

令和3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」が示す室内空気中化学物質の採取方法と測定方法は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。今年度は室内濃度指針値策定物質の標準試験法における3つの項目として、①VOCの溶媒抽出法（SE法）および加熱脱離法（TD法）の両法における高湿度条件下でのVOCの回収率の評価および除湿剤の有用性、②SE法におけるSVOCの同時分析法の構築、③フタル酸エステル類のSE法およびTD法の2法における同時捕集時の定量値の差異について検討した。その結果、①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、高湿度条件下における除湿剤を用いたVOCの添加回収試験により、VOCは除湿剤に吸着され、回収率が低下する可能性が示唆された。②指針値策定物質を含むSVOC 11物質の完全分離を達成し、良好な回収率および定量下限値が得られた。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、生成状況を注視する必要があることが明らかになった。③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。

研究協力者	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	
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	田中 礼子	横浜市衛生研究所 理化学検査研究課医務職員
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	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	西 以和貴	神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員
大貫 文	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部主任研究員	吉富 太一	神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員
		大嶋 直浩	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部研究員

## 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採取方法と測定方法は、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。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<sup>1)</sup>および候補物質<sup>2)</sup>における標準試験法のリバイス箇所を討議し、その改良方法を開発する。さらに、必要であれば、多機関での妥当性評価を行って標準試験法を確立することを目的としている。

今年度は、①揮発性有機化合物（VOC）の標準試験法である固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法（SE-GC/MS、以下、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（以下、TD法）における高湿度条件下でのVOC回収率の評価および除湿管の有用性、②準揮発性有機化合物（SVOC）であるフタル酸エステル2種および殺虫剤3種のSE法における同時分析法の構築、③フタル酸エステル類におけるSE法およびTD法の2法同時捕集による定量値の比較と、①～③の3項目について検討したので報告する。

### ① 高湿度条件下における除湿管の有用性および定量値への影響

室内空气中化学物質の測定マニュアルにおけるVOCにはTD法およびSE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<sup>3)</sup>。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<sup>4,5)</sup>。そこで、室内濃度指針値策定物質であるトル

エン、エチルベンゼン、スチレン、キシレン（*o*、*m*、*p*-キシレンの3成分）、パラジクロロベンゼン、テトラデカンの6物質（8成分）および室内濃度指針値策定候補物質である2-エチル-1-ヘキサノール（2EH）、2,2,4-トリメチルペンタン-モノイソブチレート（TPMI 2成分）、2,2,4-トリメチルペンタン-ジイソブチレート（TPDI）の3物質（4成分）の計9物質（12成分）について高湿度条件下での添加回収試験を行い、VOCの測定値への影響および除湿管を接続した際の有用性について明らかにすることを目的とし、検討を行った。

## B. 研究方法

### B.1 試薬および試料

VOCはSigma-Aldrich社製の室内大気分析用標準試薬（50成分、100 µg/mLメタノール溶液）および室内大気分析用標準試薬（48成分、1,000 µg/mLメタノール溶液）の混合標準溶液を用いた。2EH、酢酸エチル、酢酸ブチルは富士フイルム和光純薬株式会社製のそれぞれ特級、残留農薬・PCB測定用300倍濃縮検定品、特級を、TPMIはAlfa Aesar社製を、TPDIはSigma-Aldrich社製を用いた。

トルエン-*d*<sub>8</sub>は、TD法では高千穂化学製トルエン-*d*<sub>8</sub>ガス（1 ppm、バランスガス：窒素）を、SE法では関東化学株式会社製トルエン-*d*<sub>8</sub>標準原液（室内環境測定用、1,000 µg/mLメタノール溶液）を用いた。スチレン-*d*<sub>8</sub>は、Sigma-Aldrich社製のNMR用を用いた。

メタノールは関東化学株式会社製の残留農薬・PCB測定用5,000倍濃縮検定品を、二硫化炭素は富士フイルム和光純薬株式会社製作業環境測定用を使用した。

過塩素酸マグネシウムはキシダ化学株式会社製の有機元素分析用（10～24メッシュ）および富士フイルム和光純薬株式会社製の元素分析用（20～48メッシュ）を、塩化カルシウムは和光純薬株式会社製の水分測定用を用いた。

