

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）
令和3年度～令和5年度 総合研究報告書

室内空気汚染化学物質の標準試験法の開発・規格化および国際規制状況に関する研究

室内空气中揮発性有機化合物（VOC）・準揮発性有機化合物（SVOC）の
標準試験法の評価

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

現在、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」が示す室内空气中化学物質の採取方法と測定方法は平成13年（2001年）に通知された方法であり、サンプリング・分析機器等の技術進展に応じたリバイスが必要である。このことから、本分担研究では室内濃度指針値策定物質の標準試験法において、3年間で揮発性有機化合物の2項目、準揮発性有機化合物の6項目について詳細に検討した。さらに、それらの検討を踏まえ、厚生労働省が示している「室内空气中化学物質の測定マニュアル」について、改訂の最終化を行った。本統合版は令和6年（2024年）に開催のシックハウス検討会に諮る予定である。

研究協力者
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
兼俊 明夫 北海道立衛生研究所 生活科学部生活衛生グループ臨時研究職員
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
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
角田 徳子 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部主任
吉富 太一 神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員
西 以和貴 神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員
田中 礼子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課医務職員

村木 沙織 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課技術職員
大嶋 直浩 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

現在、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（以下、シックハウス検討会）」が示す室内空气中化学物質の標準試験法である「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）」は、平成13年（2001年）に通知（医薬発第828号 平成13年7月25日付 厚生労働省医薬局長通知）された方法であり、サンプリング・分析機器等の技術進展に応じた測定方法のリバイスが必要である。また、平成13年（2001年）以降に設定された指針値物質がそれらの方法に適用しているかどうかは確認されていない。このような背景から、本分担研究では、実務を担

当されている地方衛生研究所の先生方とともに室内濃度指針値の策定物質および候補物質における標準試験法のリバイス箇所を討議し、その改良方法を確立すること、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。

本分担研究の3年間で、揮発性有機化合物(VOC)については2項目、準揮発性有機化合物(SVOC)については6項目を検討した。さらに、それらの検討を踏まえ、厚生労働省が示している「室内空气中化学物質の測定マニュアル」について、改訂の最終化を行った。

VOC

検討した①および②の2項目の概要を示す。各検討の詳細については、①は令和3年度、②は令和5年度の分担研究報告書をご参照いただきたい。

① 除湿管使用によるVOC分析を想定した添加回収試験

VOCの標準試験法には固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(SE-GC/MS、SE法)および固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(TD-GC/MS、TD法)が採用されているが、どちらの試料採取においても、「湿度が高い場合は除湿管を使用してもよい。」と記載されている。しかしながら、除湿管を接続することによる効果や影響についての詳細な検討例は、あまり報告されていない。そこで、室内濃度指針値策定物質6物質および候補物質3物質の計9物質について高湿度条件下での添加回収試験を行い、除湿管接続によるVOCの定量値への影響について検討を行った。まず、高湿度条件の実験を行うことができるチャンバーを構築した。それを用いて、高湿度条件下における除湿剤を用いたVOCの添加回収試験を行った結果、VOCの標準試験法であるSE法およびTD法の両法において、テトラデカンおよ

び指針値候補物質3物質の4物質は除湿管への物理的な吸着が疑われ、回収率が低下する可能性が示唆された。

② VOCのTD-GC/MSにおけるカーボン系捕集管の適用の検討

VOCの標準試験法であるTD-GC/MSにおいて、捕集剤にはTenax TAまたはカーボン系吸着剤が提案されている。一方で、近年VOCはTenax TAを用いた捕集が主流であり、カーボン系吸着剤については使用事例が少ない。そこで、グラファイトカーボンが使用されているTenax GRを用い、TD-GC/MSにおける指針値策定物質6物質および候補物質3物質に適用できるかについて検討した。その結果、添加回収試験では、良好な回収率および相対標準偏差が得られ、空気捕集後、7日以内に分析を完了すれば安定性は保証されていることを確認した。これらのことから、Tenax GRが有用であることが明らかになった。

SVOC

検討した③～⑧の6項目の概要を示す。各検討の詳細については、④および⑥は令和3年度、③および⑦は令和4年度、⑤および⑧は令和5年度の分担研究報告書をご参照いただきたい。

