アリスゴールド	シプロコナゾール

	会社名	製品名	有効成分
54	ケミプロ化成 (株)	オプティガード 20EC	シプロコナゾール
55	ケミプロ化成 (株)	オプティガード 20EC	チアベンダゾール
56	ケミプロ化成 (株)	オプティガード 20EC	チアメトキサム
57	ケミプロ化成 (株)	オプティガード ZT	チアメトキサム
58	ケミプロ化成 (株)	ザモックス	チアメトキサム
59	ケミプロ化成 (株)	ザモックス 20WE	IPBC
60	ケミプロ化成 (株)	ザモックス 20WE	シプロコナゾール
61	ケミプロ化成 (株)	ザモックス 20WE	チアメトキサム
62	ケミプロ化成 (株)	ネオアリシス	エトフェンプロックス
63	ケミプロ化成 (株)	ネオターマイトキラー	シラフルオフエン
64	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン 20WE	イミダクロプリド
65	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン 20WE	シプロコナゾール
66	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン FL	イミダクロプリド
67	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン MC	イミダクロプリド
68	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン ME	IF-NR
69	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン ME	イミダクロプリド
70	ケミプロ化成 (株)	ハチクサン ME	シプロコナゾール
71	ケミプロ化成 (株)	ピレス 30WE	シプロコナゾール
72	ケミプロ化成 (株)	ピレス 30WE	ビフェントリン
73	ケミプロ化成 (株)	ピレス乳剤 250	ビフェントリン
74	ケミプロ化成 (株)	ピレス油剤	シプロコナゾール
75	ケミプロ化成 (株)	ピレス油剤	ビフェントリン
76	ケミプロ化成 (株)	ピレス粒剤	ビフェントリン
77	ケミプロ化成 (株)	水性アリシス	IF-NR
78	ケミプロ化成 (株)	水性アリシス	シプロコナゾール
79	ケミプロ化成 (株)	水性アリシス	シラフルオフエン
80	ケミプロ化成 (株)	粒状ターマイトキラースペシャル	エトフェンプロックス

	会社名	製品名	有効成分
81	ケミプロ化成 (株)	粒状ネオターマイトキラー	エトフェンプロックス
82	シンジエンタジャパン (株)	アルトリセット®200SC	クロラントラニリプロール
83	シンジエンタジャパン (株)	オプティガード®20EC	シプロコナゾール
84	シンジエンタジャパン (株)	オプティガード®20EC	チアベンダゾール
85	シンジエンタジャパン (株)	オプティガード®20EC	チアメトキサム
86	シンジエンタジャパン (株)	オプティガード®ZT	チアメトキサム
87	ハ イェルロップ サイエンス (株)	アジェンダ®MC	フィプロニル
88	ハ イェルロップ サイエンス (株)	アジェンダ®SC	フィプロニル
89	ハ イェルロップ サイエンス (株)	ハチクサン®FL	イミダクロプリド
90	ハ イェルロップ サイエンス (株)	ハチクサン®MC	イミダクロプリド
91	ハ イェルロップ サイエンス (株)	ハチクサン®ME	IF・NR
92	ハ イェルロップ サイエンス (株)	ハチクサン®ME	イミダクロプリド
93	ハ イェルロップ サイエンス (株)	ハチクサン®ME	シプロコナゾール
94	ハ イェルロップ サイエンス (株)	ハチクサン®水和顆粒	イミダクロプリド
95	フマキラー・トータルシステム (株)	アジェンダ MC	フィプロニル
96	フマキラー・トータルシステム (株)	アルトリセット	クロラントラニリプロール
97	フマキラー・トータルシステム (株)	エコロフェン CW	エトフェンプロックス
98	フマキラー・トータルシステム (株)	エコロフェン CW	シプロコナゾール
99	フマキラー・トータルシステム (株)	エコロフェン乳剤	エトフェンプロックス
100	フマキラー・トータルシステム (株)	エコロフェン油剤	IPBC
101	フマキラー・トータルシステム (株)	エコロフェン油剤	エトフェンプロックス
102	フマキラー・トータルシステム (株)	オプティガード 20EC	シプロコナゾール
103	フマキラー・トータルシステム (株)	オプティガード 20EC	チアベンダゾール
104	フマキラー・トータルシステム (株)	オプティガード 20EC	チアメトキサム
105	フマキラー・トータルシステム (株)	オプティガード ZT	チアメトキサム
106	フマキラー・トータルシステム (株)	グレネード MC	フィプロニル
107	フマキラー・トータルシステム (株)	グレネード MC	プラレトリン

	会社名	製品名	有効成分
108	フマキラー・トータルシステム (株)	バクトップ MC	フェノブカルブ
109	フマキラー・トータルシステム (株)	ハチクサン FL	イミダクロプリド
110	フマキラー・トータルシステム (株)	ハチクサン MC	イミダクロプリド
111	フマキラー・トータルシステム (株)	ハチクサン ME	IF-NR
112	フマキラー・トータルシステム (株)	ハチクサン ME	イミダクロプリド
113	フマキラー・トータルシステム (株)	ハチクサン ME	シプロコナゾール
114	フマキラー・トータルシステム (株)	ハチクサン水和顆粒剤	イミダクロプリド
115	フマキラー・トータルシステム (株)	ホルサー乳剤	MGK264
116	フマキラー・トータルシステム (株)	ホルサー乳剤	ペルメトリン
117	フマキラー・トータルシステム (株)	ホルサー油剤	IPBC
118	フマキラー・トータルシステム (株)	ホルサー油剤	MGK264
119	フマキラー・トータルシステム (株)	ホルサー油剤	ペルメトリン
120	フマキラー・トータルシステム (株)	ミケブロック木部処理用乳剤	F-69
121	フマキラー・トータルシステム (株)	ミケブロック木部処理用乳剤	ジノテフラン
122	フマキラー・トータルシステム (株)	ミケブロック顆粒水溶剤	ジノテフラン
123	環境機器 (株)	ECOSE350	ジノテフラン
124	三井化学アグロ (株)	アジェンダ MC	フィプロニル
125	三井化学アグロ (株)	アジェンダ SC	フィプロニル
126	三井化学アグロ (株)	エコロフェン乳剤	エトフェンプロックス
127	三井化学アグロ (株)	エコロフェン油剤	エトフェンプロックス
128	三井化学アグロ (株)	エコロフェン油剤	シプロコナゾール
129	三井化学アグロ (株)	ミケブロック	ジノテフラン
130	三井化学アグロ (株)	ミケブロック 乳剤	F-69
131	三井化学アグロ (株)	ミケブロック 乳剤	ジノテフラン
132	児玉化学工業 (株)	TM カウンター	イミダクロプリド
133	児玉化学工業 (株)	アジェンダ MC	フィプロニル
134	児玉化学工業 (株)	アジェンダ SC	フィプロニル

	会社名	製品名	有効成分
135	児玉化学工業（株）	アリピレス 20WSE	ビフェントリン
136	児玉化学工業（株）	アリピレス 20WSE	ヘキサコナゾール
137	児玉化学工業（株）	アリピレス ME2	ビフェントリン
138	児玉化学工業（株）	アリピレス油剤	IPBC
139	児玉化学工業（株）	アリピレス油剤	ビフェントリン
140	児玉化学工業（株）	コダマ グレネード MC	フィプロニル
141	児玉化学工業（株）	コダマ グレネード MC	プラレトリン
142	児玉化学工業（株）	タケロック 20DC	IPBC
143	児玉化学工業（株）	タケロック 20DC	クロチアニジン
144	児玉化学工業（株）	タケロック 20DC	プロピコナゾール
145	児玉化学工業（株）	タケロック 8WS 乳剤	IPBC
146	児玉化学工業（株）	タケロック 8WS 乳剤	クロチアニジン
147	児玉化学工業（株）	タケロック 8WS 乳剤	ヘキサコナゾール
148	児玉化学工業（株）	タケロック MC50 スーパー	クロチアニジン
149	児玉化学工業（株）	タケロック SP20W	IPBC
150	児玉化学工業（株）	タケロック SP20W	クロチアニジン
151	児玉化学工業（株）	タケロック SP20W	プロピコナゾール
152	児玉化学工業（株）	ハチクサン FL	イミダクロプリド
153	児玉化学工業（株）	ハチクサン MC	イミダクロプリド
154	児玉化学工業（株）	ハチクサン ME	IF-NR
155	児玉化学工業（株）	ハチクサン ME	イミダクロプリド
156	児玉化学工業（株）	ハチクサン ME	シプロコナゾール
157	児玉化学工業（株）	ミケブロック	ジノテフラン
158	児玉化学工業（株）	ミケブロック乳剤	F-69
159	児玉化学工業（株）	ミケブロック乳剤	ジノテフラン
160	児玉化学工業（株）	ミケブロック粒剤	ジノテフラン
161	住化エンバ イノメンタルサイエンス（株）	アジェンダ®MC	フィプロニル

	会社名	製品名	有効成分
162	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	エバーウッド <sup>®</sup> 乳剤 HP30	ヘキサコナゾール
163	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	エバーウッド <sup>®</sup> 乳剤 HP30	ペルメトリン
164	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	エバーウッド <sup>®</sup> 乳剤 PC30W	シプロコナゾール
165	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	エバーウッド <sup>®</sup> 乳剤 PC30W	ペルメトリン
166	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> 20EC	IPBC
167	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> 20EC	クロチアニジン
168	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> 20EC	ヘキサコナゾール
169	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> MC	クロチアニジン
170	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> SC	クロチアニジン
171	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> 天然ピレトリン MC	ピレトリン
172	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> 防蟻シール	クロチアニジン
173	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ガントナー <sup>®</sup> 防蟻防湿シート	クロチアニジン
174	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	グレネード <sup>®</sup> MC「SES」	フィプロニル
175	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	グレネード <sup>®</sup> MC「SES」	プラレトリン
176	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	サイゴ <sup>®</sup> 乳剤「SES」	ペルメトリン
177	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	サイゴ <sup>®</sup> 粒剤「SES」	ペルメトリン
178	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ステルス <sup>®</sup> SC「SES」	クロルフェナピル
179	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ターミドール <sup>®</sup> HE	フィプロニル
180	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	バクトップ <sup>®</sup> MC「SES」	<b>フェノブカルブ</b>
181	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチクサン <sup>®</sup> FL	イミダクロプリド
182	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチクサン <sup>®</sup> MC	イミダクロプリド
183	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチクサン <sup>®</sup> ME	IF-NR
184	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチクサン <sup>®</sup> ME	イミダクロプリド
185	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ハチクサン <sup>®</sup> ME	シプロコナゾール
186	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ホルサー <sup>®</sup> 乳剤「SES」	MGK264
187	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ホルサー <sup>®</sup> 乳剤「SES」	ペルメトリン
188	住化エンバ <sup>®</sup> イロメンタルサイエンス (株)	ホルサー <sup>®</sup> 油剤「SES」	IPBC

	会社名	製品名	有効成分
189	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	ホルサー <sup>®</sup> 油剤「SES」	MGK264
190	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	ホルサー <sup>®</sup> 油剤「SES」	ペルメトリン
191	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	ラロール <sup>®</sup> 乳剤「SES」	ジノテフラン
192	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	ラロール <sup>®</sup> 乳剤「SES」	ヘキサコナゾール
193	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	低臭性サイゴ <sup>®</sup> 油剤「SES」	IPBC
194	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	低臭性サイゴ <sup>®</sup> 油剤「SES」	ペルメトリン
195	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	木部用ガントナー <sup>®</sup> MC	クロチアニジン
196	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	木部用ガントナー <sup>®</sup> MC	ヘキサコナゾール
197	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	木部用ガントナー <sup>®</sup> 天然ピレトリン MC	ピレトリン
198	住化エンバ <sup>®</sup> イノメンタルサイエンス (株)	木部用ガントナー <sup>®</sup> 天然ピレトリン MC	ヘキサコナゾール
199	大阪ガスケミカル (株)	キシラモン MC	クロチアニジン
200	大阪ガスケミカル (株)	キシラモントラッド	クロチアニジン
201	大阪ガスケミカル (株)	キシラモントラッド	テブコナゾール
202	大阪ガスケミカル (株)	キシラモントラッド	プロピコナゾール
203	大阪ガスケミカル (株)	タケロック 20DC	IPBC
204	大阪ガスケミカル (株)	タケロック 20DC	クロチアニジン
205	大阪ガスケミカル (株)	タケロック 20DC	プロピコナゾール
206	大阪ガスケミカル (株)	タケロック 8WS 乳剤	IPBC
207	大阪ガスケミカル (株)	タケロック 8WS 乳剤	クロチアニジン
208	大阪ガスケミカル (株)	タケロック 8WS 乳剤	ヘキサコナゾール
209	大阪ガスケミカル (株)	タケロック MC50 スーパー	クロチアニジン
210	大阪ガスケミカル (株)	タケロック MC ブロック	クロチアニジン
211	大阪ガスケミカル (株)	タケロック SP20W	IPBC
212	大阪ガスケミカル (株)	タケロック SP20W	クロチアニジン
213	大阪ガスケミカル (株)	タケロック SP20W	プロピコナゾール
214	大阪ガスケミカル (株)	ファーストガード WR	ヒバ中世油
215	大阪ガスケミカル (株)	ファーストガード WR	ヤシ油

	会社名	製品名	有効成分
216	大阪ガスケミカル (株)	ファーストガード WR	菜種油
217	大阪ガスケミカル (株)	ファーストガード粒剤	ウコン
218	大阪ガスケミカル (株)	ファーストガード粒剤	ヒバ中世油
219	大阪ガスケミカル (株)	ファーストガード粒剤	ヤシ油
220	大阪ガスケミカル (株)	水性キシラモン 3W	IPBC
221	大阪ガスケミカル (株)	水性キシラモン 3W	クロチアニジン
222	大阪ガスケミカル (株)	水性キシラモン 3W	プロピコナゾール
223	第日本木材防腐 (株)	アリゾールサンド	ビフェントリン
224	第日本木材防腐 (株)	アリピレス木部乳剤 20	ビフェントリン
225	第日本木材防腐 (株)	オプティガード ZT	チアメトキサム
226	第日本木材防腐 (株)	クボーペネザープクリヤー・イエロー	ホウ酸塩
227	第日本木材防腐 (株)	ステルス SC	クロルフェナピル
228	第日本木材防腐 (株)	ハチクサン 20WE	イミダクロプリド
229	第日本木材防腐 (株)	ハチクサン FL	イミダクロプリド
230	第日本木材防腐 (株)	モクボーアリピレス乳剤	ビフェントリン
231	第日本木材防腐 (株)	モクボーアリピレス油剤	ビフェントリン
232	第日本木材防腐 (株)	モクボーオプティガード 20EC	チアメトキサム
233	第日本木材防腐 (株)	モクボーオプティガード LT	チアメトキサム
234	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリストップ®油剤	IPBC
235	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリストップ®油剤	ビフェントリン
236	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®20WSE	ビフェントリン
237	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®20WSE	ヘキサコナゾール
238	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®ME2	ビフェントリン
239	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®木部乳剤 20	IPBC
240	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®木部乳剤 20	テブコナゾール
241	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®木部乳剤 20	ビフェントリン
242	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®油剤	IPBC

	会社名	製品名	有効成分
243	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	アリピレス®油剤	ビフェントリン
244	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	クロスガード®SC	アセタミプリド
245	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	クロスガード®SC	メタフルミゾン
246	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	コロニーバスター®	メタフルミゾン
247	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ドルガード S 粒剤	ビフェントリン
248	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ニチノー グレネード®MC	フィプロニル
249	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ニチノー グレネード®MC	プラレトリン
250	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ネクサス®20WE	IPBC
251	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ネクサス®20WE	ピリプロール
252	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ネクサス®20WE	ヘキサコナゾール
253	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ネクサス®SC	アセタミプリド
254	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	ネクサス®SC	ピリプロール
255	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	水性ドルガード液剤 (無色・着色)	ビフェントリン
256	日本マニレット (株) [日本農薬 (株)]	水性ドルガード液剤 (無色・着色)	ヘキサコナゾール
257	日本化薬 (株)	TM カウンター	イミダクロプリド

表 2 6 用途別出荷量の経年変化に関する概要

物質名	家庭用殺虫剤	不快害虫用殺虫剤	シロアリ防除剤
フィプロニル	H14fy～H29fy において、 出荷なし	H15fy～H29fy において、 出荷量は 20～30 kg/年程度 で推移	H14fy～H29fy において、 出荷なし
エトフェンプロックス	H22fy～H29fy において、 出荷なし	H22fy～H29fy において 、出荷量は 400～1000 kg/年 程度で推移	H22fy～H29fy にかけて 出荷量は減少し、H29fy で は 200 kg/年程度
テブコナゾール	H22fy～H29fy において、 出荷なし	H22fy～H29fy において、 出荷なし	H22fy～H29fy において、 出荷なし
フタルスリン (テトラメトリン)	H22fy～H29fy において、 出荷量は 20～30 t/年程度で 推移	<u>H22fy～H29fy にかけて 出荷量は増加し、H29fy で は 14 t/年程度</u>	H22fy～H28fy において、 出荷なし、H29fy のみ出荷 量は 4 kg/年
プロピコナゾール	H22fy～H29fy において、 出荷なし	H22fy～H29fy において、 出荷なし	H22fy～H29fy において、 出荷なし
フェニトロチオン	H14fy～H18fy は 1 t/年程度 で推移、それ以降は出荷な し	H14fy～H29fy にかけて 出荷量は減少し、H29fy で は 300kg/年程度	H15fy～H19fy は 300～ 1,200 kg/年程度で推移、 それ以降は出荷なし
ペルメトリン	H14fy～H29fy にかけて 出荷量は減少し、H29fy で は 1 t/年程度	<u>H14fy～H29fy にかけて 出荷量は増加し、H29fy で は 2 t/年程度</u>	H18fy～H29fy において、 出荷量に大きな変動はない が、H22fy～H24fy のみ 3 t/ 年程度と、相対的に出荷量 が多い
カルバリル	H14fy～H29fy において、 出荷なし	H14fy～H29fy において、 出荷量は 10 t/年程度で推移	H14fy～H29fy において、 出荷なし

表 2 7 出荷量（家庭用殺虫剤）【kg/年】※

物質名称	H14fy	H15fy	H16fy	H17fy	H18fy	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy
フィプロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
エトフェン <sup>o</sup> ロックス	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
テブコナゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
シベルメトリン	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
トラロメトリン	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
フェン <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> トリン	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
フタルスリン(テトラメトリン)	—	—	—	—	—	—	—	—	26,405	20,148	19,042	18,889	19,770	18,972	20,065	19,172
プロピコナゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
ジクロロベンゼン	24,203	30,013	38,690	92,909	104,050	30,393	32,458	31,264	30,844	19,463	17,668	25,640	18,443	20,021	20,853	18,938
トリクロロホン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ピリダフェンチオン	846	1,056	1,233	1,284	1,173	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェントチオン	1,454	1,356	1,101	959	873	0	0	0	0	0	39	0	0	0	0	0
フェンチオン	413	10	4,040	3,776	3,302	4,002	2,863	420	3,204	3,266	2,660	2,282	1,437	1,907	2,183	1,885
カルビ <sup>o</sup> リホスチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
デカン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
クロロタロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ペルメトリン	16,374	14,697	11,108	8,994	8,166	7,410	6,347	5,713	9,354	3,622	3,528	3,014	524	671	542	1,189
ほう素化合物	0	0	0	350	350	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
プロポキスル	4,968	4,804	4,094	5,186	5,150	4,878	402	499	—	—	—	—	—	—	—	—
カルバリル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ジクロロボス	54,623	51,362	48,632	36,668	32,619	31,903	26,536	20,891	17,478	14,646	12,071	11,880	9,840	9,822	9,244	8,533

※H14fy～H21fy の出荷量が「—」の物質は改正化管法（平成 20 年 11 月 21 日）の公布に伴い第一種指定化学物質に追加されたため、当該年度は出荷量の把握が不要であった物質、H22fy～H29fy の出荷量が「—」の物質は改正化管法（平成 20 年 11 月 21 日）の公布に伴い第一種指定化学物質から削除されたため、当該年度は出荷量の把握が不要であった物質である。

表 28 出荷量（不快害虫用殺虫剤）【kg/年】※

物質名称	H14fy	H15fy	H16fy	H17fy	H18fy	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy
フィプロニル	0	24	11	22	14	19	21	18	23	24	18	24	25	26	24	32
エトフェン <sup>ロ</sup> ックス	—	—	—	—	—	—	—	—	818	998	791	585	910	878	540	452
テブコナゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
シペルメトリン	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
トラロメトリン	—	—	—	—	—	—	—	—	318	171	518	342	481	615	612	987
フェン <sup>ロ</sup> パトリン	—	—	—	—	—	—	—	—	809	728	912	971	1,008	1,210	236	286
フタルシン(テトラメトリン)	—	—	—	—	—	—	—	—	2,099	2,328	2,519	2,559	3,641	6,739	9,838	14,815
プロピコナゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
ジクロロベンゼン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
トリクロロホン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ピリダフェンチオン	7	2,037	241	159	8	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェントロチオン	5,071	12,310	10,070	10,744	5,834	7,477	6,155	4,719	3,596	2,061	844	1,217	500	578	362	295
フェンチオン	0	0	0	0	0	0	0	694	735	356	283	288	0	0	0	0
クロル <sup>リ</sup> ホスメチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
デカン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
クロロタロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ペルメトリン	41	3	7	76	97	434	689	656	1,025	1,421	850	1,193	1,298	1,187	1,340	1,956
ほう素化合物	0	293	225	142	94	386	385	275	122	118	186	242	218	343	706	764
プロボキスル	839	231	344	5,485	5,123	4,950	4,314	4,081	—	—	—	—	—	—	—	—
カルバリル	7,734	10,252	11,892	8,026	9,624	12,226	11,810	10,978	12,980	12,206	12,020	11,703	11,836	12,584	12,198	11,359
ジクロルボス	0	0	0	0	0	0	0	0	735	0	0	0	0	0	0	0

※H14fy～H21fy の出荷量が「—」の物質は改正化管法（平成 20 年 11 月 21 日）の公布に伴い第一種指定化学物質に追加されたため、当該年度は出荷量の把握が不要であった物質、H22fy～H29fy の出荷量が「—」の物質は改正化管法（平成 20 年 11 月 21 日）の公布に伴い第一種指定化学物質から削除されたため、当該年度は出荷量の把握が不要であった物質である。

表 29 出荷量（シロアリ防除剤：家庭）【kg/年】※

物質名称	H14fy	H15fy	H16fy	H17fy	H18fy	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy
フィプロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
エトフェンプロックス	—	—	—	—	—	—	—	—	500	450	654	670	225	179	329	216
テブコナゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
シペルメトリン	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
トラロメトリン	—	—	—	—	—	—	—	—	77	64	59	75	71	71	71	126
フェンプロパトリン	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
フタルシン(テトラメトリン)	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	4
プロピコナゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
ジクロロベンゼン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
トリクロロホン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ピリダフェンチオン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェントチオン	0	966	793	1,129	826	331	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェンチオン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
クロルピリホスチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
デカン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
クロロタロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ペルメトリン	0	0	0	0	953	762	381	343	3,569	3,569	3,569	717	717	669	651	478
ほう素化合物	0	0	0	0	0	0	0	193	0	0	0	0	0	0	195	110
プロボキスル	0	0	0	4,327	4,301	4,070	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
カルバリル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ジクロロボス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

※H14fy～H21fy の出荷量が「—」の物質は改正化管法（平成 20 年 11 月 21 日）の公布に伴い第一種指定化学物質に追加されたため、当該年度は出荷量の把握が不要であった物質、H22fy～H29fy の出荷量が「—」の物質は改正化管法（平成 20 年 11 月 21 日）の公布に伴い第一種指定化学物質から削除されたため、当該年度は出荷量の把握が不要であった物質である。

表30 化審法にもとづく製造・輸入数量の整理\*

物質名称	H13fy	H16fy	H19fy	H23fy	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy
ピレトリン	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
シフルトリン	情報なし	情報なし	情報なし	X	1t未満	X	X	X	X	1t未満
ジノテフラン	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	X	X	X
メタアルデヒド	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	X	1t未満	X
ビフェントリン	情報なし	情報なし	情報なし	X	1t未満	X	X	X	X	X
プラレトリン	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	X	1t未満	1t未満
メトフルトリン	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
フェノトリン	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
プロボクスル	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
レスメトリン	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
チアメトキサム	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
IPBC	情報なし	情報なし	10-100t (中間物、塗料用、製品用殺菌等)	1,000t未満						
クロチアニジン	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	X	X	X
イミダクロプリド	情報なし	情報なし	情報なし	X	1,000t未満	X	X	1,000t未満	1,000t未満	1,000t未満
シプロコナゾール	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
ヘキサコナゾール	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	1,000t未満	X	X
クロルフェナピル	情報なし	情報なし	情報なし	X	1t未満	1t未満	X	X	X	X
アセタミプリド	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	X	X	X
ノバフルムロン	情報なし	情報なし	情報なし	1t未満						
トランスフルトリン	情報なし	情報なし	情報なし	X	X	X	X	X	1,000t未満	X

情報なし：平成13、16及び19年度に実施されたアンケート調査において製造・輸入ありの回答なし

1t未満：製造・輸入の実績報告なし（＝製造・輸入の実績を報告する必要がない量）

X：届出がなされている物質ではあるが、届出事業者数が2社以下であり、事業者の秘密保持のため定量情報なし

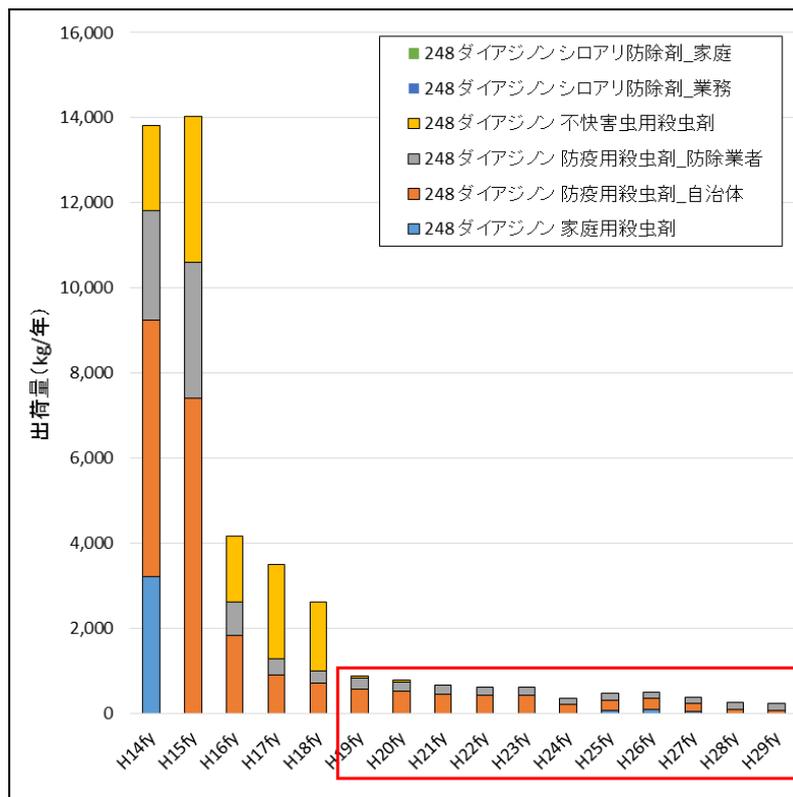


図1 ダイアジノン出荷量 (H14fy-H29fy)

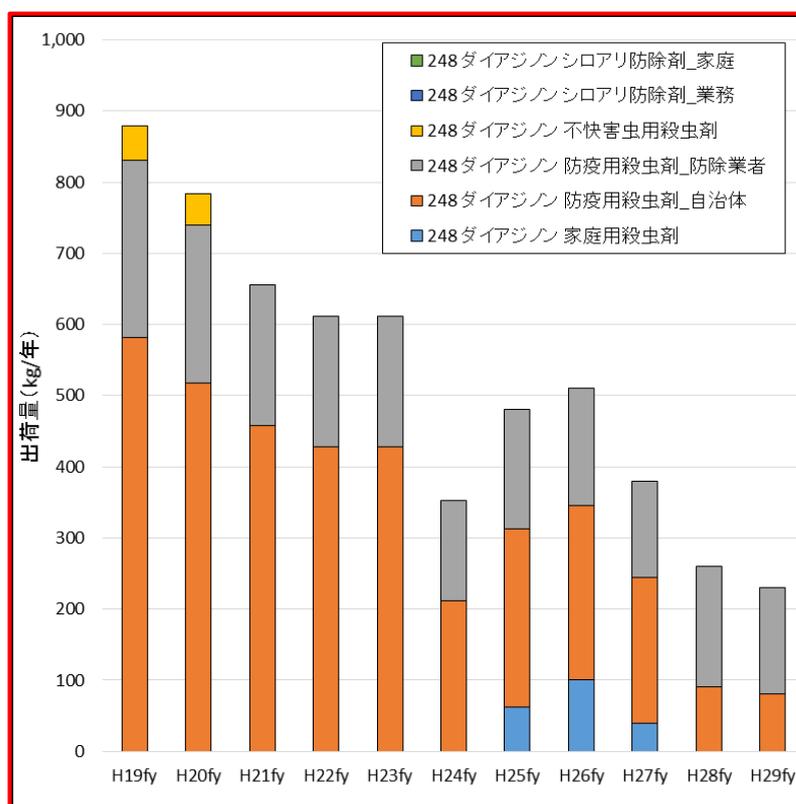


図2 ダイアジノン出荷量 (H19fy-H29fy)

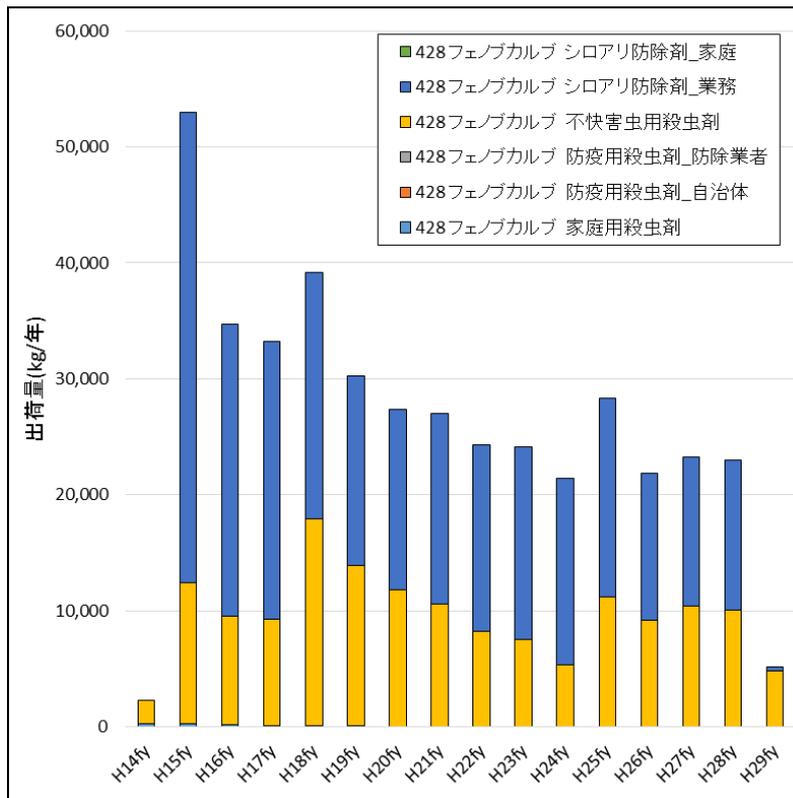


図3 フェノブカルブ出荷量 (H14fy-H29fy)

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究  
室内空气中総揮発性有機化合物(TVOC)試験法の開発：  
2-Ethyl-1-hexanol 含有エステルの加水分解性評価に関する研究

研究分担者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨: 本研究では、加水分解によって 2-Ethyl-1-hexanol を生成する可能性のあるエステル類 5 化合物について、2 種類の科学計算ソフトウェア、すなわち EPI Suite/HYDROWIN および SPARC を用いて加水分解性の予測を行った。また、ガストリッピング法と加熱脱離-GC/MS 法を組み合わせ、実験的に加水分解性を評価する方法を考案し、予備的に加水分解速度を測定した。その結果、Bis(2-ethylhexyl) Adipate、Bis(2-ethylhexyl) Phthalate および Tris(2-ethylhexyl) Phosphate については、科学計算による予測値と実験的に求めた加水分解性の間に比較的良好な相関が認められた。

研究協力者: 香川 聡子 (横浜薬科大学)、酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所)、河上 強志 (国立医薬品食品衛生研究所)、田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所)、森 葉子 (名城大学薬学部)

#### A. 目的

2-Ethyl-1-hexanol (CAS RN : 104-76-7) は常温で無色透明の液体であり、フタル酸エステル (Bis(2-ethyl-1-hexyl) Phthalate) やアジピン酸エステル (Bis(2-ethyl-1-hexyl) Adipate) などの樹脂可塑剤の原料として、あるいはアクリル酸エステル (2-Ethyl-1-hexyl Acrylate) として接着剤や塗料などの原料に利用されている。

経済産業省生産動態統計では 2-Ethyl-1-hexanol は n-Octanol および iso-Octanol などの総計として「合成オクタノール」の品目名で集計されており、平成 26~30 年の合成オクタノールの生産量は、200,000~230,000 t の間で推移している (平成 30 年経済産業省生産動態統計年報 化学工業統計編, <https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/index.html>)。また、フタル酸エステル類 (フタル酸系可塑

剤) の生産量は、生産動態統計によれば 180,000~210,000 t (平成 26~30 年) である。可塑剤工業会 (<http://www.kasozai.gr.jp/>) のデータでは、その 50%程度を Bis(2-ethyl-1-hexyl) Phthalate が占めており、平成 31 年の生産量は 101,746 t と報告されている。フタル酸系可塑剤、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの生産量推移を Table 1 にまとめた。

2-Ethyl-1-hexanol は、著者らが進めてきた室内空気質の全国調査において、高頻度もしくは高濃度で検出される化合物として同定された化合物であり、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) で室内濃度に関する指針値案 ( $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) が提示された。その後、2 回の検討会での議論を経て、現在は「関係者が対策を講ずるに当たり、科学的知見のさらなる収集が必要であり、また技術的観点から実効性に疑義のある値が提案されている可能性があるとのパブリックコメント等の意見を踏まえ、「ヒトへの安全性に係る情報」、「代替物の情報」等を引き続き集積し、国際動向も踏まえながら、指針値について再検討

**Table 1** フタル酸エステル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの生産量

	フタル酸系可塑剤	アクリル酸エステル	メタクリル酸エステル
平成 26 年	182,628	216,980	447,460
平成 27 年	188,087	224,807	404,209
平成 28 年	198,388	228,797	409,916
平成 29 年	209,930	259,989	464,936
平成 30 年	202,507	258,725	412,310

する」化合物とされている。

2-Ethyl-1-hexanol がそのまま家庭用品や建材などで使用される事例は限られている。したがって、室内空気質にかかる国民の不安を払拭し、健康で快適な生活空間を創出するためには、2-Ethyl-1-hexanol の非意図的な発生源となり得る化学物質やそれを含有する家庭用品・建材の使用を可能な限り低減化する必要がある。そこで、本研究では、室内環境における化学反応によって非意図的な生成物を生じ、それが室内空気汚染の原因となるおそれを予め予測し、対応策を講じるための方法論を提示することを最終的な目標として、エステル類の加水分解によって生じる 2-Ethyl-1-hexanol の予測方法について検討を行った。

## B. 実験方法

### B-1 対象化合物

本研究では、アルコールとして 2-Ethyl-1-hexanol を含むエステル類として、Bis(2-ethyl-1-hexyl) Adipate (CAS RN: 103-23-1, SMILES: O=C(CCCCC(OCC(CC)CCCC)=O)OCC(CC)CCC)、Tris(2-ethyl-1-hexyl) Phosphate (CAS RN: 78-42-2, SMILES: O=P(OCC(CC)CCCC)(OCC(CC)CCCC)OCC(CC)CCCC)、Bis(2-ethyl-1-hexyl) Phthalate (CAS RN: 117-81-7, SMILES: O=C(OCC(CC)CCCC)C1=CC=CC=C1C(OCC(CC)CCCC)=O)、2-Ethyl-1-hexyl Acrylate (CAS

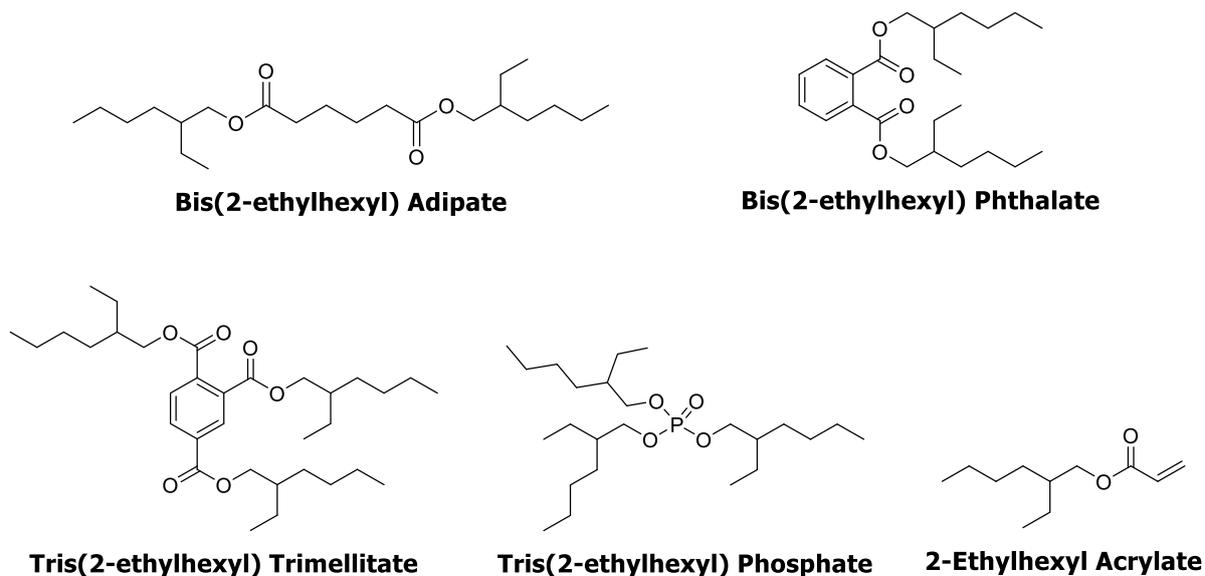
RN: 103-11-7, SMILES: CCC(CCCC)COC(C=C)=O および Tris(2-ethyl-1-hexyl) Trimellitate (CAS RN: 3319-31-1, SMILES: O=C(OCC(CC)CCCC)C1=C(C(OCC(CC)CCCC)=O)C=C(C(OCC(CC)CCCC)=O)C=C1) の 5 化合物について検討を行った。これらの化合物の構造式を Fig. 1 に示した。

### B-2 科学計算による反応性予測

本研究では、EPI Suite および SPARC の 2 種類の科学計算ソフトウェアを用いて加水分解パラメーターを算出した。前者は米国環境保護庁 (U.S. EPA) と Syracuse Research Corporation によって開発された、化学物質の物理化学的性状や環境動態を定量的構造活性相関 (QSAR) により推定する一群のプログラムであり、本研究ではそのうちの HYDROWIN ver. 2.00 を使用した。

一方、後者の SPARC (SPARC Performs Automated Reasoning in Chemistry) は、もともと Carreira et al. (1991) が開発した、力学摂動モデルによる物性計算ソフトウェアであり、現在は SPARC Calculator として ARChem 社が Web 上で運営している (<http://www.archemcalc.com/sparc.html>)。

### B-3 実験化学的手法による加水分解性の評価



**Fig.1** 対象とした 2-Ethyl-1-hexanol を含有するエステル類の構造

ページ・トラップ用 40 mL スクリューバイアルに 0.1 mM NaOH 溶液 5 mL を採り、Bis(2-ethylhexyl) Phthalate、Bis(2-ethylhexyl) Adipate あるいは Tris(2-ethylhexyl) Phosphate を 1 µg/mL の濃度で添加したのちに、バイアルを転倒した状態で 40°C、1 時間反応させた。次いで、バイアルを室温まで冷却し、シリンジで HCl 溶液を加えて中和したのちに、セプタムに Peek チューブを通し、N<sub>2</sub> ガスを 50 mL/min の流速で反応溶液に 1 時間通気した。このページガスを不活性処理ステンレス製 Tenax-TA 吸着管に通し、揮散した 2-Ethyl-1-hexanol を捕集した。

Tenax TA 吸着管に捕集した 2-Ethyl-1-hexanol を、サーマルデソープションシステム Shimadzu TD-30 およびトリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 Shimadzu GCMS-TQ8030 を用いて、加熱脱離-GC/MS 法で定量した。He ガスを 50 mL/min の流速で通しながら、Tenax TA 吸着管を 280°C で 8 分間加熱した。脱離した 2-Ethyl-1-hexanol を予め -20°C に冷却したトラップ管で再捕集したのちに、トラップ管を 280°C まで急速に加熱して、脱離した成分を GC に導入した。GC の昇温条件および 2-ethyl-hexanol の測定は

TVOC の測定条件に準じて行った (Table 2)。

**Table 2**  
加熱脱離-GC/MS による TVOC 測定条件

[Thermal Desorption]	
Desorption:	300°C, 8 min, 50 mL He/min
Cold Trap:	-20°C
Trap Desorption:	280°C, 5 min
xLine Temp.:	250°C
Valve Temp.:	250°C
[GC]	
Column:	SH-Rtx-1 (0.32 mm i.d. × 60 m, 1 µm)
Carrier Gas:	He, 40 cm/sec
Injection Method:	Split (Split Ratio: 1:10)
Oven Temp.:	40°C - (5°C/min) - 280°C (4 min)
[MS]	
Interface Temp.:	250°C
Ion Source	200°C
Temp.:	
Scan Range:	m/z 40 – 450
Scan Rate:	5 Hz

### C. 結果と考察

2-Ethyl-1-hexanol を含有する 5 つのエステル類について、HYDROWIN および SPARC で加水分解性を予測した結果を Table 3 にまとめた。

**Table 3** 科学計算による 2-Ethyl-1-hexanol 含有エステル類の加水分解性の予測

Esters of 2-Ethyl-1-hexanol	HYDROWIN	SPARC
	(Half-life at pH8)	(2 <sup>nd</sup> order rate constant)
Bis(2-ethylhexyl) Adipate	117 days	$1.45 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	194 days	$3.39 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
2-Ethylhexyl Acrylate	1.65 years	$1.78 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
Tris(2-ethylhexyl) Phosphate	10.7 years	$1.02 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
Tris(2-ethylhexyl) Trimellitate	31.7 days	$5.75 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

SPARC で推定した、塩基性水溶液 (25°C) 中での加水分解反応定数 ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) を比較すると、2-Ethylhexyl Acrylate ( $1.8 \times 10^{-2}$ ) および Bis(2-ethylhexyl) Adipate ( $1.5 \times 10^{-2}$ ) が最も加水分解されやすく、次いで Tris(2-ethylhexyl) Trimellitate ( $5.8 \times 10^{-3}$ )、Bis(2-ethylhexyl) Phthalate ( $3.4 \times 10^{-3}$ ) であり、リン酸エステル Tris(2-ethylhexyl) Phosphate ( $1.0 \times 10^{-7}$ ) は加水分解されにくいという推定結果であった。一方、Hydrowin による加水分解半減期の推定では、Tris(2-ethylhexyl) Trimellitate (32 days)、次いで Bis(2-ethylhexyl) Adipate (117 days) および Bis(2-ethylhexyl) Phthalate (194 days) であり、2-Ethylhexyl Acrylate (1.7 years) および Tris(2-ethylhexyl) Phosphate (11 years) については年単位の半減期が推定された。2 種類の方法による推定結果を比べると、Acrylate については両者の解離が大きいことが分かる。

本研究では、科学計算に基づく予測に加えて、アルカリ水溶液中での加水分解性を実験的に導出する方法についても検討を行った。考案した方法は、水道水の水質試験で用いられるページ・トラップ用清浄 40 mL スクリューバイアル中で加水分解反応を行い、同一の容器を用いてガストリッピング法により 2-Ethyl-1-hexanol を Tenax TA 吸着管に捕集したのちに、加熱脱離-GC/MS 法で定量するものである。エステルを構成するアルコール部分の揮発性に依存するものの、汎用性も高く、簡便かつ高感度な試験方法である。

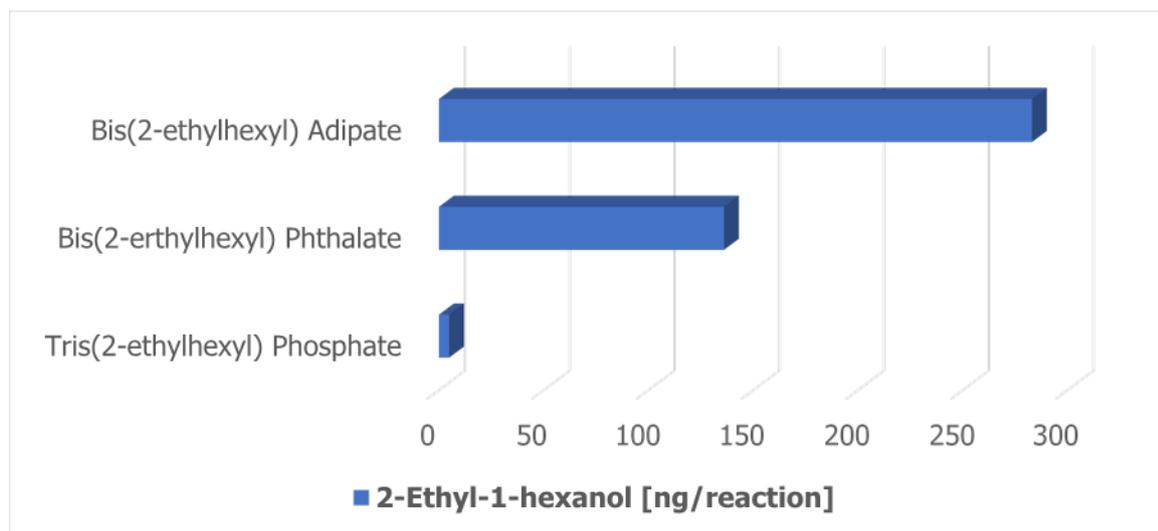
今年度は、予備的な実験として Bis(2-ethylhexyl) Adipate、Bis(2-ethylhexyl) Phthalate および Tris(2-ethylhexyl) Phosphate の 3 化合物について、pH 10、40°C で 1 時間アルカリ加水分解反応を行ったときに生成する 2-Ethyl-hexanol を定量した。

その結果、Fig. 2 に示したように、Bis(2-ethylhexyl) Adipate のアルカリ加水分解に対する反応性がもっとも高く、モル数換算で、エステルの初期量の 16% に相当する 2-Ethyl-1-hexanol が生成した。次いで Bis(2-ethylhexyl) Phthalate の 8.2%、Tris(2-ethylhexyl) Phosphate ではわずか 0.32% が加水分解されたのみであった。

これらの結果は、検討を行ったエステル類 3 化合物については、計算科学で得られるアルカリ加水分解反応性の予測結果は、概ね、実験的に得られる反応性を反映しているといえる。ただし、今回の結果には、HYDROWIN と SPARC による予測結果に乖離がみられた 2-Ethylhexyl Acrylate が含まれていないため、両手法の優劣を議論することはできないが、さらに対象物質を追加して、科学計算による方法、ならびに実験化学的な手法による測定値を比較することにより、適切な予測系を構築できると考えられる。

#### D. まとめ

本研究では、加水分解によって 2-Ethyl-1-hexanol を生成する可能性のあるエステル類 5 化合物、すなわち、Bis(2-ethyl-1-hexyl)



**Fig. 2 エステル類のアルカリ加水分解による 2-Ethyl-1-hexanol の生成**

Adipate、Bis(2-ethyl-1-hexyl) Phthalate、2-Ethyl-1-hexyl Acrylate、Tris(2-ethyl-1-hexyl) Phosphate および Tris(2-ethyl-1-hexyl) Trimellitate について、2 種類の科学計算ソフトウェア、すなわち EPI Suite/HYDROWIN および SPARC を用いて加水分解性の予測を行った。その結果、2-Ethyl-1-hexyl Acrylate 以外のエステル類については、2つのソフトウェアで得られた加水分解性の予測値は互いに似通った傾向を示した。

また、ガストリッピング法と加熱脱離-GC/MS 法を組み合わせ、実験的に加水分解性を評価する方法を考案し、3化合物について予備的に加水分解速度を測定した。その結果、Bis(2-ethylhexyl) Adipate、Bis(2-ethylhexyl) Phthalate および Tris(2-ethylhexyl) Phosphate については、科学計算による予測値と実験的に求めた加水分解性の間に比較的良好な相関が認められた。さらに対象物質を追加して、科学計算による方法、ならびに実験化学的な手法による測定値を比較することにより、適切な予測系を構築できると考えられる。

#### E. 健康危険情報

なし

#### F. 研究発表

##### 論文発表

- 1) Tanaka-Kagawa T, Saito I, Onuki A, Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y, Oizumi S, Chiba M, Uemura H, Miura N, Kawamura I, Hanioka N, Jinno H. Method Validation for the Determination of Phthalates in Indoor Air by GC-MS with Solid-Phase Adsorption/Solvent Extraction using Octadecyl Silica Filter and Styrene-Divinylbenzene Copolymer Cartridge. BPB Reports. 2, 86-90 (2019).
- 2) Takeuchi S, Tanaka-Kagawa T, Saito I, Kojima H, Jinno H. Distribution of 58 Semi-Volatile Organic Chemicals in the Gas Phase and Three Particle Sizes in Indoor Air and House Dust in Residential Buildings During the Hot Season in Japan. BPB Reports. 2, 91-98 (2019).

##### 学会発表

- 1) 内藤光梨, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫, 神野透人: 居住住宅の総揮発性有機化合物 (TVOC) 放散速度に関する研究, 第65回日本薬学会東海支部大会, 名古屋, 2019年7月
- 2) 近藤彩奈, 岡本誉士典, 青木明, 植田康

- 次, 神野透人: ベビーフード中に残留するネオニコチノイド系殺虫剤の分析, 第65回日本薬学会東海支部大会, 名古屋, 2019年7月
- 3) 池田茉世, 森 葉子, 青木 明, 岡本誉士典, 神野透人: Gas Stripping-加熱脱離-GC/MS による畜産物中の残留 Triflumizole の定量に関する研究, 第5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, 東京, 2019年9月
- 4) 森 葉子, 櫻井有紀, 青木 明, 岡本誉士典, 神野透人: 小型インピンジャーを用いる通気法による食品中シアン化合物の分析, 第5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, 東京, 2019年9月
- 5) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 磯部隆史, 五十嵐良明, 大河原晋, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 金属類のハウスダストを媒体とした曝露, 第5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, 東京, 2019年9月
- 6) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 大河原晋, 磯部隆史, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 室内環境中における金属類の曝露, メタルバイオサイエンス研究会 2019, 東京, 2019年10月
- 7) 達 晃一, 徳村雅弘, 神野透人, 光崎 純, 臼井信介, 長尾祥大: 車室内空気質とTVOC値の活用検討, 2019年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019年12月
- 8) 香川(田中)聡子, 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境中でのハウスダストを媒体とした金属類の曝露, 2019年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019年12月
- 9) 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 大泉詩織, 千葉真弘, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 環境試料中フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの分離定量法, 2019年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019年12月

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

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

研究分担者 田原 麻衣子（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官）

**研究要旨**

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会では、室内濃度指針値の見直し作業を行っているが、指針値の新規策定候補物質もしくは改定候補物質については詳細な曝露評価が必要であり、そのためには標準試験法を整備し、これを用いた正確な実態調査のデータが求められる。本研究では、室内濃度指針値が策定されている準揮発性有機化合物の標準試験法として、フタル酸エステル類の固相吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析法および殺虫剤 3 物質の固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法の 2 法について測定方法を構築し、来年度に多機関での妥当性評価を行うための準備を行った。また、昨年度に標準試験法を確立した揮発性有機化合物の 2 法について、「室内空气中化学物質の測定マニュアル」を作成した。

研究協力者			員
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	田中 礼子	横浜市衛生研究所理化学検査研究課医務職員
千葉 真弘	北海道立衛生研究所生活科学部生活衛生グループ主査	村木 沙織	横浜市衛生研究所理化学検査研究課技術職員
大泉 詩織	北海道立衛生研究所生活科学部生活衛生グループ研究職員	上村 仁	神奈川県衛生研究所理化学部生活化学・放射能グループリーダー
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	<b>A. 研究目的</b>	
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		厚生労働省による現行の室内濃度指針値は、室内空気環境汚染化学物質として揮発性化合物（VOC）および準揮発性有機化合物

物 (SVOC) の13物質が策定されているが<sup>1)</sup>、最終策定から15年以上が経過し、その間、それらの代替化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されている。厚生労働省のシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (以下、シックハウス検討会) では、化学物質の室内濃度指針値の見直し作業を進めているが、その作業には対象化学物質毎に信頼性・妥当性が検証された標準試験法の策定が必要であることから、正確な国内の室内汚染実態の調査データが求められる。しかし、VOCやSVOCの測定方法は必ずしも十分に整備されていない状況にある。また、現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」(以下、測定マニュアル) も、平成12年に作成されたものである。その後策定された指針値物質の測定はシックハウス検討会の中間報告書を引用した各通知による追補での提示となっており、各物質の標準試験法を読み解くには非常に分かりにくい構成となっている。

本研究では、現行の室内濃度指針値策定13物質および改定指針値物質において、最新の分析技術を基に汎用性の高い改訂標準試験法を確立すること、新規策定候補物質については、測定方法を開発し、バリデーションを行って、標準試験法を確立すること、それら確立した試験法は測定マニュアルに反映していくことを目的としている。今年度は、準揮発性有機化合物 (SVOC) であるフタル酸エステル類の標準試験法として固相吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (以下、TD法) を確立することを目的とした。室内空气中のフタル酸エステル類は、ガス状および粒子状の形態で存在し、化合物や室温等により粒径分布が異

なることが報告されている<sup>2-4)</sup>。我々はこれまでに、室内空气中のフタル酸エステル類において固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (以下、SE法) による標準試験法を確立し、衛生試験法・注解<sup>5)</sup>や国際標準化機構 (ISO) に公表して国内および国際規格化を進めているが、TD法については知見が少なく<sup>6)</sup>、SE法と定量値を比較した報告はない。このような背景から、SE法とTD法の2法同時捕集により定量値を比較した。

また、室内濃度指針値が策定されているSVOCであるクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ (BPMC) の殺虫剤3物質の測定方法については、先行研究 (H27-化学-指定-002等) においてSE法が検討されていた<sup>7-9)</sup>。しかし、SE法において捕集に使用していた固相吸着ディスク (3M社製 Empore C18 47 mm Extraction Disk) が2018年で生産中止となったため、代替品および抽出方法を検討し、妥当性評価に資する標準手順書 (SOP) を作成するための予備実験を行った。

さらに、昨年度標準試験法を確立したVOCの2法について、現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」の改訂文書を作成した。

## B. 研究方法

### B.1 フタル酸エステル類のTD法の構築

#### B.1.1 フタル酸エステル類のTD法の測定

測定対象は室内濃度指針値が策定されているフタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP) およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) を含む同時分析が可能なフタル酸エステル類を各機関で選定した (Table 1)。各フタル酸

エステル類について、TD法における検量線、検出下限値 (Limit of detection, LOD)、定量下限値 (Limit of quantification, LOQ)、ブランク値、添加回収試験、キャリーオーバーを検討してSE法と比較した。

機関Dにおける検量線は、真度については標準系列の測定を3回行い、各検量点の測定値の平均を求め、設定値に対する比率を百分率で表した数値とした。併行精度については、標準系列の測定を3回行い、各検量点の測定値の標準偏差 ( $\sigma$ ) を平均値で除して百分率で表した数値 (相対標準偏差, RSD) とした。判定は、各検量点の真度は調製濃度の80~120%以内、併行精度は相対標準偏差が20%以内とした。

各機関のLODおよびLOQの算出方法を以下に示す。機関Aは、機器のLODおよびLOQは検量線の最下点濃度 (TD法: 0.5 ng, SE法: 0.05 mg/L) の測定値をもとに $\sigma$ を求め、その3倍をLOD、10倍をLOQとした。また、分析のLODおよびLOQは操作ブランクをもとにその3倍濃度をLOD、10倍をLOQとした。機関BのLOQは、検量線の最下点濃度 (TD法: 1 ng, SE法: 0.02 mg/L) を繰り返し測定し (n=5)、 $\sigma$ の10倍を算出した。機関Dは、空試験 (n=5) および検量線最下点濃度 (SE法: 0.1 mg/L, TD法: 2 ng, 各n=5) の測定値をもとにそれぞれの $\sigma$ を求め、LODは空試験の3 $\sigma$ 値と検量線最下点濃度の3 $\sigma$ 値を比較し大きい方の値とし、LOQは空試験の10 $\sigma$ 値、検量線最下点濃度の10 $\sigma$ 値、および検量線最下点濃度に設定した数値の3つを比較し、最も大きい値とした。

添加回収試験は以下の通りに実施した。機関BのTD法は標準物質20 ngを添加し、室

内空気 (相対湿度は約50%) または乾燥空気 (約30%) を100 mL/minで24時間通気した (平均気温は約24℃)。SE法は500 ngを添加し、無通気で分析を行った。機関CのTD法およびSE法は、標準物質を添加した捕集管およびカートリッジの分析を行った (それぞれの添加量0.5 ngおよび2.5  $\mu$ g, n=3)。機関DのTD法は、各50 ngの標準物質を添加した捕集管 (n=3) の分析を行った。得られた濃度値から各対象物質の回収率を算出した。SE法は、濃度が100  $\mu$ g/mLの標準溶液を40  $\mu$ L添加したカートリッジ (n=5) の分析を行い (試験溶液濃度では0.8  $\mu$ g/mL)、得られた定量値から各対象物質の回収率を算出した。

各機関のキャリーオーバーの検討方法を以下に示す。機関Aは検量線の最高濃度 (10 ng) の標準試料測定の直後にダミー捕集管を測定し、その面積値を標準試料の面積値と比較した。機関Bは、空の捕集管1、ブランク、検量線の標準物質 (1~30 ng)、最後に空の捕集管2を測定し、空の捕集管1および2の面積値および定量値を算出した。機関Dは、ブランクBL-0、標準系列を低濃度から順に測定し、最高濃度試料 (最高濃度が50 ng、100 ng、200 ngである3種類の標準系列A、B、C) 測定後に、ブランクBL-1、BL-2の測定を行い、この2本のブランク試料中の対象物質の濃度が定量下限値を下回ることを確認した。

### B.1.2 フタル酸エステル類のSE法とTD法の定量値の比較

同一空間においてTD法とSE法の同時併行捕集を行い、フタル酸エステル類の定量値を評価した。サンプリング条件として、TD法は現行の測定マニュアルに準じ、捕集

剤にTenaxTAを使用して2~100 mL/minで24時間捕集し、SE法は「衛生試験法・注解2015 追補2019」に準じ、捕集剤にスチレンビジニルベンゼン共重合体またはオクタデシル化シリカゲルを使用して3 L/minで24時間捕集した。サンプリングは2019年7月~8月に各機関で複数回行い、サンプリング場所は室内であれば実験室および居住住宅等どこでも可として制限を設けなかった。分析機器はガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用い、分析条件については指定せず、各機関において構築した方法を使用した。捕集および分析に関する設定条件をTable 2およびTable 3に示す。

マトリックスの影響に用いたポリエチレングリコール (以下、PEG) は、関東化学株式会社製または富士フィルム和光純薬株式会社製のPEG300を用いた。SE法におけるPEGの注入方法については、オートサンプラのサンドイッチ注入機能を利用して、検量線用試料と実試料にPEGを500 ng添加した。TD法については、PEGを含む混合内部標準液を調製し、検量線捕集管と実試料にPEGを3000 ng添加した。

## B.2 殺虫剤のSE法の検討

### B.2.1 代替捕集剤の選定

Empore ディスクの代替品として、Sigma-Aldrich 社製 Supelco ENVI-18 DSK (直径 47mm) およびジーエルサイエンス社製 AERO LE CARTRIDGE SDB400HF を選定した。

### B.2.2 試薬

殺虫剤 3 物質の標準液はいずれも関東化学製のクロルピリホス標準液、ダイアジノン標準液、フェノブカルブ標準液を使用した。内部標準物質は関東化学製のクロルピ

リホス- $d_{10}$ 標準原液を使用した。アセトンは和光純薬工業製の残留農薬・PCB 試験用 (5000) を使用した。

### B.2.3 フィルターへの添加

3 物質の標準液をアセトンで希釈・混合し、100  $\mu\text{g/L}$  の混合標準液を調製した。この混合標準液 0.1 mL をフィルター上に添加し、アセトンを除去した。添加量 (絶対量) は 10 ng となる。

### B.2.4 測定用試料の調製

ENVI-18 ディスクは、100 mL ビーカーに入れ、アセトン 20 mL を加え、10 分間超音波抽出を行った。アセトンを 50 mL 遠沈管にうつし、遠心分離して (3000 rpm, 10 min) アセトンを分取後、再度アセトン 20 mL で抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。ここに 1 mg/L の内部標準溶液 (アセトン溶液) を 0.1 mL 添加し、ロータリーエバポレーターで 2 mL 程度まで濃縮して 10 mL 遠沈管にうつし、窒素気流下で 1 mL まで濃縮した。溶液に懸濁物がみられる場合はフィルター (Merck Millipore 社製 Ultrafree-MC-GV, 孔径 0.22 $\mu\text{m}$ ) を用いて遠心ろ過して測定用試料とした。

AERO カートリッジは、カートリッジから石英フィルターおよび捕集剤を取り出し、10 mL 遠沈管に入れた。遠沈管にアセトン 7~8 mL を加え、10 分間超音波抽出を行った後、遠心分離して (3000 rpm, 10 min) アセトンを分取した。再度遠沈管にアセトン 7~8 mL で抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。ここに 1 mg/L の内部標準溶液 (アセトン溶液) を 0.1 mL 添加し、ロータリーエバポレーターで 2 mL 程度まで濃縮して 10 mL 遠沈管にうつし、窒素気流下で 1 mL まで濃縮した。溶液に懸濁物がみ

られる場合はフィルター (Merck Millipore 社製 Ultrafree-MC-GV, 孔径 0.22  $\mu\text{m}$ ) を用いて遠心ろ過して測定用試料とした。

### B.2.5 分析方法

測定用試料 2  $\mu\text{L}$  をスプリットレス方式 (高圧注入) で GC-MS に注入し、選択イオン検出 (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。測定条件を Table 4 に示す。

### B.2.5 分析方法

捕集剤に 100  $\mu\text{g/L}$  混合標準液 0.1 mL を添加 (絶対量で各 10 ng) し、冷蔵 (4 $^{\circ}\text{C}$ ) と常温 (約 22 $^{\circ}\text{C}$ ) で保存した際の残存率を観察した。

## B.3 VOCの測定マニュアルの改訂

現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」は平成13年に作成されたもので、その後策定された指針値物質の測定は各通知による追補での提示となっており、各標準試験法を読み解くには非常に分かりにくい構造となっている。そのため、昨年度標準試験法を確立したVOCのSE法およびTD法の2法について、改訂文書を作成した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 フタル酸エステル類のTD法の確立

#### C.1.1 検量線

TD法およびSE法の両法とも、フタル酸エステル類の絶対検量線における直線性は悪く、いずれも右上がりの曲線状になる傾向が認められた。一方で、内部標準法の $d$ 体による補正を行うことにより直線性が改善され、各機関で対象とした化合物のすべての検量線は概ね良好な直線性 ( $r > 0.99$ ) を示した。Table 5にTD法およびSE法の各

機関の検量線情報を、Fig. 1に機関A, B, CのTD法におけるDnBPおよびDEHPの検量線を、Fig. 2にSE法における検量線を、Table 6に機関Dの検量線の真度と併行精度の結果を示す。各測定対象物質の真度および併行精度はいずれも良好な結果であった。

機関Dにおいて、内部標準物質の選定は次の①～③のどれが最適かをDnBP- $d_4$ 、DEHP- $d_4$ 、DEP- $d_4$ 、DiBP- $d_4$ 、BBP- $d_4$ の混合内部標準を用いて検討した。①各々の内部標準物質として同物質の $d$ 体を用いる (同物質の $d$ 体がない場合は直近ピークの $d$ 体を使用する)。②全物質の内部標準物質として一律にDnBP- $d_4$ を用いる。③全物質の内部標準物質として一律にDEHP- $d_4$ を用いる。①～③のそれぞれの場合について、検量線の直線性、定量値の真度を算出して比較した結果、TD法およびSE法の両法とも、①の各々の内部標準として同じ物質の $d$ 体を用いた場合が最適となった (Table 7)。

#### C.1.2 測定感度および精度の検討

LOD、LOQ、ブランク値、添加回収率、キャリーオーバーについて検討した。機関A, B, DのLODおよびLOQはTable 8に示す。機関Aの機器のLODはTD法で0.093～0.72 ng、SE法で0.002～0.038 mg/L、LOQはTD法で0.31～2.4 ng、SE法で0.007～0.13 mg/Lであり、機関BはTD法で0.5～1.9 ngであった。機関DのLODは空試験の $3\sigma$ 値と検量線最下点濃度の $3\sigma$ 値を比較の結果、TD法のDEHP以外検量線最下点濃度の $3\sigma$ 値の方が大きい値を示し、TD法は0.14～0.47 ng (72 L捕集で0.0020～0.0065  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当)、SE法は0.005～0.011 mg/L (4320 L捕集で0.006～0.013  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) となった。LOQは検量線最下点濃度が大きい値となったた

め、TD法は2 ng (0.028  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当)、SE法は0.100 mg/L (0.12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) となった。一部のLOQがC.1.1で設定した検量線の最低濃度を超えたが、室内濃度指針値 (DnBP: 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , DEHP: 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) の1/100より低濃度で十分に定量可能であった。機関Cにおけるディフュージョンブランク (n=3) のDnBPおよびDEHPの平均濃度はTD法では0.0057  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  および0.016  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、SE法では0.023  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  および0.032  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と低濃度であった。また、すべての機関の操作ブランク値および機関A, B, Dにおける検量線の最高濃度測定後のブランク値 (キャリーオーバー) について検討したが、室内濃度の定量には大きく影響を及ぼすことはなかった (Table 9)。

機関B, C, Dで回収率を算出した結果、対象物質のすべての添加回収率は両法ともに90-130%の範囲内にあり、良好であった (Table 10)。また、機関CのTD法においては、捕集管を直列に2本つなぎ、前段の捕集管に標準物質を添加した後、室内空気を10 mL/minで14.4 L通気したが、後段の捕集管にすべての対象物質の破過は認められなかった (data not shown)。さらに、機関Aにおいて10%導入の再捕集モードにおける3回の繰り返し測定を行った結果、すべての対象物質において面積値は前回導入時の約80~90%となり、DnBP-d<sub>4</sub>との面積比は0.91~1.08と面積比はほぼ変わらず、繰り返し測定が可能であった (Table 11)。

TD法はSE法と同等の定量値が得られる上、SE法と比較して少量の空気試料で測定することができ、分析操作が簡便であった。

### C.1.3 捕集条件の検討

室内空気の捕集で定量値に影響を与える

可能性がある要因として、捕集剤、捕集流量、ポンプについて検討した。機関Aにおいて、捕集剤としてTenaxGR (60/80 mesh, SUPELCO製) を用いたフタル酸エステル類の捕集について検討した。その結果、TenaxGRを用いたフタル酸エステル類の検量線の直線性、LOD、LOQ、キャリーオーバーについてもTenaxTAと同等で良好であり、5%導入の再捕集モードにおける繰り返し測定も可能であった (data not shown)。また、実験室内の空気をTexaxGRおよびTenaxTAを用いたTD法とSE法の同時併行捕集を行った結果、TexaxGRの定量値はTenaxTAを用いたTD法とSE法と比較して90~130%と同等の定量値が得られた (Table 12)。

機関Bにおいて、捕集流量を10, 50, 100 mL/minに設定し、算出されるDnBPおよびDEHPの室内空気濃度を比較した。その結果、流量が異なっても同等の定量値が得られた (Fig. 3)。しかし、機関Cにおいて、捕集流量を2, 10, 50, 100, 200, 600 mL/minと増加させた結果、流量を上げるに従ってTICクロマトグラムのバックグラウンドが高くなり、保持時間が遅くなる傾向が得られた (Fig. 4)。そのため、流量を設定する際には、標準系列と実試料との保持時間の差異に注意が必要であることが明らかになった。

機関Cにおいて、サンプリングポンプの違いによる定量値の差異を検討した。SP208-1000DualとPMP-001を同条件で各2回捕集した結果、同等の結果が得られ、4施行のRSDは20%以下であった (Table 13)。

装置特性として、パーキンエルマー製のTD装置は、捕集管への加熱が一方からのた

め反対側の面に熱が伝わりにくく、捕集管全体が同一の温度に加熱されない場合がある (Fig. 5)。そのため、比較的高沸点の試料を測定する場合は、ガラス製よりステンレス製の捕集管を用いる方が好ましい。また、チューブ全体を加熱していないので、フリット部分がコールドスポットとなり安定した測定が出来ないことがあるため、TD装置に適した捕集管を選択することが好ましいと考えられる。

#### C.1.4 SE法およびTD法の定量値の比較

機関A、B、Cは実験室内、機関Dは階段室内の空気を複数回サンプリングした (Fig. 6)。同日の同一空間において捕集されたSE法およびTD法の定量値を比較した結果、検出された化合物のパターンは同等であり、DEP、DiBP、DnBP、DEHPが検出された (Table 14)。

DnBPおよびDEHPはすべての試料から検出され、検出濃度範囲は、TD法でそれぞれ30~1600 ng/m<sup>3</sup>および48~810 ng/m<sup>3</sup>、SE法で34~1600 ng/m<sup>3</sup>および73~980 ng/m<sup>3</sup>であった。SE/TD比を算出した結果、DnBPは0.80~1.32、DEHPは0.91~1.52となり、SE法の定量値が若干高くなる傾向が認められたが、概ね同等の定量値が得られた (Table 15)。

#### C.1.5 マトリックスの影響

C.1.4までの検討より、標準試料や実試料など、それぞれの試料ごとに一定量ずつ添加している内部標準物質の面積値が変動していた (Fig. 7)。内部標準物質の面積値は測定試料に含まれる標準物質の濃度が増加するにしたがって増大し、その増加率は標準物質の濃度が高くなるにつれて顕著となった。SE法およびTD法の両測定方法ともに

測定対象のフタル酸エステル類全てにおいてこの現象が生じていた。いわゆるマトリックス効果を連想させるような現象であり、検量線では標準物質濃度に依存してフタル酸エステル類自体がマトリックスのような効果を生じさせているのではないかと示唆された。そのため、同じ物質のd体を内部標準物質として検量線を作成すると本現象は補正され、検量線の直線性は良好となる (Table 7)。また、実試料では試料濃度およびマトリックス効果の両方が影響すると考えられるため、標準溶液を添加後、室内空気を通気してマトリックスを加えた結果、定量値 (TD法: 35 ng/m<sup>3</sup>, SE法: 580 ng/m<sup>3</sup>相当) は、添加濃度と比較してTD法よりSE法において増大していた (Table 16)。C.1.5でSE法の定量値が若干高くなる傾向が認められたのは、SE法では室内空気の捕集体積が大きいため、マトリックスの影響を受けている可能性が推察された。このようなことから、検量線と実試料に差異を生じないように、マトリックス効果に対する対策として、2法検討した。1法目として、農薬分析のマトリックス効果対策として添加されるPEGが本現象に有効かについて検討した。その結果、TD法においては、抑制効果が少ない、もしくは、本検討におけるPEGの量が最適ではなかったことが考えられた (Fig. 8)。SE法においては検量線の決定係数が向上し、内部標準物質の面積値が増大する現象に若干の抑制効果があった (Fig. 9)。PEGの有無によるTD法およびSE法の併行試験では、検出されたDnBPおよびDEHPの室内空気濃度のSE/TD比がPEG無しの場合、それぞれ1.23および1.24だったのに対し、PEG共注入では1.14および1.15と

なり、PEG共注入により2法の差異が抑えられた。ただし、PEG共注入は、装置の汚染、対象物質への妨害やばらつきの原因になる可能性もあるため、添加方法および量が今後の課題となる。

2法目として、これまで内部標準物質は、室内空気を捕集した後に添加していたが、内部標準物質にもマトリックス効果を生じさせて測定対象物質が補正されることを期待し、内部標準物質の添加を後添加から前添加に変更した。その結果、検出されたDEP、DiBP、DnBP、DEHPの4物質はいずれも定量値のSE/TD比が改善された (Table 17)。

## C.2 殺虫剤のSE法の確立

### C.2.1 測定条件の構築

先行研究では、多成分分析を試みて Fig. 10 に示す前処理のフローを構築したが、来年度行う妥当性評価では室内濃度指針値が設定されている 3 物質に限定することとし、測定条件を再構築した。なお、吸引量は 1 L/min で 24 時間 (計 1440 L) を想定した。

殺虫剤 3 物質のみの測定では、石英フィルターとの重層にしなくても十分な捕集がされていたため、固相吸着ディスクによる捕集においては石英フィルターの使用をとりやめた。また、内部標準物質にはペルメトリン-*d*<sub>5</sub>を使用していたが、測定対象を 3 物質にすること、標準溶液が市販されていることからクロルピリホス-*d*<sub>10</sub>を使用することとした。これにより、ペルメトリン-*d*<sub>5</sub>よりもマトリックス効果を排除することが可能であった (data not shown)。クロルピリホスとクロルピリホス-*d*<sub>10</sub>では定量イオンよりも確認イオンの方が強度の強いフラグメントイオンであるが、*d*体が  $m/z=197$  の

フラグメントイオンを持つため、*d* 体由来のフラグメントイオンがクロルピリホスの定量値に影響を及ぼすことを回避するために Table 4 の値を採用した。

### C.2.2 ENVI-18 DSK による捕集方法

#### (1) 抽出方法の検討

従前の試料採取で用いていた Empore ディスクは柔軟性があったため、折りたたんで遠沈管に入れてアセトン抽出が可能であったが、ENVI-18 ディスクには柔軟性が全くないため折りたたむことが困難であった。割り入れようとする、破片が飛び散り損失を引き起こすことが予想されたため、47mm ディスクが収まる 100mL ビーカーを用いて抽出操作を行うこととした。

捕集後のディスクからのアセトン超音波抽出を 3 回繰り返し、回収率を算出した (Fig. 11)。2 回の抽出で十分な回収率が得られると考えられ、アセトン抽出の回数は 2 回とした。

#### (2) 装置の LOD および LOQ

5 µg/L 混合標準液を 5 回繰り返し GC-MS に注入し、算出された濃度の  $\sigma$  の 3 倍を LOD、10 倍を LOQ とした。その結果、LOD はクロルピリホスで 1.1 µg/L、フェノブカルブで 0.96 µg/L、ダイアジノンで 0.22 µg/L となり、LOQ はクロルピリホス 3.6 µg/L、フェノブカルブ 3.2 µg/L、ダイアジノン 0.73 µg/L となった。この LOQ を想定した吸引量で気中濃度に換算すると、クロルピリホスは 2.5 ng/m<sup>3</sup>、フェノブカルブは 2.2 ng/m<sup>3</sup>、ダイアジノンは 0.51 ng/m<sup>3</sup> となり、指針値 (それぞれ 1 µg/m<sup>3</sup>, 33 µg/m<sup>3</sup>, 0.29 µg/m<sup>3</sup>) の 1/10 濃度を十分に満足して

いた。

### (3) 捕集剤上における安定性

実際の現場での試料採取においては、試料の採取後、分析開始まで捕集剤が常温に置かれるケースが多いと想定される。また、冷蔵輸送を実施する場合でも温度が十分に低く保たれている保証はない。そこで、冷蔵保存および常温保存における3物質の安定性を検討した結果、冷蔵保存の場合、クロルピリホスとフェノブカルブは10日間程度高い残存率を示したが、ダイアジノンには4日後には残存率が80%を下回った (Fig. 12)。一方、常温保存の場合、フェノブカルブは少なくとも3日間は高い残存率を示したが、クロルピリホスとダイアジノンは1日後には残存率は60%を下回った。なお、ディスクに酸化防止剤としてジブチルヒドロキソトルエンを含侵させて同様の試験を行っても濃度減少を防ぐことはできなかった。また、従前の試料採取で用いていたEmpore ディスクではこのような濃度減少は見られなかった (data not shown)。これらのことから、Empore ディスクの代替品としてENVI-18 ディスクを使用した場合、試料採取後の保存期間中に一部の化合物の損失が起きる可能性があり、結果を過小評価する恐れがあることが判明した。

#### C.2.2 AERO カートリッジによる捕集方法

##### (1) 抽出方法の検討

2回のアセトン超音波抽出を行うことにより、クロルピリホス 99.3%、ダイアジノン 76.2%、フェノブカルブ 97.1%と3物質とも75%以上の回収率を得ることができた。

##### (2) 捕集剤上における安定性

AERO カートリッジについては常温保存における安定性のみ確認した。5日間に

わたる保存期間中、3化合物とも80%以上の残存率を示し、大きな損失は起きていないことが確認できた (Fig. 13)。これらのことから、AERO カートリッジでは保存期間中の大きな損失が起きていないものとみられ、代替品として適切であると考えられた。また、AERO カートリッジは室内空気中のフタル酸エステル類の測定でも使用されており、抽出方法を揃えることにより、両項目の一斉分析も可能になるものと考えられた。

#### C.3 VOCの測定マニュアルの改訂

現行で指針値が示されているVOCの6物質については、昨年度行ったバリデーションで良好な結果が得られ、標準試験法の2法を提示できた。そのため、SE法およびTD法の測定マニュアルの改訂文案を作成し、それぞれ (添付1) および (添付2) に示す。作成したマニュアルは、シックハウス検討会における複数の配布資料<sup>10-12</sup>)や局長通知<sup>13,14</sup>)等に点在している測定方法を統合しただけでなく、昨年度分析方法を確立する際に得られた知見を盛り込んで改訂された。また、マニュアルを基に、本法は日本薬学会編 衛生試験法・注解2020: 追補2021における国内規格化を目指す予定である。

#### D. 結論

SVOCの測定方法として、フタル酸エステル類のTD法について標準試験法を確立し、殺虫剤については来年度に行う妥当性評価のSOPを作成するため、抽出方法を検討した。今後、フタル酸エステル類および殺虫剤についても標準試験法 (公定法) として確立し、本法をシックハウス検討会に提案する。また、昨年度標準試験法を策定できたVOC

の2法については、測定マニュアルを作成した。今後、本法については国内規格化を目指す予定である。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 酒井信夫, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 大野浩之, 若山貴成, 横山結子, 神野透人, 河上強志, 五十嵐良明: 室内濃度指針値策定 VOC 試験法の妥当性評価. 環境科学会 2019 年会 (2019.9)
- 2) 田原麻衣子, 高木規峰野, 田中礼子, 村木沙織, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 酒井信夫, 五十嵐良明: フタル酸エステル類の加熱脱着法および溶媒抽出法の比較検討. 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12)
- 3) 大貫文, 菱木麻佑, 田原麻衣子, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 酒井信夫, 斎藤育江, 小西浩之, 守安貴子: 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 VOCs 標準法における石英ウールへの吸着について. 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12)
- 4) 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 大泉詩織, 千葉真弘, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 環境試料中フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの分離定量法. 2019 年室内環境学会学術大会

(2019.12)

- 5) 酒井信夫, 田原麻衣子, 高木規峰野, 五十嵐良明, 千葉真弘, 柴田めぐみ, 沼野聡, 阿部美和, 竹熊美貴子, 横山結子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 平山智士, 柚木悦子, 小林浩, 鈴木光彰, 山本優子, 大野浩之, 南真紀, 藤本恭史, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 吉村裕紀, 友寄喜貴: 平成 30 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 6) 大泉詩織, 千葉真弘, 大貫文, 斎藤育江, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空气中グリコールエーテル類及びシロキサン類の分析について. 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 7) 酒井信夫: 室内濃度指針値の改定について. 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)

## F. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

## G. 引用文献

- 1) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 室内濃度指針値一覧,  
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/si>

- tunai/hyou.html, cited April 1st 2020.
- 2) 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 千葉真弘, 上村仁, 神野透人, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 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. 東京都健康安全研究センター研究年報, 69, 205-211 (2018)
  - 3) 第19回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料3, 室内空気中およびハウスダスト中のフタル酸エステル類 (2016.3.4)  
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000114961.pdf>
  - 4) 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, 5, 13-22 (2002)
  - 5) 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015: 追補 2019, 4. 環境試験法 4.4 空気試験法 4.4.5 有機物質 22) 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
  - 6) 岡本寛, 川本厚子, 有賀孝成, 押田裕子, 安田和男: 加熱脱着法による室内空気中フタル酸エステル類の微量分析法. 東京衛研年報, 53, 244-248 (2002)
  - 7) 上村仁: 室内空気中準揮発性有機化合物試験法の開発, 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気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, 99-121 (2018)
  - 8) 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)
  - 9) 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)
  - 10) 厚生省生活衛生局化学安全対策室: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書—第4回及び第5回のまとめ (平成12年12月15日), 別添3 総揮発性有機化合物(TVOC) の空気質指針値策定の考え方について,  
[https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1\\_13.html#bessi3](https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1_13.html#bessi3), cited April 1st 2020.
  - 11) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質安全対策室: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書—第6回及び第7回のまとめ (平成13年7月5日), 別添3 室内空気中化学物質の測定マニュアル,  
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c.html>, cited April 1st 2020.
  - 12) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 第21回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成29年4月19日), 資料3 総揮発性有機化合物(TVOC, Total Volatile Organic Compounds) 試験法 (案),  
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000->

Iyakushokuhinkyoku-

Soumuka/0000166143.pdf

- 13) 厚生労働省医薬局長通知：医薬発第828号，室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について（平成13年7月25日付）

- 14) 厚生労働省医薬局長通知：医薬発第0207002号，室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について（平成14年2月7日付）

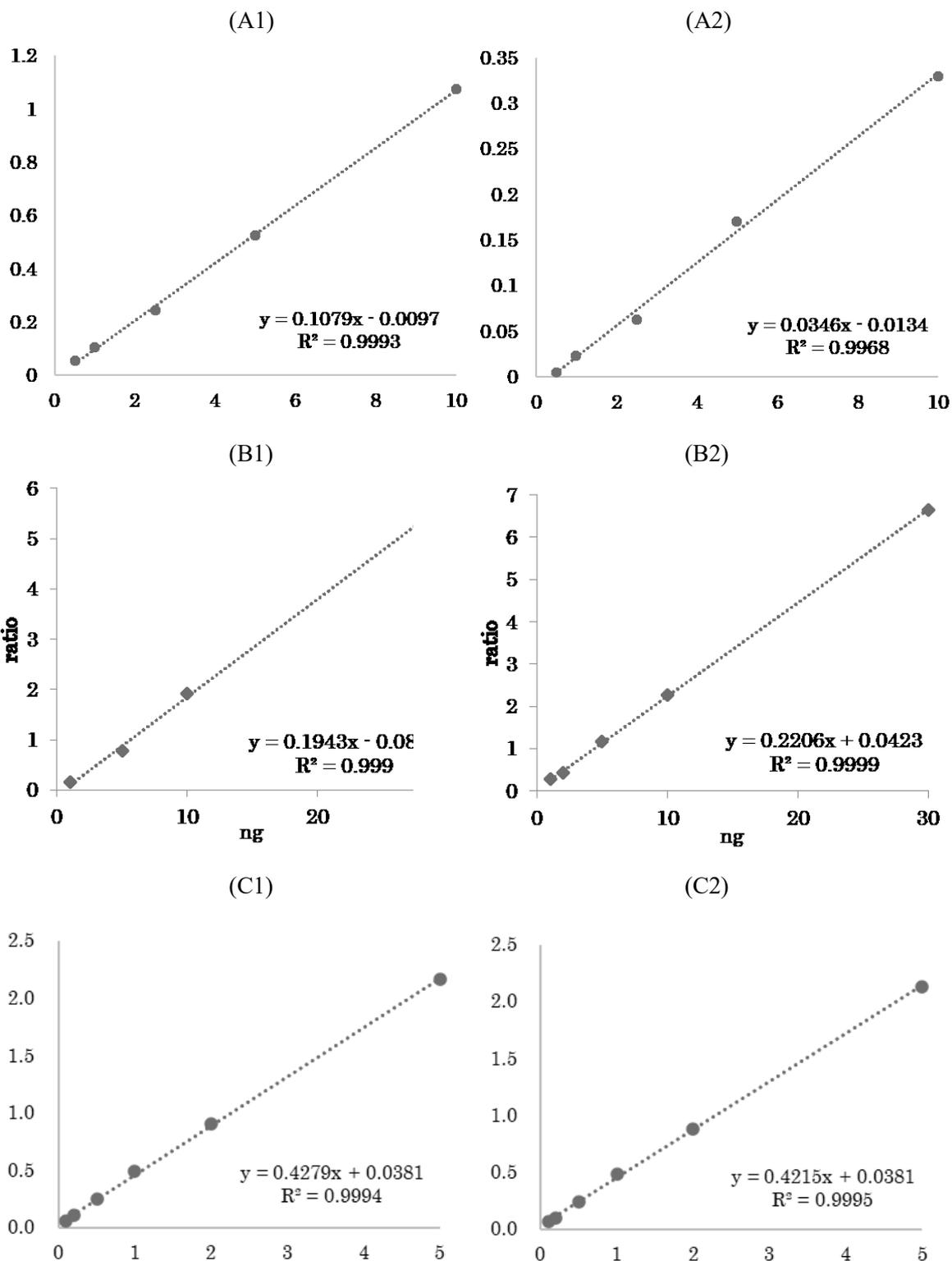


Fig. 1 各機関のTD法におけるDnBPおよびDEHPの検量線  
 機関名: A~C, 1: DnBP, 2: DEHP

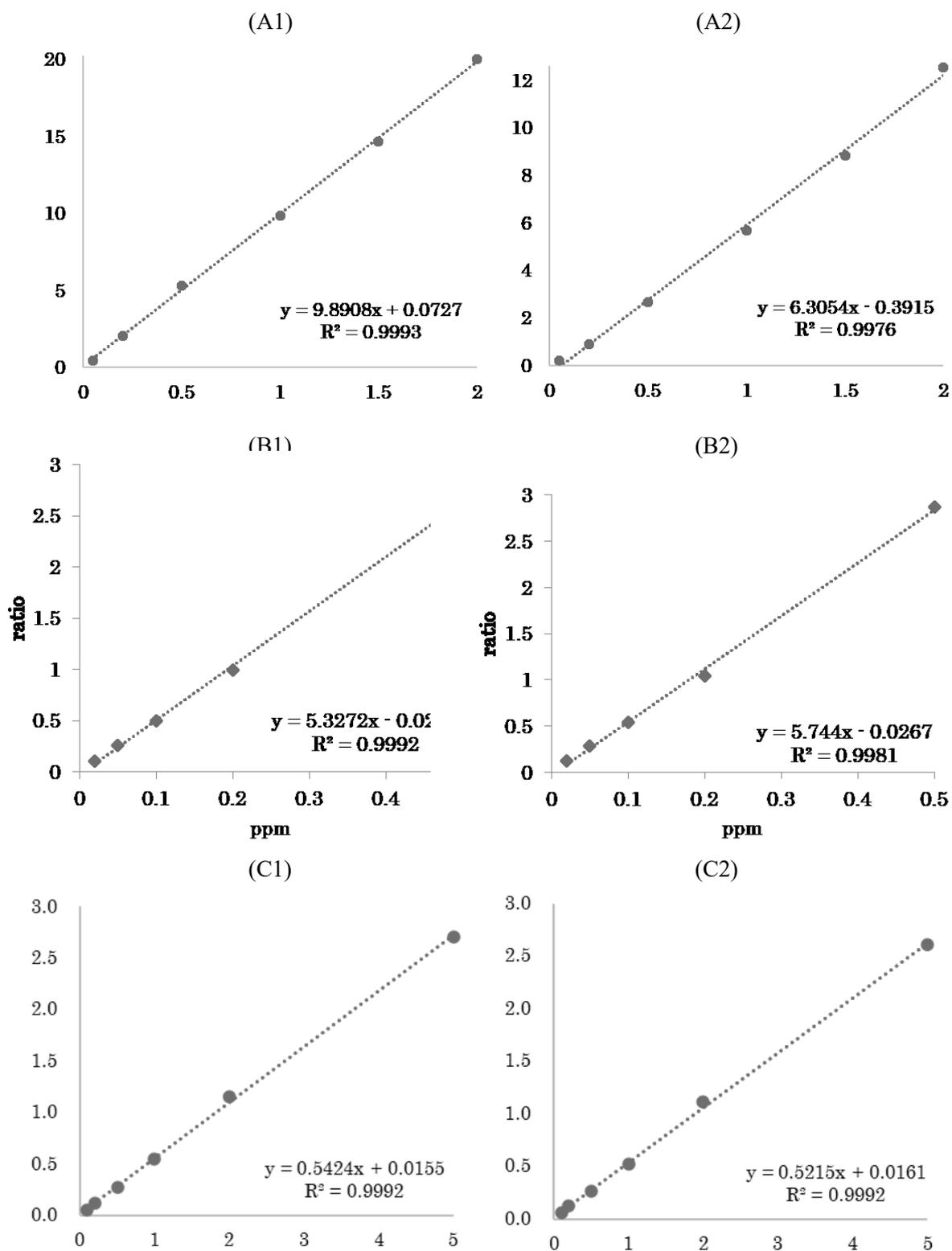


Fig. 2 各機関の SE 法における DnBP および DEHP の検量線  
 機関名: A~C, 1: DnBP, 2: DEHP

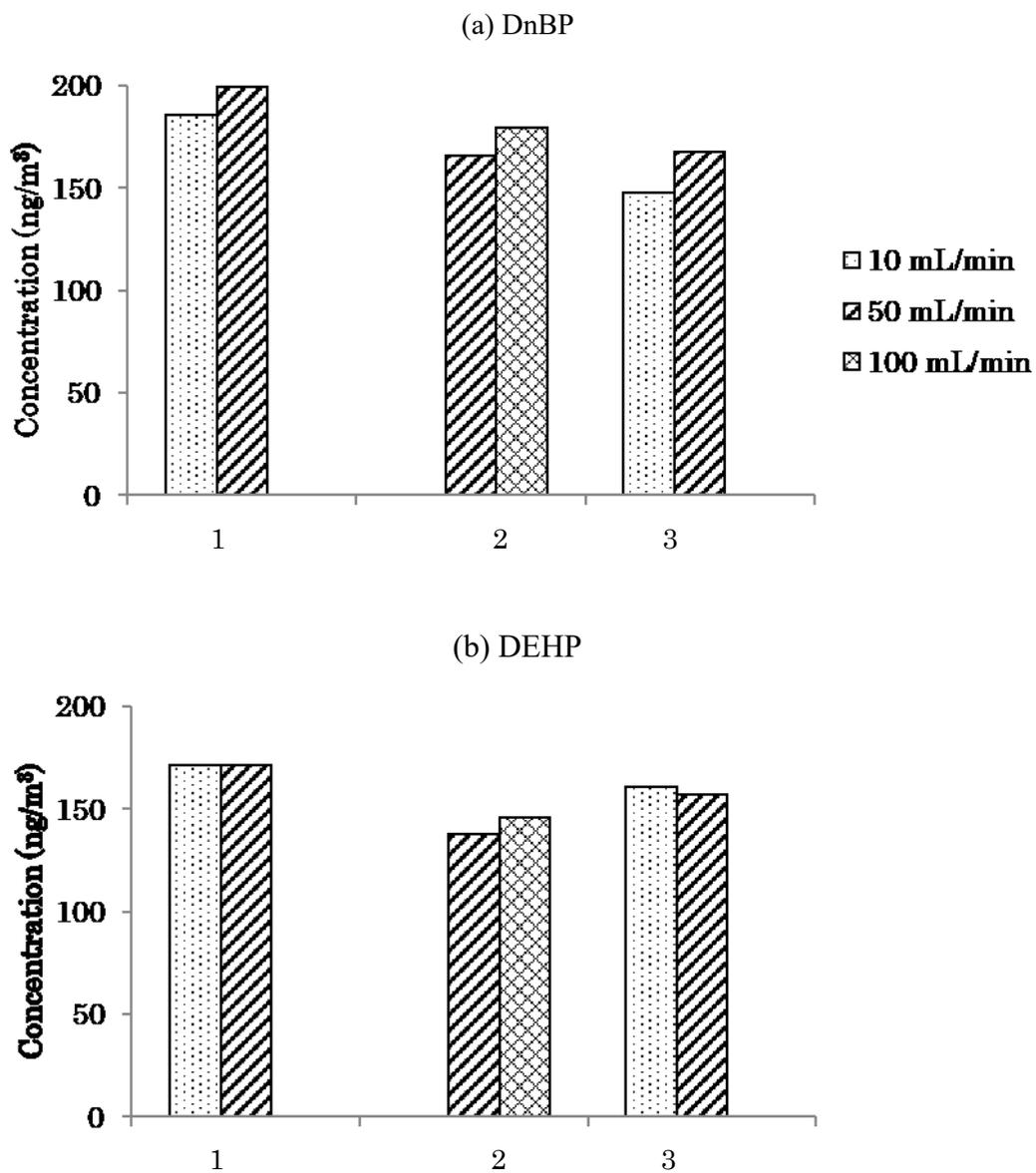
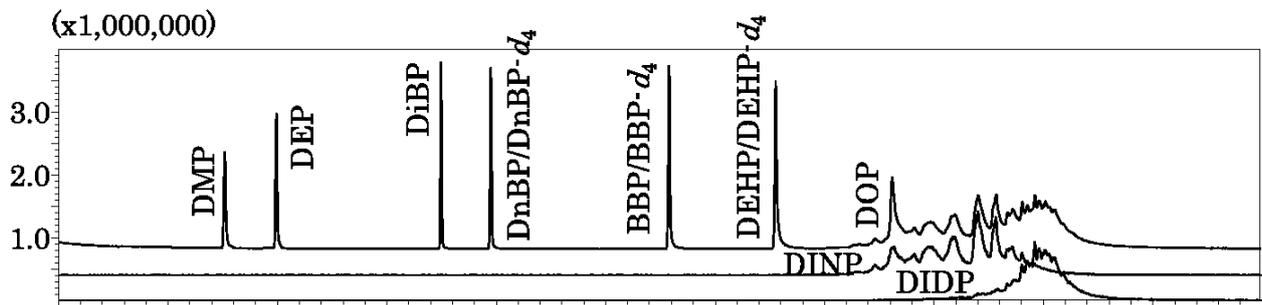
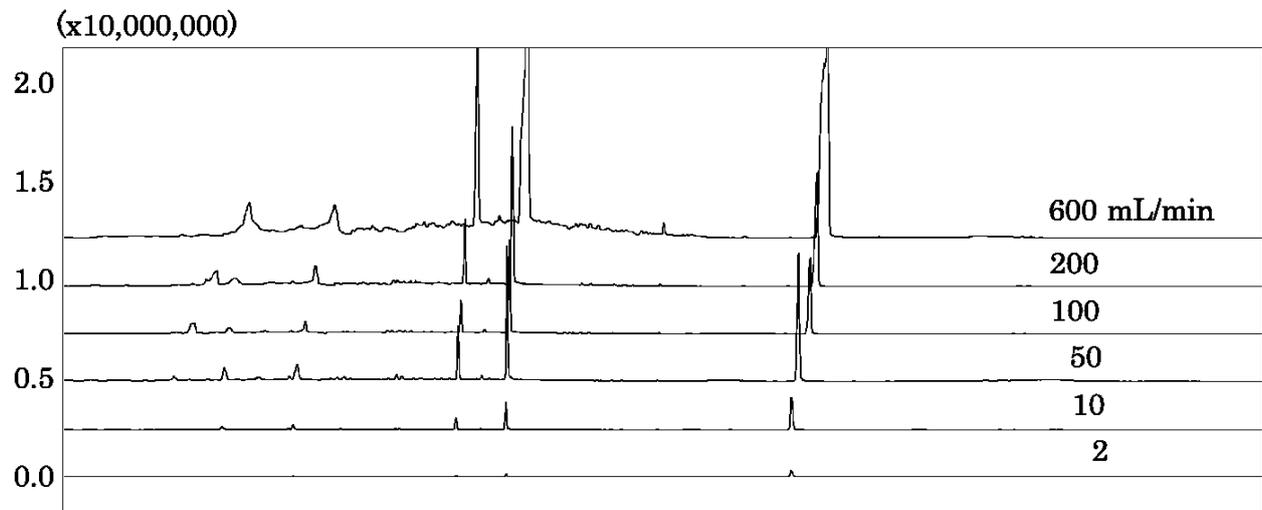