## B.2 除湿管および捕集管

市販の除湿管はジーエルサイエンス株式会社製水分除去フィルターセット (10 g) および光明理化学工業株式会社製北川式ガス検知管840除湿管を使用した。1度使用した水分除去フィルターセットはガラス容器を洗浄後乾燥させ、新たな除湿剤を充填して再度実験に使用した。その他の自作除湿管作製器具として、株式会社パーキンエルマー製加熱脱着用チューブおよび柴田科学株式会社製ガラスろ過器を使用した。除湿剤の漏出防止には、ジーエルサイエンス株式会社製石英ウールFineまたはtantore社製PTFEメッシュテフロンネット (80メッシュ) を用いた。

TD法における捕集管は、SUPELCO社製Tenax TA (60/80メッシュ) およびTenax GR (60/80メッシュ) のガラス製を用いた。これらの捕集管は、使用前に清浄窒素を通気しながら加熱し、分析の妨害成分を除去した。加熱後は、活性炭入りの気密瓶中で保管し、概ね1か月以内に使用した。拡散防止キャップは株式会社パーキンエルマー製Diffusion Limiting Capを用いた。SE法における捕集管は、柴田科学株式会社製カーボンビーズアクティブ (スタンダード型) およびヤシガラ活性炭 (スタンダード型) と株式会社ガステック製活性炭チューブ (粒状活性炭) および活性炭チューブ (ヤシガラ) を用いた。

## B.3 装置および器具

試料採取のポンプは、TD法ではジーエルサイエンス株式会社製SP208-100 DualおよびSP208-20 Dual II を、SE法ではジーエルサイエンス株式会社製SP208-100 Dual、株式会社ガステック製GSP-250FT、GSP-400FTおよびGSP-2LFTを用いた。

分析にはガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用い、TD法およびSE法で使用したそれぞれの装置および分析条件をTable 1 およびTable 2に示した。

高湿度空間は、クリーンルーム内に設置の株式会社日立製作所製クリーンベンチ (内寸法 (概算) : w 800 mm×d 600 mm×h 750 mm) を用いて作製し、加湿はシャープ株式会社製加湿器HV-G50で行った。温度および湿度の測定は、T&D社製おんどりTR-72S およびTR-72nwを用いた。

## B.4 検量線の作製

検量線および添加用標準液 (以下、標準液) は、室内大気分析用標準試薬、酢酸エチル、酢酸ブチル、2EH、TPDIおよびTPMIを混合し、1、4、10、20、50、100、200、500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  となるよう、メタノールで適宜希釈して作製した。なお、本実験では酢酸エチルと酢酸ブチルについては検討対象としていないが、すべての標準液において含有する標準物質を一致させるために添加した。

TD法の検量線用捕集管は、空の捕集管に標準液1  $\mu\text{L}$  を負荷した後、清浄窒素を約100  $\text{mL}/\text{min}$  の流量で5分間通気して作製した。内部標準物質 (Internal standard, IS) は、測定時に加熱脱着装置に付属の自動添加装置を用いて添加した。検量線は最大で1~500 ngの間の8点とした。

SE法で検量線の作製および抽出に使用する溶媒 (以下、抽出溶媒) は、二硫化炭素にトルエン- $d_6$  およびスチレン- $d_8$  を加え、それぞれの二硫化炭素中濃度が1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  となるように調製したものを使用した。検量線溶液は、標準液のそれぞれ10  $\mu\text{L}$  を抽出溶媒1  $\text{mL}$  に添加し、10、40、100、200、500、1000、2000、5000  $\text{ng}/\text{mL}$  とした。検量線は最大で10~5000  $\text{ng}/\text{mL}$  の間の8点とした。

TD法およびSE法ともに、バックグラウンドやブランクにおける低濃度域での定量では、定量値に応じた定量値近傍の範囲の検量線を作成した。また、定量値はブランク試料の値 (複数測定している場合はその平均値) を減算して算出した。

## B.5 SE法における抽出方法

捕集剤からの抽出には、B.4で前述の抽出溶媒を用いた。10 mL 遠沈管に試料から取り出した石英ウールおよび捕集剤を（石英ウールへの吸着確認の実験ではそれぞれを別の遠沈管に）入れ、抽出溶媒 2 mL をホールピペットで加えた。これを1時間振とうして抽出した後、上清をバイアルに取り試験溶液とした。なお、浮遊物が確認された際には、必要に応じて3,000 rpmで10分間遠心分離を行った。