③ フタル酸エステル類のSE-GC/MSにおけるカーボン系捕集管の適用の検討

フタル酸エステル類のSE-GC/MSにおける標準試験法に提案されている捕集剤については、カーボン系吸着剤、オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)またはスチレンジビニルベンゼン共重合体(SDB)を用いられるとされている。一方で、近年はODSやSDBの捕集剤が主流であり、カーボン系吸着剤については、使用事例が少ない。カーボン系吸着剤を用いた捕集管について、フタル酸エステル類専用の製品が少ないことが要因の一つ

と考えられるが、揮発性有機化合物 (VOC) を測定対象とした有機ガス用の製品は市販されており、これらで代替できるのではないかと推察された。そこで、本報告では、VOC 測定用として市販されているカーボン系捕集管を用い、フタル酸エステル類 9 物質の測定に適用できるかについて検討した。その結果、2 L/min で 24 時間捕集し、二硫化炭素 2 mL で抽出する方法が適用できることが明らかとなった。この方法を用い SDB サンプラーとの並行測定を実施したところ、2 法による結果は概ね一致し、VOC 用捕集管でもフタル酸エステル類測定が可能であることが分かった。

VOC用捕集管をフタル酸エステル類測定に使用する注意すべき点は、フタル酸エステル類測定用ではないことや抽出方法が挙げられる。今回用いた捕集管のブランク値は測定に影響を与えるレベルではなかったが、VOC を測定対象とする捕集管では捕集管由来のフタル酸エステル類量が把握されていない可能性が考えられるため、測定前には適用可能か確認する必要がある。また、フタル酸エステル類が石英ウールに吸着することが確認されたが、捕集管の取扱説明書には石英ウールの抽出について記載されていないため、注意が必要である。一方、利点としては、検出感度の向上や専用ホルダーなどの機材を必要としない点が考えられる。これらのことから、カーボン系捕集管はフタル酸エステル類の捕集に有用である。

④ SVOCの同時分析法の開発

SVOCの標準試験法は殺虫剤3種およびフタル酸エステル2種について別々の方法が示されている。室内空気の捕集で24時間、一定の体積をポンプで吸引し、捕集カートリッジに対象化学物質を捕捉するアクティブ法は、感度面で優れているが、器材の運搬やサンプリング時間の長さなどから、実態調査を行う

試験者は一定の労力が必要となる。SVOCは沸点や蒸気圧などの物性が比較的類似していることから、SVOCを同時に分析できる可能性があり、効率的な調査が可能になる。このような背景から、SE-GC/MSにおけるSVOCの室内濃度指針値策定物質5物質およびその他のフタル酸エステル類6物質を含めた計11物質の同時分析法を構築した。その結果、指針値策定物質を含むSVOC 11物質の完全分離を達成した。さらに、添加回収試験は良好な回収率が得られ、定量下限値は室内濃度指針値の1/10~1/500を下回る濃度まで定量することが出来た。一方で、フェノブカルブは使用経年が長いカラムを使用すると分解物である2-sec-ブチルフェノールが生成して定量値に影響を及ぼすため、殺虫剤の試験を行う際は、生成状況を注視する必要があることが明らかになった。

⑤ SVOCの同時分析法を用いた一般居住住宅の実態調査

④において構築した方法を用い、室内濃度指針値が設定されているSVOC 5物質を含む11物質について、同時分析の検討を行った。さらに、一般居住住宅における実態調査を行い、本法の実用性を検証した。その結果、11成分は完全分離し、回収率、RSD、検出下限値、定量下限値ともに十分な性能を有していた。また、本法を用いた実態調査を行ったところ、殺虫剤は全て定量下限値未満であった。フタル酸エステル類については、DEP、DnBP、DEHPが検出され、濃度分布は0.1~0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲に集中する傾向にあったが、指針値濃度を超えるSVOCは確認されなかった。指針値が設定されたDnBPとDEHPの濃度分布を $< 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.1\sim 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.3\sim 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3 <$ ごとに分類すると、2000年代の結果に比べ、低濃度側に移行する傾向が見られた。

⑥ フタル酸エステル類におけるSE法およびTD法の2法の定量値の比較

先行研究において、フタル酸エステル類のSE法およびTD法の2法同時捕集を行った際、定量値のばらつきが大きくなるケースが確認された。そこで、フタル酸エステル類9物質について2法同時捕集の実験を再度実施し、ばらつきが大きくなる要因について検討した。その結果、特に濃度差が大きい測定回が複数見られたフタル酸ビス2-エチルヘキシル (DEHP) については、TD法における操作ブランクの影響が大きく、捕集量が少ないとSE法とのばらつきが大きくなる可能性が考えられた。フタル酸エステル類はVOC等のガス状物質に比べ粒子態の割合が高く、検出されたフタル酸エステル類のなかでも特にDEHPは粒子態の割合が高くなる。粒子状物質はガス状物質よりも空間内分布の不均一が起りやすい可能性も考えられるが、フタル酸エステル類はTD法で十分な捕集量を確保することにより、定量値の差異を解決できると推察された。