Fig. 3 流速の違いによる DnBP および DEHP の室内空气中濃度の比較  
1 および 3 回目: 10 mL/min と 50 mL/min, 2 回目: 50 mL/min と 100 mL/min の比較



(b)



(c)

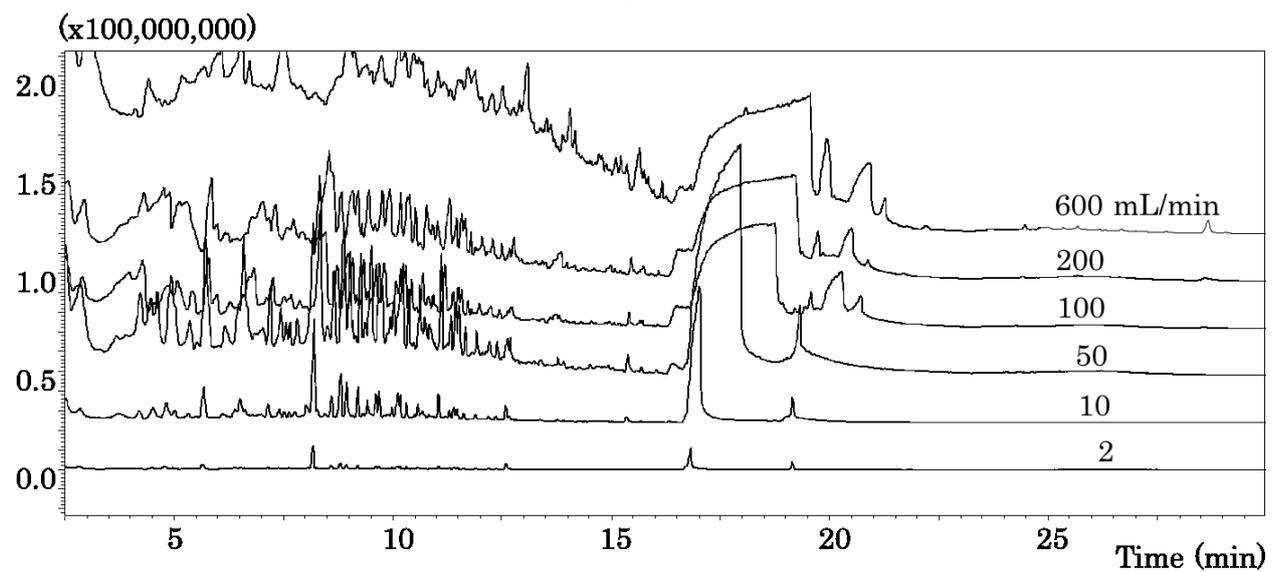


Fig. 4 捕集流量の違いによるフタル酸エステル9種のクロマトグラム (a) 2 mL/min のSIM クロマトグラム, (b)  $m/z=149$  のマスクロマトグラム, (c) TIC クロマトグラム

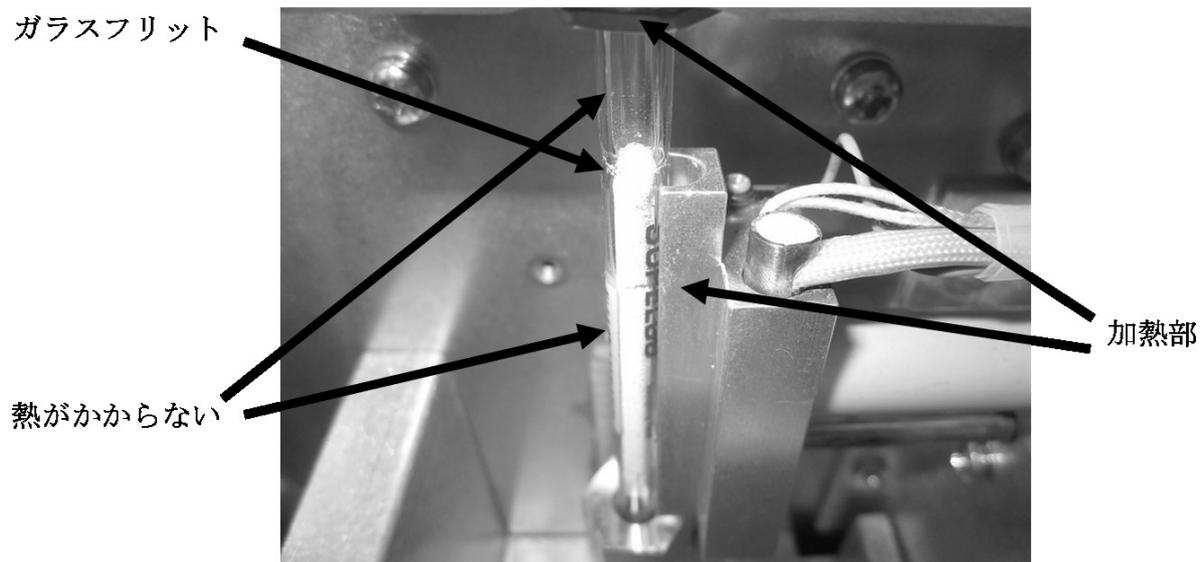


Fig. 5 パーキンエルマー製の TD 装置の加熱

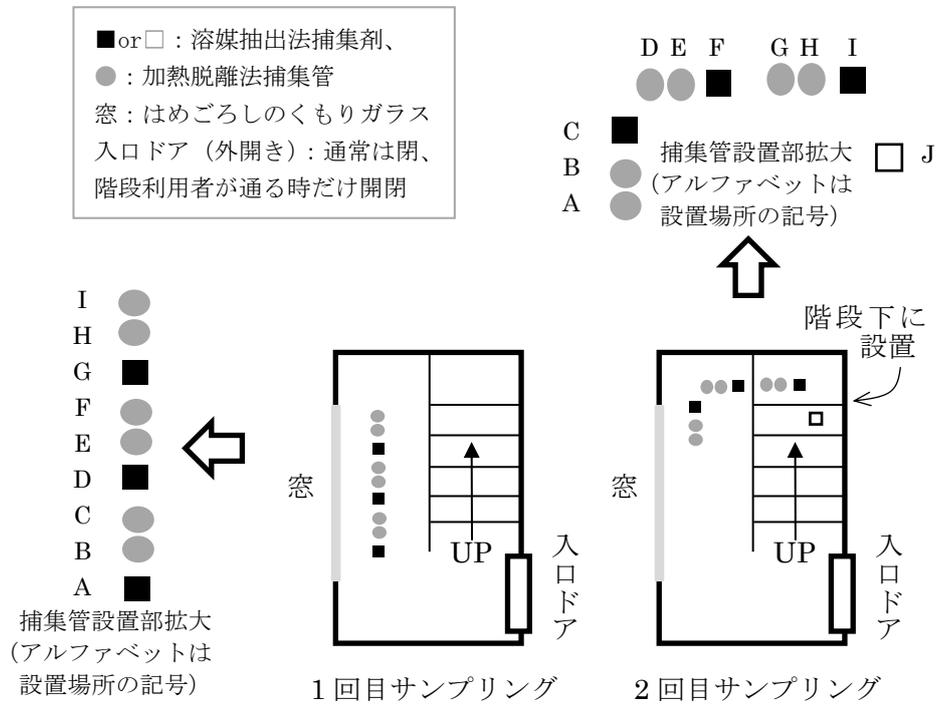
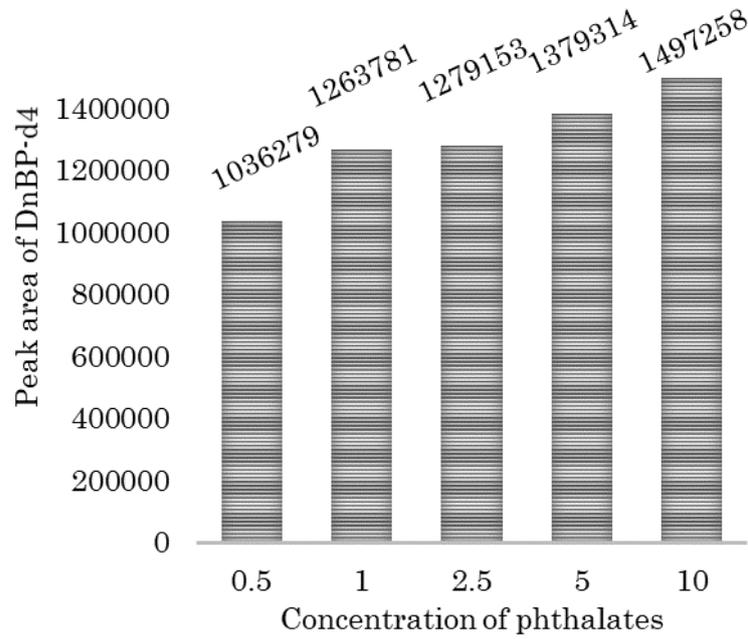


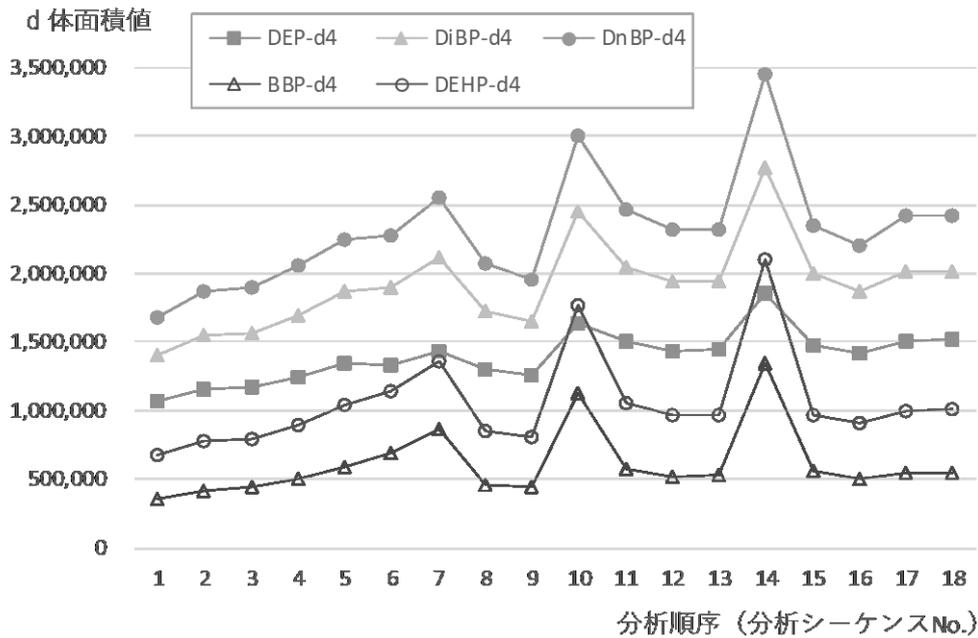
Fig. 6 機関 D における試料採取場所（階段室）の概要

同じ室にて 2 回併行サンプリングを実施した。1 回目は SE 法を  $n=3$ 、TD 法を  $n=6$ 、  
 2 回目は設置場所を変えて SE 法を  $n=4$ 、TD 法を  $n=6$  で実施した。

(a) 機関 A\_TD 法



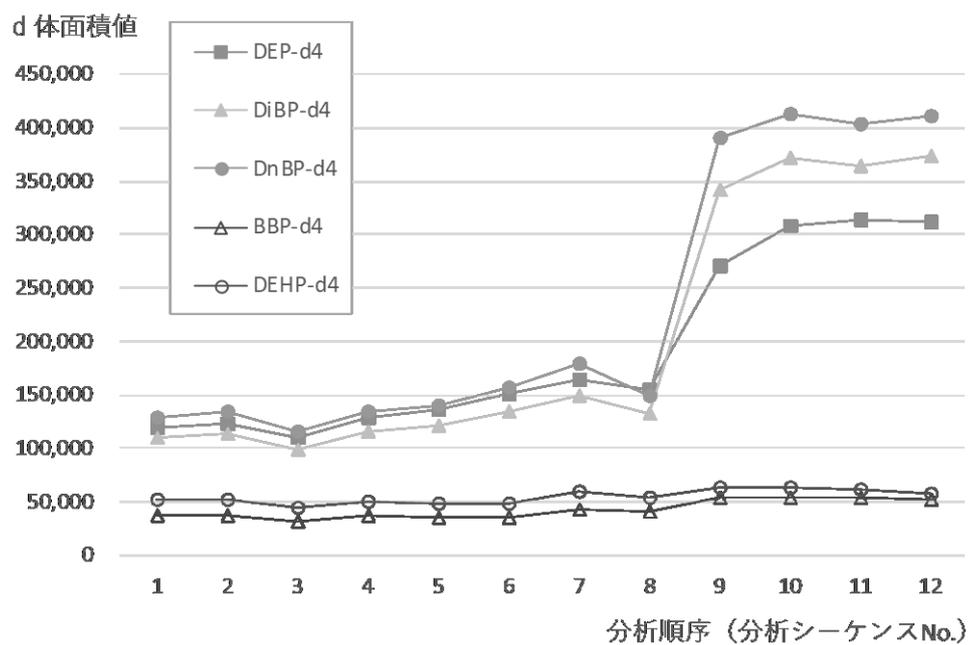
(b) 機関 D\_TD 法



分析シーケンスNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
付加させた 混合標準物質 (ng)	なし (BL)	1	2	5	10	25	50	なし (BL)	なし (BL)	100	なし (BL)	なし (BL)	なし (BL)	200	なし (BL)	なし (BL)	なし (BL)	なし (BL)

Fig. 7 フタル酸エステル類の内部標準物質の面積値変動

(c) 機関 D\_SE 法



混合内部標準物質 (全6物質*, 各0.2 μg/mL) の面積値の推移								*定量に使用していない1物質を含む				
分析シーケンスNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	標準サンプル							実サンプル				
付加させた 混合標準物質 量 (μg/mL)	なし (BL)	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8	1	なし (BL)	0.625	0.564	0.584	0.61
								(最も濃度が高かった DEHPの濃度)				

Fig. 7 (続き) フタル酸エステル類の内部標準物質の面積値変動

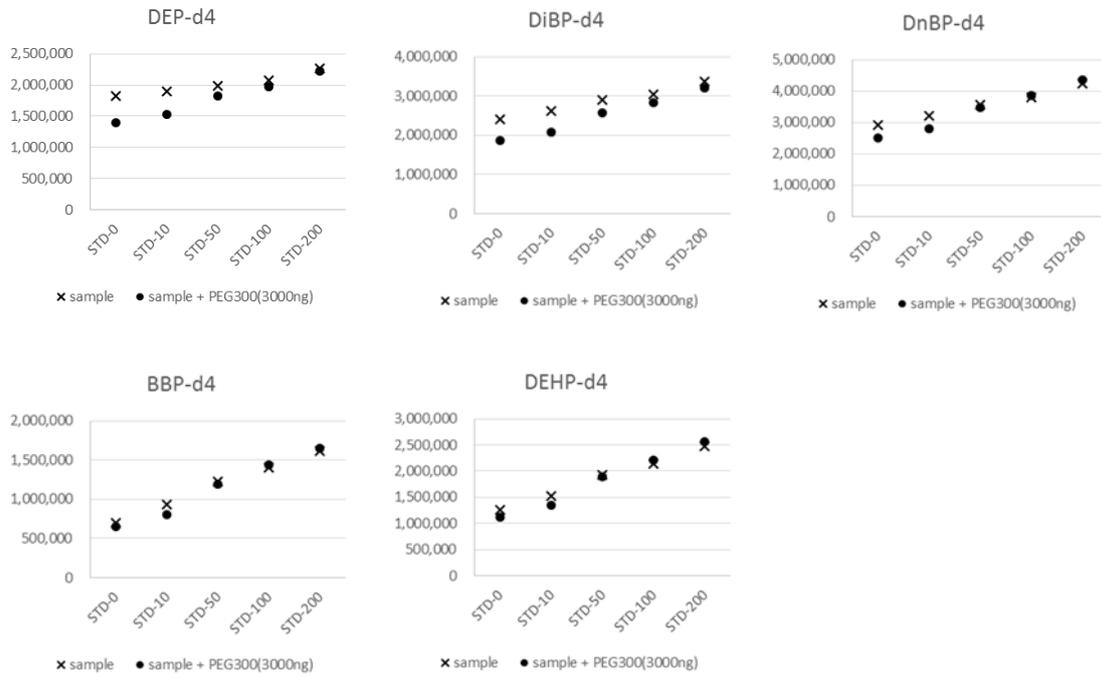


Fig. 8 PEG 共注入による TD 法の内部標準物質の影響

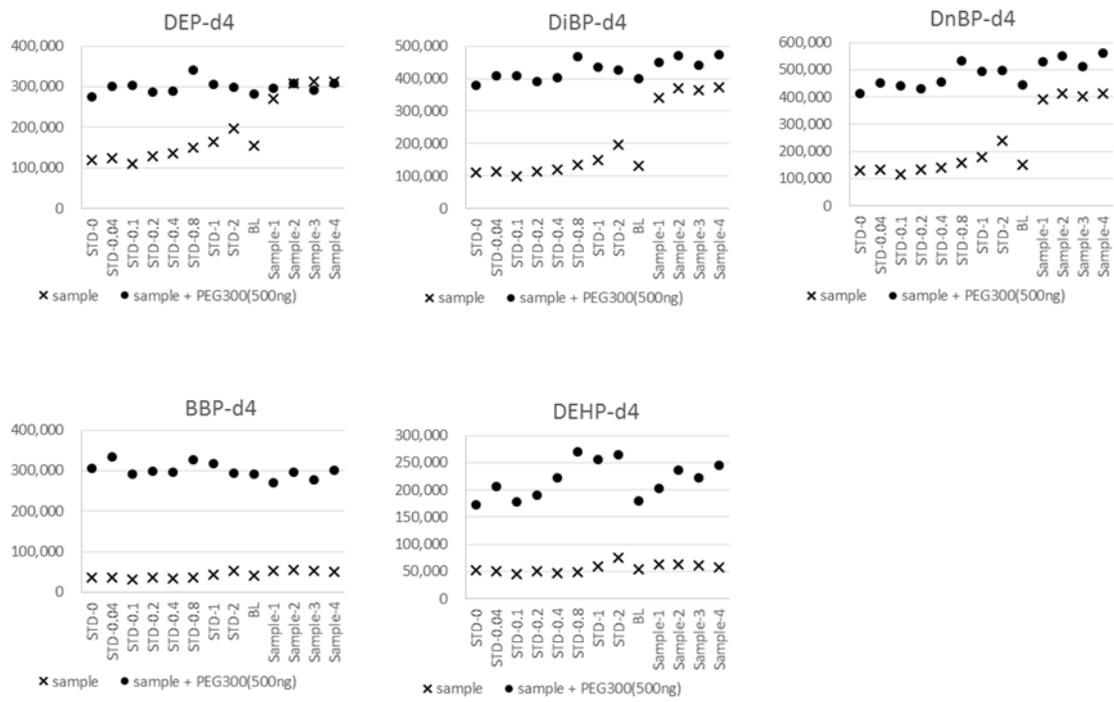


Fig. 9 PEG 共注入による SE 法の内部標準物質の影響

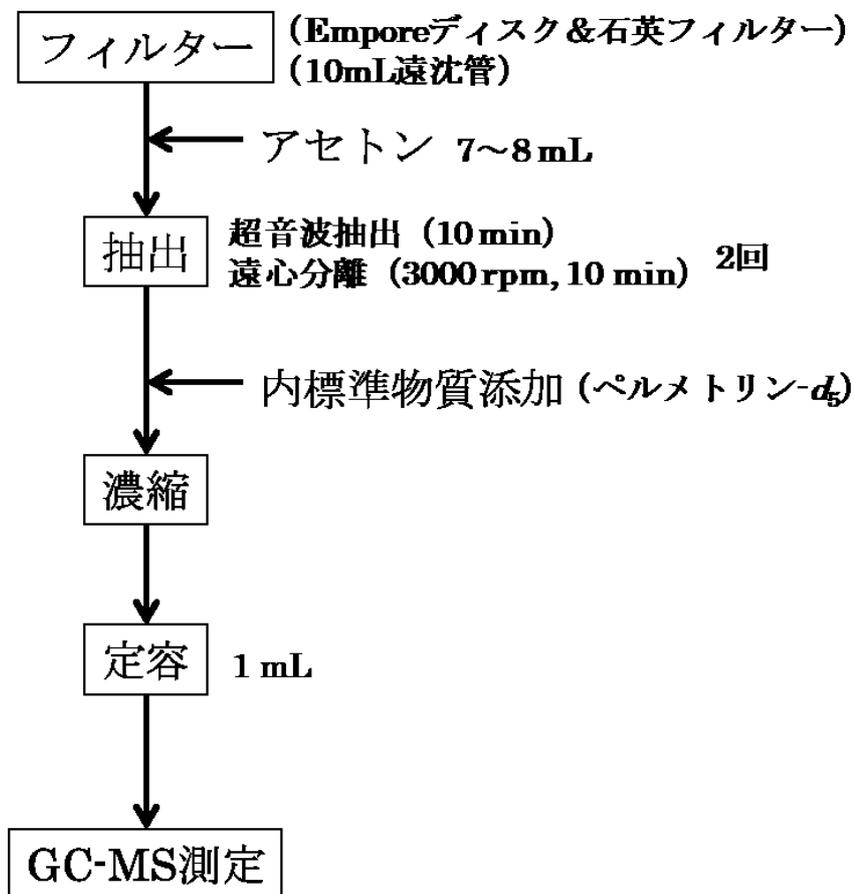


Fig. 10 先行研究における前処理フロー

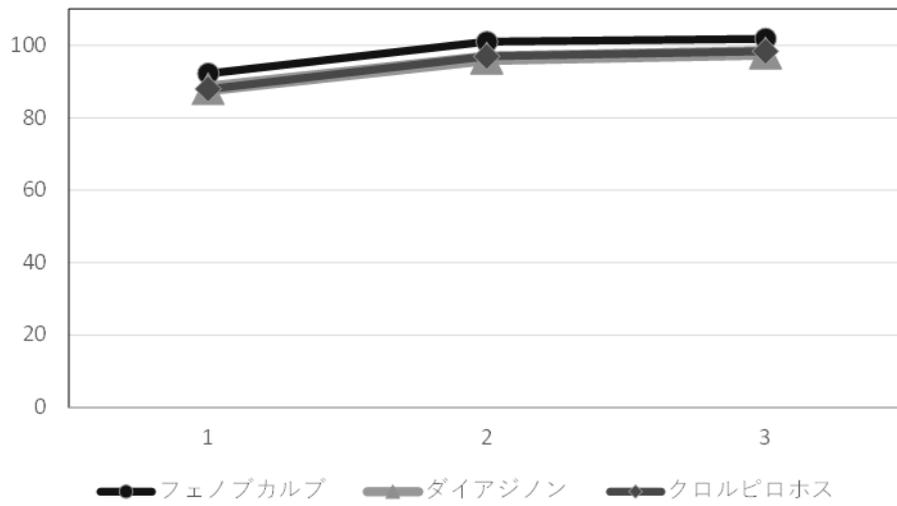


Fig. 11 ENVI-18 DSK における抽出回数と回収率

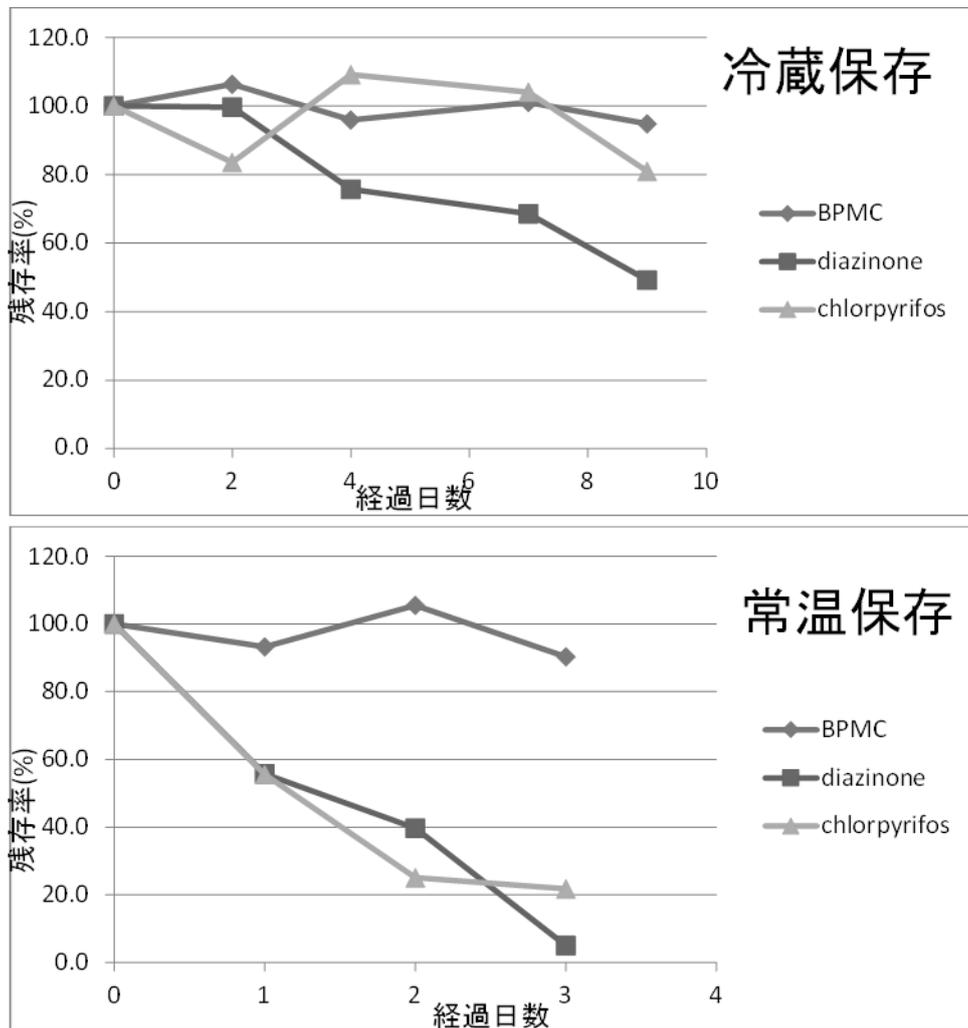


Fig. 12 ENVI-DISK における殺虫剤 3 物質の冷蔵および常温保存の安定性

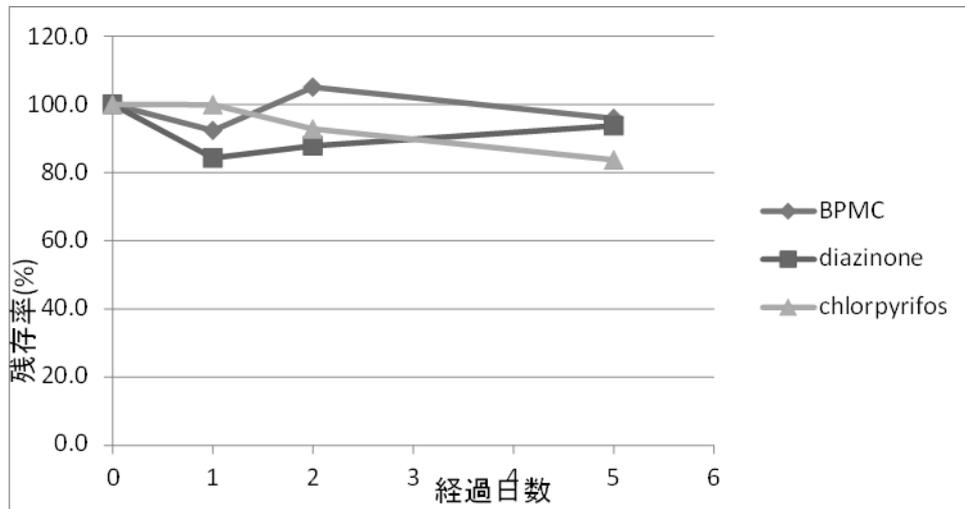


Fig. 13 AERO カートリッジにおける殺虫剤 3 物質の常温保存の安定性

Table 1 各機関において測定対象としたフタル酸エステル

Phthalate			A	B	C	D
Dimethyl phthalate	DMP	$C_{10}H_{10}O_4$		○	○	
Diethyl phthalate	DEP	$C_{12}H_{14}O_4$	○	○	○	○
Dipropyl phthalate	DPrP	$C_{14}H_{18}O_4$	○			○
Diisobutyl phthalate	DiBP	$C_{16}H_{22}O_4$			○	○
Di-n-butyl phthalate	DnBP	$C_{16}H_{22}O_4$	○	○	○	○
Di-n-pentyl phthalate	DnPP	$C_{18}H_{26}O_4$	○			○
Benzyl butyl phthalate	BBP	$C_{19}H_{20}O_4$	○	○	○	○
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	$C_{20}H_{26}O_4$	○			○
Di-n-hexyl phthalate	DnHP	$C_{20}H_{30}O_4$	○			○
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	○	○	○	○
Di-n-octyl phthalate	DOP	$C_{24}H_{38}O_4$		○	○	
Diisononyl phthalate	DINP	$C_{26}H_{42}O_4$			○	
Diisodecyl phthalate	DIDP	$C_{28}H_{46}O_4$		○	○	
Number of target phthalate			8	7	9	9

○: Target compound for each laboratory

Table 2 各機関における捕集および分析条件

	A	B	C	D
Sampling pump	SP208-100 Dual II, GL Sciences	SP208-100 Dual II, GL Sciences or MP- $\Sigma$ 30N, SIBATA	SP208-20 Dual II, GL Sciences or PMP-001, SIBATA	SP208-100 Dual II, GL Sciences
Sampling device	TenaxTA (60/80), glass, SUPELCO	TenaxTA (60/80), glass, SUPELCO	TenaxTA (60/80), InertSUS, CAMSCO	TenaxTA (60/80), InertSUS, CAMSCO
Sampling flow rate	2 or 10 mL/min	10, 50, 100 mL/min	10 mL/min	50 mL/min
Total volume	2.88 or 14.4 L	14.4, 72, 144 L	14.4 L	72 L
TD instrument	TurboMatrix 650 ATD, PerkinElmer	TD-20, Shimadzu or TurboMatrix 650 ATD, PerkinElmer	TD-20, Shimadzu	TD100-xr, Markes
GC-MS instrument	GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu	GCMS-2010, Shimadzu	GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu	JMS-Q1500GC, Agilent and JEOL
Sampling pump	MP-W5S, SIBATA	MP-W5S, SIBATA	MP-W5S, SIBATA	SP208-10L, GL Sciences or MP-W5S, SIBATA
Sampling device	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences or Empore C18 47 mm Disk, 3M	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences	AERO LE Cartridge SDB400/400HF, GL Sciences
Sampling flow rate	3 L/min	3 L/min	3 L/min	3 L/min
Total volume	4320 L	4320 L	4320 L	4320 L
Extraction	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL
GC-MS instrument	GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu	7890B/5977A, Agilent	GCMS-QP2010, Shimadzu	7890A/5975C, Agilent

SE

Table 3 各機関のTD法の測定条件

	A	B	C	D
Desorption	280°C, 10 min, 50 mL/min	5 min or 10 min, 30 mL/min	280°C, 8 min, 50 mL/min	300°C, 10 min, 50 mL/min
Cold trap	5°C	10°C or 5°C	-20°C	-10°C
Trap desorption	280°C, 20 min, 10 mL/min	280°C, 5 min or 10 min	280°C, 5 min	310°C
Line temperature	290°C	280°C or 290°C	250°C	150°C
Column	DB-5MS (Agilent)	DB-1 (Agilent)	DB-1 (Agilent)	HP-5MS (Agilent)
	0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm	0.25 mm i.d.×15 m, 0.1 µm	0.25 mm i.d.×15 m, 0.1 µm	0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm
Column temperature	40 °C (2 min)→25 °C/min→ 200°C→40 °C/min →280°C (7 min)	80 °C (2 min) - 8 °C/min →210°C (5 min) - 20 °C/min →250°C (5 min)	80 °C (2 min) - 8 °C/min →210°C (5 min) - 20 °C/min →250°C (5 min)	50 °C (2 min) - 20 °C/min →210°C - 4 °C/min→260°C - 20 °C/min→300°C
Ionization mode	EI	EI	EI	EI
Ionization voltage	70 eV	70 eV	70 eV	70 eV
Ion source temperature	280°C	250°C	200°C	250°C
Interface temperature	280°C	260°C	260°C	250°C
Quantitative ion / Qualifying ion ( <i>m/z</i> )				
DMP			163 / 194, 135	
DEP	149 / 65, 177		149 / 177, 105	149 / 177
DPrP				149 / 191
DiBP			149 / 57, 223	149 / 167
DnBP	149 / 41, 205	149 / 223	149 / 57, 223	149 / 205, 223
DnPP				149 / 219
BBP			149 / 91, 206	149 / 206
DCHP				149 / 167, 249
DnHP				149 / 233
DEHP	149 / 167, 279	149 / 167	149 / 167, 279	149 / 167, 279
DOP			279 / 149, 261	
DINP			293 / 149, 167	
DIDP			307 / 149, 167	

Blank column: not determined

Table 4 殺虫剤 3 物質の測定条件

Instrument	TRACE-1310, TSQ-8000 (Thermo Fisher Scientific)		
Inlet mode	Splitless		
Inlet temperature	280°C		
Injection volume	2 $\mu$ L		
Column	VF-5MS or DB-5MS (Agilent) 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 $\mu$ m		
Column temperature	50 °C (2 min)→35 °C/min→120°C →6 °C/min→310°C (2 min)		
Ionization mode	EI		
Ionization voltage	70 eV		
Ion source temperature	230°C		
Quantitative ion / Qualifying ion ( <i>m/z</i> )			
Fenobcarb	121	/	150
Diazinon	179	/	137
Chlorpyrifos	314	/	197
Chlorpyrifos- <i>d</i> <sub>10</sub>	324	/	200

Table 5 (a) TD 法および (b) SE 法における各機関の検量線情報

(a)

	A	B	C	D
Curve range (ng)	0.5-10	1-30	0.1-5	5-50
Coefficient of correlation				
DMP		0.997	1.000	
DEP	1.000	0.999	1.000	1.000
DPrP	0.999			0.998
DiBP			1.000	1.000
DnBP	1.000	0.999	1.000	1.000
DnPP	0.999			0.994
BBP	0.995	0.997	1.000	0.991
DCHP	0.998			1.000
DnHP	0.998			0.998
DEHP	0.998	0.999	1.000	1.000
DOP		0.999	0.998	
DINP			0.999	
DIDP		0.998	0.998	

Blank column: not determined

(b)

	A	B	C	D
Curve range (mg/L)	0.05-2	0.02-0.5	0.1-5	0.1-1
Coefficient of correlation				
DMP		1.000	1.000	
DEP	0.999	1.000	1.000	1.000
DPrP	0.999			1.000
DiBP			1.000	1.000
DnBP	0.999	0.999	1.000	1.000
DnPP	0.999			1.000
BBP	0.998	0.999	1.000	0.999
DCHP	0.997			1.000
DnHP	0.999			1.000
DEHP	0.996	0.999	1.000	1.000
DOP		0.999	0.999	
DINP			0.999	
DIDP		0.998	1.000	

Blank column: not determined

Table 6 機関 D における検量線の真度と併行精度

## (a) TD 法

測定対象 物質	5～50 ngの検量線、重み付けあり								総合 判定
	真度				併行精度				
	90～110%以内:◎ 80～120%以内:○ 80未満or120%超:×			判定	0～10%以内:◎ 10～20%以内:○ 20%を超過:×			判定	
DEP	99.1	～	101.1	◎	0.5	～	3.4	◎	◎
DPrP	92.1	～	107.5	◎	0.9	～	3.4	◎	◎
DiBP	99.1	～	101.0	◎	0.6	～	3.3	◎	◎
DnBP	99.0	～	101.1	◎	0.8	～	3.5	◎	◎
DPP	85.9	～	114.3	○	0.7	～	3.9	◎	○
DnHP	84.9	～	117.3	○	0.9	～	3.1	◎	○
BBP	99.5	～	100.5	◎	1.0	～	3.3	◎	◎
DCHP	90.9	～	109.2	◎	0.7	～	2.4	◎	◎
DEHP	98.9	～	101.3	◎	0.6	～	3.1	◎	◎

## (b) SE 法

測定対象 物質	0.1～1 mg/Lの検量線、重み付けあり								総合 判定
	真度				併行精度				
	90～110%以内:◎ 80～120%以内:○ 80未満or120%超:×			判定	0～10%以内:◎ 10～20%以内:○ 20%を超過:×			判定	
DEP	99.6	～	100.5	◎	0.2	～	2.9	◎	◎
DPrP	97.5	～	107.6	◎	0.1	～	3.8	◎	◎
DiBP	96.7	～	110.2	○	0.1	～	3.6	◎	○
DnBP	96.3	～	111.5	○	0.4	～	3.7	◎	○
DPP	97.6	～	106.0	◎	0.7	～	5.5	◎	◎
DnHP	96.2	～	110.7	○	0.9	～	3.1	◎	○
BBP	99.6	～	100.4	◎	0.3	～	3.1	◎	◎
DCHP	99.8	～	100.6	◎	0.5	～	3.7	◎	◎
DEHP	97.9	～	100.5	◎	0.1	～	3.6	◎	◎

Table 7 内部標準物質の最適化の検討

## (a) TD 法における検量線の直線性比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用いたd体*	決定係数 ( $r^2$ )	$r^2 =$ 0.9980 ( $r=0.999$ ) 以上か?	定量に用いたd体	決定係数 ( $r^2$ )	$r^2 =$ 0.9980 ( $r=0.999$ ) 以上か?	定量に用いたd体	決定係数 ( $r^2$ )	$r^2 =$ 0.9980 ( $r=0.999$ ) 以上か?
DEP	DEP-d4	0.9999	○	DnBP-d4	0.9994	○	DEHP-d4	0.9962	
DPrP	(DiBP-d4)	0.9958		DnBP-d4	0.9973		DEHP-d4	0.9993	○
DiBP	DiBP-d4	0.9999	○	DnBP-d4	1.0000	○	DEHP-d4	0.9978	
DnBP	DnBP-d4	0.9999	○	DnBP-d4	0.9999	○	DEHP-d4	0.9982	○
DPP	(DnBP-d4)	0.9875		DnBP-d4	0.9875		DEHP-d4	0.9926	
DnHP	(DnBP-d4)	0.9825		DnBP-d4	0.9825		DEHP-d4	0.9884	
BBP	BBP-d4	0.9997	○	DnBP-d4	0.9987	○	DEHP-d4	0.9997	○
DCHP	(DEHP-d4)	0.9957		DnBP-d4	0.9912		DEHP-d4	0.9957	
DEHP	DEHP-d4	0.9998	○	DnBP-d4	0.9993	○	DEHP-d4	0.9998	○

検量点 (ng) : 2、5、10、25、50 種類 : 重み付き直線

\*定量に用いた d 体 : ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は ( ) で示した

## (b) TD 法における定量値の真度の比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用いたd体*	定量値* (ng)	真度 5%以内◎ 10%以内○	定量に用いたd体	定量値* (ng)	真度 5%以内◎ 10%以内○	定量に用いたd体	定量値* (ng)	真度 5%以内◎ 10%以内○
DEP	DEP-d4	4.7278	○	DnBP-d4	4.6552	○	DEHP-d4	4.5272	○
DPrP	(DiBP-d4)	4.7552	◎	DnBP-d4	4.7326	○	DEHP-d4	4.7236	○
DiBP	DiBP-d4	4.6648	○	DnBP-d4	4.6746	○	DEHP-d4	4.5688	○
DnBP	DnBP-d4	4.6180	○	DnBP-d4	4.6180	○	DEHP-d4	4.4898	
DPP	(DnBP-d4)	4.0016		DnBP-d4	4.0016		DEHP-d4	3.9756	
DnHP	(DnBP-d4)	3.7688		DnBP-d4	3.7688		DEHP-d4	3.7236	
BBP	BBP-d4	4.9616	◎	DnBP-d4	5.0292	◎	DEHP-d4	5.0050	◎
DCHP	(DEHP-d4)	4.2070		DnBP-d4	4.2382		DEHP-d4	4.2070	
DEHP	DEHP-d4	4.8172	◎	DnBP-d4	4.9064	◎	DEHP-d4	4.8172	◎

\*定量に用いた d 体 : ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は ( ) で示した

\*定量値 : 5ngの標準サンプルを5回測定した平均値

Table 7 (続き) 内部標準物質の最適化の検討

## (c) SE 法における検量線の直線性比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用い たd体*	決定係数 ( $r^2$ )	$r^2=$	定量に用い たd体	決定係数 ( $r^2$ )	$r^2=$	定量に用い たd体	決定係数 ( $r^2$ )	$r^2=$
			0.9980 ( $r=0.999$ ) 以上か?			0.9980 ( $r=0.999$ ) 以上か?			0.9980 ( $r=0.999$ ) 以上か?
DEP	DEP-d4	0.9996	○	DnBP-d4	0.9986	○	DEHP-d4	0.9998	○
DPrP	(DiBP-d4)	0.9997	○	DnBP-d4	0.9998	○	DEHP-d4	0.9984	○
DiBP	DiBP-d4	0.9996	○	DnBP-d4	0.9997	○	DEHP-d4	0.9979	
DnBP	DnBP-d4	0.9991	○	DnBP-d4	0.9991	○	DEHP-d4	0.9964	
DPP	(DEHP-d4)	0.9994	○	DnBP-d4	0.9990	○	DEHP-d4	0.9994	○
DnHP	(DEHP-d4)	0.9979		DnBP-d4	0.9990	○	DEHP-d4	0.9979	
BBP	BBP-d4	0.9992	○	DnBP-d4	0.9973		DEHP-d4	0.9990	○
DCHP	(DEHP-d4)	0.9996	○	DnBP-d4	0.9983	○	DEHP-d4	0.9996	○
DEHP	DEHP-d4	0.9996	○	DnBP-d4	0.9960		DEHP-d4	0.9996	○

検量点 ( $\mu\text{g/mL}$ ): 0.1、0.2、0.4、1.0 種類: 直線

\*定量に用いた d 体: ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は ( ) で示した

## (d) SE 法における定量値の真度の比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用い たd体*	定量値* ( $\mu\text{g/mL}$ )	真度	定量に用い たd体	定量値* ( $\mu\text{g/mL}$ )	真度	定量に用い たd体	定量値* ( $\mu\text{g/mL}$ )	真度
			5%以内◎ 10%以内○			5%以内◎ 10%以内○			5%以内◎ 10%以内○
DEP	DEP-d4	0.1062	◎	DnBP-d4	0.1082	○	DEHP-d4	0.1316	
DPrP	(DiBP-d4)	0.1144		DnBP-d4	0.1165		DEHP-d4	0.1375	
DiBP	DiBP-d4	0.1176		DnBP-d4	0.1196		DEHP-d4	0.1375	
DnBP	DnBP-d4	0.1198		DnBP-d4	0.1201		DEHP-d4	0.1394	
DPP	(DEHP-d4)	0.1100	○	DnBP-d4	0.0862		DEHP-d4	0.1100	○
DnHP	(DEHP-d4)	0.1197		DnBP-d4	0.0981	◎	DEHP-d4	0.1197	
BBP	BBP-d4	0.1067	○	DnBP-d4	0.0913	○	DEHP-d4	0.1153	
DCHP	(DEHP-d4)	0.1077	○	DnBP-d4	0.0840		DEHP-d4	0.1077	○
DEHP	DEHP-d4	0.1054	○	DnBP-d4	0.0802		DEHP-d4	0.1055	○

\*定量に用いた d 体: ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は ( ) で示した

\*定量値: 0.1  $\mu\text{g/mL}$  の標準サンプルを5回測定した平均値

Table 8 各機関の LOD および LOQ

## (a) 機関 A\_TD 法

ng	機器		操作Blank_1回目		操作Blank_2回目	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
DEP	0.24	0.79	0.55	1.1	0.33	0.48
DPrP	0.14	0.48	—	—	—	—
DnBP	0.14	0.46	1.5	4.5	1.0	3.2
DnPP	0.093	0.31	—	—	—	—
BBP	0.67	2.2	—	—	—	—
DCHP	0.37	1.2	—	—	—	—
DnHP	0.11	0.36	—	—	—	—
DEHP	0.72	2.4	1.5	3.1	0.62	1.1

## (b) 機関 A\_SE 法

mg/L	機器		操作Blank_1回目		操作Blank_2回目	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
DEP	0.0021	0.0069	0.0030	0.016	0.024	0.037
DPrP	0.011	0.038	—	—	—	—
DnBP	0.016	0.052	0.019	0.16	0.0050	0.090
DnPP	0.038	0.13	—	—	—	—
BBP	0.0045	0.015	—	—	—	—
DCHP	0.025	0.082	—	—	—	—
DnHP	0.022	0.073	—	—	—	—
DEHP	0.028	0.093	0.053	0.069	0.088	0.10

## (c) 機関 B\_LOQ

(ng)	TD	SE
DMP	0.8	0.00
DEP	0.6	0.00
DnBP	0.5	0.00
BBP	1.5	0.01
DEHP	0.6	0.01
DOP	1.9	0.01
DIDP	0.6	0.01

Table 8 (続き) 各機関の LOD および LOQ

## (d) 機関 D\_TD 法

ブランクおよび検量線最下点濃度の標準サンプル(2ng)の繰り返し測定結果から算出した10 $\sigma$ 値と3 $\sigma$ 値(定量範囲2-50ngの重み付け検量線を使用)

単位 (ng)

	定量範囲2-50ng重み付け検量線				
	定量下限値の算出			検出限界値の算出	
	ブランク測定値 (n=5)の 10 $\sigma$ 値	検量線の1点目 (2ng)測定値 (n=5)の 10 $\sigma$ 値	検量線の1点目 設定値(2ng)	ブランク測定値 (n=5)の 3 $\sigma$ 値	検量線の1点目 (2ng)測定値 (n=5)の 3 $\sigma$ 値
DEP	0.56	0.95	2.00	0.17	0.29
DPrP	0.46	0.62	2.00	0.14	0.19
DiBP	0.51	0.83	2.00	0.15	0.25
DnBP	0.64	0.87	2.00	0.19	0.26
DPP	0.23	0.53	2.00	0.07	0.16
DnHP	0.19	0.48	2.00	0.06	0.14
BBP	0.00	0.49	2.00	0.00	0.15
DCHP	0.25	0.85	2.00	0.08	0.26
DEHP	1.55	0.96	2.00	0.47	0.29

## (e) 機関 D\_SE 法

ブランクおよび検量線最下点濃度の標準サンプル(0.1 $\mu$ g/mL)の繰り返し測定結果から算出した10 $\sigma$ 値と3 $\sigma$ 値(定量範囲が0.1~1 $\mu$ g/mLの検量線を使用)

単位 ( $\mu$ g/mL)

	定量範囲0.1~1 $\mu$ g/mL検量線				
	定量下限値の算出			検出限界値の算出	
	ブランク測定値 (n=5)の 10 $\sigma$ 値	検量線の1点目 (0.1 $\mu$ g/mL) 測定値(n=5)の 10 $\sigma$ 値	検量線の1点目 設定値 (0.1 $\mu$ g/mL)	ブランク測定値 (n=5)の 3 $\sigma$ 値	検量線の1点目 (0.1 $\mu$ g/mL) 測定値(n=5)の 3 $\sigma$ 値
DEP	0.002	0.027	0.100	0.000	0.008
DPrP	0.000	0.027	0.100	0.000	0.008
DiBP	0.002	0.027	0.100	0.001	0.008
DnBP	0.004	0.018	0.100	0.001	0.005
DPP	0.000	0.036	0.100	0.000	0.011
DnHP	0.000	0.029	0.100	0.000	0.009
BBP	0.000	0.029	0.100	0.000	0.009
DCHP	0.000	0.034	0.100	0.000	0.010
DEHP	0.007	0.038	0.100	0.002	0.011

Table 9 各機関におけるキャリーオーバーの検討

(a) 機関 A

	1回目			2回目		
	Std 10 ng	DUMMY	面積比(%)	Std 10 ng	DUMMY	面積比(%)
DEP	1059617	8358	0.79	896014	6536	0.73
DPrP	1552145	565	0.036	1337505	4334	0.32
DnBP	1691076	43907	2.6	1501928	31274	2.1
DnPP	1519819	7723	0.51	1289822	7487	0.58
DnHP	1336657	11071	0.83	993829	7046	0.71
BBP	305631	1926	0.63	212651	1465	0.69
DEHP	531742	7906	1.5	452437	11591	2.6
DCHP	467028	1553	0.33	543855	3044	0.56

(b) 機関 B

	Area ratio (n=3)		Concentration (ng/m <sup>3</sup> ) flow 100-10 mL/min
	kara2/kara1	kara2/std 1 ng	
DnBP	1.8-5.7	0.27-0.31	2-20
DEHP	1.6-2.4	0.33-0.43	2-30

Table 9 (続き) 各機関におけるキャリーオーバーの検討

## (c) 機関 D における各標準系列の測定順序

	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
系列A: 最大濃度 50ng	<b>BL-0</b>	STD1ng	STD2ng	STD5ng	STD10ng	STD25ng	STD50ng	<b>BL-1</b>	<b>BL-2</b>	—	—	
系列B: 最大濃度100ng	<b>BL-0</b>	STD1ng	STD2ng	STD5ng	STD10ng	STD25ng	STD50ng	STD100ng	<b>BL-1</b>	<b>BL-2</b>	—	
系列C: 最大濃度200ng	<b>BL-0</b>	STD1ng	STD2ng	STD5ng	STD10ng	STD25ng	STD50ng	STD100ng	STD200ng	<b>BL-1</b>	<b>BL-2</b>	

## (d) 機関 D におけるキャリーオーバーの状況

測定対象物質	BL-1 (最大濃度の標準サンプルの直後に測定した空試験サンプル) の面積比 (%)											
	各系列のSTD 1ng の面積値との比較			各系列のSTD 2ng の面積値との比較			各系列のSTD 5ng の面積値との比較			各系列の最高検量点の面積値との比較		
	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng
DEP	51.5	90.1	167.3	26.5	47.2	84.4	11.1	19.6	38.6	0.9	0.8	0.7
DPrP	42.2	79.9	167.9	19.6	39.4	79.6	7.0	14.6	32.0	0.3	0.4	0.3
DiBP	47.8	85.2	152.3	24.4	45.4	76.9	9.9	18.4	34.6	0.7	0.7	0.5
DnBP	55.1	102.2	131.9	30.3	58.1	69.7	13.0	24.9	33.7	1.0	1.0	0.5
DPP	52.5	93.9	180.0	23.9	47.9	86.0	8.6	17.5	33.8	0.3	0.3	0.2
DnHP	82.0	151.1	254.3	36.9	76.8	118.1	13.8	28.5	47.6	0.4	0.4	0.2
BBP	145.2	231.0	409.4	68.0	120.6	207.9	26.4	47.5	91.5	1.5	1.4	1.0
DCHP	121.7	251.2	416.7	53.9	125.9	197.4	19.5	44.8	78.4	0.7	0.8	0.5
DEHP	124.2	207.6	349.6	79.6	142.0	211.5	38.0	67.3	105.0	2.7	2.4	1.3

測定対象物質	BL-2 (最大濃度の標準サンプルの2本後に測定した空試験サンプル) の面積比 (%)											
	各系列のSTD 1ng の面積値との比較			各系列のSTD 2ng の面積値との比較			各系列のSTD 5ng の面積値との比較			各系列の最高検量点の面積値との比較		
	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng	系列A 1~50ng	系列B 1~100ng	系列C 1~200ng
DEP	31.6	52.1	107.6	16.3	27.3	54.3	6.8	11.3	24.8	0.6	0.5	0.4
DPrP	23.2	43.4	98.1	10.8	21.4	46.5	3.9	7.9	18.7	0.2	0.2	0.2
DiBP	29.3	51.1	98.4	14.9	27.2	49.7	6.1	11.0	22.4	0.4	0.4	0.3
DnBP	34.7	70.2	87.3	19.1	39.9	46.1	8.2	17.1	22.3	0.6	0.7	0.3
DPP	23.5	41.8	77.3	10.7	21.4	37.0	3.8	7.8	14.5	0.1	0.1	0.1
DnHP	32.0	65.6	107.4	14.4	33.3	49.9	5.4	12.4	20.1	0.2	0.2	0.1
BBP	57.9	107.1	180.6	27.1	55.9	91.8	10.6	22.0	40.4	0.6	0.7	0.4
DCHP	44.0	90.0	149.5	19.5	45.1	70.8	7.0	16.1	28.1	0.3	0.3	0.2
DEHP	70.4	103.1	155.3	45.2	70.6	93.9	21.6	33.4	46.6	1.5	1.2	0.6

測定対象物質	(参考) BL-0 (標準サンプルの直前に測定した空試験サンプル) の面積比 (%)											
	各系列のSTD 1ng の面積値との比較			各系列のSTD 2ng の面積値との比較			各系列のSTD 5ng の面積値との比較			各系列の最高検量点の面積値との比較		
	標準系列 A	標準系列 B	標準系列 C	標準系列 A	標準系列 B	標準系列 C	標準系列 A	標準系列 B	標準系列 C	標準系列 A	標準系列 B	標準系列 C
	1~50ng	1~100ng	1~200ng	1~50ng	1~100ng	1~200ng	1~50ng	1~100ng	1~200ng	1~50ng	1~100ng	1~200ng
DEP	15.2	13.3	16.1	7.8	7.0	8.1	3.3	2.9	3.7	0.3	0.1	0.1
DPrP	1.9	2.6	7.0	0.9	1.3	3.3	0.3	0.5	1.3	0.0	0.0	0.0
DiBP	11.5	14.7	14.8	5.8	7.9	7.5	2.4	3.2	3.4	0.2	0.1	0.1
DnBP	22.1	49.3	26.3	12.2	28.0	13.9	5.2	12.0	6.7	0.4	0.5	0.1
DPP	1.8	2.7	6.2	0.8	1.4	3.0	0.3	0.5	1.2	0.0	0.0	0.0
DnHP	2.0	3.7	6.8	0.9	1.9	3.1	0.3	0.7	1.3	0.0	0.0	0.0
BBP	5.7	6.4	9.9	2.7	3.3	5.0	1.0	1.3	2.2	0.1	0.0	0.0
DCHP	0.5	0.0	4.4	0.2	0.0	2.1	0.1	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0
DEHP	51.1	54.1	43.4	32.8	37.0	26.2	15.6	17.5	13.0	1.1	0.6	0.2

Table 10 (a) TD 法および (b) SE 法における添加回収試験

(a)						
	B		C		D	
Addition (ng)	20		0.5		50	
Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.14		0.035		0.69	
Left column: Recovery (%), Right column: RSD (%)						
DMP	90.3	2.6	95.6	7.2		
DEP	96.8	0.2	99.1	1.8	97	2.1
DPrP					113	1.8
DiBP			98.8	0.40	96	1.9
DnBP	99.1	1.8	97.0	2.9	96	1.9
DnPP					119	1.6
BBP	111	17	96.3	11	94	7.4
DCHP					107	0.6
DnHP					122	1.6
DEHP	97.7	4.1	99.3	3.2	98	1.3
DOP	100	12	94.4	7.2		
DINP			94.3	8.3		
DIDP	98.0	0.6	95.9	11		
Blank column: not determined						
(b)						
	B		C		D	
Addition ( $\mu\text{g}$ )	0.5		2.5		4.0	
Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.12		0.58		0.93	
Left column: Recovery (%), Right column: RSD (%)						
DMP	106	2.6	101	3.9		
DEP	103	2.5	102	6.5	101	2.6
DPrP					113	2.8
DiBP			103	8.0	104	3.2
DnBP	97.5	1.4	99.0	7.3	107	3.0
DnPP					129	5.4
BBP	105	2.5	97.7	6.5	109	3.5
DCHP					107	4.0
DnHP					119	5.1
DEHP	100	2.0	98.8	7.2	106	3.3
DOP	127	3.0	95.2	7.3		
DINP			94.9	4.6		
DIDP	95.4	2.5	92.1	5.4		
Blank column: not determined						

Table 11 機関Aにおける10%導入再捕集モードの繰り返し測定

	ピーク面積値						DnBP- $d_4$ との面積比					
	1回目		2回目		3回目		1回目		2回目		3回目	
	面積値	面積値	面積値	前回との比	面積値	前回との比	面積値	前回との比	面積比	前回との比	面積比	前回との比
DEP	502748	425996	0.85		371594	0.87	0.33	1.00	0.33	1.00	0.34	1.02
DPrP	705185	588804	0.83		500131	0.85	0.46	0.99	0.46	0.99	0.46	0.99
DnBP	783715	661465	0.84		553023	0.84	0.52	1.00	0.52	1.00	0.50	0.97
DnPP	684346	567377	0.83		470664	0.83	0.45	0.98	0.44	0.98	0.43	0.97
BBP	557900	473437	0.85		389710	0.82	0.37	1.01	0.37	1.01	0.35	0.96
DCHP	140212	127970	0.91		99537	0.78	0.09	1.08	0.10	1.08	0.09	0.91
DnHP	204857	182323	0.89		158791	0.87	0.14	1.06	0.14	1.06	0.14	1.01
DEHP	224828	182017	0.81		146136	0.80	0.15	0.96	0.14	0.96	0.13	0.93
DnBP- $d_4$	1517428	1279769	0.84		1099146	0.86						

Table 12 TenaxGR を用いた室内空気の捕集

	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			Ratio	
	TD		SE	TenaxGR /TenaxTA	TenaxGR/SE
	TenaxGR	TenaxTA			
DEP	175	136	181	1.28	0.97
DnBP	811	714	870	1.14	0.93
DEHP	250	199	206	1.26	1.21

Table 13 サンプルングポンプの違いによる定量値の差異

(a) SP 208-1000Dual を用いた検出濃度 (ng/m<sup>3</sup>, n=2)

	1	2	Average
DiBP	16	17	17
DnBP	40	41	40
DEHP	59	68	64

(b) PMP-001 を用いた検出濃度 (ng/m<sup>3</sup>, n=2)

	1	2	Average
DiBP	15	14	14
DnBP	38	35	37
DEHP	80	84	82

(c) 4 施行の平均値および RSD

	Average (ng/m <sup>3</sup> )	RSD (%)
DiBP	15	9.5
DnBP	38	6.1
DEHP	73	16

Table 14 (a) TD 法および(b) SE 法における各機関の室内濃度の定量値

(a)

Sampling Number	A		B					C			D	
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
	2	2	3	3	3	3	3	2	2	2	6	6
DMP								—	—	—		
DEP	115	154						—	13	14	41	40
DPrP	—	—									—	—
DiBP								17	12	16	57	50
DnBP	1617	1191	199	116	166	168	150	40	30	36	580	310
DnPP	—	—									—	—
BBP	—	—						—	—	—	—	—
DCHP	—	—									—	—
DnHP	—	—									—	—
DEHP	231	248	171	174	138	157	111	64	48	62	810	570
DOP								—	—	—		
DINP								—	—	—		
DIDP								—	—	—		

Unit: ng/m<sup>3</sup>

Blank column: not determined

—: not detected

(b)

Sampling Number	A		B					C			D	
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
	2	2	3	2	3	3	3	2	3	2	3	4
DMP								—	—	—		
DEP	80	80						—	12	18	—	—
DPrP	—	—									—	—
DiBP								14	13	21	—	—
DnBP	1460	1564	166	93	172	143	158	34	39	47	740	380
DnPP	—	—									—	—
BBP	—	—						—	—	—	—	—
DCHP	—	—									—	—
DnHP	—	—									—	—
DEHP	299	302	189	157	168	179	158	81	73	75	980	700
DOP								—	—	—		
DINP								—	—	—		
DIDP								—	—	—		

Unit: ng/m<sup>3</sup>

Blank column: not determined

—: not detected

Table 15 各機関の室内濃度の SE/TD 比

	A		B					C			D	
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
DEP	0.69	0.52						—	0.93	1.28		
DiBP								0.84	1.10	1.33		
DnBP	0.90	1.31	0.83	0.80	1.04	0.85	1.05	0.84	1.31	1.32	1.27	1.23
DEHP	1.30	1.22	1.10	0.91	1.22	1.14	1.42	1.27	1.52	1.22	1.21	1.24

Blank column: not determined

—: not detected

□: > 1

Table 16 室内空気通気による定量値の影響

	検出想定濃度 (%, n=2)		SE/TD ratio
	SE	TD	
DEP	109	103	1.05
DiBP	122	90	1.35
DnBP	128	94	1.36
DEHP	121	112	1.08

Table 17 内部標準物質の添加タイミングによる SE/TD 比の差異

(a) TD 法における後添加および前添加の比較

	後添加 (ng/m <sup>3</sup> , n=2)	前添加	前/後 ratio
DEP	18	17	0.94
DiBP	21	20	0.96
DnBP	47	46	0.97
DEHP	75	68	0.91

(b) SE 法における後添加および前添加の比較

	後添加 (ng/m <sup>3</sup> , n=2)	前添加	前/後 ratio
DEP	14	16	1.11
DiBP	16	17	1.09
DnBP	36	37	1.05
DEHP	61	70	1.13

(c) SE/TD 比における後添加および前添加の比較

	SE/TD	
	後添加	前添加
DEP	1.28	1.08
DiBP	1.33	1.18
DnBP	1.32	1.22
DEHP	1.22	0.98

### 3. 揮発性有機化合物の測定方法

ここに掲げる測定方法は、室内空気中のトルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン及びテトラデカンを対象とする。室内空気の採取は、新築住宅における場合と居住住宅における場合のそれぞれ異なる方法による。室内空気採取は、居間（リビング）及び寝室で採取し、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。試料の採取方法は、固相吸着－溶媒抽出法及び固相吸着－加熱脱着法の2種の方法がある。いずれの採取法もガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）と連動した装置によって測定する。

#### 3. 1 第1法 固相吸着－溶媒抽出－ガスクロマトグラフィー／質量分析法

##### 3. 1. 1 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集管に室内空気及び外気を一定流量で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管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 GC-MS により分離、定量することを基本とする。（注1）

##### 3. 1. 2 試薬

###### (1) メタノール

測定対象物質、内標準物質及びサロゲート物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

###### (2) 二硫化炭素

測定対象物質、内標準物質及びサロゲート物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

###### (3) 標準物質

トルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン及びテトラデカンは純度 98%以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

###### (4) 標準原液（1000 µg/mL）

各メスフラスコ（100 mL）に標準物質 100 mg を精秤し、メタノールを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL は各々の標準物質 1000 µg を含む。（注2）

###### (5) 混合標準溶液（100 µg/mL）

各標準原液のそれぞれの一定量（1 mL）をメスフラスコ（10 mL）に入れ、メタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は各々の標準物質 100 µg を含む。（注2）（注3）

###### (6) 内標準物質（トルエン-*d*<sub>8</sub>）

トルエン-*d*<sub>8</sub>は純度 98%以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

###### (7) 内標準溶液（1000 µg/mL）

メスフラスコ（100 mL）に内標準物質 100 mg を精秤し、メタノールを加えて 100 mL とする。（注2）（注3）（注4）

###### (8) サロゲート物質（スチレン-*d*<sub>8</sub>）

スチレン-*d*<sub>8</sub>は純度 98%以上、またはこれと同等以上のもの。

###### (9) サロゲート標準溶液（1000 µg/mL）

メスフラスコ（100 mL）にサロゲート物質 100 mg を精秤し、メタノールを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL はサロゲート物質 1000 µg を含む。（注2）（注3）

###### (10) 高純度窒素ガス

測定対象物質、内標準物質及びサロゲート物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。（注5）

##### 3. 1. 3 器具および装置

###### (1) 抽出容器

スクリュウキャップまたは共栓付遠沈管（容量 5～10 mL 程度）

###### (2) マイクロシリンジ

容量 1~10  $\mu\text{L}$  または 10~100  $\mu\text{L}$  が計りとれるもの。

### (3) 試料採取装置

試料採取装置は、捕集管、マスフローコントローラー、ポンプ及びガスメータを連結したもので成り、マスフローコントローラー、ポンプ、ガスメータは一体型となっているものもある。接続例を図 1 に示す。なお、試料採取環境の湿度が高い場合、除湿管を使用しても良い。

試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染に注意する。試料採取にあたって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。

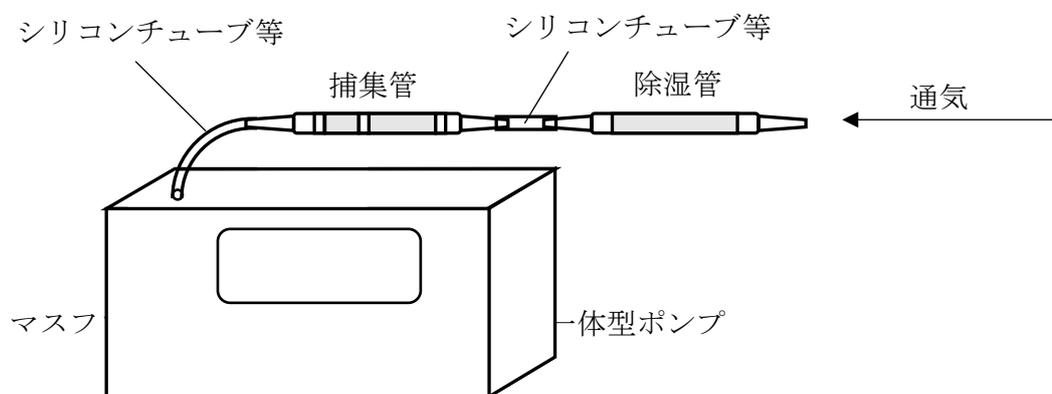


図 1 試料採取装置の接続例

- 1) 捕集管：内径 3~4 mm 程度のガラス管にカーボン系吸着剤 150 mg 以上充てんしたもの。または測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。一例を図 2 に示す。(注 6)

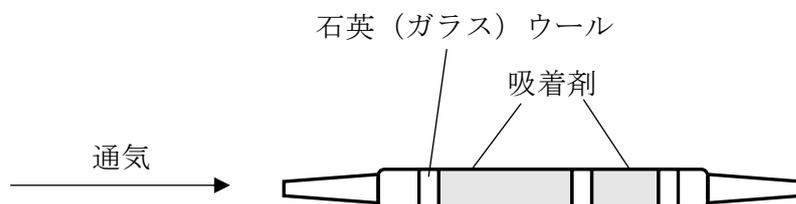


図 2 捕集管

- 2) 除湿管：捕集管と接続できるようなガラス管に過塩素酸マグネシウムを充てんし、両端を石英ウール等で押さえたもの。両端を密栓し、使用時まで活性炭入りの密閉容器に保存する。(注 7)
  - 3) マスフローコントローラー：流量を 100~1000 mL/min の範囲で制御でき、設定流量に対して  $\pm 10\%$  以内の制御精度を有するもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。(注 8)
  - 4) ポンプ：ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで、捕集管をつけた状態で 100~1000 mL/min の捕集流量が確保できるもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。(注 8)
  - 5) ガスメータ：湿式型またはこれと同等以上の性能を有するもので、積算測定が可能であり、マスフローコントローラーの流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。(注 8)
- (4) ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) (注 9)

#### 1) GC-MS 装置

- a) 試料注入口：スプリットまたはスプリットレス注入が可能なもの。
- b) カラム恒温槽：恒温槽の温度を 35~300°C の範囲で制御できるもの。また、測定対象物質を最適に分離出来る昇温プログラムが作成可能なもの。
- c) カラム：内径 0.2~0.32 mm、長さ 25~60 m の熔融シリカ製のものであって、内面にジメチルポリシロキサンまたは 5% フェニル-ジメチルポリシロキサンを 0.25~1.5  $\mu\text{m}$  の膜厚で被覆

- したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。
- d) インターフェース部：温度を 200～300℃程度に保つことができるもの。
- e) イオン源：温度を 160～300℃に保つことができ、イオン化電圧は 70 eV 程度のもの。
- f) 検出器 (MS)：電子 (衝撃) イオン化法 (EI 法) が可能で、選択イオン検出 (SIM) もしくは全イオン検出 (Scan) モードが可能なもの。
- g) キャリヤーガス：ヘリウム等 (純度 99.999 vol%以上、注 10)。1 mL/min 程度。
- h) 測定質量数：各測定対象物質の測定用質量数の一例は表 1 のとおり。

表 1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	質量数
トルエン	65, 91, 92
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -キシレン	91, 105, 106
エチルベンゼン	65, 91, 106
スチレン	51, 78, 104
パラジクロロベンゼン	111, 146, 148
テトラデカン	43, 57, 71
トルエン- <i>d</i> <sub>8</sub>	70, 98, 100
スチレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	59, 86, 112

## 2) GC-MS の分析条件の設定と機器の調整

GC-MS の分析条件の一例を以下に示す。

- カラム温度 : 40℃ (1 分間保持) → (5℃/min) → 280℃ (4 分間保持)
- 注入口温度 : 250℃
- 試料注入法 : スプリット (スプリット比 1 : 5～1 : 100)
- インターフェース温度 : 250℃
- イオン源温度 : 200℃

\*MS に質量校正用標準物質 (パーフルオロトリブチルアミン (PFTBA) またはパーフルオロクロセン (PFK)) を導入し、マスパターン及び分解能 (質量数 ( $m/z$ ) = 18～300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上) 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。(注 11)

## 3. 1. 4 試料採取および試験溶液の調製

### (1) 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間及び寝室 2 カ所ならびに室外 1 カ所の計 3 カ所について、それぞれ 2 回ずつ採取する。

#### 1) 室内空気の採取

- a) 新築住宅における試料の採取 (概ね 30 分間採取) : 試料採取装置を用いて 1 L/min 程度の流量で概ね 30 分間採取する。試料採取後、捕集管はアルミ箔等で遮光した後、両端を密栓し、活性炭入り保存容器に入れて分析時まで保存する。(注 12) (注 13) (注 14)
- b) 居住住宅における試料の採取 (24 時間採取) : 試料採取装置を用いて捕集管に 100 mL/min 程度の流量で 24 時間採取する。試料採取後、捕集管はアルミ箔等で遮光した後、両端を密栓し、活性炭入り保存容器に入れて分析時まで保存する。(注 12) (注 13) (注 14)

- 2) **トラベルブランク** : トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、室内空気の試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。溶封した捕集管は試料の採取時に開封の後、密栓して分析時まで試料採取済み捕集管と同様に保存する。この操作は、1 住宅の室内試料採取において 1 試料以上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。(注 15)

- 3) 2重測定用捕集管：試料は、室内の2カ所及び室外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、1住宅の室内試料採取において1試料もしくは一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。
- (2) 検量線用混合標準濃度系列の調製
- 1) 希釈による混合標準濃度系列の調製：混合標準溶液を試験溶液の調製に用いる溶媒で希釈し、検量線用混合標準濃度系列を調製する。たとえば、3. 1. 2 (5) の混合標準溶液を二硫化炭素で適宜希釈し、GC-MSの感度に合わせて混合標準濃度系列を調製する。この溶液1 mLに内標準溶液(1000 µg/mL)を1 µL加える。サロゲート物質を使用する場合、さらにサロゲート標準溶液(1000 µg/mL)を1 µL加える。この溶液を検量線溶液とする。(注3) (注16) (注17)
  - 2) 標準添加による混合標準濃度系列の調製：混合標準溶液を使用する捕集管へ添加し、抽出操作を行って検量線用混合標準濃度系列を調製する。たとえば、3. 1. 2 (5) の標準溶液を二硫化炭素で適宜希釈し、GC-MSの感度に合わせて混合標準濃度系列を調製する。この1 µLを、図3に示すようにT字管を介して高純度窒素ガスを通気出来るよう連結した捕集管に、マイクロシリンジを用いて通気しながら添加、もしくは、添加後通気する。通気は高純度窒素ガスを毎分30~100 mLの流速で3~5分間行い、標準物質添加捕集管を調製した後、3. 1. 4 (3) 1) に示す抽出操作を行い、5段階程度の混合標準濃度系列を調製する。(注18)

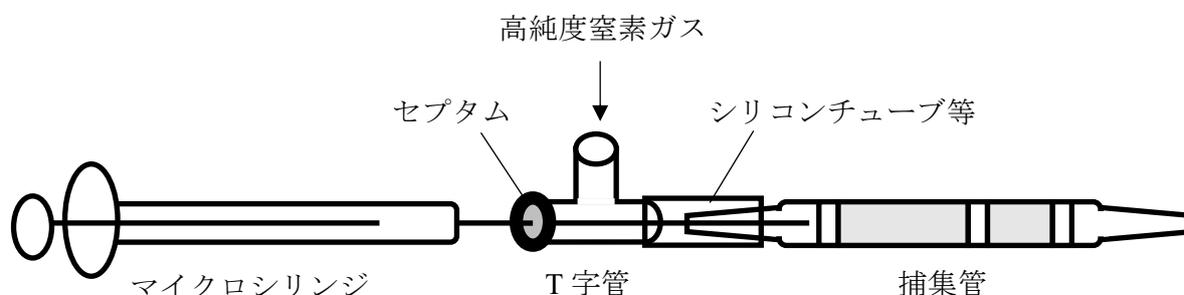


図3 検量線作成用T字管の接続例(注19)

- (3) 試験溶液の調製
- 1) 試料空気試験溶液の調製：捕集管から吸着剤を抽出容器に取り出し、抽出溶媒を加え、測定対象物質を溶出する。たとえば、二硫化炭素2 mLを加えて1時間以上振とう抽出した後、溶液1 mLを分取し、内標準溶液(1000 µg/mL)1 µLを加えたものを試験溶液とする。サロゲート物質を使用する場合、捕集管から取り出した吸着剤にサロゲート標準溶液(1000 µg/mL)1 µLを加えた後、抽出操作を行う。(注20) (注21)
  - 2) 操作ブランク試験溶液の調製：試料空気用の捕集管と同一ロットの捕集管について3. 1. 4 (3) 1)と同様の操作を一連の操作の中で1回以上行い、操作ブランク試験溶液を調製する。(注22)
  - 3) トラベルブランク試験溶液の調製：トラベルブランク試験用の捕集管について3. 1. 4 (3) 1)と同様の操作を行い、トラベルブランク試験溶液を調製する。(注23)
  - 4) 2重測定用試験溶液の調製：2重測定用の捕集管について3. 1. 4 (3) 1)と同様の操作を行い、2重測定用試験溶液を調製する。

### 3. 1. 5 試料の測定および試験溶液中濃度の定量

#### (1) 検量線用混合標準濃度系列の測定と定量

- 1) 測定：3. 1. 4 (2) で調製した混合標準濃度系列の1 µL程度をGC-MSに注入し、3. 1. 3 (4) 1) h) で設定した各測定対象物質の質量数におけるクロマトグラムを記録する。
- 2) 測定対象物質保持時間の確認：3. 1. 4 (2) で調製した混合標準濃度系列の中から、各測定対象物質の中間程度における濃度のクロマトグラムをもとに測定対象物質の保持時間を確認する。(注24)

- 3) 測定対象物質の質量数の決定：3. 1. 3 (4) 1) h) で設定した各測定対象物質の質量数から検量線作成に用いる定量用質量数と確認用質量数を決定する。
- 4) 検量線の作成：各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の定量用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の濃度とにより検量線を作成する。(注 25)
- 5) 定量用質量数と確認用質量数の比の決定：各測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、ピーク面積またはピーク高さの強度比を算出する。
- (2) 試料空気試験溶液の測定と定量
- 1) 測定：3. 1. 4 (3) 1) で調製した試験溶液の 1 μL 程度を GC-MS に注入する。
- 2) 対象化学物質の確認：3. 1. 5 (1) 3) で決定した各測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、ピーク面積またはピーク高さの強度比を算出する。(注 26)
- 3) 定量：検出された各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の定量用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、3. 1. 5 (1) 4) により作成した検量線を用いて、注入した試料空気の試験溶液中における各測定対象物質の濃度 (As : μg/mL) を求める。(注 27)
- (3) 操作ブランク試験溶液の測定と定量
3. 1. 4 (3) 2) で調製した操作ブランク試験溶液について3. 1. 5 (2) の操作を行い、各測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注 28)
- (4) トラベルブランク試験溶液の測定と定量
3. 1. 4 (3) 3) で調製したトラベルブランク試験溶液について3. 1. 5 (2) の操作を行い、トラベルブランク試料溶液中における各測定対象物質の濃度を求める。本試験は 1 試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (At : μg/mL) とする。(注 29)
- (5) 2重測定用試験溶液の測定と定量
3. 1. 4 (3) 4) で調製した 2重測定用試験溶液について3. 1. 5 (2) の操作を行って、各測定対象物質の濃度を求める。(注 30)
- (6) GC-MS 装置の感度試験
- 混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、3. 1. 5 (1) 1) の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は 1 日に 1 回以上行う。(注 31)

### 3. 1. 6 空気中濃度の算出

3. 1. 5 で得られた結果から、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。

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

- C : 20°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 (μg/m<sup>3</sup>)
- As : GC-MS に注入した試験溶液中の各測定対象物質の濃度 (μg/mL)
- At : 各測定対象物質のトラベルブランク濃度 (μg/mL)  
操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる。
- E : 抽出に用いた溶液量 (mL)
- V : ガスメータで測定した捕集量 (L)
- t : 試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型積算流量計を使用しているときには、積算流量計の平均水温 (°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-Pw) を用いる。  
ここで、Pw 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をそれぞれ記載する。

### 3. 1. 7 検出下限値および定量下限値の測定

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、3. 1. 5 (2)の操作を行って測定値（A :  $\mu\text{g/mL}$ ）を求め、（As-At）に A を代入して、3. 1. 6 の濃度の算出式より空気濃度を算出する（但し、V=30 L（新築）または 144 L（居住）、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{ kPa}$  とする）。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。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、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。（注 32）

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。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

目標定量下限値は指針値の 1/10 とする。

- 注 1 : 本法は、捕集管に濃縮した測定対象物質を抽出溶媒で希釈するため試料の捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持容量の大きい吸着剤を用いる方が良い。捕集管のブランク値は比較的少ないが、抽出溶媒のブランク値が定量下限値に影響することもある。測定対象物質により捕集管の捕集効率や溶媒による溶出率が異なることから、あらかじめ添加回収試験を行い、その回収率について検討しておく必要がある。なお、抽出した試験溶液は繰り返し測定が可能である。居住住宅では、ここで述べられた方法と同様の信頼性が確保できる場合、拡散吸着法によって試料空気を採取しても良い。ただし、新築住宅では、拡散吸着法を用いた試料採取による測定は困難である。
- 注 2 : 溶媒に二硫化炭素を用いても良い。また、試料採取量、濃縮操作及び GC-MS の条件等によって測定感度は異なるので、ここに示した濃度を目安に適宜変えても良い。さらに、市販の標準原液（混合標準原液）を用いても良い。ただし、精度保証されているものが望ましい。
- 注 3 : 二硫化炭素は揮散しやすく濃度が容易に変化するため、用事調製が望ましい。標準原液と異なる溶媒で希釈する場合、それぞれの溶媒における相互溶解度に留意すること。
- 注 4 : 溶液ではなく、内標準ガスを使用しても良い。たとえば、高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻した真空瓶（1 L）の注入口から内標準溶液（1000 µg/mL）の一定量（100 µL）を注入して混合し、内標準ガスを調製する。（このガス 1 mL は各標準物質 0.1 µg を含む。）
- 注 5 : 精製空気を使用しても良い。有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象以外の物質については全炭化水素で 0.01 ppm 以下、一酸化炭素 0.05 ppm 以下、二酸化炭素 0.3 ppm 以下、水分濃度 2 ppm 以下（露点-70°C以下）で純度 99.999%以上のものが望ましい。
- 注 6 : 市販品として柴田科学のチャコールチューブ、カーボンビーズアクティブ、ガステックの活性炭チューブ（ヤシガラ）、活性炭チューブ（球状活性炭）、シグマアルドリッチの ORBO-32 Small（ヤシガラ活性炭）及び ORBO-101（Carbotrap）等がある。
- 注 7 : 過塩素酸マグネシウムは元素分析用（粒径 300~700 µm）を用いる。市販品の GL サイエンスの水分除去フィルター及び柴田科学の除湿管等を用いても良い。
- 注 8 : ポンプ、マスフローコントローラー及びガスメータは一体型を用いて構わない。
- 注 9 : 対象成分が十分に分離出来れば、カラムの種類及び温度条件等は任意に設定して良い。ただし、設定した条件において、測定対象物質のピークが分離し、定量が可能であることをあらかじめ確認する。なお、キシレンは合算値として定量するため *m*-及び *p*-キシレンのピークが分離しなくても良い。
- 注 10 : 水素や窒素を用いても良い。また、純度については 99.999%以上のものが望ましいが 99.999%未満のものを使用する場合は妨害がないことを予め確認すること。
- 注 11 : 機器に付属の質量校正プログラムやチューニングメソッドを使用することが望ましい。
- 注 12 : 試料の採取において、測定に必要な量が得られない（装置の定量下限値を下回る）と考えられる場合は、採取時間をある程度長くする、あるいは採取流量を増加しても良い。ただし、どちらの場合も測定対象物質の破過に注意すること。また、測定対象物質が光により分解すると考えられる際には、採取時の捕集管をアルミ箔等で遮光すること。
- 注 13 : 捕集管は吸引側及び空気取り入れ側を明確にしておく。
- 注 14 : 試料採取時に湿度が高い場合、3. 1. 3 (3) 2) で示した除湿管を使用しても良い。ただし、測定対象物質が除湿管に吸着しないことをあらかじめ確認すること。
- 注 15 : 室外で塗装工事等が行われており、室内より室外での化学物質濃度が高いと考えられる場合は、室内の他に室外におけるトラベルブランクも併せて採取することが望ましい。
- 注 16 : 使用する捕集管と溶媒の組み合わせにおいて添加回収試験を行い、測定対象物質の回収率が 70~130%であることを確認する。回収率がこの範囲を超える場合、検量線は 3. 1. 4 (2) 2) の標準添加による混合標準濃度系列の調製に示す方法で作成する。ただし、回収率がこの範囲内にあっても 3. 1. 4 (2) 2) の標準添加による混合標準濃度系列の調製に示す方法で検量線を作成しても良い。
- 注 17 : 試験溶液にサロゲート物質を添加した際には、検量線溶液にも試験溶液への添加量と同一量のサロゲート物質を必ず添加する。
- 注 18 : 溶媒にメタノールを用いても良い。また、市販の検量線作成ツールを用いても良い。

- 注 19 : 試料を添加する際には、シリンジの針先を捕集管内の吸着剤付近まで差し込むことが望ましい。
- 注 20 : 分析環境によりスチレンの回収率が低くなる（70%未満となる）場合がある。その際サロゲートを使用することで、回収率が改善する可能性がある。
- 注 21 : 測定対象物質の溶出率が良好（添加回収試験における回収率が 70～130%）であれば、抽出溶媒の種類は任意で良い。また、抽出溶媒量、内標準溶液及びサロゲート標準溶液の添加量は任意で良いが、定量の際にはその希釈割合等に注意すること。なお、あらかじめ抽出溶媒に内標準溶液及びサロゲート標準溶液を一定量添加した溶液を作製し、抽出溶液としても良い。その際、内標準物質が吸着剤に吸着しないことを確認すること。ウールに吸着しやすい物質を分析対象とする際には、ウールも一緒に抽出する。
- 注 22 : 分析環境から試験操作過程で汚染されることがあるので、操作ブランクを一連の試験操作の中で少なくとも 1 回以上実施する。
- 注 23 : 空気試料の測定における一連の過程（準備—機器の運搬—試料採取—持ち帰り—前処理—測定）において、捕集管が化学物質で汚染された空気に曝露される可能性があるため、試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。
- 注 24 : 測定対象物質それぞれの標準溶液を用いて確認する。
- 注 25 : *m*-及び *p*-キシレンのピークが分離しない場合、1つのピークと見なして定量しても良いが、検量線における設定濃度（添加量）に留意すること。
- 注 26 : 測定対象物質のピークに対する他の物質からの影響を判断するために行う操作である。測定した空気試料における定量用質量数と確認用質量数の強度比が検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、再度標準試料を測定して定量用質量数と確認用質量数の強度比を算出する。再度測定した標準試料の強度比が検量線作成時の 90～110%の範囲内だった場合、空気試料における測定対象物質のピークが何らかの影響を受けている可能性があることから、クロマトグラムベースライン等の再検討や、他の分析カラムによる定量を検討する。
- 注 27 : 室内空気中の測定対象物質の濃度は、その範囲が広いことが予想されるため、定量上限を明確に把握しておくことが必要である。試料空気の測定値が作成した検量線の範囲を超える場合は、諸条件を検討した上で検量線を再度作成し、定量する。
- 注 28 : 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調製を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験溶液を測定する。
- 注 29 : 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等（等しいか小さい）とみなせる場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3 試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (s) から求めた定量下限値 (10s : 大気濃度への換算値) が目標定量下限値以下の場合、またはトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。  
移送中の汚染が疑われ、トラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、さらに試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は、原則として欠測扱いとする。この場合、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。
- 注 30 : 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、測定値平均とそれぞれの測定値の間に ±15%以上の開きがある場合は、原則欠測扱いとして、その原因をチェックし再度試料採取を行う。
- 注 31 : 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して ±20%以内の変動であることを確認し、これを越えて感度が変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1 日に保持時間が ±5%以上、内標準物質との相対保持比が ±2%以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