## B.6 高湿度条件下における添加回収試験の試料

### B.6.1 添加回収試験の添加量の設定

室内濃度指針値のうち、最も濃度の低いキシレンの濃度から添加量を設定した。すなわち、指針値の10分の1の濃度である20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としたが、キシレンには3種の異性体があることを考慮し、さらにその3分の1となる濃度を添加濃度とした。また、添加量の算出に使用する空気採取量は、居住住宅における一般的な試料採取量であるTD法は14.4 L、SE法は144 Lとし、これらをもとに添加量を算出すると、TD法では96 ng、SE法では960 ngとなることから、添加試料の濃度調整の容易さを考慮し、実際の添加量はTD法では100 ng、SE法では1000 ngとした。

ブランク試料は実験ごとに1試料以上作製することとし、添加回収試験の試料と同じ種類の捕集管および除湿管に標準液を添加せずに空気を吸引して作製した。

### B.6.2 TD法における添加回収試験の試料作製

TD法における添加は、標準液の20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ を5  $\mu\text{L}$ または100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ を1  $\mu\text{L}$ とし、それを捕集管に接続した除湿管における吸気側の石英ウール等に添加後、通常の試料採取操作と同様に空気を吸引して作製した。除湿管を使用しない際は、捕集管における吸気側のガラ

スフリット等に標準液を添加し、通常の試料採取操作と同様に空気を吸引して作製した。

通気量は、10 mL/minで24時間または100 mL/minで144分の14.4 Lとした。除湿管を使用せずに流速10 mL/minで空気を吸引する際は、拡散防止キャップを使用した。

### B.6.3 SE法における添加回収試験の試料作製

SE法における添加は、標準液の200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ を5  $\mu\text{L}$ とし、それを捕集管に接続した除湿管における吸気側の石英ウール等にした後、通常の試料採取操作と同様に空気を吸引して作製した。除湿管を使用しない際は、捕集管における吸気側の石英ウール等に、標準液を添加し、通常の試料採取操作と同様に空気を吸引して作製した。

通気量は、100 mL/minで24時間または500 mL/minで288分の144 Lとした。

## B.7 定量値の算出

定量は、測定対象物質の面積値をISであるトルエン- $d_8$ の面積値で除した値を使用して行った。*o*、*m*、*p*-キシレンの3成分は*o*-キシレンと*m*、*p*-キシレンに、TPMIは2成分に分けて行った。SE法におけるサロゲートによる補正を行ったスチレンの定量は、スチレンの面積値をスチレン- $d_8$ の面積値で除した値を使用した。定量値は、添加回収試料の値からブランク試料の値（複数測定している場合はその平均値）を減算して算出した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 高湿度条件の作成

高湿度空間は、クリーンベンチ内に加湿器を設置して作製した。クリーンベンチは、その本来の用途から完全密閉空間とはならないため、クリーンベンチ外との空気の入れ換えが起り、温度や湿度について外部の影響を受けることが予想された。そこで、クリーンベンチ内外の温度と湿度の変化を測定し、高

湿度空間の評価を行った。その結果、クリーンベンチ外は完全空調のクリーンルームとなっているため設定温度に達すると冷房または暖房が入りある程度一定の室温に保たれるが、それとともに室内の温度や湿度も変化していた (Fig. 1)。クリーンベンチ内は温度や湿度がクリーンベンチ外の温度や湿度の変化に連動して変化しており、この変化はクリーンベンチ外の空気が流入したことによるものと考えられた。そこで、クリーンベンチ全面のドア上部にあるすき間をアルミホイル等で塞いだところ、クリーンベンチ内の温度や湿度の変化が多少改善したことから、本実験では状況に応じてクリーンベンチ全面のドア上部をアルミホイル等で塞ぐこととした。一方、全体を通して見られる細かな楕形の湿度変化は、加湿器を自動加湿モードで使用した際に確認され、弱運転モード (連続運転) では見られなかった。したがって、この楕形の湿度変化は、加湿器の特性によるものと考えられた。

