

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

室内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  
研究協力者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

研究要旨：シックハウス対策として1997年より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、2019年1月にはキシレン、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指針値が改定された。本研究では、標準試験法の国内規格化を目的として、室内濃度指針値設定物質であるトルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*p*-ジクロロベンゼンおよびテトラデカンを対象とする標準試験法として固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法、暫定目標値が設定されている総揮発性有機化合物を対象とする標準試験法として固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法、準揮発性有機化合物で室内濃度指針値が設定されているフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを対象とする標準試験法として固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2022、2024 に記載した。

研究協力者：

酒井信夫（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）、大嶋直浩（国立医薬品食品衛生研究所）、高木規峰野（国立医薬品食品衛生研究所）、斎藤育江（東京都健康安全研究センター）、遠藤治（麻布大学生命・環境科学部）、大貫文（東京都健康安全研究センター）、鈴木浩（柴田科学株式会社）、鳥羽陽（長崎大学・医歯薬学総合研究科（薬学系））、中島大介（国立環境研究所）、藤森英治（環境調査研究所）、森葉子（名城大学、国立環境研究所）、埴岡伸光（横浜薬科大学）、大河原晋（横浜薬科大学）、磯部隆史（横浜薬科大学）、河村伊久雄（横浜薬科大学）、小池加那子（横浜薬科大学）、高橋直也（横浜薬科大学）、中嶋康一郎

（横浜薬科大学）、小林叶奈（横浜薬科大学）、堤亜里紗（横浜薬科大学）、浦島桃香（横浜薬科大学）、中向井璃奈（横浜薬科大学）、宮崎悠里奈（横浜薬科大学）、沖野優衣（横浜薬科大学）、高橋美優（横浜薬科大学）、千葉真弘（北海道衛生研究所）、大泉詩織（北海道衛生研究所）、田中礼子（横浜市衛生研究所）、山之内 孝（横浜市衛生研究所）、村木沙織（横浜市衛生研究所）、大野浩之（名古屋市衛生研究所）、若山貴成（名古屋市衛生研究所）

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。1997年より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おり、2019年1月にはキシレン、フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの指針値が改定された<sup>1)</sup>。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。本研究では、室内濃度指針値、ならびに暫定目標値が設定されている揮発性有機化合物および準揮発性有機化合物を対象として、最新の分析技術を基に汎用性の高い標準試験法の策定と、その国内規格化を目的とする。

## B. 研究方法

令和3年度：厚生労働省の室内空気中化学物質の測定マニュアル<sup>2)</sup>を基に、室内濃度指針値設定物質であるトルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*p*-ジクロロベンゼンおよびテトラデカンを対象とする標準試験法として、固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2022 に収載する。

令和4-5年度：室内濃度暫定目標値が設定されている総揮発性有機化合物を対象とする標準試験法として、固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2024 に収載する。ま

た、準揮発性有機化合物フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを対象とする標準試験法として、改定指針値に対応する固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2024 に収載する。

## C. 研究結果

令和3年度：室内濃度指針値設定物質であるトルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*p*-ジクロロベンゼンおよびテトラデカンを対象とする標準試験法として固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2022 に収載した。

令和4-5年度：室内濃度暫定目標値が設定されている総揮発性有機化合物を対象とする標準試験法として、固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2024 に収載した。また、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する標準試験法として、改定指針値に対応する固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2024 に収載した。なお、その内容を別添に示す。

## D. 結論

室内濃度指針値が設定されている揮発性有機化合物トルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*p*-ジクロロベンゼンおよびテトラデカンを対象とする標準試験法、暫定目標値が設定されている総揮発性有機化合物を対象とする標準試験法、準揮発性有機化合物で室内濃度指針値が設定されているフタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘ

キシルを対象とする標準試験法を策定し、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2022、2024 に収載した。

#### E. 考察

本研究で、室内濃度指針値策定物質を対象とする標準試験法が策定され、公定法として公表されることにより、詳細曝露評価を円滑に実施することが可能になる。

#### F. 参考文献

1. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書—第 23 回までのまとめ, 平成 31 年 1 月 17 日 <https://www.mhlw.go.jp/content/000470188.pdf>
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>

#### G. 健康危険情報

なし

#### H. 研究発表

##### 1. 著書

- 1) 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: 有機物質 / 揮発性有機化合物 / 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), 公益社団法人日本薬学会環境・衛生部会, 衛生試験法・注解 2020 追補 2022, 公益社団法人日本薬学会環境衛生部会発行, 東京, p.13-17, 2022.
- 2) 神野透人, 大貫文, 香川聡子, 酒井信夫, 鈴木浩, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治: 空気試験法 / 有機化合物 / 揮

発性有機化合物 / 総揮発性有機化合物 (新規), 公益社団法人日本薬学会環境衛生部会・試験法出版委員会編, 日本薬学会編衛生試験法・注解 2020・追補 2024, 公益社団法人日本薬学会環境衛生部会発行, 東京, p.8-12, 2024.

- 3) 神野透人, 大貫文, 香川聡子, 酒井信夫, 鈴木浩, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治: 空気試験法 / 有機化合物 / 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), 公益社団法人日本薬学会環境衛生部会・試験法出版委員会編, 日本薬学会編衛生試験法・注解 2020・追補 2024, 公益社団法人日本薬学会環境衛生部会発行, 東京, p.13-17, 2024.

##### 2. 論文発表

- 1) Fujinami K, Dan K, Tanaka-Kagawa T, Kawamura I. Anti-aging effects of polyoxometalates on skin. *Applied Sciences*, <https://doi.org/10.3390/app112411948> (2021).
- 2) Hanioka N, Saito K, Isobe T, Ohkawara S, Jinno H, Tanaka-Kagawa T. Favipiravir biotransformation in liver cytosol: Species and sex differences in humans, monkeys, rats, and mice. *BiopharmDrug Dispos*, 42(5), 218-225 (2021).
- 3) Hanioka N, Tanaka-Kagawa T, Mori Y, Ikushiro S, Jinno H, Ohkawara S, Isobe T. Regioselective glucuronidation of flavones at C5, C7, and C4' positions in human liver and intestinal microsomes: Comparison among Apigenin, Acacetin, and Genkwanin. *Biol Pharm Bull*. 2022;45(8):1116-1123.