注 32 : 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、機器の汚染等を確認して、目標下限値以下となるようにする。

### 3. 2 第 2 法 固相吸着－加熱脱着－ガスクロマトグラフィー質量分析法

#### 3. 2. 1 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集管に室内空気及び外気を一定流量で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管を加熱脱着装置に装着し、加熱脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入して GC-MS により分離、定量することを基本とする。(注 1) (注 2) (注 3)

#### 3. 2. 2 試薬

##### (1) メタノール

測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

##### (2) 標準物質

トルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン及びテトラデカンは純度 98%以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

##### (3) 標準原液 (1000 µg/mL)

各メスフラスコ (100 mL) に標準物質 100 mg を精秤し、メタノールを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL は各々の標準物質 1000 µg を含む。(注 4)

##### (4) 混合標準溶液 (100 µg/mL)

各標準原液のそれぞれの一定量 (1 mL) をメスフラスコ (10 mL) に入れ、メタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は各々の標準物質 100 µg を含む。(注 4)

##### (5) 内標準物質 (トルエン-*d*<sub>8</sub>)

トルエン-*d*<sub>8</sub> は純度 98%以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

##### (6) 内標準原液 (1000 µg/mL)

メスフラスコ (100 mL) に内標準物質 100 mg を精秤し、メタノールを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL は内標準物質 1000 µg を含む。(注 4)

##### (7) 内標準溶液 (100 µg/mL)

内標準原液の一定量 (1 mL) をメスフラスコ (10 mL) に入れ、メタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は内標準物質 100 µg を含む。(注 4)

##### (8) 高純度窒素ガス

測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。(注 5)

#### 3. 2. 3 器具および装置

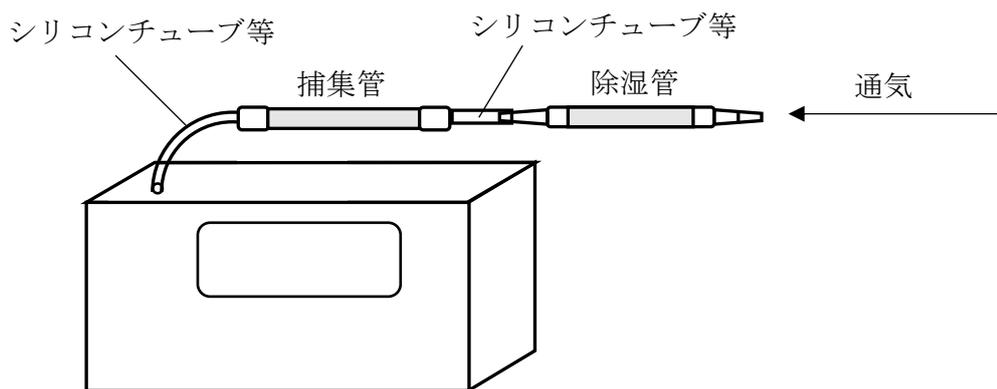
##### (1) マイクロシリンジ

容量 1～10 µL または 10～100 µL が計りとれるもの。

##### (2) 試料採取装置

試料採取装置は、捕集管、マスフローコントローラー、ポンプ及びガスメータを連結したもので成り、マスフローコントローラー、ポンプ、ガスメータは一体型となっているものもある。接続例を図 1 に示す。なお、試料採取環境の湿度が高い場合、捕集管の前段に除湿管を使用しても良い。

試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染に注意する。試料採取にあたって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。



マスフローコントローラー、ガスメーター一体型ポンプ

図1 試料採取装置の接続例

### 1) 捕集管

- a) **捕集管**：内径 3~4 mm 程度のガラス管に測定対象物質を吸着・保持し、且つ加熱による脱着が十分に行うことができる粒径 60~80 メッシュの吸着剤を充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの、または測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。（注6）
- b) **調製**：加熱炉に捕集管を装着し、高純度窒素ガス等を毎分 50 mL 程度に流して捕集管内の空気を十分置換した後、高純度窒素ガス等を流したまま 300℃程度で2時間以上空焼き洗浄し冷却後、両端を密栓する。調製した捕集管は活性炭入り密閉できるガラスまたは金属製容器等に保存する。なるべく使用直前に調製する。両端を溶封したものは、長期間の保存が可能である。（注7）

- 2) **除湿管**：捕集管を接続できるようにしたガラス管に過塩素酸マグネシウムを約 15 g 充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの。両端を密栓し、使用時まで活性炭入りの密閉容器に保存する。（注8）

- 3) **マスフローコントローラー**：流量を 10~500 mL/min の範囲で制御でき、設定流量に対して±10% 以内の制御精度を有するもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。（注9）

- 4) **ポンプ**：ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで、捕集管をつけた状態で 10~500 mL/min の捕集流量が確保できるもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。（注9）

- 5) **ガスメータ**：湿式型またはこれと同等以上の性能を有するもので、積算測定が可能であり、マスフローコントローラーの流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。（注9）

### (3) 試料導入装置

捕集管の加熱部と、トラップ管及びクライオフォーカスの再捕集部の冷却・加熱部、またはそのどちらかが組み込まれたもので、その例は図2のようである。（注10）

捕集管が試料導入装置に装着されると流路と接続され、捕集管を加熱して、脱着する測定対象物質を再捕集部に濃縮した後、再捕集部を加熱して濃縮した対象物質を GC-MS に直結して導入できる装置であり、キャピラリーカラムの前段に内径 0.5 mm 程度の中空細管、または内径 2 mm 以下の細管に適当な吸着剤等を充填したものを取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、かつ 80℃以上に急速加熱できるもの、または、これと同等以上の性能を有するもの。（注11）さらに、捕集管及び、または再捕集部の後にスプリットができる装置を備えたもの。

- 1) **トラップ部**：トラップ管とその加熱部からなるもの。

- a) **トラップ管**：捕集管と連結され、捕集管から脱着してきた測定対象物質をトラップするもので、常温あたりから-20~-100℃程度に冷却できるもの。（注12）

- b) **加熱部**：80℃/min 程度で加熱でき、かつ脱着流速が 30~50 mL/min 確保できるもの。

- 2) **クライオフォーカス部**：クライオフォーカスとその加熱部からなるもの。

- a) **クライオフォーカス装置**：キャピラリーカラムの直前で冷却して測定対象物質をクライオフォーカスできるもの。

b) 加熱部：250°C/min で加熱でき、スプリットが可能な流速が確保されること。

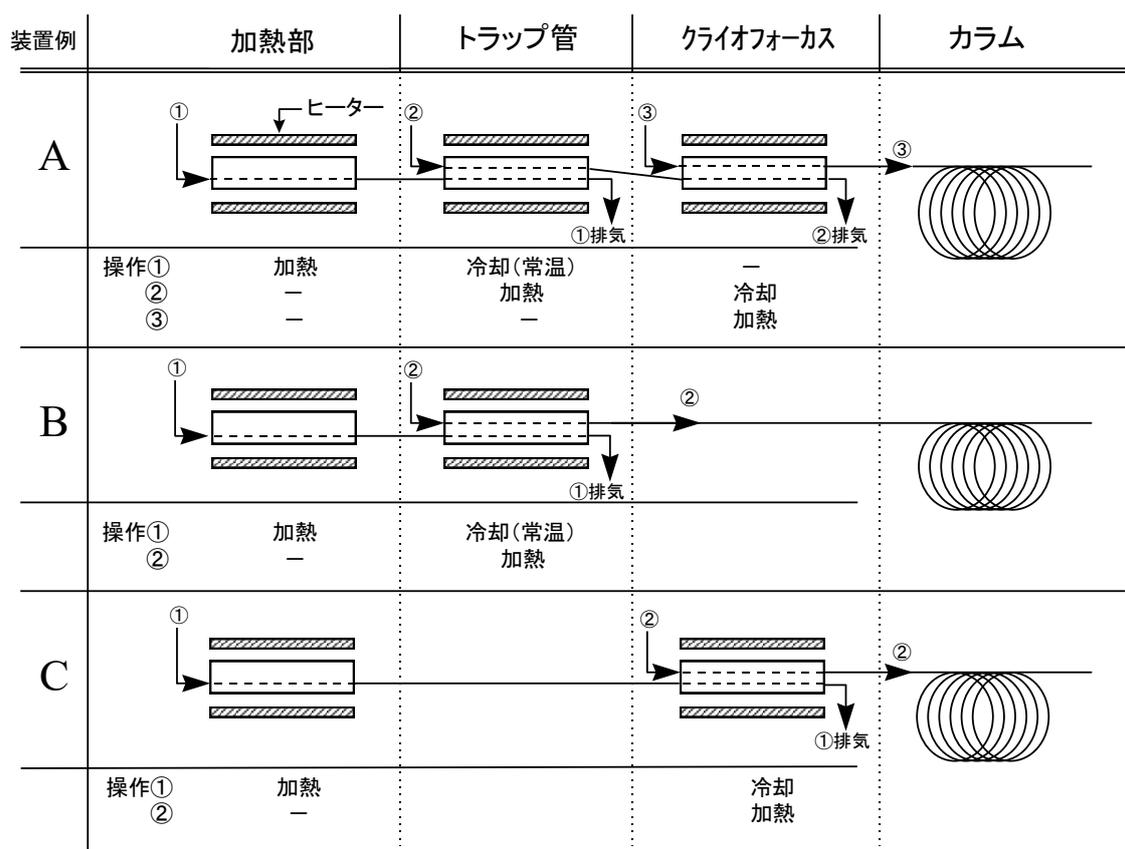


図2 試料導入装置の例

#### (4) ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) (注 13)

##### 1) GC-MS 装置

- 試料注入口：スプリットまたはスプリットレス注入が可能なもの。
- カラム恒温槽：恒温槽の温度を 35~300°C の範囲で制御できるもの。また、測定対象物質を最適に分離出来る昇温プログラムが作成可能なもの。
- カラム：内径 0.2~0.32 mm、長さ 25~60 m の熔融シリカ製のものであって、内面にジメチルポリシロキサンまたは 5%フェニル-ジメチルポリシロキサンを 0.25~1.5 μm の膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。
- インターフェース部：温度を 200~300°C 程度に保つことができるもの。
- イオン源：温度を 160~300°C に保つことができ、イオン化電圧は 70 eV 程度のもの。
- 検出器 (MS)：EI 法が可能で、SIM もしくは Scan モードが可能なもの。
- キャリアーガス：ヘリウム等 (純度 99.999 vol% 以上、注 14)。1 mL/min 程度。
- 測定質量数：各測定対象物質の測定用質量数は表 1 による。

表1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	質量数
トルエン	65, 91, 92
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -キシレン	91, 105, 106
エチルベンゼン	65, 91, 106
スチレン	51, 78, 104
パラジクロロベンゼン	111, 146, 148
テトラデカン	43, 57, 71
トルエン- <i>d</i> <sub>8</sub>	70, 98, 100

## 2) GC-MS の分析条件の設定と機器の調整

GC-MS の分析条件の一例を以下に示す。

カラム温度	: 40°C (1 分間保持) → (5°C/min) → 280°C (4 分間保持)
注入口温度	: 250°C
試料注入法	: スプリット (スプリット比 1 : 5~1 : 100)
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 200°C

\*MS に質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、マスパターン及び分解能 (質量数 ( $m/z$ ) = 18~300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上) 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。(注 15)

## 3. 2. 4 試料採取および試験液の調製

### (1) 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間及び寝室 2 カ所ならびに室外 1 カ所の計 3 カ所について、それぞれ 2 回ずつ採取する。

#### 1) 室内空気の採取

- 新築住宅における試料の採取 (概ね 30 分間採取) : 試料採取装置を用いて、概ね 30 分間、採取量が 1~5 L になるように流量を設定して採取する。試料採取後、捕集管はアルミ箔等で遮光した後、両端を密栓し、活性炭入り保存容器に入れて分析時まで保存する。(注 16) (注 17)
- 居住住宅における試料の採取 (24 時間採取) : 試料採取装置を用い 24 時間、採取量が 5~20 L になるように流量を設定して採取する。試料採取後、捕集管はアルミ箔等で遮光した後、両端を密栓し、活性炭入り保存容器に入れて分析時まで保存する。(注 16) (注 17)

#### 2) トラベルブランク : トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、室内空気の試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。この操作は、1 住宅の室内試料採取において 1 試料以上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。(注 18)

#### 3) 2重測定用捕集管 : 試料は、室内の 2 カ所及び室外 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、1 住宅の室内試料採取において 1 試料もしくは一連の試料採取において試料数の 10% 程度の頻度で行う。

### (2) 検量線用混合標準捕集管系列の調製

3. 2. 2 (3) または (4) の標準溶液を用い、図 3 の例に示すように、検量線作成用 T 字管に高純度窒素ガス及び捕集管を連結し、高純度窒素ガスを 20~50 mL/min の流速で流しながら標準溶液の 1~10  $\mu$ L を段階的に採り、捕集管の間近にマイクロシリンジを用いて注入し、さらに数分間通気して標準物質捕集管を調製する。同様の操作を数本について行い、混合標準捕集管系列を調製する。

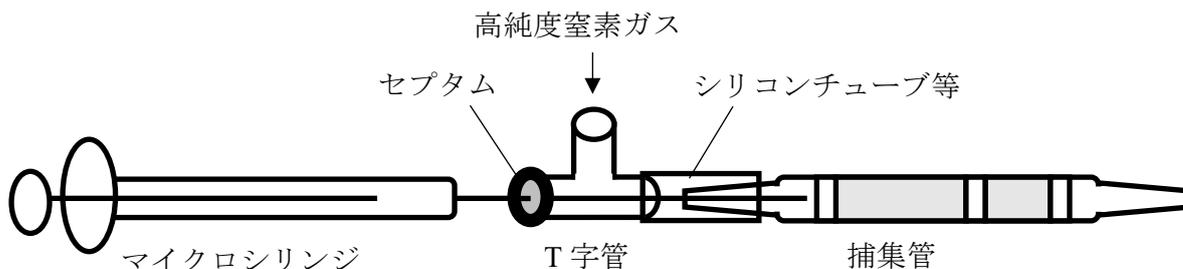


図3 検量線作成用 T 字管の接続例 (注 19) (注 20)

### (3) 試験捕集管の調製

- 1) 試料空気捕集管の調製：図3の例に示すように、試料を採取した捕集管に検量線作成用 T 字管及び高純度窒素ガスを連結し、毎分 10~30 mL 程度の高純度窒素ガス等を流しながら、内標準溶液をマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させる。
- 2) 操作ブランク試験捕集管の調製：試料空気用の捕集管と同一の捕集管について 3. 2. 4 (3) 1) と同様の操作を一連の操作の中で 1 回以上行い、操作ブランク試験捕集管を調製する。(注 21)
- 3) トラベルブランク試験捕集管の調製：トラベルブランク試験用の捕集管については 3. 2. 4 (3) 1) と同様の操作を行い、トラベルブランク試験捕集管を調製する。(注 22)
- 4) 2重測定用試験液の調製：2重測定用の捕集管について 3. 2. 4 (3) 1) と同様の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

### 3. 2. 5 試験操作

#### (1) 検量線用混合標準捕集管系列の試験

- 1) 測定：3. 2. 4 (2) で調製した混合標準捕集管系列を試料導入装置に装着し、GC-MS による測定を行う。3. 2. 3 (6) 1) h) で設定した各測定対象物質の測定用質量数毎のクロマトグラムを記録する。
- 2) 測定対象物質の保持時間の確認：3. 2. 4 (2) で調製した検量線用混合標準捕集管系列の中から、各測定対象物質の中間程度における濃度のクロマトグラムをもとに測定対象物質の保持時間を確認する。(注 23)
- 3) 測定対象物質の検量線作成用質量数の決定：3. 2. 3 (6) 1) h) で設定した各測定対象物質の質量数から検量線作成に用いる定量用質量数と確認用質量数を決定する。
- 4) 検量線の作成：各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の定量用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の濃度とにより検量線を作成する。(注 24)

#### (2) 試料空気の試験

- 1) 測定：3. 2. 4 (3) 1) で調製した捕集管を試料導入装置に装着し、GC-MS による測定を行う。
- 2) 対象化学物質の確認：3. 2. 3 (6) 1) h) で設定した各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、ピーク面積またはピーク高さの強度比を算出する(注 25)
- 3) 定量：検出された各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の定量用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、3. 2. 5 (1) 4) により作成した検量線を用いて、注入した試料空気の試験溶液中における各測定対象物質の重量 (As : ng) を求める。(注 26)

#### (3) 操作ブランク試験

3. 2. 4 (3) 2) で調製した操作ブランク試験捕集管を試料導入装置に装着し、3. 2. 5 (2) の操作を行って各測定対象物質の操作ブランク値を求める(注 27)。

#### (4) トラベルブランク試験

3. 2. 4 (3) 3) で調製したトラベルブランク試験捕集管について 3. 2. 5 (1) の操作を行い、注入した試験液中の各測定対象物質の重量を測定する。本試験は 1 試料以上を測定

し、平均値をトラベルブランク値 ( $A_t$  : ng) とする。(注 28)

**(5) 2重測定**

3. 2. 4 (3) 4) で調製した 2 重測定用試験液について 3. 2. 5 (2) の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。(注 29)

**(6) GC-MS 装置の感度試験**

混合標準補修管系列の中から中間程度の濃度のものを選び、3. 2. 5 (1) の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は 1 日に 1 回以上行う。(注 30)

**3. 2. 6 濃度の算出**

3. 2. 5 で得られた結果から、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。

$$C = \frac{(A_s - A_t)}{V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

C : 20°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$A_s$  : GC-MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

$A_t$  : 各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)

操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる。

V : ガスメータで測定した捕集量 (L)

t : 試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型積算流量計を使用しているときには、積算流量計の平均水温 (°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-Pw) を用いる。ここで、Pw は試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

結果には個々の値をそれぞれ記載する。

**3. 2. 7 検出下限値、定量下限値の測定**

検量線作成時の最低濃度 (定量下限値付近) の混合標準捕集管系列について、3. 2. 5 (2) の操作を行って測定値 ( $A$  : ng) を求め、( $A_s - A_t$ ) に A を代入して、3. 2. 6 の濃度の算出式より空気濃度を算出する (但し、 $V = 5 \text{ L}$  (新築) または  $20 \text{ L}$  (居住)、 $t = 20^\circ\text{C}$ 、 $P = 101.3 \text{ kPa}$  とする)。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。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準捕集管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。(注 31)

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。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

目標定量下限値は指針値の 1/10 とする。

- 注 1 : 本法は ISO16017 に対応する。
- 注 2 : 居住住宅では、ここで述べられた方法と同様の信頼性が確保できる場合、拡散吸着法によって試料空気を採取しても良い。ただし、新築住宅では、拡散吸着法を用いた試料採取による測定は困難である。
- 注 3 : 捕集された揮発性有機化合物のほとんどが測定可能である。室内空気中の揮発性有機化合物は濃度範囲が広いので、濃度が高い物質では測定に際して内径の小さいカラムでは過負荷になり、検量線の範囲をはずれる恐れもあるので注意する。
- 注 4 : 試料採取量、濃縮操作及び GC-MS の条件等によって測定感度は異なるので、ここに示した濃度を目安に適宜変えてもよい。また、市販の標準原液（混合標準原液）を用いても良い。ただし、精度保証されているものが望ましい。
- 注 5 : 精製空気を使用してもよい。有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象以外の物質については全炭化水素で 0.01 ppm 以下、一酸化炭素 0.05 ppm 以下、二酸化炭素 0.3 ppm 以下、水分濃度 2 ppm 以下（露点-70℃以下）で純度 99.999%以上のものが望ましい。
- 注 6 : 以下のような市販品の組み合わせがある。  
 Tenax GR+Carbopack B  
 Carbopack B+Carbosive SIII or Carboxen 1000  
 Carbopack C+Carbopack B or Carboxen 1000  
 Tenax TA
- 注 7 : 新しく調製または購入した捕集管は十分空焼きした後、同一の洗浄ロットから少なくとも 10%以上の割合でブランク値の測定を行い、目的定量下限値よりも十分低い値であることを確認する。なお、300℃を超える温度で長時間空焼きすると炭素の酸化が進み、カーボンモレキュラシーブの性能が変化することがあるので注意する。
- 注 8 : 過塩素酸マグネシウムは元素分析用（粒径 300~700 μm）を用いる。
- 注 9 : ポンプ、マスフローコントローラー及びガスメータは一体型を用いて構わない。
- 注 10 : 試料導入装置には複数のタイプがあり、それぞれに最適条件を設定する。第 1 は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱して脱着してトラップ管にいったん再捕集後、さらにトラップ管を加熱してクライオフォーカスに捕集し、さらに加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。第 2 には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱して脱着してトラップ管またはクライオフォーカスに再捕集した後、いずれかを加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。
- 注 11 : ガラス製または熔融シリカ製の中空管または吸着剤を充填したトラップ管では冷却を要しない装置もある。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置毎に決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。
- 注 12 : トラップ管には石英等の不活性物質を詰めることもあるが、吸着剤を充てんする場合もある。その充てん剤は温度（-20℃程度の低温）でも破過を起こすことがあるので注意する必要がある。
- 注 13 : 対象成分が十分に分離出来れば、カラムの種類及び温度条件等は任意に設定して良い。ただし、設定した条件において、測定対象物質のピークが分離し、定量が可能であることをあらかじめ確認する。なお、キシレンは合算値として定量するため *m*-及び *p*-キシレンのピークが分離しなくても良い。
- 注 14 : 水素や窒素を用いても良い。また、純度については 99.999%以上のものが望ましいが 99.999%未満のものを使用する場合は妨害がないことを予め確認すること。
- 注 15 : 機器に付属の質量校正プログラムやチューニングメソッドを使用することが望ましい。
- 注 16 : 吸引側及び空気取り入れ側を明確にしておく。
- 注 17 : 試料採取時に湿度が高い場合、3. 2. 3 (2) 2) で示した除湿管を使用しても良い。ただし、測定対象物質が除湿管に吸着しないことをあらかじめ確認すること。
- 注 18 : 室外で塗装工事等が行われており、室内より室外での化学物質濃度が高いと考えられる場合は、室内の他に室外におけるトラベルブランクも併せて採取することが望ましい。
- 注 19 : 市販の検量線作成ツールを用いても良い。

- 注 20 : 試料を添加する際には、シリンジの針先を捕集管内の吸着剤付近まで差し込むことが望ましい。
- 注 21 : 分析環境から試験操作過程で汚染されることがあるので、操作ブランクを一連の測定操作の中で少なくとも 1 回以上実施する。
- 注 22 : 空気試料の測定における一連の過程（準備—機器の運搬—試料採取—持ち帰り—前処理—測定）において、捕集管が化学物質で汚染された空気に曝露される可能性があるため、試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。
- 注 23 : 測定対象物質それぞれの標準溶液を用いて確認する。
- 注 24 : *m*-及び *p*-キシレンのピークが分離しない場合、1 つのピークと見なして定量しても良いが、検量線における設定濃度（添加量）に留意すること。
- 注 25 : 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が 90～110% の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。
- 注 26 : 室内空気中の各対象化合物の濃度は範囲が広いことが予想されるため、定量上限を明確に把握しておくことが必要である。試料空気の測定値が作成した検量線の直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、再度測定する。
- 注 27 : 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調製を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。
- 注 28 : 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等（等しいか小さい）とみなせる場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3 試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (s) から求めた定量下限値 (10s : 大気濃度への換算値) が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。  
移送中の汚染が疑われ、トラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、さらに試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は、原則として欠測扱いとする。この場合、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。
- 注 29 : 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、測定値平均とそれぞれの測定値の間に ±15% 以上の開きがある場合は、原則欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。
- 注 30 : 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して ±20% 以内の変動であることを確認し、これを越えて感度の変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1 日に保持時間が ±5% 以上、内標準物質との相対保持比が ±2% 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。
- 注 31 : 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、機器の汚染等を確認して、目標下限値以下となるようにする。

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化

研究分担者 香川(田中) 聡子 横浜薬科大学薬学部 教授

要旨：シックハウス対策としてホルムアルデヒドやトルエンなど 13 物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められている。室内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評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた結果に基づいて判断することが必要である。そこで、本研究では、既存の室内濃度指針値策定物質であるフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについて平成 31 年 1 月に改定された新指針値に対応する標準試験法を策定し、国内規格化を目的として日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 および BPB Reports にて公表した。

研究協力者：

神野 透人 (名城大学薬学部)  
斎藤 育江 (東京都健康安全研究センター)  
酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所)  
遠藤 治 (麻布大学生命・環境科学部)  
杉田 和俊 (麻布大学獣医学部)  
外山 尚紀 (東京労働安全衛生センター)  
鳥羽 陽 (金沢大学医薬保健研究域薬学系)  
中島 大介 (国立環境研究所)  
星 純也 (東京都環境科学研究所)

A. 研究目的

ヒトが一日の大部分を過ごす「室内」の空気は化学物質への曝露の観点から極めて重要な曝露媒体である。室内空気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気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、室内空気質に対する注目が高まっている。現在、室内空気汚染対策

として、ホルムアルデヒドやトルエン等 13 物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められている。居住環境の室内空気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評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた結果に基づいて判断することが必要である。

平成 27 年度から 29 年度に実施した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 (研究課題名：室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空気中化学物質測定方法の開発、課題番号：H27-化学-指定-002, 研究代表者：奥田晴宏)<sup>1)</sup>において、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 (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (以下 シックハウス検討会) の中間報告書<sup>2)</sup>に記載されている従来の暫

定試験法をもとに、詳細曝露評価を可能にする試験法を確立し、その妥当性を確認した。なお、試験法は、フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの改定指針値（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<sup>3)</sup>において提案され、平成 31 年 1 月に改定<sup>4)</sup>）に対応している。本年度は、確立した試験法を国内規格化することを目的として、日本薬学会編衛生試験法・注解 2020 および BPB Reports にて公表した。

## B. 背景

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 について」(平成 13 年 7 月 24 日)<sup>2)</sup>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))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  $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は  $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの最高濃度は  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は  $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった<sup>5)</sup>。改訂前の室内濃度指針値、すなわち  $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (フタル酸ジ-*n*-ブチル)、 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)と比較すると、実際の室内空気汚染状況としては、上記実態調査結果からそ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 と極めて低い値であった。

このような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測定するためには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、前処理を含む全工程において、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・器具の汚染を低減する必要がある。また、低濃度の定量対象物質を測定するために試料採取量を増大する場合には、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、長時間にわたって空気採取を行う必要がある。しかし、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、中間報告書<sup>2)</sup>で規定されている「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。

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）<sup>6)</sup>においては、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。また、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。

室内環境化学物質についても、実態把握をより正確に行うための試験法とは別に、詳細曝露評価として指針値超過率を把握する試験法として、改定指針値の 1/10 の濃度のフタル酸ジ-*n*-ブチル、また改定指針値の 1/100 の濃度フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを検出できる試験法として、定量下限値を  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と設定した試験法を確立し、その妥当性評価を完了した<sup>1)</sup>。

### C. 結論

室内濃度指針値策定物質である 2 種類のフタル酸エステル可塑剤、すなわち、フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについて、平成 27 年度から 29 年度に実施した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（研究課題名：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，課題番号：H27-化学-指定-002，研究代表者：奥田晴宏）<sup>1)</sup>において作成が完了した固相吸着-溶媒抽出法による標準試験法の国内規格化をめざし，日本薬学会編衛生試験法・注解 2020 および BPB Reports にて公表した。なお，その内容を別添に示す。

### D. 参考文献

1. 厚生労働行政推進調査事業費補助金 化学物質リスク研究事業「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 (H27 - 化学 - 指定 - 002)」平成 27-29 年度 総合研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 30 年 (2018) 年 3 月
2. 「シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第 6 回～第 7 回のまとめについて」  
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1.html>
3. 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>
4. 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 23 回までのまとめ，平成 31 年 1 月 17 日  
<https://www.mhlw.go.jp/content/000470188.pdf>
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

6. 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>

### E. 健康危険情報

なし

### F. 研究発表

論文発表

- 1) Tanaka-Kagawa T, Saito I, Onuki A, Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y, Oizumi S, Chiba M, Uemura H, Miura N, Kawamura I, Hanioka N, Jinno H. Method Validation for the Determination of Phthalates in Indoor Air by GC-MS with Solid-Phase Adsorption/Solvent Extraction using Octadecyl Silica Filter and Styrene-Divinylbenzene Copolymer Cartridge. *BPB Reports*. 2, 86-90 (2019).
- 2) Takeuchi S, Tanaka-Kagawa T, Saito I, Kojima H, Jinno H. Distribution of 58 Semi-Volatile Organic Chemicals in the Gas Phase and Three Particle Sizes in Indoor Air and House Dust in Residential Buildings During the Hot Season in Japan. *BPB Reports*. 2, 91-98 (2019).

学会発表

- 1) 金澤希, 大橋和幸, 尾前悠介, 大河原 晋, 森葉子, 磯部隆史, 越智定幸, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中) 聡子: ヒト気道及び肺組織における

- TRP イオンチャネルの発現個体差, 第 46 回日本毒性学会学術年会, 徳島, 2018 年 6 月
- 2) 内藤光梨, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫, 神野透人: 居住住宅の総揮発性有機化合物 (TVOC) 放散速度に関する研究, 第 65 回日本薬学会東海支部大会, 名古屋, 2019 年 7 月
  - 3) 尾前悠斤, 金澤希, 大橋和幸, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気道および肺組織における TRPA1, TRPV1, TRPM8 mRNA 発現量の個体差, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー, 京都, 2019 年 8 月
  - 4) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 磯部隆史, 五十嵐良明, 大河原晋, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 金属類のハウスダストを媒体とした曝露, 第 5 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, 東京, 2019 年 9 月
  - 5) 大橋和幸, 尾前悠斤, 金澤希, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト肺および気管組織で発現する TRP チャネル, 第 63 回日本薬学会関東支部大会, 東京, 2019 年 9 月
  - 6) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 大河原晋, 磯部隆史, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 室内環境中における金属類の曝露, メタルバイオサイエンス研究会 2019, 東京, 2019 年 10 月
  - 7) 香川(田中)聡子, 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境中でのハウスダストを媒体とした金属類の曝露: 2019 年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019 年 12 月
  - 8) 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 大泉詩織, 千葉真弘, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 環境試料中フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの分離定量法, 2019 年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019 年 12 月
  - 9) 大泉詩織, 千葉真弘, 大貫文, 斎藤育江, 神野透人, 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空气中グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の分析について, 第 56 回全国衛生化学協議会年会, 広島, 2019 年 12 月
  - 10) 大橋和幸, 金澤希, 尾前悠斤, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気道および肺上皮由来細胞株における TRP チャネルの発現, 日本薬学会第 140 年会, 京都, 2020 年 3 月
- 著書
1. 香川(田中)聡子, 遠藤 治, 斎藤育江, 酒井信夫, 神野透人, 杉田和俊, 鳥羽 陽, 中島大介, 星 純也: 衛生試験法・注解空気試験法 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, 日本

薬学会編 衛生試験法・注解 2020, 金原  
出版 2020

G. 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

(別添)

<衛生試験法・注解 2020>

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<sup>1)</sup>

#### 【注解】

1) フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) は、mp -35°C, bp 340°C, 常温では無色～微黄色の粘ちょう性の液体で、特徴的な臭気を有する。プラスチックの可塑剤として使用されるほか、塗料、顔料や接着剤に、加工性や可塑化効率向上のために使用されている。高濃度短期曝露で、目、皮膚、気道に刺激を与えることがある。室内空气中の濃度指針値(厚生労働省)は 17 µg/m<sup>3</sup> で、ラットにおける生殖発生への影響を毒性指標として設定された。

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は、mp -50°C, bp 385°C, 常温では無色～淡色の粘ちょう性の液体で、特徴的な臭気を有する。プラスチックの可塑剤として、壁紙、床材、各種フィルム、電線被覆など、様々な形で使用されている。工場等における事故的な高濃度の短期間曝露で、目、皮膚、気道に刺激を与えることがある。反復または長期間の接触により皮膚炎を起こすことがある。室内空气中の濃度指針値(厚生労働省)は 100 µg/m<sup>3</sup> で、雄ラットの経口反復投与における精巣への影響を毒性指標として設定された。

DBP および DEHP の労働衛生上の許容濃度はいずれも 5 mg/m<sup>3</sup> [日本産業衛生学会勧告値 (2019), ACGIH, (2019)] である。

これら 2 種のフタル酸エステルは、多様なプラスチック製品に含まれていることから、周囲からの汚染を防ぐため、器具のアセトン洗浄、石けんによる手洗いを十分に行う必要がある。

(1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量<sup>1)</sup>

大気環境および室内空气中のフタル酸エステル類を測定する場合に用いる。

#### 〔試薬〕

- ① 標準品: DBP: フタル酸エステル試験用, DEHP: フタル酸エステル試験用, DBP-*d*<sub>4</sub>: 純度 98.0%以上, DEHP-*d*<sub>4</sub>: 純度 98%以上
- ② 標準溶液: 各フタル酸エステル標準品 25 mg をアセトンに溶解して 25 mL とし個々の標準原液を調製する。次にアセトンを用いて各フタル酸エステル 10 µg/mL を含む混合標準溶液を調製する<sup>2)</sup>。
- ② アセトン: 残留農薬試験用<sup>3)</sup>
- ③ 内標準溶液: DBP-*d*<sub>4</sub> および DEHP-*d*<sub>4</sub> をそれぞれ 25 mg 精秤し、アセトンに溶解して 25 mL とし内標準原液を調製する。次に内部標準原液の一定量を混合し、アセトンで 1/5 濃度に希釈して、各内標準物質を 200 µg/mL 含む混合内標準溶液を調製する。

#### 〔装置および器具〕

- ① 試料捕集装置<sup>4)</sup>
  - i) 捕集剤: 直径が 47 mm の C18 固相ディスク<sup>5)</sup>, またはガラス製のスチレンジビニルベンゼン共重合体 (SDB) カートリッジ<sup>6)</sup>を用いる。
  - ii) 捕集剤用ホルダー: 固相ディスク用ホルダー<sup>7)</sup> またはカートリッジ用ホルダー<sup>8)</sup> で、捕集剤が接触する部分はテフロン製のもの
  - iii) 吸引ポンプ、流量計および積算流量計: 固相ディスクまたはカートリッジを通して規定の吸引量が得られる電動式吸引ポンプおよび規定の流量が計測できる流量計および積算流量計
- ② ガスクロマトグラフ/質量分析計: 選択

イオン検出 (SIM) 法またはマスクロマトグラフィーができるもの

〔試料の捕集〕

捕集剤用ホルダーに固相ディスクまたはカートリッジを装着後<sup>9)</sup>、ホルダー全体をアルミホイルで包み、金属製の密閉容器に入れて測定地点に運搬する。別に同様のホルダーを2個用意し、1個は操作ブランク試験<sup>10)</sup>用として、試料採取が終了するまで試験室に保管する。また残りの1個はトラベルブランク試験<sup>11)</sup>用として、試料採取用ホルダーと同様に測定地点に運搬する。試料採取では、測定地点の地上1.2~1.5 mの位置にホルダーを設置し<sup>12)</sup>吸引ポンプに接続する。吸引ポンプを作動させ、2~10 L/minの流速で8~24時間、試料空気を捕集する<sup>13)</sup>。捕集後、ホルダーを吸引ポンプからはずし、アルミホイルで包んで、金属製の密閉容器に収納して持ち帰る。トラベルブランク試験用のホルダーは空気採取のみ行わず、あとは試料採取用ホルダーと同様に取り扱う。なお、測定時の天候、気温、湿度、気圧などの気象条件、空気捕集の開始時刻、終了時刻、空気捕集量など捕集に関する情報を記録しておく。

〔試験溶液の調製〕<sup>14)</sup>

固相ディスクはホルダーからはずし、折ってガラス遠心管に入れる。カートリッジはホルダーからはずし、内部のフィルターとSDB樹脂を取り出してガラス遠心管に移す。遠心管にアセトン5 mL、混合内標準溶液5  $\mu$ Lを加えて<sup>15)</sup>20分間超音波抽出後、2500 rpmで10分間遠心して、上清を試験溶液とする。

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析の条件<sup>16)</sup>

カラム：キャピラリーカラム、液相100% dimethylpolysiloxane<sup>17)</sup> (0.2~0.25 mm i.d.  $\times$  12.5~15 m, 膜厚0.1~0.25  $\mu$ m)<sup>18)</sup>

カラム温度：100 $^{\circ}$ C (2 min), 100~200 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min, 昇温), 200~280 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/min, 昇温), 280 $^{\circ}$ C (2 min)

注入口温度：280 $^{\circ}$ C

注入方法：スプリットレス (パージオンタイム1 min)

注入量：1  $\mu$ L

キャリアーガスおよび流量：He, 圧力50 kPa, 全流量33 mL/min

インターフェース温度：280 $^{\circ}$ C

イオン源温度：260 $^{\circ}$ C

検出器：SIM またはマスクロマトグラフィーができるもの

モニターイオン (m/z) : DBP 149 (定量用), 223 (確認用), DEHP 149 (定量用), 167 (確認用), DBP-d<sub>4</sub> 153 (定量用), DEHP-d<sub>4</sub> 154 (定量用)

定量：試験溶液の一定量 (1  $\mu$ L) をマイクロシリンジ<sup>15)</sup>でとり<sup>19)</sup>、ガスクロマトグラフ<sup>20)</sup>/質量分析計に注入し、SIM法またはマスクロマトグラフィーにより、各フタル酸エステルのモニターイオンを計測し、クロマトグラムを記録する。このとき内標準物質のモニターイオンも必ず一緒に計測する。得られたピークの保持時間と各フタル酸エステル標準物質の保持時間を比較し、保持時間が一致するピークの面積を求め、内標準物質のピーク面積との比から、あらかじめ作成した検量線より各フタル酸エステルの濃度 ( $\mu$ g/mL) を求める。

検量線の作成：フタル酸エステルの混合標準溶液をアセトンで希釈し、各物質0.2~5  $\mu$ g/mL および内標準物質をそれぞれ0.2  $\mu$ g/mL 含む検量線用フタル酸エステル混合標準溶液を調製する。その一定量 (1  $\mu$ L) を

ガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し、得られたクロマトグラムから、各フタル酸エステルおよび内標準物質のピーク面積を測定し、内標準物質に対する比を求める。横軸に各フタル酸エステルの濃度、縦軸にピーク面積比をとり検量線を作成する。

計 算：25℃における空気中の各物質の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) は、次式から求められる。

各フタル酸エステル ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$$= \frac{a \times 5.0}{V \times \frac{273 + 25}{273 + t} \times \frac{P}{1013}}$$

$a$  : 試験溶液中の各フタル酸エステル濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

5.0 : 試験溶液の液量 (mL)

$V$  : 採取した空気量 ( $\text{m}^3$ )

$t$  : 試料空気採取時の平均気温 (°C)

$P$  : 試料空気採取時の平均気圧 (hPa)

#### 【注解】

- 1) 本法はフタル酸ジエチル、フタル酸ジブロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-ペンチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシルも同時に分析することが可能である。DBP および DEHP については、平成 31 年 1 月に改定された室内濃度指針値の 1/10 (DBP) ないし 1/100 (DEHP) の濃度で検出できる方法として作成された試験法である (文献 1)。
- 2) 市販のフタル酸エステル類混合標準液 (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を希釈して調製しても良い (例えば、8 種フタル酸エステル混合標準液 (富士フィルム和光純薬)、フタル酸エステル類混合標準液 (9 種) (関東化学))。また、DBP および DEHP は、多様

なプラスチック製品に含まれているため、試験に使用する器具はガラス製、金属製または四フッ化エチレン樹脂 (テフロン) 製とし、測定に際しては、周囲からの汚染を防ぐ対策として、器具のアセトン洗浄、石けんによる手洗いを十分に行う必要がある。

- 3) 試験に使用するアセトンは容量 1 L 以下のものを用いる。開封後は、時間経過に伴ってフタル酸エステル類のブランクが増加するため、開封後の使用期間はおおむね 2 週間とする。洗浄用のアセトンは、容量 3 L のものを用いる。洗浄に使用したアセトンは回収して、繰り返し使用できる。使用開始から、おおむね約 1 か月間は使用可能である。
- 4) 試料捕集装置は、基本的にローボリウムエアサンプラーの構成例による。電動吸引ポンプ、流量計および積算流量計と、捕集剤用ホルダーで構成される。ただし、分流装置は必要としない。
- 5) オクタデシルシリル化シリカゲル (C18) の粒子をガラス繊維に固定し、直径 47 mm、厚さ 0.6 mm のディスク状にしたものが市販されている (例えば、Envi-18 DSK 47 mm (Merck 社))。使用前に、アセトンを入れた広口ガラス瓶にディスクを入れ (アセトンはディスク 1 枚当たり約 20 mL) 時々振とうして 5 分間洗浄する。アセトンを入れ替えて、同様の洗浄を 5 回繰り返す。洗浄後のディスクは、アセトン洗浄したステンレス製金網の上で風乾する。
- 6) 内径 15 mm、長さ 20 mm のガラス筒に SDB が 400 mg 充てんされており、その上にガラス繊維フィルターを配置して、O リングで押えた構造のカートリッジが市販されている (例えば、AERO LE Cartridge SDB400HF (ジーエルサイエンス))。市販品は洗浄済のため、開封後すぐに使用できる。

- 7) 固相ディスク用ホルダーの概略を図Ⅰに示す。市販品としてはジーエルサイエンスのEMO-47などがある。
- 8) カートリッジ用ホルダーの概略を図Ⅱに示す。市販品としてはジーエルサイエンスのAEROホルダー（SDBシリーズ専用）などがある。
- 9) 固相ディスク用ホルダーは、使用前に各パーツをばらばらにして金属製バケツあるいはガラスビーカーに入れ、アセトン中で10分間超音波洗浄して風乾したのちに、洗浄済の固相ディスクを装着する。その際、あらかじめアセトン中で10分間超音波洗浄したピンセットを用いる。カートリッジ用ホルダーは、使用前の洗浄は必要ない。ホルダーにカートリッジを装着する際には、手を石けんで洗ったのち、カートリッジの空気採取側には直接手で触れないように注意する。
- 10) 操作ブランク試験は、試験溶液の調製において、周囲からの汚染の程度を確認するために行う。
- 11) トラベルブランク試験は、試料採取準備から試料溶液分析時までの汚染程度を確認するために行う。トラベルブランク値が操作ブランク値と同等あるいは、操作ブランク値よりも低い場合は、移送中の汚染が無いことの確認となる。トラベルブランク値が操作ブランク値よりも大きい場合は、移送中に汚染があったと考えられるため、原因を究明し対策を行う。なお、空气中濃度計算にあたっては、測定値からトラベルブランク値を差し引いて求める。
- 12) ヒトの呼気の高さを考慮して設定されている。室内空气中化学物質の採取方法と測定方法（シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第6回～第7回のまとめ 別添3-1）に以下のように示されている（文献2）。試料採取は室内では居間、寝室、および外気1カ所の計3カ所で行う。室内にあっては部屋の中央付近の少なくとも壁から1m以上離れた高さ1.2～1.5mの位置を設定する。室外にあっては外壁および空調給排気口から2～5m離れた、室内の測定高さと同等の高さの所を設定する。
- 13) 捕集する空気量の目安については、操作ブランクの溶液濃度(b)から算出することができる。bの3倍を計算式のaに代入し、各フタル酸エステルに指針値の1/10濃度（または測定したい空气中濃度の下限值）、tに20、Pに1013を代入した場合、Vは指針値の1/10濃度（または測定したい下限値）を測定するために必要な最少の空気量を表す。
- 14) ハウスダストには多量のフタル酸エステル類が吸着しているため、試験開始前に実験台の上を掃除し、アルミホイルを敷いた上で試験を行う。プラスチック製品に触れると、手がフタル酸エステル類によって汚染される可能性があるため、試験開始前には必ず石けんで手を洗い、試験操作中にプラスチック製品に触れた場合にはそのつど手を洗う。また、試験に使用する器具は、金属製またはガラス製とし、すべて使用前にアセトン中で10分間超音波洗浄する。
- 15) 内標準溶液の添加および試料溶液のガスクロマトグラフ/質量分析計への注入にはマイクロシリンジを使うが、マイクロシリンジは、使用前にプランジャーを抜き、ガラスバレルとプランジャーを分けて、アセトン中で10分間超音波洗浄する。
- 16) 図Ⅲに本条件を用いて、ガスクロマトグラフ/質量分析計により分析した8種フタル酸エステル混合標準液のトータルイオンクロマトグラム（TIC）の例を示す。測定対象2物質以外のピークは、それぞれ1：フタル酸ジエチル、2：フタル酸ジブロピル、3：フタル酸ジ-n-ペンチル、4：

フタル酸ブチルベンジル, 5:フタル酸ジ-n-ヘキシル, 6:フタル酸ジシクロヘキシルである(文献3).

- 17) これに相当するカラムとして, Agilent Technologies 社の DB-1, HP-1, Ultra 1, Restek 社の Rtx-1, ジーエルサイエンスの InertCap 1 などがある. また, 液相が 5% phenylsilicone のカラムを用いても分析が可能であるが, 100% dimethylsiloxane のカラムに比べて DEHP のピーク高さが低くなる傾向があるため, 分析精度を確認した後に使用する.
- 18) カラム長は 12.5~15 m の短いものを用いることが望ましい. 短いカラムの方が, DEHP のピーク高さが高くなり, 短い時間で分析することができる.
- 19) オートサンプラーで試料溶液を注入する場合は, クリンパバイアルを用いる. なお, キャップのセプタムにフタル酸エステル類が含まれていることがあるため, 例えば, 薄型 PTFE セプタム (Agilent Technologies 社), アルミニウム製 (例えば, TFP キャップ (ジーエルサイエンス)), アルミニウム/シリコン製 (例えば, Barrier Septa (Merck 社)) のものを用いる. バイアル, クリンパキャップ, セプタムはいずれもアセトン中で 10 分間超音波洗浄し, 風乾したのちに試料溶液を詰める.
- 20) ガスクロマトグラフは, 注入口インサートにウールなしのものを用い, セプタムは低ブリードのセプタム (たとえばグリーンセプタムなど) を使用する. 分析を開始する前に, アセトンを 2~3 回注入し, フタル酸エステル類のブランクが十分に小さいことを確認したのちに, 分析を開始する.

## 文 献

1. 厚生労働科学研究費補助金平成 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 (研究代表者: 奥田晴宏)」(2018), <https://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=201725015B>
2. 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第 6 回~第 7 回のまとめ, 2001 年 7 月 (2001)
3. 斎藤育江: 室内環境学会誌, 5, 13 (2002)

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国際規格化

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

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、指針値の見直しや、新たな規制汚染物質が検討されている。また、フタル酸エステル類について改正指針値に対応可能な標準試験法が提案され、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて国内規格化や、国際規格にも新規案として提案されてる。本分担研究では、国内に規格化されたフタル酸エステル類の測定・分析方法に対する国際規格化や、室内における新たな汚染物質の放散源の探索のため、マイクロチャンバーを用いた仕上げ材からの SVOC 物質の放散速度を測定した。国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を国際規格化するために ISO/TC146/SC6 の国際会議の状況を総括した。フタル酸エステル類の測定と分析方法は WG20 に該当するが、2019 年度は WG20 の会議が予定されなかったため、SC6 の総会で日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法を紹介した。その結果、発表資料は WG20 の Document 資料として登録された。また、2019 年度 12 月末まで国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO-16000-33(フタル酸エステル類分析方法)の改正案として作成し、WG 委員長に提出した。今現在は改正案が検討されている。建材からの SVOC 放散速度を測定した。測定対象建材は、接着剤 5 種類、床材 4 種類、水性ペイント 3 種類、壁紙 2 種類であった。DBP、DOA、DEHP、TXIB はすべての建材から検出された。床材からは特に 2E1H と DEHP の放散速度が高く、また、水性ペイントからは 2EH、DEHP、TEXANOL、TXIB の放散速度が高く測定された。今後、水性ペイントの使用が多い学校や病院における実態調査や、実験室実験による放散速度と気中濃度との相関性を把握する必要があると考えられる。

A. 研究目的

最近、厚生労働省のシックハウス検討会では指針値設定・改定候補物質に対する意見と方針が検討され、キシレン (200[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ])、DBP(17[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ])、DEHP (100[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]) の指針値が改正された。しかし、新規物質としては 2-エチル-1-ヘキサ

ノール(2E1H)、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 (別名:Texanol)、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(別名:TXIB) が提案されたが、科学的な根拠やリスク評価等、更なる知見が必要であることで指針値には追加されなかった。

また、DBP、DEHP は最新の分析技術を基に汎用性が高い標準試験法が開発され、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて国内規格化される予定である。この試験法を国際規格に含むことが検討されている。

本分担研究では、マイクロチャンバーを用いて建材からの SVOC 放散速度を測定することで、既存の規制物質である DBP、DEHP のみではなく、新たに検討されている SVOC 物質の汚染源を把握することとした。また、国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO/TC146(大気)の質)/SC6(室内空気)、ISO 16000-33 : 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案するための進捗情報を報告する。

## B. 研究方法

### B-1 建材からのSVOC放散速度測定

#### 1)測定概要

測定対象建材は、接着剤 5 種類、床材 4 種類、水性ペイント 3 種類、壁紙 2 種類である。これらの建材はホームセンターにて購入したものであり、一般によく使用されている。表 1 に測定対象建材の種類とサンプリング名を、図 1 に試験片の写真を示す。接着剤 5 種類については、アルミニウム板に 2 回塗った後、昨年度測定の床材 F-4(2018)を接着し、1 週間以上乾燥させてから測定を行った。接着剤の種類は、AF4-1 がアクリル樹脂エマルジョン系、AF4-2 がアクリル樹脂系、AF4-3 が酢酸ビニル樹脂溶剤形、AF4-4 がクロロプレンゴム溶剤形、AF4-5 がニトリルゴム

系溶剤形である。床材 4 種類については、すべて塩化ビニルを使用している PVC 建材である。水性ペイント 3 種類については、アルミニウム板に 2 回塗った後、1 週間以上乾燥させてから測定を行った。水性ペイントの種類は、P-1 が水性アクリルエマルジョン塗料、P-2 が水性シリコンアクリルエマルジョン樹脂、P-3 が高性能シリコンアクリル樹脂である。また、標準塗り面積は、P-1 が 11~14 m<sup>2</sup> (1 回塗り)、P-2 が 11~15 m<sup>2</sup> (1 回塗り)、P-3 が 11~15 m<sup>2</sup> (1 回塗り) である。壁紙 2 種類については、W-1 がポリビニルアルコール、W-2 が塩化ビニル樹脂である。

#### 2)測定方法

図2にマイクロチャンバー外観を示す。図3にマイクロチャンバー測定方法の工程図を示す。マイクロチャンバーの容積は630ml (±5%) であり、入口直前にベントラインを設けることにより蓋と建材の隙間から外気がチャンバーの中に入らないようにコンタミ対策をしている。測定開始前にマイクロチャンバーの解体し、マイクロチャンバーを水で洗浄した。その後、チャンバー内に残存する化学物質を揮発させるために加熱装置を用いて、1 時間220℃で加熱処理を行った。加熱処理後、マイクロチャンバーを常温まで冷却させた。

試験片をマイクロチャンバーの蓋と容器の間に挟んで、試験片表面からのSVOC物質放散測定を行った。マイクロチャンバー内に試験片を設置した時点で放散試験の開始になる。放散試験は28℃の恒温槽で24時間行った。放散試験後には加熱

脱着試験を行った。放散試験に使用した試験片をチャンバーから取り外した後、加熱脱着装置にマイクロチャンバーを設置し、チャンバー内表面に付着しているSVOCを加熱脱着した。加熱脱着は220℃、1時間行った。加熱脱着されたSVOC物質はTenax TA捕集管を用いて回収した。建材からのSVOC放散速度は放散捕集と加熱脱着捕集の結果を合算して総捕集量とした。表2に放散捕集試験の測定条件を、表3に加熱脱着試験の測定条件を示す。

### 3)分析方法

分析対象物質は、2EH(2-エチルヘキサノール)、D6(ドデカメチルシクロヘキサシロキサン)、BHT(ジブチルヒドロキシトルエン)、DEP(フタル酸ジエチル)、C16(ヘキサデカン)、TBP(リン酸トリブチル)、TCEP(リン酸トリス(2-クロロエチル)、DBA(アジピン酸ジブチル)、DBP(フタル酸ジ-n-ブチル)、C20(n-イコサン)、TPP(リン酸トリフェニル)、DOA(アジピン酸ジオクタール)、DEHP(フタル酸-2-エチルヘキシル)、2EHA(2-エチルヘキシルアクリレート)、TEXANOL(テキサノール)、TXIB(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール ジイソブチラート)、DNOP(フタル酸ジ-n-オクタール)、DINP(フタル酸ジイソノニル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)の20種類の物質である。表4にTenax TA捕集管の加熱脱着条件、表5にGC/MSの分析条件を示す。

### B-2 フタル酸エステル類の国際規格化

フタル酸エステル類の標準試験法を新たに開発し、改正指針値に対応可能な標

準試験法を策定した。この試験法は日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015：追補 2019 にて国内規格化された。そこで、国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO/TC146(大気)のSC6(室内空気)、ISO 16000-33：2017「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に新規提案することを目指し、ISO/TC146/SC6の国際会議で本件を紹介した。今年度の進捗情報を報告した。

### C. 研究結果

#### C-1 建材からのSVOC放散速度の結果

新しい規制の候補となっている化学物質を含む19種類の化学物質を測定し、その内放散速度が高いものを昨年度の測定結果と合わせて図4から図11に示す。縦軸が放散速度、横軸が測定対象建材を示している。また、昨年度と今年度の測定結果を示している。

#### 1) 2E1H

図4に2E1Hの放散速度測定結果を示す。2019年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、床材F-2であり、放散速度は $39.46 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。接着剤AF4-1とA4F-2の放散が高く測定されたが、床材F-4の測定結果より、放散速度の測定値が下回っており、接着剤からではなく、カーペットのF-4の建材からの放散でいると考えられる。また、床材F-1の $17.36 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、水性ペイントP-2とP-3の $15.00 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、壁紙W-2の $28.41 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ がその他の建材に比べ、高い放散速度を示した。

## 2) DBP

図 5 に DBP の放散速度測定結果を示す。2019 年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、壁紙 W-1 の  $0.87 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であった。接着剤 AF4-2、AF4-4、AF4-5 は  $0.51 \sim 0.53 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であるが、2018 年度の床材 F-4 の測定結果が  $0.61 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であるため、接着剤からの放散ではなく、F-4 建材からの放散であることが考えられる。一方、接着剤 AF4-1 は  $0.69 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、AF4-3 は  $0.66 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であり、床材 F-4 のみではなく、接着材からの放散も考えられる。また、床材 F-1 の  $0.35 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、水性ペイント P-2 の  $0.30 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  がその他の建材に比べ、高い値であった。

## 3) C20

図 6 に C20 の放散速度測定結果を示す。2019 年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、 $0.12 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  となった壁紙 W-1 である。接着剤は他の建材に比べ高い数値となっているが、2018 年度の床材 F-4 の測定結果が  $0.55 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であるため、接着材からの放散ではないと考えられる。また、床材 F-1 と F-4 の  $0.11 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、水性ペイント P-3 の  $0.11 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、壁紙 W-2 の  $0.11 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であった。

## 4) DOA

図 7 に DOA の放散速度測定結果を示す。2019 年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、水性ペイント

P-2 であり、放散速度は  $0.87 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であった。また、水性ペイント P-1 の  $0.46 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、壁紙 W-2 の  $0.54 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  がその他の建材に比べ、高く測定された。

## 5) DEHP

図 8 に DEHP の放散速度測定結果を示す。2019 年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、床材 F-3 であり、放散速度は  $30.78 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であった。また、床材 F-2 の  $22.10 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、床材 F-4 の  $19.73 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  が測定された。

## 6) 2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールモノイソブチラート (TEXANOL)

図 9 に TEXANOL の放散速度測定結果を示す。2019 年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、水性ペイント P-2 と P-3 であり、放散速度が  $47.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上となった。また、水性ペイント P-1 の放散速度は  $14.2 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であり、その他の建材に比べ、高い値であった。

## 7) 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)

図 10 に TXIB の放散速度測定結果を示す。測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、水性ペイント P-1 であり、放散速度が  $47.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上であった。である。また、接着剤 AF-3 の  $18.15 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、水性ペイント P-3 の  $11.1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  がその他の建材に比べ、高い値となっている。

## 8) DINP

図 11 に DINP の放散速度測定結果を示

す。2019 年度に測定した建材の中で放散速度が最も高かったのは、10.3  $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  となった壁紙 W-2 である。その他の建材からは検出されなかった。

## C-2 フタル酸エステル類の国際化

ISO/TC146/SC6 の Working Group で議論を行った。国際会議は 2019 年 10 月 7 日～11 日まで、ドイツ・ザンクトアウグスティンで行われた。SC6 の中、フタル酸エステル類の分析方法は Working Group 20 に該当するが、今回は WG20 の会議が開催されなかったため、10 月 11 日の SC6 の総会で国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を紹介した。

その結果、SC6 で発表した ppt 資料は Working Group 20 の Document として認定された。また、掲載予定の英語論文も WG20 に提出することにした。以上の内容については WG20 のコンビーナーである Wensing 博士から了解を得た。英語論文の情報は以下に示す。Tanaka-Kagawa T., Saito I., Onuki A., Tahara M., Kawakami T., Sakai S., Ikarashi Y., Oizumi S., Chiba M., Uemura H., Miura N., Kawamura I., Hanioka N., Jinno H. Method validation for the determination of phthalates in indoor air by GC-MS with solid-phase adsorption/solvent extraction using octadecyl silica filter and styrene-divinylbenzene copolymer cartridge. BPB Reports. 2019, 2 pp. 86–90

SC6 の総会で Resolution 456 として、以下の課題があった。国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO 16000-33 : 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry

(GC/MS)」に追加することを想定し、改正案を作成し、2019 年 12 月末に WG 主査に改正案を提出した。

## D. 考察

### D-1 建材からの SVOC 放散速度の測定

建材による化学物質の放散量を把握し、現在基準が設けられていない化学物質について新しい基準を制定するため、その根拠作りとして、マイクロチャンバー法により準揮発性有機化合物の放散速度の測定を行った。

DBP、DOA、DEHP、TXIB はすべての建材から検出された。一方、DEP、TBP、TCEP、DNOP、DIDP は全ての建材において検出限界値以下であった。床材からは特に 2E1H と DEHP の放散速度が高く、床材の使用が多い学校やオフィスビルにおける実態調査が必要であると考えられる。また、水性ペイントからは 2EH、DEHP、TEXANOL、TXIB の放散速度が高く、水性ペイントの使用が多い学校や病院における実態調査が必要である。

### D-2 フタル酸エステル類の国際規格化

ISO 16000-33 : 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」には、空気、ハウスダスト、表面のフタル酸エステル類濃度の測定方法や、分析方法が規格されている。特に、空气中フタル酸エステル類の測定は加熱脱着方法と溶媒抽出方法が掲載されている。

国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法の規格は溶媒抽出方法であるため、ISO 16000-33 規格の中、4 Sampling methods

and analytical apparatus、4.3 Sampling by adsorption and subsequent solvent extraction の項目を用いて、4.4 として、国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を追加することが考えられる。また、詳細な情報などが必要な場合は、Annex X を作成することが必要である。以上の考察から日本のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO 16000-33 : 2017 「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に追加し、改正案を作成した。改正案を付録に添付する。

#### E. 結論

##### E-1 建材からの SVOC 放散速度の測定

室内で使用している建材から 20 種類の化学物質に対する放散測定を行った。2E1H は全ての建材から放散された。また、TXIB、TEXANOL は水性ペイント、PVC 建材、カーペットや断熱材から放散され、今後室内の汚染物質として調査が必要である。特に、TXIB、TEXANOL は水性ペイントから放散速度が高かったため、一般住宅より水性ペイントをよく使用している教育施設、オフィス、病院施設などの実態調査が必要であることや、実験室実験などによる放散速度と気中濃度との相関性を把握することが大事であると考えられる。

##### E-2 フタル酸エステル類の国際規格化

国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を国際規格化のために国際会議に参加した。国内のフタル酸エステル類の測定・分析方法を ISO 16000-33 : 2017

「Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)」に追加するため、新草案を作成している。2020 年度前半に WG20 の資料として提出される予定である。また、審議内容の確認と Resolution については、2020 年度 9 月末にフランス・パリで行われる ISO/TC146/SC6 で確認する。

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

1) Hyuntae Kim, Shin-ichi TANABE, Makoto Koganei, The emission rate of newly regulated chemical substances from building materials, IAQVEC 2019, 10th INT. conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy conservation in building, Bairo Italy USB #120、2019.9

2) 小谷菜緒、金 炫兌、田辺新一、小金井真、建材から発生する未規制物質の放散速度に関する調査、日本建築学会中国支部研究発表会、2020.3(予定)

#### 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 測定対象建材

建材	商品名	サンプリング名
接着剤	ウッドシール	AF4-1
	ボンドコークホワイト	AF4-2
	ボンド K120	AF4-3
	速乾ボンド G10Z	AF4-4
	ボンド G103	AF4-5
床材	リノベシート 白ペンキ木柄	F-1
	吸着クッションフロア	F-2
	クッションフロア KF504-S	F-3
	クッションフロア KF528-S	F-4
水性塗料	水性インテリアカラー	P-1
	水性建物用	P-2
	水性バリューコート	P-3
壁紙	プラスチック障子紙	W-1
	補修用カベ紙 HK-16	W-2

表 2 加熱脱着試験の測定条件(MSTD-258M)

加熱脱着温度	30°C (5min)-(20°C/min) -220°C (40min)
供給ガス流量(He)	90 ml/min
吸引流量	60 ml/min
サンプリング時間	60 min
捕集管	Tanex TA(60/80 mesh)

表 3 放散捕集試験の測定条件

チャンバー容積	630ml
時間	24h
吸引流量	30ml/s×24h=42.3L
ベント流量	15ml/s
MC 供給流量	15ml/s
捕集管	Tenax TA (60/80mesh) 充填

表4 加熱脱着の条件(GERSTEL TDS A)

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

表5 GC/MS の分析条件

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

図一覧

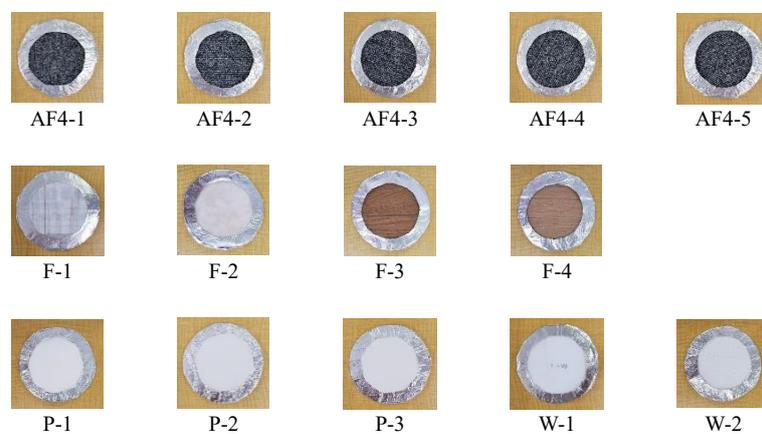


図1 試験片一覧



図2 マイクロチャンバー外観

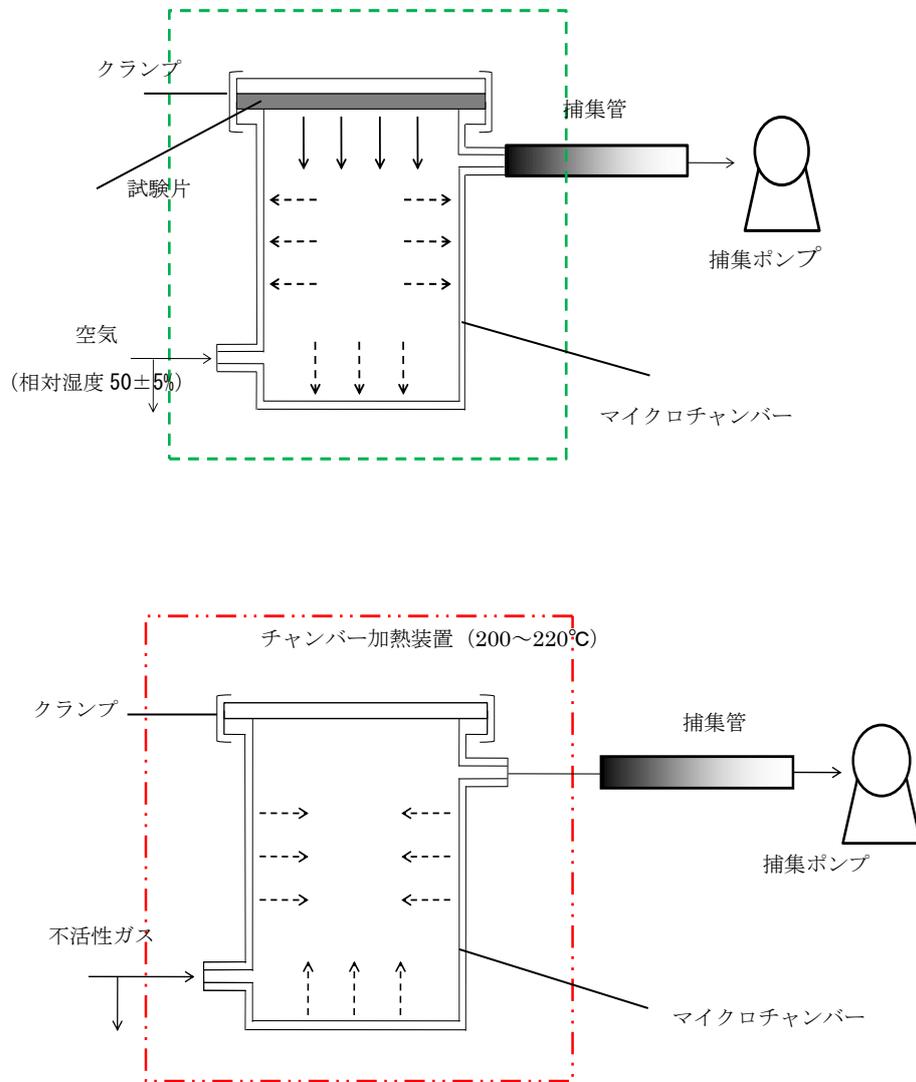


図 3 マイクロチャンバー測定方法の工程図

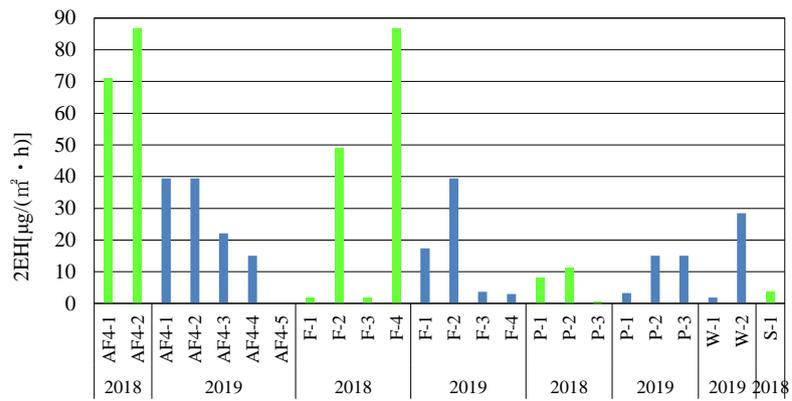


圖4 2EH放散速度結果

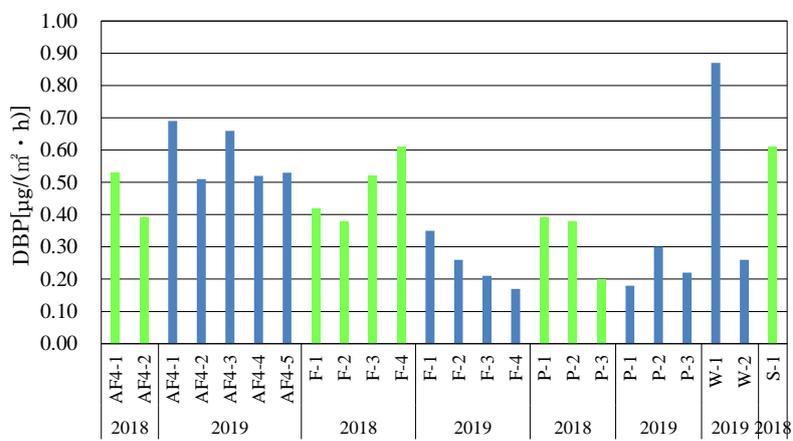


圖5 DBP放散速度結果

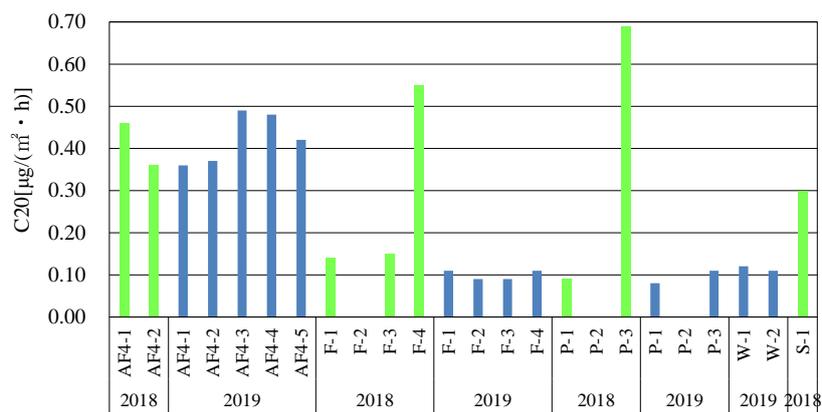


圖6 C20放散速度結果

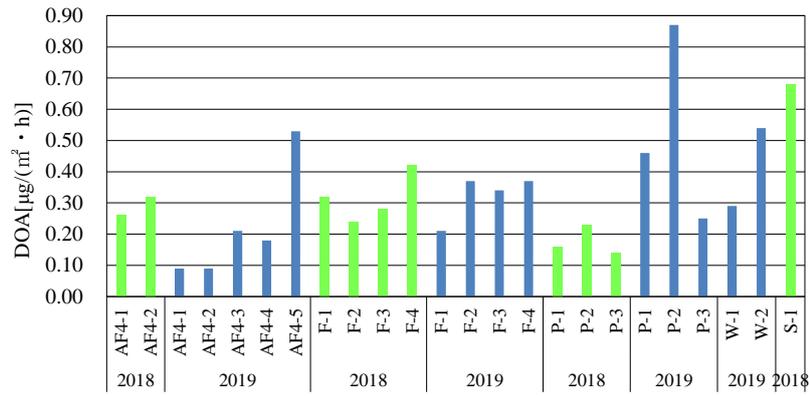


图7 DOA放散速度結果

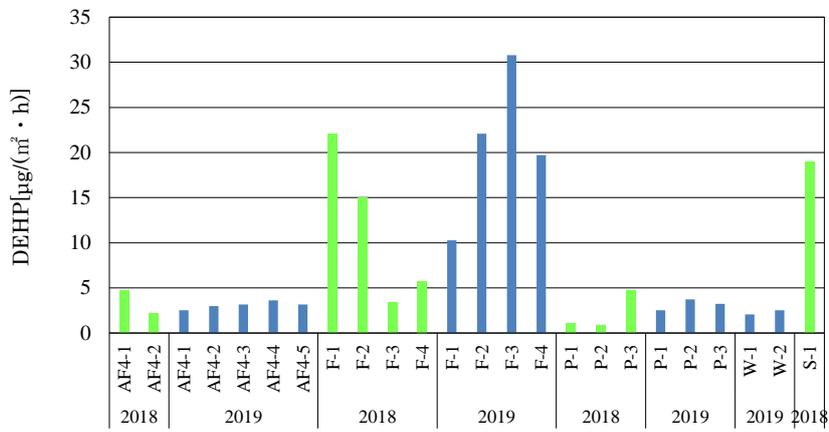


图8 DEHP放散速度結果

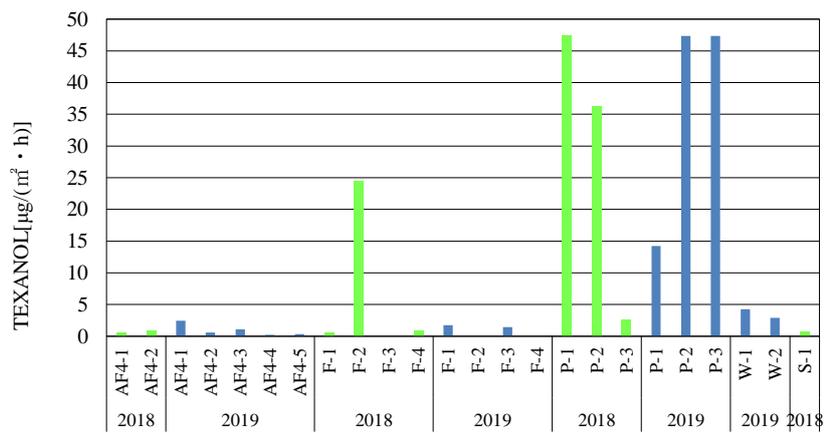


图9 TEXANOL放散速度結果

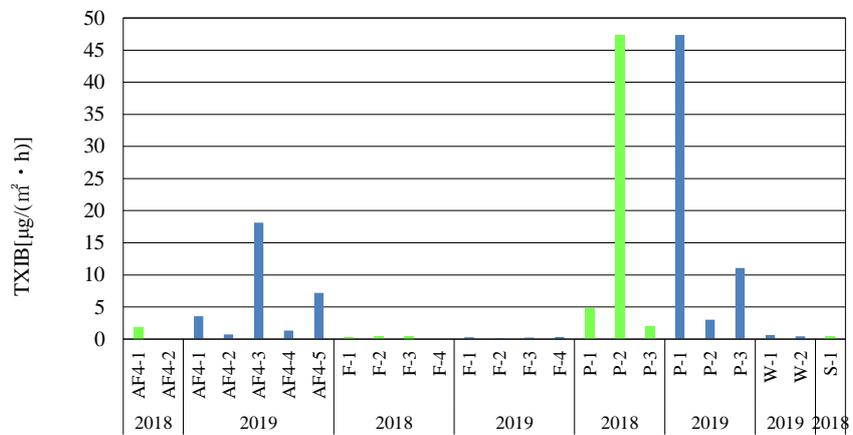


图10 TXIB放散速度結果

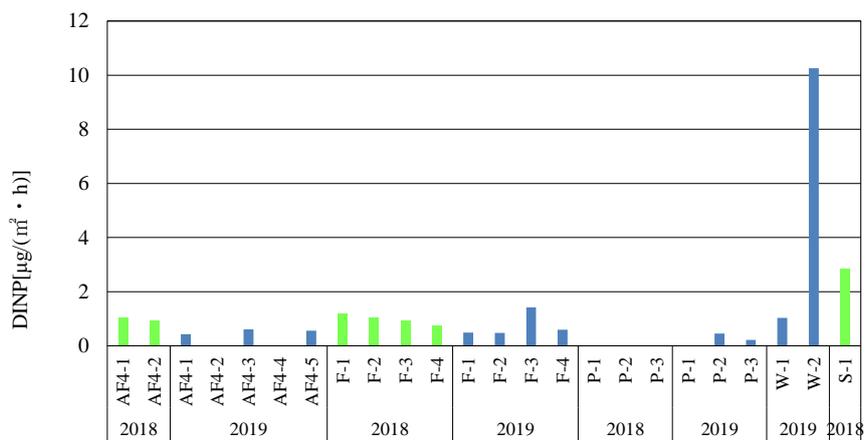


图11 DINP放散速度結果

[付録]

**Meeting of ISO/TC 146/SC 6  
"Indoor air"**

Sankt Augustin (Germany)  
11 October 2019

**Resolutions**

Resolution 456

ISO/TC 146/SC 6 agrees that the Japanese delegation should prepare the documents on "Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)" for further discussion and send them to the secretariat by the end of this year. The secretariat will distribute it to WG 20.

DRAFT Ver. 1.1

**ISO**

**16000-33**

**Indoor air —**

Part 33:

**Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**

*Air intérieur —*

*Partie 33: Détermination des phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM)*

# Contents

## Foreword

## Introduction

### 1 Scope

### 2 Normative references

### 3 Terms and definitions

### 4 Sampling methods and analytical apparatus

#### 4.1 General

#### 4.2 Sampling by adsorption with subsequent thermal desorption

##### 4.2.1 Apparatus, operating materials and chemicals

##### 4.2.2 Preparation of the thermal desorption tube

##### 4.2.3 Sampling

#### 4.3 Sampling by adsorption with Florisil®<sup>2)</sup> and subsequent solvent extraction

##### 4.3.1 Apparatus, operating materials and chemicals

##### 4.3.2 Preparation of Florisil®<sup>2)</sup> and the adsorption tubes

##### 4.3.3 Hints to the application of Florisil®<sup>2)</sup>

##### 4.3.4 Sampling

##### 4.3.5 Sample conditioning

#### 4.4 Sampling by adsorption with ODS solid phase disk or SDB copolymer cartridge and subsequent solvent extraction

##### 4.4.1 Apparatus, operating materials and chemicals

##### 4.4.2 Sampling

##### 4.4.3 Test solution preparation

### 5 Calibration

#### 5.1 General

#### 5.2 Calibration of the thermal desorption method

#### 5.3 Calibration of the solvent extraction method

### 6 Identification and quantification

#### 6.1 Mass spectrometric analysis

### 7 Establishment of calibration curves and calculation of the analyte mass

#### 7.1 Establishment of calibration curves

#### 7.2 Calculation of the analyte mass

### 8 Calculation of indoor air concentrations

### 9 Performance characteristics

#### 9.1 Detection limit

#### 9.2 Quantification limit and problems related to the blank values

9.3 Reproducibility standard deviation and repeatability standard deviation

## **10 Quality assurance**

- 10.1 Method verification and determination of blanks
  - 10.1.1 Field blank value of the indoor air
  - 10.1.2 Analytical laboratory blank value
- 10.2 Measures for blank value minimization
- 10.3 Documents

## **11 Interferences**

**Annex A** (informative) **General information on phthalates**

**Annex B** (informative) **Screening phthalates in solvent wipe tests.**

**Annex C** (informative) **Screening phthalates in house dust**

**Annex D** (informative) **Practical example for the calibration of the thermal desorption method**

**Annex E** (informative) **Practical example for the calibration of the solvent extraction method using Florisil®<sup>2)</sup>**

**Annex F** (informative) **Practical example for the gas chromatography with thermal desorption**

**Annex G** (informative) **Practical example for the gas chromatography following solvent extraction**

**Annex H** (informative) **Problems related to the blank values**

**Annex X** (informative) **Interlaboratory validation study for ODS filter method and SDB cartridge method**

**Annex I** (informative) **Example of a sampling protocol**

**Bibliography**

## Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

The procedures used to develop this document and those intended for its further maintenance are described in the ISO/IEC Directives, Part 1. In particular the different approval criteria needed for the different types of ISO documents should be noted. This document was drafted in accordance with the editorial rules of the ISO/IEC Directives, Part 2 (see [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights. Details of any patent rights identified during the development of the document will be in the Introduction and/or on the ISO list of patent declarations received (see [www.iso.org/patents](http://www.iso.org/patents)).

Any trade name used in this document is information given for the convenience of users and does not constitute an endorsement.

For an explanation on the voluntary nature of standards, the meaning of ISO specific terms and expressions related to conformity assessment, as well as information about ISO's adherence to the World Trade Organization (WTO) principles in the Technical Barriers to Trade (TBT) see the following URL: [www.iso.org/iso/foreword.html](http://www.iso.org/iso/foreword.html).

This document was prepared by Technical Committee ISO/TC 146, *Air quality*, Subcommittee SC 6, *Indoor air*.

A list of all parts in the ISO 16000 series can be found on the ISO website.

## Introduction

The different parts of ISO 16000 describe general requirements relating to the measurement of indoor air pollutants and the important conditions to be observed before or during the sampling of individual pollutants or groups of pollutants, as well as the measurement procedures themselves (see Foreword).

The definition of indoor environment is given by ISO 16000-1. Dwellings [living rooms, bedrooms, do-it-yourself (DIY) rooms, sports rooms and cellars, kitchens and bathrooms], workrooms or workplaces in buildings which are not subject to health and safety inspections with respect to air pollutants (e.g. offices, salesrooms), public buildings (e.g. restaurants, theatres, cinemas and other meeting rooms) and passenger cabins of motor vehicles and public transport are among the most important types of indoor environment.

Phthalates, the diesters of the ortho-phthalic acid (1,2-benzene dicarbon acid), are emitted into the indoor air primarily from articles of daily use made of soft polyvinyl chloride (PVC). Typically, phthalates are used as plasticizers in soft PVC. The five most frequently used phthalates are diisodecylphthalate (DiDP), diisononylphthalate (DiNP), di(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP), di-n-butyl-phthalate (DBP), and benzyl-n-butyl-phthalate (BBP). An overview of the most important phthalates, their acronyms and several relevant substance properties can be found in [Table A.1](#). These phthalates can be determined in indoor environments by means of the analytical methods incorporating gas chromatography/mass spectrometry specified in this document.

## Indoor air —

Part 33:

### **Determination of phthalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**

#### **1 Scope**

This document specifies the sampling and analysis of phthalates in indoor air and describes the sampling and analysis of phthalates in house dust and in solvent wipe samples of surfaces by means of gas chromatography/mass spectrometry.

Two alternative sampling and processing methods, whose comparability has been proven in a round robin test, are specified for indoor air<sup>[5]</sup>. Sampling can take place using sorbent tubes with subsequent thermal desorption and GC-MS analysis. Alternatively, sampling can take on other types of sorbent tubes that are subsequently analysed by solvent extraction with GC-MS.

Depending on the sampling method, the compounds dimethyl phthalate to diisoundecylphthalate can be analysed in house dust as described in [Annex C](#)<sup>[9]</sup>. The investigation of house dust samples is only appropriate as a screening method. This investigation only results in indicative values and is not acceptable for a final assessment of a potential need for action.

Dimethyl phthalate to diisoundecylphthalate can be analysed in solvent wipe samples as described in [Annex B](#). Solvent wipe samples are suitable for non-quantitative source identification.

**NOTE** In principle, the method is also suitable for the analysis of other phthalates, adipates and cyclohexane dicarboxylic acid esters, but this is confirmed by determination of the performance characteristics in each case.

General information on phthalates are given in [Annex A](#).

## 2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 16000-6:2011, *Indoor air — Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID*

### **3 Terms and definitions**

No terms and definitions are listed in this document.

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at [http:// www .electropedia .org/](http://www.electropedia.org/)
- ISO Online browsing platform: available at [http:// www .iso .org/ obp](http://www.iso.org/obp)

## 4 Sampling methods and analytical apparatus

### 4.1 General

Sampling of indoor air takes place either by adsorption on a thermal desorption tube filled with quartz wool and Tenax® TA<sup>1)</sup> on adsorbents such as Florisil®<sup>2)</sup>, octadecyl silica (ODS), and styrene–divinylbenzene copolymer (SDB) with subsequent solvent extraction<sup>[5][6][X]</sup>. The quantity of solvent used for solvent extraction procedures should be minimized in order to minimize blank values. All apparatus and reagents used should be clean, i.e. without detectable quantities of the compounds of interest.

The experiences from the round robin test have indicated that significant blank value differences can also be introduced by the solvent. Each new bottle of solvent shall therefore be tested for phthalate contamination before use<sup>[5]</sup>.

NOTE The experiences from the round robin test have indicated that rinsing with clean solvent (no detectable phthalates) is sufficient to remove contamination from the apparatus and that a sterilization by heating with subsequent deactivation of the heated glass apparatus is not mandatory.

The ubiquitous distribution of phthalates shall be considered during sampling of indoor air in order to avoid contamination of the sample. The measures to be considered for blank value minimization, as well as the advantages and disadvantages of the individual methods, are described in detail in the respective clauses. Further hints to quality assurance and problems related to blank values that shall be considered are listed in [Clause 10](#).

### 4.2 Sampling by adsorption with subsequent thermal desorption

Use the apparatus, reagents and materials described in ISO 16000-6 (including the informative annex on semi-volatile compounds) with the following additional specific requirements:

#### 4.2.1 Apparatus, operating materials and chemicals

**4.2.1.1 Thermal desorption tube**, stainless steel, inert-coated steel or glass tube filled with a 1 cm loosely packed plug of non-friable quartz wool backed up by at least 200 mg of adsorbent, e.g. Tenax® TA<sup>1)</sup> 20/35 (see ISO 16000-6:2011, Annex D).

**4.2.1.2 Sampling system**, according to Figure 1.

**4.2.1.3 Pump**, suitable for a volume flow in the range 50 ml/min to 200 ml/min under the sampling conditions; recommended sampling volume of approximately 20 l to approximately 70 l.

**4.2.1.4 Gas volume meter**, the maximal measurement inaccuracy shall not exceed 5 %.

**4.2.1.5 Laboratory sampling facilities**, hygrometer, thermometer, barometer.

**4.2.1.6 Internal standards**, required as quality control measure of the whole analytical process including sampling; suitable examples include: the ring-deuterated compounds D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP as well as the non-deuterated diallyl phthalate (DAIP), see Clause 5 and Table 3. Standards shall be prepared in phthalate-free methanol, as described in ISO 16000-6, at a level such that a maximum 1 µl injection introduces approximately the same mass of analyte onto the sampling end of the tubes as is expected to be collected during sampling.

---

1) Tenax® TA is the trade name of a product supplied by Buchem. This information is given for the convenience of the users of this document and does not constitute an endorsement by ISO of the product named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

2) Florisil® is the trade name of product supplied by U.S. Silica. This information is given for the convenience of the users of this document and does not constitute an endorsement by ISO of the product named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

---

**4.2.1.7 Thermal desorption unit**, coupled to GC-MS for the two-stage thermal desorption of the sorbent tubes and transfer of desorbed vapours via an inert gas flow into a gas chromatographic (GC) system, fitted with a mass spectrometric (MS) detector.

NOTE Deactivated (silanised) glass wool or quartz wool can also be used as adsorbent after an appropriate method validation.

#### **4.2.2 Preparation of the thermal desorption tube**

The use of a tube packed with quartz wool and Tenax® TA<sup>1)</sup> presupposes knowledge of ISO 16000-6. Prepacked and preconditioned sorbent tubes are available commercially or can be prepared in the laboratory as follows:

A plug of non-friable quartz wool, usually supported by a stainless steel mesh, is inserted at the sampling end of the tube. The required mass of sorbent is poured into the tube behind the quartz wool plug. The far end of the sorbent bed is typically supported by a second plug of quartz wool or a stainless steel mesh.

A minimum of 200 mg sorbent shall be used per tube in order to guarantee the sorption capacity.

NOTE Determination of the breakthrough volume is described in ISO 16017-1:2000, Annex B. The breakthrough volumes are proportional to the dimensions and masses of the sorbents. The rule of the thumb is that the guaranteed sample volume doubles itself when the sorbent bed length is doubled (while retaining the tube diameter).

After filling of the thermal desorption tubes (e.g. with Tenax® TA<sup>1</sup>), the tubes are conditioned for approximately 8 h at 280 °C followed by approximately 30 min at 300 °C in an inert gas flow (100 ml/min). The purified sorption tubes are closed and stored at room temperature and in the dark in a container that prevents sample contamination.

Analyse a representative number of conditioned tubes for blank value, using routine analytical parameters, to ensure that thermal desorption blank is sufficiently small (see ISO 16000-6:2011, 7.1).

Sampling should take place as soon as possible after conditioning. If sampling is not possible within approximately 14 days after conditioning, then the tube shall be reconditioned for 15 min at approximately 300 °C before sampling. In order to avoid contamination, the thermal desorption tubes should be touched only with cotton gloves. In addition, labelling shall be omitted.

The thermal desorption device should ensure that any contamination from external tube surfaces is excluded from the analytical sample flow path. If the selected analytical system does not do this, tubes shall only be handled using clean cotton gloves, in the field and laboratory, to minimize contamination.

Tubes should be indelibly and individually labelled but without attaching adhesive labels which might jam or discolour during thermal desorption.

#### **4.2.3 Sampling**

Prior to sampling, the conditioned tubes are spiked with maximal 1 µl internal standard solution in methanol (e.g. 20 ng/µl for a sampling volume of 50 l; the absolute mass of the additionally spiked standard depends on the sampling volume and the operating range of the method). The standard solution is usually applied on the sampling end of the sorbent tube.

The sampling equipment is assembled according to [Figure 1](#) and shall be free of leaks. The pump is connected to the non-sampling end of the sorbent tube by means of polyethylene or polytetrafluoroethylene (PTFE) connectors and is switched on. If the breakthrough volume of the analysed phthalates is unknown, then two sorption tubes shall be connected in series. The tubes shall be connected with a phthalate-free coupling.

The volume flow, as well as the temperature, the absolute air pressure and the relative air humidity, shall be recorded. The suitable sampling volume flows are within the range of 50 ml/min to 200 ml/min. This corresponds to a recommended sampling volume of approximately 20 l to 70 l for a sampling duration of approximately 2 h to 24 h. After sampling, the sorption tube is removed from the sampling equipment; both ends of the sorption tube shall be closed.

A doubled sampling of the indoor air is recommended.

Sampled tubes shall be transported to the laboratory and analysed as soon as possible.

### **4.3 Sampling by adsorption with Florisil®<sup>2)</sup> and subsequent solvent extraction**

#### **4.3.1 Apparatus, operating materials and chemicals**

**4.3.1.1 Sampling system**, according to [Figure 1](#).

**4.3.1.2 Pump**, suitable for a volume flow of approximately 2 l/min under the conditions of the sampling, recommended sampling volume of approximately 1 m<sup>3</sup> to 3 m<sup>3</sup> in 8 h to 24 h.