⑦ フタル酸エステル類の液体クロマトグラフィ/エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (LC/MS) を用いた分析法の構築

室内空气中フタル酸エステル類を測定するための標準試験法として、GC/MSを用いた2法が示されている。GC/MSを用いた測定の標準キャリアガスにはヘリウムが汎用されているが、昨今の世界的なヘリウムガス供給不足により、ヘリウムガスを使用しない代替試験法の開発が求められている。このような背景から、分析機関の状況に応じて分析方法の選択肢が増やせるよう、フタル酸エステル類のLC/MSによる分析方法を確立することを目的とし、分離、検量線の妥当性、検出下限値および定量下限値等の定量性等について検討した。その結果、2つの分析条件で十分な分離が得られた。検量線は0.02～1 µg/mLの濃度範囲で良好な妥当性が確認され、フタル酸ジ

-*n*-ブチル (DnBP) およびDEHPについて、室内濃度指針値の1/100以下の定量下限値が確認された。これらの結果から、室内空气中フタル酸エステル類のLC/MSを用いた試験法について基礎的な分析条件を確立することができた。

⑧ フタル酸エステル類で構築したSE-LC/MSへの殺虫剤の適用

⑦では、フタル酸エステル類9物質を用いてSE-LC/MSによる基礎的な分析方法を検討した。引き続き、本法が殺虫剤3物質に適用できるか検討した。その結果、SVOC 12物質を同時分析する分離・分析条件が確立でき、十分な定量下限値が得られた。また、通気なしの添加回収試験では真度の目標値を満たした。しかし、室内空気を通気した添加回収試験では殺虫剤の回収率が低下したため、殺虫剤3物質について通気をしない条件下での添加回収試験を行い、回収率が低下する要因を検討した。その結果、抽出に用いる遠沈管の形状がクロルピリホスの回収率に影響を与えることが示された。本要因による回収率の低下が疑われる場合には、抽出時間を延長すれば回収率が向上すると期待された。次に、殺虫剤3物質について通気条件下で、前述の試験で回収率への影響が小さかった遠沈管を用いて添加回収試験を行ったところ、良好な結果が得られた。一方で、同遠沈管を用い、通気条件下での殺虫剤およびフタル酸エステル類同時添加回収試験を行ったところ、殺虫剤の回収率は改善しなかった。これらの結果から、室内空気を通気した添加回収試験において殺虫剤の分析に課題が残った。

測定マニュアルの改訂

現行の測定マニュアルは平成13年（2001年）に示されたものであり、その後策定された指針値物質の測定方法は追補的に示されているため、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を突合しないと、各指針値物質の測定方法を参照できない。この点に在している測定方法を統合するため、前身の研究班（課題番号：H30-化学-一般-002）の平成30年度分担研究報告書において、本マニュアルの改訂に着手すべく、再構成案を提案した（Table 1）。また、平成13年（2001年）以降に設定された指針値物質がそれらの方法に適用しているかどうかは確認されていない。さらに、「クロルピリホスの測定方法」および「フタル酸ジ-*n*-ブチルの測定方法」については20年以上経った今も未だ暫定案である。このような背景から、現行の室内濃度指針値策定物質13物質および候補物質3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構築すること、構築した測定方法は多機関バリデーションを行って、標準試験法に確立すること、それら確立した試験法を測定マニュアルに反映していくことを、前身の研究班から6年かけて実施してきた。総揮発性有機化合物の測定方法を除く最終化した統合版の文案を添付資料1に示す。作成した文案は、シックハウス検討会における配布資料や局長通知等に点に在している測定方法を統合しただけでなく、各標準試験法を確立する際に得られた知見を盛り込んで改訂した。本統合版は令和6年（2024年）に開催のシックハウス検討会に諮る予定である。