- 4) Hanioka N, Isobe T, Tanaka-Kagawa T, Jinno H, Ohkawara S. *In vitro* glucuronidation of bisphenol A in liver and intestinal microsomes: interspecies differences in humans and laboratory animals. *Drug Chem Toxicol.* 2022 Jul;45(4):1565-1569.
- 5) Mori Y, Aoki A, Okamoto Y, Isobe T, Ohkawara S, Hanioka N, Tanaka-Kagawa T, Jinno H. Species-specific activation of transient receptor potential ankyrin 1 by phthalic acid monoesters. *Biol Pharm Bull.* 2022 Dec 1;45(12):1839-1846.
- 6) Sugita T, Tanaka-Kagawa T. Management of food and environmental hygiene by microbial examination. *Yakugaku Zasshi.* 2022;142(1):9-10. doi: 10.1248/yakushi.21-00161-F.
- 7) Isobe T, Ohkawara S, Mori Y, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Hanioka N., Hydrolysis of dibutyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate in human liver, small intestine, kidney, and lung: An *in vitro* analysis using organ subcellular fractions and recombinant carboxylesterases. *Chem Biol Interact.* 2023 Feb 25;372:110353. doi: 10.1016/j.cbi.2023.110353. Epub 2023 Jan 16.
- 8) Mori Y, Tanaka-Kagawa T, Tahara M, Kawakami T, Aoki A, Okamoto Y, Isobe T, Ohkawara S, Hanioka N, Azuma K, Sakai S, Jinno H., Species differences in activation of TRPA1 by resin additive-related chemicals relevant to indoor air quality. *J Toxicol Sci.* 2023;48(1):37-45. doi: 10.2131/jts.48.37.
- 9) Hanioka N, Isobe T, Saito K, Nagaoka K, Mori Y, Jinno H, Ohkawara S, Tanaka-Kagawa T., Hepatic glucuronidation of tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A: interspecies differences in humans and laboratory animals and responsible UDP-glucuronosyltransferase isoforms in humans. *Arch Toxicol.*2024, 98(3), 837-848.
3. 学会発表
- 1) 高橋直也, 中嶋康一郎, 大河原晋, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 森葉子, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: Matrix metalloproteinases のヒト気管および肺組織における発現個体差第 48 回日本毒性学会学術年会, 神戸, 2021 年 7 月
- 2) 中嶋康一郎, 高橋直也, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 森葉子, 楠木麻菜美, 加藤水基, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気管および肺組織における Glucagon-like peptide-1 受容体の発現とその個体差, フォーラム 2021 衛生薬学・環境トキシコロジー, 船橋, 2021 年 9 月
- 3) 高橋直也, 中嶋康一郎, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 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: 気道リモデリングに關与する生体内因子の遺伝子発現レベルとその個体差, フォーラム 2021 衛生薬学・環境トキシコロジー, 船橋, 2021 年 9 月
- 4) 藤波克之, 団克昭, 香川(田中)聡子, 河村伊久雄: 真菌・抗ウイルス活性を発揮するポリ酸化合物 (PM) の実用化に向けた機能性評価, フォーラム 2021 衛生薬学・環境トキシコロジー, 船橋, 2021 年 9 月
- 5) 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 年室内環境学会学術大会，京都，2021 年 12 月
- 6) 小池加那子，河村伊久雄，三浦伸彦，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：ヒト組織における Vitamin D 受容体の発現とその個体差，日本薬学会第 142 年会，名古屋，2022 年 3 月
  - 7) 中嶋康一郎，高橋直也，河村伊久雄，三浦伸彦，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：ヒト組織における Glucagon-like peptide-1 受容体の発現とその個体差，日本薬学会第 142 年会，名古屋，2022 年 3 月
  - 8) 森葉子，青木明，岡本誉士典，磯部隆史，大河原晋，埴岡伸光，香川（田中）聡子，神野透人：フタル酸エステル類による TRPA1 活性化の種差，日本薬学会第 142 年会，名古屋，2022 年 3 月
  - 9) 酒井信夫，田原麻衣子，大嶋直浩，大貫文，斎藤育江，千葉真弘，大泉詩織，田中礼子，山之内孝，遠藤治，鳥羽陽，中島大介，藤森英治，神野透人，香川（田中）聡子，空気試験法：揮発性有機化合物・捕集剤による乾式採取（アクティブ法）-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 142 年会，名古屋，2022 年 3 月
  - 10) 古田貴大，上野朱璃，金井智久，川端雄資，宇津木貴子，白畑辰弥，中森俊輔，小西成樹，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 誘導体の不斉合成研究とその水溶性，日本薬学会第 142 年会，名古屋，2022 年 3 月
  - 11) 金井智久，中森俊輔，平岡恵美，白畑辰弥，小西成樹，香川（田中）聡子，神野透人，小林義典：二量体 Nuphar alkaloids（16 種類）の TRPV1 活性化能に関する構造活性相関の解明，日本薬学会第 142 年会，名古屋，2022 年 3 月
  - 12) 小池加那子，中嶋康一郎，河村伊久雄，三浦伸彦，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：Vitamin D 代謝酵素のヒト組織における発現とその個体差，第 49 回日本毒性学会学術年会，札幌，2022 年 6 月
  - 13) 堤亜里紗，小林叶奈，河村伊久雄，三浦伸彦，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：SARS-CoV-2 感染に関する生体内因子のヒト気道組織中での発現とその個体差，フォーラム 2022 衛生薬学・環境トキシコロジー，熊本，2022 年 9 月
  - 14) 香川（田中）聡子，酒井信夫，神野透人，：室内空气中総揮発性有機化合物（TVOC）に関する最新の動向，第 63 回大気環境学会年会，室内環境分科会，大阪，2022 年 9 月
  - 15) 高橋直也，中嶋康一郎，河村伊久雄，三浦伸彦，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：気道過敏性に関する生体内因子のヒト気道組織中での発現と個体差，第 66 回日本薬学会関東支部大会，横浜，2022 年 9 月
  - 16) 中嶋康一郎，高橋直也，河村伊久雄，三浦伸彦，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：GLP-1 受容体のヒト組織における発現とその個体差，第 66 回日本薬学会関東支部大会，横浜，2022 年 9 月
  - 17) 小池加那子，中嶋康一郎，河村伊久雄，

- 三浦伸彦, 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: ヒト組織における Vitamin D 代謝酵素及び VDR の発現と個体差, 第 66 回日本薬学会関東支部大会, 横浜, 2022 年 9 月
- 18) 小林叶奈, 堤亜里紗, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 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: SARS-CoV-2 感染に関与する生体内因子のヒト組織中での発現とその個体差, 第 66 回日本薬学会関東支部大会, 横浜, 2022 年 9 月
- 19) 森葉子, 香川 (田中) 聡子, 田原麻衣子, 河上強志, 青木明, 岡本誉士典, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 東賢一, 酒井信夫, 神野透人: 2-Ethyl-1-hexanol, Texanol および TXIB による侵害刺激の種差に関する研究, 2022 年室内環境学会学術大会, 東京, 2022 年 12 月
- 20) 中向井璃奈, 浦島桃香, 森葉子, 磯部隆史, 大河原晋, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 北川康行, 埴岡伸光, 神野透人, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: Isothiazolinone 系抗菌薬によるヒト TRPA1 活性化の *in silico* 分子機構解析, 日本薬学会第 143 年会, 札幌, 2023 年 3 月
- 21) 宮崎悠里奈, 大河原晋, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 森葉子, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: *in vitro* 及び *in silico* 手法を用いる isothiazolinone 系抗菌薬による TRPV1 活性化評価, 第 50 回日本毒性学会学術年会, 横浜, 2023 年 6 月
- 22) 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 香川 (田中) 聡子, 神野透人: フタル酸エステル類の動物種特異的な生体影響に関する研究: TRPA1 活性化の種差を生じるタンパク質構造の解明, 第 50 回日本毒性学会学術年会, 横浜, 2023 年 6 月
- 23) 浦島桃香, 中向井璃奈, 宮崎悠里奈, 大河原晋, 森葉子, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川 (田中) 聡子: Isothiazolinone 系抗菌剤による TRP イオンチャネル活性化の *in vitro* 及び *in silico* 評価, フォーラム 2023 衛生薬学・環境トキシコロジー, 広島, 2023 年 9 月
- 24) 香川 (田中) 聡子, 森葉子, 田原麻衣子, 大河原晋, 磯部隆史, 大貫文, 鈴木浩, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治, 埴岡伸光, 酒井信夫, 神野透人: 空気試験法 / 有機化合物 / 揮発性有機化合物 / 総揮発性有機化合物 (新規), 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月
- 25) 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 / 有機化合物 / 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, 横浜, 2024 年 3 月
- 26) 古田貴大, 林暁翔, 白畑辰弥, 上野朱璃, 中森俊輔, 金井智久, 川端雄資, 宇津木 貴子, 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, 10 位 - Evodiamine 誘導体の不斉合成研究, 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月

- |  |  |
|--|--|
| <p>27) 中森俊輔, 大塚有梨須, 石塚日菜, 森本彩香, 金井智久, 白畑辰弥, 香川(田中) 聡子, 神野透人, 小林義典生薬: 「ダイオウ」の TRPV1 活性成分の探索と生薬「オウレン」含有ベルベリンアルカロイドの相互作用, 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月</p> <p>28) 湯浅竜斗, 森葉子, 東珠希, 青木明, 岡本誉士典, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 香川(田中) 聡子, 神野透人: フタル酸エステル類の代替可塑剤による TRPA1 活性化の種差に関する研究, 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月</p> <p>29) 宮崎悠里奈, 大河原晋, 森葉子, 磯部隆史, 北川康行, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中) 聡子: イソチアゾリノン系抗菌剤によるヒト TRPV1 活性化の <i>in vitro</i> 及び <i>in silico</i> 評価, 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月</p> <p>30) 沖野優衣, 高橋美優, 森葉子, 大河原晋, 北川康行, 波多江典之, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中) 聡子: 香料アレルゲンによるヒト TRPA1 活性化 – <i>in vitro</i> 及び <i>in silico</i> 評価 – , 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月</p> <p>31) 高橋美優, 沖野優衣, 森葉子, 大河原晋, 北川康行, 波多江典之, 磯部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中) 聡子: EU 化粧品規制における新規義務表示香料成分による TRPA1 活性化の <i>in silico</i> 評価, 日本薬学会第 144 年会, 横浜, 2024 年 3 月</p> | <p>含む)</p> <p>特許取得<br/>なし</p> <p>実用新案登録<br/>なし</p> |
|--|--|

I. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を

(別添)