**4.3.1.3 Gas volume meter**, the maximal measurement inaccuracy shall not exceed 5 %.

**4.3.1.4 Muffle furnace**.

**4.3.1.5 Flat, heat resistant evaporating dish**, for heating Florisil®<sup>2)</sup>.

**4.3.1.6 Florisil®<sup>2</sup>**, 60 to 100 mesh.

**4.3.1.7 Glass wool**, silanized.

**4.3.1.8 Glass flask**, with screw-cap and polytetrafluoroethylene (PTFE) sealing, 50 ml.

**4.3.1.9 Adsorption tubes, glass tube**, approximately 200 mm long, internal diameter approximately 10 mm to 12 mm.

**4.3.1.10 Laboratory sampling facilities**, hygrometer, thermometer, barometer.

**4.3.1.11 Solvent**, e.g. tertiary butyl methyl ether (TBME) or toluene, free of blank values (solvent shall be tested for the absence of phthalate blank values).

**4.3.1.12 Internal standards**, suitable are, e.g. the ring-deuterated compounds D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP as well as the non-deuterated diallyl phthalate (DAIP); see [Clause 5](#) and [Table 3](#).

**4.3.1.13 GC-MS**, gas chromatographic (GC) system, fitted with a mass spectrometric (MS) detector.

[Figure 1 is omitted]

**Key**

- 1 sampling tube
- 2 membrane vacuum pump
- 3 timer switch (optional)
- 4 anti-abrasion filter
- 5 volume measuring device or mass flow controller
- 6 protective housing

**Figure 1 — Schematic diagram of the sampling equipment**

[Figure 2 is omitted]

## Figure 2 — Filling of the glass tube

### Key

- 1 Florisil®<sup>2)</sup>
- 2 glass wool

### 4.3.2 Preparation of Florisil®<sup>2)</sup> and the adsorption tubes

Florisil®<sup>2)</sup> is brought out in a thin layer (approximately 3 cm to 4 cm) on an evaporation dish and heated at 800 °C for 6 h. After cooling down in the desiccator it is deactivated with bi-distilled water (3 % proportion by mass). To this end, 5 g Florisil®<sup>2)</sup> and 150 µl water are given to a 50 ml glass flask with a screw-cap and polytetrafluoroethylene (PTFE) sealing. After closing the flask, Florisil®<sup>2)</sup> shall be mixed for approximately 45 min until a uniformly flowing powder has formed again. The deactivated Florisil®<sup>2)</sup> is then filled into an adsorption tube (see [Figure 2](#)). The filling height should be approximately 10 cm to 13 cm. The ends of the Florisil®<sup>2)</sup> filling are closed with silanised glass wool. The filled tubes are stored in the desiccator over silica gel until air sampling.

NOTE The geometry of the tube is based on the DFG method <sup>[16]</sup>.

### 4.3.3 Hints to the application of Florisil®<sup>2)</sup>

Each charge of Florisil®<sup>2)</sup> newly heated and deactivated according to [4.3.2](#) shall be examined for blank values. Charges where high phthalate blank values are still measured after such treatment shall be heated and deactivated anew.

As long as the prepared tubes are stored in the desiccator, they are suitable for storage and use within up to six months. After expiration of this period, unused tubes shall be emptied and the Florisil®<sup>2)</sup> shall be treated again according to [4.3.2](#).

Other adsorbents such as Chromosorb 106 or comparable carrier materials can be utilized as adsorption agents. Adsorbent preparation and sampling shall then be modified accordingly, and the suitability shall be proven by a determination of the performance characteristics.

### 4.3.4 Sampling

A defined volume (e.g. 10 µl) of the internal standard solution (e.g. 100 mg/l, this corresponds to an absolute mass of the internal standard of 1 µg) shall be added prior to sampling. The preparation of the solutions of the internal standards is described in [Annex D](#) (for thermal desorption method) and in [Annex E](#) (for solvent extraction method using Florisil®<sup>2</sup>).

The internal standard is added, e.g. by means of a microlitre syringe. The standard solution is usually placed on the adsorbent on the side oriented towards the flow. The amount to be added for the anticipated operating ranges from 0,05 µg/m<sup>3</sup> to 10 µg/m<sup>3</sup> is listed in [Table 1](#). The compounds listed in [Clause 5](#) are suitable as internal standards.

**Table 1 — Operating range for determination of phthalates with contents from 0,05 µg/m<sup>3</sup> to 10 µg/m<sup>3</sup> in an air sample**

[Table 1 is omitted]

The sampling equipment is assembled according to [Figure 1](#) and a leak test is performed. The volume flow, as well as the temperature, the absolute air pressure and the relative air humidity, shall be recorded. Sampling takes place by means of a pump, and the sampling volume amounts to 1 m<sup>3</sup> to 3 m<sup>3</sup>. For a volume flow of 2 l/min to 3 l/min, the sampling duration shall be approximately 8 h to 24 h depending on the sampling strategy.

The loaded tubes shall be transported to the laboratory promptly, and processing of the tubes shall take place as soon as possible after sampling.

**4.3.5 Sample conditioning**

The Florisil®<sup>2</sup> and the glass wool from the adsorption tube are transferred completely to a 50 ml glass flask with screw and mixed with 25 ml solvent. The flask is closed by a screw-cap with a polytetrafluoroethylene (PTFE)-coated seal, effectually shaken up for thorough wetting and placed for 15 min in the ultrasonic bath.

TBME and toluene have been proven successful as solvents. The use of another slightly polar solvent is possible. Non-polar solvents (e.g. hexane) are not suitable. However, it shall be guaranteed that the same solvent is used for calibration and gas chromatographic determination of the sampling solution.

5 ml of the supernatant are then extracted by a dropper and reduced to 0,2 ml. Reduction to dryness leads to considerable substance loss, especially of the volatile phthalates. 100 µl of this concentrated extract is transferred to the auto sampler vials and used for the CG/MS analysis (Clause 6). Under application of the specifications described in 4.3.4, the concentration of the internal standard in the concentrated extract amounts to 1 mg/l.

#### **4.4 Sampling by adsorption with ODS solid phase disk or SDB copolymer cartridge and subsequent solvent extraction**

##### **4.4.1 Apparatus, operating materials and chemicals**

**4.4.1.1 Sampling system**, according to Figure 1.

**4.4.1.2 Pump**, suitable for a volume flow of approximately 2 l/min or 10 l/min under the conditions of the sampling, recommended sampling volume of approximately 2.88 m<sup>3</sup> to 14.4 m<sup>3</sup> in 24 h.

**4.4.1.3 Gas volume meter**, the maximal measurement inaccuracy shall not exceed 5 %.

**4.4.1.4 ODS solid phase disk**, 47 mm in diameter.

**4.4.1.5 SDB copolymer cartridge**.

**4.4.1.6 Sampler holder**, parts of the holder for the solid phase disk or cartridge that contact the sampler should comprise Teflon®.

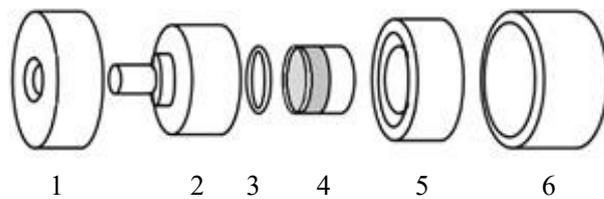
**4.4.1.7 Glass centrifuge tube**, 10 ml.

**4.4.1.8 Laboratory sampling facilities**, hygrometer, thermometer, barometer.

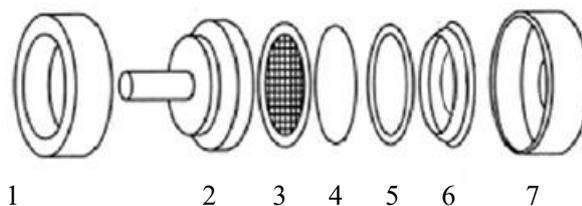
**4.4.1.9 Solvent**, acetone for residual agricultural chemical test, free of blank values (solvent shall be tested for the absence of phthalate blank values).

**4.4.1.10 Internal standards**, suitable are, e.g. the ring-deuterated compounds D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP as well as the non-deuterated diallyl phthalate (DAIP); see Clause 5 and Table 3.

4.4.1.13 GC-MS,  
 chromatographic  
 with a mass  
 detector.



gas  
 (GC) system, fitted  
 spectrometric (MS)



**Key**

- 1 Pump side cap (made of aluminium)
- 2 Screen holder (made of Teflon®)
- 3 Support screen (made of Teflon®)
- 4 Solid phase disc
- 5 O-ring (made of Teflon®)
- 6 Solid phase disc retainer (made of Teflon®)
- 7 Air sampling side cap (made of aluminium)

**Figure X — Scheme of holder for solid phase disk**

**Key**

- 1 Pump side cap (made of aluminium)
- 2 Cartridge holder (made of Teflon®)

- 3 O-ring
- 4 SDB copolymer cartridge
- 5 Cartridge retainer (made of Teflon®)
- 6 Air sampling side cap (made of aluminium)

### **Figure X — Scheme of cartridge holder**

#### **4.4.2 Sampling**

After installing the solid phase disc or cartridge in the sampler holder, wrap the entire holder assembly with aluminium foil, put in a closed metal container and carry to the measurement site. Then, prepare two identical holders separately, one for the operation blank (to be kept in the analysis facilities until sampling is completed), the other for transport to the measurement site and intended as the travel blank.

For sampling, place the holder 1.2 to 1.5 m above the measurement site and connect it to the suction pump. Run the suction pump and collect the sample air at a flow rate of 2 l/min to 10 l/min for 8 to 24 h.

After sampling, detach the holder from the suction pump, wrap in aluminium foil, store in a closed metal container and transport back to the analysis facilities. The holder for the travel blank test should be handled in the same manner as the sampling holders, minus the air sampling procedure.

Furthermore, record the weather conditions at the time of measurement (such as air temperature, humidity and pressure) and the sampling details (such as start and end time of air sampling and volume of air sampled).

**NOTE** For the solid phase disc holder, disassemble the parts into pieces, place them in a metal bucket or glass beaker before use, perform ultrasonic cleaning in acetone for 10 min, air dry and assemble the cleaned solid-phase disc. At that time, use a pincette that has been ultrasonically cleaned in acetone for 10 min. Cartridge holders do not require cleaning before use. When mounting the cartridge in the holder, wash your hands with soap and be careful not to directly touch the air sampling side of the cartridge.

The operation blank test is performed to confirm the extent of contamination from the environment in the preparation of the test solution.

The purpose of the travel blank test is to confirm the extent of contamination during the time from sampling to sample solution analysis. In the case the travel blank value is equal to or lower than the operation blank value, it is confirmed that there is no contamination during transfer. If the travel blank value is larger than the operation blank value, contamination occurred during transport and the origin of contamination should be pursued. Measures should be taken to prevent contamination during the retest. In calculating the concentration in air, the travel blank value is subtracted from the measured value.

#### **4.4.3 Test solution preparation**

Remove the solid phase disc from the holder and fold it into a glass centrifuge tube. Remove the cartridge from the holder and transfer the internal SDB copolymer resin to a glass centrifuge tube. Add 5 ml of acetone and 5  $\mu$ l of internal standard solution to the centrifuge tube extract ultrasonically for 20 min and centrifuge at 2,500 rpm for 10 min; then, use the supernatant as the test solution.

## 5 Calibration

### 5.1 General

Phthalates present in indoor environments tend to undergo gas-particle-partitioning which is mainly characterized by the vapour pressure of the individual compound. Phthalates exhibiting high vapour pressures are most likely found in the gas phase whereas phthalates with low pressures tend to condense and are predominantly found in the particle phase. Therefore, some phthalates like DPhP, DiNP, DiDP, and DiUP are not normally present at detectable concentrations in indoor air. Those compounds will be found in solvent wipe samples and house dust samples. Methods for screening phthalates in solvent wipe tests and house dust are described in [Annex B](#) and [Annex C](#), respectively. [Table 2](#) gives an overview for a range of phthalates and their occurrence in air samples or in house dust as well as wipe samples.

**Table 2 — Ascertainable phthalates in the various media**

[Table 2 is omitted]

A calibration shall be performed in order to specify the concentration and working range to be determined, respectively. A multiple calibration (at least a 5-point calibration) is required for the establishment of the basic calibration. It shall be repeated regularly, at the latest after substantial changes of the measurement system. A multiple calibration (at least a 3-point calibration) shall be performed for the validation of the calibration function.

The ring-deuterated compounds listed in [4.2.2](#) as well as the non-deuterated diallyl phthalate (DAIP) are suitable as internal standards (based on ISO 18856).

### 5.2 Calibration of the thermal desorption method

A minimum 5-point thermal desorption GC-MS calibration shall be performed by desorbing a blank tube and preparing standard tubes at 4 or more different levels covering the work range. Methanol is used as solvent. A detailed example for a calibration procedure is given in [Annex D](#).

### **5.3 Calibration of the solvent extraction method**

A minimum 5-point solvent extraction GC-MS calibration shall be performed by desorbing a blank tube and preparing standard tubes at 4 or more different levels covering the work range. More calibration points can be added if an extended calibration range is required. Either toluene or TBME is used as solvent. A detailed example for a calibration procedure is given in [Annex E](#).

## 6 Identification and quantification

### 6.1 Mass spectrometric analysis

During phthalate breakup through electron ionization, the anhydride fragment with a mass to charge ratio ( $m/z$ ) of 149 forms the base peak. The masses usually used in SIM mode are listed in [Table 3](#).

Specific problems arise during quantification of the isomer mixtures, e.g. nonyl, decyl and undecyl phthalates. Since isomeric phthalates fragment stronger than their n-compounds, the determination of phthalates using the ion  $m/z = 149$  and the response factor of the corresponding n-compound leads to a result that lies lower than the actual value. Thus, e.g. DEHP and DiBP show an approximately 20 % lower detection sensitivity towards their n-compounds upon quantification by means of  $m/z = 149$ . The lower results for components with longer chains can amount to 50 %.

**Table 3 — Mass traces (SIM masses)**

[Table 3 is omitted]

When DAIP is used as internal standard, it is necessary to confirm that the retention times of DAIP and 4-NP are not identical.

In addition, numerous peaks in the chromatogram are obtained in the case of the isomeric nonyl, decyl and undecyl phthalates (especially in house dust samples or solvent wipe samples) <sup>[17][18][19]</sup> (see [Figure 3](#)). Thus, for the same concentration, the height and the area of the individual peaks within a peak pattern of this type are smaller than for the phthalates consisting of only one isomer, e.g. DEHP. Smaller concentrations of the isomeric nonyl and decyl phthalates can present difficulties with conforming identities compared with the same concentrations of phthalates consisting of a single isomer. Hence, the achievable quantification limits for isomer mixtures are higher than for the common phthalates.

If several different isomer mixtures are present in a single sample (e.g. nonyl and decyl phthalates), then an exact quantification of the single isomer mixture is no longer possible <sup>[17]</sup>. Two different approaches can be attempted to identify the mixtures and to quantify them by approximation:

[Figure 3 is omitted]

a) Mass trace  $m/z = 149$

b) Mass trace  $m/z = 307$

**Key**

X retention time

Y strength of the signal

NOTE Source: personal communication R. Nagorka.

**Figure 3 — Superimposed GC-MS chromatograms of a DiNP standard and a DiDP standard**

The identification and quantification takes place using the specific masses  $m/z = 293; 307; 321$  according to [Table 3](#). This is, however, related to a sensitivity loss. Furthermore, the specific masses of the isomer mixtures cannot be clearly allocated ([Figure 3](#)).

The identification and determination of the integration times takes place using the specific masses  $m/z = 293; 307; 321$  according to [Table 3](#).

Quantification takes place using the mass  $m/z = 149$ . The integration limits are determined within the overlapping range of both peaks (see [Figure 3](#)). This inaccurate determination of the integration window can lead to substantial uncertainties.

The selected quantification method shall be recorded in the test report. Yet, another problem is that the suppliers of analytical standards are far from covering the band width of the commercially used semivolatile phthalates. More importantly, these analytical standards can have a substantially different composition as exemplified in [Figure 4](#). It shows the substantial mass trace  $m/z = 149$  of two different commercially available DiNP mixtures. Both DiNP mixtures show different peak patterns with a different retention range. Also, standards with the same CAS number can reveal different compositions.

[Figure 4 is omitted]

**a) Producer A**

**b) Producer B**

NOTE Source: personal communication R. Nagorka.

**Figure 4 — GC-MS chromatograms ( $m/z = 149$ ) of two different DiNP standards**

Figure 5 shows a typical chromatogram of an air sample with a laboratory blank value and calibration exemplified by a Florisil®<sup>2</sup> processing.

[Figure 5 is omitted]

**a) Chromatogram of a laboratory blank value from a Florisil®<sup>2</sup> tube spiked with the IS and concentrated. IS (DAIP): 17,02 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, DEHP: 29,65 min**

**b) Chromatogram of a calibration standard of 1 mg/l DMP: 11,20 min, DEP: 14,04 min, IS (DAIP): 17,02 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, BBP: 26,93 min, DEHP: 29,63 min, DOP: 31,99 min**

**c) Chromatogram of a processed air sample. IS (DAIP): 17,04 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, BBP: 26,95 min, DEHP: 29,66 min**

**Figure 5 — Typical chromatograms of an air sample**

## 7 Establishment of calibration curves and calculation of the analyte mass

### 7.1 Establishment of calibration curves

A calibration curve is established by using calibration solutions. The calibration procedure is described in [Annex D](#) for the thermal desorption method and in [Annex E](#) for the solvent extraction method. To establish the calibration function, the ratio of the peak area of the fragment ion trace of the analyte to the peak area of the fragment ion trace of the internal standard is calculated. The calibration function is given by [Formula \(1\)](#):

$$v_{PA} = bm + a \quad (1)$$

where

$v_{PA}$  is the peak area ratio (ratio of the peak area of the analyte to the peak area of the internal standard);

$a$  is the intercept;

$b$  is the slope in  $\mu\text{g}^{-1}$ ;

$m$  is the analyte mass in  $\mu\text{g}$ .

A linear regression analysis using the known analyte masses,  $m$ , and the corresponding peak area ratios,  $v_{PA}$ , is performed. In addition to the intercept,  $a$ , and the slope,  $b$ , mentioned above, the regression analysis also gives the parameters  $s_a$ ,  $s_b$ ,  $r$ , and  $s_{y,x}$

where

$s_a$  is the standard deviation of the intercept;

$s_b$  is the standard deviation of the slope;

$r$  is the linear correlation coefficient;

$s_{y,x}$  is the standard deviation of the regression (standard deviation of the estimate);

$n$  denotes the number of measurement points.

## 7.2 Calculation of the analyte mass

First of all, the ratio of the peak area of the analyte to the peak area of the internal standard is established ( $v_{PA}$ ). The analyte mass,  $m$ , in  $\mu\text{g}$  is calculated using the peak area ratio and the regression coefficients (slope and intercept). Assuming  $m = m_{\text{sol}}$ , i.e. the analyte mass refers to the mass of analyte in the measurement solution, the rearrangement of [Formula \(2\)](#) gives:

$$m_{\text{sol}} = (v_{PA} - a) / b \quad (2)$$

$m_{\text{sol}}$  is the analyte mass in the measurement solution in  $\mu\text{g}$ .

Assuming  $m = m_{\text{tube}}$ , i.e. the analyte mass refers to the mass of analyte in the thermal desorption tube, the rearrangement of [Formula \(1\)](#) gives [Formula \(3\)](#):

$$m_{\text{tube}} = (v_{PA} - a) / b \quad (3)$$

$m_{\text{tube}}$  is the analyte mass in the thermal desorption tube in  $\mu\text{g}$ .

If the value for intercept is not significantly different from zero,  $m_{\text{sol}}$  and  $m_{\text{tube}}$  can also be calculated by using [Formula \(4\)](#):

$$m_{\text{sol}} = v_{PA} / b \quad (4)$$

or [Formula \(5\)](#):

$$m_{\text{tube}} = v_{PA} / b \quad (5)$$

A t-test with zero hypothesis  $H_0: a = -\alpha$  (with  $\alpha = 0$ ) is used to prove if the intercept,  $a$ , deviates significantly from zero. The test parameter,  $\hat{t}$ , is calculated here according to the algorithm <sup>[20]</sup> in [Formula 6](#):

$$\hat{t} = |a| / s_a \quad (6)$$

The calculated  $\hat{t}$ -value is then compared with the tabulated  $t$ -value:  $t_{\text{tab}} = t_{95\%, n-2}$  (see [Table 4](#)).

If the calculated  $\hat{t}$ -value exceeds the tabulated  $t$ -value, the zero hypothesis (intercept is equal to zero) shall be rejected; that is, the intercept shall be considered by the concentration calculated based on the peak area ratio,  $v_{PA}$  [see [Formulae \(2\)](#) and [\(3\)](#)].

**Table 4 — Values of the  $t$ -distribution**

[Table 4 is omitted]

## 8 Calculation of indoor air concentrations

The indoor air concentrations are determined from measurement solutions according to Formula (7):

$$c_A = m_{\text{sol}} / V_A \quad (7)$$

where

$c_A$  is the analyte concentration in the indoor air in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$m_{\text{sol}}$  is the analyte mass in the measurement solution in  $\mu\text{g}$ ;

$V_A$  is the sampling volume in  $\text{m}^3$ .

The indoor air concentrations are determined from thermal desorption tubes according to Formula (8):

$$c_A = m_{\text{tube}} / V_A \quad (8)$$

where

$c_A$  is the analyte concentration in the indoor air in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$m_{\text{tube}}$  is the analyte mass in the thermal desorption tube in  $\mu\text{g}$ ;

$V_A$  is the sampling volume in  $\text{m}^3$  under sampling conditions.

## 9 Performance characteristics

### 9.1 Detection limit

The analytical detection limit (LOD) is usually defined as a signal-to-noise ratio of 3:1, where the noise of the baseline of the native mass trace used for quantification is measured in a signal-free window corresponding to the 10-fold signal width at half signal height before the anticipated signal. Due to the potential significance of matrix interferences, samples, not standards, shall be used to determine detection limits.

### 9.2 Quantification limit and problems related to the blank values

The analytical quantification limit (LOQ) is calculated as a signal-to-noise ratio of 9:1 here. The user shall determine the quantification limit based on validation measurements.

LOD and LOQ are generally dependent on:

- sampled air volume,
- general level of air contamination in the laboratory,
- detection limit of the apparatus under the given analytical conditions (including detector sensitivity, selectivity and split ratio)
- final volume of the analysis solution (specific to the determination of detection limits for solvent extraction methods),
- injection volume (specific to the determination of detection limits for solvent extraction methods),
- system blank levels including sorbent and solvent background.

During the phthalate analysis, the quantification limit is dominated by the occurrence and the fluctuations of the field blank value (see [Table 5](#)). It is therefore inappropriate to determine the quantification limits based on calibration and declare them as quantification limits of the method. For blank values exceeding the ninefold of the noise, the quantification limit of the method is defined as

the double of the field blank value of the sample series (see 10.1). Measured values below the respective quantification limit are indicated as “< LOQ”. As a matter of principle, the numeric value of the quantification limit shall be recorded.

The field blank values shall be calculated on the analogy to Clause 7 and Clause 8 and shall be referred to the respective sampling volume. The results of the field blank values shall be documented individually for all analytes. They are not used as correction of the results but only for a better interpretation of the measured values.

**Table 5 — Example for average laboratory blank value and background value (ambient air) during indoor air sampling by means of Tenax® TA<sup>1</sup> tubes**

[Table 5 is omitted]

In the blank test with ODS solid phase disk and SDB copolymer cartridge, DEP, DBP, and DEHP were detected from all adsorbents (Table X), while the two other target phthalates – DiBP and BBP – were not detected<sup>[X]</sup>.

**Table X — Blank values of phthalates in each adsorbent (n=3; ng ± s.d.)**

Analyte	ODS disk A	ODS disk B	SDB cartridge
DEP	2.0 ± 0.10	2.6 ± 0.20	1.3 ± 0.20
DiBP	<0.2	<0.2	<0.2
DBP	23.6 ± 3.0	30.1 ± 4.5	10.1 ± 1.5
BBP	<1.0	<1.0	<1.0
DEHP	23.0 ± 5.6	32.7 ± 4.4	13.7 ± 2.8
Internal standards: D <sub>4</sub> -DBP, D <sub>4</sub> -BBP, D <sub>4</sub> -DEHP			

### 9.3 Reproducibility standard deviation and repeatability standard deviation

A round robin test was performed for validation of the two analytical methods for indoor air described in this document <sup>[5]</sup>. The samples for the round robin test consisted of:

- a) a solution containing four phthalates for spiking the Tenax®<sup>1)</sup> thermal desorption tubes, and/or
- b) a Florisil®<sup>2)</sup> adsorption tube spiked with four phthalates.

The thermal desorption tube was analysed according to 4.2 and the Florisil®<sup>2)</sup> adsorption tube was analysed according to 4.3. The results are compiled in Table 6. The results prove the comparability of the two methods. Although one of the methods was always applied by the laboratories for the first time, the comparison of the reference values demonstrates the practicability of both methods and the correctness of the results within an acceptable variance.

**Table 6 — Results of the analysis of the round robin test with the respective reference value, average value, relative standard deviation and median**

[Table 6 is omitted]

A round robin test for phthalate analysis was performed in 2005 by the State Health Office of Baden-Württemberg, Germany, where a phthalate solution of unknown concentration was forwarded.

The 28 participants analysed the samples according to the respective internal methods; the results are shown in Table 7. In addition, a mixed dust sample of different house dusts sieved to  $\leq 63 \mu\text{m}$  was analysed by 26 participants. These results are shown in Table C.2.

**Table 7 — Results from a round robin test for phthalate analysis in a solution <sup>[2]</sup>**

[Table 7 is omitted]

## **10 Quality assurance**

### **10.1 Method verification and determination of blanks**

Due to the ubiquitous distribution especially of the plasticizers DiBP, DBP and DEHP and since the measured values are frequently in the range of the quantification limit, the blank values play a significant role for phthalates analysis. It is therefore recommended to measure the results of the field blank values continuously and to make a record by, e.g. a control chart in order to identify blank value changes. Problems to determine blank values are discussed in [Annex H](#).

#### **10.1.1 Field blank value of the indoor air**

The entire method shall be verified regularly and with each sample series by the determination of field blank values. A field blank sample of the indoor air is a sample that is obtained in an identical manner as the actual sample, however, without sucking air through the sampling equipment. The adsorbent agents shall not be exposed to the ambient air for a longer time than the exchange of the sampling head requires. In this way, the field blank value enables, among other things, also statements with regard to contaminations during transport, to the sampling set-up and to the entire course of the analysis. Field blank values are not subtracted from the sample result.

#### **10.1.2 Analytical laboratory blank value**

In addition, a laboratory blank value of all analytes shall be determined after larger changes of the analytical method by means of a blank value sample that covers the entire analytical method including extraction, cleaning and quantification. This procedure is also recommended following the analysis of a sample with values that exceed the previous concentration levels by a factor of 10.

### **10.2 Measures for blank value minimization**

The following measures have been proven successful for minimization of the blank values that significantly influence the quantification limit:

- sealing (e.g. aluminium foil) the operating materials after heating to minimize dust intrusion,
- blank value verification of chemicals and operating materials, especially solvents,
- fitting and airtight sealing of the sampling media in the laboratory,

- transportation and storage of the samples and sampling media in phthalate-free containers (aluminium foil, glass bottles with grinded glass plugs, screw-cap flasks without synthetic seals),
- avoidance of plastic gloves, labels, hand creams, paper containers especially of waste paper, etc.,
- use of phthalate-free equipment and materials, e.g. cotton gloves, polytetrafluoroethylene (PTFE) droppers (e.g. Burky Multipette), storage of the injection needles in solvents free of blank values, septum-free injection (e.g. Merlin Microseal).

### **10.3 Documents**

The questionnaire in ISO 16000-1 should be used for indoor air studies. An example of a sampling protocol is shown in Annex I as additional sampling documentation.

## **11 Interferences**

During sampling, transport and analysis of phthalates, it shall be borne in mind that numerous materials and operating materials are equipped with the investigated analytes and can thus lead to a significant contribution to the blank values. The measures for minimization of blank values are described in Clause 10.

The varying composition of the commercially available reference materials of the isomer mixtures constitutes a specific problem. The uncertainties during identification and quantification of isomer mixtures are described in 6.1.

## **Annex A**

(informative)

### **General information on phthalates**

#### **A.1 Properties and occurrence**

Phthalates are various, predominantly aliphatic diesters of the ortho-phthalic acid (1,2-benzene dicarbon acid; see [Figure A.1](#)). A recent overview of production, application, substance properties and legal regulations can be found in Reference [10]. Approximately one million tons of phthalates are produced annually in Western Europe. More than 90 % are used as plasticizers of soft PVC. In 2004, the market share of phthalate-free plasticizers in Western Europe was 7 %. Soft PVC consists on average of 30 % to 35 % of plasticizers. Products of or with soft PVC are found in almost all households: floorings, artificial leather, wallpaper, shower curtains, electric cables, baby articles, children's toys, wrapping materials, shoes, sports and leisure articles as well as interior panelling of motor vehicles can thus contain phthalates. Numerous medical products such as blood bags and hoses also consist of soft PVC.

The five most frequently used phthalates are DiDP, DiNP, DEHP, DBP and BBP. An overview of the most important phthalates, their acronyms and several relevant substance properties can be found in [Table A.1](#). These phthalates can be determined in indoor air, solvent wipe test or in house dust by means of the analytical methods specified by this document.

DEHP has been the most frequently used phthalate for a long time. Consumption in Western Europe was approximately 460 000 t in 1999; corresponding to nearly 42 % of the total plasticizer consumption. This share dropped to 22 % in 2004 at an almost steady overall plasticizer consumption. DEHP is utilized to approximately 97 % as plasticizer in PVC. Impacts on fertility, reproduction and offspring development have been proven for DEHP, and for BBP and DBP as well in experimental studies on animals with the result that these three phthalates have been classified according to EU Directive 67/548/EEC as reproduction toxic (reproduction endangering) and hence as hazardous substances.

DiNP and DiDP are isomer mixtures, potentially also containing common isomers. DiNP is a mixture from esters of the o-phthalic acid with C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>- alcohols (C<sub>9</sub>-rich). Owing to different production procedures, two DiNP mixtures differing in their isomer content are commercially available. In the case of DiDP, the isomer mixture contains esters of the o-phthalic acid with C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-alcohols (C<sub>10</sub>-rich).

The exact content of the mixtures is known neither for DiNP nor for DiDP. DiNP and DiDP are by now the most utilized phthalates in Europe. Their common share of the plasticizer consumption amounted to 58 % in 2004. This corresponds to 580 000 t.

Both phthalates are predominantly utilized in PVC applications and have partially substituted DEHP in recent years.

In 2004, the BBP consumption in Europe was almost 195 00 t. Almost 60 % are used as plasticizers of PVC. About 40 % are utilized in other polymers, e.g. in sealants on polysulfide, polyamide and acryl base, as well as in adhesives, dyes and varnishes.

Almost 260 00 t DBP were produced in Europe in 1998. Approximately 30 % of DBP goes into the production of dyes, dispersions, varnishes and adhesives. In addition, DBP as well as DEP is contained in some medicine capsules. Cosmetics continue to contain both DMP and DEP.

The phthalates DBP, DiBP, DEHP are contained in garbage and recycling products, especially in waste paper in the ppm range. The pollution of waste paper and the contamination risk related shall be considered during sampling and analysis.

Table A.2 provides examples for phthalate contents in indoor air samples from an exposure survey with no reference to a particular occasion <sup>[12]</sup>. Processing took place by thermal desorption according to 4.2.

### **Table A.1 — The most important phthalates and selected physical properties**

[Table A.1 is omitted]

[Figure A.1 is omitted]

#### **Key**

R1 aliphatic substituents

R2 aromatic substituents

### **Figure A.1 — Basic structure of phthalates**

## A.2 Release and environmental behavior

**Table A.2 — Phthalate contents in indoor air samples in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $n = 34$ ); limit of quantification LOQ always  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , LOQ for DEHP  $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$**

[Table A.2 is omitted]

Phthalates and other plasticizers are distributed only physically within the polymer matrix, and are not chemically bound. Hence, phthalates can slowly but steadily diffuse out of the products during application and can volatilize in ambient air. With the exception of the volatile DMP, phthalates belong to the semivolatile organic compounds (SVOC). Hence, they possess a specific potential to adsorb particles in the air. Phthalates can therefore be found in interior spaces not only in indoor air [6][7][8][12][13][14] but also in house dust [7][8][9][10][14]. Moreover, during the production, processing, and packing of food, the fat-soluble phthalates can get directly into the food chain. The exposure of the European population to eight phthalates is described in detail in Reference [15]. The main exposure of the general population to phthalates takes place via foodstuffs and inhalation. For DEP and DBP, the exposure of teenagers and adults to phthalates is dominated by dermal reception via body care products and cosmetics. With nurslings and infants reception of DEHP and DiNP takes place predominantly orally because plasticizers from toys and baby articles can be solved by the saliva. Furthermore, oral reception of house dust plays a not negligible role. Phthalates arrive directly into the blood stream during application of medical products like hoses, probes and blood bags.

In addition to a direct spreading (e.g. of pesticides), the outdoor release of phthalates takes place also from materials by evaporation, washout and wear. Phthalates can be transported over long distances by air; hence, these substances are globally distributed. In the waters, phthalates adsorb on floating matter. DEHP and other phthalates are persistent under anaerobic conditions and are therefore intensely accumulated in sediments.

## A.3 Regulatory background

The phthalates DEHP, BBP and DBP in toys and baby articles are by now forbidden throughout the European Union (Directive 2005/84/EU dated 14.12.2005). Furthermore, the application of DiNP, DiDP and DOP is prohibited in toys and baby articles that can be taken in the mouth. In preparations

like dyes and varnishes, which are passed to private end users, as well as in cosmetic products, DEHP, BBP and DBP are by now also prohibited throughout the EU. Plasticizer-free material alternatives already exist for most of the soft PVC products. Plastics on the basis of polyolefines such as polyethylene (PE) or polypropylene (PP) are generally free of plasticizers.

## **Annex B**

(informative)

### **Screening phthalates in solvent wipe tests**

#### **B.1 Measurement strategy**

The reason for investigations by solvent wipe samples can be, e.g.:

- screening examinations towards localization and identification of sources (see [Figure B.1](#)),
- detection of possible surface contaminations,
- fogging problems (“black dust”).

The phthalate concentrations in the solvent wipe samples from surfaces of inert phthalate-free materials frequently range from approximately 1 µg/m<sup>2</sup> to 1000 µg/m<sup>2</sup>. With fogging samples, concentrations higher by an order of magnitude can occur (especially for DEHP partially > 10 mg/m<sup>2</sup>). Due to this extensive concentration range, the following processing instruction and the practical example are purely indicative (see [Table B.1](#)).

[Figure B.1 is omitted]

#### **Key**

X retention time

Y strength of the signal

**Figure B.1 — Ion trace chromatogram (m/z = 149) of a wipe sample of a phthalate containing wall coating (screening analysis without IS)**

#### **B.2 Selection of a surface for sampling**

The selection of the sampled surface shall be accurately justified and documented. Solvent wipe samples should preferably be performed on non-absorptive surfaces (glass, metal, ceramics, plastics,

etc.) The sampled surface is dependent on the measurement task and the anticipated concentration. It should be approximately 10 cm × 10 cm.

It is recommended to test the surface selected for the examination for solvent resistance prior to sampling.

### **B.3 Sampling and conditioning of the wipe sample of solvents**

#### **B.3.1 Sampling**

Sampling shall take place using phthalate-free substrates. Aluminium oxide wool sterilized by heating or pre-extracted wiping cloths have been proven suitable. The substrate is moistened with a suitable solvent (TBME, toluene, ethanol) depending on the solvent resistance of the surface. The selected surface is wiped with the moistened material three times forming slightly overlapping courses by the use of cleaned tweezers or metal pliers (see [Figure B.2](#)). The process is repeated on the same surface, if necessary, with a second solvent. Likewise, unloaded substrates that have been moistened in the same way are taken as blank value samples. The samples are securely packed (e.g. in aluminium foil or glass bottles) in order to avoid contamination.

[Figure B.2 is omitted]

#### **Figure B.2 — Sampling of solvent wipe samples**

**Table B.1 — Phthalate contents in µg/m<sup>2</sup> in solvent wipe samples from a windowpane (450 cm<sup>2</sup>) during a measurement with no reference to a particular occasion**

[Table B.1 is omitted]

#### **B.3.2 Extraction and analysis (Practical example)**

If the substrates have been packed after sampling in glass bottles, it is recommended to perform the extraction directly in these bottles and not to transfer the substrates to any other vessels. Alternatively, the samples are transferred to the laboratory to glass flasks or glass bottles (volume 50 ml) and mixed

with 20 ml solvent and with 10 µl of the internal standard solution with concentration of 100 mg/l. The flasks or bottles are closed, effectually shaken and treated in a ultrasonic bath for 30 min. 10 ml of the supernatant is reduced to 0,5 ml under vacuum control. Attention should be paid in this process not to reduce to dryness. The concentration of the internal standard in the concentrated extract amounts here to 1,0 mg/l. The concentrated extracts are analysed.

The practical example described here is suitable for a concentration range from 5 µg/m<sup>2</sup> to 1000 µg/m<sup>2</sup> for a sampled surface of 10 cm × 10 cm. If even higher concentrations are found or anticipated in the wipe samples, then the amount of the internal standard and the solvent as well as the supernatant thickening shall be adjusted.

If very high phthalate concentrations are expected in the wipe samples, as it can be the case with, e.g. the “fogging“ problems, then the substrates can initially also be extracted with (e.g., 20 ml) solvent without addition of an internal standard. Subsequently, a small sample of the supernatant (maximally 100 µl) is then taken for the analysis and the approximate concentration is calculated. The required quantity of the internal standard and the solvent, as well as the concentration factor, can then be determined based on this information. However, after addition of the internal standard, the sample shall again be effectually shaken and treated for 30 min in the ultrasonic bath. This procedure is particularly advisable in case of anticipated very high concentrations in wipe samples; the volume error occurring thereby is negligible.

#### **B.4 Computation of the result**

Provided the intercept is not significantly different from zero, then Formula (B.1) is valid:

$$m = v_{PA} / b \tag{B.1}$$

where

$m$  is the analyte mass in the sample extract in µg;

$v_{PA}$  is the calculated peak area ratio;

$b$  is the slope of the calibration function in µg<sup>-1</sup>.

The final result, the concentration  $c_A$  of the investigated compound on the sampled surface, are calculated by Formula (B.2):

$$c_A = m / A \quad (\text{B.2})$$

where

$c_A$  is the concentration of the investigated compound on the sampled surface in  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ;

$m$  is the analyte mass in the sample extract in  $\mu\text{g}$ ;

$A$  is the sampled surface in  $\text{m}^2$ .

## **Annex C**

(informative)

### **Screening phthalates in house dust**

#### **C.1 Definition and characterization of house dust**

Dust originates from a number of natural and anthropogenic sources and therefore, varies considerably in chemical and biological composition. In addition, the physical properties of dust are of importance, of which the size of the individual particles is by far the most important. Particles up to an aerodynamic diameter of about 30 µm are mainly encountered as suspended particulate matter in air, whereas larger particles are generally sedimented in the form of dust precipitation.

In the context of this document, the term “house dust” is intended to mean all types of particles which are encountered indoors in deposited form in order to delimit this term from “suspended particulate matter”. The dust may be solids of the most varied inorganic or organic materials which can be of natural or synthetic origin. The term includes not only fractions which originate indoors themselves, but also those which are introduced from the outside.

The finer constituents consist, inter alia, of skin flakes and hairs of animals and humans, the abrasion of textiles and fittings (for example, fibres from clothing and carpets), inorganic materials such as sand, loam and clay, food crumbs and soot particles and dusts from combustion processes (smoke) and microorganisms, fungal spores and pollen are also present. Coarser constituents consist, inter alia, of plant parts such as leaves and needles, hairs, stones and sand. House dust thus includes equally particles having diameters in the sub-millimetre range and in the range of several millimetres having round, polygonal or fibrous shape.

In addition to the size distribution of the particles, the content of the organic and inorganic material in house dust also varies. The house dust from kindergartens frequently consists almost completely of inorganic materials such as sand, loam and clay from sand pits. House dust from the residences of animal owners having at the same time heavy abrasion of carpets can consist virtually solely of organic material. Thus, the content of organic matter (measured using the loss on ignition) in house dust can be between <5 % and >95 % [21]. With regard to the analyses of phthalates in house dust, special attention shall be paid to the fact that plastic particles within the dust sample can lead to increased phthalate contents (false-positive results).

Particularly, the “age” of the house dust, that is the time for which the dust has laid on the ground, affects the contents level of substances, since the substances originating from the most varied sources accumulate with time in the dust. In this document, a distinction is made between old dust and fresh dust. Old dust is dust of unknown age as may frequently be found on surfaces of fittings (cupboards etc.). Fresh dust is defined here as dust whose age is determined by the measurement planning and is known exactly (usually one week).

Also, employing differing sampling methods influences the results of the study of house dust and its constituents. With respect to a later study of constituents in the collected house dust, it should be taken into account, for example, that during sampling of a surface by vacuuming, losses can occur for substances which have a sufficiently high vapour pressure due to vaporization from the matrix during sampling.

## **C.2 Measurement strategy**

The reason for the investigation of house dust samples can be, e.g.:

- screening examinations for the pre-assessment of the contamination,
- orienting measurements for qualitative determination of the phthalate spectrum.

Dust sampling serves in particular the determination of semivolatile compounds, which are preferentially accumulated in dust. It serves as a screening method for the definition of the phthalate spectrum and can indicate the existence of sources. During the investigation of old dust, it shall be taken into account that the pollution might be caused by sources that are no longer existing.

During sampling of house dust, the ubiquitous distribution of phthalates shall be considered in order to avoid contamination of the sample. The hints in Clause 10 shall thereby be particularly observed. For these reasons, the following preparation specification and the practical example are purely indicative (see Table C.1). Table C.1 provides examples for typical phthalate concentrations in unsieved dust samples <sup>[14]</sup>. The primary sources of DEHP, DBP and BBP can be identified by means of solvent wipe samples. The measured dust concentrations prove that source identification by means of dust analysis is hardly possible.

At least one internal standard compound is required for air samples; at least two internal standard compounds are required for house dust samples and solvent wipe samples.

### **C.3 Apparatus, operating materials and chemicals for sampling and analyses**

**C.3.1 Filter**, glass fibre filter, diameter 50 mm to 80 mm (adapted to the sampling system), free of binder, conditioned as follows: heating to 500 °C for 2 h, cooling in the transport vessel, weighing (accuracy  $\pm 0,1$  mg), storing in the transport vessel.

**C.3.2 Transport container for filters**, suitable vessel, free of phthalates, for example, petri dish made of glass with suitable diameter.

**C.3.3 Ground glass tubes**, for dust sample intake for further extraction.

**C.3.4 Solvent**, e.g. tertiary butyl methyl ether (TBME) or toluene, free of blank values, for residue analysis.

**C.3.5 Ultrasonic bath.**

**C.3.6 Centrifuge.**

### **C.4 Preparation of the room for sampling**

Before fresh dust is sampled, at a defined time interval (e.g. one week) all of the area to be sampled later is cleaned thoroughly by wet wiping off. This thorough cleaning serves to produce a reproducible initial state. In the time between the thorough cleaning and sampling, the area to be sampled should not be cleaned further by the occupants. If analytical results relevant to a decision are required, the thorough cleaning shall be performed by the measurement institute. The selection of the area to be sampled should be made carefully on site with respect to the greatest possible representativeness taking into account the particular problem, and the selection made shall be documented. The material obtained is stored as a reference sample for any control purposes.

Alternatively, a sampling area free of contamination can be prepared by carpeting of aluminium foil that can be examined after a defined time interval (e.g. one week).

## **C.5 Sampling**

Sampling can take place by dust suction using a suitable sampling attachment on vacuum cleaners (e.g. modified sampling heads equipped with 5 cm to 8 cm glass fibre filters) or using flat filter systems.

The sampling area should at least be 2 m<sup>2</sup> and is slowly vacuumed in a lamellar way. Only smooth floorings and surfaces free of phthalates are suitable for sampling. When house dust is sampled from floorings, depending on the condition of the floor covering, during the vacuuming process not only particles from the surface of the floor covering, but also particles from any open joints and intermediate spaces of the floor can also be taken up. This is of importance particularly if the material of the floor foundation contains substances which are to be determined in the house dust. Indication of the sampling location as well as material and condition of the sampling surface is essential for the test report (see [Annex I](#)).

The minimal weighted sample of the dust quantity used for extraction should amount to approximately 50 mg. Typical foreign matter such as paper clips, foil rests or similar are sorted out with tweezers.

The possibility of contamination by the used vacuum cleaner and/or the material of the vacuum cleaner bag cannot be avoided for the analysis of sent vacuum cleaner bags. Even if the unused material of the vacuum cleaner bags is examined, in parallel, an additional blind value caused e.g. by the vacuum cleaner is possible. For this reason, the examination of sent vacuum cleaner bags regarding phthalates and other plasticizers is not reasonable.

## **C.6 Apparatus blank value for sampling of house dust**

For the house dust sampling, field blank values are in a strict sense hardly realizable due to the high fluctuation width. The establishment of an apparatus blank value is, however, required for validation of the sampling system in case of a new application or change of a system component (e.g. also for vacuum cleaner bags). Such apparatus blank value is gained in an identical manner as the actual sample. A suitable amount of a phthalate-free powder (e.g. silica gel or bentonite) from an inert surface is sucked instead of house dust.

## C.7 Sample preparation

The exposed glass fibre filter is re-weighted (accuracy  $\pm 0,1$  mg). Afterwards, the glass fibre filter and the dust are transferred completely to the extraction vessel. The sample is spiked with a suitable quantity of internal standard and mixed with sufficient solvent [2][9]. Further, the sample is effectually shaken for thorough wetting, extracted for 15 min in an ultrasonic bath and subsequently centrifuged (if required). An aliquot of the extract is transferred to an auto sampler vial and used for the GC-MS analysis (Clause 6). A typical concentration of the internal standard in the extract is, e.g. 1 mg/l.

The phthalates of lower concentration are determined from this raw extract by means of GC-MS analyses according to Clause 6. For example, DEPH generally requires an additional dilution.

TBME and toluene have been proven as suitable extraction solvents. The use of another slightly polar solvent is possible. Non-polar solvents (e.g. hexane) are not suitable. However, it shall be guaranteed that the same solvent is used for calibration and gas chromatographic determination of the sampling solution.

The use of automatic extractors (e.g. ASE) is possible. The advantage consists in the limited solvent volumes and the repeatable blank value. A precondition is the incorporation of phthalate-free connections and hoses. During the analysis of house dust, it shall be taken into account that plastic particles found in the house dust can be solved by the solvents and can irreversibly clog the transfer capillaries.

NOTE The extraction in Soxhlet is not advisable due to the problems related to blank values.

### Table C.1 — Phthalate concentration in unsieved dust samples in mg/kg

[Table C.1 is omitted]

## C.8 Presentation of results

The contents of the dust constituents are usually reported on a mass basis in mg/kg of dust, but report on an area basis in mg/m<sup>2</sup> is also possible if the area is precisely defined. Furthermore, the result may also be presented related to the deposition rate in mg/(m<sup>2</sup> d).

**Table C.2 — Results from a round robin test for phthalate analysis in a non-spiked  
≤63 μm-mixed dust sample**

[Table C.2 is omitted]

## **Annex D**

(informative)

### **Practical example for the calibration of the thermal desorption method**

#### **D.1 Solutions of the internal standard**

The solution is prepared as follows:

10 mg of one or more internal standards are solved in methanol and filled up to 10 ml. Afterwards, a further 1:50 dilution takes place. This procedure results in a solution with concentration 20 mg/l (= 20 µg/ml = 20 ng/µl). Commercially available solutions with the same concentration can be used as an alternative.

#### **D.2 Stock solutions**

The single compounds for preparation of stock solutions I recommended for air samples are shown in Table 2.

##### **D.2.1 Stock solution I of the phthalates**

The stock solutions I of the phthalates are prepared as follows:

50 mg of each of the above-mentioned phthalates (200 0 ng/µl) are solved in 25 ml methanol.

##### **D.2.2 Stock solution II of the phthalates**

Stock solution I is diluted with methanol by the factor of 8 (250 ng/µl).

1 µl of stock solution II and of the internal standard solution, respectively, are injected into a Tenax® TA<sup>1)</sup> tube for determination of the phthalate response factors.

#### **D.3 Calibration solutions**

The calibration solutions are prepared according to the scheme in Table D.1.

Methanol has been proven successful as solvent. The use of other solvents is possible. As long as other volatile organic compounds are determined with the same measurement system, possible contaminations by the used solvent (e.g. toluene, acetone) shall be considered.

**Table D.1 — Scheme for preparation of the calibration solutions for the thermal desorption method**

[Table D.1 is omitted]

## **Annex E**

(informative)

### **Practical example for the calibration of the solvent extraction method using Florisil®<sup>2)</sup>**

#### **E.1 Solutions of the internal standard**

The solution is prepared as follows:

10 mg of one or more internal standards are solved in TBME or toluene and are filled up to 100 ml. The result is a solution with concentration 100 mg/l (= 100 µg/ml = 100 ng/µl). Commercially available solutions with the same concentration can be used as alternative.

#### **E.2 Stock solutions**

The single compounds for preparation of stock solutions I recommended for the various media are shown in [Table 2](#).

##### **E.2.1 Stock solution I of the phthalates**

The stock solutions I of the phthalates are prepared as follows:

50 mg of each of the above-mentioned phthalates are solved and filled up to 100 ml. The resulting solutions are each with concentrations of 500 mg/l.

##### **E.2.2 Stock solution II of the phthalates**

2 ml of each of the stock solutions I are pipetted together in a 100 ml graduated flask and filled up to 100 ml. The result is a solution with concentrations of the respective phthalates of 10 mg/l.

Due to the chromatographic overlapping of the peaks of the isomer mixtures of DiNP, DiDP and DiUP (see Clause 6) for the analysis of house dust and wipe samples, it is recommended not to add the solutions of these phthalates to the combined standard solution II, but to prepare for each of these three phthalates a separate stock solution IIa (DiNP), stock solution IIb (DiDP), stock solution IIc (DiUP).

#### **E.3 Calibration solutions**

The calibration solutions are prepared according to the scheme in Table E.1.

TBME and toluene have been proven successful as solvents. The use of another slightly polar solvent is possible. Non-polar solvents (e.g. hexane) are not suitable. However, it shall be guaranteed that the same solvent is used for calibration and gas chromatographic determination of the sampling solution.

**Table E.1 — Scheme for preparation of calibration solutions for the solvent extraction method**

[Table E.1 is omitted]

## **Annex F** (informative)

### **Practical example for the gas chromatography with thermal desorption**

The settings and parameters of the thermal desorption unit and the temperature of the cryofocusing unit shall be adjusted in such manner as to enable determination of the relatively semivolatile DEPH in addition to the analytics of the volatile phthalates. Within the entire sample injection system (transfer line, connecting lines, etc.), it shall be guaranteed by means of inertness of the sampling path, sufficiently high temperature and linear velocity that the phthalates subject to examination (especially the higher boiling phthalates) are entirely transferred to the GC column and memory effects are avoided. The usual adjustments of the analytics of volatile organic compounds are not suitable for this purpose. Technical details are given in [Annex F](#) for the gas chromatography with thermal desorption and in [Annex G](#) for the gas chromatography following solvent extraction.

Thermal desorption unit	with back flush circuit
Injector	with an empty deactivated glass insert
Temperature programme TDS furnace	35 °C – 60 °C/min – 280 °C (10 min)
Injector (cryofocusing)	40 °C – 12 °C/s – 340 °C (10 min)

NOTE A reversal of the flow direction of the carrier gas is achieved with the optional back flush function of the thermal desorption unit during the opening of the TDS furnace for the tube exchange, which prevents penetration of ambient air containing phthalates into the injector system. The blank values originating during sample injection can thus be reduced.

Gas chromatograph (GC)	High resolution gas chromatographic system
Capillary column	DB-5MS, length 30 m, internal diameter 0,25 mm, film thickness 0,25 µm or another suitable capillary column of limited polarity, e.g. DB 5, HP5 MS, DB 170 3

Carrier gas	Helium 5.0
Temperature programme (GC)	35 °C (1 min) – 20 °C/min – 200 °C – 5 °C/min – 260 °C –20 °C/min – 340 °C (4 min), total time: 29 min
Mass spectrometer (MS)	quadrupole mass spectrometer
Transferline (MS)	320 °C

## **Annex G**

(informative)

### **Practical example for the gas chromatography following solvent extraction**

Gas chromatograph	High resolution gas chromatographic system
Capillary column	DB-5MS, length 30 m, internal diameter 0,25 mm, film thickness 0,25 µm or another suitable capillary column with low polarity, e.g. DB 5, HP5 MS, DB 170 3
Injector	Split/splitless injector with septum-free injection head
Temperature	280 °C
Injection volume	1 µl, splitless injection
Temperature programme	90 °C (1 min) – 6 °C/min – 280 °C (7 min); total time: 40 min
Carrier gas	Helium 5,0
Mass spectrometer (MS)	Transmission quadrupole mass spectrometer
Transferline (MS)	290 °C

## **Annex H**

(informative)

### **Problems related to the blank values**

#### **H.1 Practical example for the Tenax® TA<sup>1)</sup> method**

Table 5 shows both the mean values of laboratory blank values as well as background values. If no blank values have been measurable, Table 5 will always indicate the quantification limit (signal-to-noise ratio 9:1 for the mass trace used for quantification) (<LOQ).

For determination of the laboratory blank values, eight conditioned Tenax® TA<sup>1)</sup> tubes were spiked with 1 µl internal standard solution each and subsequently analysed. For determination of the background value during a 24-h sampling session of indoor air (sampling volume 70 l), the ambient air was sucked one time simultaneously and at equal volumetric flow (50 ml/min) through two Tenax® TA<sup>1)</sup> tubes connected together in series.

#### **H.2 Practical example for the Florisil®<sup>2)</sup> method**

Due to the heated Florisil®<sup>2)</sup> used for sampling (see 4.3.2), the adsorption tubes filled with Florisil®<sup>2)</sup> are to a large extent phthalate-free if an elaborate operation method is employed. Special attention is thus assigned to the purity of the solvent used for extraction with this method. It should be taken into account that during sample processing an increase of the concentration of the sample extracts by a factor of 25 takes place. Hence, it is essential prior to application to examine the solvent provided for the extraction of Florisil®<sup>2)</sup> with regard to its phthalate content. Since the lower limit of the working range is 0,05 mg/l (see 4.3.4), the content of the investigated phthalates in the solvent, whose concentration is increased by the factor of 25, shall be at least smaller than this concentration. That is, the concentration of the individual investigated phthalates in the not yet concentrated solvent shall not exceed approximately 1 µg/l to 2 µg/l.

Based on experience, the phthalates content in the currently commercially available solvents is often significantly higher. Solvent cleaning by means of multiple (if required) distillation is a good aid. Hence, if an elaborate operation method is applied, it is possible to achieve blank value concentrations that are clearly below the concentrations of 0,05 mg/l in the concentrated extract. For a comparison,

reference should be made to the chromatogram of the laboratory blank value in [Figure 5 a](#)). The signals of DiBP, DBP and DEHP identifiable in addition to the peak of the internal standard correspond here to a concentration of approximately 0,02 mg/l in the concentrated extract. For a sampling volume of 1 m<sup>3</sup>, a laboratory blank value of 0,02 mg/l DEHP would correspond to 0,04 µg/m<sup>3</sup>.

## **Annex X**

(informative)

### **Interlaboratory validation study for ODS filter method and SDB cartridge method**

To establish the method performance characteristics, an interlaboratory validation study was carried out<sup>[X]</sup>.

Accuracy, which was determined by the recovery study, was evaluated by preparing two kinds of adsorbents (ODS filters and SDB cartridges) spiked with 4 ug of DBP and DEHP. Table X.1 shows the results of intra- (within) and inter- (between) reproducibility in the recovery test.

In the case of DBP, the recoveries were between 85.3 and 107.9% (ODS filters), and 92.1 and 105.0% (SDB cartridges). In the case of DEHP, the recoveries were between 84.5 and 107.3% (ODS filters), and 73.3 and 103.3% (SDB cartridge).

The within-laboratory reproducibility, relative standard deviations ( $RSD_r$ ), of DBP were 2.1–13.6% for ODS filters and 2.0–7.5% for SDB cartridges.  $RSD_r$  of DEHP were 4.0–20.7% for ODS filters and 0.8–8.1% for SDB cartridge. On the other hand, the interlaboratory reproducibility, relative standard deviation ( $RSD_R$ ), of DBP was 8.6% for ODS filters and 5.1% for SDB cartridges, while  $RSD_R$  of DEHP was 9.7% for ODS filters and 13.1% for SDB cartridges.

The interlaboratory reproducibility ( $RSD_R$ ) values were compared with the predicted levels of precision obtained from the Horwitz equation. The predicted  $RSD_R$  was calculated to be 16.55%, according to the Horwitz equation. The HorRat value—the ratio of  $RSD_R$  (measured) to the predicted  $RSD_R$  (Horwitz)—gives a comparison between the actual precision and the precision predicted by the Horwitz equation. The HorRat values ranged from 0.31 to 0.79 (Table X.1).

**Table X.1. Recovery, repeatability, and reproducibility of the method calculated using two adsorbents spiked with DBP and DEHP ( $n = 5$ )**

			Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab E
DBP	ODS filter	Recovery (%)	103.5	101.1	107.9	85.3	101.6
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	3.0	2.1	2.8	8.4	13.6
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	8.6				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.52				
	SDB cartridge	Recovery (%)	96.3	102.0	100.1	92.1	105.0
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	6.9	2.0	7.5	4.5	2.3
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	5.1				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.31				
DEHP	ODS filter	Recovery (%)	107.3	104.8	95.0	91.7	84.5
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	4.2	4.0	4.8	6.7	20.7
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	9.7				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.59				
	SDB cartridge	Recovery (%)	96.6	103.3	85.4	97.9	73.3
		Repeatability (within-lab) $RSD_r$ (%)	6.6	1.9	8.1	2.3	0.8
		Reproducibility (between-lab) $RSD_R$ (%)	13.1				
		Horwitz ratio (HorRat) value	0.79				

**Annex I**  
(informative)

**Example of a sampling protocol**

## Bibliography

- [1] ISO 16000-1, *Indoor air — Part 1: General aspects of sampling strategy*
- [2] ISO 16000-5, *Indoor air — Part 5: Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs)*
- [3] ISO 16071-1:2000, *Indoor air — Part 5: Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs)*
- [4] ISO 18856:2004, *Water quality — Determination of selected phthalates using gas chromatography/mass spectrometry*
- [5] Körner W., Walker G., Horn W., Woppowa L., Gruber L., Hansen D., Haring C., Hartmann R., Heitmann D., Karn C., Uhde E., Winkens A. Messen von Phthalaten in der Innenraumluft mit GC-MS; Vorstellung von zwei Methoden und Überprüfung mit einem Ringversuch. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 89–9
- [6] Chang L.W., Atlas E., Giam C.S. Chromatographic separation and analysis of chlorinated hydrocarbons and phthalic acid esters from ambient air samples. Int. J. Environ. Anal. Chem. 19 (1985) Nr. 2, S. 145–153
- [X] Tanaka-Kagawa T., Saito I., Onuki A., Tahara M., Kawakami T., Sakai S., Ikarashi Y., Oizumi S., Chiba M., Uemura H., Miura N., Kawamura I., Hanioka N., Jinno H. Method validation for the determination of phthalates in indoor air by GC-MS with solid-phase adsorption/solvent extraction using octadecyl silica filter and styrene–divinylbenzene copolymer cartridge. BPB Reports. 2019, **2** pp. 86–90
- [7] Butte W., Hostrup O., Walker G. Phthalate im Hausstaub und in der Luft: Assoziationen und mögliche Quellen in Wohnräumen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 68 (2008) Nr. 3, S. 79–81
- [8] Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhart H., Oddoy A., Rüden H. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). Indoor Air. 2004, **14** pp. 188–195
- [9] Butte W., Hoffmann W., Hostrup O., Schmidt A., Walker G. Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings. Gefahrst. Reinh. Luft 61 (2001) Nr. 1/2, S. 19–23
- [10] Döpke A., Leutert D., Mavromati F., Pfeifer T. Phthalate – die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. UBA-Hintergrundpapier (2007) <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/phthalates-useful-plasticisers-undesired-properties>
- [11] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp>

- [12] Fromme H., Körner W., Gruber L., Heitmann D., Schlummer M., Völkel B., Bolte G. Exposition der Bevölkerung gegenüber Phthalaten – Ergebnisse der INES-Studie. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 77–81
- [13] Mull B., Horn W., Jann O. Methode zur Bestimmung von flüchtigen Estern der Phthalsäure im Innenraum und in Emissionsmesskammern. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 93–97
- [14] Gabrio T., Hildenbrand R., Volland G. Abschlußbericht – Untersuchung zur Belastungssituation der Allgemeinbevölkerung mit Phthalat-Weichmachern und Ermittlung relevanter Belastungspfade. Projekt P-LS-E2/19 Landesstiftung Baden Württemberg GmbH (2008)
- [15] Wormuth M. Consumer exposure to chemical substances with diverse applications. Dissertation No. 16252: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2006 <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/cgi-bin/show.pl?type=diss&nr=16252>
- [16] Greim H. ed. Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1: Luftanalysen, Analytische Methoden (DFG). „Chlorierte Biphenyle“ Methode 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1980, 2. Lieferung
- [17] Nagorka R., Ullrich D., Scheller C., Süßenbach B. GC-MS-Analysis versus LC/MS-Analysis of long chain phthalic acid-based plasticizers. Chromatographia (in preparation)
- [18] Heise S., & Litz N. Deskstudy Phthalates. German Federal Environmental Agency, 2004 [www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor14\\_phthalates.pdf](http://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor14_phthalates.pdf)
- [19] Litz N., Heise S., Heinrich C. Final Report on the project “Phthalate” in the framework of the EU-Project Horizontal-Org (Horizontal standards on organic micro-pollutants for implementation of EU Directives on sludge, soil and treated bio-waste). Contract: SSPI-CT-2003-502411 Project Horizontal-Org, March 2007,
- [20] Sachs L. Angewandte Statistik. 7. Springer Verlag, Berlin, 1992, pp. 552.
- [21] Butte W., & Walker G. Sinn und Unsinn von Hausstaubuntersuchungen – das Für und Wider. Hausstaub als Meßparameter zum Erkennen einer Innenraumbelastung mit Permethrin, Pentachlorphenol und Lindan. VDI Berichte Nr. 1122, S. 535/546. VDI Verlag, Düsseldorf, 1994

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

室内空気環境汚染化学物質のオンサイト試験法の開発

研究分担者 金 炫兌 山口大学大学院創成科学研究科 助教

マイクロチャンバー法(JIS A 1904)は建材からの SVOC 放散速度の測定が出来る。しかし、実空間における床・壁・天井等の仕上げ材からの SVOC 放散速度測定の規格はまだ定められていない。そこで、本研究では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に関する一連研究として、基礎実験及び整合性実験を行った。その結果、バックグラウンド実験は昨年と比べ、コンタミが改善され、全ての測定対象物質が検出限界以下となった。トラベルブランク値の実験結果では、対象物質が発生しないステンレス製の箱を製作し、前処理済のマイクロチャンバーを運搬した。トラベルブランク値は非常に低く測定された。また、常温に保管することより冷却することで、更にトラベルブランク値が低くなることが分かった。整合性実験では、DEP、DBP、DEHP の回収率が高く測定された。しかし、保管時間による回収率の差が見られるため、測定後に長時間保管することより、可能であれば早めに加熱脱着を行うことが望ましい。

A. 研究目的

室内の有害化学物質としては、高揮発性有機化合物 (Very Volatile Organic Compounds: VVOC)や揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC)といった比較的揮発しやすい物質がある。しかし、準揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compounds: SVOC)は揮発性が低いため、気中よりハウスダストや室内の表面に付着する性質を持ち、呼吸・経口摂取・経皮吸収等三つの経路によって体内に吸収されることが報告されている。

室内における有害物質は内装材に使用された建材や、家具などが放散源として注目される。

建材や家具などから有害物質の放散量が測定出来る方法が開発されている。特にマイクロチャンバー法は建材からの SVOC放散速度の測定が出来る。しかし、マイクロチャンバー法は新品建材の測定しかできないため、実空間における床・壁・天井等に使用された建材からの放散速度測定が困難である。

本研究では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に関する一連の研究の1つとして、基礎実験及び整合性実験を行った。一昨年は Tenax TA 管の破過実験、現場測定機のバックグラウンド実験、JIS A 1904 試験法と現場測定方法の整合性実験を行った。その結果、

破過実験や整合性実験は高く評価された。一方、バックグラウンド実験で DBP(フタル酸 ジ-n-ブチル)のコンタミが確認され、現場測定装置の改良が必要であった。そのため、今年度は、改良後の現場測定機に対するバックグラウンド再実験及び基礎実験として、トラベルブランク値の確認、現場測定法とマイクロチャンバー法とで整合性実験を行った。

## B. 研究方法

### 1) マイクロチャンバー法(JIS A 1904)

図1に放散捕集試験工程図、図2に加熱脱着捕集試験工程図、表1に放散捕集試験の測定条件、表2に加熱脱着試験の測定条件を示す。マイクロチャンバーの容積は 630ml (±5%) であり、入口直前にベントラインを設けることにより蓋と建材の隙間から外気がチャンバーの中に入らないようにコンタミ対策が設けられている。

マイクロチャンバーの測定手順及び試験片については以下に述べる。測定開始前にマイクロチャンバーを解体し、水で洗浄した。マイクロチャンバー内に残存している測定対象化学物質を揮発させるために加熱装置を用いて、1時間 220°Cで加熱処理を行った。加熱処理後、マイクロチャンバーを常温まで冷却させる。試験片は端部及び裏面をアルミ箔でシールをし、蓋にコンタミが生じないようにした。図3に試験片の写真を示す。

試験片をチャンバーの蓋と容器の間に挟んで、建材表面からの SVOC 物質放散の測定を行った。マイクロチャンバー内に試験片を設置した時点で放散試験を開始する。放散試験は 28°Cの恒温槽で 24 時

間行った。

放散試験後には加熱脱着試験を行った。放散試験に使用した試験片をチャンバーから取り外した後、加熱脱着装置にマイクロチャンバーを設置し、チャンバー内表面に付着している SVOC を加熱脱着した。加熱脱着は 220°Cで、1時間行った。加熱脱着された SVOC 物質は Tenax TA 捕集管を用いて回収した。

放散試験、加熱脱着試験の測定条件はマイクロチャンバー法 (JIS A 1904) と同様であり、対象化学物質はガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) を用いて定性定量にした。また、放散捕集と加熱脱着捕集の結果を合算して総捕集量とした。

### 2) 現場測定方法の開発

図4に装置構成の想定模式図を示す。測定手順及び、試験片はマイクロチャンバー測定方法と同様である。現場測定機には2つのポンプが設置されている。1つは 30(ml/min)の空気を供給し、もう一つのポンプは 15(ml/min)を吸引するように調整している。また、供給側の前にはベントライン(15ml/min)を設けることで、マイクロチャンバー法と同様に蓋と試験材の隙間からコンタミが生じない様になっている。

### 3) 分析対象物質及び分析条件

分析対象物質は、D6(シロキササン 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)である。表3にTenax TA捕集管の加熱脱着条件、表4にGC/MSの分析条件を示す。

#### 4)測定概要

##### ①バックグラウンド実験

マイクロチャンバーに試験片を設置せず、24時間現場測定機を稼働した場合のマイクロチャンバー内のバックグラウンド濃度を測定した。測定条件及び分析条件はマイクロチャンバー法と同様である。前年度行ったバックグラウンド実験ではDBPのコンタミが確認された。そのため、現場測定機の風量計に使用されているOリングをSVOCが添加されていない材料に取り替え、更なる空気清浄を図るため、活性炭入りのフィルターを新たに接続し、測定装置を改良した。改良した測定装置を用い、24時間ブランク運転を行い、マイクロチャンバー内のバックグラウンド濃度を測定した。測定は2回行った。図5に実験の様子を、表5にバックグラウンド実験のサンプル一覧を示す。

##### ②トラベルブランク値実験

実際に現場測定を行うためには、トラベルブランク値の確認が必要である。

そこで、エイジングしたマイクロチャンバーを現場に運搬することを想定し、トラベルブランク値を確認した。昨年行った同様の実験では、市販の保冷バッグ

と保冷剤を用いたことで、そこからのコンタミが確認された。そこで、今年度の実験ではコンタミが出ないようにステンレス製の専用ボックスを作成し、その中にチャンバーを保管した。チャンバーの移動条件を考慮し、常温保管、冷蔵保管の2条件で行った。図6に実験の様子を、表6にトラブルブランク値実験のサンプル一覧を示す。

##### ③整合性実験

現場測定法を確立するためには、現場での放散実験終了後、加熱脱着のため研究室にマイクロチャンバーを運搬する必要がある。そのため、移動中に外気からのコンタミやチャンバー内の化学物質の漏れが懸念され、整合性測定を行った。測定方法はJIS A 1904のマイクロチャンバー測定結果と現場測定結果を比較することとした。実験条件①は放散実験後にステンレス製の専用ボックスに入れ、室内に4時間放置した後、加熱脱着を行った。実験条件②は、放散実験後にステンレス製の専用ボックスに入れ、5℃に設定された冷蔵庫に保管し、24時間後に加熱脱着を行った。測定回数はそれぞれ2回ずつとした。表7に回収率実験のサンプル一覧を示す。

#### C. 結果

##### 1)バックグラウンド実験結果

図7にバックグラウンド実験の結果を示す。昨年行った同様の実験では分析対象の物質の内、DBPのバックグラウンド濃度が387[ng]と高く検出された。しかし、今年度行った実験では、全ての測定対象

物質が検出限界以下である 10[ng]未満の数値であった。現場測定機に活性炭入りフィルターを接続したことでコンタミは検出限界以下になった。

## 2) トラベルブランク値の実験結果

図 8 にトラベルブランク値の実験結果を示す。昨年の実験では、常温保管の場合、C16、DBP、C20、DEHP、DINP が検出された。保冷剤保管の条件では、D6、C16、DBP、DEHP、DINP が検出された。今年度の実験では保管方法をステンレス製ボックスに変更したことで、常温保管では DEHP が 11[ng]検出されたがそれ以外の物質は検出されず、冷蔵庫保管でも全ての測定対象物質が検出限界以下であった。

## 3) 整合性実験結果

表 8 に回収率の実験結果を示す。表 8 に整合性実験の結果を示す。これはマイクロチャンバー法の測定結果を 100%としたときの常温保管(4時間)と冷蔵庫保管(24時間)の回収率を表したものである。表を見ると、DEP、DBA、DBP、DEHP、TEXANOL、TXIB が常温保管でそれぞれ(91%、84%、102%、82%、126%、114%)、冷蔵庫保管では(109%、100%、94%、132%、100%、91%)であった。特に、DEP、DBA、DBP、C20、DEHP、TEXANOL、TXIB は高い整合性が得られた。しかし、保管方法と時間による回収率の差が見られたため、現場測定後は短時間の常温保管の方が、より正確な結果が得られると考えられる。

## D. 考察

今年度のバックグラウンド実験結果で

は、全ての測定対象物質が検出限界以下であった。しかし、現場測定機に活性炭入りフィルターを接続したことでコンタミがなくなったが、フタル酸エステル類が含有されていない O リングが対応可能であれば、改良をしたい。

エイジング済のマイクロチャンバーを運搬するため、ステンレス製ボックス製作した。測定移動時間と測定後の保管状況、保管時間を想定し、トラベルブランク値を測定した。その結果、長時間保管するより、測定後短時間で加熱脱着することが、より精度高く測定出来ることが分かった。マイクロチャンバー法と現場測定方法との整合性の測定結果として、DEP、DBA、DBP、DEHP、TEXANOL、TXIB の回収率がよく測定された。

## E. 結論

本研究ではマイクロチャンバー法を用いた現場測定方法の開発を行うため、基礎実験及び現場測定方法の整合性実験を行った。

1) バックグラウンド実験は昨年に比べ、コンタミが改善され、全ての測定対象物質が検出限界以下となった。

2) トラベルブランク値の実験結果では、ブランク値として低い測定結果となったが、常温に比べ冷却することで、トラベルブランク値が低くなると考えられる。

3) 整合性実験では、DEP、DBA、DBP、C20、DEHP、TEXANOL、TXIB は高い整合性が得られた。保管時間による整合性の差と冷蔵庫保管時には対象物質のコンタミもあったため、現場測定後、保管時間を短縮することで、より正確な結果が得

られると考えられる。

F. 研究発表

1. 論文発表

無し

2. 学会発表

1) Hyuntae Kim, Shin-ichi Tanabe, Makoto

Koganei, A study on development of on-

site measurement method to measure

SVOC emission rate, Healthy Buildings

2019 Asia, Changsha, China. Article

ID:1388912、2019.10

2) 石田将大、金 炫兌、田辺新一、小金

井真、一般住宅における仕上げ材からの

準揮発性有機化合物(SVOC)の放散速度測

定 -現場測定法の開発-、日本建築学

会中国支部研究発表会、2020.3(予定)

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

無し

2. 実用新案登録

無し

3. その他

表一覧

表 1 放散捕集試験の測定条件

チャンバー容積	630ml
時間	24h
吸引流量	30ml/s×24h=42.3L
ベント流量	15ml/s
MC 供給流量	15ml/s
捕集管	Tenax TA (60/80mesh) 充填

表 2 加熱脱着試験の測定条件(MSTD-258M)

加熱脱着温度	30°C (5min)-(20°C/min) -220°C (40min)
供給ガス流量(He)	90 ml/min
吸引流量	60 ml/min
サンプリング時間	60 min
捕集管	Tanex TA(60/80 mesh)

表 3 加熱脱着の条件(GERSTEL TDS A)

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

表 4 GC/MS の分析条件

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

表5 バックグラウンド実験のサンプル一覧

	分析対象	空気清浄用
1回目	BG-①	BG-Air-①
2回目	BG-②	BG-Air-②

表6 トラベルブランク値実験のサンプル一覧

測定条件	サンプル名
常温	TB-NOR
冷蔵庫	TB-ICE

表7 整合性実験のサンプル一覧

測定条件	サンプル名
マイクロチャンバー法	MC-①
	MC-②
常温保管(4時間後)	4h-①
	4h-②
冷蔵庫保管(24時間後)	24h-①
	24h-②

表8 整合性実験結果 (単位:ng)

物質名	MC	常温	冷蔵庫
D6	-	12(コンタミ)	12(コンタミ)
BHT	13	-	25 (192%)
DEP	11	10 (91%)	12 (109%)
C16	31	35 (113%)	45 (145%)
TBP	-	-	-
TCEP	-	-	-
DBA	19	16 (84%)	19 (100%)
DBP	53	54 (102%)	50 (94%)
C20	31	37 (119%)	29 (94%)
TPP	-	-	39 (コンタミ)
DOA	63	38 (60%)	46 (73%)
DEHP	1400	1150 (82%)	1850 (132%)
2EHA	-	-	-
TEXANOL	350	440 (126%)	350 (100%)
TXIB	76	87 (114%)	69 (91%)
DNOP	-	-	-
DINP	50	-	58 (116%)
DIDP	-	-	-

- :検出限界以下(<10ng)      % : MC に対する常温、冷蔵庫保管の回収率

図一覧

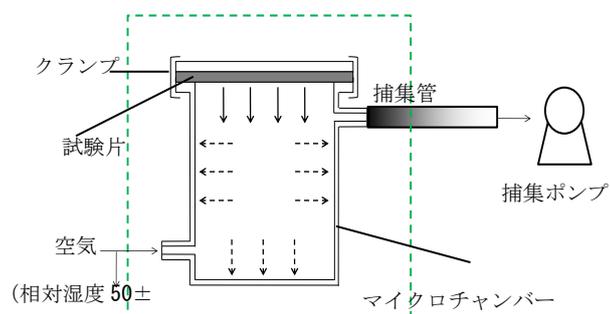


図 1 放散捕集試験工程図

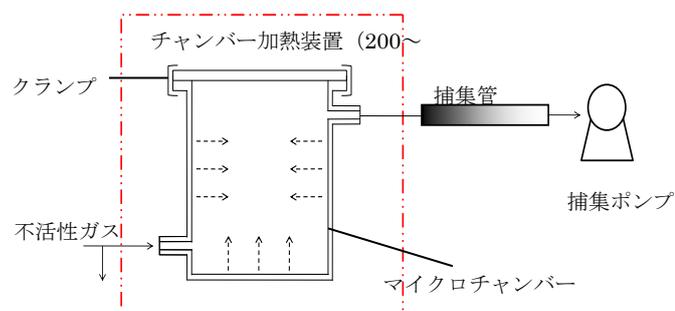


図 2 加熱脱着捕集試験工程

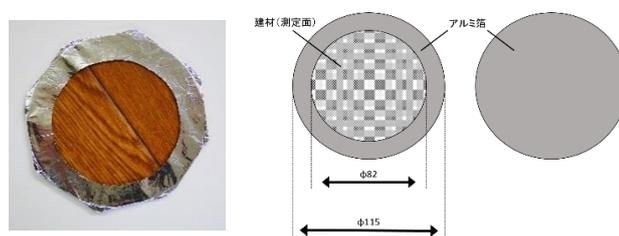


図 3 試験片の写真及び概要

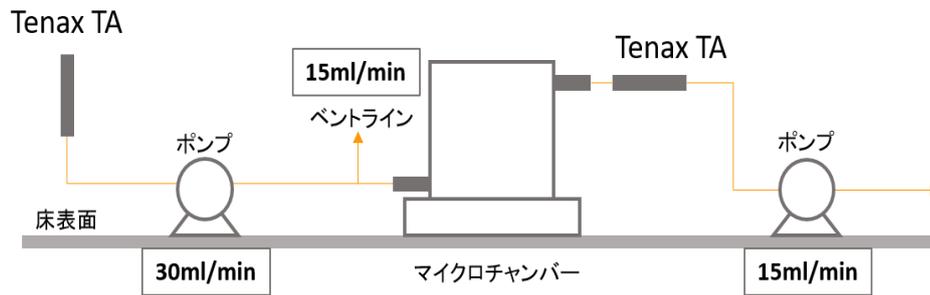


図 4 現場測定方法の装置構成図

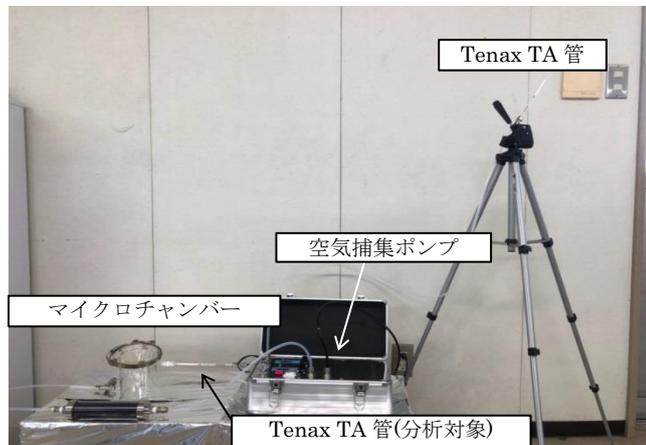


図 5 バックグラウンド実験の

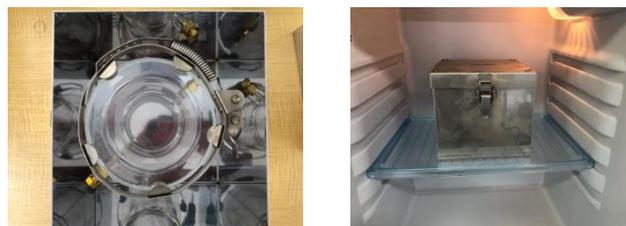


図 6 トラベルブランク値実験の様子  
(左:常温運搬 右:保冷運搬)

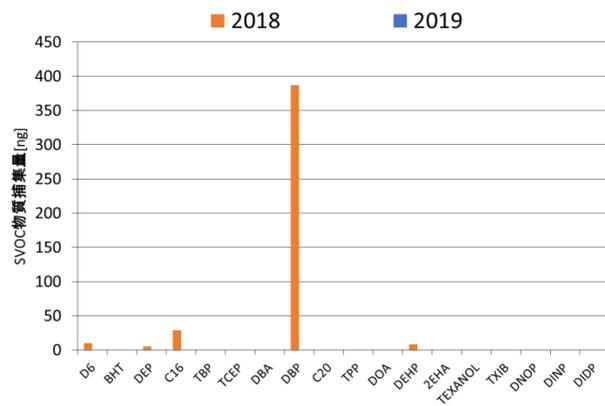


図 7 バックグラウンド濃度の測定結果

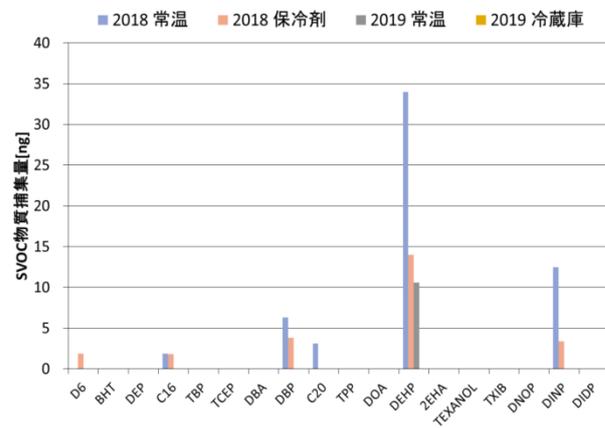


図 8 トラベルブランク値の測定結果

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

定常型放散源の探索

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
研究協力者	高木規峰野	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	研究補助員
研究協力者	高橋 夏子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	研究補助員

室内空気環境汚染化学物質の「定常型放散源」を探索する目的で、室内環境における容積負荷率が高く、一般居住住宅に常置されるカーテン製品について素材の異なる 26 製品を入手し、超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。

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初期暴露評価・初期リスク評価が終了した 11 化学物質について放散速度および気中濃度増分予測値を算出した。その結果、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が高濃度かつ高頻度で、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高頻度で検出されたことから、カーテン製品が室内空気汚染物質の定常型放散源の一つであることが明らかになった。また、上記 3 化学物質が高濃度で検出された検体について、低減化対策としてベイクアウトを模した 2 段階の放散試験（40℃→25℃）を実施したところ、それらの気中濃度増分予測値は顕著に低減された。

本研究の結果は、シックハウス症候群の主因となる VOC の曝露評価並びに低減化対策に資する重要な科学的エビデンスとなる。

## A. 目的

近年、住宅の高気密化や高断熱化、建材に用いられる新素材の開発等に伴って、家庭用品や建材等から定常的・瞬時に放散する化学物質が室内空気を汚染し、シックハウス症候群等の室内環境中の化学物質を原因とする疾病が増加している。

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（シックハウス検討会）では、一般居住住宅の居室内における空気質の実態調査等によって検出された化学物質を中心に、「現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から、ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な

影響を受けないであろうと判断される値」として、13 種類の揮発性有機化合物（VOC）・準揮発性有機化合物（SVOC）に室内濃度指針値を定めている。

室内空気を汚染する化学物質の主要な定常型発生源の一つと考えられる建材等に関しては、室内濃度指針値やホルムアルデヒドに関する建材および換気設備の規制、クロルピリホスの使用禁止とした建築基準法の改正（平成 15 年 7 月 1 日施行）により低減化対策が講じられている。一方、居住者によって室内に持ち込まれる家庭用品に由来する室内空気汚染状況については十分な情報が得ら

れていない。そのため、定常型・瞬時型の家庭用品から放散される化学物質の同定およびそれらの曝露量の推定は、室内環境中の化学物質を原因とする疾病を未然に防ぐために重要である。

本研究では、室内空気環境汚染化学物質の定常型放散源を探索する目的で、室内環境における容積負荷率が高く、一般的にどの家庭にも常置されるカーテン製品を対象とし、ISO 12219-3 および ASTM D7706 に準拠する超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。

検討対象化合物は、研究班（リスク評価グループ）内で協議し、シックハウス検討会において初期暴露評価・初期リスク評価が終了した 11 化学物質（① 2-エチル-1-ヘキサノール、② 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、③ 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、④ 酢酸エチル、⑤ 酢酸ブチル、⑥ プロピレングリコールモノメチルエーテル、⑦ 3-メトキシ-3-メチルブタノール、⑧ ジエチレングリコールメチルエーテル、⑨ ジエチレングリコールエチルエーテル、⑩ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、⑪ メチルイソブチルケトン）を選定し、それらの放散速度および気中濃度増分予測値を算出した。また、リスク評価の観点から、製品から放散される化学物質の低減化対策について検討を加えた。

## B. 方法

### 1. 試料（表 1・図 1）

素材の異なるカーテン 26 製品（A～Z）をインターネット市場より入手した。カーテンの選定は、素材別に天然繊維 7 製品（A～G）、天然繊維と化学繊維の混合品 1 製品（H）、化学繊維 18 製品（I～Z）に分類し、実際に使用する際に室内側を「表」、窓側を「うら」と定義し、計 52 検体について、放散試験を行った。

### 2. 標準品

- ① 2-Ethyl-1-hexanol [104-76-7] (98%, 和光特級, 富士フィルム和光純薬社)
- ② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl Isobutyrate (contains ca. 40% 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 3-Monoisobutyrate) [25265-77-4] (東京化成工業社)
- ③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate [6846-50-0] (> 97.0%, 東京化成工業社)
- ④ Ethyl Acetate [141-78-6] (99.8%, シグマアルドリッチジャパン社)
- ⑤ Butyl Acetate [123-86-4] (99.8%, シグマアルドリッチジャパン社)
- ⑥ Propylene Glycol Monomethyl Ether [107-98-2] (東京化成工業社)
- ⑦ 3-Methoxy-3-methylbutanol [56539-66-3] (>98.0%, 東京化成工業社)
- ⑧ Diethylene Glycol Methyl Ether [111-77-3] (>99.0%, 東京化成工業社)
- ⑨ Diethylene Glycol Ethyl Ether [111-90-0] (>99.0%, 東京化成工業社)
- ⑩ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate [108-65-6] (>98%, 東京化成工業社)
- ⑪ Methyl Isobutyl Ketone [108-10-1] (東京化成工業社)

## 3. 機器・器具

捕集管：Inert Stainless Tube Tenax TA 60/80 (Camsco 社製)

吸着管コンディショナー：TC-20 (Markes International 社製)

超小形チャンバー装置：Micro Chamber Thermal Extractor,  $\mu$ -CTE 250 (Markes International 社製)

加熱脱離試料導入装置-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (TD-GC/MS)

加熱脱離試料導入装置：TD-30R (島津製作所製)

ガスクロマトグラフ/質量分析計：GCMS-

#### 4. 放散試験

放散試験は超小形チャンバーを使用した。直径 64 mm の円形に裁断した検体を超小形チャンバーの容器上部に設置し、チャンバーの温度は 25°C もしくは 40°C に設定し、不活性ガス (N<sub>2</sub> ガス) を 50 mL/min で通気して放散試験を実施した。捕集時間は原則 60 分とした。

サンプリングには 100°C・1 時間および 300°C・2 時間でコンディショニング (清浄化) した Tenax TA 捕集管を用いた。

#### 5. 分析条件

揮発性有機化合物の測定には TD-GC/MS を使用した。定量法は内部標準法を用い、内部標準物質としてトルエン-*d*<sub>8</sub> を添加した。各標準品の検量線の濃度範囲は 1-20 ng とし、範囲を超えた場合は外挿値として算出した。

##### 【TD】

Desorption: 280°C, 8 min, 50 mL He/min

Cold Trap: -20°C

Trap Desorption: 280°C, 5 min

Line and Valve Temperature: 250°C

##### 【GC】

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

Carrier Gas: He, 40 cm/sec

Split Ratio: 1:20

Oven Temperature: 40°C -(5°C/min)-250°C (3 min)

##### 【MS】

Interface Temperature: 250°C

Ion Source Temperature: 200°C

Scan Range: 35-450 m/z

Scan Rate: 10 Hz

測定対象物質のターゲットイオン・確認イオンを表 2 に、標準品のクロマトグラムを図 2 に示す。

#### 計算方法

TD-GC/MS 分析で得られた結果から、次式により試料空気中の各測定対象物質の気中濃度を計算した。

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

*C*: 試料空気中の各測定対象物質の濃度 [μg/m<sup>3</sup>]

*As*: GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 [ng]

*At*: ブランク試料中の測定対象物質の重量 [ng]

*V*: 試料空気捕集量 [L]

*t*: 試料採取時の平均の気温 [°C]

*P*: 試料採取時の平均大気圧 [kPa]

#### 6. 放散速度および気中濃度増分予測値の算出

TD-GC/MS の定量結果より、カーテン類 1 m<sup>2</sup> 当たりの放散速度 (μg/unit/h) を算出した。また、製品を実際に使用した際に室内空気がどの程度汚染されるかを評価するために気中濃度増分予測値 (μg/m<sup>3</sup>) を算出した。

室内環境モデル条件として、約 6 畳一間分の容積 20 m<sup>3</sup>、換気回数 0.5 回/h、温度は 25°C (もしくは 40°C) でモデル室内の窓面積 4 m<sup>2</sup> にカーテン類が張られている状態を想定した。

#### 計算式

次式により検体から単位面積 (m<sup>2</sup>/unit) 当たりの各測定対象物質の放散速度を算出した。

$$EFa = \frac{(C - Cb) \times Q}{A} = (C - Cb) \times \frac{n}{L}$$

*EFa*: 単位面積あたりの放散速度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ]  
*C*: マイクロチャンバー内の各測定対象物質の  
 気中濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]  
*Cb*: バックグラウンド濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]  
*Q*: マイクロチャンバーの換気量 [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]  
*A*: 試験検体の表面積 [ $\text{m}^2$ ]  
*n*: 換気回数 [回/h]  
*L*: 試料負荷率 [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]

次式により室内気中濃度増分予測値を算出した。

$$\Delta C = \frac{EFa \times A_R}{n_R \times V_R}$$

$\Delta C$ : 気中濃度増分予測値 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]  
*EFa*: 単位面積あたりの放散速度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ]  
*A<sub>R</sub>*: 試験検体の表面積 [ $\text{m}^2$ ]  
*n<sub>R</sub>*: 室内空間モデル内の換気回数 [回/h]  
*V<sub>R</sub>*: 室内空間モデル内の体積 [ $\text{m}^3$ ]