Fig. 1は加湿器の自動加湿モードや弱運転モードでドア上部のすき間を塞いだ条件等、いくつかの実験条件が混在しているが、算出された平均湿度は73.2~90.3% (平均値: 82.9%)、平均温度は20.4~23.8°C (平均値: 22.1°C) であり、実験中高い湿度が概ね維持できていると考えられた。実際の室内空間における空気採取において、室内の温度や湿度はエアコンや暖房器具の使用等により一定の変化が起こるものと考えられるため、本実験では、本チャンバーを用いて、以降の高湿度条件の実験を行うこととし、回収率等の比較に係る評価は、平均湿度を用いることとした。

## C.2 装置定量下限値の算出

装置定量下限値 (IQL) は、検量線のクロマトグラムについて、それぞれのピーク高さとピーク近傍におけるノイズ高さを比較し、その比が10以上となる最低濃度とした。したがって、本実験におけるIQLは、TD法では1 ng

(空气中換算濃度: 約0.007  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  相当)、SE法では2EHおよびTPDIが40 ng/mL (空气中換算濃度: 約0.556  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  相当)、その他の物質は10 ng/mL (空气中換算濃度: 約0.139  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  相当) であった。なお、本実験ではSE法における溶出溶媒量を2 mLとしたため、TD法におけるIQLの空气中換算濃度はSE法の概ね20分の1となっているが、SE法における溶出量を1 mLとした場合は、10分の1となる。

## C.3 市販の除湿管の調査

室内空气中化学物質の測定マニュアルにおける除湿管は、「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。」が推奨されている。現在市販されている除湿管を調査した結果、捕集剤の材質や充填量が明らかでない製品が多く、測定マニュアルに完全に合致する製品はないことが分かった。本実験では、北川式ガス検知管840除湿管および水分除去フィルターセットを使用したため、これらの製品について、室内空気の試料採取時に使用する際の特徴を記載する。

北川式除湿管は検知管の除湿が目的であり、組成はけい藻土98%および硫酸2% (重量不明) からなる。測定マニュアルの組成とは異なるが、安価のため使い捨てができ、取り扱いが簡便である。一方、水分除去フィルターセットは組成が過塩素酸マグネシウム10 gおよび石英ウールと測定マニュアルとほぼ合致しており、使用后、詰め替えが可能である。しかし、非常に高価であり、石英ウールの充填量が多いため、吸着性のある物質は低回収となることが懸念される。また、吸気部分の開口部の面積が大きいため、低流量のポンプ吸引においては拡散の影響を配慮する必要がある。このように2製品は室内空気の試料採取時に適用できるか不明であったが、市販品としてすぐに使用でき、自作よりも除湿管間の

ばらつきを抑えられると推察されたため、本実験では自作と併せて検討に用いることとした。

#### C.4 高湿度条件下における除湿管使用時のTD法での回収率の比較

高湿度条件下における除湿管使用時のTD法での添加回収試験として、除湿管および捕集管の組み合わせを、C.4.1 北川式除湿管+Tenax TA、C.4.2 水分除去フィルター+Tenax TA、C.4.3 自作除湿管A+Tenax TA、C.4.4 自作除湿管B+Tenax TA、C.4.5 自作除湿管C+Tenax TA、C.4.6 自作除湿管A+Tenax TA（流速変更）、C.4.7 自作除湿管D+Tenax GR、C.4.8 自作除湿管E+Tenax TAの8種の条件について検討を行った。それぞれの捕集剤および充填量はTable 3に示す。

##### C.4.1 北川式除湿管+Tenax TA

除湿管に北川式除湿管、捕集管にTenax TAを用いて、高湿度条件下における添加回収試験を行った。その結果、通気後の除湿管は内部が結露しており、除湿管と捕集管をつなぐチューブ内に水滴が確認された (Fig. 2)。この水滴について、pH試験紙を用いてpHを測定したところ1未満であり、強い酸性を示した。北川式除湿管の除湿剤には硫酸が含まれていることから、この水滴は除湿しきれなかった水分が凝結したものと考えられた。一方、ポンプは通気途中で自動停止していた。これは、水分により除湿管が詰まり、吸引ができなくなったためと考えられた。これらの結果から、高湿度下における室内空気の捕集には北川式除湿管は使用できないことがわかった。