#### 4.4.5 有機物質

##### 13) 揮発性有機化合物

##### (3) 捕集剤による乾式採取法(アクティブ法)ーガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量

##### (3)-2 固相吸着-加熱脱離ーガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量<sup>1)</sup>(新規)

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およびテトラデカンによる室内空気の汚染を把握するための測定に適した方法である。吸着剤を充てんした捕集管に室内空気または外気を一定流量で吸引し, 測定対象物質を捕集する。捕集管を試料導入装置(加熱脱離装置)に装着し, 加熱により気化した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<sup>2)3)</sup>。

【試薬】① メタノール: 測定対象物質およ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およ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 混合標準溶液: 揮発性の低い物質から順に 100 mg を精秤し 100 mL のメスフラスコに入れ, メタノールで 100 mL とし混合標準原液とする (1000 µg/mL)<sup>4)</sup>。この混合標準原液をさらにメタノールで希釈し, 100 および 10 µg/mL 溶液を調製する。

④ 内標準物質 (トルエン-*d*<sub>8</sub>): 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

⑤ 内標準溶液: 内標準物質 100 mg を精秤し, メタノールを加えて 100 mL とし内標準原液とする (1000 µg/mL)<sup>4)5)</sup>。この内標準原液をさらにメタノールで希釈し, 100 µg/mL 溶液を調製する。

⑥ 高純度 N<sub>2</sub> ガス: 測定対象物質および内標準物質クロマトグラムに妨害を生じないもの<sup>6)</sup>

【装置および器具】① マイクロシリンジ: 容量 1~10 µL または 10~100 µL が量りとれるもの

② 試料採取装置: 試料採取装置は, 捕集管, 流量調節装置, ポンプおよびガスメーターを連結したものからなる。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よい。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。また, 試料採取にあたって装置を組み立てたのち, 漏れのないことを確認する。

i) 捕集管: 内径 3~5 mm 程度のガラス製またはステンレス鋼製の管に測定対象物質を吸着・保持し, かつ加熱による脱離を十分に行うことができる粒径 60~80 メッシュ (0.2~0.3 mm) の吸着剤を充てんし, 両端を石英ウールまたはステンレス鋼製金網で押さえたもの, 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<sup>7)</sup>。捕集管を清浄にするための前処理として, 加熱炉に捕集

管を装着し, 高純度 N<sub>2</sub> ガスなどを毎分 50 mL 程度で流して捕集管内の空気を十分置換したのち, 高純度 N<sub>2</sub> ガスなどを流したまま 300°C 程度で 2 時間以上加熱洗浄し, 冷

却後, 両端を密栓する。前処理後の捕集管は活性炭入りの密閉できるガラス製または金属製の容器などに保存する。なるべく使用直前に前処理を行う。両端を溶封したものは, 長期間の保存が可能である<sup>8)</sup>。

ii) 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約 15 g を充てんし, 両端を石英ウールなどで押さえたもの。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<sup>9)</sup>。

iii) 流量調節装置: 流量を 2~200 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<sup>10)</sup>

iv) ポンプ: ダイアフラム型などの密閉式のポンプで, 捕集管を付けた状態で 2~200 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<sup>10)</sup>

v) ガスメーター: 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, 流量調節装置の流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの<sup>10)</sup>

③ 試料導入装置: 試料導入装置の例を図 4.4.5-7 に示す。捕集管の加熱部と, 再捕集部(トラップ部およびクライオフォーカス部, またはそのいずれか)が組み込まれたもの<sup>11)</sup>

試料導入装置の加熱部に装着した捕集管を加熱し, 脱離した測定対象物質を再捕集部で濃縮したのち, 再捕集部を急速に加熱して気化した測定対象物質を 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, または適当な吸着剤などを充てんした内径 2 mm 以下の細管を取り付け, これらの再捕集部をベルチェ式冷却装置または液体窒素などで-10°C以下に温度制御でき, かつ 80°C/min 程度の昇温速度で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。さらに, 捕集管の加熱部および, または再捕集部の後段でスプリットができる装置を備えたもの<sup>12)</sup>

i) 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: 加熱した捕集管から脱離してきた測定対象物質を再捕集するもので, 常温あたりから-10~-50°C程度に冷却できるもの<sup>13)</sup>, かつ 30~50 mL/min の流量の脱離ガスが確保できるもの

b) 加熱部: 80°C/min 程度の昇温速度で加熱できるもの

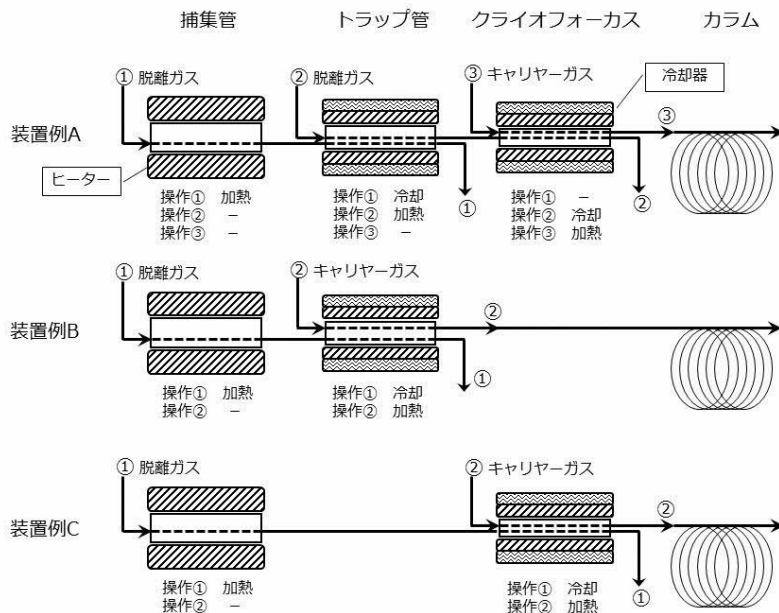


図 4.4.5-7 試料導入装置の例

ii) クライオフォーカス部：クライオフォーカス装置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前段で中空細管を液体窒素などで冷却して、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 程度の昇温速度で急速に加熱できるもの

iii) 試料導入装置の分析条件の設定

試料導入装置の分析条件の一例を以下に示す

脱離温度	: 280°C
脱離時間	: 8 min
脱離ガス	: He
脱離ガス流量	: 50 mL/min
トラップ冷却温度	: -20°C
トラップ加熱温度	: 280°C
トラップ加熱時間	: 5 min
ライン温度	: 250°C
バルブ温度	: 250°C

④ ガスクロマトグラフ/質量分析計<sup>14)</sup>：☞ 4.4.5 13) (1) [装置および器具] ③ に同じ

**【試料の採取】** 空気試料の採取は、室内では居間および寝室 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。試料採取後、捕集管はアルミ箔などで遮光したのち、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<sup>15)16)</sup>。

① 室内空気の採取 i) 新築住宅における試料の採取 (おおむね 30 分間採取)：試料採取装置を用い、おおむね 30 分間の採取量が 1~5 L になるように流量を設定して採取する<sup>15)16)</sup>。 ii) 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 時間の採取量が 5~20 L になるように流量を設定して採取する<sup>15)16)</sup>。

② トラベルブランク：トラベルブランク試験用として、加熱洗浄し密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、室内空気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 試料以上また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<sup>17)</sup>。

③ 2 重測定用捕集管：試料は、室内の 2 カ所および室外 1 カ所ですべてそれぞれ 2 回ずつ (2 併行で) 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 試料また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。

**【検量線用混合標準濃度系列捕集管の調製】** ① 混合標準原液 (1000 µg/mL) または混合標準溶液 (100 µg/mL または 10 µg/mL) の適量を 20 mL のメスフラスコに段階的にとり、それぞれに内標準原液 (1000 µg/mL) 2 mL を添加したのちにメタノールを加えて定容とし、検量線用混合標準濃度系列を調製する。

② 検量線用混合標準濃度系列の添加による検量線用捕集管の調製：捕集管を検量線作成用 T 字管に連結し、高純度 N<sub>2</sub> ガスを通気しながら、① で調製した混合標準濃度系列 1~2 µL をマイクロシリンジを用いて注入、または、捕集管に充てんした吸着剤に直接添加したのちに通気する<sup>18)</sup>。通気は高純度 N<sub>2</sub> ガスを毎分 30~100 mL の流速で 3~5 分間行う。5 段階程度の検量線用混合標準濃度系列捕集管を調製する。

**【試験用捕集管の調製】** ① 空気試料試験用捕集管の調製：空気試料を採取した捕集管を検量線作成用 T 字管に連結し、毎分 10~30 mL 程度の高純度 N<sub>2</sub> ガスを流しながら、内標準溶液 (100 µg/mL) 1 µL をマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させる。