## 7. 低減化（ベイクアウト）を模した 2 段放散試験

40°Cで放散試験を行った検体について、放散試験終了後に超小形チャンバーから試料を取り外すことなく、25°Cで再度放散試験を行い、ベイクアウトの効果について検討した。

### C. 結果および考察

26 製品（各製品：「表」と「うら」）の 52 検体について放散試験に供した結果（放散速度・気中濃度増分予測値）を表 3-4、図 3 に示す。

2-エチル-1-ヘキサノール (①) は、40°C放散試験で陽性率 96%、気中濃度増分予測値の最大濃度は 148.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 Y）、25°C放散試験で陽性率 77%、気中濃度増分予測値の最大濃度は 95.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 Y）であり、高濃度かつ高頻度で検出された。

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) は、40°C放散試験で陽性率 100%、気中濃度増分予測値の最大濃度は 120.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 H）、25°C放散試験で陽性率 100%、気中濃度増分予測値の最大濃度は 36.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 S）であり、高濃度かつ高頻度で検出された。

2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジソブチレート (③) は、40°C放散試験で陽性率 96%、気中濃度増分予測値の最大濃度は 2.56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 F）、25°C放散試験で陽性率 88%、気中濃度増分予測値の最大濃度は 0.84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 K）であり、高濃度ではないものの高頻度で検出された。

その他、④～⑪の化合物に関しては稀に高濃度で検出される試料が認められたものの、検出頻度は総じて低かった。

TVOC（総揮発性有機化合物＝ヘキサンからヘキサデカンまでの全ての VOC の合計値をトルエン換算して求めた値）については、40°C放散試験で気中濃度増分予測値の最大濃度は 3,406  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 S）、25°C放散試験で気中濃度増分予測値の最大濃度は 1,294  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （試料 S）であり、シックハウス検討会が示す暫定目標値（400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を大きく超過していた。

カーテンが窓際で直射日光にあたる状況を考慮して、放散試験の設定温度を 25°Cと 40°Cと比較したところ、2-エチル-1-ヘキサノール (①) では最大 6.0 倍（試料 N）、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) では最大 7.2 倍（試料 K）、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジソブチレート (③) では最大 5.2 倍（試料 F）気中濃度増分予測値が増加した。

検体の「表」と「うら」について、気中濃度増分予測値を比較したところ、それらに有意差は認められなかったが、試料 N では 2-エチル-1-ヘキサノール (①) の濃度が、「表」が「うら」よりも約 3 倍高かった。この試料の素材は化学繊維（ポリエステル 100%）で、光沢感のあるシャンタン調生地

に立体感のある花柄のフロッキープリントが施されていたことから、製品の「表」と「うら」の凹凸の違いが放散速度に影響を及ぼしたと考えられた。

図 4 に示すとおり、カーテン製品の素材の違い（天然繊維と化学繊維）について比較したところ、③2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート、⑤酢酸ブチル、⑪メチルイソブチルケトンを除き、天然繊維（A-G）と比較して化学繊維（I-Z）の方が高い値を示し、TVOCの平均値で比較すると化学繊維の方が1.2～1.7倍高い値を示し、2-エチル-1-ヘキサノール（①）については、化学繊維の方が1.4～2.9倍高かった。

カーテンから放散される化学物質の低減化を目的として、これらの製品をベイクアウト（室内温度を人工的に30～35℃まで上昇させ、化学物質の放出を加速させた後、換気を行う方法）することで、VOCの放散がどの程度抑制できるか検討を加えた。同一検体を40℃で放散試験を行った後に、25℃で再度放散試験に供したところ、表5に示すように、7製品のすべてにおいて、気中濃度増分予測値を顕著に低減させることができた。

2-エチル-1-ヘキサノール（①）は最大で94.8%（試料T: 83.8 → 4.4 μg/m<sup>3</sup>）、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）は最大で83.1%（試料S: 173.3 → 29.2 μg/m<sup>3</sup>）、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（③）は最大で71.9%（試料T: 0.99 → 0.28 μg/m<sup>3</sup>）の低減化率であり、沸点の低いVOCほど効率的にベイクアウトできることが示された。また、TVOCについては、最大で90.9%（試料T: 551.4 → 50.3 μg/m<sup>3</sup>）の低減化率であった。シックハウス対策としてのベイクアウト法は昇温・換気のみならず、加湿（概ね60%）も効果があるとされるため、今後の検討課題とする。

測定対象以外の化学物質については、研究分担

者と情報を共有し、定量的リスク評価の対象化合物としていく予定である。

## D. まとめ

室内環境中の定常型発生源を探索する目的で、カーテンについて素材の異なる26製品を入手し、超小形チャンバー装置を用いた放散試験を実施した。

シックハウス検討会において初期暴露評価・初期リスク評価が終了した11化学物質について放散速度および気中濃度増分予測値を算出したところ、2-エチル-1-ヘキサノール（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）が高濃度かつ高頻度で、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（③）が高頻度で検出された。室内濃度指針値策定の候補となっているこれらの化学物質がカーテン製品から高頻度で検出されたことから、カーテン製品が定常型放散源の一つであることが明らかになった。

## F. 健康危機情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 1) 酒井信夫, 田原麻衣子, 高木規峰野, 五十嵐良明, 千葉真弘, 柴田めぐみ, 沼野聡, 阿部美和, 竹熊美貴子, 横山結子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 平山智士, 柚木悦子, 小林浩, 鈴木光彰, 山本優子, 大野浩之, 南真紀, 藤本恭史, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 吉村裕紀, 塩川敦司: 平成30年度室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第56回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)

- 2) 酒井信夫: 室内濃度指針値の改定について. 第  
56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
3. その他  
なし

表1 放散試験に供したカーテン製品

素材	サンプルNo.	素材	機能	生産国
天然繊維	A	綿72%、リネン28%		不明
	B	綿100%		不明
	C	綿95%・麻5%		日本
	D	タテ：綿100% ヨコ：綿70% 麻30%	ノーホルマリン加工	日本
	E	綿100%	ノーホルマリン加工	日本
	F	麻(指定外繊維ジュート)		台湾
	G	綿100%		中国
天然+化学	H	ポリエステル85% 麻15%		中国
化学繊維	I	ポリエステル100%	形状記憶/1級遮光	日本
	J	ポリエステル100%	Fフォースター (ホルムアルデヒド対策品) 防炎/抗菌/消臭 (ホルムアルデヒド分解)	不明
	K	ポリエステル 100%		中国
	L	ポリエステル 100%	ペットボトル再生樹脂使用	中国
	M	ポリエステル100% (裏面アルミ樹脂コーティング)	遮熱保温 (アルミコーティング) / 1級遮光/防音	日本
	N	ポリエステル100%、 フロッキー部分...ナイロン	遮光/形状記憶	日本
	O	ポリエステル100%		中国
	P	ハニカム生地...不織布 (内側ポリエステルフィルム)	1級遮光 (ポリエステルフィルム) / 遮熱保温	日本
	Q	ポリエステル100%		中国
	R	ポリエステル100%	1級遮光/遮熱/防炎/形状記憶	中国
	S	ポリエステル100%	遮光	中国
	T	ハニカム生地 不織布(ポリエステル)	遮熱	台湾
	U	ポリエステル100%	防炎/消臭/抗菌/抗カビ	不明
	V	ポリエステル100%	形状記憶/超撥水 (テフロン加工) / 防汚/2級遮光	中国
	W	ポリエステル100%	形状記憶/遮熱/防音/3級遮光	中国
	X	表面：ポリエステル100% 裏面：アクリル樹脂	防音/断熱/保温	中国
	Y	ポリエステル100%	遮光/防音/遮熱 (裏面5層特殊コーティング)	不明
Z	ポリエステル100%	2級遮光	中国	

表2 測定対象物質のターゲットイオン・確認イオン

		RT	ターゲットイオン	確認イオン	
①	2-Ethyl-1-hexanol	18.06	57	41	43
②	3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	28.40	71	43	56
		28.83	71	56	43
③	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	34.58	71	43	56
④	Ethyl Acetate	5.22	70	43	61
⑤	Butyl Acetate	10.56	43	56	73
⑥	Propylene Glycol Monomethyl Ether	6.54	45	47	75
⑦	3-Methoxy-3-methylbutanol	14.00	73	41	103
⑧	Diethylene Glycol Methyl Ether	14.35	45	59	90
⑨	Diethylene Glycol Ethyl Ether	16.73	45	59	72
⑩	Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	12.18	43	45	72
⑪	Methyl Isobutyl Ketone	8.24	43	58	100
IS	Toluene-d <sub>8</sub>	9.26	98	70	100

表3 カーテンから放散される化学物質の放散速度 (µg/m<sup>2</sup>/h)

サンプル	① 2-Ethyl-1-hexanol						② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate						③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate						④ Ethyl Acetate						⑤ Butyl Acetate						⑥ Propylene Glycol Monomethyl Ether					
	表		うら		うら		表		うら		うら		表		うら		表		うら		表		うら		表		うら		表		うら					
	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C						
A	2.81	3.13	3.75	3.09	15.40	8.76	20.19	7.97	4.89	1.39	5.29	1.45	4.89	1.39	5.29	1.45	4.89	1.39	5.29	1.45	4.89	1.39	5.29	1.45	4.89	1.39	5.29	1.45	4.89	1.39	5.29					
B	1.56	1.60	1.80	1.67	36.10	6.76	33.09	5.86	3.07	1.20	3.19	1.25	3.07	1.20	3.19	1.25	3.07	1.20	3.19	1.25	3.07	1.20	3.19	1.25	3.07	1.20	3.19	1.25	3.07	1.20	3.19					
C	-	0.88	0.99	0.82	11.27	2.97	13.19	2.65	2.16	0.88	2.28	0.83	2.16	0.88	2.28	0.83	2.16	0.88	2.28	0.83	2.16	0.88	2.28	0.83	2.16	0.88	2.28	0.83	2.16	0.88	2.28					
D	5.29	3.08	6.13	3.48	46.18	10.02	57.51	10.67	4.37	1.07	4.81	1.06	4.37	1.07	4.81	1.06	4.37	1.07	4.81	1.06	4.37	1.07	4.81	1.06	4.37	1.07	4.81	1.06	4.37	1.07	4.81					
E	1.52	1.27	1.69	1.39	6.76	3.25	7.30	3.28	3.07	1.07	3.21	1.11	3.07	1.07	3.21	1.11	3.07	1.07	3.21	1.11	3.07	1.07	3.21	1.11	3.07	1.07	3.21	1.11	3.07	1.07	3.21					
F	177.14	70.11	209.55	61.91	25.89	9.13	30.21	8.16	6.38	1.22	6.40	1.34	6.38	1.22	6.40	1.34	6.38	1.22	6.40	1.34	6.38	1.22	6.40	1.34	6.38	1.22	6.40	1.34	6.38	1.22	6.40					
G	63.00	26.40	68.36	27.35	11.64	5.89	12.27	5.63	1.73	0.94	1.94	0.98	1.73	0.94	1.94	0.98	1.73	0.94	1.94	0.98	1.73	0.94	1.94	0.98	1.73	0.94	1.94	0.98	1.73	0.94	1.94					
H	12.14	4.92	12.73	4.65	301.46	65.46	300.26	51.32	1.44	-	1.47	0.90	1.44	-	1.47	0.90	1.44	-	1.47	0.90	1.44	-	1.47	0.90	1.44	-	1.47	0.90	1.44	-	1.47					
I	-	0.85	-	-	2.13	1.80	2.00	1.73	2.47	1.13	1.62	1.06	2.47	1.13	1.62	1.06	2.47	1.13	1.62	1.06	2.47	1.13	1.62	1.06	2.47	1.13	1.62	1.06	2.47	1.13	1.62					
J	1.51	-	1.73	-	1.96	1.61	2.07	1.54	2.18	1.22	2.34	1.13	2.18	1.22	2.34	1.13	2.18	1.22	2.34	1.13	2.18	1.22	2.34	1.13	2.18	1.22	2.34	1.13	2.18	1.22	2.34					
K	-	-	0.86	-	11.11	1.92	13.39	1.87	3.67	2.11	4.25	1.99	3.67	2.11	4.25	1.99	3.67	2.11	4.25	1.99	3.67	2.11	4.25	1.99	3.67	2.11	4.25	1.99	3.67	2.11	4.25					
L	-	-	-	-	1.05	1.06	1.14	1.02	1.66	1.76	2.24	1.60	1.66	1.76	2.24	1.60	1.66	1.76	2.24	1.60	1.66	1.76	2.24	1.60	1.66	1.76	2.24	1.60	1.66	1.76	2.24					
M	7.06	4.63	7.32	3.84	13.40	4.81	12.92	4.18	2.02	0.84	2.03	1.04	2.02	0.84	2.03	1.04	2.02	0.84	2.03	1.04	2.02	0.84	2.03	1.04	2.02	0.84	2.03	1.04	2.02	0.84	2.03					
N	28.89	8.40	16.34	2.71	7.64	3.00	6.60	1.98	1.44	-	2.37	-	1.44	-	2.37	-	1.44	-	2.37	-	1.44	-	2.37	-	1.44	-	2.37	-	1.44	-	2.37					
O	112.21	41.35	139.15	41.97	41.33	9.88	48.94	7.06	2.02	-	1.73	-	2.02	-	1.73	-	2.02	-	1.73	-	2.02	-	1.73	-	2.02	-	1.73	-	2.02	-	1.73					
P	182.16	84.15	154.92	47.49	47.84	11.28	29.68	9.47	2.97	1.56	3.10	1.94	2.97	1.56	3.10	1.94	2.97	1.56	3.10	1.94	2.97	1.56	3.10	1.94	2.97	1.56	3.10	1.94	2.97	1.56	3.10					
Q	0.82	-	0.94	-	1.44	1.23	1.40	1.23	2.16	1.30	2.27	1.31	2.16	1.30	2.27	1.31	2.16	1.30	2.27	1.31	2.16	1.30	2.27	1.31	2.16	1.30	2.27	1.31	2.16	1.30	2.27					
R	0.94	0.98	1.05	1.01	2.12	1.93	1.87	1.83	5.21	1.86	5.47	1.72	5.21	1.86	5.47	1.72	5.21	1.86	5.47	1.72	5.21	1.86	5.47	1.72	5.21	1.86	5.47	1.72	5.21	1.86	5.47					
S	28.71	11.05	21.48	7.30	226.75	91.47	193.31	69.28	3.07	1.70	3.26	1.70	3.07	1.70	3.26	1.70	3.07	1.70	3.26	1.70	3.07	1.70	3.26	1.70	3.07	1.70	3.26	1.70	3.07	1.70	3.26					
T	188.95	97.57	176.97	92.20	5.64	3.73	6.13	3.60	2.09	1.11	2.50	1.13	2.09	1.11	2.50	1.13	2.09	1.11	2.50	1.13	2.09	1.11	2.50	1.13	2.09	1.11	2.50	1.13	2.09	1.11	2.50					
U	1.81	1.89	0.92	0.86	2.29	1.43	2.43	1.34	3.52	1.77	4.47	1.62	3.52	1.77	4.47	1.62	3.52	1.77	4.47	1.62	3.52	1.77	4.47	1.62	3.52	1.77	4.47	1.62	3.52	1.77	4.47					
V	0.98	1.02	1.05	0.95	2.01	2.07	2.38	2.04	3.02	1.16	3.02	1.06	3.02	1.16	3.02	1.06	3.02	1.16	3.02	1.06	3.02	1.16	3.02	1.06	3.02	1.16	3.02	1.06	3.02	1.16	3.02					
W	0.88	-	0.88	-	2.31	2.04	2.47	1.69	2.65	1.69	2.13	1.49	2.65	1.69	2.13	1.49	2.65	1.69	2.13	1.49	2.65	1.69	2.13	1.49	2.65	1.69	2.13	1.49	2.65	1.69	2.13					
X	115.00	46.01	120.66	48.31	16.36	8.01	19.73	9.79	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45					
Y	367.30	235.98	370.32	238.76	23.66	11.61	27.84	12.26	4.30	1.44	4.30	1.35	4.30	1.44	4.30	1.35	4.30	1.44	4.30	1.35	4.30	1.44	4.30	1.35	4.30	1.44	4.30	1.35	4.30	1.44	4.30					
Z	0.93	0.85	0.99	0.85	4.06	2.56	4.45	2.56	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45	-	1.17	0.83	1.45					
最小値	0.00	0.00	0.00	0.00	1.05	1.06	1.14	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
中央値	2.31	2.48	2.78	2.19	11.19	3.49	12.60	3.44	2.56	1.18	2.44	1.13	2.56	1.18	2.44	1.13	2.56	1.18	2.44	1.13	2.56	1.18	2.44	1.13	2.56	1.18	2.44	1.13	2.56	1.18	2.44					
平均値	50.06	24.82	50.83	22.72	33.38	10.53	32.80	8.85	2.80	1.12	2.97	1.12	2.80	1.12	2.97	1.12	2.80	1.12	2.97	1.12	2.80	1.12	2.97	1.12	2.80	1.12	2.97	1.12	2.80	1.12	2.97					
最大値	367.30	235.98	370.32	238.76	301.46	91.47	300.26	69.28	6.38	2.11	6.40	1.99	6.38	2.11	6.40	1.99	6.38	2.11	6.40	1.99	6.38	2.11	6.40	1.99	6.38	2.11	6.40	1.99	6.38	2.11	6.40					
陽性率(%)	85	77	96	77	100	100	100	100	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96	85	96					

- ; < LOQ(0.81 µg/m<sup>2</sup>/h)

A-G:天然繊維

I-Z:化学繊維

表3 カーテンから放散される化学物質の放散速度 (µg/m<sup>2</sup>/h)

サンプル	⑦ 3-Methoxy-3-methylbutanol			⑧ Diethylene Glycol Methyl Ether			⑨ Diethylene Glycol Ethyl Ether			⑩ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate			⑪ Methyl Isobutyl Ketone			TVOC				
	うら			うら			うら			うら			うら			うら				
	表	40°C	25°C	表	40°C	25°C	表	40°C	25°C	表	40°C	25°C	表	40°C	25°C	表	40°C	25°C		
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	508.1	273.5	554.3	252.2
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	196.1	127.6	190.4	132.7
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31.0	14.5	38.0	9.4
D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	187.2	61.2	193.7	65.6
E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200.7	67.7	191.4	73.2
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2803.3	1630.6	3233.9	1466.0
G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.02	0.91	1.05	0.89
H	-	-	-	-	-	-	2.46	-	2.34	-	-	-	-	-	-	-	776.5	303.1	781.5	271.6
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27.6	9.2	27.5	9.3
J	-	-	-	-	-	-	2.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.5	5.8	20.1	3.4
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80.7	29.3	88.6	23.8
L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.2	11.4	19.4	9.2
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	512.7	297.4	490.5	274.2
N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	806.9	272.2	568.1	90.0
O	2.28	1.36	2.82	1.31	-	-	-	0.83	-	-	-	-	-	-	-	-	787.8	318.2	925.4	340.7
P	-	-	-	-	-	-	38.58	15.03	31.05	5.52	78.23	38.46	85.62	32.98	-	-	5104.4	3019.8	4987.3	2499.7
Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21.0	11.0	20.8	9.0
R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93.2	39.4	74.9	36.9
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8514.4	3234.3	4854.1	1652.2
T	-	-	-	-	-	-	0.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1261.6	781.0	1156.3	758.6
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39.8	9.2	47.6	20.3
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52.0	31.7	75.2	33.1
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.5	22.7	55.6	20.9
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.48	-	1.84	0.92	-	-	3878.5	2254.7	4116.0	2391.5
Y	1.32	0.93	1.57	0.98	-	-	2.70	-	2.75	-	-	-	-	-	-	-	3802.0	2733.6	4047.1	2905.4
Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120.6	41.6	128.8	33.8
最小値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
中央値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17.5	5.8	19.4	3.4
平均値	0.14	0.09	0.17	0.09	0.00	0.00	1.80	0.58	1.42	0.21	3.52	1.91	4.05	1.69	0.04	0.03	1220.9	662.3	1102.3	571.9
最大値	2.28	1.36	2.82	1.31	0.00	0.00	38.58	15.03	31.05	5.52	78.23	38.46	85.62	32.98	1.02	0.91	8514.4	3234.3	4987.3	2905.4
陽性率(%)	8	8	8	8	0	0	19	4	15	4	15	8	15	12	4	4	4	4	4	4
- ; < LOQ(0.81 µg/m <sup>2</sup> /h)																				
A-G;天然繊維																				
I-Z;化学繊維																				

表4 カーテンから放散される化学物質の気中濃度増分予測値 (µg/m<sup>3</sup>)

サンプル	① 2-Ethyl-1-hexanol						② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylbutyl isobutyrate						③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate						④ Ethyl Acetate						⑤ Butyl Acetate						⑥ Propylene Glycol Monomethyl Ether					
	表		うら		うら		表		うら		うら		表		うら		表		うら		表		うら		表		うら		表		うら					
	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C						
A	1.12	1.25	1.50	1.24	6.16	3.50	8.08	3.19	1.96	0.55	2.12	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
B	0.62	0.64	0.72	0.67	14.44	2.70	13.24	2.34	1.23	0.48	1.28	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
C	-	0.35	0.40	0.33	4.51	1.19	5.27	1.06	0.86	0.35	0.91	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
D	2.12	1.23	2.45	1.39	18.47	4.01	23.01	4.27	1.75	0.43	1.93	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
E	0.61	0.51	0.68	0.56	2.70	1.30	2.92	1.31	1.23	0.43	1.28	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
F	70.85	28.04	83.82	24.77	10.35	3.65	12.08	3.27	2.55	0.49	2.56	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
G	25.20	10.56	27.34	10.94	4.66	2.36	4.91	2.25	0.69	0.38	0.78	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
H	4.85	1.97	5.09	1.86	120.58	26.18	120.10	20.53	0.58	-	0.59	0.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
I	-	-	0.34	-	0.85	0.72	0.80	0.69	0.99	0.45	0.65	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
J	0.61	-	0.69	-	0.79	0.65	0.83	0.62	0.87	0.49	0.94	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
K	-	-	0.34	-	4.45	0.77	5.36	0.75	1.47	0.84	1.70	0.79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
L	-	-	-	-	0.42	0.43	0.45	0.41	0.66	0.70	0.90	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
M	2.82	1.85	2.93	1.54	5.36	1.93	5.17	1.67	0.81	0.34	0.81	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
N	11.56	3.36	6.54	1.09	3.06	1.20	2.64	0.79	0.58	-	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
O	44.88	16.54	55.66	16.79	16.53	3.95	19.58	2.82	0.81	-	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
P	72.87	33.66	61.97	18.99	19.13	4.51	11.87	3.79	1.19	0.62	1.24	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Q	0.33	-	0.38	-	0.58	0.49	0.56	0.49	0.86	0.52	0.91	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
R	0.38	0.39	0.42	0.40	0.85	0.77	0.75	0.73	2.09	0.74	2.19	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
S	11.49	4.42	8.59	2.92	90.70	36.59	77.32	27.71	1.23	0.68	1.30	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
T	75.58	39.03	70.79	36.88	2.25	1.49	2.45	1.44	0.84	0.44	1.00	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
U	0.72	0.37	0.75	0.34	0.92	0.57	0.97	0.54	1.41	0.71	1.79	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
V	0.39	0.41	0.42	0.38	0.80	0.83	0.95	0.82	1.21	0.47	1.21	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
W	0.35	-	0.35	-	0.92	0.82	0.99	0.67	1.06	0.68	0.85	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
X	46.00	18.40	48.26	19.32	6.55	3.20	7.89	3.92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Y	146.92	94.39	148.13	95.50	9.47	4.65	11.14	4.90	0.47	0.33	0.58	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Z	0.38	0.36	0.40	0.34	1.62	1.02	1.78	0.98	1.72	0.57	1.72	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
最小値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.43	0.45	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
中央値	0.92	0.94	1.13	0.88	4.48	1.40	5.04	1.38	1.02	0.47	0.97	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
平均値	20.03	9.91	20.35	9.09	13.35	4.21	13.12	3.54	1.12	0.45	1.19	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
最大値	146.92	94.39	148.13	95.50	120.58	36.59	120.10	27.71	2.55	0.84	2.56	0.79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
陽性率(%)	85	77	96	77	100	100	100	100	96	85	96	88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

- ; < LOQ(0.32 µg/m<sup>3</sup>)

A-G:天然繊維

I-Z:化学繊維

表4 カーテンから放散される化学物質の気中濃度増分予測値 (µg/m³)

サンプル	⑦ 3-Methoxy-3-methylbutanol			⑧ Diethylene Glycol Methyl Ether			⑨ Diethylene Glycol Ethyl Ether			⑩ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate			⑪ Methyl Isobutyl Ketone			TVOC				
	うら			うら			うら			うら			うら			うら				
	表	25°C	40°C	表	25°C	40°C	表	25°C	40°C	表	25°C	40°C	表	25°C	40°C	表	25°C	40°C		
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	203.2	109.4	221.7	100.9
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78.5	51.0	76.2	53.1
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.4	5.8	15.2	3.8
D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74.9	24.5	77.5	26.3
E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80.3	27.1	76.6	29.3
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1121.3	652.2	1317.6	586.4
G	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	739.6	647.5	685.6	594.7
H	-	-	-	-	-	-	0.98	-	-	0.94	-	-	-	-	-	-	310.6	121.2	312.6	108.6
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.1	3.7	11.0	3.7
J	-	-	-	-	-	-	0.84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.0	2.3	8.1	1.4
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32.3	11.7	35.4	9.5
L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	4.5	7.8	3.7
M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	205.1	118.9	196.2	109.7
N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	322.8	108.9	227.2	36.0
O	0.91	0.54	1.13	0.52	-	-	-	-	0.33	-	-	-	-	-	-	-	315.1	127.3	370.1	136.3
P	-	-	-	-	-	-	15.43	6.01	12.42	2.21	-	-	-	-	-	-	2041.7	1207.9	1994.9	999.9
Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.4	4.4	8.3	3.6
R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.3	15.8	30.0	14.8
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3405.8	1293.7	1941.6	660.9
T	-	-	-	-	-	-	0.34	-	0.32	-	-	-	-	-	-	-	504.7	312.4	462.5	303.4
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.9	3.7	19.0	8.1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.8	12.7	30.1	13.3
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.6	9.1	22.2	8.3
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1551.4	901.9	1646.4	956.6
Y	0.53	0.37	0.63	0.39	-	-	1.08	-	1.10	-	-	-	-	-	-	-	1520.8	1093.4	1618.9	1162.2
Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48.3	16.6	51.5	13.5
最小値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
中央値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	79.4	39.1	77.0	32.6
平均値	0.06	0.04	0.07	0.04	0.00	0.00	0.72	0.23	0.58	0.08	1.41	0.76	1.62	0.68	0.02	0.01	488.4	264.9	440.9	228.8
最大値	0.91	0.54	1.13	0.52	0.00	0.00	15.43	6.01	12.42	2.21	31.29	15.38	34.25	13.19	0.41	0.36	3405.8	1293.7	1994.9	1162.2
陽性率(%)	8	8	8	8	0	0	19	4	19	4	15	8	15	12	4	4	4	4	4	4
- ; < LOQ (0.32 µg/m³)																				
A-G: 天然繊維																				
I-Z: 化学繊維																				

表5 低減化（バイクアウト）の効果

サンプル	表										うら	
	低減化率					低減化率					低減化率	
	低減化率		低減化率		低減化率		低減化率		低減化率		低減化率	
	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C
F	① 2-Ethyl-1-hexanol	88.19	25.42	71.2	93.44	22.90	75.5					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	7.15	2.30	67.8	7.61	2.23	70.8					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	0.63	0.29	54.0	0.72	0.31	56.9					
	TVOC	1323.9	248.1	81.3	1378.3	232.1	83.2					
G	① 2-Ethyl-1-hexanol	28.31	7.78	72.5	30.27	7.74	74.4					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	4.87	1.65	66.1	5.12	1.65	67.7					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	0.72	0.33	54.2	0.78	0.37	52.9					
	TVOC	1125.3	175.1	84.4	1060.9	184.3	82.6					
P	① 2-Ethyl-1-hexanol	70.94	8.55	87.9	55.58	7.06	87.3					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	12.04	3.00	75.1	8.88	1.59	82.1					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	1.43	0.48	66.3	1.32	0.42	68.6					
	TVOC	2057.0	514.5	75.0	2075.5	465.2	77.6					
S	① 2-Ethyl-1-hexanol	14.40	3.49	75.8	11.44	2.24	80.4					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	173.01	40.04	76.9	173.28	29.22	83.1					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	0.97	0.36	62.7	0.86	0.29	66.6					
	TVOC	2461.5	571.4	76.8	1514.9	397.8	73.7					
T	① 2-Ethyl-1-hexanol	81.42	4.43	94.6	83.80	4.39	94.8					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	2.70	0.52	80.8	2.79	0.47	83.0					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	0.91	0.29	67.7	0.99	0.28	71.9					
	TVOC	545.4	51.0	90.6	551.4	50.3	90.9					
X	① 2-Ethyl-1-hexanol	55.17	15.62	71.7	59.96	16.76	72.0					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	5.98	2.03	66.1	7.88	2.51	68.2					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	0.29	0.21	25.6	0.31	0.22	28.6					
	TVOC	1749.2	295.4	83.1	1871.4	262.9	86.0					
Y	① 2-Ethyl-1-hexanol	163.33	79.53	51.3	166.93	78.77	52.8					
	② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	6.85	2.64	61.5	7.46	2.37	68.3					
	③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate	0.49	0.27	45.7	0.52	0.28	46.3					
	TVOC	1398.1	252.2	82.0	1392.0	227.2	83.7					
天然繊維												
化学繊維												

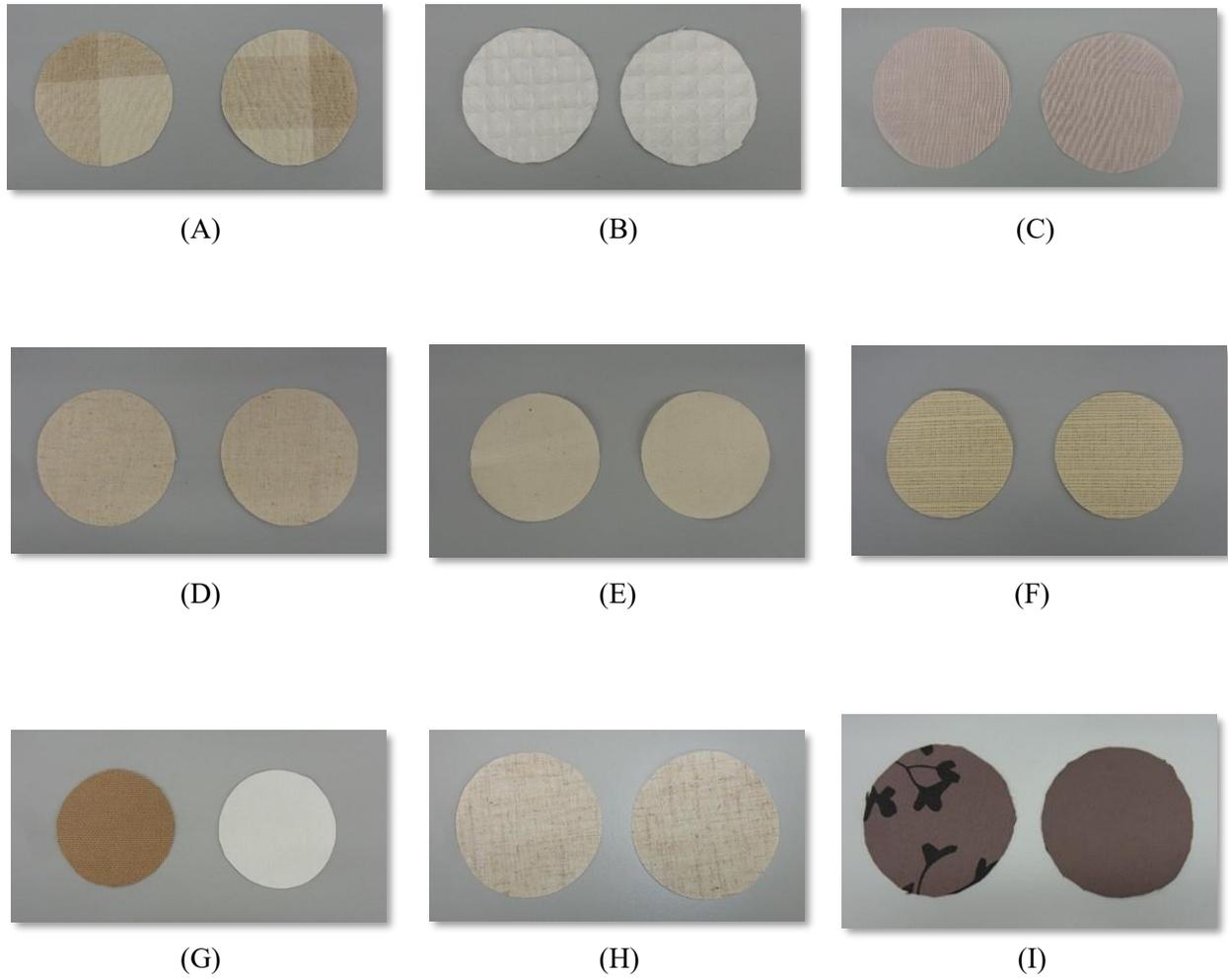
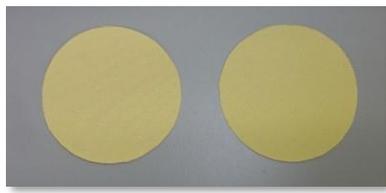
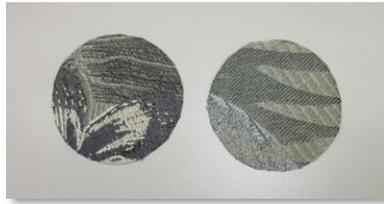


図 1-1 放散試験に供した 26 製品 52 検体の写真 (左:表, 右:うら)

(A)~(I)



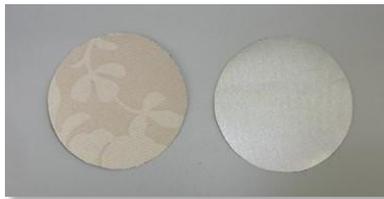
(J)



(K)



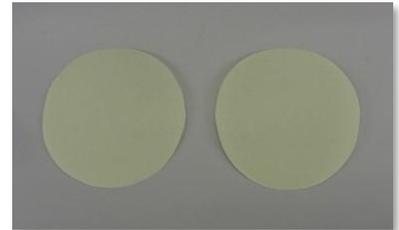
(L)



(M)



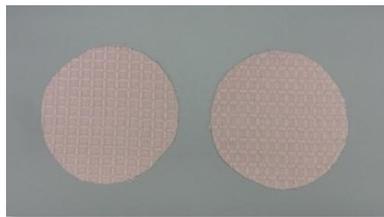
(N)



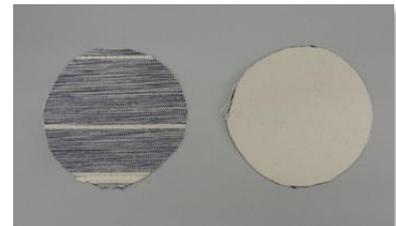
(O)



(P)



(Q)



(R)

図 1-2 放散試験に供した 26 製品 52 検体の写真 (左:表, 右:うら)

(J)~(R)



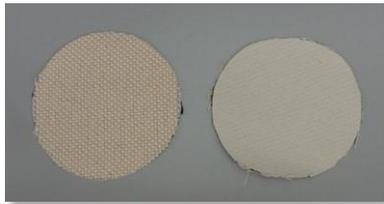
(S)



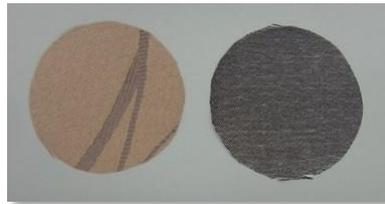
(T)



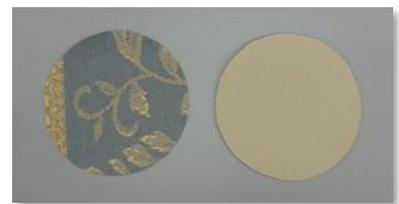
(U)



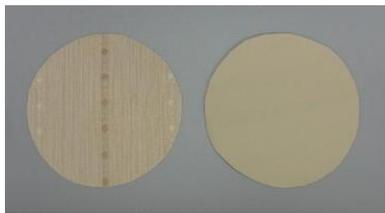
(V)



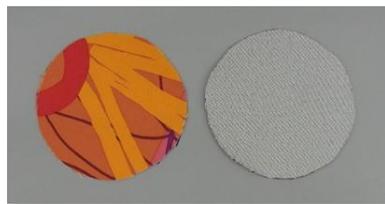
(W)



(X)



(Y)



(Z)

図 1-3 放散試験に供した 26 製品 52 検体の写真 (左:表, 右:うら)

(S)~(Z)

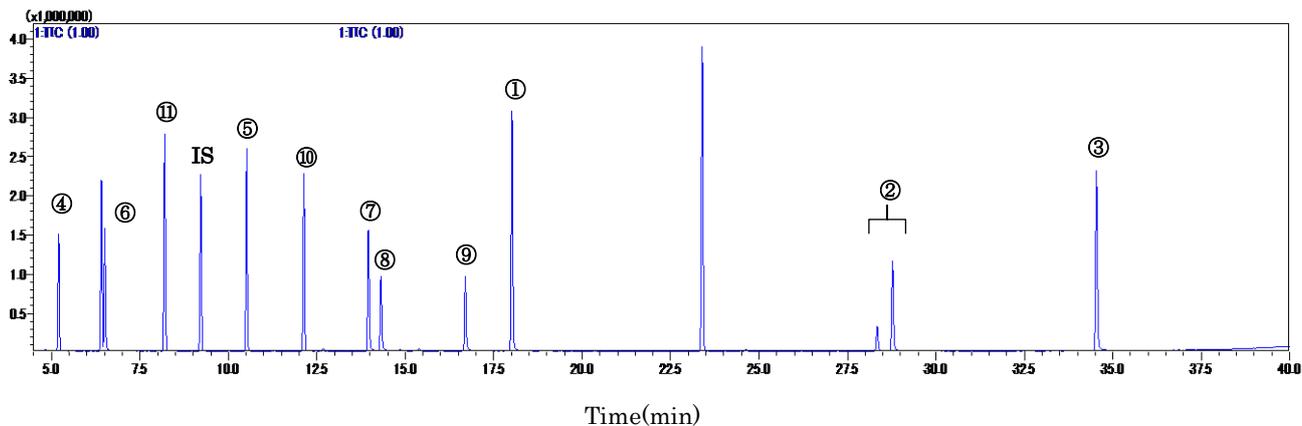


図 2 測定対象物質標準品のクロマトグラム

- ① 2-Ethyl-1-hexanol
- ② 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl Isobutyrate  
(contains ca. 40% 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol 3-Monoisobutyrate)
- ③ 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol Diisobutyrate
- ④ Ethyl Acetate
- ⑤ Butyl Acetate
- ⑥ Propylene Glycol Monomethyl Ether
- ⑦ 3-Methoxy-3-methylbutanol
- ⑧ Diethylene Glycol Methyl Ether
- ⑨ Diethylene Glycol Ethyl Ether
- ⑩ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate
- ⑪ Methyl Isobutyl Ketone
- IS Toluene-*d*<sub>8</sub>

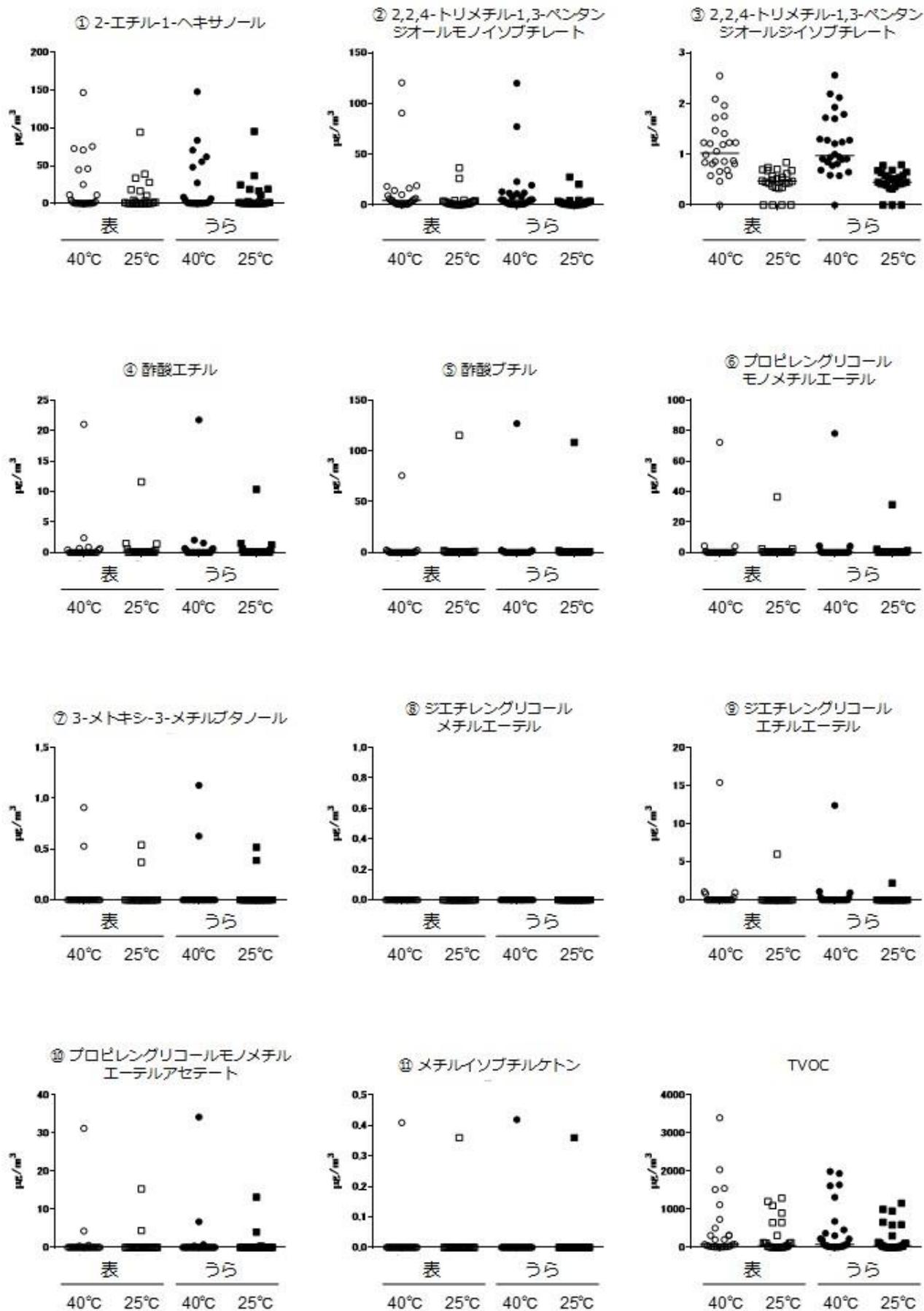


図3 カーテン製品から放散される化学物質の気中濃度増分予測値

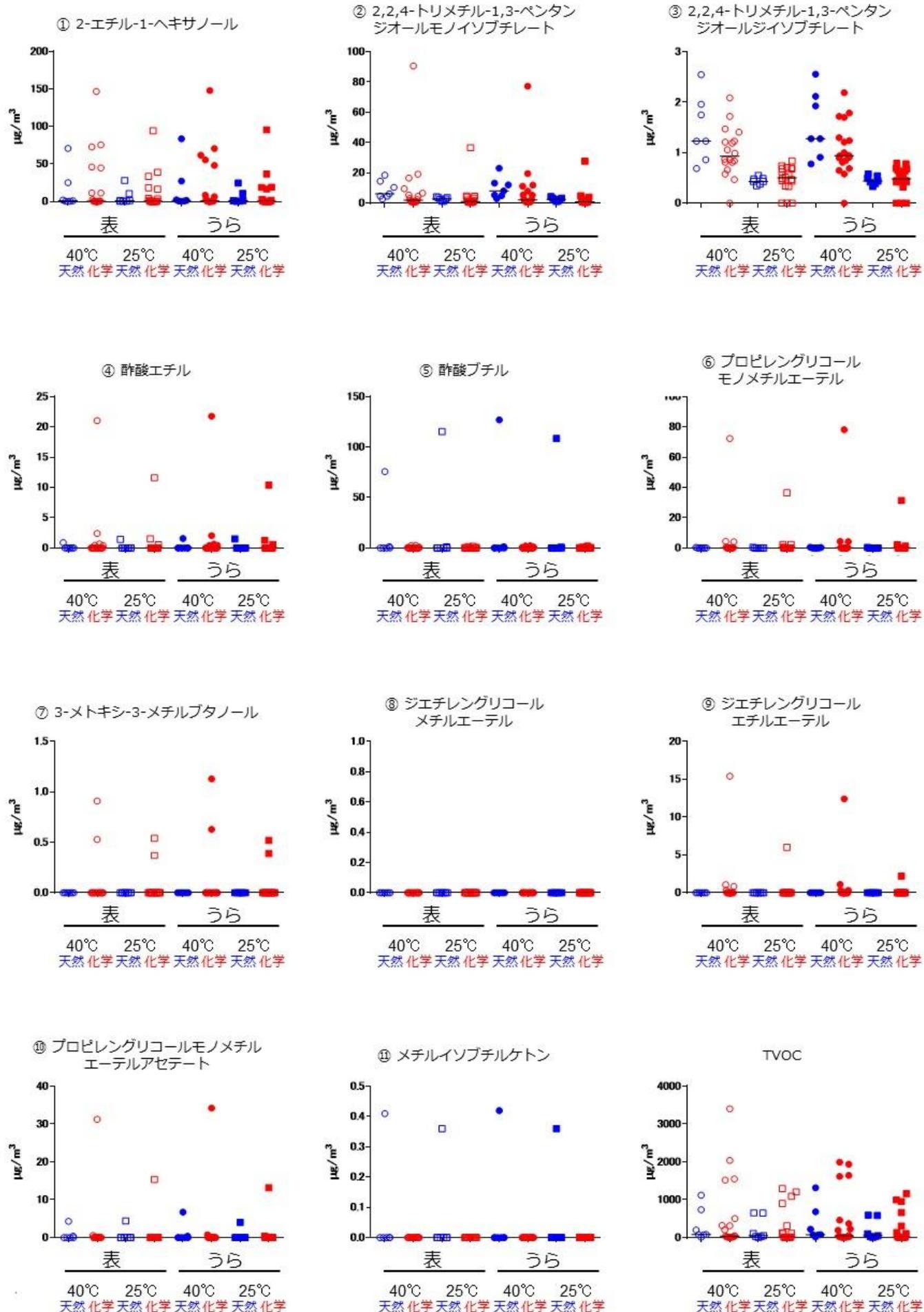


図4 カーテン製品の素材の違いによる気中濃度増分予測値の比較

## 瞬時型放散源の探索

研究分担者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第四室長

### 研究要旨

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会では室内濃度指針値の見直し作業が行われており、新たな策定候補化合物の詳細な曝露評価およびリスク評価の実施には、発生源の特定が必要である。瞬時放散源として今年度は屋内で使用される水性塗料や水性ワックスを選定し、指針値の改定および新規策定の候補物質に挙げられている化合物や、フタル酸エステル類および2-エチル-1-ヘキサノール（2E1H）を生成する可能性のある可塑剤類等23種類の化合物を測定対象として実態調査を行った。13製品について実態調査を実施した結果、2E1H、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール モノイソブチラート（TPMI）、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール ジイソブチラート（TPDI）、フタル酸ジブチル（DBP）およびフタル酸ジイソノニル（DINP）の5種類の化合物が検出された。フタル酸エステル類ではDBPが1製品から9000 µg/g 検出され、TPMI および TPDI は1%（10000 µg/g）を超えて含有された製品が複数確認された。2E1Hについては、11製品から検出されたが、加水分解により2E1Hを生成する可能性のある化合物が検出されていないことから、検出された2E1Hは溶剤等として使用された可能性が高いものと考えられた。本調査では、水性塗料およびワックスを対象としたが、今後は屋内で使用される可能性のある油性塗料やワックスについても同様の調査を行うことが望ましい。また、今回の調査では製品中の含有量を測定しているが、製品使用時の室内空気質への影響については、今後、放散試験等によって検討する必要がある。

### 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

### A. 研究目的

厚生労働省は現在、室内空気環境汚染化学物質として揮発性化合物（VOC）および準揮発性有機化合物（SVOC）の13化合物について室内濃度指針値を策定している<sup>1)</sup>。しかし、最終策定から15年以上が経過し、その間、それらの代替化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されている。厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会では、室内濃度指針値の見直し作業を進めているが、指針値の新規策定に際しては、

室内における汚染化学物質の主要な発生源を特定し、その発生源によってもたらされる定量的なリスクに関する情報を提供する必要がある。しかし、多様な消費者製品について、そのような情報は極めて限られているのが現状である。

本研究は、VOCおよびSVOCの放散源となり得る家庭用品として瞬時放散型製品について、その室内空気質に及ぼす影響を評価することを目的としている。今年度は屋内で使用される塗料やワックスを対象として、室内濃度指針値の新規設定および改定の候補物質<sup>2,3)</sup>に挙げられているVOCを中心に、昨年度<sup>4)</sup>にハンドポンプ式スプレー製品で測定したフタル酸エステル類等12種類を対象とした。

また、加水分解によって2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H) を生成する可能性のあるテレフタル酸2-エチルヘキシルやアジピン酸2-エチルヘキシル等7種類および、それらに該当しない可塑剤4種類も対象とした。最終的に、23化合物を測定対象とした。それらの一覧および化学構造式を表1および図1にそれぞれ示した。

## B. 研究方法

### 1. 瞬時放散型家庭用品

水性塗料および水性ワックス等を選定し、国内のインターネットサイトより入手した。最終的に塗料10製品、水性ワックス2製品および床用洗浄剤1製品の13製品を対象とした。これらの製品の製造国、成分および用途情報などを表2に示した。なお、No.10のみエアゾール製品であり、氷冷したフラスコに噴出物を集めた後、穏やかに振り混ぜて噴射剤であるジメチルエーテルを揮発させた物を分析試料とした。

### 2. 試薬類

測定対象とした23化合物の入手先を表1に示した。2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチラート (TPMI)、フタル酸ジイソノニル (DINP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) およびシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソノニル (DINCH) は異性体混合物であり、特にDINPについてはCAS番号の異なる二種類 (DINP-1: CASRN.68515-48およびDINP-2: CASRN.28553-12-0) をそれぞれ対象とした。

内部標準物質として用いたフタル酸ジエチル (DEP) およびフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) の重水素化体は富士フィルム和光純薬社製のフタル酸エステル試験用並びに関東化学社製の環境分析用をそれぞれ使用した

塩化ナトリウムは関東化学社製のフタル酸エステル試験用、ヘキサンおよび酢酸エチルは同社製の残留農薬試験・PCB試験用をそれぞれ用いた。無水硫酸ナトリウムはSigma-

Aldrich社製の特級試薬を用いた。試験には、ミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10で製造した水を使用した。

### 3. 分析方法

試料0.1 gを50 mL容ガラス遠心管に入れ、30%塩化ナトリウム水溶液を10 mL加え攪拌した。次に、抽出溶媒として酢酸エチル/ヘキサン=1/1 (v/v) を10 mL加え、10分間270 rpmで水平振とうした (タイテック社製RECIPRO SHAKER SR-1)。振とう後、3000 rpmで10分間遠心分離した (日立ハイテクノロジーズ社製 himac CT6E)。遠心分離後、有機溶媒相を分取し、もう一度同様に抽出した。有機溶媒相を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、40°C以下の湯浴温度でロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。そして、10 mLに定容し試料溶液とした。この試料溶液を適宜希釈し、内部標準物質を添加後、ガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS) を用いて測定した。

### 4. GC-MS/MS条件

試料溶液はThermoFisher Scientific製のTraceGC-Quantum XLSを用いて測定した。カラムはAgilent technologies社製のDB-5MS UI (長さ30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm) を用い、オープン温度は50°Cで1分保持後、20°C/分で200°Cまで昇温した。その後、10°C/分で270°Cまで昇温した。さらに、20°C/分で310°Cまで昇温した後、10分保持した。注入口、トランスファーラインおよびイオンソースは250°C、280°Cおよび250°Cに設定した。注入法はスプリットレス、注入量は1 μLとし、キャリアーガスにはヘリウム (1 mL/分) を用いた。イオン化法は電子イオン化 (EI) 法、イオン化電圧は70 eVとした。コリジョンガスにはアルゴン (0.13 pa) を用い、選択反応モニタリング (SRM) 法にて定量した。各測定対象化合物の定量イオン、コリジョンエネルギーおよび保持時間を表3に示した。

## C. 研究結果および考察

## 1. GC-MS/MS条件

測定対象化合物の混合標準溶液(100 ng/mL)のマスクロマトグラムを図2に示した。なお、DEHPと保持時間の近接するフタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)およびDINP-1については、混合標準液とせずに別途測定した。2E1Hはやや幅広いピーク形状となったが、それ以外の化合物のピーク形状は良好であった。また、異性体混合物であるTPMI、DINP、DIDPおよびDINCHは、複数のピークが認められた。DCHPとDEHPは保持時間が近接し、かつSRMにおける選択イオンも同じであるため、その分離状況を確認した(図3)。その結果、少しピークの重なりが認められるものの、それぞれの化合物について十分に定性および定量が可能であった。

異性体混合物について、TPMIは2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール1-モノイソブチラートと2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール3-モノイソブチラートの、DINPおよびDIDPは複数の異性体混合物であるため、それぞれ異性体ピークを合算して作成した検量線を用いて定量した。

定量下限値については、各化合物の検量線の最下限値を実試料濃度換算した値とした。具体的には、各化合物の検量線の再下限値が2E1Hで40 ng/mL、TPMI、DINP、DIDPおよびDINCHで10 ng/mL、その他は1 ng/mLであったことから、定量下限値は2E1Hで0.80 µg/g、TPMI等で0.20 µg/g、その他は0.020 µg/gとした。ただし、DEHPについてはブランク試料から検出されたことから、既報<sup>9)</sup>に従いブランク試料の繰り返し測定値(n=4)から、定量下限値=空試験値+5×標準偏差として定量下限値を算出したところ、0.28 µg/gであった。

## 2. 分析法について

実試料を用いた添加回収試験を実施した。その際、No.13を除く全ての試料から1種類以上の測定対象化合物が検出されたことから、検出化合物の重複しない2種類の試料(No.1およびNo.11)を用いて試験を実施した。試料No.1は2E1HおよびTPMIが、No.11はTPDIが

それぞれ検出されており、それらはそれぞれの試料で回収率試験の対象から除外した。各試料に低濃度(5 µg/g)および高濃度(200 µg/g)となるように各測定化合物を添加した(n=3)。その際、DINPについては、DINP-2のみ試験を実施した。

回収率試験の結果を表4に示した。2E1H、TPMI、DBP、DEP、DBP、DEHM、DEHF、BBP、DCHP、DEHPおよびDEHAZについては、どちらの試料およびその濃度においても回収率が70~120%以内を示し、その変動係数も10%以内と良好であった。DEHAについては、No.18の低濃度のみ回収率が120%をわずかに超えたものの、変動係数も小さく良好であった。一方で、DBM、DBF、TPDI、DBIPについては120%以上の高回収率を示したものがあり、特に試料No.1の低濃度添加時のTPDIでは200%以上を示した。この要因として、試料夾雑物によるGC注入口等での分解抑制(マトリックス効果)が考えられた<sup>9)</sup>。特に、これらの化合物は全てDEP-d<sub>4</sub>を内部標準物質にしており、同じ内部標準物質を用いているフタル酸ジエステル類であるDBP、DEPおよびDBPでは良好な回収率が得られている。そのため、高回収率を示した化合物については、今後、化学構造の類似した内部標準物質を検討し、マトリックス効果の抑制を図る必要があると考えられた。また、DINCH、DINP-2、DEHIP、DIDP、DEHTP、DEHSおよびDnOPについては、No.1で57~69%と回収率が低くなった。これらの化合物について、No.18では良好な回収率が得られていることから、夾雑物差異が影響していると示唆された。

今回、一部化合物で回収率が70~120%の範囲から外れることが認められたが、実試料の分析結果について補正は行っていない。

## 3 対象製品中の測定化合物濃度

実試料から検出された化合物濃度を表5に、それらの濃度範囲および検出頻度を表6にそれぞれ示した。測定対象とした23化合物のうち、2E1H、TPMI、TPDI、DBPおよびDINPの5化合物が定量下限値以上で検出された。そ

れ以外の化合物は定量下限値以上で検出されなかった。

2E1Hは検出頻度が最も高く、11試料から3.1~510 µg/gで検出された、次いで、TPDIが9試料（33~35000 µg/g）、TPMIが8試料（24~78000 µg/g）検出された。TPMIおよびTPDIは検出濃度が高く、1%（10000 µg/g）を超える試料もあった。DINPはDINP-2のみが2試料から低濃度（0.35~0.48 µg/g）で検出され、DBPは1試料（9000 µg/g）からのみ検出された。

製品タイプでは試料数の差はあるが、水性塗料の方が水性ワックスよりも高濃度でTPMIおよびTPDIが検出された。また、床用洗浄剤からは対象化合物は検出されなかった。2E1Hは、11製品から検出されたが、加水分解により2E1Hを生成する可能性のある化合物が同製品から検出されていないことから、検出された2E1Hは溶剤や可塑剤等としてそれ自体が使用された可能性が高いと考えられた。TPMIおよびTPDIは数百から数万µg/gで検出されており、可塑剤や溶剤として使用されているためと考えられた。DBPについてもエアゾール製品であるNo.10からのみ検出されたが、可塑剤として使用されているためと考えられた。

本調査では、水性塗料およびワックスを対象としたが、室内で使用される可能性のある油性塗料やワックスについても同様の調査を行うことが望ましい。また、今回の調査では製品中の含有量を測定しているが、実際に製品を使用した際の室内空気質への影響については、製品を塗布した状態での放散試験等によって検討する必要がある。

#### D. 結論

瞬時放散源として今年度は屋内で使用される水性塗料や水性ワックスを選定し、指針値の改定および新規策定の候補物質に挙げられている化合物や、フタル酸エステル類および2E1Hを生成する可能性のある可塑剤類等23種類の化合物を測定対象に実態調査を行った。13製品について実態調査を実施した結果、2E1H、TPMI、TPDI、DBPおよびDINP-2の5種

類の化合物が検出された。フタル酸エステル類ではDBPが1製品から9000 µg/g検出され、TPMIおよびTPDIは1%（10000 µg/g）を超えて含有された製品が複数確認された。2E1Hについては、11製品から検出されたが、加水分解により2E1Hを生成する可能性のある化合物が検出されていないことから、検出された2E1Hは溶剤等として使用された可能性が高いものと考えられた。本調査では、水性塗料およびワックスを対象としたが、今後は室内で使用される可能性のある油性塗料やワックスについても同様の調査を行うことが望ましい。また、今回の調査では製品中の含有量を測定しているが、製品使用時の室内空気質への影響については、今後、放散試験等によって検討する必要がある。

#### E. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

- 1) 河上強志・伊佐間和郎・五十嵐良明・神野透人：揮発性及び準揮発性有機化合物類の *in chemico* 試験による感作性評価，第28回環境化学討論会(2019.6)
- 2) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明：スプレー製品中の揮発性有機化合物のスクリーニング調査における前処理法の比較，第32回におい・かおり環境学会 (2019.8)
- 3) 田原麻衣子・河上強志・酒井信夫・五十嵐良明：芳香・消臭・脱臭剤等中のグリコール類およびフタル酸エステル類の実態調査，第56回全国衛生化学技術協議会年会(2019.12)
- 4) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：芳香・消臭・脱臭剤中のイソチアゾリノン系防腐剤の分析法の開発及び実態調査，第56回全国衛生化学技術協議会年会(2019.12)

#### F. 知的所有権の取得状況

##### 1. 特許取得

なし

##### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

### G. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 室内濃度指針値一覧,  
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>
- 2) 第 20 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会 資料 1-2, 指針値の見直し候補となる揮発性有機化合物について（案）(2016.10.26)  
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000141174.pdf>
- 3) 第 20 回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会 資料 1-1, 室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質の初期暴露評価・初期リスク評価の結果について (2016.10.26)  
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000141173.pdf>
- 4) 河上強志・田原麻衣子: 平成 30 年度元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）分担研究報告書
- 5) Kawakami T., Isama K., Tanaka- Kagawa T., Jinno H.: Analysis of glycols, glycol esters, and other volatile organic compounds present in household waterbased hand pump sprays. *J Environ Sci Health, Part A*, 52, 1204-1210, 2017.
- 6) 中村幸二: GC, GC/MS 分析のための留意点, 有機化学物質の機器分析法 -農薬と化学物質- 小林裕子・中村幸二 編集, pp110-114, ソフトサイエンス社, 2008.

表1. 測定対象化合物一覧

化合物	略称	CASRN.	化学式	分子量	入手先 <sup>a</sup>
Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194.2	W
Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222.2	W
Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.4	K
Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.4	K
Benzylbutyl phthalate	BBP	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312.4	W
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	330.4	T
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.6	K
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DnOP	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.6	F
Diisononyl phthalate	DINP-1 DINP-2	68515-48-0 28553-12-0	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	418.6	K W
Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	446.7	E
Di(2-ethylhexyl) trephthalate	DEHTP	6422-86-2	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.6	SA
Di(2-ethylhexyl) isophthalate	DEHIP	137-89-3	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.6	T
Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate	DINCH	166412-78-8	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	424.7	B
2-Ethyl-1-hexanol	2E1H	104-76-7	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	T
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	TPMI	25265-77-4	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	216.3	A
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	TPDI	6846-50-0	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	286.4	T
Dibutyl malate	DBM	105-76-0	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	228.3	T
Di(2-ethylhexyl) malate	DEHM	142-16-5	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	340.5	T
Dibutyl fumarate	DBF	105-75-9	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	228.3	T
Di(2-ethylhexyl) fumarate	DEHF	141-02-6	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	340.5	T
Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	370.6	K
Di(2-ethylhexyl) azelate	DEHAZ	103-24-2	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	412.7	T
Di(2-ethylhexyl) sebacate	DEHS	122-62-3	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	426.7	T

<sup>a</sup> W: 富士フィルム和光純薬, K: 関東化学, T: 東京化成工業, F: Fulka, E: Dr. Ehrenstorfer, SA: Sigma-Aldrich, B: BASF, A: Alfa aesar

表2. 試料一覧

試料タイプ	試料番号	製造国	成分	用途	その他	
水性塗料	No.1	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・水	屋内壁用(木部・ビニルクロス・コンクリート・プラスチックボード)、屋内木部(床を除く)		
	No.2	不明	顔料・合成樹脂(アクリル)、水	屋内の木材、紙、金属など 屋内外の木部・木製製品、鉄部・鉄製製品、コンクリート・モルタル壁、サイディング(セラミック系は除く)、ブロック塀	つやあり	
	No.3	不明	合成樹脂(アクリル・シリコン)、顔料、防カビ剤、水	発泡スチロール、プラスチック(硬質塩ビ、アクリル、ABS) *PE、PPなどは除く	低臭タイプ(ペンタイプ)	
	No.4	中国	合成樹脂(アクリル)・顔料・防カビ剤・水	装飾目的で木、紙、プラスチック(アクリル等)、布製の靴、Tシャツ等		
	No.5	日本	合成樹脂(アクリル・ウレタン)、顔料、水	手作り家具・建具・木工品・工作品等の木部(高級家具を除く)、無垢木材床(フローリングを除く)	無鉛塗料	
	No.6	日本	合成樹脂(アクリル)・顔料・水・防カビ剤	リビング、寝室、子ども部屋などの室内壁や天井(壁紙・ビニル製壁紙・窓枠などの木部)、和室壁や天井(しつくい・京壁・土壁・砂壁・繊維壁・コンクリート・モルタル)、浴室・キッチン・洗面所・トイレなどの壁や天井	低VOC塗料(VOC0.1%以下) 無鉛塗料	
	No.7	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・水	屋内の木部や鉄部、コンクリート壁、モルタル、浴室、ビニルクロス壁紙、サイディング(セラミック系を除く)、家具、インテリア品、ワッドクラフト、ハンチ、ドア	シックハウス対応環境保護塗料	
	No.8	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・水・防カビ剤	鉄部、木部、コンクリート、プラスチック(アクリル、ABS、スチレン樹脂に可)		
	No.9	不明	合成樹脂(アクリル)・顔料・防カビ剤・水	門扉・フェンス・鉄サッシ・鉄階段・鉄部・羽目板・戸板・戸袋・木製品・合板・屋外木部・屋内木部(床を除く)・トタン屋根・下見トタン・トタン・内壁・浴室・台所の壁や天井・外壁・コンクリート・モルタル・ブロック・スタッコ・かわら・スレート		
	No.10	日本	合成樹脂(アクリル)・有機溶剤・水	鉄、木工品、プラスチック(スチロール、ABS、硬質塩ビ、アクリル)、発泡スチロール、コンクリート、ガラスなど	エアゾール(DME)	
	水性ワックス	No.11	不明	合成樹脂(アクリル樹脂・ウレタン樹脂)・水	フローリング床(樹脂塗装された木製の床)、ビニル製の床	
		No.12	不明	合成樹脂(弾性特殊アクリル樹脂)・グリコール系溶剤・水	フローリング床・ニス塗りの合板床	天然抗菌剤(竹エキス) 除菌剤(クリシン系消毒剤)
	合成洗剤	No.13	日本	界面活性剤(2%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、溶剤、アルカリ剤	フローリング床(樹脂塗装された木製の床)、クッションフロア等一のビニル製のシート床やタイル床、天然石等の石質床の洗浄、ワックスの剥離	

表3. 測定対象化合物のGC-MS/MS条件

化合物	保持時間(分)	Q <sub>1</sub> [m/z]	Q <sub>3</sub> [m/z]	CE(V)	内部標準物質
2E1H	5.20	57	41	5	DEP-d <sub>4</sub>
TPMI-1	7.73	71	43	6	DEP-d <sub>4</sub>
TPMI-2	7.87	71	43	6	DEP-d <sub>4</sub>
DMP	8.35	163	135	10	DEP-d <sub>4</sub>
DBM	8.85	99	71	8	DEP-d <sub>4</sub>
DBF	9.18	155	99	6	DEP-d <sub>4</sub>
DEP	9.27	149	121	10	DEP-d <sub>4</sub>
TPDI	9.27	71	43	6	DEP-d <sub>4</sub>
DIBP	11.19	149	121	12	DEP-d <sub>4</sub>
DBP	11.92	149	121	12	DEP-d <sub>4</sub>
DEHM	13.34	117	99	7	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHF	14.00	211	99	10	DEHP-d <sub>4</sub>
BBP	15.04	149	121	10	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHA	15.30	147	129	5	DEHP-d <sub>4</sub>
DCHP	16.30	167	149	4	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHP	16.34	167	149	4	DEHP-d <sub>4</sub>
DINCH	16.8-18	155	109	5	DEHP-d <sub>4</sub>
DINP-1	16.8-19	293	149	9	DEHP-d <sub>4</sub>
DINP-2	17-19	293	149	8	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHIP	17.18	261	149	10	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHAZ	17.28	171	97	8	DEHP-d <sub>4</sub>
DIDP	17.5-20	307	149	11	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHTP	17.54	261	149	10	DEHP-d <sub>4</sub>
DEHS	17.83	185	139	7	DEHP-d <sub>4</sub>
DnOP	17.84	279	149	8	DEHP-d <sub>4</sub>
DEP-d <sub>4</sub> <sup>b</sup>	9.25	153	121	14	
DEHP-d <sub>4</sub> <sup>b</sup>	16.33	171	153	4	

<sup>a</sup> Q<sub>1</sub>: プリカーサーイオン, Q<sub>3</sub>: プロダクトイオン, CE: コリジョンエネルギー

<sup>b</sup> 内部標準物質

表4. 実試料(No.1及びNo.18)による各化合物の回収率<sup>a</sup>

化合物	No.1				No.11			
	Low		High		Low		High	
	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)	Rec(%)	CV(%)
2E1H	<sup>b</sup>	-	-	-	102	8.9	119	5.2
TPMI	-	-	-	-	117	9.0	104	1.0
DMP	113	9.1	108	4.3	112	9.5	97	5.8
DBM	153	21	130	12	159	0.95	104	12
DBF	140	17	139	4.6	133	2.3	103	8.3
DEP	102	9.9	99	5.2	115	2.1	95	4.7
TPDI	208	9.3	148	9.2	-	-	-	-
DIBP	128	10	113	3.0	118	1.2	98	0.14
DBP	120	10	111	0.66	114	1.8	98	2.2
DEHM	86	9.5	73	2.6	102	1.2	79	3.6
DEHF	102	4.4	87	4.9	105	0.15	85	5.9
BBP	76	1.5	71	0.89	105	0.37	82	5.3
DEHA	94	5.2	71	7.8	122	0.62	85	6.0
DCHP	85	3.8	92	5.9	93	3.6	94	4.1
DEHP	97	7.2	78	0.85	117	1.9	89	4.5
DINCH	69	0.65	69	4.8	81	2.6	86	3.4
DINP-2	67	2.2	68	1.8	81	2.7	83	4.1
DEHIP	61	0.69	67	0.21	77	0.93	87	6.3
DEHAZ	75	2.9	72	2.1	92	0.34	87	5.9
DIDP	62	6.4	67	2.2	81	1.5	82	2.5
DEHTP	57	4.7	62	5.0	70	0.94	78	4.3
DEHS	60	2.7	61	0.49	73	2.1	80	8.9
DnOP	62	0.83	67	2.3	76	2.4	81	3.0

<sup>a</sup> Low: 5 µg/g, High: 200 µg/g

<sup>b</sup> -:未計算

表5. 試料中の検出化合物濃度

Sample No.	Concentration (ug/g)				
	2E1H	TPMI	TPDI	DBP	DINP-2
NO.1	3.1	24	- <sup>a</sup>	-	-
NO.2	210	16000	99	-	-
NO.3	280	360	35000	-	-
NO.4	170	-	-	-	-
NO.5	110	78000	33	-	0.48
NO.6	290	300	11000	-	-
NO.7	250	340	32000	-	-
NO.8	250	25000	110	-	-
NO.9	270	21000	110	-	-
NO.10	510	-	-	9000	-
NO.11	-	-	34	-	-
NO.12	15	730	-	-	0.35
NO.13	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> 定量下限値以下

(2E1H: 0.80 µg/g, DEHP: 0.28 µg/g, TPMI, DINP, DIDP, DINCH: 0.20 µg/g, その他: 0.020 µg/g)

表6. 検出化合物の濃度範囲及び検出頻度

Concentration range (ug/g)	2E1H	TPMI	TPDI	DBP	DINP-2
LOQ <sup>a</sup> -1.0<	0	0	0	0	2
1.0-10<	1	0	0	0	0
10-100<	1	1	3	0	0
100-1000<	9	3	0	0	0
1000-10000<	0	0	3	1	0
10000≥	0	4	3	0	0
Detection number	11/13	8/11	9/11	1/13	2/13
Detection frequency (%)	85	62	69	7.7	15

<sup>a</sup> 定量下限値(2E1H: 0.80 µg/g, TPMI, DINP: 0.20 µg/g, TPDI, DBP: 0.020 µg/g)

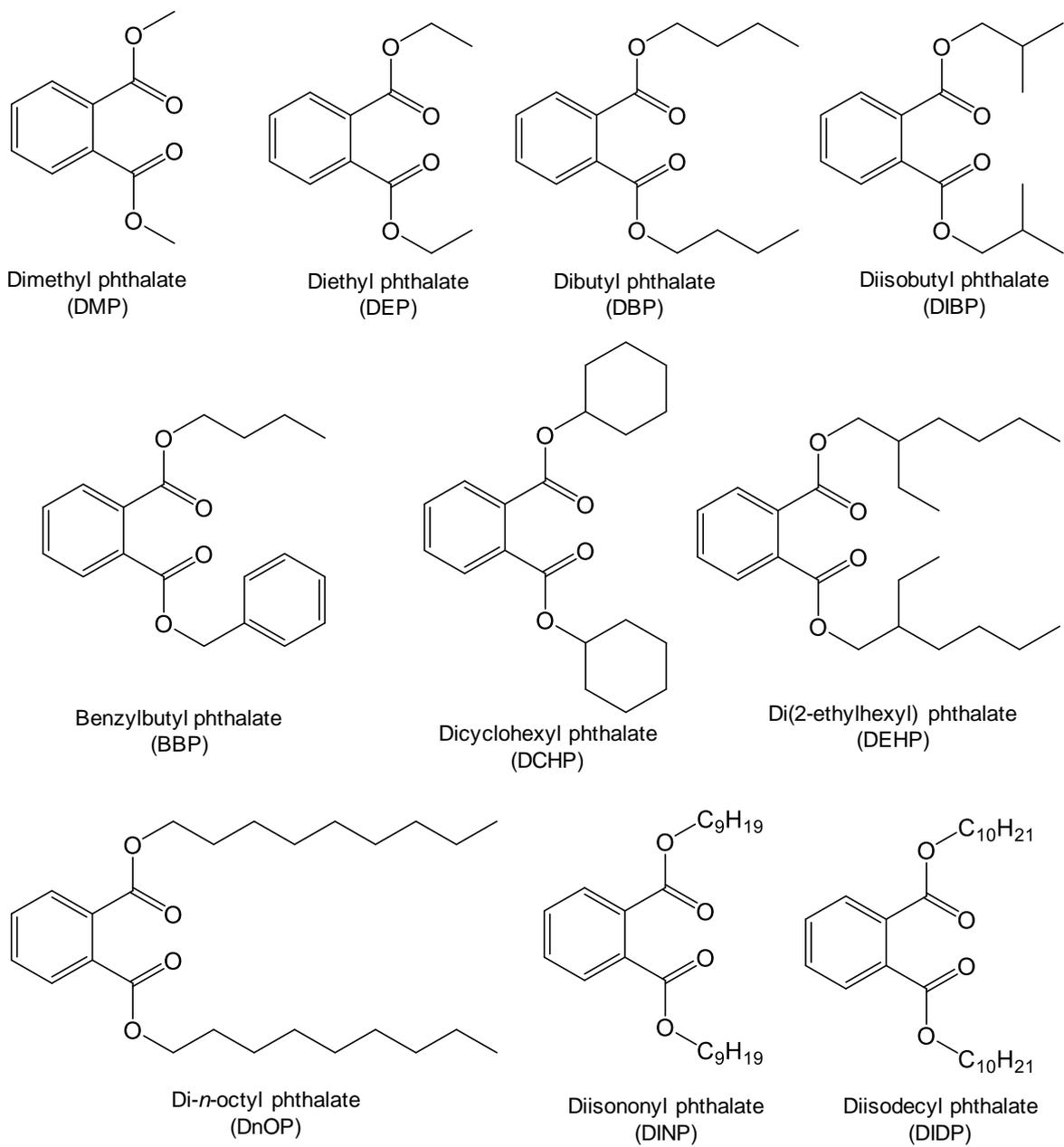
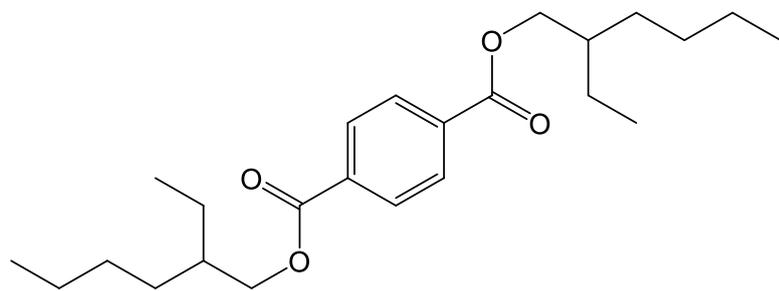
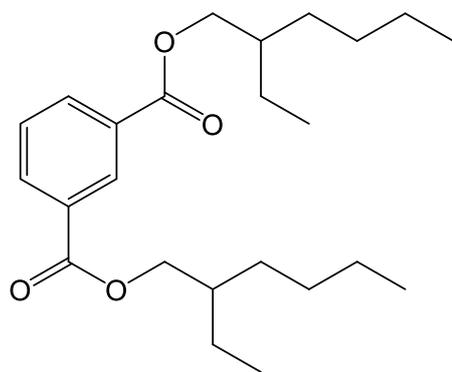


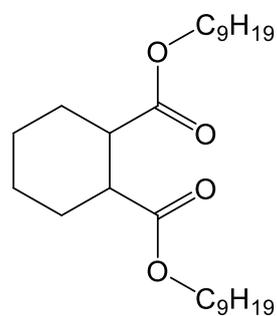
図1. 測定対象化合物の化学構造式



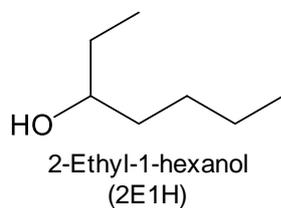
Di(2-ethylhexyl) terephthalate  
(DEHTP)



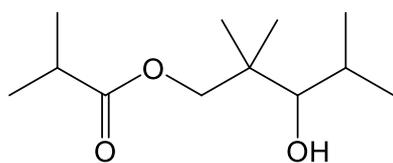
Di(2-ethylhexyl) isophthalate  
(DEHIP)



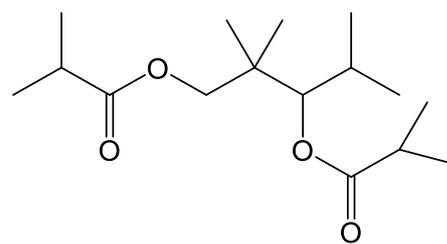
Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate  
(DINCH)



2-Ethyl-1-hexanol  
(2E1H)



2,2,4-Trimethyl-1,3-pentane diol monoisobutyrate  
(TPMI)



2,2,4-Trimethyl-1,3-pentane diol diisobutyrate  
(TPDI)

図1. 測定対象化合物の化学構造式 (続き)

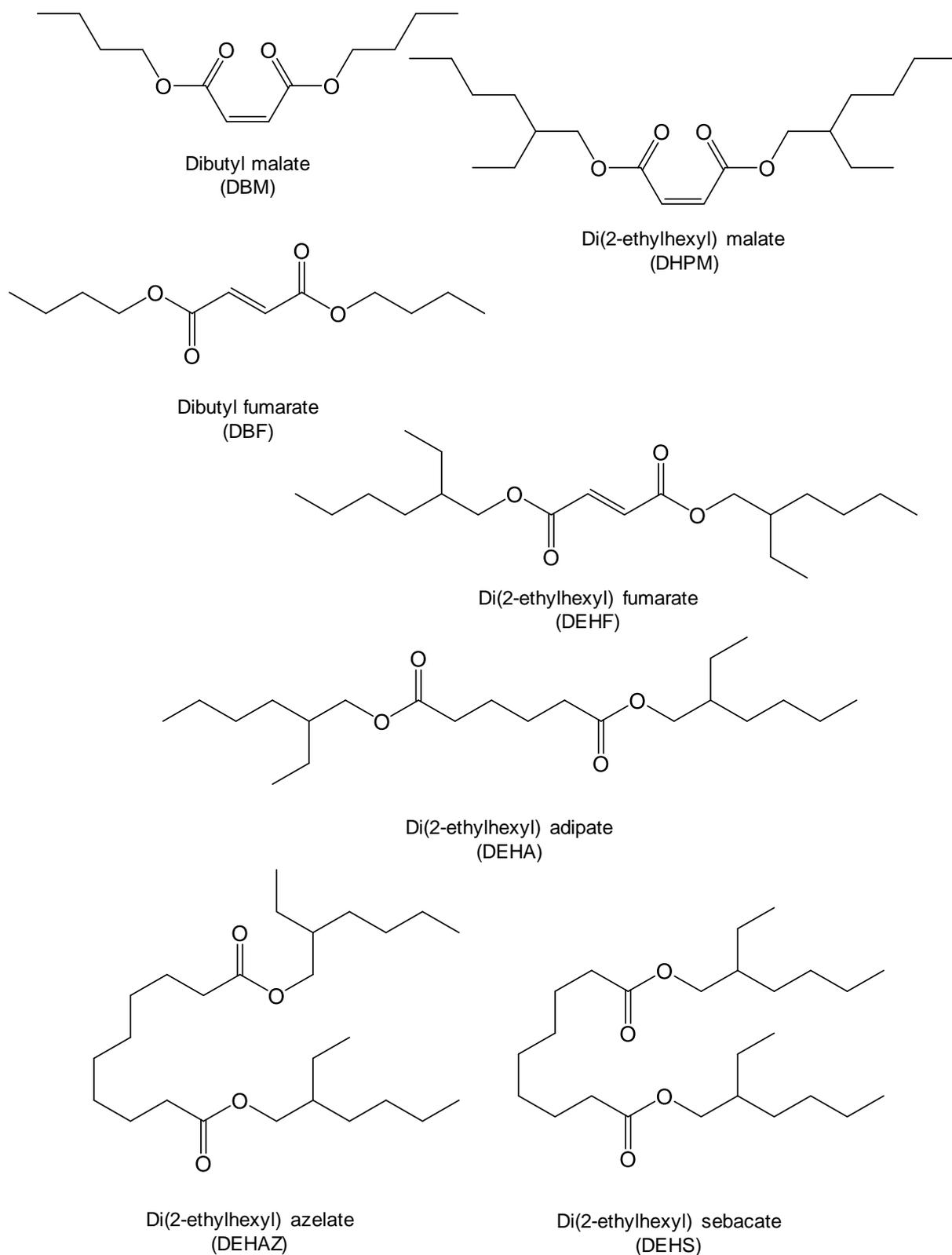


図1. 測定対象化合物の化学構造式 (続き)

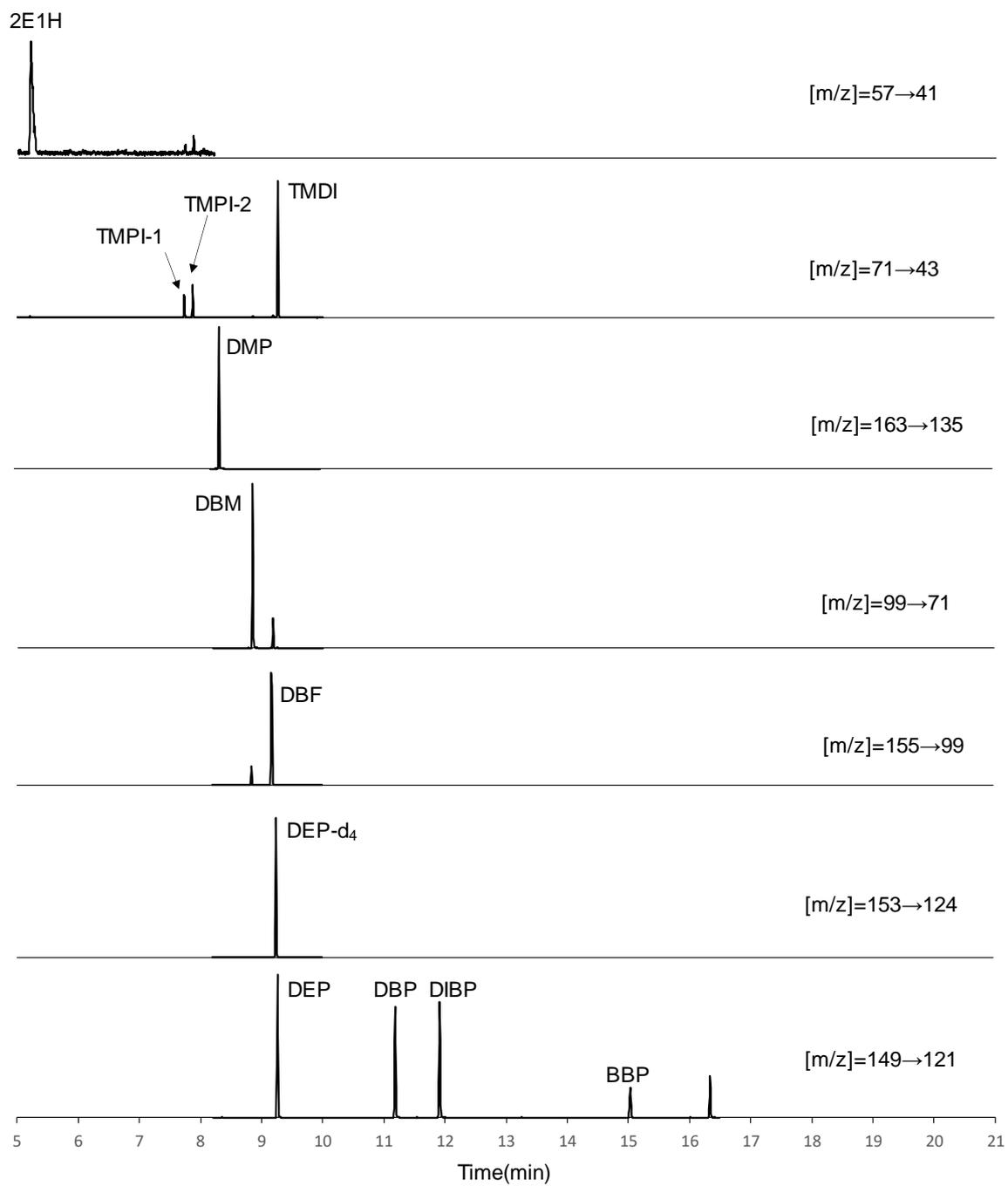


図2. 測定対象化合物のマスキロマトグラム (100 ng/mL)

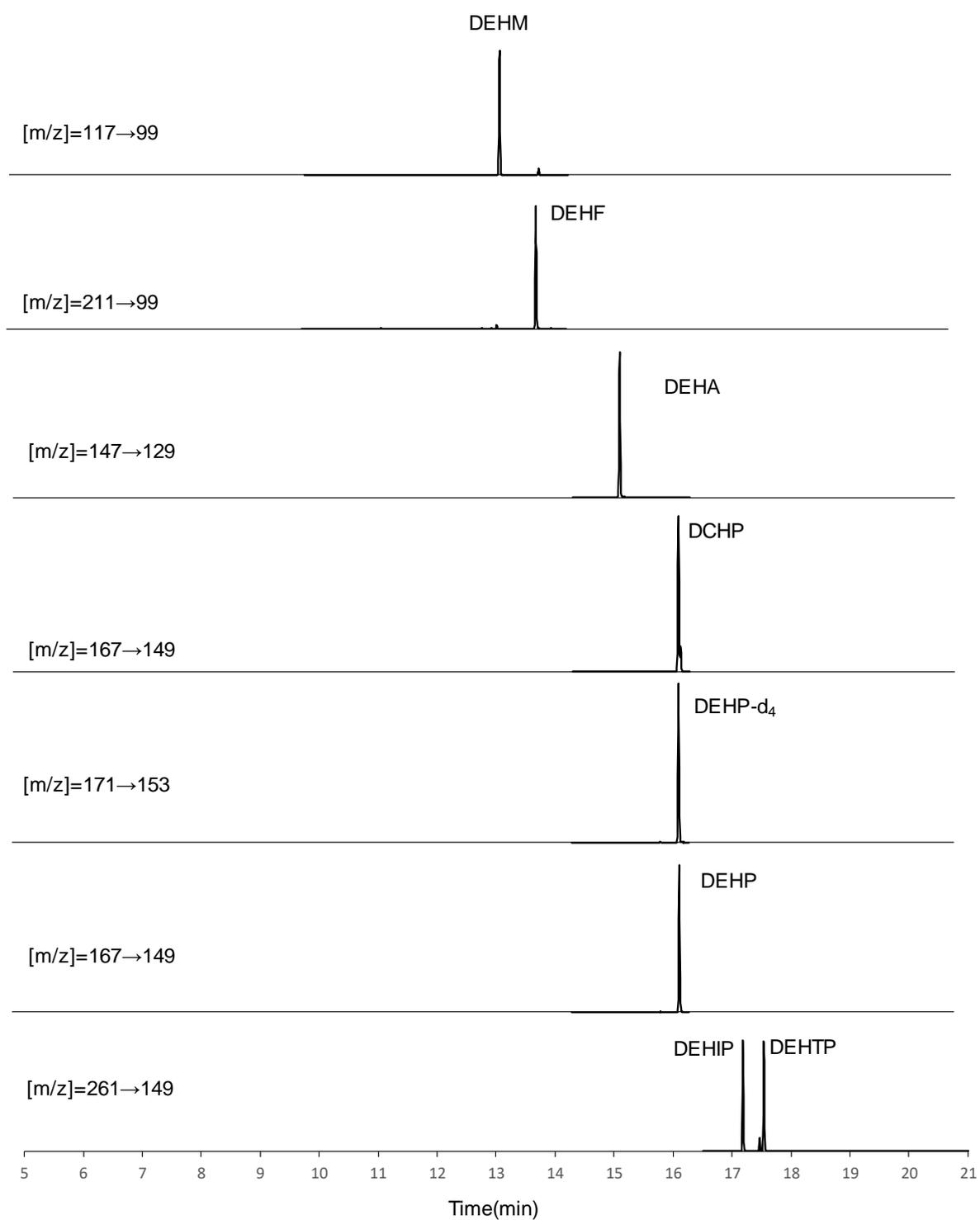


図2. 測定対象化合物のマスキロマトグラム (100 ng/mL) (続き)

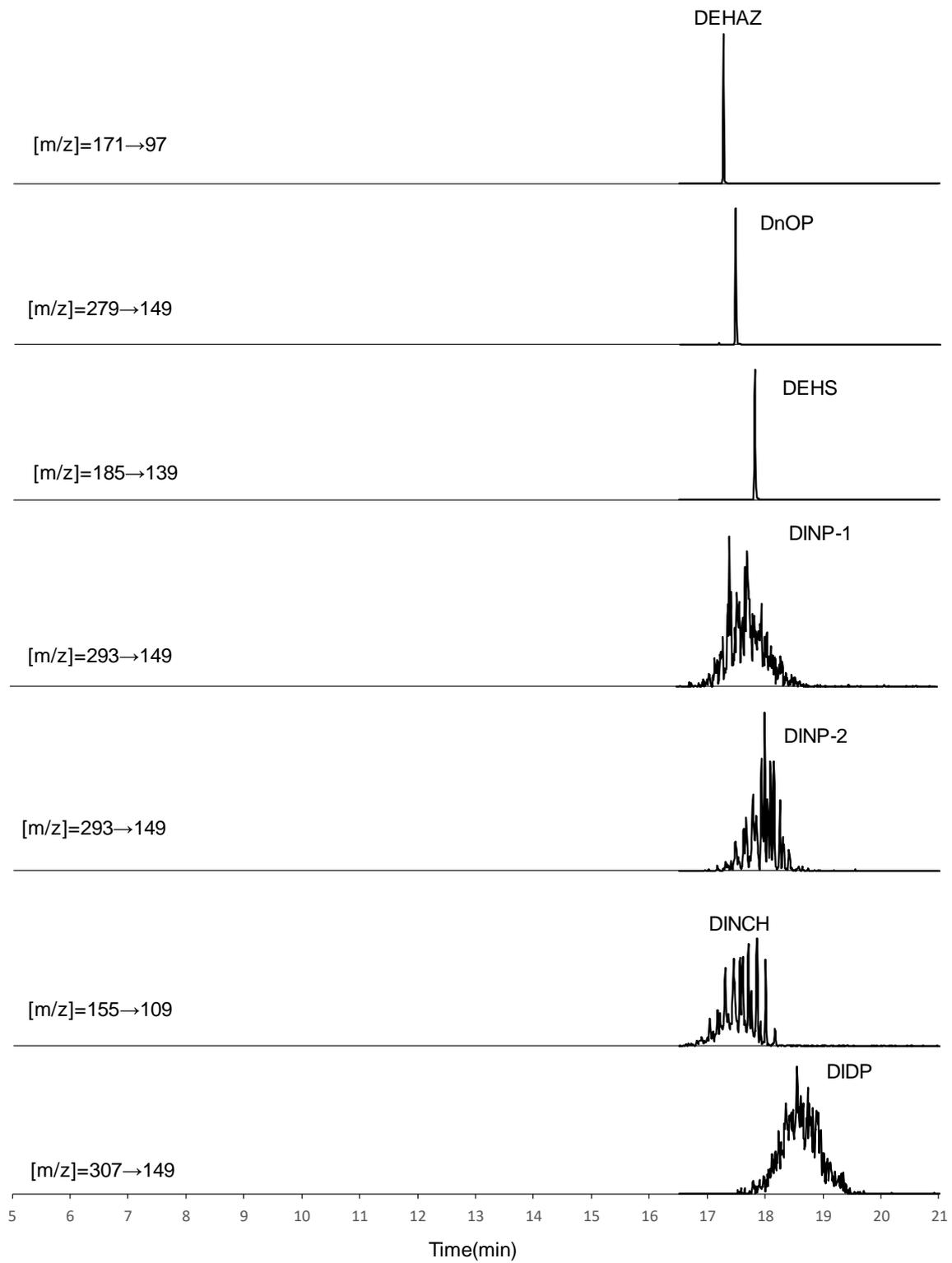


図2. 測定対象化合物のマスキロマトグラム (100 ng/mL) (続き)

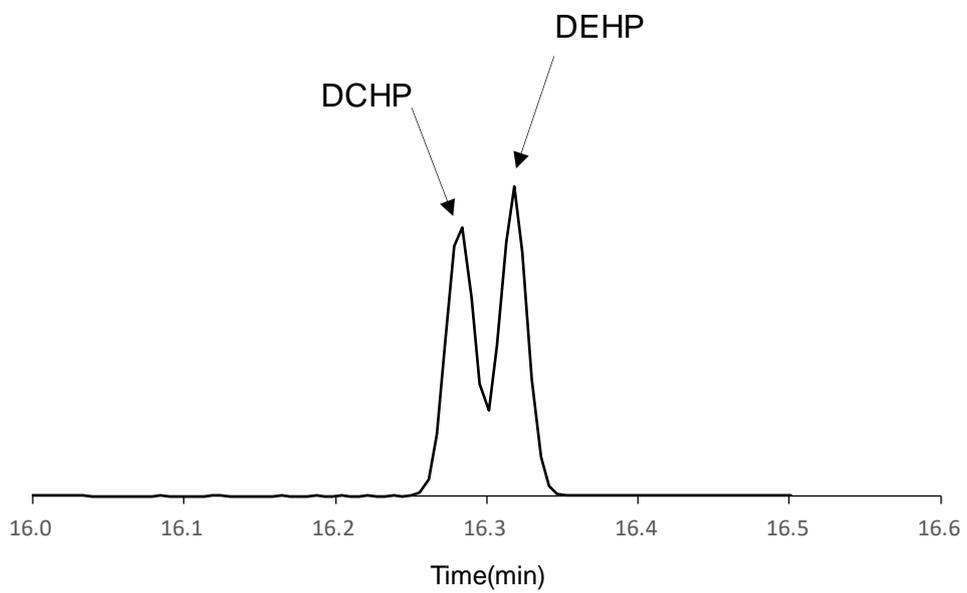


図3. DCHPおよびDEHPの分離状況 (100 ng/mL)

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

定量的リスク評価：

家庭用品放散試験データのデコンポリューション解析による放散化学物質の探索

研究分担者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨: 本研究では、市販のカーテン 26 製品について、超小型チャンバー  $\mu$ -CTE を用いて実施した放散試験データをもとに、デコンポリューション解析により、製品から放散される可能性のある化学物質の探索を行った。その結果、室内濃度指針値が定められている Toluene や Styrene の他に、既にシックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会で初期リスク評価が行われた 2-Ethyl-1-hexanol やグリコールエーテル類、さらには、2-Ethyl-1-hexanol の生成源ともなり得る 2-Ethylhexyl Acrylate の放散が認められる製品も存在した。このように、クロマトグラムデータのデコンポリューション解析は、定量の Target としたものの以外の放散化合物について、半定量的な情報を取得できる有用なアプローチであると考えられる。

研究協力者: 酒井 信夫 (国立医薬品食品衛生研究所)、河上 強志 (国立医薬品食品衛生研究所)、田原 麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所)、香川 聡子 (横浜薬科大学)、森 葉子 (名城大学薬学部)

#### A. 目的

第 20 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において、「室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質の初期曝露評価・初期リスク評価の結果」が提示された。これは、室内空気質の全国調査において比較的高濃度、あるいは高頻度で検出された揮発性有機化合物、すなわち、2-Ethyl-1-hexanol、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate、Ethyl Acetate、Butyl Acetate、Propylene Glycol Monomethyl Ether、3-Methoxy-3-methylbutanol、Diethylene Glycol Methyl Ether、Diethylene Glycol Ethyl

Ether、Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate および Methyl Isobutyl Ketone の 11 化合物について、実態調査における Toluene 換算値としての最高検出濃度と有害性評価結果 (NOAEL または LOAEL) から MOE を導出したものである。

これらの初期リスク評価化合物については、今後、詳細な実態調査、すなわち詳細曝露評価を実施し、指針値策定の必要性について議論を進めていく必要がある。また、あらかじめ、これらの化学物質の室内における発生源を特定しておくことによって、効果的な低減策を講じることが可能になると考えられる。このような観点から、国立医薬品食品衛生研究所の酒井らは、 $\mu$ -CTE と呼ばれる超小型チャンバーを用いて、さまざまな家庭用品から放散される化学物質の定量的な評価を進めている。本研究では、放散試験で得られる GC/MS データを有効に活用して、室内環境から検出される可能性のある化学物質を広く探索する目的で、既存データのデコン

ポリマー解析を実施した。

## B. 実験方法

国立医薬品食品衛生研究所から提供された放散試験の GC/MS データ (市販のカーテン 26 製品) について、Analyzer Pro ver. 6.0.0.246 を用いてデコンポリューション解析を行った。主な解析パラメーターは以下の通りである。

Area Threshold:	500
Height Threshold:	0.1%
Width Threshold:	0.02 min
Fronting:	0%
Tailing:	0%
Signal to Noise:	5
Scan Window:	3
Resolution:	Minimum
Smoothing:	3

マススペクトルライブラリーには、NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) を用いた。

## C. 結果と考察

Table 1 に、デコンポリューション解析の結果、同定された化合物を示した。内部標準 (Toluene-d8) をもとに算出した概算値 (Toluene 換算値に相当) が 500 ng を超えて検出された化合物として、

**Sample 6:** Acetic acid (2339 ng)、1-Butanol (806 ng)、Butyl Acetate (782 ng)、2-Butoxyethanol (1856 ng)、Decane (695 ng)、2-Ethyl-1-hexanol (603 ng)、Hexadecane (1131 ng)、Heptadecane (1754 ng)、2,6,10,14-Tetramethylpentadecane (508 ng)、Octadecane (1157 ng)

**Sample 7:** 1-Butanol (1144 ng)、Styrene (664 ng)、Decane (739 ng)

**Sample 14:** Dodecane (506 ng)

**Sample 16:** Toluene (4359 ng)、Decane (893 ng)、2-Ethyl-1-hexanol (595 ng)、2-(2-Ethoxyethoxy) Ethanol, Acetate (5432 ng)、2-Ethylhexyl Acrylate (1174 ng)

**Sample 19:** 1-Butanol (1060 ng)、Decane (924 ng)、2-Butylcyclohexanol (522 ng)、Undecane (666 ng)、Decamethylcyclopentasiloxane (666 ng)、Dodecane (668 ng)、tridecane (909 ng)、Pentadecane (851 ng)、Hexadecane (605 ng)

**Sample 20:** 2-Ethyl-1-hexanol (533 ng)、1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a-decahydro-1,4-Methanobenzocyclodecene (531 ng)

**Sample 24:** 2-Butanone (1144 ng)、1-Butanol (2363 ng)、Toluene (528 ng)、Hexamethylcyclotrisiloxane (1028 ng)、Decane (1220 ng)、Dodecane (606 ng)、Dodecamethylcyclohexasiloxane (540 ng)

**Sample 25:** 1-Butanol (1466 ng)、Decane (971 ng)、2-Ethyl-1-Hexanol (1477 ng)、Dodecane (709 ng)

2-Ethyl-1-hexanol が比較的多くの製品、すなわち Sample 7 (603 ng)、15 (442 ng)、16 (595 ng)、20 (533 ng)、24 (376 ng) および 25 (1477 ng) で検出された。一方、Sample 16 および 20 では、2-Ethylhexyl Acrylate が最高でそれぞれ 1174ng、146 ng 検出されている。2-Ethylhexyl Acrylate は接着剤・粘着剤、塗料、アクリルゴムなどの原料として用いられており、Sample 16 および 20 で検出された 2-Ethyl-1-hexanol は、製造中に、あるいは製品に残存する原料モノマーの加水分解によって生じた可能性も考えられる。

環状シロキサン化合物が Sample 19 および 24 の他に、Sample 25 でも検出されている。この化合物は溶剤あるいはシリコングリス、シリコン樹脂などに由来する可能性がある。また、中には、室内濃度指針値が設定されている Toluene (Sample 16) や Styrene (Sample 7) が検出される製品も存在した。

## D. まとめ

市販のカーテン 26 製品について、超小型チャンバー  $\mu$ -CTE を用いて実施した放散試験データをもとに、デコンボリューション解析により、製品から放散される可能性のある化学物質の探索を行った。その結果、室内濃度指針値が定められている Toluene や Styrene の他に、既にシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会で初期リスク評価が行われた 2-Ethyl-1-hexanol やグリコールエーテル類、さらには、2-Ethyl-1-hexanol の生成源ともなり得る 2-Ethylhexyl Acrylate の放散が認められる製品も存在した。このように、クロマトグラムデータのデコンボリューション解析は、定量の Target としたものの以外の放散化合物について、半定量的な情報を取得できる有用なアプローチであると考えられる。

#### E. 健康危険情報 なし

#### F. 研究発表 論文発表

- 1) Tanaka-Kagawa T, Saito I, Onuki A, Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y, Oizumi S, Chiba M, Uemura H, Miura N, Kawamura I, Hanioka N, Jinno H. Method Validation for the Determination of Phthalates in Indoor Air by GC-MS with Solid-Phase Adsorption/Solvent Extraction using Octadecyl Silica Filter and Styrene-Divinylbenzene Copolymer Cartridge. BPB Reports. 2, 86-90 (2019).
- 2) Takeuchi S, Tanaka-Kagawa T, Saito I, Kojima H, Jinno H. Distribution of 58 Semi-Volatile Organic Chemicals in the Gas Phase and Three Particle Sizes in Indoor Air and House Dust in Residential Buildings During the Hot Season in Japan. BPB Reports. 2, 91-98 (2019).