##### C.4.2 水分除去フィルター+Tenax TA

除湿管に水分除去フィルターセット、捕集管にTenax TAを用いて、10 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下での添加回収試験を行った。除湿管の有無によるVOCの回収率を比較した結果、除湿管を使用しない場合の回収率（3併行の平均）は、78～110%と

なり良好であった (Table 4)。一方、除湿管を使用した場合は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンの回収率は80～100%と良好であったが、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は10%未満と低かった。水戸部らは、捕集管としてCarbopack Bを、除湿剤として過塩素酸マグネシウムを用いた際のTD法における回収率について検討しているが、除湿管使用の際、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンの回収率は良好であったと報告しており、今回の結果と一致した<sup>5)</sup>。また、除湿管を使用しない場合は、水分の影響で除湿管使用の際のピーク形状が崩れ、正確な定量が困難であったと報告しているが、これはCarbopack Bがグラファイトカーボンブラック基材であるため、水分を保持したためと考えられた。本実験で使用したTenax TAは水への親和性が小さいため、除湿管不使用の際でも水分の影響を受けることがなく、良好な回収率であったと考えられた。

通気後の除湿管は上部の10%程度が潮解していた。したがって、居住住宅においてTD法で室内空気を採取する際には、10 g程度の除湿剤でも十分に除湿可能であると考えられた (Fig. 3)。

##### C.4.3 自作除湿管A+Tenax TA

除湿管には洗浄後の水分除去フィルターセットのガラス容器に石英ウールと過塩素酸マグネシウム（10～24メッシュ）を約10 g充填したものを、捕集管にTenax TAを用いて、10 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下での添加回収試験を行った。除湿管の有無によるVOCの回収率を比較した結果 (Table 5 (1))、除湿管を使用しない場合の回収率（3併行の平均）は、80～140%であった。TPMIの回収率が130%を超え、相対標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) も大きくなっているが、この条件で概ね測定は可能

であると考えられた。一方、除湿管を使用した場合は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンの回収率は11～62%とC.4.2に比べて全体的に回収率が低かった。このことから、加湿の有無が回収率に与える影響を確認するため、加湿せず（平均湿度26.4%）、除湿管の有無によるVOCの回収率を比較した。その結果、除湿管を使用しない場合の回収率は80～100%と良好な結果であったが、除湿管を使用した場合は高湿度条件下同様、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンの回収率は11～57%であった（Table 5 (2)）。これらの結果から、自作除湿管Aを使用した実験ではC.4.2に比べて全体的に回収率が低いことが分かった。また、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は加湿の有無に関係なく、C.4.2と同様に10%未満であり、市販品と自作に関わらず低くなる傾向が見られた。

有害大気汚染物質測定方法マニュアルによると、大気分析では24時間採取で10 L程度となるように流量を調節するとされており、これを1分あたりの流速に換算すると約7 mL/minの流速となる<sup>6)</sup>。本実験では10 mL/minの流速で吸引していること、またFig. 3のように除湿剤である過塩素酸マグネシウムが潮解していることから考えると、内径は大きいものの除湿管から捕集管へ向かっての通気はなされているものと推察された。一方、衛生試験法注解では、除湿管として内径5 mm×長さ60 mm程度のものを使用するとされている<sup>7)</sup>。今回使用した市販の除湿管の内径は約9 mmであり、衛生試験法注解よりも大きかった。したがって除湿管を接続した場合は、捕集管のみの場合と比較して空気の流れは緩やかになっていると考えられ、拡散等による影響を受けやすい可能性があると考えられた。また自作の捕集管では、標準物質を添加する石英ウールの厚さに偏りがで

き、試料を添加した部位と空気の通り道にずれが生じて、捕集する空気が流れやすい部分から通気されることで、捕集剤へと物質が十分に拡散していかなかった可能性も考えられた。