② 操作ブランク試験用捕集管の調製：空気試料用の捕

集管と同一の未使用の捕集管について①と同様の操作を一連の操作の中で1回以上行い、操作ブランク試験用捕集管を調製する<sup>19)</sup>。

③ トラベルブランク試験用および2重測定用捕集管の調製：トラベルブランク試験用および2重測定用の捕集管について①と同様の操作を行い、それぞれトラベルブランク試験用捕集管<sup>20)</sup>および2重測定用捕集管を調製する。

**【試験操作】**

**ガスクロマトグラフィー/質量分析の条件**

カラム：キャピラリーカラム，液相 100% dimethylpolysiloxane または，5% phenyl-dimethylpolysiloxane (0.2~0.32 mm i.d. × 25~60 m, 膜厚 0.25~1.5 μm)

カラム温度：40~280℃ (5℃/min, 昇温), 280℃ (4 min)

キャリアーガス<sup>21)</sup> および流量：He, 全流量 1 mL/min

インターフェース温度：250℃

イオン源温度：200℃

イオン化電圧：70 eV

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：

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

**定 量**：試験用捕集管を試料導入装置に装着して前処理を行い，再捕集部の加熱により気化した測定対象物質をGC-MSに導入する。Scan法またはSIM法で各測定対象物質のモニターイオンを測定し，それぞれのイオンのクロマトグラムを記録する。得られたピークの保持時間と各測定対象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またはピーク高さを求め，内標準物質のピーク面積またはピーク高さとの比から，あらかじめ作成した検量線より各測定対象物質の重量 (ng) を求める<sup>22)</sup>。

検量線の作成：各測定対象物質の定量イオンと内標準物質の定量イオン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重量とにより検量線を作成する<sup>23)24)</sup>。

**計 算**：25℃における空気中の各物質の濃度 (μg/m<sup>3</sup>) は，次式から求められる<sup>25)</sup>。

$$C \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)} = \frac{A_s - A_t}{V \times \frac{273 + 25}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}}$$

*C*：25℃における空気中の各測定対象物質の濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

*A<sub>s</sub>*：試料中の各測定対象物質の重量 (ng)<sup>26)</sup>

*A<sub>t</sub>*：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<sup>27)28)</sup>。

*V*：空気捕集量 (L)

*t*：試料採取時の平均の気温 (℃)。湿式型ガスマーターを使用しているときには，ガスマーターの平均水温 (℃)

*P*：試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型ガスマーターの場合には (*P*-*P<sub>w</sub>*) を用いる。ここで，*P<sub>w</sub>* は試料採取時の平均気温 *t* (℃) での飽和水蒸気圧 (kPa)

**【注解】**

- 1) 本法はISO16017に対応する (文献1)。
- 2) 居住住宅では，本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空気試料を採取してもよい。ただし，新築住宅では，試料採取時間が短いため，拡散吸着法を用いた試料採取による測定は困難である。
- 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おそれもあるので注意する。
- 4) 試料採取量，濃縮操作およびGC-MSの条件など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) を用いてもよい。ただし，精度が保証されているものが望ましい。
- 5) 市販の標準ガスを用いてもよい。ただし精度が保証されているものが望ましい。
- 6) 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。
- 7) 市販品には以下のような吸着剤の組み合わせで充てんされているものがある。  
 Tenax GR + Carbopack B  
 Carbopack B + Carbosive SIII or Carboxen 1000  
 Carbopack C + Carbopack B or Carboxen 1000  
 Tenax TA
- 8) 新しく調製または購入した捕集管は充てんされた吸着剤の耐用温度にて十分前処理したのち，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前処理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。
- 9) 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。市販の水分除去フィルター (ジーエルサ

イェンス)などを用いてもよい。ただし、測定対象物質の除湿管や石英ウールへの吸着の有無をあらかじめ確認すること

10) 質量流量センサーを内蔵したポンプが市販されている。

11) 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。第一は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱脱離することにより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。第二には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱脱離することによりトラップ管またはクライオフォーカスに再捕集したのち、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。

12) 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てん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、加熱条件など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。

13) トラップ管には石英など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。充てん剤によっては $-20^{\circ}\text{C}$ 程度の低温でも測定対象物質が破過を起こすことがあるので注意する必要がある。

14) 測定対象物質が十分に分離出来れば、カラムの種類および温度条件などは任意に設定してよい。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*-および *p*-キシレンのピークが分離しなくてもよい。

15) ポンプ側および空気取り入れ側を明確にしておく。

16) 試料採取時に湿度が高い場合、〔装置および器具〕②で示した除湿管を使用してもよい。

17) 室外で塗装工事などが行われており、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。

18) 試料を添加する場合は、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。市販の検量線作成ツール用装置を用いてもよい。

19) 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。

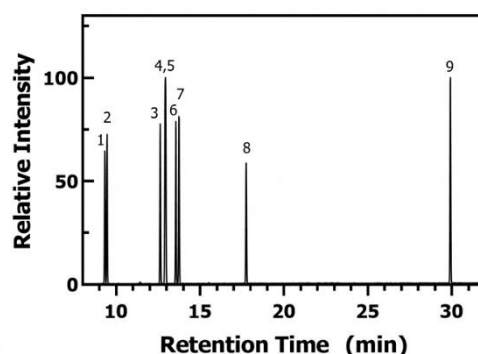
20) 空気試料の測定における一連の過程（準備—装置および器具の運搬—試料採取—持ち帰り—試験用捕集管の調製—測定）において、捕集管が化学物質で汚染された空気に曝露される可能性があるため、試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。

21)  $\text{H}_2$  や  $\text{N}_2$  を用いてもよい。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あらかじめ確認すること

22) 測定した空気試料における定量イオンと確認イオン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イオンと確認イオン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、クロマトグラムのベースライン分離条件などの再検討や、他の分析カラムによる定量を検討する。

23) 図IIにTICクロマトグラムの例を示す。*m*-および *p*-キシレンのピークが分離しない場合、1つのピークとみなして定量してもよいが、検量線における設定濃度（添加量）に留意すること



図II 揮発性有機化合物のTICクロマトグラムの例

1: トルエン-*d*<sub>8</sub>, 2: トルエン, 3: エチルベンゼン,  
4,5: *m*, *p*-キシレン, 6: スチレン, 7: *o*-キシレン,  
8: パラジクロロベンゼン, 9: テトラデカン

24) 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。空気試料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。

25) 質量流量センサーを内蔵し、 $25^{\circ}\text{C}$ の温度換算機能を有するポンプで空気を捕集する場合は、平均温度で補正する必要はない。

26) 2重測定試験の結果、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 $\pm 15\%$ 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。

27) 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を気中濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行ったのち、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。

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: 気中濃度への換算値) が目標定量下限値以下の場合、およ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のち、再度試料採取から行う。

## 文 献

- 1) 厚生労働行政推進調査事業費補助金令和元年度 総括・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 (研究代表者: 酒井信夫)」(2020)

#### 4.4.5 有機物質

##### 13) 揮発性有機化合物

##### (4) 総揮発性有機化合物<sup>1)</sup> (新規)

総揮発性有機化合物 (TVOC)<sup>2)</sup>は、捕集管で採取した揮発性有機化合物を無極性のキャピラリーカラムを用いてガスクロマトグラフ/質量分析計で測定した時に、*n*-ヘキサンと *n*-ヘキサデカンの保持時間の範囲内に溶出するピーク面積の合計をトルエン相当量として表した値である。本法は、室内空气中の TVOC の測定に適している<sup>3)</sup>。

【試薬】① メタノール：測定対象物質および内標準物質/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 標準物質：i) 定量用標準物質 トルエン

ii) 定性用標準物質<sup>4)</sup> *n*-アルカン類 (*n*-ヘキサン, *n*-ヘプタン, *n*-オクタン, *n*-ノナン, *n*-デカン, *n*-ウンデカン, *n*-ドデカン, *n*-トリデカン, *n*-テトラデカン, *n*-ペンタデカン, *n*-ヘキサデカン), *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレン, エチルベンゼン, スチレン, 1, 4-ジクロロベンゼン, 2-エチル-1-ヘキサノール, 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート, 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレート

③ 定量用標準溶液：100 mL の全量フラスコにメタノール 50 mL を入れ、トルエン 1 g を正確に量り取り、メタノールで全量を 100 mL として 10 mg/mL 定量用標準原液を調製する<sup>5)</sup>。