#### 学会発表

- 1) 内藤光梨, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫, 神野透人: 居住住宅の総揮発性有機化合物 (TVOC) 放散速度に関する研究, 第 65 回日本薬学会東海支部大会, 名古屋, 2019 年 7 月
- 2) 近藤彩奈, 岡本誉士典, 青木明, 植田康次, 神野透人: ベビーフード中に残留するネオニコチノイド系殺虫剤の分析, 第 65 回日本薬学会東海支部大会, 名古屋, 2019 年 7 月
- 3) 池田茉世, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 神野透人: Gas Stripping-加熱脱離-GC/MS による畜産物中の残留 Triflumizole の定量に関する研究, 第 5 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, 東京, 2019 年 9 月
- 4) 森葉子, 櫻井有紀, 青木明, 岡本誉士典, 神野透人: 小型インピンジャーを用いる通気法による食品中シアン化合物の分析, 第 5 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, 東京, 2019 年 9 月
- 5) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 磯部隆史, 五十嵐良明, 大河原晋, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 金属類のハウスダストを媒体とした曝露, 第 5 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, 東京, 2019 年 9 月
- 6) 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 大河原晋, 磯部隆史, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 室内環境中における金属類の曝露, メタルバイオサイエンス研究会 2019, 東京, 2019 年 10 月
- 7) 達晃一, 徳村雅弘, 神野透人, 光崎純, 白井信介, 長尾祥大: 車室内空気質と

TVOC 値の活用検討, 2019 年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019 年 12 月

- 8) 香川(田中)聡子, 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境中でのハウスダストを媒体とした金属類の曝露, 2019 年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019 年 12 月
- 9) 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 大泉詩織, 千葉真弘, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 環境試料中フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの分離定量法, 2019 年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019 年 12 月

Table 1

試料番号	放散面	放散試験温度	RT	Area	Library Match	Semi-Quant	Area	Library Match	Semi-Quant	CAS #	Ave
R1-1	裏	25℃	9.29	6936043	Toluene-D8	100	6971722	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.07	7137795	Dodecane	103	7634376	Dodecane	110	112-40-3	106
R-1-1	裏	40℃	9.27	7034868	Toluene-D8	100	6997496	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
							7362059	Dodecane	105	112-40-3	
			29.78	7882305	Tetradecane	112	8473542	Tetradecane	121	629-59-4	117
			32.38	13492026	Pentadecane	192	13660645	Pentadecane	195	629-62-9	194
			34.83	11414147	Hexadecane	162	10702879	Hexadecane	153	544-76-3	158
R-1-1	表	25℃	9.27	6936516	Toluene-D8	100	6924239	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.07	7714541	Dodecane	111	7872043	Dodecane	114	112-40-3	112
R-1-1	表	40℃	9.27	6275969	Toluene-D8	100	6805464	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			29.76	8031476	Tetradecane	128	7027523	Tetradecane	103	629-59-4	116
			32.36	13261434	Pentadecane	211	11654805	Pentadecane	171	629-62-9	191
			34.83	10616441	Hexadecane	169	9873534	Hexadecane	145	544-76-3	157
R-1-2	裏	25℃	9.27	6373221	Toluene-D8	100	6393811	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.07	6779989	Dodecane	106	6509214	Dodecane	102	112-40-3	104
R-1-2	裏	40℃	9.27	6118524	Toluene-D8	100	6295719	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-2	表	25℃	9.27	6418597	Toluene-D8	100	6383325	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
							6791405	Dodecane	106	112-40-3	
R-1-2	表	40℃	9.27	5436216	Toluene-D8	100	5852051	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-3	裏	25℃	9.27	6173699	Toluene-D8	100	6060100	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-3	裏	40℃	9.27	6264799	Toluene-D8	100	6291228	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-3	表	25℃	9.27	6385167	Toluene-D8	100	6159749	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-3	表	40℃	9.27	6089730	Toluene-D8	100	6263204	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-4	裏	25℃	9.26	6330182	Toluene-D8	100	6374954	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-4	裏	40℃	9.26	6443706	Toluene-D8	100	6475624	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-4	表	25℃	9.26	6455212	Toluene-D8	100	6346877	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-4	表	40℃	9.27	5898941	Toluene-D8	100	6317771	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-5	裏	25℃	9.26	7252557	Toluene-D8	100	7213075	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-5	裏	40℃	9.26	7112216	Toluene-D8	100	7226717	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-5	裏	40℃					7354727	Tetradecane	102	629-59-4	
R-1-5	裏	40℃	34.80	7489685	Hexadecane	105	7543329	Hexadecane	104	544-76-3	105
R-1-5	表	25℃	9.26	7361948	Toluene-D8	100	7224034	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-5	表	40℃	9.26	6482026	Toluene-D8	100	6879683	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			29.75	6636045	Tetradecane	102	7396315	Tetradecane	108	629-59-4	105
			34.80	7204017	Hexadecane	111	6899275	Hexadecane	100	544-76-3	106
R-1-6	裏	25℃	4.78	27423764	Acetic acid	546	28829537	Acetic acid	579	64-19-7	563
			6.27	28360508	1-Butanol	565	28235038	1-Butanol	567	71-36-3	566
			9.27	5020036	Toluene-D8	100	4977266	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	8795659	Toluene	175	9197462	Toluene	185	108-88-3	180
			10.57	33506450	Acetic acid, butyl ester	667	34734283	Acetic acid, butyl ester	698	123-86-4	683
			11.83	11336631	2-Pentanol, acetate	226	11685836	2-Pentanol, acetate	235	626-38-0	230
			13.32	6918650	2-Propenoic acid, butyl ester	138	7212088	2-Propenoic acid, butyl ester	145	141-32-2	141

Table 1

			13.75	45884691	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	914	48747867	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	979	111-76-2	947
			17.62	15932452	Decane	317	16569215	Decane	333	124-18-5	325
			18.07	8831196	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	176	8786907	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	177	104-76-7	176
			34.83	11931578	Hexadecane	238	11544911	Hexadecane	232	544-76-3	235
			37.15	18266840	Heptadecane	364	17388807	Heptadecane	349	629-78-7	357
			37.39	5068052	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	101					
			39.35	10411262	Octadecane	207	9499359	Octadecane	191	593-45-3	199
R-1-6	裏	40°C	4.99	129665883	Acetic acid	2455	113338742	Acetic acid	2224	64-19-7	2339
			6.27	43391928	1-Butanol	821	40334477	1-Butanol	791	71-36-3	806
			9.27	5282575	Toluene-D8	100	5097008	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	9355693	Toluene	177	9190844	Toluene	180	108-88-3	179
			10.57	40844974	Acetic acid, butyl ester	773	40344771	Acetic acid, butyl ester	792	123-86-4	782
			11.83	15775797	2-Pentanol, acetate	299	15273123	2-Pentanol, acetate	300	626-38-0	299
			13.31	10578230	2-Propenoic acid, butyl ester	200	10275543	2-Propenoic acid, butyl ester	202	141-32-2	201
			13.75	101262904	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	1917	91521677	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	1796	111-76-2	1856
			17.62	36513900	Decane	691	35569106	Decane	698	124-18-5	695
			18.07	34048786	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	645	28567362	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	560	104-76-7	603
			20.44	7413305	Nonanal	140	6429877	Nonanal	126	124-19-6	133
			24.06	21136734	Dodecane	400	18670282	Dodecane	366	112-40-3	383
			24.55	7323258		139	6018430		118		
			29.76	7903799	Tetradecane	150	6476227	Tetradecane	127	629-59-4	138
			31.47	5575855	Hexadecane	106					53
			32.36	24358843	Pentadecane	461	19581086	Pentadecane	384	629-62-9	423
			33.83	8300566		157	6596885		129		143
			33.96	5563635	Pentadecane, 2-methyl-	105					
			34.15	6361732	Pentadecane, 3-methyl-	120					
			34.83	65187447	Hexadecane	1234	52352433	Hexadecane	1027	544-76-3	1131
			35.91	10892196	Hexadecane, 7-methyl-	206	8775720	Hexadecane, 7-methyl-	172	26730-20-1	189
			36.06	20093307	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-	380	16033181	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-	315	3892-00-0	347
			36.22	7107800	Hexadecane, 4-methyl-	135	5347698	Hexadecane, 4-methyl-	105	25117-26-4	120
			36.34	12682778	Hexadecane, 2-methyl-	240	9685095	Hexadecane, 2-methyl-	190	1560-92-5	215
			36.52	15159826	Hexadecane, 3-methyl-	287	11837509	Hexadecane, 3-methyl-	232	6418-43-5	260
			37.15	101641101	Heptadecane	1924	80689546	Heptadecane	1583	629-78-7	1754
			37.39	29513313	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	559	23321938	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	458	1921-70-6	508
			38.15	10747402	Hexadecane, 7-methyl-	203					
							8227037	Decane, 5-propyl-	161	17312-62-8	81
			38.23	7162018		136	5661012		111		
			38.47	7763119	Heptadecane, 4-methyl-	147	5858892	Heptadecane, 4-methyl-	115	26429-11-8	131
							9460375	Heptadecane, 2-methyl-	186	1560-89-0	93
			38.60	12229093	Heptadecane, 9-hexyl-	231					
38.76	9394580	Heptadecane, 3-methyl-	178	7293671	Heptadecane, 3-methyl-	143	6418-44-6	160			
39.35	67907177	Octadecane	1285	52421317	Octadecane	1028	593-45-3	1157			
39.67	27306738	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	517	21150267	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	415	638-36-8	466			

Table 1

R-1-6	表	25℃	4.79	35569786	Acetic acid	706	37856722	Acetic acid	757	64-19-7	732			
			6.27	30732109	1-Butanol	610	26170871	1-Butanol	523	71-36-3	567			
			9.27	5035252	Toluene-D8	100	5003624	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			
			9.39	10226552	Toluene	203	8745283	Toluene	175	108-88-3	189			
			10.57	39087093	Acetic acid, butyl ester	776	33187700	Acetic acid, butyl ester	663	123-86-4	720			
			11.83	13237080	2-Pentanol, acetate	263	11520237	2-Pentanol, acetate	230	626-38-0	247			
			13.32	8317742	2-Propenoic acid, butyl ester	165	7043387	2-Propenoic acid, butyl ester	141	141-32-2	153			
			13.75	55157903	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	1095	50131992	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	1002	111-76-2	1049			
			17.62	19010932	Decane	378	16336455	Decane	326	124-18-5	352			
			18.07	10309979	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	205	9722221	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	194	104-76-7	200			
			24.06	5284510	Dodecane	105					52			
			32.36	5304747	Pentadecane	105	5171149	Pentadecane	103	629-62-9	104			
			34.83	14292609	Hexadecane	284	14100757	Hexadecane	282	544-76-3	283			
			37.15	21726234	Heptadecane	431	20886677	Heptadecane	417	629-78-7	424			
			37.39	6151247	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	122	5777509	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	115	638-36-8	119			
			39.35	12467034	Octadecane	248	11621160	Octadecane	232	593-45-3	240			
			R-1-6	表	40℃	4.82	62352361	Acetic acid	876	74944767	Acetic acid	1246	64-19-7	1061
						6.26	29171197	1-Butanol	410	31616258	1-Butanol	526	71-36-3	468
						9.26	7119293	Toluene-D8	100	6016084	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
9.39	7684201	Toluene				108	7964090	Toluene	132	108-88-3	120			
10.55	30267120	Acetic acid, butyl ester				425	33196730	Acetic acid, butyl ester	552	123-86-4	488			
11.82	13364683	2-Pentanol, acetate				188	13935200	2-Pentanol, acetate	232	626-38-0	210			
13.31	8331698	2-Propenoic acid, butyl ester				117	8953027	2-Propenoic acid, butyl ester	149	141-32-2	133			
13.74	81056192	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>				1139	85153942	<a href="#">Ethanol, 2-butoxy-</a>	1415	111-76-2	1277			
17.60	32693985	Decane				459	32843518	Decane	546	124-18-5	503			
18.07	35310975	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>				496	33758964	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	561	104-76-7	529			
20.44	7737932	Nonanal				109	7338838	Nonanal	122	124-19-6	115			
24.06	20304867	Dodecane				285	19832119	Dodecane	330	112-40-3	307			
24.55	8365999					118	7498946		125		121			
29.76	8766918	Tetradecane				123	8020446	Tetradecane	133	629-59-4	128			
32.36	28781351	Pentadecane				404	25293849	Pentadecane	420	629-62-9	412			
33.80	8940856					126	7737516		129		127			
34.15	7537438	Pentadecane, 3-methyl-				106	6641731	Pentadecane, 3-methyl-	110	2882-96-4	108			
34.82	78363150	Hexadecane				1101	68286549	Hexadecane	1135	544-76-3	1118			
35.91	12836610	Hexadecane, 7-methyl-				180	11658836	Hexadecane, 7-methyl-	194	26730-20-1	187			
36.06	23342466	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-				328	20373005	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-	339	3892-00-0	333			
36.20	8490311	Hexadecane, 4-methyl-				119	7007954	Hexadecane, 4-methyl-	116	25117-26-4	118			
36.32	15373274	Hexadecane, 2-methyl-				216	12792223	Hexadecane, 2-methyl-	213	1560-92-5	214			
36.52	17699623	Hexadecane, 3-methyl-				249	15520635	Hexadecane, 3-methyl-	258	6418-43-5	253			
37.15	117715412	Heptadecane				1653	103404787	Heptadecane	1719	629-78-7	1686			
37.38	33395838	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl				469	30408972	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	505	1921-70-6	487			
38.14	12098071	Decane, 5-propyl-				170					85			
							11070606	Hexadecane, 7-methyl-	184	26730-20-1	92			

Table 1

			38.22	8307673		117	7327975		122		119
			38.46	8453521	Heptadecane, 4-methyl-	119	7788656	Heptadecane, 4-methyl-	129	26429-11-8	124
			38.58	13559319	Heptadecane, 2-methyl-	190	12291831	Heptadecane, 2-methyl-	204	1560-89-0	197
			38.76	10583509	Heptadecane, 3-methyl-	149	9375718	Heptadecane, 3-methyl-	156	6418-44-6	152
			39.35	75441192	Octadecane	1060	68328731	Octadecane	1136	593-45-3	1098
			39.67	28514551	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	401	26535439	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	441	638-36-8	421
R-1-7	裏	25°C	6.27	61231969	1-Butanol	1065	62192227	1-Butanol	1078	71-36-3	1071
			9.27	5750645	Toluene-D8	100	5768436	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			10.73	9913999	Octane	172	9938808	Octane	172	111-65-9	172
			13.47	24239074	Styrene	422	24753265	Styrene	429	100-42-5	425
			17.62	39216100	Decane	682	40087990	Decane	695	124-18-5	688
			24.06	7020561	Dodecane	122	7428088	Dodecane	129	112-40-3	125
R-1-7	裏	40°C	4.69	9148690	Acetic acid	130	9564121	Acetic acid	137	64-19-7	133
			6.27	74336229	1-Butanol	1056	74208668	1-Butanol	1060	71-36-3	1058
			9.27	7040895	Toluene-D8	100	7001619	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			10.73	9407168	Octane	134	8954343	Octane	128	111-65-9	131
			13.47	42609712	Styrene	605	43251640	Styrene	618	100-42-5	611
			17.62	39209782	Decane	557	39424517	Decane	563	124-18-5	560
			18.07	9236454	1-Hexanol, 2-ethyl-	131	9310540	1-Hexanol, 2-ethyl-	133	104-76-7	132
24.06	11238759	Dodecane	160	11720286	Dodecane	167	112-40-3	164			
R-1-7	表	25°C	6.27	63561093	1-Butanol	1138	64707491	1-Butanol	1149	71-36-3	1144
			9.27	5586340	Toluene-D8	100	5630471	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			10.73	9601974	Octane	172	9864067	Octane	175	111-65-9	174
			13.47	25789197	Styrene	462	26901961	Styrene	478	100-42-5	470
			17.62	40746654	Decane	729	42124442	Decane	748	124-18-5	739
			24.06	8387205	Dodecane	150	8359799	Dodecane	148	112-40-3	149
R-1-7	表	40°C	4.69	8451060	Acetic acid	132	7140597	Acetic acid	112	64-19-7	122
			6.27	71746926	1-Butanol	1123	73491987	1-Butanol	1154	71-36-3	1138
			9.27	6390941	Toluene-D8	100	6367230	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			10.73	8659481	Octane	135	8880231	Octane	139	111-65-9	137
			13.47	43256021	Styrene	677	41475476	Styrene	651	100-42-5	664
			17.62	39133109	Decane	612	38624722	Decane	607	124-18-5	609
			18.07	8812218	1-Hexanol, 2-ethyl-	138	8130348	1-Hexanol, 2-ethyl-	128	104-76-7	133
			24.06	11609564	Dodecane	182	10811569	Dodecane	170	112-40-3	176
R-1-8	裏	25°C	9.25	5238027	Toluene-D8	100	5219098	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.59	8237957	Decane	157	7765539	Decane	149	124-18-5	153
R-1-8	裏	40°C	9.26	5152568	Toluene-D8	100	5287037	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.60	15111080	Decane	293	15499061	Decane	293	124-18-5	293
			24.04	10626318	Dodecane	206	11037385	Dodecane	209	112-40-3	207
			28.82	7740590	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydrox	150	7645495	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-	145	77-68-9	147
R-1-8	表	25°C	9.26	5318990	Toluene-D8	100	5270682	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.60	8849419	Decane	166	8621232	Decane	164	124-18-5	165
R-1-8	表	40°C	9.26	4488312	Toluene-D8	100	4936903	Toluene-D8	100	2037-26-5	100

Table 1

			17.60	13625191	Decane	304	14335505	Decane	290	124-18-5	297
			24.04	9624965	Dodecane	214	9970628	Dodecane	202	112-40-3	208
			28.82	7513517	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydrox	167	7204819	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-	146	77-68-9	157
R-1-9	裏	25°C	9.26	5112495	Toluene-D8	100	5043232	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-9	裏	40°C	9.26	5166986	Toluene-D8	100	5202124	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-9	表	25°C	9.26	5360196	Toluene-D8	100	5157634	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-9	表	40°C	9.26	5009653	Toluene-D8	100	5114127	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-10	裏	25°C	9.25	5031077	Toluene-D8	100	4969757	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-10	裏	40°C	9.25	5084441	Toluene-D8	100	5127564	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-10	表	40°C	9.25	5013019	Toluene-D8	100	5062698	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-10	表	25°C	9.25	5143279	Toluene-D8	100	5062103	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-11	裏	25°C	9.25	6438303	Toluene-D8	100	6381425	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-11	裏	40°C	9.25	6227827	Toluene-D8	100	6369257	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			37.36	6442291	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	103	6690706	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	105	1921-70-6	104
			39.64	15402611	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	247	15173349	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	238	638-36-8	243
R-1-11	表	25°C	9.25	6407846	Toluene-D8	100	6438494	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-11	表	40°C	9.25	5445524	Toluene-D8	100	5863135	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			37.36	5747478	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	106	5954589	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	102	1921-70-6	104
			39.66	14534973	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	267	14436583	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	246	638-36-8	257
R-1-12	裏	25°C	9.25	6501192	Toluene-D8	100	6446996	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-12	裏	40°C	9.25	6385326	Toluene-D8	100	6451575	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-12	表	25°C	9.25	6468208	Toluene-D8	100	6473171	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-12	表	40°C	9.25	6189374	Toluene-D8	100	6321007	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-13	裏	25°C	9.26	6541864	Toluene-D8	100	6563557	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.04	6861682	Dodecane	105	8515880	Dodecane	130	112-40-3	117
R-1-13	裏	40°C	9.25	6625126	Toluene-D8	100	6686286	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.03	14650102	Dodecane	221	15089402	Dodecane	226	112-40-3	223
R-1-13	表	40°C	9.25	6372254	Toluene-D8	100	6588531	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.03	13949433	Dodecane	219	6707904	Decane	102	124-18-5	160
							15468186	Dodecane	235	112-40-3	117
R-1-13	表	25°C	9.25	6701190	Toluene-D8	100	6591118	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.03	7807714	Dodecane	117	8010474	Dodecane	122	112-40-3	119
R-1-14	裏	25°C	9.25	7030811	Toluene-D8	100	6924614	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-14	裏	40°C	9.25	6947271	Toluene-D8	100	6900739	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			24.03	8804874	Dodecane	127	18867971	Decane	273	124-18-5	200
							38248618	Dodecane	554	112-40-3	277
							10801591	Tetradecane	157	629-59-4	78
R-1-14	表	25°C	9.25	6994536	Toluene-D8	100	6937618	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.59	8265048	Decane	118	8768828	Decane	126	124-18-5	122
			24.03	12065643	Dodecane	173	13440335	Dodecane	194	112-40-3	183
R-1-14	表	40°C	9.25	6213629	Toluene-D8	100	6213629	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.59	13499687	Decane	217	18490847	Decane	279	124-18-5	248
							6792932	1-Hexanol, 2-ethyl-	101	104-76-7	

Table 1

			24.04	27973038	Dodecane	450	37786698	Dodecane	561	112-40-3	506
			29.74	6868051	Tetradecane	111	9186822	Tetradecane	136	629-59-4	123
R-1-15	裏	25°C	6.26	10649945	1-Butanol	153	9906053	1-Butanol	142	71-36-3	147
			9.26	6978225	Toluene-D8	100	6996324	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.59	13685059	Decane	196	12824047	Decane	183	124-18-5	190
			18.06	9298700	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	133	9105860	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	130	104-76-7	132
			24.04	7090766	Dodecane	102					
R-1-15	裏	40°C	6.26	22881739	1-Butanol	327	21772416	1-Butanol	311	71-36-3	319
			9.26	7000787	Toluene-D8	100	7009137	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.60	30333325	Decane	433	28955952	Decane	413	124-18-5	423
			18.06	31156545	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	445	30808815	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	440	104-76-7	442
			24.04	16559805	Dodecane	237	16094140	Dodecane	230	112-40-3	233
R-1-15	表	25°C	6.26	9277630	1-Butanol	130	10355286	1-Butanol	147	71-36-3	138
			9.26	7158655	Toluene-D8	100	7039902	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.60	10970083	Decane	153	13065192	Decane	186	124-18-5	169
			18.06	8327563	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	116	9967196	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	142	104-76-7	129
			24.04	16559805	Dodecane	237	16094140	Dodecane	230	112-40-3	233
R-1-15	表	40°C	6.26	20117598	1-Butanol	298	16037699	1-Butanol	229	71-36-3	264
			9.25	6748126	Toluene-D8	100	6990515	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.59	27227480	Decane	403	2077583	Decane	297	124-18-5	350
			18.04	29226941	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	433	20255203	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	290	104-76-7	361
			24.03	15526546	Dodecane	230	9508656	Dodecane	136	112-40-3	183
R-1-16	裏	25°C	4.83	10107521	2-Butanone	161	8368382	2-Butanone	133	78-93-3	147
			6.53	9868095	2-Propanol, 1-methoxy-	157	7550340	2-Propanol, 1-methoxy-	120	107-98-2	138
			7.51	9059295	n-Propyl acetate	144	7322296	n-Propyl acetate	116	109-60-4	130
			9.26	6297229	Toluene-D8	100	6289037	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	232196873	Toluene	3687	213167307	Toluene	3390	108-88-3	3538
			10.71	8917841	Octane	142	7418111	Octane	118	111-65-9	130
			17.59	47942815	Decane	761	41016950	Decane	652	124-18-5	707
			18.04	9742763	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	155	8341115	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	133	104-76-7	144
			22.42	103611376	<a href="#">Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, aceta</a>	1645	94978315	<a href="#">Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, acetate</a>	1510	112-15-2	1578
			24.04	14724988	Dodecane	234	13185587	Dodecane	210	112-40-3	222
			24.43	23113006	<a href="#">2-Ethylhexyl acrylate</a>	367	20614087	<a href="#">2-Ethylhexyl acrylate</a>	328	103-11-7	347
			R-1-16	裏	40°C	4.85	20739583	2-Butanone	316	18274890	2-Butanone
5.22	6713019	Ethyl Acetate				102					
6.54	23492161	2-Propanol, 1-methoxy-				358	21185074	2-Propanol, 1-methoxy-	332	107-98-2	345
7.51	17424234	n-Propyl acetate				265	16094807	n-Propyl acetate	252	109-60-4	259
9.26	6564891	Toluene-D8				100	6380860	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
9.41	297232193	<a href="#">Toluene</a>				4528	285647782	<a href="#">Toluene</a>	4477	108-88-3	4502
10.71	12904897	Octane				197	12016777	Octane	188	111-65-9	192
12.17	15644430	1-Methoxy-2-propyl acetate				238	13964818	1-Methoxy-2-propyl acetate	219	108-65-6	229
12.82	9096718	Benzene, 1,3-dimethyl-				139	8194443	Benzene, 1,3-dimethyl-	128	108-38-3	133
13.71	7181366	Ethanol, 2-butoxy-				109					
17.59	63482871	Decane				967	57369869	Decane	899	124-18-5	933

Table 1

			18.04	33598489	1-Hexanol, 2-ethyl-	512	29543386	1-Hexanol, 2-ethyl-	463	104-76-7	487
			22.46	300176304	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, aceta	4572	281061731	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, acetate	4405	112-15-2	4489
			24.03	28169639	Dodecane	429	24267324	Dodecane	380	112-40-3	405
			24.43	74058004	2-Ethylhexyl acrylate	1128	65533371	2-Ethylhexyl acrylate	1027	103-11-7	1078
			32.48	6805023	Butylated Hydroxytoluene	104					
			33.02	13027200	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	198	12930502	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	203	777-95-7	201
			36.54	10818274		165	9464674		148		157
R-1-16	表	40°C	4.85	21259520	2-Butanone	319	18689692	2-Butanone	279	78-93-3	299
			6.54	22710963	2-Propanol, 1-methoxy-	341	19119313	2-Propanol, 1-methoxy-	285	107-98-2	313
			7.51	17146862	n-Propyl acetate	257	15187363	n-Propyl acetate	227	109-60-4	242
			9.26	6659290	Toluene-D8	100	6704757	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.41	298004229	Toluene	4475	284468733	Toluene	4243	108-88-3	4359
			10.71	12439288	Octane	187	12467280	Octane	186	111-65-9	186
			12.17	15112029	1-Methoxy-2-propyl acetate	227	13112711	1-Methoxy-2-propyl acetate	196	108-65-6	211
			12.82	9116751	Benzene, 1,3-dimethyl-	137	8497506	Benzene, 1,3-dimethyl-	127	108-38-3	132
			13.71	8800113	Ethanol, 2-butoxy-	132	7245286	Ethanol, 2-butoxy-	108	111-76-2	120
			16.92	8623746	Propanenitrile, 2,2'-azobis[2-methyl-	129	7534063	Propanenitrile, 2,2'-azobis[2-methyl-	112	78-67-1	121
			17.59	60885999	Decane	914	58402307	Decane	871	124-18-5	893
			18.06	42829815	1-Hexanol, 2-ethyl-	643	36688432	1-Hexanol, 2-ethyl-	547	104-76-7	595
			21.98	6833442	Acetic acid, 2-ethylhexyl ester	103					
			22.47	388554458	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, aceta	5835	337219146	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, acetate	5030	112-15-2	5432
			24.03	28235015	Dodecane	424	23178290	Dodecane	346	112-40-3	385
			24.43	85476950	2-Ethylhexyl acrylate	1284	71360769	2-Ethylhexyl acrylate	1064	103-11-7	1174
			32.48	7375930	Butylated Hydroxytoluene	111					
			33.02	16806962	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	252	14093047	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	210	777-95-7	231
36.54	19894740		299	12239898		183		241			
R-1-16	表	25°C	4.85	10625979	2-Butanone	168	10157544	2-Butanone	161	78-93-3	165
			6.54	10139122	2-Propanol, 1-methoxy-	160	10179769	2-Propanol, 1-methoxy-	162	107-98-2	161
			7.51	9258121	n-Propyl acetate	146	9054453	n-Propyl acetate	144	109-60-4	145
			9.26	6330231	Toluene-D8	100	6290054	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	235486629	Toluene	3720	230984890	Toluene	3672	108-88-3	3696
			10.71	8964256	Octane	142	8685414	Octane	138	111-65-9	140
			12.17	6439079	1-Methoxy-2-propyl acetate	102	6453759	1-Methoxy-2-propyl acetate	103	108-65-6	102
			17.59	41980355	Decane	663	40212649	Decane	639	124-18-5	651
			18.04	16547092	1-Hexanol, 2-ethyl-	261	16648374	1-Hexanol, 2-ethyl-	265	104-76-7	263
			22.43	187651098	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, aceta	2964	191390473	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, acetate	3043	112-15-2	3004
24.03	13068624	Dodecane	206	12276039	Dodecane	195	112-40-3	201			
24.43	24863645	2-Ethylhexyl acrylate	393	24228638	2-Ethylhexyl acrylate	385	103-11-7	389			
R-1-17	裏	25°C	9.27	4796880	Toluene-D8	100	4815928	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-17	裏	40°C	9.27	4686360	Toluene-D8	100	4778667	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-17	表	25°C	9.26	4868206	Toluene-D8	100	4844122	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-17	表	40°C	9.26	4431185	Toluene-D8	100	4597172	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-18	裏	25°C	9.26	5633184	Toluene-D8	100	5695922	Toluene-D8	100	2037-26-5	100

Table 1

R-1-18	裏	40℃	9.26	5462359	Toluene-D8	100	5609193	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-18	表	25℃	9.26	5715249	Toluene-D8	100	5720051	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-18	表	40℃	9.26	4610665	Toluene-D8	100	5181172	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			37.14	4725435	Heptadecane	102					
R-1-19	裏	25℃	6.26	20915001	1-Butanol	392	19691444	1-Butanol	368	71-36-3	380
			9.26	5340574	Toluene-D8	100	5355967	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.62	12638264	Decane	237	12715710	Decane	237	124-18-5	237
			20.92	6492256	Undecane	122	6461781	Undecane	121	1120-21-4	121
			24.06	6373360	Dodecane	119	6455723	Dodecane	121	112-40-3	120
			26.99	7534406	Tridecane	141	7237244	Tridecane	135	629-50-5	138
			29.75	10846886	Tetradecane	203	10187891	Tetradecane	190	629-59-4	197
			32.36	10676820	Pentadecane	200	9911398	Pentadecane	185	629-62-9	192
			34.82	7036436	Hexadecane	132	6395005	Hexadecane	119	544-76-3	126
R-1-19	裏	40℃	6.26	43348895	1-Butanol	804	42003477	1-Butanol	781	71-36-3	793
			9.26	5391781	Toluene-D8	100	5376211	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			10.71	6238897	Octane	116	6614972	Octane	123	111-65-9	119
			17.43	12279673		228	13290988		247		237
			17.60	29991145	Decane	556	30756961	Decane	572	124-18-5	564
			18.44	8121884		151	8515229		158		155
			18.59	5443178		101	5583192		104		102
			18.86	9186839		170	9006500		168		169
			19.23	7909228	1H-Indene, octahydro-5-methyl-	147	7586034	1H-Indene, octahydro-5-methyl-	141	19744-64-0	144
			19.79	14583023	Cyclohexanol, 2-butyl-,	270	15008959	Cyclohexanol, 2-butyl-,	279	36159-49-6	275
			20.92	19985260	Undecane	371	19887448	Undecane	370	1120-21-4	370
			22.71	15550735	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	288	16635561	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	309	541-02-6	299
			24.04	20335592	Dodecane	377	19644857	Dodecane	365	112-40-3	371
			26.99	23957409	Tetradecane	444	23957741	Tetradecane	446	629-59-4	445
			27.94	5605240	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	104	5849056	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	109	540-97-6	106
			28.79	6612996	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydrox	123	6488352	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-	121	77-68-9	122
			29.75	35247050	Tetradecane	654	36283452	Tetradecane	675	629-59-4	664
			31.46	6824642	Hexadecane	127					
							6929688	Pentadecane	129	629-62-9	
			32.36	38364438	Pentadecane	712	40355143	Pentadecane	751	629-62-9	731
			34.82	30280468	Hexadecane	562	31364108	Hexadecane	583	544-76-3	572
			37.14	19051959	Heptadecane	353	19254259	Heptadecane	358	629-78-7	356
			39.35	8839964	Octadecane	164	8534169	Octadecane	159	593-45-3	161
R-1-19	表	25℃	6.26	28776140	1-Butanol	534	29159167	1-Butanol	541	71-36-3	537
			9.26	5390812	Toluene-D8	100	5393087	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.43	8001969		148	7931076		147		148
			17.60	24003530	Decane	445	23533489	Decane	436	124-18-5	441
			18.44	5520961		102	5460306		101		102
			18.86	6356615		118	6034110		112		115
			19.23	5931977	Bicyclo[5.3.0]decane (cis)	110	5924654	Bicyclo[5.3.0]decane	110	5661-80-3	110

Table 1

			19.79	10048302	Cyclohexanol, 2-butyl-,	186	10378772	Cyclohexanol, 2-butyl-,	192	36159-49-6	189
			20.92	14445663	Undecane	268	14210914	Undecane	264	1120-21-4	266
			22.71	13513351	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	251	13279666	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	246	541-02-6	248
			24.06	14138521	Dodecane	262	14209868	Dodecane	263	112-40-3	263
			26.99	14036960	Tetradecane	260	14330927	Tetradecane	266	629-59-4	263
			27.94	8003482	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	148	8078149	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	150	540-97-6	149
			29.75	15818746	Tetradecane	293	16491975	Tetradecane	306	629-59-4	300
			32.36	12841461	Pentadecane	238	13530577	Pentadecane	251	629-62-9	245
			34.82	7743478	Hexadecane	144	8213657	Hexadecane	152	544-76-3	148
R-1-19	表	40°C	6.26	57493132	1-Butanol	1066	58057747	1-Butanol	1054	71-36-3	1060
			9.26	5391215	Toluene-D8	100	5509981	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			10.73	7852976	Octane	146	7997845	Octane	145	111-65-9	145
			16.42	6779648		126	6809434		124		125
			16.98	5637014	Cyclohexane, 1,2-diethyl-, cis-	105	5644369	Cyclohexane, 1,2-diethyl-, cis-	102	824-43-1	103
			17.22	8550250	Cyclohexane, 1-methyl-2-propyl-	159	8165655	Cyclohexane, 1-methyl-2-propyl-	148	4291-79-6	153
			17.44	22809454		423	21323071		387		405
			17.62	51175496	Decane	949	49512012	Decane	899	124-18-5	924
			17.80	7823686	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-(1-methyl-2-propyl)-	145	7537848	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-(1-methyl-2-propyl)-	137	489-20-3	141
			18.07	7576709		141	8339810		151		146
			18.16	8376868		155	5538213		101		128
			18.24	5908847		110	14757398		268		189
			18.44	15790273		293	10199186		185		239
			18.59	9761411		181	16772688		304		243
			18.68	5629825		104	7600362		138		121
			18.84	16984990		315	7983712		145		230
			18.96	7805709		145					
			19.06	8492271		158					
			19.23	15450993	1H-Indene, octahydro-5-methyl-	287	14698340	1H-Indene, octahydro-5-methyl-	267	19744-64-0	277
			19.43	9236449		171	9034636		164		168
			19.56	9807596		182	9530776	1-Heptanol, 2,4-diethyl-	173	80192-55-8	177
			19.71	6513053		121	5765548		105		113
			19.80	29521725	Cyclohexanol, 2-butyl-,	548	27325304	Cyclohexanol, 2-butyl-,	496	36159-49-6	522
			20.00	10196478	Decane, 3-methyl-	189	9672677	Decane, 3-methyl-	176	13151-34-3	182
			20.59	7455890		138	7067104		128		133
			20.92	37043834	Undecane	687	35532703	Undecane	645	1120-21-4	666
			21.54	10032196		186	9763622		177		182
			21.67	8636692	trans-Decalin, 2-methyl-	160	8063171	trans-Decalin, 2-methyl-	146	n/a	153
			22.22	8680463	trans-Decalin, 2-methyl-	161	7807556	trans-Decalin, 2-methyl-	142	n/a	151
			22.71	37353858	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	693	35189897	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	639	541-02-6	666
			24.06	36645629	Dodecane	680	36156899	Dodecane	656	112-40-3	668
			24.54	5616178	Undecane, 2,6-dimethyl-	104					
			26.99	41084011	Tetradecane	762					
								37546854	Tridecane	681	629-50-5

Table 1

			27.94	19740915	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	366	18086169	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	328	540-97-6	347
			28.83	7676193		142	7606383		138		140
			29.22	7535214	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	140	6755182	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	123	638-36-8	131
			29.76	51994487	Tetradecane	964	47064682	Tetradecane	854	629-59-4	909
			31.47	10226862	Hexadecane	190	9225736	Hexadecane	167	544-76-3	179
			32.36	49055060	Pentadecane	910	43654436	Pentadecane	792	629-62-9	851
			34.82	34631690	Hexadecane	642	31306442	Hexadecane	568	544-76-3	605
			37.14	20884892	Heptadecane	387	19069354	Heptadecane	346	629-78-7	367
			39.35	9200076	Eicosane	171	8925639	Eicosane	162	112-95-8	166
R-1-20	裏	25℃	6.27	6413614	1-Butanol	101					
			9.29	6374947	Toluene-D8	100	5706305	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.63	7920651	Decane	124	7287773	Decane	128	124-18-5	126
			18.08	15407149	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	242	14735777	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	258	104-76-7	250
			24.07	13185313	Dodecane	207	12372923	Dodecane	217	112-40-3	212
			36.40	16818581	1,4-Methanobenzocyclododecene, 1,2,	264	16029544	1,4-Methanobenzocyclododecene, 1,2,3,	281	74708-73-9	272
R-1-20	裏	40℃	9.29	5569722	Toluene-D8	100	5686879	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			16.96	6252410	Propanenitrile, 2,2'-azobis[2-methyl-	112	5954925	Propanenitrile, 2,2'-azobis[2-methyl-	105	78-67-1	108
			17.63	8486423	Decane	152	8345654	Decane	147	124-18-5	150
			18.08	28200819	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	506	26716936	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	470	104-76-7	488
			24.07	16747467	Dodecane	301	15622663	Dodecane	275	112-40-3	288
			24.47	7762248	<a href="#">2-Ethylhexyl acrylate</a>	139	7172423	<a href="#">2-Ethylhexyl acrylate</a>	126	103-11-7	133
			32.51	12022573	Butylated Hydroxytoluene	216	11149131	Butylated Hydroxytoluene	196	128-37-0	206
			33.06	9206750	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	165	8357158	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	147	777-95-7	156
			34.74	7277299		131	6311092		111		121
			34.84	8878880		159	8384591		147		153
36.40	27594145	1,4-Methanobenzocyclododecene, 1,2,	495	26095166	1,4-Methanobenzocyclododecene, 1,2,3,	459	74708-73-9	477			
R-1-20	表	25℃					6727448	1-Butanol	118	71-36-3	
			9.29	5724078	Toluene-D8	100	5706783	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			17.63	6589614	Decane	115	8285618	Decane	145	124-18-5	130
			18.08	14093600	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	246	16264810	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	285	104-76-7	266
			24.07	10720901	Dodecane	187	13783909	Dodecane	242	112-40-3	214
			36.40	16288957	1,4-Methanobenzocyclododecene, 1,2,	285	17100240	1,4-Methanobenzocyclododecene, 1,2,3,	300	74708-73-9	292
R-1-20	表	40℃	6.27	4968925	1-Butanol	105	5413272	1-Butanol	102	71-36-3	104
			9.29	4728903	Toluene-D8	100	5307612	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			16.96	5361418	Propanenitrile, 2,2'-azobis[2-methyl-	113	5762231	Propanenitrile, 2,2'-azobis[2-methyl-	109	78-67-1	111
			17.63	8339632	Decane	176	8596373	Decane	162	124-18-5	169
			18.08	25764372	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	545	27658513	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	521	104-76-7	533
			24.07	16566129	Dodecane	350	17414904	Dodecane	328	112-40-3	339
			24.47	7100314	<a href="#">2-Ethylhexyl acrylate</a>	150	7506453	<a href="#">2-Ethylhexyl acrylate</a>	141	103-11-7	146
			32.51	10776908	Butylated Hydroxytoluene	228	11124834	Butylated Hydroxytoluene	210	128-37-0	219
			33.06	8775376	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	186	9407898	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	177	777-95-7	181
			33.63	4968896		105	6402303		121		113
34.74	6351459		134	8522458		161		147			

Table 1

			34.83	8288765		175					
			36.39	26847706	1,4-Methanobenzocyclodecene, 1,2,	568	26239144	1,4-Methanobenzocyclodecene, 1,2,3,	494	74708-73-9	531
R-1-21	裏	25°C	9.26	5800464	Toluene-D8	100	5765323	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
							7398263	Argon	128	7440-37-1	64
R-1-21	裏	40°C	9.26	5590911	Toluene-D8	100	5694476	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-21	表	25°C	9.26	5949005	Toluene-D8	100	5759443	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-21	表	40°C	9.26	5324616	Toluene-D8	100	5452778	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-22	裏	25°C	9.26	6248771	Toluene-D8	100	6280806	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-22	裏	40°C	9.26	6060992	Toluene-D8	100	6532989	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-22	表	25°C	9.26	6254811	Toluene-D8	100	6224891	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-22	表	40°C	9.26	5678346	Toluene-D8	100	5812878	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-23	裏	25°C	9.27	6265509	Toluene-D8	100	6205403	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-23	裏	40°C	9.26	6230066	Toluene-D8	100	6337887	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-23	表	25°C	9.26	6347031	Toluene-D8	100	6253346	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-23	表	40°C	9.26	6037210	Toluene-D8	100	6155181	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
R-1-24	裏	25°C	4.86	74058602	<a href="#">2-Butanone</a>	1028	72929022	<a href="#">2-Butanone</a>	1006	78-93-3	1017
			6.29	140718387	<a href="#">1-Butanol</a>	1954	138632215	<a href="#">1-Butanol</a>	1912	71-36-3	1933
			9.27	7202174	Toluene-D8	100	7250130	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	34563719	Toluene	480	33391003	Toluene	461	108-88-3	470
			10.73	10948586	Octane	152	10841468	Octane	150	111-65-9	151
			11.35	52458696	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	728	53380655	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	736	541-05-9	732
			17.43	19969956	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	277	19968579	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	275	556-67-2	276
			17.62	68953253	Decane	957	66915475	Decane	923	124-18-5	940
			18.07	10406372	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	144	10224317	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	141	104-76-7	143
			22.72	18121947	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	252	17948421	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	248	541-02-6	250
			24.06	18622796	Dodecane	259	18136937	Dodecane	250	112-40-3	254
			27.94	22161709	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	308	21959807	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	303	540-97-6	305
R-1-24	裏	40°C	4.86	73708900	<a href="#">2-Butanone</a>	1003	77806848	<a href="#">2-Butanone</a>	1069	78-93-3	1036
			6.29	158101868	<a href="#">1-Butanol</a>	2151	159162762	<a href="#">1-Butanol</a>	2187	71-36-3	2169
							9907801	Silanediol, dimethyl-	136	1066-42-8	68
			9.27	7351585	Toluene-D8	100	7277674	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	35705134	Toluene	486	36565822	Toluene	502	108-88-3	494
			10.73	10715278	Octane	146	11487736	Octane	158	111-65-9	152
			11.35	64964409	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	884	71817280	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	987	541-05-9	935
			17.44	32645602	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	444	32281999	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	444	556-67-2	444
			17.62	83813531	Decane	1140	84937286	Decane	1167	124-18-5	1154
			18.07	27794249	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	378	27211832	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	374	104-76-7	376
			18.87	11054403	Decane, 2,2-dimethyl-	150	10795292	Decane, 2,2-dimethyl-	148	17302-37-3	149
			19.08	7714294	Octane, 6-ethyl-2-methyl-	105	7450136	Octane, 6-ethyl-2-methyl-	102	62016-19-7	104
			19.18	8447984	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	115	8970179	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	123	74645-98-0	119
			19.59	8729661	Undecane, 3,6-dimethyl-	119	8903003	Undecane, 3,6-dimethyl-	122	17301-28-9	121
			19.74	10805453	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	147	10461439	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	144	62108-31-0	145
			19.83	10307092		140	11061539		152		146

Table 1

			20.38	12677381	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	172	12308410	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	169	31081-18-2	171
			20.74	11071354	Dodecane, 4,6-dimethyl-	151	9704362	Dodecane, 4,6-dimethyl-	133	61141-72-8	142
			21.08	11029175	Decane, 3,7-dimethyl-	150	10866372	Decane, 3,7-dimethyl-	149	17312-54-8	150
			21.54	12765982	Undecane, 2,6-dimethyl-	174	12158519	Undecane, 2,6-dimethyl-	167	17301-23-4	170
			22.72	30721540	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	418	30160764	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	414	541-02-6	416
			24.06	44332597	Dodecane	603	44365152	Dodecane	610	112-40-3	606
			27.94	39328052	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	535	39701601	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	546	540-97-6	540
			31.32	29216395	1-Dodecanol	397	29296133	1-Dodecanol	403	112-53-8	400
			32.63	17766002	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	242	17993252	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	247	107-50-6	244
			R-1-24	表	25°C	4.86	68462291	<a href="#">2-Butanone</a>	944	69983281	<a href="#">2-Butanone</a>
6.29	137529473	<a href="#">1-Butanol</a>				1896	139579719	<a href="#">1-Butanol</a>	1938	71-36-3	1917
9.27	7254684	Toluene-D8				100	7202597	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
9.39	32427119	Toluene				447	33446888	Toluene	464	108-88-3	456
10.73	10524164	Octane				145	10870364	Octane	151	111-65-9	148
11.35	56081860	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-				773	56806669	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	789	541-05-9	781
17.44	20579088	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-				284	20982952	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	291	556-67-2	287
17.62	62458080	Decane				861	63919919	Decane	887	124-18-5	874
18.07	9858422	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>				136	9623947	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	134	104-76-7	135
22.72	13287438	Cyclopentasiloxane, decamethyl-				183	13456783	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	187	541-02-6	185
24.06	14553804	Dodecane	201	14849981	Dodecane	206	112-40-3	203			
27.94	12729722	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	175	12849216	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	178	540-97-6	177			
R-1-24	表	40°C	4.86	74200921	<a href="#">2-Butanone</a>	1186	76694484	<a href="#">2-Butanone</a>	1102	78-93-3	1144
			6.29	152349961	<a href="#">1-Butanol</a>	2436	159383657	<a href="#">1-Butanol</a>	2291	71-36-3	2363
							9783277	Silane diol, dimethyl-	141	1066-42-8	70
			9.27	6255337	Toluene-D8	100	6957217	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			9.39	32933881	Toluene	526	36907920	Toluene	530	108-88-3	528
			10.73	10777016	Octane	172	12082798	Octane	174	111-65-9	173
			11.35	65427712	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1046	70320428	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1011	541-05-9	1028
			17.44	27137249	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	434	31293493	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	450	556-67-2	442
			17.62	75631678	Decane	1209	85581322	Decane	1230	124-18-5	1220
			18.07	22081221	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	353	24881821	<a href="#">1-Hexanol, 2-ethyl-</a>	358	104-76-7	355
			18.87	9257501	Decane, 2,2-dimethyl-	148	10567625	Decane, 2,2-dimethyl-	152	17302-37-3	150
							7140732	Octane, 6-ethyl-2-methyl-	103	62016-19-7	51
			19.18	6995911	Decane, 2,6,6-trimethyl-	112	7870775	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	113	74645-98-0	112
			19.59	7322021	Undecane, 3,6-dimethyl-	117	7692181	Undecane, 3,6-dimethyl-	111	17301-28-9	114
			19.74	8479433	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	136	9740188	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	140	62108-31-0	138
			19.80	7163987	Nonane, 3-methyl-	115	9181307		132		123
			20.39	9519118	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	152	10872439	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	156	31081-18-2	154
			20.72	7874843	Dodecane, 4,6-dimethyl-	126	9099328	Dodecane, 4,6-dimethyl-	131	61141-72-8	128
			21.08	8039238	Decane, 3,7-dimethyl-	129	9428933	Decane, 3,7-dimethyl-	136	17312-54-8	132
21.54	8839639	Undecane, 2,6-dimethyl-	141	10081646	Undecane, 2,6-dimethyl-	145	17301-23-4	143			
22.72	18670198	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	298	21777972	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	313	541-02-6	306			
24.06	33984978	Dodecane	543	38115386	Dodecane	548	112-40-3	546			

Table 1

			27.94	18035028	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	288	21210338	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	305	540-97-6	297
			31.32	24370628	1-Dodecanol	390	30675736	1-Dodecanol	441	112-53-8	415
			32.63	9042354	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	145	10319769	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	148	107-50-6	146
R-1-25	裏	25°C	6.27	107189043	<u>1-Butanol</u>	1427	107981951	<u>1-Butanol</u>	1404	71-36-3	1416
			9.27	7511391	Toluene-D8	100	7690569	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			11.35	25144767	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	335	28519907	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	371	541-05-9	353
			17.44	10539817	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	140	10269999	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	134	556-67-2	137
			17.62	68694071	Decane	915	66702284	Decane	867	124-18-5	891
			18.07	57712828	<u>1-Hexanol, 2-ethyl-</u>	768	57209205	<u>1-Hexanol, 2-ethyl-</u>	744	104-76-7	756
			18.87	10143196	Decane, 2,2-dimethyl-	135	9947640	Decane, 2,2-dimethyl-	129	17302-37-3	132
			19.18	7782404	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	104	7816139	Decane, 2,6,6-trimethyl-	102	62108-24-1	103
			19.63	9332978	Undecane, 3,6-dimethyl-	124	10475861	Undecane, 3,5-dimethyl-	136	17312-81-1	130
			19.74	13918048	Octane, 2,6-dimethyl-	185	13586806	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	177	62108-31-0	181
			19.79	10933839	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	146	10708331	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	139	3522-94-9	142
			20.39	12465501	Dodecane, 4-methyl-	166	12350981	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	161	31081-18-2	163
			20.71	11305907	Dodecane, 4,6-dimethyl-	151	10221443	Dodecane, 4,6-dimethyl-	133	61141-72-8	142
			21.08	10737126	Decane, 3,7-dimethyl-	143	10404580	Decane, 3,7-dimethyl-	135	17312-54-8	139
			21.54	10599204	Undecane, 2,6-dimethyl-	141	10395094	Undecane, 2,6-dimethyl-	135	17301-23-4	138
			22.72	8344063	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	111	8318548	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	108	541-02-6	110
			24.06	36260857	Dodecane	483	36366518	Dodecane	473	112-40-3	478
R-1-25	裏	40°C	6.29	122669643	<u>1-Butanol</u>	1466	119124525	<u>1-Butanol</u>	1461	71-36-3	1464
			9.27	8367916	Toluene-D8	100	8152035	Toluene-D8	100	2037-26-5	100
			11.35	30557792	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	365	32089387	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	394	541-05-9	379
			17.44	15405913	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	184	15005948	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	184	556-67-2	184
			17.62	79249190	Decane	947	77501888	Decane	951	124-18-5	949
			18.07	123339994	<u>1-Hexanol, 2-ethyl-</u>	1474	120618040	<u>1-Hexanol, 2-ethyl-</u>	1480	104-76-7	1477
			18.87	12486242	Decane, 2,2-dimethyl-	149	12342199	Decane, 2,2-dimethyl-	151	17302-37-3	150
			19.18	9650001	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	115	9802623	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	120	74645-98-0	118
			19.59	12997940	Undecane, 3,6-dimethyl-	155	12640797	Undecane, 3,6-dimethyl-	155	17301-28-9	155
			19.74	18009253	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	215	17178193	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	211	62108-31-0	213
			19.80	14384151		172	13125283		161		166
			20.38	16362468	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	196	15618490	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	192	31081-18-2	194
			20.72	15383578	Dodecane, 4,6-dimethyl-	184	14121057	Dodecane, 4,6-dimethyl-	173	61141-72-8	179
			21.08	14517887	Decane, 3,7-dimethyl-	173	13980841	Decane, 3,7-dimethyl-	172	17312-54-8	172
			21.54	15713935	Undecane, 2,6-dimethyl-	188	14911284	Undecane, 2,6-dimethyl-	183	17301-23-4	185
			22.72	17135580	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	205	16225457	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	199	541-02-6	202
			22.95	8563079	Ethanol, 1-(2-butoxyethoxy)-	102	30295356		372		237
24.06	67173228	Dodecane	803	63637544	Dodecane	781	112-40-3	792			
27.94	12729589	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	152	12082391	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	148	540-97-6	150			
29.75	8959866	Tetradecane	107	8324418	Tetradecane	102	629-59-4	105			
31.32	32143426	1-Dodecanol	384	31338470	1-Dodecanol	384	112-53-8	384			
32.36	8727635	Pentadecane	104	8608359	Pentadecane	106	629-62-9	105			
R-1-25	表	25°C	6.27	109376418	<u>1-Butanol</u>	1438	102056984	<u>1-Butanol</u>	1357	71-36-3	1397

Table 1

			9.27	7604809	Toluene-D8	100	7523296	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			
			11.35	28520709	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	375	23858322	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	317	541-05-9	346			
			17.44	10767551	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	142	10457536	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	139	556-67-2	140			
			17.62	67595655	Decane	889	64920039	Decane	863	124-18-5	876			
			18.07	56234102	1-Hexanol, 2-ethyl-	739	55412745	1-Hexanol, 2-ethyl-	737	104-76-7	738			
			18.87	9662500	Decane, 2,2-dimethyl-	127	9545464	Decane, 2,2-dimethyl-	127	17302-37-3	127			
			19.63	9061254	Undecane, 3,5-dimethyl-	119	9680266	Undecane, 3,6-dimethyl-	129	17301-28-9	124			
			19.74	12890342	Octane, 2,6-dimethyl-	170	12420161	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	165	62108-31-0	167			
			19.83	10082713	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	133	9754583	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	130	3522-94-9	131			
			20.39	11308657	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	149	11076010	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	147	31081-18-2	148			
			20.72	10731409	Dodecane, 4,6-dimethyl-	141	10565707	Dodecane, 4,6-dimethyl-	140	61141-72-8	141			
			21.08	9361905	Decane, 3,7-dimethyl-	123	9318886	Decane, 3,7-dimethyl-	124	17312-54-8	123			
											0			
			21.52	9207695	Undecane, 2,6-dimethyl-	121	8922429	Undecane, 2,6-dimethyl-	119	17301-23-4	120			
							7615019	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	101	541-02-6	51			
			24.06	32365571	Dodecane	426	31908669	Dodecane	424	112-40-3	425			
R-1-25	表	40°C	6.27	116448308	1-Butanol	1457	122876931	1-Butanol	1474	71-36-3	1466			
			9.26	7993220	Toluene-D8	100	8334468	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			
			11.35	26088331	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	326	29241989	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	351	541-05-9	339			
			17.43	14697881	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	184	15341001	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	184	556-67-2	184			
			17.62	77560465	Decane	970	81060069	Decane	973	124-18-5	971			
			18.07	113827041	1-Hexanol, 2-ethyl-	1424	111073676	1-Hexanol, 2-ethyl-	1333	104-76-7	1378			
			18.86	12302018	Decane, 2,2-dimethyl-	154	12344082	Decane, 2,2-dimethyl-	148	17302-37-3	151			
			19.08	8079943	Octane, 6-ethyl-2-methyl-	101					51			
			19.18	9419633	Decane, 2,6,6-trimethyl-	118	9896626	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	119	74645-98-0	118			
			19.59	11647671	Undecane, 3,6-dimethyl-	146	12033940	Undecane, 3,6-dimethyl-	144	17301-28-9	145			
			19.74	16865542	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	211	17189440	Heptane, 4-ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-	206	62108-31-0	209			
			19.79	11956786		150	12421192		149		149			
			20.38	14944331	Nonane, 3-methyl-5-propyl-	187	14617534	Dodecane, 4-methyl-	175	6117-97-1	181			
			20.74	13467855	Dodecane, 4,6-dimethyl-	168	12520493	Sulfurous acid, hexyl octyl ester	150	n/a	159			
			21.08	13100639	Decane, 3,7-dimethyl-	164	13260435	Decane, 3,7-dimethyl-	159	17312-54-8	162			
			21.52	13897070	Undecane, 2,6-dimethyl-	174	13800986	Undecane, 2,6-dimethyl-	166	17301-23-4	170			
			22.71	14489958	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	181	14638879	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	176	541-02-6	178			
							8491473	Ethanol, 1-(2-butoxyethoxy)-	102	54446-78-5	51			
						24.06	58236828	Dodecane	729	57468536	Dodecane	690	112-40-3	709
						27.94	9199500	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	115	9073620	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	109	540-97-6	112
			31.32	28859910	1-Dodecanol	361	31133284	1-Dodecanol	374	112-53-8	367			
R-1-26	裏	25°C	9.26	7247360	Toluene-D8	100	7170289	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			
R-1-26	裏	40°C	9.26	6998705	Toluene-D8	100	7066815	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			
R-1-26	表	25°C	9.26	7169804	Toluene-D8	100	7120877	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			
R-1-26	表	40°C	9.27	6860502	Toluene-D8	100	6922653	Toluene-D8	100	2037-26-5	100			

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

ハザード情報収集・評価および国際的な規制動向の調査

分担研究者 東 賢一 近畿大学医学部 准教授

研究要旨

2000 年前後に 13 の室内空気汚染物質に対して室内濃度指針値が策定されて以降、新たな室内空気汚染の問題が懸念されてきたことなどから、室内濃度指針値の見直し等の検討が進められている。本研究では、第一に、諸外国における室内空気質の規制動向等の情報を収集し、日本における取り組みの参考情報とする。また第二に、これまで初期曝露評価及び初期リスク評価が実施された物質と、室内濃度指針値を策定している既存物質に関して有害性情報を網羅的に収集し、今後のリスク評価や既存の指針値の見直し等において鍵となる重要なハザード情報をとりまとめる。ハザード情報としては、短時間曝露による急性影響と長期間曝露による慢性影響の 2 項目を調査する。

諸外国における取り組みは、室内濃度指針値の作成に重点が置かれている。目標となる気中濃度を設定し、それを目指した発生源対策等を行うアプローチである。ドイツ連邦環境庁は今年度、二酸化窒素の指針値を改正し、1, 2-ジクロロエタンの指針値を新たに設定した。欧州連合では、フタル酸エステル類に対する規制が 2020 年 7 月から REACH で強化される。フタル酸エステル類は多くの製品で利用されており、揮発性が低いことから準揮発性有機化合物 (SVOC) に分類され、室内では吸入、経口、経皮の多経路多媒体曝露を生じることから、フタル酸ジ-n-ブチル (DnBP)、フタル酸ジ-イソブチル (DiBP)、フタル酸ベンジルブチル (BBzP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は室内用途で全面的に規制される。また、DBP、BBzP、DEHP、フタル酸ジ-イソノニル (DINP) には共通の生殖毒性を有すると考えられることから、これらの 4 つのフタル酸エステルを対象としたグループ TDI (グループ耐容一日摂取量) が欧州食品安全庁 (EFSA) から提案された。これら 4 つの物質の総量 (共存曝露) を規制することが目的である。以上のように、欧州連合では、単一の物質を対象とした規制から、多経路多媒体曝露や類似した毒性を有する複数の物質の共存曝露を考慮した健康リスク評価およびリスク管理を導入するようになってきた。このことは、化学物質の規制において、大きな転換期になると考えられる。

ハザード情報に関しては、初期リスク評価で選定された酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、また既存指針値 4 物質として、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、フェノブカルブ、また暫定指針値提案中 1 物質のノナナールに関する急性影響と慢性影響のキー研究をとりまとめた。既存指針値 4 物質のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、フェノブカルブ、また暫定指針値提案中 1 物質のノナナールともに、その指標となっている慢性影響において、それぞれの室内濃度指針値策定以降に公表された新たな知見はなかった。一方、指針値策定以前の知見ではあるが、データの信頼性やリスク評価を行う上での取扱いについて検討が必要と考えられる知見が見いだされた。室内濃度指針値の見直しの際にはこれらの知見が活用できる可能性が示唆された。特にノナナールについては、提案中の暫定指針値を見直す上で重要と考えられる知見が得られた。

## A. 研究目的

1997年から2002年にかけて、13の室内空気汚染物質に対して室内濃度指針値が策定された。その後、建材等に使用される化学物質の代替や準揮発性有機化合物(SVOC)と呼ばれる揮発性の低い物質による室内空気汚染が懸念されてきたことなどから、2012年にシックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会(シックハウス検討会)が再開され、室内濃度指針値の見直しあるいは対象物質の追加に関する審議が進められている。このような状況を踏まえ、シックハウス検討会における審議に必要な情報を収集することにより、厚生労働行政施策の円滑な進行に貢献することを主たる目的として、本研究課題が進められている。

本研究においては、第一に、室内空気汚染問題に対する国際機関や諸外国における室内濃度指針値作成や規制動向等の情報を収集し、日本における取り組みの参考情報とする。また第二に、これまで初期曝露評価及び初期リスク評価が実施された11物質と、室内濃度指針値を策定している既存13物質に関して、有害性情報を網羅的に収集し、今後のリスク評価や既存の指針値の見直しにおいて鍵となる重要なハザード情報を取りまとめることを目的としている。ハザード情報の収集においては、短時間曝露による急性影響と長期間曝露による慢性影響の2項目を調査する。

## B. 研究方法

### B.1 国際的な規制動向の調査

国際機関や国内外の室内環境規制に関する報告書、関連学会の資料、関連論文をインターネットおよび文献データベースで調査した。近年、主だった活動が見受けられた世界保健機関本部(WHO本部)、世界保健機関欧州地域事務局(WHO欧州)、ドイツ、フランス、カナダを主な調査対象国とした。また、国際シンポジウムや国際ワークショップに参加し、国際的な動向や諸外国の動向に関する情報収集や情報交換を行った。

### B.2 ハザード情報

室内環境化学物質に関して、刺激性や感作性、一般毒性、神経毒性、免疫毒性、生殖発生毒性、発がん性等に関する有害性情報およびこれらの有害性に関する量反応関係に関する科学的知見が記載された国際機関や諸外国の評価文書等を網羅的に収集するとともに、PubmedやTOXLINE等のデータベース検索を行い、各物質の有害性情報を取りまとめた。特に、各物質の評価値の導出に必要なエンドポイント及びNOELやLOEL等の情報収集を行った。

2019年度は、厚生労働省シックハウス検討会で初期曝露評価・初期リスク評価を実施した揮発性有機化合物11物質のうち3物質について、有害性や量反応関係等に関する情報を収集した。また、既存の室内濃度指針値策定物質に関する有害性や量反応関係等の情報について、各物質の室内濃度指針値策定以降の情報を収集した。この情報は、既存の室内濃度指針値策定物質における指針値の見直しに利用可能となる。

2019年度の調査対象物質は、初期リスク評価で選定された新規3物質として、酢酸エチル(CAS 141-78-6)、酢酸ブチル(CAS 123-86-4)、メチルイソブチルケトン(CAS 108-10-1)、また既存指針値4物質として、フタル酸ジ-n-ブチル(CAS 84-74-2)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(CAS 117-81-7)、ダイアジノン(CAS 333-41-5)、フェノブカルブ(CAS 3766-81-2)、また暫定指針値提案中1物質としてノナナール(CAS 124-19-6)とした。

得られた有害性情報から有害性評価を行い、急性影響の健康リスク評価値(AcRfC: Acute Reference Concentration)と慢性影響の健康リスク評価値(ChRfC: Chronic Reference Concentration)を導出した。これらのRfCは、Critical effect levelの影響濃度(NOELやLOEL)に対して、不確実係数の適用(種差や個体差)や、慢性影響では反復曝露から連続曝露への補正係数の適用を行って導出した。不確実係数としては、初期リスク評価で用いることを想定し、LOELを用いた場合は10、

曝露期間については動物種と平均寿命から算出した値<sup>1)2)</sup>、種差については10、個体差10とした。これらの数値は、初期リスク評価として、リスクの取りこぼしがないように安全側の不確実係数を用いている。

なお今後、詳細リスク評価や指針値の検討を行う際には、LOAELに対する不確実係数、種差、個体差に対する不確実係数について、感受性、作用機序、体内動態等を詳細に評価し、必要に応じて改めて検討を行い、室内濃度指針値を設定することができる。本研究で導出したAcRfC及びChRfCは、曝露評価で得られた室内濃度の知見に対して、迅速に健康リスクの初期評価を実施するために用いることができる。

#### (倫理面での配慮)

本研究は、公表されている既存資料を中心とした情報収集を行った後、それらの整理を客観的にこなうものであり、特定の個人のプライバシーに係わるような情報を取り扱うものではない。資料の収集・整理にあたっては、公平な立場をとり、事実のみにもとづいて行う。本研究は、動物実験および個人情報扱うものではなく、研究倫理委員会などに諮る必要のある案件ではないと判断している。

### C. 研究結果及び考察

#### C.1 諸外国の室内空気質規制

世界保健機関(WHO)の空気質ガイドライン、ドイツ連邦環境庁の室内空気質ガイドライン、フランス環境労働衛生安全庁(ANSES)の室内空気指針値、カナダ保健省の室内空気指針値に関する情報を収集した。

WHOは、2018年10月30日から11月1日にかけてスイスのジュネーブで開催された「大気汚染と健康に関する世界会合：FIRST GLOBAL CONFERENCE ON AIR POLLUTION AND HEALTH: Improving Air Quality, Combatting Climate Change – Saving Lives」において、2016年以降空気質ガイドラインのアップデートを進めており、粒子状物質、二酸化窒素、オゾン、二酸化硫黄、一酸化炭素、自然起源のミネラルダストの空気質

ガイドラインを現在検討中と報告していた。これまでのところ、その後の進捗状況等の情報は公表されていない。

2019年度以降に公表された諸外国の室内空気質ガイドラインを調査した結果、ドイツ連邦環境庁は、二酸化窒素の指針値Iとして80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (60分値)を設定した。この値は、喘息患者の気道炎症をエンドポイントとして設定されている。二酸化窒素については、1998年に30分値として350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間値として60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の室内指針値を設定しており、その後の知見を踏まえて今回改正された。また、1,2-ジクロロエタンについては、雌ラットにおける乳腺腫瘍に対して閾値無し線形モデルを適用し、100万分の1の過剰発がんリスクに対応する濃度として0.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を室内空気指針値に設定した。

フランス環境労働衛生安全庁(ANSES)とカナダ保健省では、2019年度に新たに公表された室内空気質ガイドラインはなかった。

欧州連合では、フタル酸エステル類に対する規制が強化される。欧州連合は、RoHS指令に続き、REACHにおいて、DnBP、DiBP、BBzP、DEHPの1つ以上を0.1wt%以上含む全ての成形品(フタル酸エステル類で可塑化された材料)について、欧州の市場に導入することを2020年7月7日から規制する決定を行った。産業用、農業用あるいは屋外使用品は規制対象外となっており、室内用途は全面的に規制される。

また、欧州食品安全庁(EFSA)は、DBP、BBzP、DEHP、DINPには共通の生殖毒性を有すると考えられることから、これらの4つのフタレートを対象としたグループTDI(グループ耐容一日摂取量)を2019年2月に提案した。これら4つの物質の総量(共存曝露)を規制することが目的である。DEHP等価濃度換算で50 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ をグループTDIの提案値としている。

WHOの国際がん研究機関(IARC)による発がん性分類のアップデートのうち、2018年度以降における室内空気汚染関連物質のアップデートをレビューした。スチレンが発がん性分類2B(ヒトに対して発がん性があるかもしれない)から2A(ヒトに対しておそらく発がん性がある)に格上げとなっている。また、接着剤や塗

料等に使用されるアクリル酸エステル類の発がん性分類がアップデートされており、引き続き検討予定となっている。

## C.2 室内環境化学物質のハザード情報

網羅的に収集した有害性情報をもとに、酢酸エチル (CAS 141-78-6)、酢酸ブチル (CAS 123-86-4)、メチルイソブチルケトン (CAS 108-10-1)、また既存指針値 4 物質として、フタル酸ジ-n-ブチル (CAS 84-74-2)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (CAS 117-81-7)、ダイアジノン (CAS 333-41-5)、フェノブカルブ (CAS 3766-81-2)、また暫定指針値提案中 1 物質としてノナナール (CAS 124-19-6) に関する急性影響と慢性影響のキー研究を選定した (表 2-14、表 2-15)。但し、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フェノブカルブ、ノナナールについては、急性影響を評価可能なキー研究が見つからなかった。それぞれのキー研究をもとに曝露時間の補正 (断続曝露から連続曝露) 不確実係数等の評価係数を適用して AcRfC と ChRfC を導出した (表 2-14、表 2-15)。

既存指針値 4 物質のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、フェノブカルブでは、その指標となっている慢性影響において、それぞれの室内濃度指針値策定以降に公表された新たな知見はなかった一方で、指針値策定以前の知見ではあるが欧州の当局等での活用状況も参考にしつつ、データの信頼性やリスク評価を行う上での取扱いについて検討が必要と考えられる知見が見いだされた。

フタル酸ジ-n-ブチルにおいて、2019 年に改正された室内濃度指針値では、ラットの経口投与の実験結果が用いられていたが、欧州連合やドイツの DFG (労働者を対象とした労働現場の許容濃度 MAK を設定している機関) では、Gamer ら(2000)によるラットの吸入曝露実験が用いられており、この実験結果からは、鼻腔組織の変性をエンドポイントとした  $1.2 \text{ mg/m}^3$  の LOAEL が報告されている。

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルにおいても、2019 年に改正された室内濃度指針値では、ラ

ットの経口投与の実験結果が用いられていたが、2019 年に米国毒物疾病登録庁 (ATSDR) が検討している評価書では、Kurahashi ら (2005) と Ma ら(2006)によるラットの吸入曝露実験が用いられており、この実験結果からは、雄の精嚢重量の増加、雌の早熟化をエンドポイントとした  $5 \text{ mg/m}^3$  の LOAEL が報告されている。

室内濃度指針値は、室内空気中の濃度であるため、吸入曝露の実験結果が本来は優先される。しかしフタル酸ジ-n-ブチルとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの現行の指針値は、経口曝露の実験結果を吸入曝露に換算して導出されている。今回の調査結果を踏まえると、フタル酸ジ-n-ブチルとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、本調査で見いだされたラットの吸入曝露の知見を用いると、2019 年に改正された室内濃度指針値よりもさらに低い指針値を検討することが可能となる可能性が示唆される。

ダイアジノンでは、2001 年の室内濃度指針値で採用した知見(MRID 40815002)以降に報告された知見(MRID 41557402)が新たにみつかった。この知見では、ラットの吸入曝露実験結果から、30%程度の赤血球 AChE 活性阻害をエンドポイントとした  $1.57 \text{ mg/m}^3$  の NOAEL が報告されている。MRID 40815002 には不明な点が指摘されており、MRID 41557402 を用いた指針値の見直しができる可能性が示唆される。

フェノブカルブにおいて、2002 年の室内濃度指針値では、ラットの経口投与の実験結果が用いられていた。しかし本調査によると、環境省が吸入曝露実験の結果を保有しており、農薬の空中散布の評価書で用いていた。環境省(1998)によるラットの吸入曝露実験からは、脳の AChE 活性阻害をエンドポイントとした  $5 \text{ mg/m}^3$  の LOAEL が報告されている。室内濃度指針値は、室内空気中の濃度であるため、フェノブカルブにおいても、吸入曝露の実験結果を優先すると、現行の室内濃度指針値よりもさらに低い指針値を検討することができる可能性が示唆される。

次に、現時点では暫定指針値が提案された

ままの状態となっているノナナールについて検討を行った。ノナナールについては、ノナナールで実験が行われた毒性試験の報告はないが、諸外国ではブタナール、ペンタナール、ドカナールの実験結果が採用されている。その中で、ドイツ連邦環境庁がノナナールを含む炭素数4~11の非環式アルデヒド類の室内空気質ガイドラインの設定に採用した Union Carbide Corporation. (1979,1980)の知見がキー研究と思われた。ラットとイヌの吸入曝露実験からは、鼻腔の扁平上皮化生をエンドポイントとして363 mg/m<sup>3</sup>のLOAELが報告されている。従って、この知見は提案中の暫定指針値を見直す上で重要と思われる。

以上より、既存指針値4物質および暫定値1物質については、これらの知見に基づいた室内濃度指針値の見直しが可能である可能性が示唆された。

#### D. 総括

諸外国における取り組みは、室内濃度指針値の作成に重点が置かれている。目標となる気中濃度を設定し、それを目指した発生源対策等を行うアプローチである。とりわけドイツ連邦環境庁は、継続的に室内濃度指針値を設定しており、今年度は二酸化窒素の指針値を近年の新たな知見に基づいて改正した。また、1,2-ジクロロエタンの指針値を新たに設定した。一方、フランスとカナダでは、今年度新たに設定された指針値はなかった。

なお、欧州連合では、フタル酸エステル類に対する規制が2020年7月からREACHで強化される。フタル酸エステル類は多くの製品で利用されており、揮発性が低いことから準揮発性有機化合物(SVOC)に分類され、室内では吸入、経口、経皮の多経路多媒体曝露を生じることから、フタル酸ジ-n-ブチル(DnBP)、フタル酸ジ-イソブチル(DiBP)、フタル酸ベンジルブチル(BBzP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)は室内用途で全面的に規制される。また、DBP、BBzP、DEHP、フタル酸ジ-イソノニル(DINP)には共通の生殖毒性を有すると考えられることから、これらの4つのフタル酸エステルを対象とした

グループTDI(グループ耐容一日摂取量)が欧州食品安全庁(EFSA)から提案された。これら4つの物質の総量(共存曝露)を規制することが目的である。以上のように、欧州連合では、単一の物質を対象とした規制から、多経路多媒体曝露や類似した毒性を有する複数の物質の共存曝露を考慮した健康リスク評価およびリスク管理を導入するようになってきた。このことは、化学物質の規制において、大きな転換期になると考えられる。

ハザード情報に関しては、初期リスク評価で選定された酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、また既存指針値4物質として、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、フェノブカルブ、また暫定指針値提案中1物質としてノナナールに関する急性影響と慢性影響のキー研究をとりまとめた。フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フェノブカルブ、ノナナールについては、急性影響を評価可能なキー研究が見つからなかったが、その他の物質については、急性影響と慢性影響のキー研究をとりまとめることができた。

既存指針値4物質のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ダイアジノン、フェノブカルブ、また暫定指針値提案中1物質のノナナールともに、その指標となっている慢性影響において、それぞれの室内濃度指針値策定以降に公表された新たな知見はなかった一方で、指針値策定以前の知見ではあるが、データの信頼性やリスク評価を行う上での取扱いについて検討が必要と考えられる知見が見いだされた。特にノナナールについては、提案中の暫定指針値を見直す上で重要と考えられる知見が得られた。

#### E. 参考文献

- 1) Azuma K, Uchiyama I, Ikeda K. The risk screening for indoor air pollution chemicals in Japan. Risk Anal 27(6): 1623-1638, 2007.
- 2) Azuma K, Uchiyama I, Uchiyama S, et al. Assessment of inhalation exposure to indoor air pollutants: Screening for health risks of multiple pollutants in Japanese dwellings.

Environ Res 145: 39–49, 2016.

F. 研究業績等 (著者氏名・発表論文・学協会誌名・発表年 (西暦)・巻号 (最初と最後のページ) )

1. 論文発表

- 1) Azuma K, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Sakai S. Risk assessment concepts and approaches for indoor air chemicals in Japan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 225, 113470, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113470>, 2020.
- 2) Araki A, Azuma K, et al. Occupational exposure limits for cumene, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, silicon carbide whisker, benzyl alcohol, and methylamine, and carcinogenicity, occupational sensitizer, and reproductive toxicant classifications. *J Occup Health*; 61(4): 328–330, 2019.
- 3) 東 賢一. 健康リスクの立場からみた環境過敏症の予防について. *室内環境*; 22(2), 203–208, 2019.
- 4) 東 賢一. 今後の室内化学物質汚染. *空気清浄*; 57(2), 15–20, 2019.
- 5) 東 賢一. 室内化学物質汚染の現状と対策. *クリーンテクノロジー*; 30(2), 41–45, 2020.

2. 書籍

- 1) Azuma K. *Guidelines and Regulations for Indoor Environmental Quality, Indoor Environmental Quality and Health Risk toward Healthier Environment for All*. Springer, Singapore, pp.303–318, 2019.
- 2) 東 賢一. [対策] 室内汚染対策／室内環境指針値、[物質編] マンガン及びその化合物. *大気環境の事典*. 朝倉書店, 東京, 2019.
- 3) 東 賢一. WHO、諸外国の空気質ガイドライン. 最新の抗菌・防臭・空気質制御技術. *テクノシステム*, 東京, 2019.

3. 学会発表

- 1) 東 賢一. 室内環境汚染による健康リスクと今後の課題. フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー, 京都, 2019年9月1日.