#### C.4.4 自作除湿管B+Tenax TA

自作除湿管Aで拡散の影響が示唆されたため、加熱脱着用チューブ（内径約4 mm×長さ約90 mm）に石英ウールと過塩素酸マグネシウム（20～48メッシュ）を約0.7 g充填した吸気部の内径が小さい自作除湿管Bを作成し（Fig. 4）、捕集管にTenax TAを用いて、10 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下での添加回収試験を行った。その結果、除湿管を使用した場合の指針値策定6物質の回収率（3併行の平均）は80～120%となり、これまで除湿管の使用により低下する傾向が確認されたテトラデカンの回収率は、本実験では良好であった（Table 6）。しかし、スチレンのばらつきが非常に大きかった。これは、添加量100 ngに対しブランクの定量値が180 ngと非常に大きかったことから、バックグラウンドがばらつきの要因の1つとして考えられた。一方、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は、これまでの結果と同様に低かった。

この実験では、除湿管と捕集管の内径差による影響は排除できたと考えられるが、通気後の除湿管内の過塩素酸マグネシウムは、Fig. 5に示す通り完全に潮解していたことから、今回の実験条件（平均湿度79.8%、採取量14.4 L）では、0.7 g以上の過塩素酸マグネシウムが必要であったと思われる。したがって、加熱脱着用捕集管に除湿剤を充填した除湿管は、湿度によりその容量が不足することがわかった。また、加熱脱着用捕集管にこれ以上の過塩素酸マグネシウムを充填することは不可能であったことから、実用的ではないと考えられた。

#### C.4.5 自作除湿管C+Tenax TA

これまでの結果から、除湿管の使用により

2EH、TPMIおよびTPDIの回収率が低くなり、除湿管本体または充填剤への吸着が疑われた。石英ウールへの吸着の影響を調べるため、ガラスろ過器（内径12 mm×高さ27 mm）に、過塩素酸マグネシウム（20～48メッシュ）を約2 g充填し、吸気側はアルミホイルで覆った石英ウールを使用しない除湿管を自作し、通気口は、吸気部の口径が大きいことを考慮して、標準液を添加する際にマイクロシリンジで開けた穴とピンセットで開けた数か所の穴を使用した。捕集管にTenax TAを用いて、10 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下での添加回収試験を行った。2日で各2併行の結果、両日ともに低めの回収率であった（Table 7）。実験日1と2におけるトルエンおよび実験日2におけるスチレンを除く指針値策定6物質の回収率は、70%を下回っていた。このうち、エチルベンゼン、キシレンおよび実験日1のスチレンの回収率は58～69%と60%前後であったものの、パラジクロロベンゼンは30%前後、テトラデカンは20%未満であった。また、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率も同様に低かった。

通気後の除湿管内の過塩素酸マグネシウムは、半分程度しか潮解していなかったことから、今回の実験では最後まで除湿はされていたと考えられた（Fig. 6）。また、拡散の影響は、空気の通り道を限定したことにより排除できていたものと考えられた。今回の実験では石英ウールを使用しなかったものの回収率が低かったことから、新たな問題点としてガラスろ過器のガラスメッシュ部分への吸着の可能性も考えられた。

#### C.4.6 自作除湿管A+Tenax TA（流速変更）

拡散等の影響を確認する目的で、ポンプの流速を上げた実験を行った。除湿管にはC.4.2と同様の自作除湿管Aを、捕集管にTenax TAを用いて添加回収試験を行い、通気は100 mL/minで144分間として、これまでの実験と同様の通気量（14.4 L）となるよう

にした。その結果、高湿度を行った場合は、C.4.2とほぼ同等だった（Table 8 (2)）。除湿管を使用しない場合の回収率（3併行の平均）は65～91%となり、概ね良好であった。C.4.2と比較して低めとなった原因の詳細は不明であるが、2併行目の回収率が全ての物質で低くなっていることから、添加時のインジェクションミス等が考えられた。一方、除湿管を使用した場合の回収率は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンで63～84%と概ね良好であったが、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は10%未満と低かった。次に、加湿の有無による回収率の変化についてもあわせて検討したが、加湿を行わなかった場合も、ほぼ同等の結果となった（Table 8 (2)）。除湿管を使用しない場合の回収率は、76～92%で良好であった。除湿管を使用した場合の回収率は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンで67.7～85.0%と概ね良好であったが、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は10%未満となり低かった。これらの結果から、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は、湿度や流速に関係なく低くなっており、除湿剤への吸着が疑われる結果となった。