100 mL の全量フラスコにメタノール 50 mL を入れ、定量用標準原液 10 mL を加え、メタノールで全量を 100 mL として 1000 µg/mL 定量用標準溶液を調製する。この 1000 µg/mL 定量用標準溶液を順次メタノールで希釈して、100 µg/mL, 10 µg/mL および 1 µg/mL 定量用標準溶液を調製する。

④ 定性用混合標準溶液：100 mL の全量フラスコにメタノール 50 mL を入れ、定性用標準物質 1 g を正確に量り取り、メタノールで全量を 100 mL として 10 mg/mL 定性用標準原液を調製する。

100 mL の全量フラスコにメタノール 50 mL を入れ、各定性用標準原液 1 mL を加え、メタノールで全量を 100 mL として 100 µg/mL 定性用標準溶液を調製する。

⑤ 内標準物質/サロゲート物質：トルエン-*d*<sub>8</sub>

⑥ 内標準/サロゲート溶液：100 mL の全量フラスコにメタノール 50 mL を入れ、トルエン-*d*<sub>8</sub> 1 g を正確に量り取り、メタノールで全量を 100 mL として 10 mg/mL 内標準/サロゲート原液を調製する。100 mL の全量フラスコにメタノール 50 mL を入れ、内標準/サロゲート原液 10 mL を加え、メタノールで全量を 100 mL として 1000 µg/mL 内標準/サロゲート溶液を調製する。この 1000 µg/mL 内標準/サロゲート溶液をメタノールで希釈して、100 µg/mL 内標準/サロゲート溶液を調製する。

⑦ 高純度 N<sub>2</sub> ガス：測定対象物質、内標準物質およ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

【装置および器具】① マイクロシリンジ：容量 1~5 µL, 1~10 µL または 10~100 µL が量りとれるもの

② 試料採取装置：捕集管, 流量調節装置, ポンプおよび

びガスメーターを連結したもの<sup>6)</sup>。試料採取装置の例を図 4.4.5-8 に示す。

i) 捕集管：外径 6.4 mm, 長さ 89 mm のガラス管またはステンレス管に、粒径 0.18~0.25 mm (60~80 メッシュ) の多孔質ポリマー (ポリ (2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンオキシド) 200 mg を充てんし、不活性処理したガラスウールまたはステンレスステンレス鋼製金網で両端を固定したもの<sup>7)</sup>

ii) 流量調節装置：流量を 2~10 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精密ニードルバルブ付流量計またはマスフローコントローラー。または、これらと同等以上の性能を有するもの<sup>8)</sup>

iii) ポンプ：ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで、流量調節装置の制御範囲の流量を確保でき、かつ低流量でも安定して作動する性能を有するもの<sup>9)</sup>

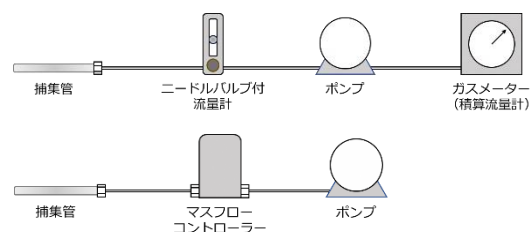


図 4.4.5-8 試料採取装置の例

iv) ガスメーター：積算流量の測定が可能な湿式ガスメーターで、流量調節装置の流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。または、これと同等以上の性能を有するもの

③ 試料導入装置：捕集管加熱部, 再捕集部 (冷却トラップ・加熱部またはクライオフォーカス・加熱部, もしくはその両方) およびスプリット装置を備えたもの<sup>10)</sup>

i) 捕集管加熱部 試料導入装置に装着された捕集管に不活性ガス (He) を流しながら加熱し、脱離した揮発性有機化合物を不活性ガス (He) とともに再捕集部に導入する。

ii) 再捕集部 (冷却トラップ・加熱部) 吸着剤 (Tenax® TA) 等を充てんした内径 2 mm 以下のトラップ管を -10°C 以下に冷却し、揮発性有機化合物を再捕集する。ついで、トラップ管を 80°C/min 以上の昇温速度で急速に加熱して、気化した揮発性有機化合物をスプリット装置に通し、一部をガスクロマトグラフ/質量分析計に導入する。

iii) 再捕集部 (クライオフォーカス・加熱部) 内径 0.5 mm 程度の中空細管を液体窒素等で -100°C 以下に冷却し、揮発性有機化合物をクライオフォーカスする。中空細管を 250°C/min 以上の昇温速度で急速に加熱して、気化した揮発性有機化合物をスプリット装置に通し、一部をガスクロマトグラフ/質量分析計に導入する。

④ ガスクロマトグラフ/質量分析計<sup>11)12)</sup>: 4.4.5 13)

(I) 【装置および器具】③ に同じ

【試料の採取】① 捕集管の前処理：試料採取に使用する前に、捕集管を清浄にするための前処理を行う。捕集管に 50 mL/min 程度の流速で高純度 N<sub>2</sub> ガスを流しながら、100°C で 30 分間、ついで 300°C で 2 時間以上加熱処

理し、捕集管に残存する可能性のある揮発性有機化合物を除去する。100°C以下に冷却したのちに、捕集管の両端をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フェルール付き金属スクリューキャップで密栓し、粒状活性炭を入れたステンレス製容器で保管する。

前処理済捕集管の一部について TVOC の測定を行い、前処理が適切に行われていることを確認する。

② 試料採取：i) 室内空気の採取<sup>13)~15)</sup>

居住居における空気試料の採取は、居間および寝室で 24 時間採取する。捕集管を部屋の中央付近、高さ 1.2 ~ 1.5m の位置に設置し、試料採取装置を用いて、24 時間の採取量が 3 L 以下になるように流速を設定して採取する。空気試料を採取した捕集管は、両端を密栓し、加熱脱離ガスクロマトグラフィー/質量分析を行うまで粒状活性炭を入れたステンレス製容器で保存する。

ii) 2 重測定用の試料採取

室内空気の採取時に、常時、2 本以上の捕集管を用いて同時採取を行い、並行測定および 2 重測定用捕集管として使用する。2 重測定用の試料採取は、1 居住居の室内試料採取において 1 試料、また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。

iii) トラベルブランク<sup>16)</sup>

密栓した前処理済捕集管を、試料採取操作を行わないこと以外は空気試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、トラベルブランク試験用捕集管とする。この操作は、居住居ごとに 1 試料以上、または一連の試料採取において、試料数の 10% 程度の頻度で実施する。

【試験操作】① 検量線用捕集管の調製：

検量線作成用捕集管を検量線作成用 T 字管に接続し、30~50 mL/min の流速で高純度 N<sub>2</sub> ガスを流しながら、マイクロシリンジを用いて 1 µg/mL, 10 µg/mL, 40 µg/mL, 100 µg/mL, 400 µg/mL, または 1000 µg/mL 定量用標準溶液 1 µL を注入する<sup>17)</sup>。高純度 N<sub>2</sub> ガスを 3~5 分間通気したのちに、捕集管を取り外し、密栓する<sup>18)</sup>。

② 内標準物質の添加：試料を採取した捕集管、トラベルブランク試験用捕集管、または検量線作成用捕集管を検量線作成用 T 字管に接続し、30~50 mL/min の流速で高純度 N<sub>2</sub> ガスを流しながら、マイクロシリンジを用いて 100 µg/mL 内標準溶液 1 µL を注入する。高純度 N<sub>2</sub> ガスを 3~5 分間通気したのちに、捕集管を取り外し、密栓する<sup>19)</sup>。

③ 操作ブランク試験用捕集管の調製：空気試料用の捕集管と同一の未使用の捕集管について②と同様の操作を一連の操作の中で 1 回以上行い、操作ブランク試験用捕集管を調製する<sup>20)</sup>。

④ 加熱脱離ガスクロマトグラフィー/質量分析測定<sup>21)</sup>：内標準物質を負荷した捕集管を試料導入装置に装着し、キャリアーガスを流しながら捕集管を加熱する。加熱脱離した揮発性有機化合物をあらかじめ冷却したトラップで再捕集したのちに、トラップを急速に加熱し、気化した揮発性有機化合物をスプリットしてガスクロマトグラフに導入する。