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定含む) 予定なし

## 調査結果（１） 国際的な規制動向の調査

### 1. 世界保健機関のガイドライン

WHOは、2018年10月30日から11月1日にかけてスイスのジュネーブで開催された「大気汚染と健康に関する世界会合：FIRST GLOBAL CONFERENCE ON AIR POLLUTION AND HEALTH: Improving Air Quality, Combatting Climate Change - Saving Lives」において、2016年以降空気質ガイドラインのアップデートを進めており、粒子状物質、二酸化窒素、オゾン、二酸化硫黄、一酸化炭素、自然起源のミネラルダストの空気質ガイドラインを現在検討中と報告していた（WHO, 2018）。これまでのところ、その後の進捗状況等の情報は公表されていない。

### 2. ドイツ連邦環境庁の室内空気質ガイドライン

今年度に新たに公表された室内空気質ガイドラインは、1,2-ジクロロエタン（IRK, 2019a）と二酸化窒素であった（IRK, 2019b）であった。二酸化窒素については、1998年に30分値として350  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8時間値として60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の室内空気質ガイドラインが設定されており、その後の知見を踏まえて今回改正された。各物質の室内空気質ガイドラインのキー研究とガイドラインを表1-1に示す。

表1-1 ドイツ連邦環境庁の室内空気質ガイドライン（2018年度分担報告書以降）

物質	アセスメントの概要	指針値	キー研究
1,2-ジクロロエタン (107-06-2) (2019)	F344 雌ラットにおける乳腺腫瘍に対して閾値無し線形モデルを適用し、BMC <sub>10</sub> として36.6 $\text{mg}/\text{m}^3$ を導出。	100万分の1の過剰発がんリスクに対応する濃度として0.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nagano et al (2006), AGS (2015), ECHA-RAC (2015)
二酸化窒素 (10102-44-0) (2019)	喘息患者の気道炎症に対するLOELとして0.5 $\text{mg}/\text{m}^3$ を導出、これをLOELに換算するために係数3を用いてLOELとして1.5 $\text{mg}/\text{m}^3$ とした。指針値IIについては係数として個体差3、子どもの呼吸量2を適用。指針値IではさらにLOELからNOELの係数として3を適用。	<ul style="list-style-type: none"> <li>指針値II (LOELから導出) 0.25 <math>\text{mg}/\text{m}^3</math></li> <li>指針値I (LOELから導出) 0.08 <math>\text{mg}/\text{m}^3</math></li> </ul>	WHO (2013), etc

※指針値II (RWII) は、既知の毒性および疫学的な科学的知見に基づき定められた値であり、不確実性が考慮されている。RWIIを越えていたならば、特に、長時間在住する感受性の高い居住者の健康に有害となる濃度として、即座に濃度低減のための行動を起こすべきと定義されている。指針値I (RWI) は、長期間曝露したとしても健康影響を引き起こす十分な科学的根拠がない値である。従って、RWIを越えていると、健康上望ましくな

い平均的な曝露濃度よりも高くなるため、予防のために、RW I と RW II の間の濃度である場合には行動する必要があると定義されている。RW I は、RW II に不確実係数 10 を除した値、つまり RW II の 10 分の 1 の値が定められている。不確実係数 10 は慣例値を使用している。RW I は、改善の必要性を示す値としての役割を果たすことができる。可能であれば、RW I の達成を目指すのではなく、それ以下の濃度に維持することを目指すべきであるとされている。

### 3. フランス環境労働衛生安全庁 (ANSES)

フランスでは室内空気指針値 (VGAI) が定められている (ANSES, 2019)。今年度に新たに公表された室内空気質ガイドラインはなかった。

### 4. カナダ保健省

カナダ保健省では、今年度に新たに公表された室内空気質ガイドラインはなかった (Health Canada, 2019)。

### 5. 欧州連合におけるフタル酸エステル類の規制強化

#### 1) RoHS 及び REACH 規制

近年、室内ダスト中のフタル酸エステル類と子どもの喘息やアレルギーとの関連性が報告されている。フタル酸エステル類は、プラスチックを柔らかくする材料として、主に塩化ビニル樹脂に使用されてきた。室内では、壁紙、床材、テーブルクロス、電線被覆材、子供用玩具などにフタル酸エステル類を使用した製品がある。近年、フタル酸エステル類の室内濃度と成人の尿中代謝物濃度との関連性が示唆されており、室内におけるフタル酸エステル類への曝露の重要性が指摘されている (東, 2014)。

室内ダスト中の化学物質に関しては、測定方法の標準化が容易ではなく、室内ダスト中の化学物質に対する基準値を設定している諸外国はみあたらない。しかしながら、室内で多くの製品に利用され、経気道、経口、経皮といった複数の曝露経路がある物質については、発生源対策が重要となる。そこで欧州では、電子・電気機器における特定有害物質の使用制限に関する欧州連合 (EU) による指令である RoHS 指令において、2015 年 6 月よりフタル酸エステル類の 4 物質 (DEHP、BBP、DBP、DIBP) が規制対象として正式に追加された (European Union, 2015)。EU 加盟国は、2016 年 12 月 31 日までに上記指令に対応する国内法の整備が求められる。各物質の最大許容濃度は、DEHP が 0.1wt% (重量%)、BBP が 0.1wt%、DBP が 0.1wt%、DIBP が 0.1wt% となっている。一般的に、プラスチックに対するフタル酸エステル類の含有量は、数%から数十%必要であるため、0.1wt%の基準は実質的には使用禁止に相当する措置である。カテゴリ 8 および 9 以外の電気・電子機器は 2019 年 7 月 22 日以降上市分から、カテゴリ 8 および 9 の医療機器、監視制御機器は 2021 年 7 月 22 日以降の上市分から適用が開始される。

EU はその後、4 種のフタル酸エステル類に関する再評価を行った結果、EU の REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals: 化学品の登録、評価、認可及び制限に関する規則) において規制することを決定した (European Union, 2018)。具体的には、DnBP、DiBP、BBzP、DEHP の 1 つ以上を 0.1wt% 以上含む全ての成形品 (フタル酸エステル類で可塑化された材料) について、欧州の市場に導入することを 2020 年 7 月 7 日から規制することとした。ここでの可塑化された成形品には、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、その他の樹脂 (シリコーンゴムと天然ラテックスコーティングを除く)、表面コーティング材、滑り止めコーティング材、仕上げコーティング材、ステッカー、印刷材、接着剤、シーラント、塗料、インクが含まれる。但し、ヒトの粘膜に接触しない、またはヒトの皮膚と長時間接触 (1 日あたり 10 分を超える持続的な接触、または 1 日あたり 30 分以

上の断続的な接触) しないことを条件とした産業用、農業用あるいは屋外使用品は規制対象外となっている。なお、自動車と航空機用途に関しては、少し遅れて 2024 年 1 月 7 日から規制が実施される。

一般的に、プラスチックに対するフタル酸エステル類の含有量は、数%から数十%必要であるため、0.1%の基準は実質的には使用禁止に相当する措置である。室内で多くの製品に利用され、吸入、経口、経皮といった複数の曝露経路がある物質については、発生源対策が重要となる。

## 2) 欧州食品安全庁 (EFSA) によるグループ TDI の提案

EFSA は、DBP、BBzP、DEHP には共通の生殖毒性 (胎児のテストステロンの減少) が観察され、DINP についても同様にテストステロンへの影響を受けると考えられることから、DBP、BBzP、DEHP、DINP の 4 つのフタレートを対象としたグループ TDI (グループ耐容一日摂取量) を 2019 年 2 月に提案した (EFSA, 2019)。これら 4 つの物質の総量 (共存曝露) を規制することが目的である。DEHP 等価濃度換算で 50 µg/kg/day をグループ TDI の提案値としている (表 1-2)。以下の式で DEHP 等価濃度が算出される。

$$\text{DEHP 等価濃度} = \text{DEHP} \times 1 + \text{DBP} \times 5 + \text{BBzP} \times 0.1 + \text{DINP} \times 0.3$$

表 1-2 EFSA による 4 つのフタル酸エステル類に対するグループ TDI

	TDI (µg/kg/day)	等価係数
DBP	10	5
BBzP	500	0.1
DEHP	50	1
DINP	150	0.3

## 6. 国際シンポジウムやワークショップ

### 1) ドイツ連邦環境庁主催室内空気汚染物質のリスク評価国際シンポジウム

2018 年 9 月 16 日から 18 日にかけてドイツのベルリンで開催されたドイツ連邦環境庁主催の「International Conference on Risk Assessment of Indoor Air Chemicals」に参加し、日本の状況について講演を行った。以下のドイツ連邦環境庁のホームページで各講演資料が pdf ファイルで公開されている。

International Conference on Risk Assessment of Indoor Air Chemicals

<https://www.umweltbundesamt.de/en/indoor-air-toxicology-start>

本シンポジウムでは、WHO、ドイツ、フランス、アメリカ、カナダ、ベルギー、オーストリア、イギリスから、各国におけるガイドライン等の状況、その他、汚染源対策としての建材ラベリングについての講演と議論がなされた。このシンポジウムの内容の一部は、査読付き論文として国際雑誌「International Journal of Hygiene and Environmental Health」に掲載される。日本の状況については、分担研究者の東らが論文を作成した。以下に現在までに公表されている論文を示す。

- Azuma K, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Sakai S. Risk assessment concepts and approaches for indoor air chemicals in Japan. Int J Hyg Environ Health 225, 113470, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113470>, 2020.
- Wolkoff P. Indoor air chemistry: Terpene reaction products and airway effects. Int J Hyg

Environ Health 225, 113439, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.113439>, 2020.

- Salthammer T. Emerging indoor pollutants. Int J Hyg Environ Health 224, 113423, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.113423>, 2020.

2) フランス環境労働衛生安全庁 (ANSES) による室内ダスト中化学物質のガイドライン検討のための国際ワークショップ

ANSES は、室内ダスト中化学物質のガイドラインの検討を行っている。但し、その方法論を検討するにあたり、各国の専門家からの意見を収集しており、2019年9月に非公開の国際ワークショップ「Technical workshop on reference values for indoor dust」をパリで開催した。分担研究者の東は、健康リスク評価の専門家として招聘されて本ワークショップに出席した。

ANSES では、フタル酸エステル類と鉛のガイドラインの検討を行っており、本ワークショップでの議論を踏まえてさらに検討中である。

#### 7. WHO の国際がん研究機関 (IARC) による発がん性分類のアップデート (2018 年度以降)

室内空気汚染物質に関連する IARC による発がん性分類のアップデートを表 1-3 に示す。接着剤や塗料等に使用されるアクリル酸エステル類の発がん性分類がアップデートされており、引き続き検討予定となっている。

表 1-3 室内空気汚染物質に関連する発がん性分類のアップデート (2018 年度以降)

物質	改正前	改正または新設	発表時期	Monographs
ベンゼン	1 (1979 年)	1	2017 年 10 月	Vol. 120
スチレン	2B (2002 年)	2A	2018 年 4 月	Vol. 121
アクリル酸-2-エチル ヘキシル	3 (1994 年)	2B	2018 年 6 月	Vol. 122
アクリル酸メチル	3 (1999 年)	2B	2018 年 6 月	Vol. 122
アクリル酸エチル	2B (1999 年)	2B	2018 年 6 月	Vol. 122
N,N-ジメチルアセト アミド	—	2B	2018 年 11 月	Vol. 123
メタクリル酸グリシ ジル	—	検討予定	2019 年 11 月 WG	Vol. 125
アクロレイン	3 (1995 年)	検討予定	2020 年 11 月 WG	Vol. 128

#### 参考文献

AGS (2015) TRGS 910. Begründung zu 1,2-Dichlorethan in TRGS 910 (Fassung vom 25.9.2015). [https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/910/910-1-2-Dichlorethan.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/910/910-1-2-Dichlorethan.pdf?__blob=publicationFile&v=2)

ANSES (2019) Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI). available at <https://www.anses.fr/fr/content/valeurs-guides-de-qualit%C3%A9-d%E2%80%99air-int%C3%A9rieur-vgai>, accessed at 17 December 2019.

ECHA-RAC (2015) Application for Authorisation: Establishing a Reference Dose Response Relationship for Carcinogenicity of 1,2-Dichlorethane, RAC/33/2015/09. [https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rac\\_33\\_dose\\_response+\\_1\\_2dichloroethane\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rac_33_dose_response+_1_2dichloroethane_en.pdf).

- EFSA (2019). Draft update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzylphthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials, Draft scientific opinion: Public Consultation on EFSA's draft assessment of five phthalates used in plastic food contact materials. European Food Safety Authority, Parma. <http://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/190221> (access on 17 December, 2019)
- European Union (2015) COMMISSION DELEGATED DIRECTIVE (EU) 2015/863 of 31 March 2015. Official Journal of the European Union, L 137/10-12.
- European Union (2018) Commission Regulation (EU) 2018/2005 of 17 December 2018. Official Journal of the European Union, L 322/14.
- Nagano K, Umeda Y, Senoh H, Gotoh K, Arito H, Yamamoto S, Matsushima T (2006) Carcinogenicity and chronic toxicity in rats and mice exposed by inhalation to 1,2-dichloroethane for two years. *J Occup Health* 48:424–436.
- Health Canada (2019) Residential Indoor Air Quality Guidelines. available at <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/air-quality/residential-indoor-air-quality-guidelines.html>, accessed at 17 December 2019.
- IRK (2019a) Gesundheitliche Bewertung von 1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) in der Innenraumluft, Mitteilung des Ausschusses für Innenraumrichtwerte. *Bundesgesundheitsblatt* 62:114–117.
- IRK (2019b) Richtwerte für Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in der Innenraumluft, Mitteilung des Ausschusses für Innenraumrichtwerte. *Bundesgesundheitsblatt* 62:664–676.
- WHO (2013) Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP project. Technical report. World Health Organization. Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO (2018) First WHO Global Conference on Air Pollution and Health, Improving air quality, combatting climate change – saving lives, 30 October – 1 November 2018, Available at Join and view the conference sessions remotely: <https://www.who.int/airpollution/events/conference/en/>

## 調査結果（２）室内環境化学物質の有害性評価

下記に示した 8 物質について、有害性評価を行った国際機関や国内外の関連機関等の評価文書や規制情報等を収集し、有害性評価に関する書誌情報等の整理を行った。

<調査対象物質>

- ・ 酢酸エチル (CAS 141-78-6)
- ・ 酢酸ブチル (CAS 123-86-4)
- ・ メチルイソブチルケトン (CAS 108-10-1)
- ・ フタル酸ジブチル (CAS 84-74-2)
- ・ フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (CAS 117-81-7)
- ・ ノナナール (CAS 124-19-6)
- ・ ダイアジノン (CAS 333-41-5)
- ・ フェノブカルブ (CAS 106-46-7)

国内外の評価機関等による評価文書類の公表状況を次ページに示す。すでに厚生労働省が室内濃度指針値を策定しているエチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼンについては、多くの機関が定量評価を実施しており、情報量が多いことから、一覧表の形式で整理を行った。表 2-1 の一覧表を示す。

表2-1 国内外の評価機関等による評価文書類の公表状況

No	1	2	3	4	5	6	7	8
物質名 (CAS No.) 評価機関	酢酸エチル (141-78-6)	酢酸ブチル (123-86-4)	メチルイソ ブチルケトン (108-10-1)	フタル酸 ジブチル (84-74-2)	フタル酸-2- エチルヘキシル (117-81-7)	ノナナール (124-19-6)	ダイアジノン (333-41-5)	フェノブカルブ (3766-81-2)
厚労・室内空気	×	×	×	● 2019	● 2019	● 2002	● 2001	● 2002
WHO Air (Europa)	×	×	×	×	×	×	×	×
WHO Air (Global)	×	×	×	● 2000	×	×	×	×
WHO Indoor Air	×	×	×	×	×	×	×	×
WHO Drinking Water	×	×	×	×	● 1996	×	×	×
IPCS EHC	×	×	○ 1990	● 1997	○ 1992	×	○ 1998	○ 1986
IPCS CICAD	×	● 2005	×	×	×	×	×	×
IARC	×	×	○ 2011 2B	×	○ 2011 2B	×	○ 2015 2A	×
JECFA	○ 1967	○ 1998	×	×	×	● 1984	×	×
JMPR	×	×	×	×	×	×	● A/C 2016	×
US EPA (IRIS)	● 1987	×	● 2003	● 2006	● (C, SF) 1987	×	×	×
USEPA (AEGs)	×	×	×	×	×	×	×	×
US EPA (PPRTR)	● 2013	×	● 2017	×	×	×	×	×
US EPA (RED)	×	×	×	×	×	×	● 2016	×
US EPA (Inert Reassessment)	○ 2006	×	×	×	×	×	×	×
VCCEP (自主プログラム)	×	×	×	×	×	×	×	×
ATSDR	×	×	×	● A(経口) 2001	● A(経口)/C 2019	×	● 2008	×
CalEPA	×	×	×	×	● (C, SF) 1997	×	×	×
テキサスEPA	×	● A/C 2015	×	×	×	×	×	×
ミシガンEPA	● 2015	● 2015	● 2015	● 2015	● (C, SF) 2015	×	● 2015	×
ミネソタ州	×	×	×	● 2015	● A/C 2015	×	×	×
AGIH	● 2001	● A/C 2001	● A/C 2009	● 2001	● 2001	×	● 2002	×
EUリスク評価	×	×	×	● 2004	● 2008	×	×	×
EU INDEX Project	×	×	×	×	×	×	×	×
EU LCI	×	○ 2013	● 2016	×	×	● 2013	×	×
EU ECHA (DNEL)	● A/C	● A/C	● A/C	●	●	●	×	×
EU SCOEL	● A/C 2008	● A/C 2017	● A/C 1991	● 2016	×	×	×	×
EU EFSA	○ 2012	○ 2012	○ 2012	● 2019	● 2019	● 2013	● A/C 2006	×
IUCLID	○ 2000	○ 2000	○ 2000	○ 2000	○ 2000	×	○ 2000	×
SIDS	○ 2002	○ 2001	○ 2009	EU評価書	EU評価書	×	×	×
独・室内空気	● 2014	×	● 2013	×	×	● 2009	×	×
独・AGOEF	● 2013	● 2013	● 2013	● 2013	×	● 2013	×	×
独・DFG (MAK)	● 2016	● 1997	● 1996	● 2009	● 2014	×	● 1995	×
独・TRGS (AGW)	×	● A/C 2012	×	×	×	×	×	×
オランダ	×	● 1996	×	● 2001	● 2001	×	×	×
仏・ANSES (毒性参照値)	● 2015	● 2017	×	● 2008	● 2012	×	×	×
オーストリア 室内空気	×	×	×	×	×	×	×	×
デンマーク	×	×	● 2017	● 2017	● 2017	● 2004	×	×
オーストラリア	○ 2014	○ 2014	○ 2016	● 2013	● 2010	×	● A/C 2011	×
カナダ	×	×	×	● 1994	● 1994	×	● A/C 2016	×
カナダ室内空気	×	×	● 2017	×	×	×	×	×
オンタリオ州	○ 2012	○ 2012	● 2001	○ 2012	○ 2012	×	○ 2012	×
アルバータ州	×	×	×	×	×	×	×	×
日本産衛学会	● 1995	● 1994	● 1984	● 1996	● 1995	×	● 1989	● 1989
食品安全委員会	×	×	×	● 2014	● 2013	×	● A/C 2017	● 2013
環境省・初期評価	● 2012	○ 2002	● 2008	● 2002	● 2002	×	×	×
厚労省・リスク評価	×	×	● 2018	×	● 2013	×	×	×
NITE・初期評価	×	×	×	● 2005	● 2005	×	×	×
学術雑誌等	○ 2008	○ 2008	○ 2018	○ 2017	○ 2017	○ 2004	● 2018	● 2018

●：定量的評価（リスク評価値を設定せずも含む）、○：有害性情報のみ又は、基準値等の一覧のみ、×：情報なし（赤字は過去に報告済み）

A：急性（acute、STEL等含む）、C又は無印：慢性（chronic、TLV-TWA等含む）、SF：発がん性（slope factor）、

灰色網掛：吸入曝露評価

## 1. 酢酸エチル (CAS 141-78-6)

急性毒性、反復曝露の一般毒性に関する知見は得られているが、生殖発生毒性、遺伝子傷害性、発がん性については十分な知見は得られていない。

国内外の評価機関において設定された酢酸エチルの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-2に、急性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-3に示す。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値では Christoph ら(2003)の実験結果が多く採用されており、体重増加の抑制がエンドポイントに採用されていたが、有意差を認めた reduced body weight の曝露群と reductions in body weight gain 群の曝露群が異なっており、結果として NOAEL/LOAEL と判断が分かれた。また、Christoph ら(2003)は鼻腔の組織検査結果を報告していない点も問題と思われた。

急性のリスク評価値では、Kleinbeck ら(2008)の試験結果が採用されていた。

表2-2 有害性評価結果（慢性曝露） 酢酸エチル その1

ファイル番号	02	03	04	05	06	10	11	12
評価機関等	ACGIH	EU SCOEL	独・室内空気	AGÖF 室内空気	環境省・初期評価	US EPA (PPRTR)	ミシガン州 EPA	EU ECHA (DNEL)
評価年	1946	2008	2014	2013	2012	2013	2015	—
キー研究	Nelson ら(1943)	Kleinbeck ら(2008)	Study report (1998)	—	Christoph ら(2003) Hansen (1996)	Christoph ら(2003)	Christoph ら(2003)	EU SCOEL
動物種	ヒト	ヒト	ラット	ヒト	ラット	ラット	ラット	—
曝露状況	各種濃度を3~5分吸入(許容の有無を質問)	2~800 ppm×4時間	13週間 (6時間/日×5日/週)	—	13週間 (6時間/日×5日/週)	13週間(98日間) (6時間/日×5日/週)	13週間(98日間) (6時間/日×5日/週)	—
エンドポイント	刺激(と臭い)	刺激	嗅上皮の変性	臭気	体重増加の抑制 嗅上皮の変性	体重増加の抑制	体重増加の抑制	刺激
N(L)OAEI	(LOAEL 400 ppm)	NOAEL 400 ppm	LOAEL 350 ppm (1,280 mg/m <sup>3</sup> )	—	LOAEL 350 ppm	NOAEL 350 ppm	NOAEL 350 ppm	TLV-TWA 200 ppm (734 mg/m <sup>3</sup> )
連続曝露補正	—	—	UF 5.6として考慮 (24/6×7/5)	—	350×6/24×5/7 = 63 ppm (225 mg/m <sup>3</sup> )	350×6/24×65d/98d = 58 ppm (209 mg/m <sup>3</sup> )	350×6/24×65d/98d = 58 ppm (209 mg/m <sup>3</sup> )	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	—	1	1	—
POD	(LOAEL 400 ppm)	NOAEL 400 ppm	LOAEL 1,280 mg/m <sup>3</sup>	臭気閾値の10パーセント タイトル値	225 mg/m <sup>3</sup>	209 mg/m <sup>3</sup>	209 mg/m <sup>3</sup>	734 mg/m <sup>3</sup>
不確実係数	—	2	2,240 (UF 5.6, UF <sub>S</sub> 2, UF <sub>A</sub> 1, UF <sub>H</sub> 10, UF <sub>C</sub> 2, UF <sub>L</sub> 10)	—	10,000 (UF <sub>A</sub> 10, UF <sub>H</sub> 10, UF <sub>S</sub> 10, UF <sub>L</sub> 10)	3,000 (UF <sub>A</sub> 3, UF <sub>DB</sub> 10, UF <sub>H</sub> 10, UF <sub>S</sub> 10)	3,000 (UF <sub>A</sub> 3, UF <sub>DB</sub> 10, UF <sub>H</sub> 10, UF <sub>S</sub> 10)	2
リスク評価値	TLV-TWA 400 ppm (1,440 mg/m <sup>3</sup> )	TLV-TWA 200 ppm (734 mg/m <sup>3</sup> )	RW I 0.6 mg/m <sup>3</sup> (1,280/2,240=0.57)	23 µg/m <sup>3</sup>	0.0225 mg/m <sup>3</sup> ≒ 23 µg/m <sup>3</sup>	0.07 mg/m <sup>3</sup>	0.07 mg/m <sup>3</sup>	367 mg/m <sup>3</sup>
備考			RW II 値はUF <sub>L</sub> 10を減じた6 mg/m <sup>3</sup> Study report (1998)はChristoph ら(2003)とHansen (1996)のデータを併せた内容と思われる。	90%のヒトが臭気を感じない濃度 (Attention Value P 90)を丸めた値	実際にはMOEで評価しており、リスク評価値は算出していない。Christoph ら(2003)の reductions in body weight gain を評価に採用。	亜慢性 RfC は UFS 10 を減じた 0.7 mg/m <sup>3</sup> Christoph ら(2003)の reduced body weight を評価に採用。	左記(10番を引用)して設定	全身影響と局所影響の値が設定されているが、同じ値

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生(発がん性)

Nelson KW, Ege Jr. JF, Ross M. et al. (1943): Sensory Response to Certain Industrial Solvent Vapors. J. Ind. Hyg. Toxicol. 25:282-285.

Kleinbeck S, Juran SA, Kiesswetter E, Schöper M, Blaszkewicz M, Brüning T, van Thriel C (2008) Evaluation of ethyl acetate on three dimensions: investigation of behavioural, physiological and psychological indicators of adverse chemosensory effects. Toxicol Lett 182: 102-109.

Study report (1998), unpublished. Cited in: ECHA [3] ([http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9d92d889-1dc0-13c8-e044-00144f67d249/DISS-9d92d889-1dc0-13c8-e044-00144f67d249.html](http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9d92d889-1dc0-13c8-e044-00144f67d249/DISS-9d92d889-1dc0-13c8-e044-00144f67d249_DISS-9d92d889-1dc0-13c8-e044-00144f67d249.html)) [ECHA [3] 独の根拠知見.pdf、独室内空気の根拠文献\_OTSO558575.pdf、独室内空気の根拠文献

\_88960000183.pdf、独室内空気の根拠論文の概要\_Study D\_Hardisty ら (1999) .pdf]

Christoph, G.R., J.F. Hansen and H.W. Leung (2003): Subchronic inhalation neurotoxicity studies of ethyl acetate in rats. *Neurotoxicology*. 24: 861-874.

Hansen, J.F. (1996): 90-day inhalation toxicity study with ethyl acetate in rats. Haskell Laboratory for toxicology and industrial medicine, E.I. du Pont de Nemours and Company. NTIS/OTS0558575.

文書番号

02 ACGIH (2001) Guide to Occupational Exposure Values, ETHYL ACETATE. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.

03 EU SCOEL (2008) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for ethyl acetate. SCOEL/SUM/1.

04 Umweltbundesamtes (2014): Richtwerte für Ethylacetat in der Innenraumluft. *Bundesgesundheitsbl* 57:1442–1450.

05 AGÖF (2013) AGÖF Guidance Values for Volatile Organic Compounds in Indoor Air.

06 環境省 (2012) 化学物質の環境リスク評価: 酢酸エチル. 第10巻.

10 USEPA (2013) Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for Ethyl Acetate (CASRN 141-78-6). EPA/690/R-13/013F, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

11 DEQ (2015) CHEMICAL UPDATE WORKSHEET, Ethyl acetate.

12 ECHA の登録物質データベース: Ethyl acetate. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substance>

表 2-2 有害性評価結果（慢性曝露） 酢酸エチル その 2

ファイル番号	13	14	15
評価機関等	独・DFG (MAK)	仏・ANSES	日本産業衛生学会
評価年	2016	2015	1995
キー研究	Kleinbeck ら(2008)	Christoph ら(2003)	Nelson ら(1943)
動物種	ヒト	ラット	ヒト
曝露状況	2~800 ppm×4 時間	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	各種濃度を 3~5 分吸入 (許容の有無を質問)
エンドポイント	刺激	神経毒性（行動活性 の低下）	刺激と臭い
N(L)OAEI	LOAEL 400 ppm	NOAEL 750 ppm	(LOAEL 400 ppm)
連続曝露補正	—	$750 \times 6/24 \times 5/7$ = 134 ppm	—
dosimetry 補正	—	1	—
POD	400 ppm	134 ppm	(LOAEL 400 ppm)
不確実係数	(2)	75 (UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、 UF <sub>S</sub> 3)	(2)
リスク評価値	200 ppm (730 mg/m <sup>3</sup> )	6.4 mg/m <sup>3</sup> (134/75 = 1.79 ppm = 6.44 mg/m <sup>3</sup> )	200 ppm (720 mg/m <sup>3</sup> )
備考	以前の MAK 値(400 ppm)では軽度の刺激があったことから、半減して設定		不確実係数の 2 は明記されていない

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

文書番号

13 DFG (2019) Ethyl acetate. The MAK Collection for Occupational Health and Safety 4(4): 2027-2044.

14 ANSES (2015) On the validation of TRVs developed by the Berre petrochemical company as part of a quantitative assessment of the health risks associated with groundwater pollution in the commune of Berre l'Etang. Opinion of 4 May 2015 revised in July 2015 of the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety.

15 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1995) 酢酸エチル. 産業衛生学雑誌 37(4): 28-29.

表 2-3 急性影響に関する有害性評価 酢酸エチル

ファイル番号	03	12
評価機関等	EU SCOEL	EU ECHA (DNEL)
評価年	2008	—
キー研究	Kleinbeck ら(2008)	EU SCOEL
動物種	ヒト	—
曝露状況	2~800 ppm×4 時間	—
エンドポイント	感覚刺激	感覚刺激
N(L)OAEL	NOAEL 400 ppm	TLV-TWA 200 ppm (734 mg/m <sup>3</sup> )
連続曝露補正	—	—
dosimetry 補正	—	—
POD	NOAEL 400 ppm	734 mg/m <sup>3</sup>
不確実係数	—	1
リスク評価値	STEL(15 min) 400 ppm (1,468 mg/m <sup>3</sup> )	734 mg/m <sup>3</sup>
備考		全身影響と局所影響の値が設定されているが、同じ値

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

## 2. 酢酸ブチル (CAS 123-86-4)

急性毒性、反復曝露の一般毒性、生殖発生毒性、遺伝子傷害性に関する知見は得られており、発がん性の試験結果はなかったものの、遺伝子傷害性はないと考えられることから、発がん性が問題となる可能性は低いと考えられる。

国内外の評価機関において設定された酢酸ブチルの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表 2-4 に、急性曝露に対するリスク評価値の概要を表 2-5 に示す。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、企業レポートの Bernard ら(1996)、それを投稿した David ら(2001)が多く採用されていた。しかし、オランダの評価書は NOAEL を 2,662 mg/m<sup>3</sup> (550 ppm)、その他 (CICAD やテキサス州など) は NOAEL を 2,400 mg/m<sup>3</sup> (500 ppm) としており、混乱がみられた。

急性のリスク評価値では、Iregren ら(1993)の試験結果が多く採用されていた。

表 2-4 有害性評価結果（慢性曝露） 酢酸ブチル その1

ファイル番号	01	02	03	04	05	10
評価機関等	IPCS CICAD	テキサス州	ACGIH	AGÖF 室内空気	オランダ	ミシガン州
評価年	2005	2015	2015	2013	2001	2015
キー研究	Bernard ら(1996) David ら(2001)	Bernard ら(1996) David ら(2001)	Iregren ら(1993)	—	Bernard ら(1996)	Bernard ら(1996) David ら(2001)
動物種	ラット	ラット	ヒト	ヒト	ラット	ラット
曝露状況	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	70~1,400 mg/m <sup>3</sup> 20 分、4 時間	—	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)
エンドポイント	体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死	体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死	刺激と臭気	臭気	体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死	体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死
N(L)OAEL	NOAEL 500 ppm (2,400 mg/m <sup>3</sup> )	NOAEL 500 ppm (2,400 mg/m <sup>3</sup> )	LOAEL 147 ppm (700 mg/m <sup>3</sup> )	—	NOAEL 550 ppm (2,662 mg/m <sup>3</sup> )	NOAEL 500 ppm (2,400 mg/m <sup>3</sup> )
連続曝露補正	2,400×6/24×5/7 = 428.6 mg/m <sup>3</sup>	500×6/24×5/7 = 89.28 ppm	—	—	—	2,400×6/24×5/7 = 428.6 mg/m <sup>3</sup>
dosimetry 補正	—	1	—	—	—	—
POD	428.6 mg/m <sup>3</sup>	89.28 ppm	LOAEL 147 ppm	臭気閾値の 10 パーセント マイル値	2,662 mg/m <sup>3</sup>	428.6 mg/m <sup>3</sup>
不確実係数	1,000 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 10)	90 (UF <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 1、UF <sub>DB</sub> 3)	—	—	18 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 10)	1,000 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 10)
リスク評価値	0.4 mg/m <sup>3</sup>	4.7 mg/m <sup>3</sup> (89.28/90 = 0.99 ppm)	50 ppm (238 mg/m <sup>3</sup> )	27 µg/m <sup>3</sup>	150 mg/m <sup>3</sup> (2,662/18 = 147.9 ≒ 30 ppm)	0.4 mg/m <sup>3</sup>
備考	500 ppm は当初の目標設定濃度	上記は慢性参照値。これを 0.3 倍した値 (1.4 mg/m <sup>3</sup> ) を慢性健康影響のスクリーニング値としている	10 秒間曝露の眼刺激閾値が 113 ppm であること(Cain ら 2009) を TLV 設定を支持する知見とした	90%のヒトが臭気を感じない濃度 (Attention Value P 90) を丸めた値	550 ppm は chamber 内のどこでも 500 ppm が達成できるように変更した目標設定濃度	CICAD を基に設定

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

Bernard LG, David RM (1996) n-Butyl acetate. A thirteen-week subchronic inhalation toxicity study in the rat. HAEI No. 94-0305, KAN 900710, CAS No. 000123-86-4. Final report. Rochester, NY, Eastman Kodak Company, Corporate Health and Environmental Laboratories, Toxicological Sciences Laboratories (Laboratory Project Identification No. 94030517).

David RM, Tyler TR, Ouellette R, Faber WD, Banton MI. (2001): Evaluation of subchronic toxicity of n-butyl acetate vapor. *Food and Chem Toxicol.* 39: 877-886.  
Iregren A, Löf A, Toomingas A, Wang Z. (1993): Irritation effects from experimental exposure to n-butyl acetate. *Am J Ind Med.* 24: 727-742.  
Cain W, Schmidt R. (2009): Can we trust odor databases? Example of t- and n-butyl acetate. *Atmospheric Environment.* 43: 2591-2601.

文書番号

- 01 IPCS (2005) Concise International Chemical Assessment Document 6, BUTYL ACETATES. World Health Organization, Geneva.
- 02 TCEQ (2015) Development Support Document, n-Butyl Acetate, Texas Commission on Environmental Quality, Austin.
- 03 ACGIH (2016) Guide to Occupational Exposure Values, BUTYL ACETATES, ALL ISOMERS. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.
- 04 AGÖF (2013) AGÖF Guidance Values for Volatile Organic Compounds in Indoor Air.
- 05 Health Council of the Netherlands (2001) n-, iso-, sec-, and tert-Butyl acetate. Health-based recommended occupational exposure limit, the Minister and State Secretary of Social Affairs and Employment.
- 10 DEQ (2015) CHEMICAL UPDATE WORKSHEET, n-Butyl acetate.

表 2-4 有害性評価結果（慢性曝露） 酢酸ブチル その2

ファイル番号	11	12	13	14	15	16
評価機関等	EU ECHA (DNEL)	EU SCOEL	独・DFG (MAK)	独・TRGS (AGW)	仏 ANSES	日本産業衛生学会
評価年	—	2017	1997	2012	2017	1994
キー研究	Bernard ら(1996) David ら(2001)	Iregren ら(1993)	Iregren ら(1993)	Bernard ら(1996) David ら(2001)	David ら(2001)	Nelson ら(1943) Iregren ら(1993)
動物種	ラット	ヒト	ヒト	ラット	ラット	ヒト
曝露状況	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	70~1,400 mg/m <sup>3</sup> 20 分、4 時間	70~1,400 mg/m <sup>3</sup> 20 分、4 時間	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	200~300 ppm 3~20 分
エンドポイント	体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死	刺激	刺激と臭気	体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死	嗅上皮の変性	粘膜刺激
N(L)OAEL	NOAEL 500 ppm (2,410 mg/m <sup>3</sup> )	LOAEL 150 ppm (700 mg/m <sup>3</sup> )	LOAEL 147 ppm	NOAEL 500 ppm	BMDL <sub>10</sub> 2,778 mg/m <sup>3</sup> (556 ppm)	—
連続曝露補正	—	—	—	(500×6hr/8hr)	2,778×6/24×5/7 = 496 mg/m <sup>3</sup>	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	0.28	—
POD	—	LOAEL 150 ppm	—	375 ppm	138.9 mg/m <sup>3</sup>	—
不確実係数	—	3	—	6 (UF <sub>S</sub> 2、UF <sub>A</sub> ・UF <sub>H</sub> 3)	75 (UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 3)	—
リスク評価値	35.7 mg/m <sup>3</sup> (300×8/24×5/7×5/10 = 35.7 mg/m <sup>3</sup> )	50 ppm (241 mg/m <sup>3</sup> )	100 ppm (480 mg/m <sup>3</sup> )	62 ppm (300 mg/m <sup>3</sup> ) (375×1/6 = 62.5 ppm)	2 mg/m <sup>3</sup> (138.9/5 = 1.85)	100 ppm (475mg/m <sup>3</sup> )
備考	独の AGW (300 mg/m <sup>3</sup> )をもとに設定。 労働者と一般集団の曝露状況の違い(8/24×5/7)と感受性の違い(5/10)で補正		147 ppm でも刺激の訴えがあったことから、従来の MAK 値 (400 ppm)では不十分として値を下げた			200 ppm の 3~5 分の曝露で刺激症状があり、150 ppm の 4 時間曝露は 15 ppm に比べると刺激性が大であったという結論から設定

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

文書番号

- 11 ECHA の登録物質データベース: N-butyl acetate. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substance>
- 12 EU SCOEL (2017) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for n-Butyl acetate, sec-Butyl acetate and Isobutyl acetate. SCOEL/REC/184.
- 13 DFG (1997) n-Butyl acetate. MAK Value Documentation. Lieferung.
- 14 TRGS (2012) Butylacetate. Begründung zu Butylacetate in TRGS 900, Vol. 38, Ausschuss für Gefahrstoffe - AGS-Geschäftsführung – BauA.
- 15 ANSES (2017) On the development of chronic TRVs by the respiratory route for ethyl acetate (CAS No. 141-78-6), methyl methacrylate (CAS No. 80-62-6) and n-butyl acetate (CAS No. 123-86-4). OPINION of the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety.
- 16 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1994) 酢酸ブチル. 産業衛生学雑誌 36(4): 30-32.

表 2-5 急性影響に関する有害性評価 酢酸ブチル

ファイル番号	02	03	11	12	14
評価機関等	テキサス州	ACGIH	EU ECHA (DNEL)	EU SCOEL	独・TRGS (AGW)
評価年	2015	2015	—	2017	2012
キー研究	Iregren ら(1993)	Nelson ら(1943) Iregren ら(1993)	—	—	Iregren ら(1993) Cain ら(2009)
動物種	ヒト	ヒト	—	—	ヒト
曝露状況	70~1,400 mg/m <sup>3</sup> 20分、4時間	200~300 ppm 3~20分	—	—	70~1,400 mg/m <sup>3</sup> 20分、4時間
エンドポイント	眼と気道の軽度刺激	粘膜刺激、呼吸困難	—	—	刺激、臭気
N(L)OAEL	LOAEL 700 mg/m <sup>3</sup>	(LOAEL 200~300 ppm)	—	—	LOAEL 145 ppm 感覚閾値 113 ppm
連続曝露補正	—	—	—	—	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	—
POD	700 mg/m <sup>3</sup>	(LOAEL 200~300 ppm)	独の AGW (600 mg/m <sup>3</sup> )	間隔刺激強度 (RD <sub>50</sub> 値)	—
不確実係数	20 (UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 2)	—	UF <sub>H</sub> 2 (労働者 5、一般 10)	?	—
リスク評価値	35 mg/m <sup>3</sup>	150 ppm (712 mg/m <sup>3</sup> )	300 mg/m <sup>3</sup>	150 ppm (700 mg/m <sup>3</sup> )	62 ppm (300 mg/m <sup>3</sup> )
備考	上記は急性参照値。 これを 0.3 倍した値(11 mg/m <sup>3</sup> ) を急性健康影響 のスクリーニング値とし ている	TLV-STEL として設定	独の AGW が 600 mg/m <sup>3</sup> と読める記載があった が、現在は 300 mg/m <sup>3</sup>	TLV-STEL として設定	LOAEL 145 ppm、感覚閾 値 113 ppm を下回らなけ ればならないとして設定

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生 (発がん性)

Nelson KW, Ege Jr. JF, Ross M. et al. (1943): Sensory Response to Certain Industrial Solvent Vapors. J. Ind. Hyg. Toxicol. 25:282-285.

### 3. メチルイソブチルケトン (MIBK) (CAS 108-10-1)

急性毒性、反復曝露の一般毒性、生殖発生毒性、遺伝子傷害性に関する知見は得られており、発がん性を示す幾つかの証拠も発がん性試験で得られている。しかし、遺伝子傷害性の試験結果は陰性がほとんどであったことから、発がん性が問題となる可能性は低いと考えられる。

国内外の評価機関において設定されたメチルイソブチルケトンの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-6に、急性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-7に示す。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値では Tyl ら(1987) の生殖発生毒性試験、NTP (2007) の2年間投与の慢性試験結果が多く採用されており、前者は仔への影響、後者は腎臓や肝臓への影響がエンドポイントに採用されていた。なお、ドイツの DFG は Phillips ら(1987) の90日間吸入曝露の試験結果から NOEL を 50 ppm とし MAK 値を設定していたが、MAK 値そのものは 25 ppm と高い値であった。

急性のリスク評価値では、Silverman ら(1946)、Armeli ら(1968)による労働者の古い知見が採用されていた。

表2-6 有害性評価結果（慢性曝露） メチルイソブチルケトン その1

ファイル番号	10	11	12	13	14	15	16	17
評価機関等	US EPA (IRIS)	US EPA (PPRTR)	ミシガン州	ACGIH	EU LCI	EU ECHA (DNEL)	EU SCOEL	独・室内空気指針値
評価年	2003	2017	2015	2009	2016	—	1991	2013
キー研究	Tylら(1987)	Tylら(1987)	Tylら(1987)	Iregrenら(1993)	NTP (2007) Stoutら(2008)	EUの職業曝露限界値	Armeliら(1980)	NTP (2007)
動物種	ラット・マウス	ラット・マウス	ラット・マウス	ヒト	ラット・マウス	ヒト(労働者)	ヒト(労働者)	ラット
曝露状況	妊娠6日から妊娠15日 (6時間/日)	妊娠6日から妊娠15日 (6時間/日)	妊娠6日から妊娠15日 (6時間/日)	90~120分	2年間 (6.2時間/日、5日/週)	8時間/日、5日/週	20~30分/日/3~12ヶ月以降、5年後まで追跡	105週間 (6時間/日、5日/週)
エンドポイント	ラット：骨格変異 マウス：胎仔の低体重、骨格変異、死亡率の増加	ラット：骨格変異 マウス：胎仔の低体重、骨格変異、死亡率の増加	ラット：骨格変異 マウス：胎仔の低体重、骨格変異、死亡率の増加	中枢神経系の訴え	雌の慢性進行性腎症	—	神経衰弱と刺激症状	雌の慢性進行性腎症
N(L)OAEL	NOAEL 1,000 ppm	NOAEL 1,000 ppm	NOAEL 1,000 ppm	LOAEL 200 mg/m <sup>3</sup> (49 ppm)	—	20 ppm (83 mg/m <sup>3</sup> )	LOAEL < 100 ppm (410 mg/m <sup>3</sup> )	—
連続曝露補正	1,000×6/24 = 250 ppm (1,026 mg/m <sup>3</sup> )	1,000×6/24 = 250 ppm (1,026 mg/m <sup>3</sup> )	1,000×6/24 = 250 ppm (1,026 mg/m <sup>3</sup> )	—	5.4 (Adj) (24/6.2×7/5 = 5.4)	8/24×5/7	—	5.6 (Adj) (24/6×7/5 = 5.6)
dosimetry 補正	1	1	1	—	—	10 m <sup>3</sup> /6.7 m <sup>3</sup>	—	—
POD	1,026 mg/m <sup>3</sup>	1,026 mg/m <sup>3</sup>	1,026 mg/m <sup>3</sup>	—	BMDL <sub>10</sub> 32.8 ppm	29.5 mg/m <sup>3</sup> (83×8/24×5/7×10/6.7=29.5 mg/m <sup>3</sup> )	—	BMDL <sub>10</sub> 320 mg/m <sup>3</sup>
不確実係数	300 (UF <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>DB</sub> 10)	300 (UF <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>DB</sub> 10)	300 (UF <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>DB</sub> 10)	—	135 (Adj 5.4、UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10)	2 (UF <sub>H</sub> 2)	—	280 (Adj 5.6、UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>C</sub> 2)
リスク評価値	3 mg/m <sup>3</sup> (1,026/300 = 3.42)	3 mg/m <sup>3</sup> (1,026/300 = 3.42)	3 mg/m <sup>3</sup> (1,026/300 = 3.42)	20 ppm (82 mg/m <sup>3</sup> )	1 mg/m <sup>3</sup> (32.8/135 = 0.24 ppm 0.24×4.12 = 0.99 mg/m <sup>3</sup> )	14.7 mg/m <sup>3</sup> (29.5/2 = 14.75)	20 ppm (83 mg/m <sup>3</sup> )	RW II 1 mg/m <sup>3</sup> (320/280 = 1.1)

備考								RWIは0.1 mg/m <sup>3</sup> 通常、独自の PODはLOAELだが、何故かNOAEL相当とされるBMDL <sub>10</sub> をPODに採用し、RWIはRWIIより低いとして1/10の値を設定
----	--	--	--	--	--	--	--	---

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

Tyl RW, France KA, Fisher LC, Pritts IM, Tyler TR, Phillips RD, Moran EJ. (1987): Developmental toxicity evaluation of inhaled methyl isobutyl ketone in Fischer 344 rats and CD-1 mice. *Fundam Appl Toxicol.* 8: 310-327.

Iregren A, Tesarz M, Wigaeus-Hjelm E. (1993): Human experimental MIBK exposure: effects on heart rate, performance, and symptoms. *Environ Res.* 63: 101-108.

NTP (2007): Technical Report on the Toxicology and Carcinogenesis Studies of Methyl Isobutyl Ketone (CAS No. 108-10-1) in F344/N Rats and B6C3F<sub>1</sub> Mice (inhalations studies). NTP TR 538

Stout MD, Herbert RA, Kissling GE, Suarez F, Roycroft JH, Chhabra RS, Bucher JR. (2008): Toxicity and carcinogenicity of methyl isobutyl ketone in F344N rats and B6C3F<sub>1</sub> mice following 2-year inhalation exposure. *Toxicology.* 244: 209-219.

#### 文書番号

10 USEPA (2003) TOXICOLOGICAL REVIEW OF METHYL ISOBUTYL KETONE, EPA/635/R-03/002, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

11 USEPA (2017) Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values for 4-Methyl-2-pentanol (CASRN 108-11-2). EPA/690/R-17/010, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

12 DEQ (2015) CHEMICAL UPDATE WORKSHEET, 4-Methyl-2-pentanone (Methyl isobutyl ketone (MIBK)).

13 ACGIH (2010) Guide to Occupational Exposure Values, METHYL ISOBUTYL KETONE. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.

14 EU LCI (2018) Methyl isobutyl ketone, Agreed EU-LCI values.

15 ECHA の登録物質データベース: 4-methylpentan-2-one. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substance>

16 EU SCOEL (1991) Recommendation of the Scientific Expert Group 1991-9. Report EUR 15091, European Commission.

17 Umweltbundesamtes (2013) Richtwerte für Methylisobutylketon in der Innenraumluf. *Bundesgesundheitsbl* 56: 148-158.

表2-6 有害性評価結果（慢性曝露） メチルイソブチルケトン その2

ファイル番号	18	19	20	21	22	23	24	25
評価機関等	独 AGÖF 室内空気	独 DFG (MAK)	デンマーク	カナダ	オンタリオ州	日本産業衛生学会	環境省・初期評価	厚労省・初期評価
評価年	2013	1996	2017	2017	2001	1984	2008	2018
キー研究	—	Phillips ら(1987) Geller ら(1979)	独の LCI	Tyl ら(1987)	ACGIH の TWA-TLV	—	NTP (2007)	NTP (2007)
動物種	ヒト	ラット・マウス ヒヒ	—	ラット・マウス	ヒト(労働者)	—	ラット・マウス	ラット・マウス
曝露状況	—	ラット等：90 日間 (6 時間/日、5 日/週) ヒヒ：7 日間連続	—	妊娠 6 日から妊娠 15 日 (6 時間/日)	8 時間/日	—	104~105 週間 (6 時間/日、5 日/週)	104~105 週間 (6 時間/日、5 日/週)
エンドポイント	臭気	ラット等：肝臓重量の増加、腎の硝子滴 ヒヒ：条件付識別反応時間の増加	—	ラット：骨格変異 マウス：胎仔の低体重、骨格変異、 死亡率の増加	—	—	雌ラットの腎症増悪、マウスの肝組織の変性	発がん性(遺伝毒性なしを根拠に閾値ありと判断)
N(L)OAEL	—	ラット等：NOEL 50 ppm ヒヒ：NOEL 50 ppm	—	NOAEL 1,000 ppm (4,100 mg/m <sup>3</sup> )	—	—	LOAEL 450 ppm	NOAEL 900 ppm
連続曝露補正	—	—	—	1,000 × 6/24 = 250 ppm (1,026 mg/m <sup>3</sup> )	1.5	—	450 × 6/24 × 5/7 = 80 ppm	900 × 6/8 = 675 ppm (曝露時間/労働時間)
dosimetry 補正	—	—	—	1	—	—	—	—
POD	臭気閾値の 10 パーセンタイル値	—	—	1,026 mg/m <sup>3</sup>	50 ppm (205 mg/m <sup>3</sup> )	—	80 ppm	675 ppm
不確実係数	—	—	—	300 (UF <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>DB</sub> 10)	100 (UF <sub>S</sub> 10、UF <sub>L</sub> 10)	—	1,000 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 10)	100 (UFA 10、UF <sub>L</sub> 10)
リスク評価値	4.0 µg/m <sup>3</sup>	20 ppm (82 mg/m <sup>3</sup> )	0.83 mg/m <sup>3</sup>	3 mg/m <sup>3</sup> (1,026/300 = 3.42)	1.2 mg/m <sup>3</sup> (臭気ベースの評価値)	50 ppm (200 mg/m <sup>3</sup> )	0.08 ppm (0.33 mg/m <sup>3</sup> )	6.75 ppm (675/100 = 6.75)
備考	90%のヒトが臭		0.83 mg/m <sup>3</sup> を車	US EPA (IRIS)を引	205/1.5/100 = 1.37	有害性情報を	実際の評価は	一次評価値を

	気を感じない濃度(Attention Value P 90)を丸めた値		内濃度で除してリスクを評価している	用して設定	mg/m <sup>3</sup> となり、臭気ベースの評価値より大きいため、変更せず	列挙した上で、「以上の理由から」としか記載されていない	MOE で実施（評価値を算出していない）	6.75 ppm 二次評価値をACGIH の TLV-TWA 20 ppm としている
--	-------------------------------------	--	-------------------	-------	---	-----------------------------	----------------------	--

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

Phillips RD, Moran EJ, Dodd DE, Fowler EH, Kary CD, O'Donoghue J. (1987): A 14-week vapor inhalation toxicity study of methyl isobutyl ketone. *Fundam Appl Toxicol.* 9: 380-388.

Geller I, Gause E, Kaplan H, Hartmann RJ. (1979): Effects of acetone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone on a match-to-sample task in the baboon. *Pharmacol Biochem Behav.* 11: 401-406.

文書番号

18 AGÖF (2013) AGÖF Guidance Values for Volatile Organic Compounds in Indoor Air.

19 DFG (1996) Hexone. MAK Value Documentation. Lieferung

20 Danish Environmental Protection Agency (2017) Risk assessment of hazardous substances in the indoor environment of cars - a pilot study. Survey of chemical substances in consumer products No. 154.

21 Health Canada (2017) SUMMARY DOCUMENT Indoor Air Reference Levels for Chronic Exposure to Volatile Organic Compounds. Health Canada, Ottawa a.

22 Ontario Ministry of the Environment (2001) ONTARIO AIR STANDARDS FOR METHYLISOBUTYL KETONE.

23 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1984) メチルイソブチルケトン. 産業衛生学雑誌 26(4): 237.

24 環境省 (2008) 化学物質の環境リスク評価: メチルイソブチルケトン. 第6巻.

25 厚生労働省 (2018) メチルイソブチルケトン. リスク評価書 (案) .

表 2-7 急性影響に関する有害性評価 メチルイソブチルケトン

ファイル番号	13	15	16
評価機関等	ACGIH	EU ECHA (DNEL)	EU 職業曝露限界値
評価年	2009	—	1991
キー研究	Silverman ら(1946)	EU の天井値	Armeli ら(1968)
動物種	ヒト	ヒト(労働者)	ヒト(労働者)
曝露状況	15 分間	—	20~30 分/日/3~12 ヶ月以降、5 年後まで追跡
エンドポイント	粘膜刺激	—	神経衰弱と刺激症状
N(L)OAEL	12 人の大半が 200 ppm で眼刺激を訴え	50 ppm (208 mg/m <sup>3</sup> )	LOAEL < 100 ppm (410 mg/m <sup>3</sup> )
連続曝露補正	—	—	—
dosimetry 補正	—	10 m <sup>3</sup> /6.7 m <sup>3</sup>	—
POD	—	310.4 mg/m <sup>3</sup> (208×10/6.7 = 310.4)	—
不確実係数	—	2 (UF <sub>H</sub> 2)	—
リスク評価値	75 ppm (307 mg/m <sup>3</sup> )	155.2 mg/m <sup>3</sup> (310.4/2 = 155.2)	50 ppm (208 mg/m <sup>3</sup> )
備考			

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

Silverman L, Schulte HF, First MW. (1946): Further studies on sensory response to certain industrial solvent vapors. J Ind Hyg Toxicol. 28: 262-266.

Armeli G, Linari F, Martorano G. (1968): Rilievi clinici ed ematochimici in operai esposti all'azione di un chetone superiore (MIBK) ripetuti a distanza di cinque anni', Lav. Umano. 20: 418-423.

#### 4. フタル酸ジ-n-ブチル (DnBP) (CAS 84-74-2)

急性毒性、反復曝露の一般毒性、生殖発生毒性、遺伝子傷害性に関する知見は得られており、発がん性に関する知見も得られているが、通常の2年間の試験ではなかった。発がん性を示す幾つかの証拠も発がん性試験で得られている。しかし、遺伝子傷害性の試験結果は陰性がほとんどであったことから、発がん性が問題となる可能性は低いと考えられる。

EUは生殖発生毒性の1Bに分類し、フタル酸-2-エチルヘキシルなどのフタル酸エステル類(計4種類)と合わせた重量比で1%以上含有する容器等の素材への利用を規制している。

国内外の評価機関において設定されたフタル酸ジブチルの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-8に示す。急性曝露に対する吸入のリスク評価値は得られなかった。表の下端欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値ではLeeら(2004)の妊娠期から授乳期に経口投与したラットの生殖発生毒性試験、Gamerら(2000)(BASF 2000との表記もあり)の28日間ラットの頭部/鼻部に曝露した試験結果が多く採用されており、前者は仔への影響、後者は気道組織への影響がエンドポイントに採用されていた。なお、室内空気濃度指針値が参照した食品安全委員会のリスク評価書では、Gamerら(2000)の全身影響のNOAELが509 mg/m<sup>3</sup>であったと紹介されていたが、局所影響のLOAEL 1.18 mg/m<sup>3</sup>については記載がなかった。室内空気濃度指針値の見直しの際には、このような知見も活用できる可能性が示唆された。急性のリスク評価値については、吸入曝露を対象にして設定した事例は得られなかった。

表 2-8 有害性評価結果（慢性曝露） フタル酸ジブチル その1

ファイル番号	00	14	16	17	18	19	22
評価機関等	室内空気濃度指針値	ミシガン州	ACGIH	EU リスク評価	EU ECHA (DNEL)	EU SCOEL	独 DFG (MAK)
評価年	2019	2015	1966	2004	—	2016	2013
キー研究	Lee ら(2004)	Lee ら(2004)	—	Gamer ら(2000)	Lee ら(2004)	Gamer ら(2000)	BASF (2000) (Gamer ら 2000 と同じ)
動物種	ラット	ラット	—	ラット	ラット	ラット	ラット
曝露状況	妊娠期・授乳期	妊娠期・授乳期	—	28 日間 (6 時間/日、5 日/週)	妊娠期・授乳期	28 日間 (6 時間/日、5 日/週)	28 日間 (6 時間/日、5 日/週)
エンドポイント	精母細胞の形成遅延、乳腺の組織変性	抗アンドロゲン作用	—	鼻腔粘液細胞の過形成、喉頭の鱗様化生	抗アンドロゲン作用	上気道の刺激	喉頭の化生、鼻腔杯細胞の過形成
N(L)OAEL	LOAEL 2.5 mg/kg/day	LOAEL 2 mg/kg/day	—	LOAEL 1.18 mg/m <sup>3</sup>	LOAEL 2 mg/kg/day	LOAEL 1.2 mg/m <sup>3</sup>	LOAEL 1.18 mg/m <sup>3</sup>
連続曝露補正	—	—	—	—	—	—	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	—	—	—
POD	TDI 0.005 mg/kg/day (2.5/500 = 0.005)	1.74 mg/m <sup>3</sup> (2 × 1/1.15 = 1.74)	—	1.18 mg/m <sup>3</sup>	1.74 mg/m <sup>3</sup> (2 × 1/1.15 = 1.74)	—	—
不確実係数	500 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 5)	75 (UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 3)	—	27 (UF <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 3、UF <sub>DB</sub> 3)	75 (UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 3)	—	—
リスク評価値	0.017 mg/m <sup>3</sup> (0.005 mg/kg/day × 50 kg/(15 m <sup>3</sup> ) = 0.017)	0.02 mg/m <sup>3</sup> (1.74/75 = 0.023)	5 mg/m <sup>3</sup>	— (1.18/27 = 0.044 mg/m <sup>3</sup> )	0.02 mg/m <sup>3</sup> (1.74/75 = 0.023)	0.58 mg/m <sup>3</sup>	0.58 mg/m <sup>3</sup>
備考	食品安全委員会の TDI を吸入換算(ヒトの体重 50 kg、1 日当たりの呼吸量 15 m <sup>3</sup> として吸入換	EU ECHA の DNEL を参照して設定。	毒性は低く、NOEL を設定するには不十分なデータしかないと評価されているが、設定が古	労働者の局所影響を MOS で評価。労働者の全身影響については NOAEL 509	吸入換算時の係数 1/(1.15 m <sup>3</sup> /kg/day) はデフォルト値。	1 mg/m <sup>3</sup> 未満であれば増悪がないと考えられるとし、LOAEL の約 1/2 の 0.58 mg/m <sup>3</sup> を OEL に設定	ガスに比べてエアロゾルは鼻部で高濃度となること、量反応関係がフラットであったこと、0.58

	算) LOAEL の値は摂 餌量の加重平均 値		くて参考になら ない	mg/m <sup>3</sup> で評価。 労働者を対象と した評価のため、連続曝露に 補正していない 食安委は EU の リスク評価書を 引用して全身影 響の NOAEL 509 mg/m <sup>3</sup> (Gamer et al. 2000) を記載 しているが、局 所影響 LOAEL 1.18 mg/m <sup>3</sup> につ いては記載して いない。			mg/m <sup>3</sup> ではエア ロゾルでないこ とを考慮し、0.58 mg/m <sup>3</sup> (0.05 ppm) に設定
--	----------------------------------	--	---------------	--	--	--	--

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

Lee KY, Shibutani M, Takagi H, Kato N, Takigami S, Uneyama C, Hirose M. (2004): Diverse developmental toxicity of di-n-butyl phthalate in both sexes of rat offspring after maternal exposure during the period from late gestation through lactation. *Toxicology*. 203: 221-238.

Gamer AO et al. (2000). Di-n-butyl Phthalate – Subacute inhalation study in Wistar rats. 20 Exposures as a liquid aerosol. Confidential report from BASF Aktiengesellschaft, Experimental Toxicology and Ecology, Ludwigshafen/Rhein, Germany. Project No. 4010486/98063, dated February 09, 2000. 非公開（入手不可）

BASF AG (2000) Di-n-butyl Phthalate – Subacute inhalation study in Wistar rats. 20 Exposures as a liquid aerosol. Project No. 4010486/98063, 09 February 2000, BASF Aktiengesellschaft, Experimental Toxicology and Ecology, Ludwigshafen/Rhein, unpublished report. (Gamer AO et al. (2000) と同じ。)

文書番号

00 厚生労働省 (2019) 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 23 回までのまとめ. 2019 年 1 月 17 日.

14 DEQ (2015) CHEMICAL UPDATE WORKSHEET, Di-n-butyl phthalate.

16 ACGIH (2001) Guide to Occupational Exposure Values, DIBUTYL PHTHALATE. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.

17 EU (2004) dibutyl phthalate. European Union Risk Assessment Report, E 1st Priority List Volume, European Chemicals Bureau.

18 ECHA の登録物質データベース: Dibutyl phthalate. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substance>

19 EU SCOEL (2016) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Di-n-butyl phthalate. SCOEL/REC/143.

22 DFG (2013) Di-n-butyl phthalate. The MAK-Collection Part I, MAK Value Documentation. Lieferung.

表 2-8 有害性評価結果（慢性曝露） フタル酸ジブチル その2

ファイル番号	25	28	29	18	20
評価機関等	デンマーク	産業衛生学会	食品安全委員会	EU RAC/SEAC	EU ESFA CEP パネル
評価年	2017	1996	2014	2017	2019
キー研究	デンマーク DNEL	ACGIH 1991	Lee ら(2004)	Lee ら(2004)	Lee ら(2004)
動物種	—	ヒト	ラット	ラット	ラット
曝露状況	—	労働下	妊娠期・授乳期	妊娠期・授乳期	妊娠期・授乳期
エンドポイント	—	末梢神経障害の所見なし	精母細胞の形成遅延、乳腺の組織変性	抗アンドロゲン作用	抗アンドロゲン作用
N(L)OAEL	—	8~15 m <sup>3</sup> (他のフタレートとの混合曝露)	LOAEL 2.5 mg/kg/day	LOAEL 2 mg/kg/day	LOAEL 2 mg/kg/day
連続曝露補正	—	—	—	—	—
dosimetry 補正	—	—	—	4 (allometric scaling factor)	4 (allometric scaling factor)
POD	—	—	2.5 mg/kg/day	2 mg/kg/day	2 mg/kg/day
不確実係数	—	—	500 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 5)	300 (allometric 4、UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 3)	200 (allometric 4、UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 2)
リスク評価値	6.7 µg/kg/day	5 mg/m <sup>3</sup>	0.005 mg/kg/day (2.5/500 = 0.005)	0.0067 mg/kg/day (2/300) = 0.00667)	0.01 mg/kg/day
備考	2 時間の吸入摂取量（体重当たり）を用いて車内濃度のリスクを評価している	キー研究は、Eastman Kodaky 社から ACGIH の TVL 委員会に報告された知見。	20 ppm の混餌投与量は 1.5~3.0 mg/kg/day であったとし、全投与期間の加重平均から、2.5 mg/kg/day とした Gamer ら(2000) を記載しているが、局所影響の LOAEL 1.18 mg/m <sup>3</sup> については記載していない。	生殖発生毒性 1B への分類に関する評価。この結果、DBP の他に DEHP、、BBP、DIBP の 4 種類のフタル酸エステルを重量比で 0.1% 以上含む素材の使用が制限されることになった	DEHP のリスク評価値 0.05 mg/kg/day に比べて ×1/5 の値であることから、フタル酸ジブチルの RPF を 5 としてグループ TDI を算出することが提案されている

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

文書番号

- 25 Danish Environmental Protection Agency (2017) Risk assessment of hazardous substances in the indoor environment of cars - a pilot study. Survey of chemical substances in consumer products No. 154.
- 28 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1996) フタル酸ジブチル. 産業衛生学雑誌 38(4): 153-155.
- 29 食品安全委員会 (2014) フタル酸ジブチル (DBP) . 器具・容器包装評価書.
- 18 EU RAC/SEAC (2017) Opinion on an Annex XV dossier proposing restrictions on FOUR PHTHALATES (DEHP, BBP, DBP, DIBP). European Chemical Agency.
- 20 EFSA (2019) Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials. EFSA Journal 17(12):5838.

## 5. フタル酸-2-エチルヘキシル (DEHP) (CAS 117-81-7)

急性毒性、反復曝露の一般毒性、生殖発生毒性、遺伝子傷害性、発がん性に関する知見が得られており、発がん性についてはエビジェネティックなメカニズムが想定されている。

EUは生殖発生毒性の1Bに分類し、フタル酸-2-エチルヘキシルなどのフタル酸エステル類(計4種類)と合わせた重量比で1%以上含有する容器等の素材への利用を規制している。

国内外の評価機関において設定されたフタル酸-2-エチルヘキシルの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-9に示す。急性曝露に対する吸入のリスク評価値は得られなかった。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値では Christiansen ら(2010)の妊娠期から授乳期に経口投与したラットの生殖発生毒性試験、Wolfe ら(2004)の3世代混餌試験の結果が多く採用されており、いずれもエンドポイントは生殖器官に関連した影響であった。一方、Draftであるが、ATSDR(2019)は Kurahashi ら(2005)と Ma ら(2006)による離乳後のラットに3~9週間吸入曝露した試験結果から、テストステロンと精嚢重量の増加、雌の早熟化をエンドポイントにとって LOAEL を 0.3 ppm として Minimal Risk Level を設定している。室内空気濃度指針値が参照した食品安全委員会のリスク評価書では、Kurahashi ら(2005)を始めとした吸入曝露の毒性知見が記載されていなかった。室内空気濃度指針値の見直しの際には、このような知見も活用できる可能性が示唆された。

急性のリスク評価値については、吸入曝露を対象にして設定した事例は得られなかった。

表2-9 有害性評価結果（慢性曝露） フタル酸-2-エチルヘキシル その1

ファイル番号	00	12	14	16	18	20	23
評価機関等	室内空気濃度指針値	ATSDR	ミシガン州	ACGIH	EU ECHA (DNEL)	独 DFG (MAK)	デンマーク
評価年	2019	2019 (Draft)	2015	1964	—	2014	2017
キー研究	Christiansen ら(2010)	Kurahashi ら(2005) Ma ら(2006)	Carpenter ら(1953)	—	Wolfe ら(2004)	Poon ら(1997)	デンマーク DNEL
動物種	ラット	ラット	モルモット	—	ラット	ラット	—
曝露状況	妊娠期・授乳期	離乳後 3~9 週間 (6 時間/日、5 日/週)	1 年間混餌投与	—	3 世代混餌投与	90 日間混餌投与	—
エンドポイント	仔(雄)の AGD 短縮と生殖器官重量の減少	血漿のテストステロンと精嚢重量の増加、膣開口と最初の発情の早期化	肝臓重量の増加	—	精巣毒性	セルトリ細胞の空胞化	—
N(L)OAEL	NOAEL 3 mg/kg/day	LOAEL 5mg/m <sup>3</sup> (0.3 ppm)	LOAEL 19 mg/kg/day	—	NOAEL 4.8 mg/kg/day	NOAEL 3.7 mg/kg/day	—
連続曝露補正	—	0.05 ppm (0.3×6/24×5/7 = 0.053)	—	—	—	労働者を想定のため、 ×7/5 で 5 日間曝露補正	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	—	1/4	—
POD	TDI 0.03 mg/kg/day (3/100 = 0.03)	0.05 ppm	19 mg/kg/day	—	4.2 mg/m <sup>3</sup> (4.8×1/1.15 = 4.17)	6 mg/m <sup>3</sup> (3.7×7/5×1/4×0.5 ×70/10/0.75 = 6.04)	—
不確実係数	100 (U <sub>H</sub> 10、U <sub>FH</sub> 10)	300 (U <sub>FA</sub> 3、U <sub>FH</sub> 10、U <sub>FL</sub> 10)	1,000 (U <sub>FA</sub> 10、U <sub>FH</sub> 10、U <sub>FS</sub> 10)	—	33 (U <sub>FA</sub> 2.5、U <sub>FH</sub> 10、U <sub>FC</sub> 1.33)	備考参照	—
リスク評価値	0.1 mg/m <sup>3</sup> (0.03 mg/kg/day×50 kg/(15 m <sup>3</sup> /day) =	0.0002 ppm (0.05/300 = 0.00017 ppm)	0.07 mg/m <sup>3</sup> (19/1,000 = 0.019 0.019×70/20 =	5 mg/m <sup>3</sup>	0.13 mg/m <sup>3</sup> (4.2/33 = 0.127)	2 mg/m <sup>3</sup>	50 µg/kg/day

	0.1)	= 0.003 mg/m <sup>3</sup> )	0.0665 ?)				
備考	<p>食品安全委員会のTDIを吸入換算(ヒトの体重50 kg、1日当たりの呼吸量15 m<sup>3</sup>として吸入換算)</p> <p>Kurahashiら(2005)やMaら(2006)の結果は引用されていない</p>	<p>中期のMRLとして設定している</p>	<p>US EPA (IRIS)のRfDを吸入換算して設定しており、体重70 kg、呼吸量20 m<sup>3</sup>/dayを仮定すると0.0665 mg/m<sup>3</sup>となることから、当該仮定で換算したものと思われる。</p>	<p>全曝露経路からの毒性は低いとし、刺激のおそれを最小化するため、5 mg/m<sup>3</sup>を設定しており、定量的な評価により設定された値ではない。</p>	<p>吸入換算時の係数1/(1.15 m<sup>3</sup>/kg/day)はデフォルト値。</p> <p>UF<sub>C</sub> 1.33は子供のDNEL算出の係数であり、成人のDNEL値は×1.33 (100/75倍)した0.17 mg/m<sup>3</sup>。</p>	<p>7/5：曝露日数/週 1/4：種間補正係数 0.5：経口吸収率 70：体重 (kg) 10：呼吸量 (m<sup>3</sup>/day) 0.75：吸入吸収率 MAK値の2 mg/m<sup>3</sup>にするためには3又は4で除す必要があるが、追加の不確実係数の記載はなかった。</p>	<p>2時間の吸入摂取量(体重当たり)を用いて車内濃度のリスクを評価している</p>

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生(発がん性)

Christiansen S, Boberg J, Axelstad M, Dalgaard M, Vinggaard AM, Metzdorff SB, Hass U. (2010): Low-dose perinatal exposure to di(2-ethylhexyl) phthalate induces anti-androgenic effects in male rats. *Reprod Toxicol.* 30: 313-321.

Kurahashi N, Kondo T, Omura M, Umemura T, Ma M, Kishi R. (2005): The effects of subacute inhalation of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the testes of prepubertal Wistar rats. *J Occup Health.* 47: 437-444.

Ma M, Kondo T, Ban S, Umemura T, Kurahashi N, Takeda M, Kishi R. (2006): Exposure of prepubertal female rats to inhaled di(2-ethylhexyl)phthalate affects the onset of puberty and postpubertal reproductive functions. *Toxicol Sci.* 93: 164-171.

Carpenter CP, Weil CS, Smyth HF Jr. (1953): Chronic oral toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate of rats, guinea pigs, and dogs. *AMA Arch Ind Hyg Occup Med.* 8: 219-226.

Wolfe GW, Layton KA. (2005): Diethylhexylphthalate: multigenerational reproductive assessment by continuous breeding when administered to sprague-dawley rats in the diet. TRC Study No7244-200. NTP-RACB-98-004. NTIS/PB2004104000. (2003年や2004年の報告書は入手できなかった。)

Poon R, Lecavalier P, Mueller R, Valli VE, Procter BG, Chu I. (1997): Subchronic oral toxicity of di-n-octyl phthalate and di(2-Ethylhexyl) phthalate in the rat. *Food Chem Toxicol.* 35: 225-239.

文書番号

- 00 厚生労働省 (2019) 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23回までのまとめ. 2019年1月17日.
- 12 ATSDR (2019) Toxicological Profile for Di(2-Ethylhexyl)Phthalate (DEHP), Draft for Public Comment. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta.
- 14 DEQ (2015) CHEMICAL UPDATE WORKSHEET, bis(2-Ethylhexyl)phthalate.
- 16 ACGIH (2001) Guide to Occupational Exposure Values, DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.

- 17 EU (2004) dibutyl phthalate. European Union Risk Assessment Report, E 1st Priority List Volume, European Chemicals Bureau.
- 18 ECHA の登録物質データベース: Bis(2-ethylhexyl) phthalate. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substance>
- 20 DFG (2016) Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). The MAK Collection for Occupational Health and Safety 1(3): 1743-1790.
- 23 Danish Environmental Protection Agency (2017) Risk assessment of hazardous substances in the indoor environment of cars - a pilot study. Survey of chemical substances in consumer products No. 154.

表 2-9 有害性評価結果（慢性曝露） フタル酸-2-エチルヘキシル その2

ファイル番号	26	29	27	18	19
評価機関等	産業衛生学会	厚労省・リスク評価	食品安全委員会	EU RAC/SEAC	EU ESFA CEP パネル
評価年	1995	2013	2013	2017	2019
キー研究	ACGIH 1991	Christiansen ら(2010)	Christiansen ら(2010)	Wolfe ら(2003)	Wolfe ら(2003)
動物種	ヒト	ラット	ラット	ラット	ラット
曝露状況	労働下	妊娠期・授乳期	妊娠期・授乳期	3 世代混餌投与	3 世代混餌投与
エンドポイント	末梢神経系、呼吸器系の所見なし	仔(雄)の AGD 短縮と生殖器官重量の減少	仔(雄)の AGD 短縮と生殖器官重量の減少	精巣毒性	精巣毒性
N(L)OAEL	0.7 m <sup>3</sup> (他のフタレートとの混合曝露)	NOAEL 3 mg/kg/day	NOAEL 3 mg/kg/day	NOAEL 4.8 mg/kg/day	NOAEL 4.8 mg/kg/day
連続曝露補正	—	—	—	—	—
dosimetry 補正	—	—	—	4 (allometric scaling factor)	4 (allometric scaling factor)
POD	—	3 mg/kg/day	TDI 0.03 mg/kg/day (3/100 = 0.03)	4.8 mg/kg/day	4.8 mg/kg/day
不確実係数	—	10 (U <sub>H</sub> 10)	100 (U <sub>H</sub> 10、U <sub>F</sub> H 10)	100 (allometric 4、U <sub>F</sub> A 2.5、U <sub>F</sub> H 10)	100 (allometric 4、U <sub>F</sub> A 2.5、U <sub>F</sub> H 10)
リスク評価値	5 mg/m <sup>3</sup>	1.8 mg/m <sup>3</sup> (3 mg/kg/day × 60 kg/(10 m <sup>3</sup> /day) × 1/10 = 1.8)	0.03 mg/kg/day (3/100 = 0.03)	0.034 mg/kg/day (4.8/100 × 0.7 = 0.0336) (0.7 は吸収補正係数)	0.05 mg/kg/day (4.8/100 = 0.048)
備考	動物実験の結果では、DEHP は低毒性の部類に属するとし、ACGIH と同じ値を設定している。なお、ACGIH の値は毒性は低いとして 1964 年に設定されたままを維持。	労働者の体重 60 kg、労働時間内の呼吸量 10 m <sup>3</sup> として吸入換算	Kurahashi ら(2005)や Ma ら(2006)の吸入曝露試験の結果は引用されていない。	生殖発生毒性 1B への分類に関する評価。この結果、DEHP の他に、DBP、BBP、DIBP の 4 種類のフタル酸エステルを重量比で 0.1% 以上含む素材の使用が制限されることになった	DEHP のリスク評価値 0.05 mg/kg/day を 1 とし、DBP、BBP、DINP の RPF をそれぞれ 5、0.1、0.3 に設定し、グループ TDI で評価することが提案されている

U<sub>F</sub>A: 種差、U<sub>F</sub>H: 個体差、U<sub>F</sub>S: 慢性曝露補正、U<sub>F</sub>L: LOAEL→NOAEL、U<sub>F</sub>DB: データベース不足、U<sub>F</sub>SE: 影響の重症度、U<sub>F</sub>C: 子供などの高感受性集団、U<sub>F</sub>T: 腫瘍発生（発がん性）

文書番号

26 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1995) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) . 産業衛生学雑誌 37(4): 150-152.

- 29 厚生労働省 (2013) フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHP) . 初期リスク評価書, No.68 (初期) .
- 27 食品安全委員会 (2013) フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHP) . 器具・容器包装評価書.
- 18 EU RAC/SEAC (2017) Opinion on an Annex XV dossier proposing restrictions on FOUR PHTHALATES (DEHP, BBP, DBP, DIBP). European Chemical Agency.
- 19 EFSA (2019) Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials. EFSA Journal 17(12):5838.

## 6. ノナナール (CAS 124-19-6)

本物質固有の毒性情報は非常に限られており、急性毒性、遺伝子傷害性、催奇形性、28日間皮膚塗布試験の結果が散見される程度であった。室内空気濃度指針値の設定根拠とされた知見 (Federal Register December 20, 2000) もオクタナールの亜慢性試験結果として記載されていたアルデヒド混合物 (C<sub>8</sub>~C<sub>12</sub>) のものであり、幾つかの海外の評価機関で吸入のリスク評価値の設定がみられたが、いずれもブタナールやペンタナール、ドデカナールの知見に基づくものであった。

国内外の評価機関において設定されたノナナールの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表2-10に示す。急性曝露に対する吸入のリスク評価値は得られなかった。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値では上記のようにブタナールやペンタナール、ドデカナールの知見に基づくものであった。

急性のリスク評価値については、吸入曝露を対象にして設定した事例は得られなかった。

表 2-10 有害性評価結果 (慢性曝露) ノナナール

ファイル番号	00	02	04	05	10	12
評価機関等	室内空気濃度指針値	EU LCI	独・室内空気指針値	デンマーク	EU ECHA (DNEL)	AGÖF 室内空気
評価年	2001	2013	2009	2004	—	2013
キー研究	US EPA (2000)	ブタナール (ブチルアルデヒド) の試験	OECD (2005)、Union Carbide Corporation. (1979,1980) ブタナールの試験	ペンタナールの試験	ドデカナールの試験	—
動物種	ラット	ラット	ラット、イヌ	マウス	ラット	ヒト
曝露状況	12 週間経口投与	12 週間 (6 時間/日×5 日/週)	13 週間 (6 時間/日×5 日/週)	—	90 日間混餌投与	—
エンドポイント	?	影響なし	鼻腔の扁平上皮化生	—	影響なし	臭気
N(L)OAEL	NOAEL 12.4 mg/kg/day	50 ppm (145 mg/m <sup>3</sup> )	LOAEL 125 ppm (363 mg/m <sup>3</sup> )	—	NOAEL 1,409.7 mg/kg/day	—
連続曝露補正	—	5.6 (24/6×7/5)	(363×6/24×5/7 = 64.8 mg/m <sup>3</sup> )	—	—	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	—	—
POD	12.4 mg/kg/day	145 mg/m <sup>3</sup>	64.8 mg/m <sup>3</sup>	—	612.9 mg/m <sup>3</sup> (1,409.7×1/1.15×50%/100% = 612.91)	臭気閾値の 10 パーセントイル値
不確実係数	1,000 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 10)	224 (5.6、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 2、UF <sub>DB</sub> 2)	400 (UF <sub>A</sub> 1、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 4、UF <sub>L</sub> 10)	—	100 (UF <sub>A</sub> 2.5、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 2、UF <sub>L</sub> 2)	—
リスク評価値	0.041 mg/m <sup>3</sup> (12.4/1,000×50 kg/(15 m <sup>3</sup> /day) = 0.0413)	0.9 mg/m <sup>3</sup> (145/224 = 0.65 0.65×1.39 = 0.903)	RW I 0.2 mg/m <sup>3</sup> (64.8/400 = 0.162)	3.4 mg/m <sup>3</sup>	6.1 mg/m <sup>3</sup> (612.91/100 = 6.13)	19 µg/m <sup>3</sup>
備考	NOAEL は炭素数 8～12 のアルデヒド混合物であり、NOAEL が混合物の値か、不明。Federal Register をみる限り、octanal としての評価のよう	145 mg/m <sup>3</sup> を不確実係数 224 で除した値はブタナールの LCI 値。これをヘキサナールとブタナールの分子量比 (1.39) で乗じた 0.9	キー研究はブチルアルデヒドの試験。RW II は UFL 10 を減じた 2 mg/m <sup>3</sup> を設定。種差は通常 10 だが、それは全身影響に適	ペンタナールの LCI 値をそのまま使用。ペンタナールの LCI 値の具体的な算出状況は不明。	キー研究はドデカナールの試験 吸入換算時の係数 1/(1.15 m <sup>3</sup> /kg/day) はデフォルト値、50%/100%は経口の吸収率と吸入の吸収率	90%のヒトが臭気を感じない濃度 (Attention Value P 90) を丸めた値

	だが。 ヒトの体重 50 kg、1 日当たりの呼吸量 15 m <sup>3</sup> として吸入換算。	mg/m <sup>3</sup> をノナナールの LCI 値としてい る。	用されるものであ り、気道における局 所影響には適用され ないとしている。		の割合を示す。	
--	--	--	--	--	---------	--

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

US EPA (2000): Notice of Filing Pesticide Petitions to Establish Tolerances for Certain Pesticide Chemicals in or on Food. Federal Register. December 20, 2000; Vol. 65, No. 245: 79834-79839.

OECD (2005): SIDS Initial Assessment Report for 21th SIAM. n-Valeraldehyde. (ドイツの設定文書で採用された根拠文献)

Union Carbide Corporation. (1979): Unpublished study. Carnegie-Mellon Institute of Research Report 42-50., dated June 11, 1979. (SIDS 内で LOAEL として引用された知見)。

Union Carbide Corporation. (1980): Unpublished study. Butyraldehyde. Twelve-Week Vapor Inhalation Study in Rats Bushy Run Research Center Report 43-61, dated September 17, 1980. (SIDS 内で NOAEL として引用されていた知見)

文書番号

00 厚生労働省 (2001) シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第 6 回及び第 7 回のまとめ. 2001 年 7 月 5 日.

02 EU LCI (2018) Nonanal, Agreed EU-LCI values.

04 Umweltbundesamtes (2009) Richtwerte für gesättigte azyklische aliphatische C4- bis C11-Aldehyde in der Innenraumluft. Bundesgesundheitsbl 52: 650–659.

05 Ministry of the Environment Protection Agency (2004) Emission of chemical substances from products made of exotic wood, Mapping of Chemical Substances in Consumer Products. No. 49.

10 ECHA の登録物質データベース: Nonanal. <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances>

12 AGÖF (2013) AGÖF Guidance Values for Volatile Organic Compounds in Indoor Air.

## 7. ダイアジノン (CAS 333-41-5)

国内外で農薬登録された有機リン系殺虫剤であることからフルセットの毒性情報が得られているが、そのほとんどが非公開であり、農薬の登録（評価）機関で作成されたリスク評価文書類が主な情報源となっている。

ダイアジノンによる主な影響は、赤血球及び脳のコリンエステラーゼ（ChE）活性阻害と神経症状であり、発がん性、催奇形性は認められず、遺伝子傷害性も問題となることはないと考えられている。一方、IARC (2015) は染色体損傷と酸化ストレスには強いエビデンスがあるとしてダイアジノンを 2A に分類しており、どのようにして量-反応関係のない発がん性の定量的リスク評価を実施するかを明示した評価書類は未だなかった。

国内外の評価機関において設定されたダイアジノンの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表 2-11 に示す。急性曝露に対する吸入のリスク評価値は得られなかったが、食品安全委員会のリスク評価書に記載があったことから、表 2-12 に示す。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値ではラットに 21 日間吸入曝露した 2 件の試験結果（US EPA の農薬文書番号で MRID 40815002、MRID 41557402）が重要である。

MRID 40815002 は室内空気濃度指針値が設定根拠とした US EPA の HED 文書(2000)や RED 文書(2006)に記載されていた知見（ラットに 0、0.1、1、10、100 mg/m<sup>3</sup>を 6 時間/日、7 日/週で 21 日間曝露し、LOAEL 0.1 µg/L、0.026 mg/kg/day）である。一方、MRID 41557402 は ATSDR (1996, 2008) に記載されていた知見（ラットに 0、0.05、0.46、1.57、11.6 mg/m<sup>3</sup>を 6 時間/日、5 日/週で 21 日間鼻部曝露）であるが、興味深いことに ATSDR では MRID 40815002 の記載がなく、EPA (2000, 2006)では MRID 41557402 の記載がなかった。

その後、US EPA は HED 文書を更新(2016 Draft)し、MRID 41557402 の雌ラットの赤血球 ChE 活性 10%阻害を基に算出した BMDL10 0.816 mg/m<sup>3</sup> (8 時間の経口換算 0.22 mg/kg/day) をリスク評価に用いているが、MRID 41557402 の試験結果の概要が MRID 40815002 の内容であったり、曝露条件は 6 時間/日の連続 7 日間とした記載があった。

急性のリスク評価値については、吸入曝露を対象にして設定した事例は得られなかった。

表 2-11 有害性評価結果（慢性曝露） ダイアジノン

ファイル番号	00	11	12	13	14	16	19	20
評価機関等	室内空気濃度指針値	US EPA 農薬 (RED)	ATSDR	ミシガン州	ACGIH	独 DFG (MAK)	日本産業衛生学会	食品安全委員会
評価年	2001	2016 Draft	2008	2008	2002	1995	1989	2017
キー研究	US EPA (2000) MRID 40815002	Hartman (1990) (MRID 41557402)	Hartman (1990) (MRID 41557402)	Hartman (1990) (MRID 41557402)	Maizlish ら(1987)	Ciba-Geigy (1991)	ACGIH (1986)	日本化薬株式会社
動物種	ラット	ラット	ラット	ラット	ヒト(労働者)	イヌ	ヒト(労働者)	ラット
曝露状況	21 日間 (6 時間/日、7 日/週)	21 日間 (6 時間/日、5 日/週)	21 日間 (6 時間/日、5 日/週)	21 日間 (6 時間/日、5 日/週)	39 日間 (8 時間/日)	52 週間混餌投与	—	2 年間混餌投与
エンドポイント	血漿 ChE 活性阻害、赤血球 ChE 活性阻害	10%の赤血球 AChE 活性阻害	30%程度の赤血球 AChE 活性阻害	30%程度の赤血球 AChE 活性阻害	神経機能障害	ChE 活性阻害	—	20%以上の赤血球 AChE 活性阻害
N(L)OAEL	LOAEL 0.1 µg/L = 0.1 mg/m <sup>3</sup>	BMDL <sub>10</sub> 0.816 mg/m <sup>3</sup>	NOAEL 1.57 mg/m <sup>3</sup>	NOAEL 1.57 mg/m <sup>3</sup>	LOAEL 0.02 mg/kg/day	NOAEL 0.018 mg/kg/day	—	NOAEL 0.1 mg/kg/day
連続曝露補正	10.26 L/hr(RV)×6 hr/day	— ? (備考参照)	0.28 mg/m <sup>3</sup> (1.57×6/24×5/7 = 0.280)	0.28 mg/m <sup>3</sup> (1.57×6/24×5/7 = 0.280)	—	—	—	—
dosimetry 補正	—	—	×1.558	—	—	—	—	—
POD	0.026 mg/kg/day (= 0.1×10.26/1,000×6/0.236 = 0.0261)	0.816 mg/m <sup>3</sup>	0.44 mg/m <sup>3</sup> (0.28×1.558 = 0.436)	0.28 mg/m <sup>3</sup>	1~0.5 mg/m <sup>3</sup> (吸入換算値)	—	—	0.1 mg/kg/day
不確実係数	300 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 3)	1,000 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>DB</sub> 10)	30 (UH <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10)	300 (UH <sub>A</sub> 3、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>S</sub> 10)	(0.5 mg/m <sup>3</sup> として50)	—	—	100 (内訳の明記なし)
リスク評価値	0.00029 mg/m <sup>3</sup> (0.026/300×50 kg/(15 m <sup>3</sup> /day) = 0.0002888)	0.000816 mg/m <sup>3</sup>	0.01 mg/m <sup>3</sup> (0.44/30 = 0.01466)	0.001 mg/m <sup>3</sup> (0.44/300 = 0.001466)	0.01 mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>	0.001 mg/kg/day
備考	ラット： 呼吸速度 10.26 L/hr 体重 0.236 kg	RfC は設定していない (MOE で評価)。 0.22 mg/kg/day	中期間の MRL として設定している (急性や慢性の MRL	ATSDR を参照した上で、dosimetry 補正をせず、不確		MAK 値導出過程の具体的な記載はないが、0.1 mg/m <sup>3</sup>	基本的には ACGIH の値の参照 (採用) である	吸入の知見は EPA の RED (2000) を引用して 1 件

	ヒト： 1日の呼吸量 15 m <sup>3</sup> 、体重 50 kg	は8時間の曝 露時間に対す る値とされて いる。	は設定できな いとしてい る。 悪影響とする ChE 活性阻害 の考え方次第 で如何様にも 設定可能とい う印象を受け た。	実係数の追加 (UF <sub>S</sub> 10) を実 施して独自の 値を設定。		は100%の吸収 率を仮定する とイヌで0.014 mg/kg/day とな るとの記載が あることか ら、イヌの最 小NOAEL 程度 の濃度に MAK を設定したと 思われる。	が、ACGIH は2002年に 1/10に引き下 げており、産 衛の評価は参 考にならない。	(LOAEL) だけ であった。 不確実係数の内 訳の明記はなか ったが、通常の UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10 と思われる。
--	---	-----------------------------------	---	--	--	--	---	---

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>T</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

US EPA. DIAZINON. Revised HED Human Health Risk Assessment for the Reregistration Eligible Decision (RED) December 5, 2000. (有害性知見の文書番号は MRID 40815002)

Hartman HR. (1990): 21-Day repeated exposure inhalation toxicity in the rat. EPA guidelines no. 82-4. Laboratory study number 891205. Ciba-Geigy Corporation. Submitted to the U.S. Environmental Protection Agency. MRID41557402.

Maizlish N, Schenker M, Weisskopf C, Seiber J, Samuels S. (1987): A behavioral evaluation of pest control workers with short-term, low-level exposure to the organophosphate diazinon. Am J Ind Med. 12: 153-172.

Ciba-Geigy (1991b) G24'480 tech.: 52-week oral toxicity study in dogs. Proj. No.: 882014, Ciba-Geigy Corporation Summit, NJ/USA. unpublished report, cited from Ciba-Geigy (1994a) *Toxicological evaluation of Diazinon G 24'480*. Ciba-Geigy Ltd. Unpublished report from 19th August 1994. (入手不可)

河合 正計, 吉田 政雄, 古山 広英, 金子 芳洋 (1986) 日本公衛誌. 33: 173-183.

文書番号

00 厚生労働省 (2001) シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書—第6回及び第7回のまとめ. 2001年7月5日.

11 USEPA (2016) Diazinon Draft Human Health Risk Assessment for Registration Review. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

12 ATSDR (2008) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR DIAZINON. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta.

13 DEQ (2015) CHEMICAL UPDATE WORKSHEET, Diazinon.

14 ACGIH (2003) Guide to Occupational Exposure Values, DIAZINON. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati.

16 DFG (2017) Diazinon /Diethoxy-(6-methyl-2-propan-2-ylpyrimidin-4-yl)oxy-sulfanyliden-λ5-phosphan. The MAK Collection for Occupational Health and Safety 2(4): 1473-1544.

19 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1989) ダイアジノン. 産業医学 31(4): 143-144.

20 食品安全委員会 (2017) ダイアジノン. 農薬・動物用医薬品評価書.

表 2-12 急性影響に関する有害性評価 ダイアジノン

ファイル番号	20
評価機関等	食品安全委員会
評価年	2017
キー研究	US EPA (2000) 農薬抄録 (平成 27 年) JMPR (2016)
動物種	ラット
曝露状況	単回強制経口投与
エンドポイント	20%以上の赤血球、 脳の AChE 活性阻害、 異常歩行等
N(L)OAEI	NOAEL 2.5 mg/kg
連続曝露補正	—
dosimetry 補正	—
POD	2.5 mg/kg
不確実係数	100 (内訳の明記なし)
リスク評価値	0.025 mg/kg
備考	不確実係数の内訳の明記はなかったが、通常の UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10 とと思われる。

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生 (発がん性)

US EPA (2000): Diazinon : Toxicology Chapter for the Red as revised 3/30/00 in response to the Novartis Crop Protection, Inc. responses submitted February 9, 2000 to the RED.