#### C.4.7 自作除湿管D+Tenax GR

除湿管には水分除去フィルターセットのガラス容器を洗浄後、石英ウールに代わりテフロンメッシュと過塩素酸マグネシウム（10～24メッシュ）を約10 g充填し、吸気側をアルミホイルで覆った。通気口は吸気部の口径が大きいことを考慮して、標準液を添加する際にマイクロシリンジ等で数か所の穴を開けた。捕集管にTenax GRを用いて、10 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下での添加回収試験を行った結果、除湿管を使用しない場合の回収率（3併行の平均）は、91～120%とすべての物質で良好な結果であ

った (Table 9)。除湿管を使用した場合は、トルエンとスチレンで77%、87%と良好であったが、それ以外の物質では60%を下回り、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIは10%未満とこれまでの結果と同等の結果であった。Tenax GR捕集管を使用したTD法における測定では、Tenax TAと同様に湿度が高い状況でも除湿管なしで測定可能であることがわかった。

#### C.4.8 自作除湿管E+Tenax TA

これまでの結果から、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は、捕集管に関係なく過塩素酸マグネシウムを除湿管として使用する場合に低下する傾向が見られることがわかった。そこで他の除湿剤として塩化カルシウムを使用した際の回収率について検討した。除湿管には水分除去フィルターセットのガラス容器を洗浄後、石英ウールと塩化カルシウムを約10 g充填し、吸気側は石英ウールを使用せずにアルミホイルで覆ったものを、通気口は、吸気部の口径が大きいことを考慮して、標準液を添加する際にマイクロシリンジでアルミホイルに開けた穴を使用した。捕集管にTenax TAを用いて、10 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下における添加回収試験を行った。その結果、回収率 (3併行の平均) はC.4.2における過塩素酸マグネシウムを用いた際とほぼ同等の結果となり、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンについては83~120%と良好な結果であったが、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIについては低かった (Table 10)。通気後の自作除湿管Eは塩化カルシウムの一部が潮解していた (Fig. 7)。

#### C.4.9 高湿度条件下におけるTD法のまとめ

高湿度条件下において8種の条件でTD法の添加回収試験を行った結果、どの条件においても、除湿管を使用しない場合はすべての物質で良好な回収率 (3併行の平均) が得ら

れた。一方で、除湿管を使用しない場合はトルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンは良好な回収率を示すが、テトラデカン、2EH、TPMIおよびTPDIについては回収率が低いという結果になった。この現象は、除湿剤である過塩素酸マグネシウムや塩化カルシウムへのVOCの吸着が疑われた。トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンが測定対象の分析については、捕集管やGC-MSへの継続的な負担を考慮すると除湿管は有用であるが、水への親和性が小さいTenax TAやTenax GR等の捕集管を用いる際は除湿管がなくても、高湿度条件下での室内空気のVOCの捕集には影響なく良好な回収率で分析が可能であることが明らかになった。

#### C.5 高湿度条件下におけるSE法での回収率の比較

高湿度条件下におけるSE法での添加回収試験として、除湿管および捕集管の組み合わせを、C.5.1 水分除去フィルター+カーボンビーズアクティブ、C.5.2 自作除湿管F+カーボンビーズアクティブ、C.5.3 自作除湿管A+カーボンビーズアクティブ (流速変更)、C.5.4 活性炭チューブ (粒状活性炭およびヤシガラ)、C.5.5 カーボンビーズアクティブおよびヤシガラ活性炭の5種の条件について検討を行った。

##### C.5.1 水分除去フィルター+カーボンビーズアクティブ

除湿管に水分除去フィルターセット、捕集管にカーボンビーズアクティブ (スタンダード型) を用いて、100 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下における添加回収試験を行った。除湿管の有無によるVOCの回収率を比較した結果 (Table 11)、除湿管を使用しない場合の回収率 (3併行の平均) は、2EHとTPDIを除き72%~97%と良好であった。

2EHとTPDIの回収率は回収率が低下しているが、それぞれ69.3%、65.8%と概ね70%程度の回収率が得られていた。RSDはスチレンとTPDIでそれぞれ19%、23%と大きかった。添加試料の溶液中濃度が500 ng/mLに対して、スチレンとTPDIのブランクの濃度がそれぞれ522.6 ng/mL、182 ng/mLであったことから、バックグラウンドが大きいことがばらつきの原因ではないか考えられた。一方、除湿管を使用した場合は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンについては77%~98%と良好であったが、テトラデカンは52%、2EH、TPMIおよびTPDIは20%未満と低かった。したがって、TD法ほどではないが、SE法においても除湿管を使用することで一部の物質の回収率が低くなることがわかった。