試料導入装置の分析条件の一例を以下に示す。

捕集管加熱温度 : 280°C

パージ流量 : 50 mL/min, 8 min

キャリアーガス : He

トラップ温度 : -20°C

トラップ加熱温度 : 280°C, 5 min

ライン温度 : 250°C

バルブ温度 : 250°C

ガスクロマトグラフィー/質量分析の分析条件の一例を以下に示す。

カラム：キャピラリーカラム (0.2~0.32 mm i.d. × 25~60 m, 膜厚 0.25~1.5 µm)

液相：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

カラム温度：40°C - (5°C/min, 昇温) - 280°C (4 min)

スプリット比：1 : 5 ~ 1 : 20

キャリアーガスおよび流量：He, 40 cm/sec (線速度一定) または、1 mL/min (流量一定)

インターフェース温度：250°C

イオン源温度：200°C

スキャン範囲：35~400 m/z, 2~10 Scans/sec

**定 量**<sup>22)23)</sup>：Scan 法で測定した質量分析のトータルイオンクロマトグラムの波形処理して、*n*-ヘキサンから *n*-ヘキサデカンとの保持時間に溶出するピークの面積を積算する。

トルエンのピーク面積で作成した検量線をもとに、各ピーク的面積をトルエン換算値として表す。

検量線の作成：トルエンと内標準物質 (トルエン-*d*<sub>8</sub>) のピーク面積比を求め、トルエンの負荷量とピーク面積比をもとに検量線を作成する。

**計 算**：25°C における室内空気中の TVOC 濃度 (µg トルエン相当量/m<sup>3</sup>) は、次式から求められる。

$$C = \frac{A_s - A_t}{V \times \frac{273 + 25}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}}$$

*C*：25°C における室内空気中の TVOC 濃度 (µg トルエン相当量/m<sup>3</sup>)

*A<sub>s</sub>*：試料採取捕集管中の TVOC 量 (ng トルエン相当量)

*A<sub>t</sub>*：トラベルブランク又は操作ブランク捕集管中の TVOC 量 (ng トルエン相当量)<sup>24)25)</sup>

*V*：試料採取量 (L)

*t*：試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型ガスメーターを使用しているときには、ガスメーターの平均水温 (°C)

*P*：試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型ガスメーターの場合には (*P* - *P<sub>w</sub>*) を用いる。*P<sub>w</sub>* は試料採取時の平均気温 *t* (°C) における飽和水蒸気圧 (kPa)

**定 性**<sup>26)27)</sup>：定性用標準物質の保持時間とマスペクトルから、試料の主要なピークについて定性を行う。

【注解】

1) 本法は ISO 16000-6:2021 に対応する。

2) WHO の定義では、揮発性有機化合物 (VOC; Volatile

Organic Compound)は沸点が50°Cないし100°Cから240°Cないし260°Cの範囲の化合物である。一方、TVOCは、ガスクロマトグラフィー/質量分析において*n*-ヘキサン(沸点69°C)から*n*-ヘキサデカン(沸点287°C)の間に溶出するVOCの総和であり、わが国では室内空気質の総合的な指標として400 µg/m<sup>3</sup>の暫定目標値が定められている。

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おそれもあるので注意する。

4) TVOCを構成する化合物のうち、1/2程度の化合物を同定できるように、定性用標準物質を適宜追加すると良い。

日本の室内空気中で高頻度に検出されるTVOC構成成分として、次のVOCが報告されている(文献1)。

*n*-アルカン類(11物質): *n*-ヘキサン, *n*-ヘプタン, *n*-オクタン, *n*-ノナン, *n*-デカン, *n*-ウンデカン, *n*-ドデカン, *n*-トリデカン, *n*-テトラデカン, *n*-ペンタデカン, *n*-ヘキサデカン

芳香族炭化水素類(5物質): *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレン, エチルベンゼン, スチレン

塩素化炭化水素類(4物質): 1, 4-ジクロロベンゼン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, クロロホルム

アルコール類・エステル類(4物質): 2-エチル-1-ヘキサノール, 2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート, 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレート, 酢酸エチル

グリコール類・グリコールエーテル類(4物質): 1, 3-ブタンジオール, プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル, ジプロピレングリコール, ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

環状シロキサン類(2物質): オクタメチルシクロテトラシロキサン, デカメチルシクロペンタシロキサン

テルペン類(4物質): *d*-リモネン, メントール,  $\alpha$ -ピネン,  $\beta$ -ピネン

5) 試料採取量、濃縮操作およびガスクロマトグラフィー/質量分析の条件など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)を用いてもよい。ただし、精度が保証されているものが望ましい。

6) 基本的な構成では、捕集管の後段に体積流量を調節するニードルバルブ付流量計、ポンプおよびガスメーターを、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブなどを用いて接続する。湿式ガスメーターを用いる場合には、採取時の平均気温および気圧を記録する必要がある。一方、流量調節装置として流量積算機能を備えたマスフローコントローラーを用いる場合には、ガスメーターは不要である。

7) 新しく調製または購入した捕集管は充てんされた吸着剤の耐用温度にて十分前処理したのち、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。

8) マスフローコントローラーの流量単位は、SSCM(Standard Square Centimeter per Minute)あるいはSLM(Standard Litter per Minute)と標記され、単位時間に流れる0°C, 1 atmの標準空気の体積を表している。ただし、装置によって標準とされる空気の温度が異なる場合があるため、あらかじめ確認する必要がある。

9) 質量流量2 mL/minを正確、かつ精密に制御できるもの。あるいは、質量流量10 mL/minを精密に制御でき、かつ一定間隔で作動・停止を繰り返すようプログラムができるもの。いずれも、流量を積算する機能を有するものが望ましい。利用できるポンプとしてSP209-20 Dual II(ジーエルサイエンス)が市販されている。

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。第一は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱脱離することにより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。第二には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱脱離することによりトラップ管またはクライオフォーカスに再捕集したのち、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。

11) 測定対象物質が十分に分離出来れば、カラムの種類および温度条件などは任意に設定してよい。

12) キャリヤーガスはHe(純度99.999%(v/v)以上)を用いるのが望ましいが、H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>を用いてもよい。0.5 ngのトルエンを検出できる純度であることが望ましい。

13) Tenax® TA 200 mgを充填した捕集管での*n*-ヘキサンの安全試料採取量(SSV; Safe Sampling Volume)は約3 Lである。したがって、居住住居において日常生活を営みながら24時間試料を採取する場合、2 mL/min程度の極めて低い流速で採取する必要がある。一方、短時間(30分)で試料を採取する場合は、制御範囲100~200 mL/minの流量調節装置を用いて試料を採取することもできる。

14) 試料採取時の流速が極端に低い場合、分子拡散によって捕集されるVOCの影響が無視できない。このような場合、捕集管の吸気側にポリ・エーテル・エーテル・ケトン(PEEK)製の細管(外径0.8 mm, 長さ約30 cm)を接続することによって、分子拡散による汚染を抑制することができる。また、両端にインサートを挿入し、捕集管の末端から充填した吸着剤までの拡散距離を大きくしたSafeLok™捕集管(Markes International社)も利用できる。

15) 低流速での連続採取のほか、10 mL/min程度の流速で間欠的にポンプを作動させてもよい。一例として、10 mL/minで6分間ポンプを作動させたのちに、24分間停止させるサイクルを48回繰り返すことで2.88 Lの試料を採取する。利用できるポンプとしてパーソナルミニポンプPMP-001(柴田科学)が市販されている。

16) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る

24) 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を気中濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行ったのち、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。

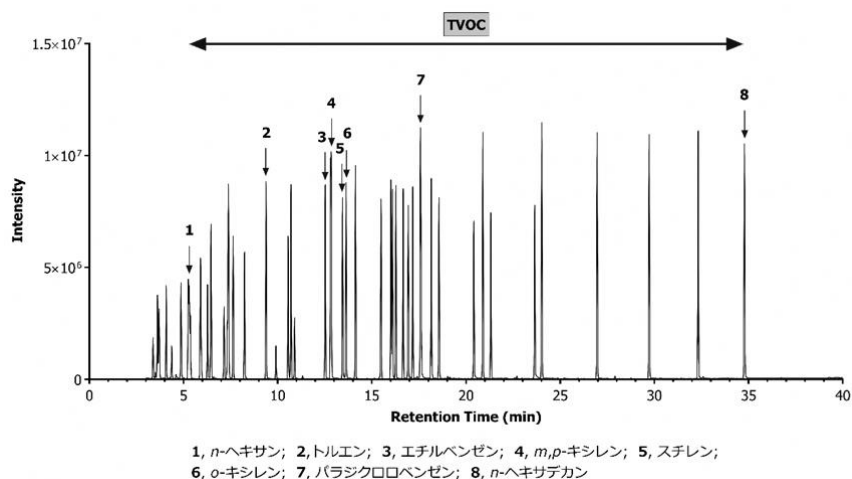


図 I 揮発性有機化合物のトータルイオンクロマトグラムの例

必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。また、室外で塗装工事などが行われており、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。