農薬抄録 ダイアジノン (殺虫剤) (平成 27 年 6 月 30 日改訂) : 日本化薬株式会社、一部公表

JMPR (2016): “Diazinon” Pesticide residues in food. 2016 Evaluations, PartII-Toxicological.

## 8. フェノブカルブ (CAS 3766-81-2)

国内外で農薬登録されたカーバメート系殺虫剤であることからフルセットの毒性情報が得られているが、そのほとんどが非公開であり、農薬抄録や評価機関で作成された評価文書類が主な情報源となっている。

フェノブカルブによる主な影響は、神経系（コリンエステラーゼ（ChE）活性阻害、痙攣等）、血液（白血球減少）、体重（増加抑制）、肝臓（重量増加等）に認められたが、発がん性、繁殖能に対する影響、催奇形性は認められず、遺伝子傷害性も問題となることはないと考えられている。

国内外の評価機関において設定されたフェノブカルブの慢性曝露に対するリスク評価値の概要を表 2-13 に示す。急性曝露に対する吸入のリスク評価値は得られなかった。表の下段欄外には、キー研究の書誌情報を示したが、記載は最初に出てくるページのみとした。

キー研究についてみると、慢性のリスク評価値ではラットに 2 年間混餌投与した試験結果（農薬抄録）から白血球減少をエンドポイントにとって NOAEL 4.1 mg/kg/day とし、不確実係数を室内空気濃度指針値(2002)は 400 と吸入換算して指針値 (33 µg/m<sup>3</sup>)、食品安全委員会(2013)は 300 として ADI を設定していた。一方、環境省の農薬飛散リスク評価報告書(2018)では、フェノブカルブをラットに 28 日間吸入曝露 (6 時間/日、7 日/週) した試験結果 (非公開) から、脳 ChE 活性阻害をエンドポイントにとって LOAEL を 5 mg/m<sup>3</sup> とし、散布時の気中濃度評価値 (1.25 µg/m<sup>3</sup>) が設定されており、室内空気濃度指針値の 1/26 と小さかった。

なお、脳 ChE 活性阻害の程度については環境省の報告書に記載がなく、悪影響とした判断根拠については不明であった。ダイアジノンにも共通するが、悪影響を対照群との有意差とするか、10% (BMDL<sub>10</sub>)、20%、30%のいずれをとるかなど、検討が必要と考えられた。

急性のリスク評価値については、吸入曝露を対象にして設定した事例は得られなかった。

表 2-13 有害性評価結果（慢性曝露） フェノブカルブ

ファイル番号	00	10	13	14	11
評価機関等	室内空気濃度指針値	日本産業衛生学会	環境省 農薬飛散	オーストリア	食品安全委員会
評価年	2002	1989	2018	2001	2013
キー研究	TNO (1975)	ACGIH (1986) EHC 64 (1986)	環境省 (1998)	—	TNO (1975)
動物種	ラット	—	ラット	—	ラット
曝露状況	2年間混餌投与	—	28日間 (6時間/日、7日/週)	—	2年間混餌投与
エンドポイント	白血球の減少	—	脳 ChE 活性阻害	—	白血球の減少
N(L)OAEI	NOAEL 4.1 mg/kg/day	—	LOAEL 5 mg/m <sup>3</sup>	—	NOAEL 4.1 mg/kg/day
連続曝露補正	—	—	5×6/24×7/7 = 1.25 mg/m <sup>3</sup>	—	—
dosimetry 補正	—	—	—	—	—
POD	0.01 mg/kg/day (4.1/400 = 0.010)	—	1.25 mg/m <sup>3</sup>	—	4.1 mg/kg/day
不確実係数	400 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、吸収率 4)	—	1,000 (HF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、UF <sub>L</sub> 10)	—	300 (UF <sub>A</sub> 10、UF <sub>H</sub> 10、追加係数 3)
リスク評価値	0.033 mg/m <sup>3</sup> (0.01×50 kg/(15 m <sup>3</sup> )=0.0333)	5 mg/m <sup>3</sup>	0.000125 mg/m <sup>3</sup> (1.25 μg/m <sup>3</sup> )	5 mg/m <sup>3</sup>	0.013 mg/kg/day (4.1/300 = 0.01366)
備考	不確実係数の「吸収率 4」はフェニトロチオンの吸入毒性が経口毒性の約 4 倍であること、吸入換算時の不確実係数として 4 を用いた事例があることを根拠にした不確実係数。ヒトの体重を 50 kg、一日当たりの呼吸量を 15 m <sup>3</sup> と仮定。	ACGIH および WHO (EHC 64)ではフェノブカルブと生体作用の類似のカルバリルについて許容濃度を 5 mg/m <sup>3</sup> と勧告していることから、同値を採用。TNO の試験結果(NOAEL 4.1 mg/kg/day)が引用されていたが、許容濃度の設定には利用されていなかった。	平成 9 年(1997 年)の環境庁の報告書では、経口投与の試験結果から吸入換算した評価が示されていた。	設定根拠は不明。5 mg/m <sup>3</sup> で産業衛生学会と同じ値であるため、産衛と同様に、ACGIH や WHO のカルバリルの値を考慮した値と思われる。	不確実係数の追加係数 3 は、ガイドラインを充足する発がん性試験の動物種がラットの 1 種類のみであったためとされている。(発がん性を考慮した追加の係数?)

UF<sub>A</sub>: 種差、UF<sub>H</sub>: 個体差、UF<sub>S</sub>: 慢性曝露補正、UF<sub>L</sub>: LOAEL→NOAEL、UF<sub>DB</sub>: データベース不足、UF<sub>SE</sub>: 影響の重症度、UF<sub>C</sub>: 子供などの高感受性集団、UF<sub>t</sub>: 腫瘍発生（発がん性）

TNO 1975 : 原著入手不可。農薬抄録(2014)に収録された概要を「TNO 1975.pdf」としてキー研究のフォルダーに収録。  
環境省 (1998): フェノブカルブのラットを用いた 28 日間吸入毒性試験最終報告書. 非公開.

文書番号

- 00 厚生労働省 (2002) 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その 4 - 第 8 回及び第 9 回のまとめ. 2002 年 1 月 22 日.
- 10 日本産業衛生学会許容濃度等委員会 (1989) フェノブカルブ. 産業医学 31(4): 185-186.
- 13 環境省 (2018) 農薬の大気経路による飛散リスク評価・管理対策最終報告書—無人ヘリコプター散布農薬の住民に対するリスク評価及びリスク管理—. 環境省請負業務報告書, 一般財団法人残留農薬研究所.
- 14 Federal Ministry for Digital and Economic Affairs (2001) 253. Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über Grenzwerte für Arbeitsstoffe und über krebserzeugende Arbeitsstoffe (Grenzwerteverordnung 2001 –GKV 2001). BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH: 1469-1486.
- 11 食品安全委員 (2013) フェノブカルブ. 農薬・動物用医薬品評価書.

## 9. ユニットリスクについて

調査対象物質のユニットリスクについては、フタル酸-2-エチルヘキシルについて、カリフォルニア州 EPA (CalEPA) とミシガン州 EPA がスロープファクターから吸入換算して設定していた。

### 9-1. フタル酸-2-エチルヘキシル (DEHP)

#### 1) CalEPA

NTP (1982)のマウスの試験結果から、雄の肝腫瘍からスロープファクターを算出し、これを吸入換算してユニットリスクを  $2.4 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  と算出している。

#### 2) ミシガン州 EPA

NTP (1982)のマウスの試験結果から、雄の肝腫瘍からスロープファクターを算出し、これを吸入換算してユニットリスクを  $1.6 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  算出している。なお、同じデータを用いて US EPA (IRIS)はスロープファクターを算出する際に  $2/3$  の scaling factor を使用していたが、 $3/4$  を使用したとあった。

## 10. 有害性評価結果のまとめ

各物質における有害性評価については、急性影響および慢性影響について、一覧表として整理した結果をまとめている。従って、ここでは RfC の導出に適していると考えられるキー研究の選定について概説する。

### 1) 酢酸エチル

急性影響では、Kleinbeck ら(2008)の研究がキー研究であり、ヒトでの感覚刺激をエンドポイントとして、NOAEL 1468 mg/m<sup>3</sup> (400 ppm)が得られている。この NOAEL を AcRfC の導出に採用した。

慢性影響では、Christoph ら(2003)と Hansen (1996)の研究がキー研究であり、Christoph ら(2003)ではラットで体重増加の抑制、Hansen (1996)ではラットで嗅上皮の変性をエンドポイントとして、ラットの 13 週間(6 時間/日×5 日/週)の実験から LOAEL 1280 mg/m<sup>3</sup> (350 ppm)が得られている。従って、この LOAEL を ChRfC の導出に採用した。

なお、ヒトでの短時間実験である Kleinbeck ら(2008)についても、ヒトでの研究であることから感覚刺激をエンドポイントとした NOAEL 1468 mg/m<sup>3</sup> (400 ppm) を ChRfC の導出に採用した。

### 2) 酢酸ブチル

急性影響では、Iregren ら(1993)の研究がキー研究であり、ヒトで 4 時間吸入曝露における気道の刺激と呼吸困難をエンドポイントとして、LOAEL 700 mg/m<sup>3</sup> (147 ppm)が得られている。この LOAEL を AcRfC の導出に採用した。

慢性影響では、企業レポートの Bernard ら(1996)、それを学術論文化した Vavid ら(2001)の研究がキー研究であり、ラットの 13 週間(6 時間/日×5 日/週)の実験から、体重増加の抑制、運動活性の低下、軽微な嗅上皮の壊死をエンドポイントとして、NOAEL 2400 mg/m<sup>3</sup> (500 ppm) が得られている。従って、この NOAEL を ChRfC の導出に採用した。

なお、ヒトでの短時間実験である Iregren ら(1993)についても、ヒトでの研究であることから、気道刺激と呼吸困難をエンドポイントとした LOAEL 700 mg/m<sup>3</sup> (147 ppm) を ChRfC の導出に採用した。

### 3) メチルイソブチルケトン (MIBK)

急性影響では、Silverman ら(1946)と Armeli ら(1968)のヒトでの研究が報告されているが、Armeli ら(1968)の研究は長期間曝露されており、Silverman ら(1946)をキー研究とした。Silverman ら(1946)の研究では、実験に参加した 12 名の大半が 200 ppm (820 mg/m<sup>3</sup>) で眼の刺激を訴えており、この濃度を LOAEL として AcRfC の導出に採用した。

慢性影響では、NTP (2007)およびその報告書を学術論文化した Stout (2008) のラットとマウスの 2 年間吸入曝露の実験(6 時間/日、5 日/週)がキー研究であり、雌ラットの腎症の増悪(尿細管の拡張や尿細管上皮の多発性変性、再生及び肥厚等)、雌マウスの肝臓の変性(好酸性巣の発生)をエンドポイントとして、LOAEL 1845 mg/m<sup>3</sup> (450 ppm) が得られている。従って、この LOAEL を ChRfC の導出に採用した。

なお、ヒトでの短時間実験である Silverman ら(1946)についても、ヒトでの研究であることから、眼の刺激をエンドポイントとした LOAEL 200 ppm (820 mg/m<sup>3</sup>) を ChRfC の導出に採用した。ヒトの労働者での疫学研究である Armeli ら(1968)については、5 年間追跡したヒトでの研究ではあるが、原本の入手が不可で、実験の詳細が不明であることから、ChRfC の導出には採用

しなかった。

#### 4) フタル酸ジ-n-ブチル (DnBP)

急性影響では、信頼できる知見が得られなかったため、AcRfC の導出ができなかった。

慢性影響では、Lee ら(2004)のラットの経口投与における生殖発生毒性試験がキー研究であり、精母細胞の形成遅延等をエンドポイントとして、LOAEL 2.5 mg/kg/day が得られている。2019年に改正された室内濃度指針値は、この研究結果から導出されている。また、Gamer ら(2000)のラットの28日間吸入曝露実験もキー研究であり、鼻腔への影響をエンドポイントとして、LOAEL 1.2 mg/m<sup>3</sup> が得られている。但し、この研究は、BASF 社の非公開報告書であり、原本を入手できなかったため、実験方法や実験結果の詳細を把握できなかった。本報では、Lee ら(2004)のLOAEL を ChRfC の導出に採用し、Gamer ら(2000)から導出した値も参考までに記載した。

#### 5) フタル酸-2-エチルヘキシル (DEHP)

急性影響では、信頼できる知見が得られなかったため、AcRfC の導出ができなかった。

慢性影響では、Christiansen ら(2010)のラットの経口投与における生殖発生毒性試験がキー研究であり、雄の仔の AGD 短縮と生殖器官重量の減少をエンドポイントとして、NOAEL 3 mg/kg/day が得られている。2019年に改正された室内濃度指針値は、この研究結果から導出されている。なお、Kurahashi ら(2005)と Ma ら(2006)による離乳後のラットの実験は3~9週間の吸入曝露実験であり、雄の精嚢重量の増加、雌の早熟化をエンドポイントとして、LOAEL 5 mg/m<sup>3</sup> (0.3 ppm)が得られている。従って、この2つの知見を ChRfC の導出に採用した。

#### 6) ノナナール

急性影響では、信頼できる知見が得られなかったため、AcRfC の導出ができなかった。

慢性影響において、ノナナールによる疫学研究や毒性試験の知見は得られなかった。各機関で評価を行っているのは、ブタナール、ペンタナール、ドデカナールの知見に基づくものであった。そこでこれらの知見のうち、ドイツ連邦環境庁が室内空気質ガイドラインの設定に用いたブタナールによるラットとイヌの13週間吸入曝露実験の知見を採用し、鼻腔の扁平上皮化生をエンドポイントとして得られた LOAEL 125 ppm (363 mg/m<sup>3</sup>)を ChRfC の導出に採用した。なお、ドイツ連邦環境庁は、この知見から導出した室内空気質ガイドラインをノナナールを含む炭素数4~11の非環式アルデヒド類に適用している。

#### 7) ダイアジノン

急性影響では、吸入の知見は得られなかったが、食品安全委員会が2017年に評価を行った単回強制経口投与の知見から、AcRfC を導出した。

慢性影響において、室内空気濃度指針値では、米国 EPA の HED 文書(2000)に記載のあった農薬文書(MRID 40815002)の結果を基に評価された LOAEL 0.1 mg/m<sup>3</sup> (0.026 mg/kg/day) から導出されている。しかしながら、ダイアジノンの評価書には、Hartman (1990)(MRID 41557402)が存在し、更新された米国 EPA の HED 文書(2016)と ATSDR が Hartman (1990)(MRID 41557402)の研究を採用している。

MRID 40815002 に関しては、1988年の試験結果であり、全身曝露であることから毛繕い時の経口摂取の影響や ChE 活性の測定手順が不明瞭などの指摘があるが、MRID 41557402 に関しては、ATSDR(2008)の評価によると、MRID 40815002 よりも狭い濃度段階で鼻部曝露した1990年の試験結果となっており、MRID 40815002 の試験結果を踏まえた試験であると考えられる。

従って、Hartman (1990)(MRID 41557402)のラットによる21日間の吸入曝露実験をキー研究とし、30%程度の赤血球 AChE 活性阻害をエンドポイントとした NOAEL 1.57 mg/m<sup>3</sup> を ChRfC

の導出に採用した。なお、2017年に食品安全委員会が報告した評価書における日本化薬株式会社のラットの2年間の混餌投与実験において、20%以上の赤血球 AChE 活性阻害をエンドポイントとして得られた NOAEL 0.1 mg/kg/day も ChRfC の導出に採用した。

#### 8) フェノブカルブ

急性影響では、信頼できる知見が得られなかったため、AcRfC の導出ができなかった。

慢性影響では、環境省の農薬飛散リスク評価報告書(2018)に記載された、フェノブカルブをラットに28日間吸入曝露(6時間/日、7日/週)した試験結果(非公開)において、脳 ChE 活性阻害をエンドポイントとして得られた LOAEL 5 mg/m<sup>3</sup> を ChRfC の導出に採用した。

## 1 1. 健康リスク評価値 (RfC) の導出

個々の物質の有害性評価結果に基づいて、健康リスク評価値 (Reference Concentration: RfC) を導出した。有害性評価の方法は、拙著の方法を用いた (Azuma et al., 2007; Azuma et al., 2016)。影響量に対して、反復曝露から連続曝露への補正、不確実係数の適用を行って RfC を導出した。不確実係数としては、初期リスク評価であるため、近年欧州化学品庁 (ECHA) が公表している不確実係数を用いた (表 2-16) (ECHA, 2012)。なお、ヒトボランティアによる短時間の曝露データを用いた場合は、試験期間の調整係数を 10 とした。また、LOAEL を用いた場合は 10 とし、初期評価として、リスクの取りこぼしがないように安全側の不確実係数を用いた。詳細リスク評価や指針値の導出を行う際には、LOAEL に対する不確実係数、種差、個体差に対する不確実係数等について、感受性、作用機序、体内動態などに基づいて見直す必要がある。

表 2-14 室内環境汚染物質の AcRfC 一覧 (急性影響)

	指標	曝露経路	影響量*	種	エンドポイント	不確実係数(UF)**				AcRfC (mg/m <sup>3</sup> )	キー研究
						1	2	3	4		
酢酸エチル	NOAEL	吸入	1468	ヒト	感覚刺激	1	1	1	10	146.8	Kleinbeck et al (2008)
酢酸ブチル	LOAEL	吸入	700	ヒト	気道の刺激、呼吸困難	10	1	1	10	7.0	Iregren et al (1993)
MIBK	LOAEL	吸入	820	ヒト	眼の刺激	10	1	1	10	8.2	Silverman et al (1946)
DnBP	評価可能な知見が得られなかった										
DEHP	評価可能な知見が得られなかった										
ノナール	評価可能な知見が得られなかった										
ダイアジノン	NOAEL	経口	2.5	ラット	20%以上の赤血球、脳の AChE 活性阻害、異常歩行等	1	1	10	10	0.083	US EPA (2000), 農薬抄録 (平成 27 年), JMPR (2016)
フェノブカルブ	評価可能な知見が得られなかった										

\* 吸入 (mg/m<sup>3</sup>). 経口 (mg/kg/day). 経口換算では体重 50kg 及び呼吸量 15 m<sup>3</sup>/day を用いた

\*\* UF1: LOAEL to NOAEL extrapolation. UF2: Extrapolation across durations. UF3: Interspecies extrapolation UF4: Intraspecies extrapolation.

表 2-15 室内環境汚染物質の ChRfC 一覧 (慢性影響)

	指標	曝露経路	影響量*	種	エンドポイント	不確実係数(UF)**				ChRfC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	キー研究
						1	2	3	4		
酢酸エチル	LOAEL	吸入	1280	ラット	体重増加の抑制、嗅上皮の変性	10	2	10	10	114	Christoph et al (2003), Hansen (1996)
	NOAEL	吸入	1468	ヒト	感覚刺激	1	10	1	10	14680	Kleinbeck et al (2008)
酢酸ブチル	NOAEL	吸入	2400	ラット	体重増加の抑制、運動活性の低下、嗅上皮の壊死	1	2	10	10	2143	Vavid et al (2001), Bernard et al (1996)
	LOAEL	吸入	700	ヒト	気道の刺激、呼吸困難	10	10	1	10	700	Iregren et al (1993)
MIBK	LOAEL	吸入	1845	ラット、マウス	雌ラットの腎症の増悪、雌マウスの肝臓の変性	10	1	10	10	329	Stout (2008), NTP (2007)
	LOAEL	吸入	820	ヒト	眼の刺激	10	10	1	10	820	Silverman et al (1946)
DnBP	LOAEL	経口	2.5	ラット	精母細胞の形成遅延、乳腺の組織変性	5 <sup>†</sup>	1	10	10	17	Lee et al (2004) ※2019年改正室内濃度指針値
	LOAEL	吸入	1.2	ラット	鼻腔組織における変性	10	6	2.5	10	0.14	Gamer et al (2000) ※詳細不明
DEHP	NOAEL	経口	3	ラット	雄の仔の AGD 短縮と生殖器官重量の減少	1	1	10	10	100	Christiansen et al (2010) ※2019年改正室内濃度指針値
	LOAEL	吸入	5	ラット	雄の精嚢重量の増加、雌の早熟化	10	1	10	10	0.89	Kurahashi et al (2005), Ma et al (2006) ※ATSDR (2019)で採用
ノナナール	LOAEL	吸入	363	ラット、イヌ	鼻腔の扁平上皮化生	10	2	2.5	10	130	Union Carbide Corporation. (1979,1980)
ダイアジノン	NOAEL	吸入	1.57	ラット	30%程度の赤血球 AChE 活性阻害	1	6	10	10	0.47	Hartman (1990)(MRID 41557402)
	NOAEL	経口	0.1	ラット	20%以上の赤血球 AChE 活性阻害	1	1	10	10	3.3	日本化薬株式会社
フェノブカルブ	LOAEL	吸入	5	ラット	脳 AChE 活性阻害	10	6	10	10	0.21	環境省 (1998)

\* 吸入 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ). 経口 ( $\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$ ). 経口換算では体重 50kg 及び呼吸量  $15 \text{ m}^3/\text{day}$  を用いた

\*\* UF1: LOAEL to NOAEL extrapolation. UF2: Extrapolation across durations. UF3: Interspecies extrapolation UF4: Intraspecies extrapolation. <sup>†</sup> 室内濃度指針値で設定した係数を適用

表 2-16 欧州化学品庁によるアセスメント係数のデフォルト値 (ECHA 2012)

		アセスメント係数	
種間差	体重あたりの代謝の差	全身影響	局所影響
	残りの種間差	AS <sup>a,b</sup> 2.5	1 <sup>f</sup> 2.5 <sup>g</sup>
種内差	労働者	5	5
	一般人	10 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>
曝露期間の差	亜急性から亜慢性への外挿	3	3 <sup>h</sup>
	亜慢性から慢性への外挿	2	2 <sup>h</sup>
	亜急性から慢性への外挿	6	6 <sup>h</sup>
曝露経路の差			
量反応関係への懸念、 影響の重大性	量反応関係データの信頼性 (NOAEL が得られていないなど)、重大な影響 への懸念 (発がん影響など)	1 <sup>d</sup>	1 <sup>d</sup>
データベースの質	不完全なデータ	1 <sup>d</sup>	1 <sup>d</sup>
	選ぶべきデータの信頼性	1 <sup>e</sup>	1 <sup>e</sup>

a: ラットでは 4 (表 2-11 参照)。 f,g: 局所影響 (local effect) では AS による補正は不要であり、皮膚、眼、消化管に対する単純な粘膜障害作用については種間差を認めず UF を 1 とする。但し曝露を受ける局所における代謝の結果として皮膚、眼、消化管への影響が現れる場合および呼吸器 (respiratory tract) に対する影響が現れる場合には 2.5 の UF を採用。 d: NOAEL が得られず LOAEL を用いる場合は、実験における曝露量の設定の公比 (dose spacing) (最近の試験では通常 2~4 倍) の大きさ、量反応関係の形や傾き、LOAEL で観察された毒性影響の程度などを勘案して UF を決定するが、ECHA は 3 (通常) ~10 (例外的) の UF を示唆。 f: 皮膚、眼、消化管における膜組織だけの破壊による影響。 g: 局所的な代謝を通じた皮膚、眼、消化管への影響、気道への影響。 h: 気道への影響

表 2-17 ヒトへの外挿に用いる allometric scaling (AS) factor

種	体重 (kg)	AS factor
ラット	0.250	4
マウス	0.03	7
ハムスター	0.11	5
モルモット	0.8	3
ウサギ	2	2.4
サル	4	2
イヌ	18	1.4

(参考文献)

Azuma K, Uchiyama I, Ikeda K. 2007. The risk screening for indoor air pollution chemicals in Japan. *Risk Anal*, 27(6), 1623-1638.

Azuma K, Uchiyama I, Uchiyama S, et al., 2016. Assessment of inhalation exposure to indoor air pollutants: Screening for health risks of multiple pollutants in Japanese dwellings. *Environ Res*, 145, 39-49.

ECHA. 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R8: Characterisation of dose[concentration]-response for human health, Version: 2.1, 2012. Available at: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>. Access at 10 February 2017.

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

気道刺激性および皮膚刺激性に関する情報収集・不足データの補完

研究分担者 香川（田中） 聡子 横浜薬科大学薬学部 教授

研究要旨：本研究では室内環境中から経気道・経皮的に曝露される可能性のある化学物質の気道刺激性および皮膚刺激性に関する情報収集を実施した。今年度は、初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質、すなわち 2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7)、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (CAS No:25265-77-4)、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (CAS No:6846-50-0)、Ethyl Acetate (CAS No: 141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、Propylene Glycol Monomethyl Ether (107-98-2)、3-Methoxy-3-methylbutanol (56539-66-3)、Diethylene Glycol Methyl Ether (111-77-3)、Diethylene Glycol Ethyl Ether (111-90-0)、Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (108-65-6)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) を調査対象として、気道刺激性および皮膚刺激性等に関する情報を収集した。また、不足データの補完として、シックハウス症候群の特徴の一つであるヒト個体差の要因をあきらかにする目的で、気管及び肺における侵害刺激受容体 TRP チャンネルの発現個体差を評価した。

研究協力者：神野透人（名城大学薬学部）、  
三浦 伸彦（横浜薬科大学薬学部）

#### A. 研究目的

室内環境中の化学物質は、シックハウス症候群や喘息などの病因あるいは増悪因子となることから、厚生労働省では揮発性/準揮発性有機化合物 13 物質に室内濃度指針値を定めている。現在、それら物質についてはシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（シックハウス検討会）において指針値の見直しが行われ、さらに、それ以外の物質について新規に室内濃度指針値を策定する必要性の有無が議論されているところである。本研究では、シックハウス検討会における審議に必要な科学的エビデンスを集積することによって厚生労働行政施策の円滑な進行に貢献することを目的として、化

学物質の有害性のうち気道刺激性および皮膚刺激性等に注目して情報収集を行った。

評価対象物質としては、初期曝露評価および初期リスク評価が実施され第 20 回 シックハウス検討会（平成 28 年 10 月 26 日開催）において審議され、詳細リスク評価を進めることが妥当であるとして示された 11 物質<sup>1)</sup> すなわち、2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7 ) 、 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (CAS No:25265-77-4 ) 、 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (CAS No:6846-50-0)、Ethyl Acetate (CAS No: 141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、Propylene Glycol Monomethyl Ether (107-98-2)、3-Methoxy-3-methylbutanol (56539-66-3)、Diethylene Glycol Methyl Ether (111-77-3)、Diethylene Glycol Ethyl Ether (111-90-0 ) 、 Propylene Glycol

Monomethyl Ether Acetate (108-65-6)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) とした。

## B. 研究方法

### B - I. 情報収集

#### B - I - 1. 情報源

以下のデータベースより情報を抽出した。

1. 政府による GHS ( Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) 分類結果 ; 2019 年 7 月更新 , [http://www.safe.nite.go.jp/ghs/ghs\\_download.html](http://www.safe.nite.go.jp/ghs/ghs_download.html)
2. 許容濃度等の勧告 (2019 年度) ; 2019 年 5 月 22 日 日本産業学会, 産業衛生学雑誌, 2019:61 (5) :170-202
3. TLVs and BEIs Book, Threshold Limit Values ( TLVs® ) for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices (BEIs®) 2019 ; アメリカ合衆国産業衛生専門官会議 ( American Conference of Governmental Industrial Hygienists ; ACGIH)

#### B - I - 2. 政府による GHS 分類

GHS 国連文書は 2 年に 1 度改訂されており、GHS 関係省庁等連絡会議が翻訳して仮訳が作成され、原文へのリンクとともに厚生労働省や環境省等のウェブサイト公表されている。2020 年 2 月における最新版は、GHS 国連文書 改定 7 版 : 2017 年<sup>24)</sup>である。

GHS 分類関係者 (事業者など) が分類作業を正確かつ効率的に実施するための手引きとして、関係省庁によって GHS 分類ガイドランスが作成されている。事業者向けと政府向けに分かれている。政府向け GHS 分類ガイドランスの 2020 年 2 月における最新版 (平成 25 年度改訂版 (Ver.1.1) ; 平成 27 年 3 月)<sup>5)</sup>から、関連する事項の抜粋を以下に

示す。なお、定義に関しては国連 GHS (改定 4 版) が採用されている。

#### <皮膚腐食性/皮膚刺激性>

##### 【定義】

皮膚腐食性とは皮膚に対する不可逆的な損傷を生じさせることである。即ち被検物質の 4 時間以内の適用で、表皮を貫通して真皮に至る明らかに認められる壊死である。腐食反応は潰瘍、出血、出血性痂皮により、また 14 日間の観察での、皮膚脱色による変色、付着全域の脱毛、および癒痕によって特徴づけられる。疑いのある病変部の評価には組織病理学的検査を検討すべきである。

皮膚刺激性とは、被検物質の 4 時間以内の適用で、皮膚に対する可逆的な損傷を生じさせることである。

##### 【分類基準】

分類 JIS による分類基準と GHS による分類基準が示されている。分類 JIS による分類基準では、腐食性/刺激性の区分は、皮膚腐食性を区分 1、皮膚刺激性を区分 2 の 2 種類で分類し、そのうち皮膚腐食性は、曝露時間、観察期間で細分化される。

GHS における分類基準では、分類 JIS に加えて、区分 3 (軽度刺激性) を設定している。

#### <眼に対する重篤な損傷生又は眼刺激性>

##### 【定義】

眼に対する重篤な損傷生は、眼の表面に試験物質を付着させることによる、眼の組織損傷の生成、あるいは重篤な視力低下で、付着後 21 日以内に完全には治癒しないものをいう。眼刺激性は、眼の表面に試験物質を付着させることによる、眼の変化の生成で、付着後 21 日以内に完全に治癒するものをいう。

##### 【分類基準】

分類 JIS による分類基準と GHS による分類基準が示されている。分類 JIS による分類基準では、眼に対する不可逆的な影響をおよぼす場合に眼刺激性物質区分 1、眼に対する影響が可逆的な場合に眼刺激性区分 2A（眼に対する刺激性作用、21 日間の観察期間内で完全に回復）、区分 2B（眼に対する軽度な刺激性、7 日間の観察期間内に完全に回復）に分類される。

GHS の分類基準では、分類 JIS と同様の区分を採用している。

<呼吸器感作性又は皮膚感作性>

#### 【定義】

呼吸器感作性物質とは、物質の吸入の後で気道過敏症を引き起こす物質である。皮膚感作性物質とは、物質との皮膚接触の後でアレルギー反応を引き起こす物質である。

本章では感作性に二つの段階を含んでいる。最初の段階はアレルゲンへの曝露による個人の特異的な免疫学的記憶の誘導（induction）である。次の段階は惹起（elicitation）、すなわち、感作された個人がアレルゲンに曝露することにより起こる細胞性あるいは抗体性のアレルギー反応である。

呼吸器感作性で、誘導から惹起段階へと続くパターンは一般に皮膚感作性でも同じである。皮膚感作性では、免疫システムが反応を学ぶ誘導段階を必要とする。続いて起こる曝露が視認できるような皮膚反応を惹起するのに十分であれば臨床症状となって現れる（惹起段階）。したがって、予見的試験は、まず誘導期があり、さらにそれへの反応が通常はパッチテストを含んだ標準化された惹起期によって測定されるパターンに従う。誘導反応を直接的に測定する局所のリンパ節試験は例外的である。ヒトでの皮膚感作性の証拠は普通診断学的パッチテストで評価される。

#### 【分類基準】

分類 JIS による分類基準と GHS による分類基準が示されている。

呼吸器感作性に関する分類 JIS では、「化学物質は、細区分のためのデータが十分でない場合には、ヒトに対し当該物質が特異的な呼吸器過敏症を引き起こす証拠がある場合、又は、適切な動物試験より陽性結果が得られている場合に呼吸器感作性物質区分 1 に分類する」としている。

皮膚感作性に関する分類 JIS では、「化学物質は、細区分のためのデータが十分でない場合には、化学物質が相当な数のヒトに皮膚接触により過敏症を引き起こす証拠がある場合、又は適切な動物試験より陽性結果が得られている場合皮膚感作性物質区分 1 に分類する」としている。

呼吸器感作性および皮膚感作性いずれについても、「化学物質はデータが十分にある場合には、細区分 1A（強い呼吸器感作性物質/強い皮膚感作性物質）又は細区分 1B（他の呼吸器感作性物質/他の皮膚感作性物質）に細かく分類する」としている。

なお、GHS の分類基準では、分類 JIS と同様の区分を採用している。

<特定標的臓器毒性（単回曝露）>

#### 【定義】

本章の目的は、単回曝露で起こる特異的な非致死性の特定標的臓器毒性を生ずる物質を分類する方法を規定することである。可逆的と不可逆的、あるいは急性および遅発性かつ下記毒性に関する章において明確に扱われていない双方の機能を損ないうるすべての重大な健康への影響がこれに含まれる。

- (a) 急性致死/毒性
- (b) 皮膚腐食性/刺激性
- (c) 目に対する重篤な損傷性/眼刺激性
- (d) 皮膚および呼吸器感作性

- (e) 生殖細胞変異原性
- (f) 発がん性
- (g) 生殖毒性
- (h) 吸入毒性

この分類は、ある化学物質が特定標的臓器毒性物質であるかどうか、および、それに曝露したヒトに対して健康に有害な影響を及ぼす可能性が存在するかどうかを特定する。

#### 【分類基準】

分類 JIS による分類基準と GHS による分類基準が示されている。分類 JIS では、下記の通り区分 1 から区分 3 が示されている。

区分 1: ヒトに対して重大な毒性をもつ化学物質、又は実験動物での試験の証拠に基づいて単回曝露によってヒトに対して重大な毒性を示す可能性があるものとみなせる化学物質

区分 2: 実験動物を用いた試験の証拠に基づき単回曝露によってヒトの健康に有害である可能性があるものとみなせる化学物質

区分 3: 一時的な特定臓器への影響  
 化学品が上記に規定した区分 1 又は区分 2 に分類される基準に適合しない特定臓器への影響をもつ場合がある。これらは、曝露の後、短期間だけ、ヒトの機能に悪影響を及ぼし、構造又は機能に重大な変化を残すことなく合理的な期間において回復する影響である。この区分は、麻酔作用および気道刺激性を含む。

GHS における特定標的臓器毒性 (単回投与) 区分 3「気道刺激性」の基準は以下の通りである。

- (a) 咳、痛み、息詰まり、呼吸困難等の症状で機能を阻害する (局所的な赤化、浮腫、かゆみあるいは痛みによって特徴付けられる) ものが気道刺激性に含

まれる。この評価は、主としてヒトのデータに基づく認められている。

- (b) 主観的なヒトの観察は、明確な気道刺激性 (RTI) の客観的な測定により支持されうる。(例: 電気生理学的反応、鼻腔または気管支肺胞洗浄液での炎症に関する生物学的指標)
- (c) ヒトにおいて観察された症状は、他に見られない特有の反応または敏感な気道を持った個人においてのみ誘発された反応であることより、むしろ曝露された個体群において生じる典型的な症状でもあるべきである。「刺激性」という単なる漠然とした報告については、この用語は、この分類のエンドポイントの範囲外にある臭い、不愉快な味、くすぐったい感じや乾燥といった感覚を含む広範な感覚を表現するために一般に使用されるので除外すべきである。
- (d) 明確に気道刺激性を扱う検証された動物試験は現在存在しないが、有益な情報は、単回および反復吸入毒性試験から得ることができる。例えば、動物試験は、毒性の症候 (呼吸困難、鼻炎等) および可逆的な組織病理 (充血、浮腫、微少な炎症、肥厚した粘膜層) について有益な情報を提供することができ、上記で述べた特徴的な症候を反映しうる。このような動物実験は証拠の重み付けに使用できるであろう。
- (e) この特別な分類は、呼吸器系を含むより重篤な臓器への影響は観察されない場合にのみ生じるであろう。

GHS における特定標的臓器毒性 (単回投与) 区分 3「麻酔作用」の判定基準は以下の通りである。

- (a) 眠気、うとうと感、敏捷性の減少、反射の消失、協調の欠如およびめまいといったヒトにおける麻酔作用を含む中

中枢神経系の抑制を含む。これらの影響は、ひどい頭痛または吐き気としても現れ、判断力低下、めまい、過敏症、倦怠感、記憶機能障害、知覚や協調の欠如、反応時間(の延長)や嗜眠に到ることもある。

- (b) 動物試験において観察される麻酔作用は、不活発、協調正向反射の欠如、立ち直り反射、昏睡、運動失調を含む。これらの影響が本質的に一時的なものでないならば、区分1 また2 に分類されるところを考えるべきである。

なお、GHS の分類基準では、分類 JIS と同様の区分を採用している。

#### <特定標的臓器毒性(反復曝露)>

##### 【定義】

この章の目的は、反復曝露によって起こる特異的な非致死性の特定標的臓器毒性を生ずる物質または混合物を分類する方法を規定することである。可逆的、不可逆的、あるいは急性または遅発性の機能を損なうすべての重大な健康への影響がこれに含まれる。

この分類は、ある化学物質が特定標的臓器毒性物質または混合物であるか、およびそれに曝露されるヒトに対して健康への悪影響を及ぼす可能性があるものかどうかを識別する。

##### 【分類基準】

分類 JIS による分類基準と GHS による分類基準が示されている。分類 JIS では、下記の通り区分1 と区分2 が示されている。

区分1: ヒトに対して重大な毒性をもつ化学物質、又は実験動物での試験の証拠に基づいて反復曝露によってヒトに対して重大な毒性をもつ可能性があるとみなせる化学物質

区分2: 動物実験の証拠に基づき反復曝露によってヒトの健康に有害である可能

性があるとみなせる化学物質

なお、GHS の分類基準では、分類 JIS と同様の区分を採用している。

#### <吸引性呼吸器有害性>

##### 【定義】

この章の目的は、ヒトに吸引性呼吸器有害性をもつ物質または混合物を分類する方法を示すことである。

誤嚥とは、液体または固体の化学品が口または鼻腔から直接、または嘔吐によって間接的に、気管および下気道へ侵入することをいう。

吸引性呼吸器有害性は、誤嚥後に化学肺炎、種々の程度の肺損傷を引き起こす、あるいは死亡のような重篤な急性の作用を引き起こす。

誤嚥は、原因物質が喉頭咽頭部分の上気道と上部消化官の岐路部分に入り込むと同時になされる吸気により引き起こされる。

##### 【分類基準】

分類 JIS による分類基準と GHS による分類基準が示されている。分類 JIS では、ヒトへの吸引性呼吸器有害性があると知られている化学物質、又はヒトへの吸引性呼吸器有害性があるとみなされる化学物質を区分1 に分類している。

GHS 分類では、分類 JIS に加えて、区分2 (ヒトへの吸引性呼吸器有害性があると推測される化学物質) を設定している。

#### B - I - 3. 日本産業衛生学会による許容濃度等の勧告(2019年度)<sup>6)</sup>

日本産業衛生学会では、職場における環境要因による労働者の健康障害を予防するための手引きに用いられることを目的として、有害物質の許容濃度、生物学的許容値などの各許容基準を勧告している。関連する事項の抜粋を以下に示す。

## <化学物質の許容濃度>

### 【定義】

許容濃度とは、労働者が1日8時間、週間40時間程度、肉体的に激しくない労働強度で有害物質に曝露される場合に、当該有害物質の平均曝露濃度がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響が見られないと判断される濃度である。曝露時間が短い、あるいは労働強度が弱い場合でも、許容濃度を越える曝露は避けるべきである。なお、曝露濃度とは、呼吸保護具を装着していない状態で、労働者が作業中に吸入するであろう空気中の当該物質の濃度である。労働時間が、作業内容、作業場所、あるいは曝露の程度に従って、いくつかの部分に分割され、それぞれの部分における平均曝露濃度あるいはその推定値がわかっている場合には、それらに時間の重みをかけた平均値をもって、全体の平均曝露濃度あるいはその推定値とすることができる。

最大許容濃度とは、作業中のどの時間をとっても曝露濃度がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響が見られないと判断される濃度である。一部の物質の許容濃度を最大許容濃度として勧告する理由は、その物質の毒性が、短時間で発現する刺激、中枢神経抑制等の生体影響を主とするためである。最大許容濃度を超える瞬間的な曝露があるかどうかを判断するための測定は、厳密には非常に困難である。実際には最大曝露濃度を含むと考えられる5分程度までの短時間の測定によって得られる最大の値を考えればよい。

## <生殖毒性分類>

【定義】生殖毒性とは、男女両性の生殖機能に対して有害な影響を及ぼす作用または次世代児に対して有害な影響を及ぼす作用とする。女性では妊孕性、妊娠、出産、授乳へ

の影響等、男性では、受精能への影響等とする。生殖器官に影響を示すものについては、上述の生殖機能への影響が懸念される場合に対象に含める。次世代児では、出生前曝露による、または、乳汁移行により授乳を介した曝露で生じる、胚・胎児の発生・発育への影響、催奇形性、乳児の発育への影響とし、離乳後の発育、行動、機能、性成熟、発がん、老化促進などへの影響が明確な場合にも、生殖毒性として考慮する。

生殖毒性物質として、以下の第1群、第2群、第3群に分類する。

第1群：ヒトに対して生殖毒性を示すことが知られている物質。

第2群：ヒトに対しておそらく生殖毒性を示すと判断される物質。

第3群：ヒトに対する生殖毒性の疑いがある物質。

## <生物学的許容値>

### 【定義】

労働の場において、有害因子に曝露している労働者の尿、血液等の生体試料中の当該有害物質濃度、その有害物の代謝物濃度、または、予防すべき影響の発生を予測・警告できるような影響の大きさを測定することを「生物学的モニタリング」という。「生物学的許容値」とは、生物学的モニタリング値がその勧告値の範囲内であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響がみられないと判断される濃度である。

B-I-4. アメリカ合衆国産業衛生専門官会議（American Conference of Governmental Industrial Hygienists；ACGIH）による許容濃度等の勧告（2019年度）<sup>7)</sup>

ACGI（American Conference of Governmental Industrial Hygienists：アメリカ合衆国産業衛生専門官会議）は、毎年3月～4月ごろに、化学物質の許容濃度値（Threshold Limit Values）および生物学的モ

ニタリングの指標（Biological Exposure Indices）を公表し頒布している。

#### <許容限界値>

物質ごとに許容限界値（Threshold Limited Values；TLVs）等を勧告している。

許容限界値（TLVs）は、通常1日8時間および1週間に40時間の労働時間に対する時間荷重平均濃度（Time-Weighted Average；TWA）（TLV-TWA）として、又は15分間の短時間曝露限界（Short-Term Exposure Limit；STEL）（TLV-STEL）として、又は、作業中の曝露のいかなる時でも超えてはならない濃度である上限値（天井値 Ceiling value）（TLV-C）として表示されている。

#### <発がん性等>

また、発がん性について、A1（ヒトに対して発がん性が確認された物質）、A2（に対して発がん性が疑われる物質）、A3（動物に対して発がん性が確認された物質であるが、ヒトへの関連性は不明）、A4（ヒトに対して発がん性物質として分類できない物質）、A5（ヒトに対して発がん性物質として疑えない物質）の5段階のカテゴリーに分類している。

さらに、経皮膚浸入物質、感作性物質も示している。

一部の物質については、生物学的曝露指標（Biological Exposure Indices，BEI）が定められている。

#### B-II. 不足データの捕捉

気管及び肺における侵害刺激受容体 TRP チャンネルの発現個体差に関する研究

正常ヒト気道組織由来 Total RNA および正常ヒト肺組織由来 Total RNA（それぞれ 10 Donors）を BioChain 社より購入した。入手した Total RNA の提供者の情報として、気道組織については21歳から44歳の男性（平均年齢：36.9±11.2歳）、肺

組織については20歳から72歳の男性（平均年齢：40.8±19.1歳）であった。

High-Capacity RNA-to-cDNA Kit（Applied Biosystems；MultiScribe Reverse Transcriptase, random octamers, and oligo dT-16）を用いて Total RNA から cDNA を合成した。TRPA1, TRPV1, TRPM8 について、その mRNA 発現量を標的遺伝子検出用 FAM 標識 TaqMan MGB Probe と内在性コントロール遺伝子（ $\beta$ -actin:ACTB, Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase：GAPDH）検出用 VIC 標識 TaqMan MGB Probe を用いる duplex real-time PCR 法により定量し、比較 Ct 法により解析した。なお、各遺伝子について、cDNA の希釈系列から検量線を作成し、直線性と増幅効率を確認した。

#### C 結果と考察

##### C-I. 情報収集

##### C-I-1. 対象物質

本年度の調査対象物質、すなわち初期曝露評価および初期リスク評価の終了した11物質の構造式を図1に示す。また、用途に関する情報<sup>8)</sup>を表1示す。

##### C-I-2. GHS 分類結果

本年度調査の対象とした11物質について、皮膚腐食性／刺激性、眼に対する重篤な損傷性／眼刺激性、呼吸器感作性、皮膚感作性、特定標的臓器毒性（単回曝露）、特定標的臓器毒性（反復曝露）、吸引性呼吸器有害性に関する分類結果を表2-1および表2-1に示す。なお、11物質中、前年度報告書作成時において未分類であった Diethylene Glycol Ethyl Ether については、2018年度に分類が実施された。

#### <皮膚腐食性／皮膚刺激性>

政府による GHS 分類の結果では、11物質中 2-Ethyl-1-hexanol（CAS No:104-76-7）の

み区分2に、それ以外はいずれも「区分外」に分類されている(表2-1)。

<眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性>

2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7) および 3-Methoxy-3-methylbutanol (56539-66-3) が「区分2A(影響が可逆的な眼刺激性)」、区分2Aより軽度な可逆的な眼刺激性、即ち「区分2B」に 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (CAS No:25265-77-4)、Ethyl Acetate (141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、Propylene Glycol Monomethyl Ether (107-98-2)、Diethylene Glycol Ethyl Ether (111-90-0)、Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (108-65-6)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) 計7物質が分類されている。2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (CAS No:6846-50-0) および 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (CAS No:6846-50-0) は「区分外」に分類されている(表2-1)。

<呼吸器感作性>

11物質すべてが、「分類できない」と判定されている(表2-1)。

<皮膚感作性>

Ethyl Acetate (141-78-6)、3-Methoxy-3-methylbutanol (56539-66-3)、Diethylene Glycol Methyl Ether (111-77-3)、Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (108-65-6) が「区分外」、それ以外は「分類できない」と判定されている(表2-2)。

<特定標的臓器毒性(単回暴露)>

2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7) は区分2(呼吸器)、区分3(麻酔作用)に分類されている。Ethyl Acetate (141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (108-65-6)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) が「区分3(気道

刺激性、麻酔作用)」、Propylene Glycol Monomethyl Ether (107-98-2) と Diethylene Glycol Methyl Ether (111-77-3) は「区分3(麻酔作用)」、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (CAS No:25265-77-4)、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (CAS No:6846-50-0)、3-Methoxy-3-methylbutanol (56539-66-3) は「分類できない」と判定されている(表2-2)。

<特定標的臓器毒性(反復暴露)>

Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) はヒトに対して重大な毒性をもつ化学物質、又は実験動物での試験の証拠に基づいて反復曝露によってヒトに対して重大な毒性をもつ可能性があるとみなせる化学物質「区分1(中枢神経系)」と判定されている。Propylene Glycol Monomethyl Ether (107-98-2) は「区分外」、Ethyl Acetate (141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、3-Methoxy-3-methylbutanol (56539-66-3)、Diethylene Glycol Methyl Ether (111-77-3)、Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (108-65-6)、は「分類できない」と判定されている(表2-2)。

<吸引性呼吸器有害性>

11物質すべてが、「分類できない」と判定されている(表2-2)。

C-I-3. 日本産業衛生学会による評価結果  
<化学物質の許容濃度>

11物質のうち、許容濃度が勧告されているのは、2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7)、Ethyl Acetate (141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) の4物質で、それらの許容濃度は、Ethyl Acetate (200 ppm) > Butyl Acetate (100 ppm) > Methyl Isobutyl Ketone (50 ppm) > 2-Ethyl-1-hexanol (1 ppm) である(表3)。

#### <発がん性分類>

11 物質のうち Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) のみが分類されており、評価は 2B (第 2 群 B) である (表 3)。「第 2 群」はヒトに対しておそらく発がん性があると判断できる物質・要因である。「第 2 群 A」に分類されるのは、証拠が比較的十分な物質・要因で、疫学研究からの証拠が限定的であるが、動物実験からの証拠が十分である。「第 2 群 B」に分類されるのは、証拠が比較的十分でない物質・要因、すなわち、疫学研究からの証拠が限定的であり、動物実験からの証拠が十分でない。または、疫学研究からの証拠はないが、動物実験からの証拠が十分な場合である。

なお、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer, IARC) による発がん性分類についても同様の評価で、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) のみが 2B に分類されている (2019 年 2 月 22 日現在) <sup>9)</sup>。

#### <生殖毒性分類>

11 物質のうち 2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7) のみ生殖毒性分類第 3 群と評価されている。

第 3 群の判定基準を以下に示す。ヒトや実験動物において限定的な証拠が示されているものを分類する。この群に分類されるのは、ヒトでの報告や動物実験等により生殖毒性が疑われる場合である。疫学研究等のヒトでの証拠や動物実験での証拠が第 1 群や第 2 群と判断するには不十分であるものの、生殖毒性を示唆する報告が存在する場合、この群への分類を考慮する。

#### <生物学的許容値>

11 物質のうち Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) のみに生物学的許容値が勧告されている。Methyl Isobutyl Ketone の生物学的許容値は、作業終了時に尿中 Methyl

Isobutyl Ketone 濃度として 1.7 mg/L である (表 3)。

#### C - I - 4. ACGIH による評価結果

11 物質のうち、1 日 8 時間、1 週 40 時間の時間荷重平均許容濃度 (TWA-TLV) 許容濃度が勧告されているのは、Ethyl Acetate (141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) の 3 物質で、Ethyl Acetate (400 ppm) > Butyl Acetate (50 ppm) > Methyl Isobutyl Ketone (20 ppm) である。15 分間の短時間曝露限界 (STEL-TLV) が勧告されているのは、Butyl Acetate (123-66-4) と Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) の 2 物質で、Butyl Acetate (150 ppm) > Methyl Isobutyl Ketone (75 ppm) である (表 4)。Methyl Isobutyl Ketone の許容濃度が最も低いことから、対象とした 8 物質の中で Methyl Isobutyl Ketone の有害性が最も高いと考えられる。

許容濃度の評価根拠としては、Ethyl Acetate (141-78-6)、Butyl Acetate (123-66-4) とともに、上部呼吸器官ならびに眼への刺激性であり、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) では上部呼吸器官の刺激性、めまいおよび頭痛である (表 4)。

発がん性については Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) のみ分類されており、評価は A3 (動物に対して発がん性が確認された物質であるが、ヒトへの関連性は不明) である (表 4)。

生物学的曝露指標 (Biological Exposure Indices, BEI) が規定されているのは 8 物質中 Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) のみであり、作業終了時に尿中 Methyl Isobutyl Ketone の濃度として 1 mg/L と勧告されている。

#### C - II. 不足データの捕捉

気管及び肺における侵害刺激受容体 TRP チャンネルの発現個体差に関する研究

mRNA 発現レベルを中央値ならびに平均値で比較した結果、気管では(図 1)、TRPV1>TRPA1>TRPC4>>TRPM8、肺では、TRPV1>TRPA1>>TRPM8であった(図2)。なお、検量線の傾きから算出した増幅効率は、0.92~1.11 であったことから、比較 Ct 法による定量結果は概ね実際の発現量比を表していると考えられる。

TRPA1 ならびに TRPV1 に関して、気管と肺組織で発現レベルを比較したところ、中央値、平均値および最大値いずれについても、肺よりも気管組織で高かった(図 1&2)。また、TRPV1 については、気管ならびに肺のいずれの組織においてもその発現個体差は数倍であったのに対して、TRPA1 に関しては、肺組織における mRNA 発現レベルは 40 倍以上、気管組織においては 100 倍以上の個体差が認められることが明らかになった(図 1&2)。

我々は、これまでに化学物質による気道刺激のメカニズムを解明する目的で、気道刺激性の *in vitro* 評価系としてこれらヒト TRP を安定的に発現する細胞株を樹立し、その活性化を評価してきた。その結果、さまざまな化学物質が TRPA1、TRPV1、TRPM8 を活性化すること、特に TRPA1 が多様な化学物質によって活性化されることを明かにした。シックハウス症候群の特徴の一つとして、発症や症状の程度には個人差が大きいことが指摘されているが、化学物質に対する感受性の個体差を説明する要因の一つとして、気管組織における TRPA1 が重要な役割を担っている可能性が考えられる。

#### D. 結論

本研究では室内環境中から経気道・経皮的に曝露される化学物質の毒性情報を収集することを目的とする。本年度は、初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質について、毒性情報を収集し、昨年報告し

た情報を更新した。情報源として、我が国の GHS 分類情報 (JP-GHS)、日本産業衛生学会が勧告している許容濃度等の勧告 (2019 年度) およびアメリカ合衆国産業衛生専門官会議 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists : ACGIH) が公表している化学物質の許容濃度値 (Threshold Limit Values 2019) と生物学的モニタリングの指標 (Biological Exposure Indices 2019) を用いた。健康有害性の分類結果、許容濃度および発がん性の分類結果から判断すると、なかでも 2-Ethyl-1-hexanol (CAS No:104-76-7)、Methyl Isobutyl Ketone (108-10-1) の有害性が高いことが示唆された。

不足データの補完として、シックハウス症候群の特徴の一つであるヒト個体差の要因をあきらかにする目的で、気管及び肺における侵害刺激受容体 TRP チャネルの発現個体差を mRNA レベルで評価した。その結果、化学物質に対する感受性の個体差を説明する要因の一つとして、気管組織における TRPA1 が重要な役割を担っている可能性が考えられる。

#### E. 参考文献

1. 第 20 回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成 28 年 10 月 26 日開催) 資料 1 - 1 ; 室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質の初期曝露評価・初期リスク評価の結果について <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000141170.html>
2. GHS (Rev.7) (2017) , [http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev07/07files\\_e0.html](http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev07/07files_e0.html)
3. 化学品の分類および表示に関する世界調和システム (GHS) 改訂 7 版国際連合ニューヨーク ジュネーブ、2017 仮訳本編 [http://www.env.go.jp/chemi/chemi/ghs/attach/unece\\_ghs\\_rev07\\_ja.pdf](http://www.env.go.jp/chemi/chemi/ghs/attach/unece_ghs_rev07_ja.pdf)
4. 化学品の分類および表示に関する世界

- 調和システム (GHS) 改訂 7 版国際連合  
 ニューヨーク ジュネーブ、2017 仮訳附  
 属 書 [http://www.env.go.jp/chemi/chemi/ghs/attach/unece\\_ghs\\_rev07a\\_ja.pdf](http://www.env.go.jp/chemi/chemi/ghs/attach/unece_ghs_rev07a_ja.pdf)
5. 政府向け GHS 分類ガイダンス (平成 25 年度改訂版 (Ver.1.1)) 平成 27 年 3 月経済産業省、厚生労働省、環境省、消費者庁、消防庁、外務省、農林水産省、国土交通省 [http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/int/files/ghs/h25ver1.1jgov.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/files/ghs/h25ver1.1jgov.pdf)
  6. 許容濃度等の勧告 (2019 年度), 2019 年 5 月 22 日, 日本産業衛生学会, 産業衛生学会誌, 資料 2019: 61 (5) : 170-202
  7. 2019 TLVs and BEIs Book, Threshold Limit Values (TLVs®) and Biological Exposure Indices (BEIs®), ISBN: 978-1-607261-06-3
  8. 2019 年度版 新化学インデックス, 化学工業日報社, 2018 年 8 月 30 日, ISBN978-4-87326-702-9
  9. IARC (International Agency for Research on Cancer) Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans, <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>
  10. 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「家庭用品から放散される揮発性有機化合物の気道刺激性及び感受性を指標とするリスク評価 (H22-化学-一般-002)」研究代表者 香川聡子, 平成 22 年度~24 年度 総合研究報告書
- F. 健康危険情報  
なし
- G. 研究発表  
論文発表  
なし
- 学会発表
1. 香川 (田中) 聡子, 大河原 晋, 百井夢子, 磯部隆史, 青木 明, 植田康次, 岡本誉士典, 越智定幸, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境化学物質による侵害刺激の相乗作用, 第 45 回日本毒性学会学術年会, 大阪, 2018 年 7 月
  2. 香川 (田中) 聡子, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村 仁, 千葉真弘, 大貫 文, 大泉詩織, 武内伸治, 磯部隆史, 大河原 晋, 越智定幸, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中 Dibutyl phthalate および Di (2ethylhexyl) phthalate 標準試験法の構築と妥当性評価, フォーラム 2018 衛生薬学・環境トキシコロジー, 佐世保, 2018 年 9 月
  3. 香川 (田中) 聡子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村 仁, 大貫 文, 磯部隆史, 越智定幸, 五十嵐良明, 大河原 晋, 埴岡伸光, 神野透人: ハウスダストを介した金属類の曝露に関する研究, メタルバイオサイエンス研究会 2018, 仙台, 2018 年 11 月
  4. 香川 (田中) 聡子, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村 仁, 千葉真, 武内伸治, 大貫 文, 大泉詩織, 磯部隆史, 越智定幸, 大河原 晋, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中フタル酸エステル類の固相吸着-溶媒抽出法を用いた GC/MS 標準試験法の確立: 平成 30 年室内環境学会学術大会, 東京, 2018 年 12 月
  5. 斎藤育江, 大貫 文, 酒井信夫, 遠藤 治, 杉田和俊, 外山尚紀, 鳥羽 陽, 中島大介, 星 純也, 河上強志, 田原麻衣子, 上村 仁, 千葉真弘, 大泉詩織, 磯部隆史, 大河原 晋, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: 衛生試験法・注解 空気試験法 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，日本薬学会第 139 年会，千葉，  
2019 年 3 月

6. 外山尚紀，遠藤 治，斎藤育江，酒井信夫，杉田和俊，鳥羽 陽，中島大介，星純也，神野透人，香川（田中）聡子：衛生試験法・注解 空気試験法 アスベスト，日本薬学会第 139 年会，千葉，  
2019 年 3 月

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

図 1

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質中

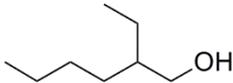
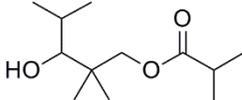
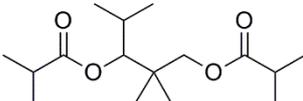
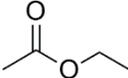
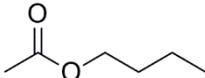
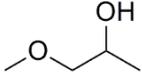
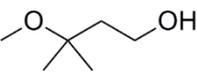
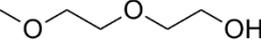
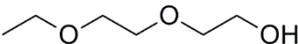
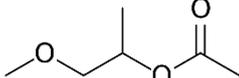
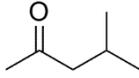
Chemicals	CAS No.	構造式
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	25265-77-4	
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	
Ethyl Acetate	141-78-6	
Butyl Acetate	123-86-4	
Propylene Glycol Monomethyl Ether	107-98-2	
3-Methoxy-3-methylbutanol	56539-66-3	
Diethylene Glycol Methyl Ether	111-77-3	
Diethylene Glycol Ethyl Ether	111-90-0	
Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	108-65-6	
Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	

表 1

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する用途情報

Chemicals	CAS No.	物質名称	用途*
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	2-エチル-1-ヘキサノール	可塑剤・潤滑油・界面活性剤原料, 溶剤
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	25265-77-4	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	溶剤, 可塑剤, ラテックス・塗料・接着剤の造膜助剤
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	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	塩化ビニル系可塑剤
Ethyl Acetate	141-78-6	酢酸エチル	溶剤, 有機合成原料
Butyl Acetate	123-86-4	酢酸ブチル	硝酸繊維素原料, 各種溶剤, 医薬抽出剤, 果実エッセンス, 香料
Propylene Glycol Monomethyl Ether	107-98-2	プロピレングリコールモノメチルエーテル	溶剤, 電子材料洗浄剤
3-Methoxy-3-methylbutanol	56539-66-3	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	塗料・インキ・シンナー・染料溶剤, 洗浄剤, 可塑剤
Diethylene Glycol Methyl Ether	111-77-3	2-2 (メトキシエトキシ) エタノール	各種樹脂溶剤, 塗料溶剤, ブレーキ液
Diethylene Glycol Ethyl Ether	111-90-0	エチルジグリコール	ブレーキ液, 各種樹脂溶剤, 可塑剤原料
Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	108-65-6	プロピレングリコールメチルエーテルアセタート	溶剤
Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	メチルイソブチルケトン	硝酸セルロースおよび合成樹脂製造溶剤, 溶剤

\*2019 年度版 新化学インデックス, 化学工業日報社

表 2-1

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する GHS 分類結果 (1)

Chemicals	CAS No.	GHS 分類結果 (2020 年 2 月現在)			
		分類年度 最新	皮膚腐食性 ／刺激性	眼に対する重 篤な損傷性／ 眼刺激性	呼吸器感作性
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	平成 25 年度	区分 2	区分 2A	分類できない
2,2,4-Trimethyl- 1,3-pentanediol monoisobutyrate	25265-77-4	平成 29 年度	区分外	区分 2B	分類できない
2,2,4-Trimethyl- 1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	平成 29 年度	区分外	区分外	分類できない
Ethyl Acetate	141-78-6	平成 21 年度	区分外	区分 2B	分類できない
Butyl Acetate	123-86-4	平成 26 年度	区分外	区分 2B	分類できない
Propylene Glycol Monomethyl Ether	107-98-2	平成 25 年度	区分外	区分 2B	分類できない
3-Methoxy-3- methylbutanol	56539-66-3	平成 24 年度	区分外	区分 2A	分類できない
Diethylene Glycol Methyl Ether	111-77-3	平成 20 年度	区分外	区分外	分類できない

表 2-1 (続き)

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する GHS 分類結果 (1)

Chemicals	CAS No.	GHS 分類結果 (2020 年 2 月現在)			
		分類年度 最新	皮膚腐食性 ／刺激性	眼に対する重 篤な損傷性／ 眼刺激性	呼吸器感作性
Diethylene Glycol Ethyl Ether	111-90-0	平成 30 年度	区分外	区分 2B	分類できない
Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	108-65-6	平成 21 年度	区分外	区分 2B	分類できない
Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	平成 27 年度	区分外	区分 2B	分類できない

表 2-2

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する GHS 分類結果 (2)

Chemicals	GHS 分類結果 (2020 年 2 月現在)			
	皮膚感作性	特定標的臓器 毒性 (単回暴露)	特定標的臓器毒 性 (反復暴露)	吸引性呼吸器有 害性
2-Ethyl-1-hexanol	分類できない	区分 2 (呼吸器)、区分 3 (麻酔作用)	分類できない	分類できない
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	分類できない	分類できない	分類できない	分類できない
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	分類できない	分類できない	分類できない	分類できない
Ethyl Acetate	区分外	区分 3 (気道刺激性、麻酔作用)	分類できない	分類できない
Butyl Acetate	分類できない	区分 3 (気道刺激性、麻酔作用)	分類できない	分類できない
Propylene Glycol Monomethyl Ether	分類できない	区分 3 (麻酔作用)	区分外	分類できない
3-Methoxy-3-methylbutanol	区分外	分類できない	分類できない	分類できない
Diethylene Glycol Methyl Ether	区分外	区分 3 (麻酔作用)	分類できない	分類できない

表 2-2 (続き)

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する GHS 分類結果 (2)

Chemicals	GHS 分類結果 (2020 年 2 月現在)			
	皮膚感作性	特定標的臓器 毒性 (単回暴露)	特定標的臓器毒 性 (反復暴露)	吸引性呼吸器有 害性
Diethylene Glycol Ethyl Ether	分類できない	-	分類できない	分類できない
Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	区分外-	区分 3 (麻酔作用、 気道刺激性)	分類できない	分類できない
Methyl Isobutyl Ketone	分類できない	区分 3 (気道刺激 性、麻酔作 用)	区分 1 (中枢神 経系)	分類できない

表 3

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する産業衛生学会による許容濃度等の勧告 2018 年度

Chemicals	許容濃度等の勧告（産業衛生学会） 2018 年度								
	提案 年度	許容濃度		経皮 吸収	発がん 性分類	感作性分類		生殖 毒性 分類	生物学的 許容値
		ppm	mg/m <sup>3</sup>			気道	皮膚		
2-Ethyl-1-hexanol	2016	1	5.3					3	-
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl Acetate	1995	200	720	-	-	-	-	-	-
Butyl Acetate	1994	100	475	-	-	-	-	-	-
Propylene Glycol Monomethyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Methoxy-3-methylbutanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethylene Glycol Methyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethylene Glycol Ethyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methyl Isobutyl Ketone	1984	50	200	-	2B	-	-	-	1.7 mg/L*

\*作業終了時に尿中メチルイソブチルケトンの濃度として

表 4

初期曝露評価および初期リスク評価の終了した 11 物質に関する ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) による許容限界値等の勧告 2019

Chemicals	許容限界値と生物学的曝露指標 2019 (ACGIH)				
	Documentation date	TWA-TLV <sup>1)</sup>	STEL-TLV <sup>2)</sup>	Notations	TLV Basis
2-Ethyl-1-hexanol	-	-	-	-	-
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate	-	-	-	-	-
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	-	-	-	-	-
Ethyl Acetate	1979	400 ppm	-	-	URT & eye irr <sup>3)</sup>
Butyl Acetate	2015	50 ppm	150 ppm	-	Eye & URT irr
Propylene Glycol Monomethyl Ether	-	-	-	-	-
3-Methoxy-3-methylbutanol	-	-	-	-	-
Diethylene Glycol Methyl Ether	-	-	-	-	-
Diethylene Glycol Ethyl Ether	-	-	-	-	-
Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate	-	-	-	-	-
Methyl Isobutyl Ketone	2009	20 ppm	75 ppm	A3 <sup>4)</sup> ;BEI <sup>5)</sup>	URT irr; dizziness; headache

<sup>1)</sup> TWA-TLV : Time-Weighted Average - Threshold Limit Value : 1 日 8 時間、1 週 40 時間の時間荷重平均許容限界値

<sup>2)</sup> STEL-TLV : Short Term Exposure Limite - Threshold Limit Value : 15 分間の短時間曝露限界値

<sup>3)</sup> URT & eye irr : Upper Respiratory Tract irritation & eye irritation : 上部呼吸器官&眼への刺激性

<sup>4)</sup> A3 : 発がん性分類 A3 (動物に対して発がん性が確認された物質であるが、ヒトへの関連性は不明)

<sup>5)</sup> BEI : Biological Exposure Indices 生物学的曝露指標, 作業終了時に尿中メチルイソブチルケトンの濃度として 1.0 mg/L

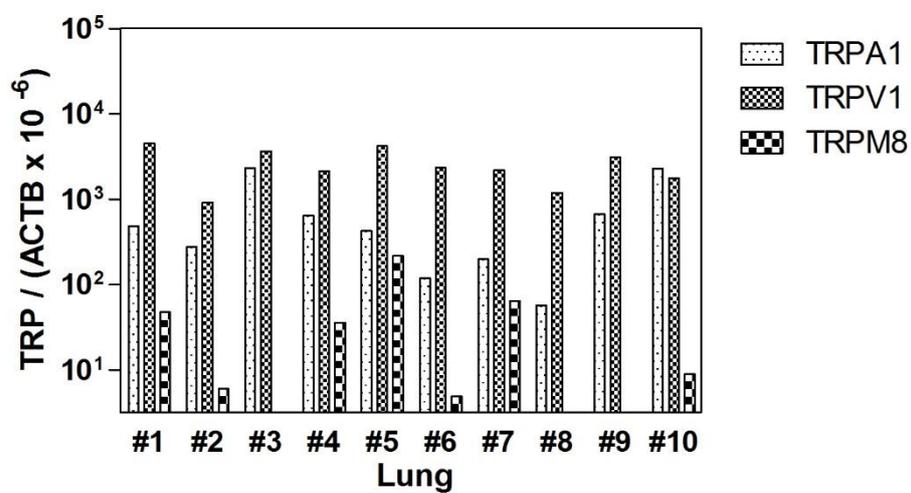
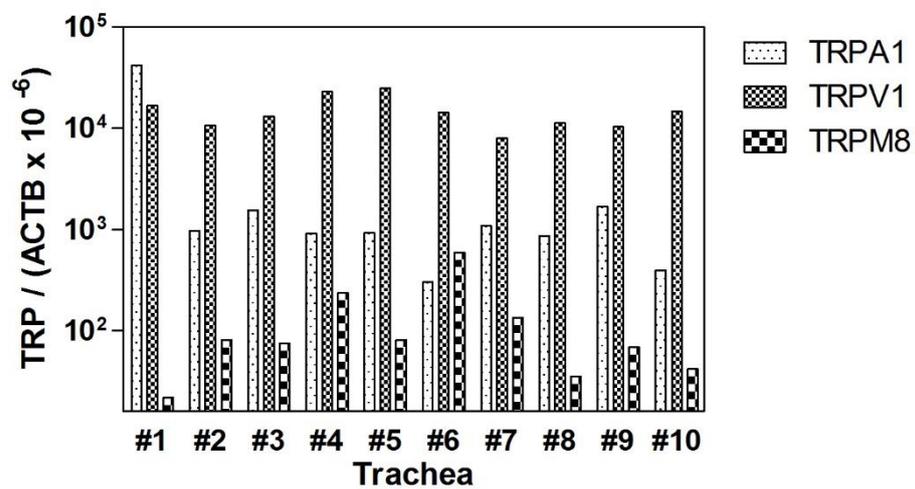


図1 ヒト気管組織における TRPA1, TRPV1 および TRPM8 mRNA の発現個体差

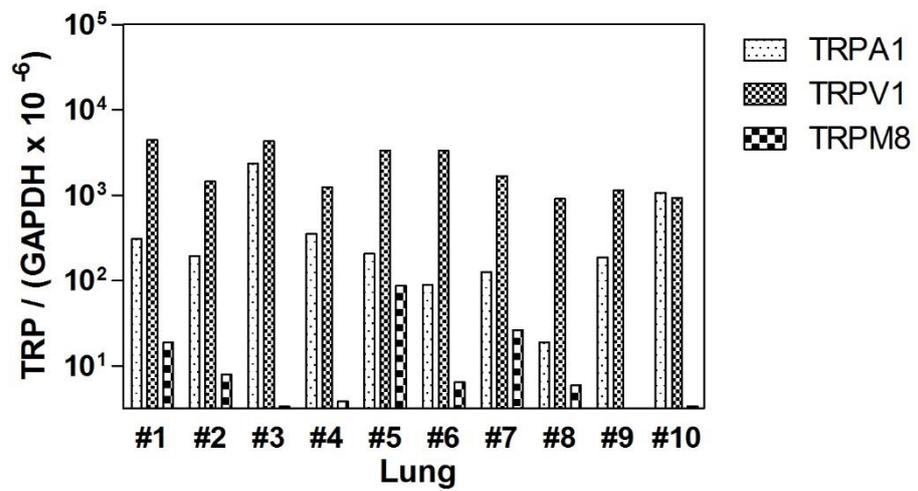
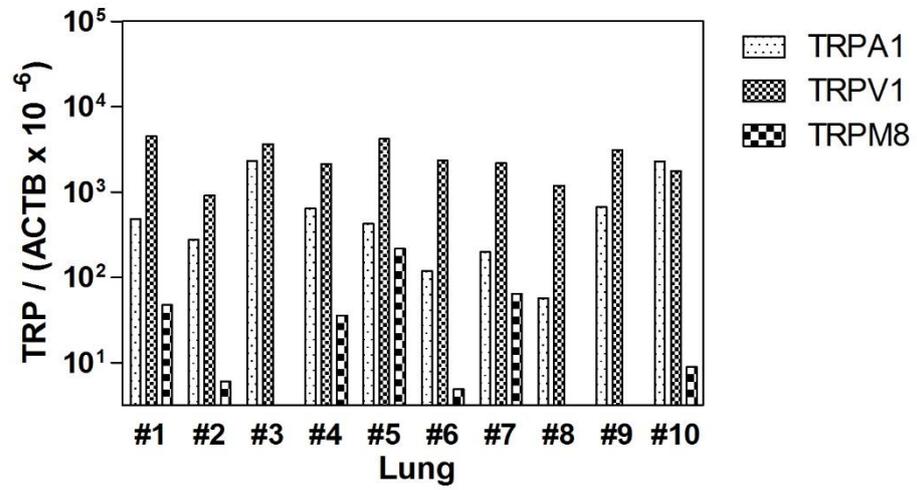


図2 ヒト肺組織における TRPA1, TRPV1 および TRPM8 mRNA の発現個体差

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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

吸収・分布・代謝・排泄に関する情報収集不足データの補完

研究分担者 埴岡 伸光 横浜薬科大学 教授

研究要旨

近年、室内濃度指針値策定 13 物質の代替化学物質による室内空気汚染が問題となっているため、シックハウス検討会では、新たな化学物質の室内濃度指針値が検討されている。本研究では、シックハウス検討会における審議に必要な科学的エビデンスを集積することによって厚生労働行政施策の円滑な進行に貢献することを主たる目的とする。今年度は、室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質のうち、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルおよびジエチレングリコールエチルエーテルについて体内動態(吸収・分布・代謝・排泄)に関する主立った論文を調査した。その結果、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)は吸収部位、血中および組織のカルボキシエステラーゼにより速やかに PGME へと加水分解された後、プロピレングリコール、PGME の硫酸塩およびグルクロン酸抱合体へと代謝されることが報告されている。PGMEA にばく露されたラットの鼻粘膜で組織学的変化が見られるとの報告もあり、鼻粘膜における加水分解で生じた酢酸の関与が示唆されている。また、ジエチレングリコールメチルエーテル(DEGME)は皮膚から速やかに吸収されると考えられており、ガラス拡散セルを用いた実験によりヒト表皮膜への浸透速度は  $0.206 \text{ mg/cm}^2/\text{hr}$  であることが明らかにされている。吸収された DEGME は、アルコールデヒドロゲナーゼとシトクロム P450 により、2-メキシエタノールおよびメキシ酢酸に代謝されることが報告されている。さらに、ジエチレングリコールエチルエーテル(DEGEE)は大部分が 24 時間以内にエトキシエトキシ酢酸及びジエチレングリコールとして尿中へ排泄され、未変化体の尿中排泄は僅かであった。DEGEE の代謝物であるジエチレングリコールの経口投与時の毒性として頭痛が報告されていることから、DEGEE は体内でジエチレングリコールに代謝され、シックハウス症候群の症状の一つである頭痛を引き起こしている可能性が示唆された。以上の実験動物およびヒトにおける PGMEA、DEGME および DEGEE の体内動態に関する情報は、室内濃度指針値の見直しに有用であると思われる。

## A. 研究目的

厚生労働省は室内空気環境汚染化学物質のうち 13 種類の揮発性/準揮発性有機化学物質に対して室内濃度指針値を定めているが、近年では室内濃度指針値策定 13 物質の代替化学物質による室内空気汚染が問題となっている。そのため、シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において、室内濃度指針値の採用を新たに検討すべき化学物質リストが提案され、それらのばく露評価・リスク評価が室内濃度指針値見直しスキームに基づいて進行中である。

室内濃度指針値の策定に際しては、室内における主要な発生源を特定し、その発生源によってもたらされる定量的なリスクに関する情報を提供する必要がある。

本研究では、シックハウス検討会における審議に必要な科学的エビデンスを集積することによって厚生労働行政施策の円滑な進行に貢献することを主たる目的として、室内環境中の多種多様な消費者製品から放散される揮発性有機化合物のうち、全国規模での室内環境汚染物質の実態調査において高頻度または高濃度で検出された化合物について、体内動態 (吸収・分布・代謝・排泄) に関する情報の収集を行った。

## B. 研究方法

室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質のうち、今年度はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルおよびジエチレングリコールエチルエーテルについて、体内動態に

関係する主立った論文を調査した。

## C. 結果と考察

### C-1. プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

PGMEA をラットに吸入ばく露させると、速やかに吸収され広範囲でプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) へと加水分解されることが報告されていた。また  $^{14}\text{C}$  ラベルした PGMEA をラットへ吸入ばく露させ、分布を調べた研究では、 $^{14}\text{C}$  は皮膚、肝臓、血液への分布がみられた。さらに、脂肪、腎臓、脳でも検出されたが、これらの部位での存在量は血液中よりも低かった (1)。PGMEA は吸収部位、血中および組織のカルボキシエステラーゼにより速やかに PGME へと加水分解された後、プロピレングリコール、PGME の硫酸塩およびグルクロン酸抱合体へと代謝されることが明らかにされており、プロピレングリコールはさらに代謝を受け  $\text{CO}_2$  として排泄されると考えられている (2)。 $^{14}\text{C}$  ラベルした PGMEA をラットへ吸入ばく露させた研究から、48 時間以内に約 53% が  $\text{CO}_2$  として排泄され、約 26% が尿中に排泄されることが示されている。PGMEA にばく露されたラットの鼻粘膜で組織学的変化が見られるとの報告もあり、鼻粘膜における加水分解で生じた酢酸の関与が示唆されている (1)。

### C-2. ジエチレングリコールメチルエーテル (DEGME)

DEGME は皮膚から速やかに吸収されると考えられており、ガラス拡散セルを用いた実験によりヒト表皮膜への浸透速

度は 0.206 mg/cm<sup>2</sup>/hr であることが明らかにされている (3)。吸収された DEGME は、アルコールデヒドロゲナーゼとシトクロム P450 により、2-メトキシエタノールおよびメトキシ酢酸に代謝されることが報告されている (4)。また、DEGME は生殖毒性が報告されており、代謝物である 2-メトキシエタノールおよび 2-メトキシ酢酸の関与が示唆されている (5)。

### C-3. ジエチレングリコールエチルエーテル (DEGEE)

ラットに DEGEE を単回経口投与した場合、血漿中濃度は 15 ～ 30 分後に最大値を示すことが報告されている。また、<sup>14</sup>C ラベルした DEGEE では、投与 168 時間後にほとんどの組織で <sup>14</sup>C が検出され、特に下垂体、甲状腺、副腎、および骨髄では高濃度の <sup>14</sup>C が検出されたことから、これらの臓器への選択的な分布が示唆されていた (6)。ラットにおいて DEGEE は、経口投与後、エトキシエトキシ酢酸 (83%) 及びジエチレングリコール (5.4%) へと代謝されることが明らかにされており、ラットでは投与した DEGEE の大部分が 24 時間以内にエトキシエトキシ酢酸及びジエチレングリコールとして尿中へ排泄され、未変化体の尿中排泄は僅かであった (6)。一方、ヒトでは、投与量の約 68% が 12 時間以内にエトキシエトキシ酢酸として尿中排泄されることが報告されている (7)。DEGEE の代謝物であるジエチレングリコールの経口投与時の毒性として頭痛が報告されていることから、DEGEE は体内でジエチレングリコールに代謝され、シックハウス症候群の症状の一つで

ある頭痛を引き起こしている可能性が示唆された (8)。

### D. 結論

本研究では、室内空気環境汚染化学物質調査において検出された化学物質のうち、PGMEA、DEGME および DEGEE について、体内動態に関する論文を調査した。その結果、実験動物およびヒトにおけるこれらの化合物の体内動態に関して、室内濃度指針値の見直しに必要と思われる情報が得られた。

### E. 参考文献

- 1) Miller RR, Hermann EA, Young JT, Calhoun LL, Kastl PE. Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA) metabolism, disposition, and short-term vapor inhalation toxicity studies. *Toxicol Appl Pharmacol* 1984; 75(3): 521–30.
- 2) Domoradzki J Y, Brzak K A, Thornton C M. Hydrolysis Kinetics of Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate in Rats in Vivo and in Rat and Human Tissues in Vitro. *Toxicological Sciences* 2003; 75: 31–39.
- 3) McDougal J N, Pollard D L, Weisman W, Garrett C M, Miller T E. Assessment of Skin Absorption and Penetration of JP-8 Jet Fuel and Its Components. *Toxicological sciences*. 2000; 55: 247–255.
- 4) Kawamoto T, Matsuno K, Kayama F, Hirai M, Arashidani K, Yoshikawa M, Kodama Y. Effect of ethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol monomethyl ether on hepatic metabolizing enzymes. *Toxicology*. 1990; 62: 265–274.

- 5) Scofield E H, Henderson W M, Funk A B, Anderson G L, Smith M A. Diethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether and the metabolite, 2-methoxyacetic acid affect in vitro chondrogenesis. *Reproductive Toxicology*. 2006; 22: 718–724.
- 6) Sullivan Jr. D W, Gad S C, Julien M. A review of the nonclinical safety of Transcutol<sup>®</sup>, a highly purified form of diethylene glycol monoethyl ether (DEGEE) used as a pharmaceutical excipient. *Food and Chemical Toxicology*. 2014; 72: 40–50.
- 7) Kamerling, J P, Duran M, Bruinvis L, Ketting D, Wadman S K, de Groot C J, Hommes F A. (2-Ethoxyethoxy)acetic acid: an unusual compound found in the gas chromatographic analysis of urinary organic acids. *Clin. Chim. Acta*. 1977; 77: 397–405.
- 8) Kawamoto T, Matsuno K, Kayama F, Arashidani K, Yoshikawa M, Kodama Y. The effect of ethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol monomethyl ether on hepatic  $\gamma$ -glutamyl transpeptidase. *Toxicology*. 1992; 76: 49–57.
- F. 研究発表（発表誌名巻号・頁・発行年等も記入）
1. 論文発表
- 1) Hanioka N, Isobe T, Ohkawara S, Ochi S, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Hydrolysis of di(2-ethylhexyl) phthalate in humans, monkeys, dogs, rats, and mice: An in vitro analysis using liver and intestinal microsomes. *Toxicology in Vitro* 2019; 54: 237–242.
2. 学会発表
- 1) 磯部 隆史, 大河原 晋, 香川 (田中) 聡子, 神野 透人, 埴岡伸光: ヒトの肝臓、小腸および肺における 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラートの加水分解反応: ミクロゾーム画分を用いる in vitro 解析, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー, 京都, 2019年8月31-9月1日
- 2) 奥村 紗希, 磯部 隆史, 笠松 碧, 神野 透人, 香川 (田中) 聡子, 大河原 晋, 埴岡 伸光: ヒトの肝臓、小腸および肺のミクロゾームによる 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラートの加水分解反応, 第5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, 東京, 2019年9月14日
- 3) 門松 隆夫, 大河原 晋, 磯部 隆史, 香川(田中) 聡子, 金谷 貴行, 羽田 紀康, 大塚 功, 埴岡 伸光: *Hirsutiella rhossiliensis* 糖脂質合成類縁体による THP-1 細胞の LPS 誘導性炎症メディエーター産生の抑制, 日本薬学会第 140 年会, 京都, 2020年3月25-28日
- 4) 藤崎 那菜, 柳田 邦臣, 磯部 隆史, 大河原 晋, 越智 定幸, 小藤 恭子, 村田 慶史, 埴岡 伸光: 河川における汚染化学物質の吸着除去を目指した高分子ゲルビーズの開発, 日本薬学会第 140 年会, 京都, 2020年3月25-28日
- 5) 奥村 紗希, 磯部 隆史, 大河原 晋, 香川 (田中) 聡子, 神野 透人, 埴岡 伸

光: ヒト肺マイクロゾームにおける吸入 ステロイド薬の加水分解反応に対する 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール ジイソブチラートの影響, 日本薬学会 第140年会, 京都, 2020年3月25-28日	なし 2. 実用新案登録 なし 3. その他 なし
---	---------------------------------------

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

## 研究成果の刊行に関する一覧表

## 書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
香川 聡子 遠藤 治 斎藤 育江 酒井 信夫 神野 透人 鳥羽 陽 中島 大介 藤森 英治	4.4 空気試験法	公益社団法人 日本薬学会	日本薬学会編 衛生試験法・ 注解2020	金原出版	東京	2020	1027 － 1214
Kenichi Azuma	Guidelines and Regulations for Indoor Environmental Quality	Kishi Reiko, Norbäck Dan, Araki, Atsuko	Indoor Environment al Quality and Health Risk toward Healthier Environment for All	Springer	Singapole	2019	303 － 318
東 賢一	[対策] 室内汚染対策 ／室内環境指針値 [物質編] マンガン及 びその化合物	大原 利眞	大気環境の 事典	朝倉書店	東京	2019	274 － 275, 409
東 賢一	WHO, 諸外国の空気質 ガイドライン	土戸 哲明 山口 一	最新の抗菌・ 防臭・空気質 制御技術	テクノ システム	東京	2019	515 － 518

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Azuma K, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Sakai S.	Risk assessment concepts and approaches for indoor air chemicals in Japan	International Journal of Hygiene and Environmental Health	225	113470	2020
Tanaka-Kagawa T, Saito I, Onuki A, Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y, Oizumi S, Chiba M, Uemura H, Miura N, Kawamura I, Hanioka N, Jinno H.	Method Validation for the Determination of Phthalates in Indoor Air by GC-MS with Solid-Phase Adsorption / Solvent Extraction using Octadecyl Silica Filter and Styrene-Divinylbenzene Copolymer Cartridge.	BPB Reports	2	86-90	2019
Okamoto Y, Jinno H, Itoh S, Shibutani S.	Carcinogenic potential of fluorinated estrogens in mammary tumorigenesis.	Toxicology Letters	318	99-103	2020
Takeuchi S, Tanaka-Kagawa T, Saito I, Kojima H, Jinno H.	Distribution of 58 Semi- Volatile Organic Chemicals in the Gas Phase and Three Particle Sizes in Indoor Air and House Dust in Residential Buildings During the Hot Season in Japan.	BPB Reports	2	91-98	2019
Kim H, Tanabe S, Koganei M.	A study on development of on- site measurement method to measure SVOC emission rate	Healthy Buildings 2019 Asia		Article ID: 1388912	2019
Kim H, Tanabe S, Koganei M.	The emission rate of newly regulated chemical substances from building materials	IAQVEC 2019		USB #120	2020
小谷 菜緒 金 炫兌 田辺 新一 小金井 真	建材から発生する未規制物質 の放散速度に関する調査	日本建築学会 中国支部 研究発表会		421	2020
石田 将大 金 炫兌 田辺 新一 小金井 真	一般住宅における仕上げ材 からの準揮発性有機化合物 (SVOC)の放散速度測定 —現場測定法の開発—	日本建築学会 中国支部 研究発表会		420	2020

Sugaya N, Takahashi M, Sakurai K, Tahara M, Kawakami T.	Headspace GC/MS analysis of residual solvents in dietary supplements, cosmetics, and household products using ethyl lactate as a dissolution medium.	Journal of AOAC International	103	407-412	2020
Azuma K, Uchiyama I, Tanigawa M, Bamba I, Azuma M, Takano H, Yoshikawa T, Sakabe K.	Chemical intolerance: involvement of brain function and networks after exposure to extrinsic stimuli perceived as hazardous.	Environmental Health and Preventive Medicine	24	61	2019
Azuma K, Uchitama I, Kunugita N	Factors affecting self-reported chemical intolerance: A five-year follow-up study in Japan	Journal of Psychosomatic Research	118	1-8	2019
Araki A, Azuma K, <i>et al.</i>	Occupational exposure limits for cumene, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, silicon carbide whisker, benzyl alcohol, and methylamine, and carcinogenicity, occupational sensitizer, and reproductive toxicant classifications	Journal of Occupational Health	61	328-330	2019
東 賢一	室内化学物質汚染の現状と対策	クリーンテクノロジー	30	41-45	2020
東 賢一	今後の室内化学物質汚染	空気清浄	57	15-20	2019
東 賢一	健康リスクの立場からみた環境過敏症の予防について	室内環境	22	203-208	2019
Hanioka N, Isobe T, Ohkawara S, Ochi S, Tanaka- Kagawa T, Jinno H.	Hydrolysis of di(2-ethylhexyl) phthalate in humans, monkeys, dogs, rats, and mice: An in vitro analysis using liver and intestinal microsomes.	Toxicology in Vitro	54	237-242	2019

令和2年3月27日

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食  
所属研究機関長 職名 所長  
氏名 奥田 晴夫

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 生活衛生化学部・室長  
(氏名・フリガナ) 酒井 信夫・サカイ シノブ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和2年3月30日

厚生労働大臣 殿

機関名 名城大学

所属研究機関長 職名 学長

氏名 小原 章裕

印

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 名城大学薬学部・教授  
(氏名・フリガナ) 神野 透人 (ジンノ ヒデト)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食品  
 所属研究機関長 職名 所長  
 氏名 奥田 晴彦

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 研究事業名 化学物質リスク研究事業
- 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
- 研究者名 (所属部局・職名) 生活衛生化学部・主任研究官  
 (氏名・フリガナ) 田原 麻衣子・タハラ マイコ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
 ・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和2年2月25日

厚生労働大臣 殿

機関名 横浜薬科大学  
所属研究機関長 職名 学長  
氏名 江崎 玲於奈

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 薬学部 健康薬学科 環境科学研究室 教授  
(氏名・フリガナ) 香川 聡子 (カガワ トシコ)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

2020年 1月27日

厚生労働大臣 殿

機関名 早稲田大学  
所属研究機関長 職名 総長  
氏名 田中 愛治

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 早稲田大学 理工学術院 創造理工学部 建築学科・教授  
(氏名・フリガナ) 田辺 新一・タナベ シンイチ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

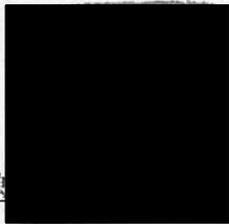
当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和2年 2月17日

厚生労働大臣 殿

機関名 山口大学  
所属研究機関長 職名 学長  
氏名 岡 正良



次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
- 2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
- 3. 研究者名 (所属部局・職名) 大学院創成科学研究科・助教  
(氏名・フリガナ) 金 炫兌 ・キム ヒョンテ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和2年3月27日

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食品  
所属研究機関長 職名 所長  
氏名 奥田 晴宏

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 生活衛生化学部・室長  
(氏名・フリガナ) 河上 強志・カワカミ ツヨシ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。  
(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和 2 年 2 月 12 日

厚生労働大臣 殿

機関名 近畿大学

所属研究機関長 職名 学長

氏名 細井 美彦 印

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反については以下のとおりです。

1. 研究事業名 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
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 医学部・准教授
- (氏名・フリガナ) 東 賢一 (アズマ ケンイチ)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

厚生労働大臣 殿

機関名 横浜薬科大学  
 所属研究機関長 職名 学長  
 氏名 江崎 玲於奈

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 化学物質リスク研究事業
2. 研究課題名 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 薬学部 健康薬学科 公衆衛生学研究室 教授  
 (氏名・フリガナ) 埴岡 伸光 (ハニオカ ノブミツ)

## 4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称： )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

## 5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

## 6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由： )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関： )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由： )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容： )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
 ・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。