E. 結論

本分担研究の3年間で、揮発性有機化合物（VOC）については2項目、準揮発性有機化合物（SVOC）については6項目を検討することでリバイスを推進し、室内空気中化学物質の標準試験法としての採取方法および測定方法について拡充に努めた。さらに、それらの検討を踏まえ、厚生労働省が示している「室内空気中化学物質の測定マニュアル」について、改訂の最終化を行った。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y: Survey of phthalates, glycols, and other volatile organic compounds in domestic hand-pump spray products and evaluation of their effect on indoor air quality. *Journal of Environmental Chemistry*, 32, 84-94, 2022.
- 2) Taichi Yoshitomi, Iwaki Nishi, Aya Onuki, Tokuko Tsunoda, Masahiro Chiba, Shiori Oizumi, Reiko Tanaka, Saori Muraki, Naohiro Oshima, Hitoshi Uemura, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Development of a standard test method for insecticides in indoor air by GC-MS with solid-phase adsorption/solvent extraction. *BPB reports*, 6(3), 76-80 (2023).
- 3) Masahiro Chiba, Shiori Oizumi, Aya Onuki, Ikue Saito, Reiko Tanaka, Takashi Yamanouchi, Yuko Yokoyama, Takanari Wakayama, Hiroyuki Ohno, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Validation Study for Establishing a Standard Test Method for Volatile Organic Compounds in Indoor Air in Japan using Solvent Extraction. *BPB Reports*, 7(2), 39-43 (2024).
- 4) 千葉真弘, 兼俊明夫, 大泉詩織, 田原麻衣子, 酒井信夫: 室内空気中の揮発性有機化合物分析における除湿管の影響. 室内環境 (Submitted).
- 5) Taichi Yoshitomi, Iwaki Nishi, Hitoshi Uemura, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Simultaneous analysis of insecticides and phthalates in residential buildings based on Japan's indoor air quality guidelines. *BPB Reports* (Submitted).

2. 学会発表

- 1) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 上村仁, 酒井信夫: N-メチルカルバメート系農薬のGC/MS分析時の分解挙動について. 第58回全国衛生化学技術協議会年会 (2021.11)
- 2) 酒井信夫, 田辺新一, 金炫兌, 伊藤一秀, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 斎藤育江, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 五十嵐良明: ISO 16000-33: GC/MSを用いたフタル酸エステル類の定量の改訂について. 2021年度室内環境学会学術大会 (2021.12)
- 3) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 上村仁, 酒井信夫: 室内空気における準揮発性有機化合物標準試験法の開発 フタル酸エステル類と殺虫剤の一斉分析法について. 日本薬学会第142年会 (2022.3)
- 4) 千葉真弘, 兼俊明夫, 大泉詩織, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 酒井信夫: 室内空気中の揮発性有機化合物(VOCs)分析における除湿管の影響. 2022年度室内環境学会学術大会 (2022.12)
- 5) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 仲野富美, 室内空気におけるフェノール系内分泌かく乱物質の一斉分析法について. 日本薬学会第143年会 (2023.3)
- 6) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 仲野富美, 上村仁, 酒井信夫: GC-MS/MSを利用した室内空気におけるフェノール系内分泌かく乱物質の一斉分析法について. 第31回環境化学討論会(第2回環境化学物質3学会合同大会) (2023.5)
- 7) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 仲野富美, 上村仁, 酒井信夫: 室内空気におけるアルキルフェノール類, ビスフェノール類の実態調査. 第60回全国衛生化学技術協議会年会 (2023.11)
- 8) 田原麻衣子, 大貫文, 角田徳子, 大泉詩織, 千葉真弘, 酒井信夫, 五十嵐良明: VOCおよびフタル酸エステル類の分析におけるカ

ーボン系捕集管の適用の検討. 2023年室内環境学会学術大会 (2023.11)

- 9) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 上村仁, 酒井信夫: 室内濃度指針値が設定された準揮発性有機化合物の一斉分析法について. 令和5年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部第36回理化学研究部会総会・研究会 (2024.2)
- 10) 大貫文, 田原麻衣子, 酒井信夫, 高木規峰野, 田中礼子, 村木沙織, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 大野浩之, 若山貴成, 鈴木浩, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治, 香川(田中) 聡子, 神野透人: 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 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量(新規). 日本薬学会第144年会 (2024.3)
- 11) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 仲野富美, 上村仁, 酒井信夫: 室内環境中のハウスダストにおけるアルキルフェノール類とビスフェノール類の一斉分析法について. 日本薬学会第144年会 (2024.3)

G. 知的所有権の出願・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

Table 1 測定マニュアルの再構成案（H30-化学-一般-002 平成30年度分担研究報告書P54 Table 17から一部改変）

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

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

*2: 中間報告書－第4回及び第5回のまとめの別添

*3: 第21回シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会 配付資料