17) 試料を添加する場合は、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。市販の検量線作成装置を用いてもよい。

18) 既知濃度のトルエンを含む標準空気を捕集管に通して検量線用捕集管を調整してもよい。

19) 分析装置による内部標準液の自動添加機能を用いてもよい。

20) 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。

21) 質量分析計の種類によって、同一の化合物でもマスパターン、すなわちフラグメントイオンの強度比が異なるため、TVOCの測定を行う場合は、磁場型質量分析計のマスパターンに一致させるよう装置を校正する必要がある。この校正方法には、機器のメーカーによって、「マスパターン調整」あるいは「標準スペクトルチューニング」などの名称がある。

22) 揮発性有機化合物のトータルイオンクロマトグラムの一例を図 I 示す。

23) トータルイオンクロマトグラムの主要な10本のピーク、または  $2 \mu\text{g}$  トルエン相当量/ $\text{m}^3$ 以上の濃度のピークについて同定を行う。

25) 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 ( $\sigma$ ) から求めた定量下限値 ( $10 \sigma$ : 気中濃度への換算値) が目標定量下限値以下の場合、およ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のち、再度試料採取から行う。

26) 定性には、NIST/EPA/NIH マススペクトルライブラリー、Wiley Registry などのスペクトルライブラリーを用いることもできる。また、各ピークの保持時間をもとに Kovats の保持指標 (RI; Retention Index) を算出し、ライブラリーの RI 値と比較することによって定性の精度を向上させることができる。

27) 不分離ピークの定性の精度を向上させる方法として、デコンボリューション解析がある。NIST (National Institute of Standards and Technology) 製 AMDIS や SpectralWorks 社製 AnalyzerPro XD などのソフトウェアがある。

## 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）（H30－化学－指定－002）「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）」平成 30 年度～令和 2 年度総合研究報告書

## 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

### (1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量 項目名を下記に改訂

#### (1) 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量

#### (2) 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<sup>1)</sup> (新規)

フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) による室内空気汚染を把握するための測定に適した方法である。吸着剤を充てんした捕集管に室内空気または外気を一定流量で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管を試料導入装置(加熱脱離装置)に装着し、加熱により気化した測定対象物質をキャピラリーカラムに導入してガスクロマトグラフ/質量分析計により分離、定量する<sup>2)</sup>。

**【試 薬】** ① アセトン: 残留農薬試験用<sup>3)</sup>。測定対象物質およ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

③ 標準溶液: 100 mL 全量フラスコにフタル酸エステル標準品 100 mg を精秤し、アセトンを加えて 100 mL とし、個々の標準原液を調製する(最終濃度 1000 µg/mL)。次に各標準原液のそれぞれの一定量 (2 mL) を全量フラスコ (20 mL) にとり、アセトンを用いて 10 倍に希釈する(最終濃度 100 µg/mL)<sup>4) 5)</sup>。

④ 内標準物質 (DBP-*d*<sub>4</sub>, DEHP-*d*<sub>4</sub>): 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

⑤ 内標準溶液: 100 mL 全量フラスコに内標準物質 100 mg を精秤し、アセトンを加えて 100 mL とし内標準原液とする。各内標準原液のそれぞれの一定量 (1 mL) を全量フラスコ (10 mL) にとり、アセトンを用いて 10 倍に希釈する(最終濃度 100 µg/mL)<sup>4)</sup>。

⑥ 高純度 N<sub>2</sub> ガス: 測定対象物質および内標準物質クロマトグラムに妨害を生じないもの<sup>6)</sup>

**【装置および器具】** ① マイクロシリンジ: 容量 1~10 µL が量りとれるもの<sup>4)</sup>

② 試料採取装置: 試料採取装置は、捕集管、流量調節装置、ポンプおよびガスメーターを連結したものからなる。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。また、試料採取にあたって装置を組み立てたのち、漏れのないことを確認する。

i) 捕集管: 内径 3~5 mm 程度のガラス製またはステンレス鋼製の管に測定対象物質を吸着・保持し、かつ加熱による脱離を十分にすることができる粒径 60~80 メッシュ (0.2~0.3 mm) の吸着剤を充てんし、両端を石英ウールまたはステンレス鋼製金網で押さえたもの、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<sup>7)</sup>。捕集管を清浄にするための前処理として、加熱炉に捕集管を装着し、高純度 N<sub>2</sub> ガスなどを 50~100 mL/min の流速で 10 分間程度流して捕集管内の空気を十分置換したのち、高純度 N<sub>2</sub> ガスなどを流したまま 300°C 程度で 2 時間以上加熱洗浄し、冷却後、両端を密栓する。前処理後の

捕集管は活性炭入りの密閉できるガラス製または金属製の容器などに保存する。なるべく使用直前に前処理を行う。両端を溶封したものは、長期間の保存が可能である<sup>8)</sup>。

ii) 流量調節装置: 流量を 2~200 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<sup>9)</sup>

iii) ポンプ: ダイアフラム型などの密閉式のポンプで、捕集管を付けた状態で 2~200 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<sup>9)</sup>

iv) ガスメーター: 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、流量調節装置の流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの<sup>9)</sup>

③ 試料導入装置: 試料導入装置の例を図 4.4.5-10 に示す。捕集管の加熱部と、再捕集部 (トラップ部およびクライオフォーカス部、またはそのいずれか) が組み込まれたもの<sup>10)</sup>

試料導入装置の加熱部に装着した捕集管を加熱し、脱離した測定対象物質を再捕集部で濃縮したのち、再捕集部を急速に加熱して気化した測定対象物質をガスクロマトグラフ/質量分析計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、または適当な吸着剤などを充てんした内径 2 mm 以下の細管を取り付け、これらの再捕集部をペルチェ式冷却装置または液体窒素などで-10°C以下に温度制御でき、かつ 80°C/min 程度の昇温速度で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。さらに、捕集管の加熱部および、または再捕集部の後段でスプリットができる装置を備えたもの<sup>11)</sup>

i) 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: 加熱した捕集管から脱離してきた測定対象物質を再捕集するもので、常温あたりから-10~-50°C程度に冷却できるもの<sup>12)</sup>、かつ 30~50 mL/min の流量の脱離ガスが確保できるもの

b) 加熱部: 80°C/min 程度の昇温速度で加熱できるもの

ii) クライオフォーカス部: クライオフォーカス装置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前段で中空細管を液体窒素などで冷却して、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 程度の昇温速度で急速に加熱できるもの

iii) 試料導入装置の分析条件の設定

試料導入装置の分析条件の一例を以下に示す

脱離温度	: 280°C
脱離時間	: 10 min
脱離ガス	: He
脱離ガス流量	: 30 mL/min
トラップ冷却温度	: 5°C
トラップ加熱温度	: 280°C
トラップ加熱時間	: 20 min
ライン温度	: 290°C
バルブ温度	: 280°C

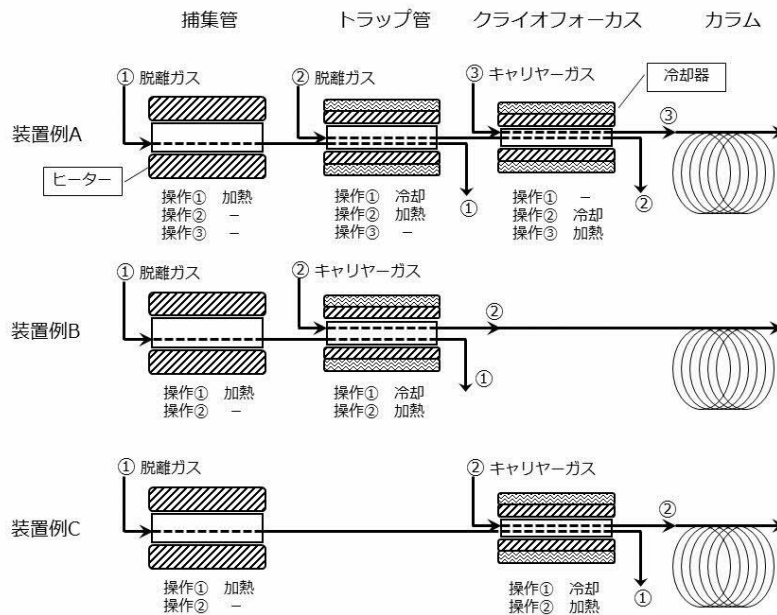


図 4.4.5-10 試料導入装置の例

④ ガスクロマトグラフ/質量分析計<sup>13)</sup>：☞ 4.4.5 13) (1) [装置および器具] ③ に同じ

【試料の採取】 空気試料の採取は、室内では居間および寝室 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。試料採取後、捕集管はアルミ箔などで遮光したのち、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<sup>14) 15)</sup>。

① 室内空気の採取 i) 新築住宅における試料の採取 (おおむね 30 分間採取)：試料採取装置を用い、おおむね 30 分間の採取量が 3~6 L になるように流量を 100~200 mL/min 程度に設定して採取する。ii) 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 時間の採取量が 14~144 L になるように流量を 10~100 mL/min 程度に設定して採取する。

② トラベルブランク：トラベルブランク試験用として、加熱洗浄し密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、室内空気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 試料以上また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。

③ 2 重測定用捕集管：試料は、室内の 2 カ所および室外 1 カ所でそれぞれ 2 回ずつ (2 併行で) 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 試料また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。

【検量線用混合標準濃度系列捕集管の調製】 ① 混合標準原液 (1000 μg/mL) または混合標準液 (100 μg/mL または 10 μg/mL) の適量を 20 mL 全量フラスコに段階的にとり、それぞれに内標準原溶液 (1000 μg/mL) 2 mL を添

加したのちにアセトンを加えて定容とし、検量線用混合標準濃度系列を調製する。

② 検量線用混合標準濃度系列の添加による検量線用捕集管の調製：捕集管を検量線作成用 T 字管に連結し、高純度 N<sub>2</sub> ガスを通気しながら、① で調製した混合標準濃度系列 1 μL をマイクロシリンジを用いて注入、または、捕集管に充てんした吸着剤に直接添加したのちに通気する<sup>16)</sup>。通気は高純度 N<sub>2</sub> ガスを毎分 30~100 mL の流速で 3~5 分間行う。5 段階程度の検量線用混合標準濃度系列捕集管を調製する。

【試験用捕集管の調製】 ① 空気試料試験用捕集管の調製：空気試料を採取した捕集管を検量線作成用 T 字管に連結し、毎分 10~30 mL 程度の高純度 N<sub>2</sub> ガスを流しながら、内標準溶液 (100 μg/mL) 1 μL をマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させる。

② 操作ブランク試験用捕集管の調製：空気試料用の捕集管と同一の未使用の捕集管について①と同様の操作を一連の操作の中で 1 回以上行い、操作ブランク試験用捕集管を調製する<sup>17)</sup>。

③ トラベルブランク試験用および 2 重測定用捕集管の調製：トラベルブランク試験用および 2 重測定用の捕集管について①と同様の操作を行い、それぞれトラベルブランク試験用捕集管<sup>18)</sup>および 2 重測定用捕集管を調製する。

#### 【試験操作】

##### ガスクロマトグラフィー/質量分析条件の一例

カラム : キャピラリーカラム, 5% diphenylpolysiloxane + 95% dimethylpolysiloxane (0.18 mm i.d. × 20 m, 膜厚 0.4 μm)

カラム温度: 70°C (1 min), 70~300°C (20°C/min, 昇温), 300°C (8 min)

キャリアーガス<sup>19)</sup>および流量: He, 全流量 1 mL/min

インターフェース温度: 280°C

イオン源温度: 250°C

イオン化電圧: 70 eV

検出器: 選択イオン検出 (SIM) またはマスクロマトグラフィができるもの

モニターイオンの一例:

測定対象物質	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
DBP	149	205, 223
DEHP	149	167, 279
DBP- <i>d</i> <sub>4</sub>	153	208, 227
DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub>	153	171, 283

**定量:** 試験用捕集管を試料導入装置に装着して前処理を行い、再捕集部の加熱により気化した測定対象物質をガスクロマトグラフ/質量分析計に導入する。全イオン検出法または SIM 法で各測定対象物質のモニターイオンを測定し、それぞれのイオンのクロマトグラムを記録する。得られたピークの保持時間と各測定対象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またはピーク高さを求め、内標準物質のピーク面積またはピーク高さとの比から、あらかじめ作成した検量線より各測定対象物質の重量 (ng) を求める<sup>20)</sup>。

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<sup>21)</sup>。

**計算:** 25°C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<sup>22)</sup>。

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{A_s - A_t}{V \times \frac{273 + 25}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}}$$

C : 25°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<sub>s</sub> : 試料中の各測定対象物質の重量 (ng)<sup>23)</sup>

A<sub>t</sub> : 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<sup>24) 25)</sup>。

V : 空気捕集量 (L)

t : 試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型ガスメーターを使用しているときには、ガスメーターの平均水温 (°C)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型ガスメーターの場合には (P-P<sub>w</sub>) を用いる。ここで、P<sub>w</sub> は試料採取時の平均気温 t (°C) での飽和水蒸気圧 (kPa)

【注解】 \_\_\_\_\_

1) 本法は ISO 16000-6:2021 に対応する。

2) 本法は採取試料の前処理に溶媒を用いないため、前処理操作における溶媒や雰囲気等からの汚染を受けにく

いという利点がある。一方、測定対象のフタル酸エステル類は高沸点で吸着を起こしやすい性質を持つため、試料導入装置内への吸着やクロスコンタミネーションに留意する必要がある。装置内吸着については、分析での待機時間が長くなると空气中フタル酸エステル類の吸着が増加するため、試料の測定前には加熱洗浄した清浄な捕集管を複数本測定しブランクを低減させるとよい。クロスコンタミネーション防止のためには、高濃度の標準物質および試料を測定した後は、加熱洗浄した清浄な捕集管を測定するとよい。

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) 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) 製とする。周囲からの汚染を防ぐ対策として、器具類は残留農薬分析用のアセトン等で超音波洗浄し、金属製のかごやアルミホイル等の上で乾燥させるか、もしくは高温で加熱し清浄にする。使用直前までアルミホイルで覆うなどして、雰囲気からの汚染を防ぐ。清浄後は、試験溶液が触れる部分には手を触れず、ピンセット等を用いる。

5) 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 (たとえば、富士フィルム和光純薬 8 種フタル酸エステル混合標準液、関東化学 フタル酸エステル類混合標準液 (9 種))。

6) 捕集管の加熱洗浄および調製に使用する。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。

7) 市販品には以下のような吸着剤の組み合わせで充てんされているものがある。

Tenax<sup>®</sup> GR + Carboxen<sup>™</sup> B

Carboxen<sup>™</sup> B + Carboxen<sup>®</sup> S-III or Carboxen<sup>®</sup> 1000

Carboxen<sup>™</sup> C + Carboxen<sup>™</sup> B or Carboxen<sup>®</sup> 1000

Tenax<sup>®</sup> TA

8) 新しく調製または購入した捕集管は充てんされた吸着剤の耐用温度にて十分前処理したのち、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°C 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。

9) 質量流量センサーを内蔵し、流量積算機能を備えたポンプを使用してもよい。

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。第一は、捕集管が試料導入装置

に装着されると流路が確保され、加熱して脱離することにより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。第二には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱脱離することによりトラップ管またはクライオフォーカスに再捕集したのち、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。

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てん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、加熱条件など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。

12) トラップ管には石英など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。充てん剤によっては $-20^{\circ}\text{C}$ 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。

13) 対象成分が十分に分離出来れば、カラムの種類および温度条件などは任意に設定してよい。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。

14) ポンプ側および空気取り入れ側を明確にしておく。

15) 室外で塗装工事などが行われており、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。

16) 試料を添加する場合は、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。市販の検量線作成装置を用いてもよい。

17) 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。

18) 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。

19)  $\text{H}_2$  や  $\text{N}_2$  を用いてもよい。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あらかじめ確認すること

20) 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、クロマトグラムのベースライン分離条件などの再検討や、他の分析カラムによる定量を検討する。

21) 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。空気試料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。

22) 質量流量センサーを内蔵し、 $25^{\circ}\text{C}$ の温度換算機能を有するポンプで空気を捕集する場合は、平均温度で補正する必要はない。

23) 2重測定試験の結果、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 $\pm 15\%$ 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。

24) 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を気中濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行ったのち、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。

25) 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（ $\sigma$ ）から求めた定量下限値（ $10\sigma$ ：気中濃度への換算値）が目標定量下限値以下の場合、およ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のち、再度試料採取から行う。