通気後の除湿管は、Fig. 8のように4分の3程度が潮解していた。したがって、SE法でも10 g程度の除湿剤があれば十分除湿可能であると考えられた。仮に、除湿剤への吸着がテトラデカンの回収率低下の原因と仮定すると、過塩素酸マグネシウムが潮解することによって吸着されにくくなる可能性が示唆された。また、SE法はTD法と比較して添加量が増えて通気量が多くなったことにより、捕集管へと流れていったテトラデカンの絶対量が増えた可能性も考えられた。

また、除湿管に充填されている石英ウールによる影響を確認するため、除湿管吸気部（添加部位）の石英ウールについて、捕集剤と同様に抽出操作を行い、その回収率を測定した。対象とした物質のGC-MSピークは、2EHと*m,p*-キシレンの一部の試料において確認されたが、その量はそれぞれ1.4%および4.6%と非常に少なく、ほぼすべての物質について検出されないかブランク値以下となっていた。この結果から、使用した石英ウールは対象とした11物質をほとんど吸着せず、回収率に大きな影響を与えないと考えられた。

### C.5.2 自作除湿管F+カーボンビーズアクティブ

除湿管には水分除去フィルターセットのガラス容器を洗浄後、石英ウールに代わりテフロンメッシュを用い、塩化カルシウムを約9 g充填し、テフロンメッシュで吸気側を押さえ、さらに吸気口をアルミホイルで覆ったものを使用した。通気口は、吸気部の口径が大きいことを考慮して、標準液を添加する際にマイクロシリンジで開けた穴を使用した。捕集管にカーボンビーズアクティブ（スタンダード型）を用い、100 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下における添加回収試験を行った。除湿管の有無によるVOCの回収率を比較した結果（Table 12）、除湿管を使用した場合の回収率（3併行の平均）は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンについては72%~98%と良好であったが、テトラデカンは45%、2EH、TPMIおよびTPDIは5%未満と低かった。この結果は、これまでの結果とほぼ同等であった。したがってSE法で塩化カルシウムを除湿剤とした際も、過塩素酸マグネシウムと同等となることがわかった。通気後の除湿管は、3分の2程度が潮解していた（Fig. 9）。

### C.5.3 自作除湿管A+カーボンビーズアクティブ（流速変更）

除湿管に自作除湿管A、捕集管にカーボンビーズアクティブ（スタンダード型）を用いて、高湿度条件下における添加回収試験を行った。通気は500 mL/minで288分間として、これまでの実験と同様の通気量（144 L）となるようにした。除湿管を使用した場合の回収率（3併行の平均）は、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンについては75%~92%と良好であった（Table 13）。一方、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率は15%未満と低く、これまでの結果とほぼ同等であったが、テトラデ

カンの回収率は60%とTD法に比べて改善している傾向が見られた。500 mL/minの流速では、拡散による影響はほぼないものと考えられることから、2EH、TPMIおよびTPDIは、除湿管への吸着が疑われた。

#### C.5.4 活性炭チューブ (粒状活性炭およびヤシガラ)

除湿管は使用せずに、捕集管に活性炭チューブ (粒状活性炭) および活性炭チューブ (ヤシガラ) を用い、100 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下における添加回収試験を行った。粒状活性炭における2EHの回収率 (3併行の平均) は67%、ヤシガラにおける2EHおよびTPMIの回収率はそれぞれ66%、65%および69%と60%台後半であった (Table 14)。また、スチレンの回収率は60%および54%であったが、スチレン- $d_8$ で補正することで改善し、それぞれ83%、84%となった。3併行は10%未満であり、ばらつきも少なかった。したがって、活性炭チューブの粒状活性炭およびヤシガラのどちらにおいても、除湿管なしで対象とした11物質を概ね問題なく測定できると考えられた。

#### C.5.5 カーボンビーズアクティブおよびヤシガラ活性炭

除湿管は使用せずに、捕集管にカーボンビーズアクティブ (スタンダード型) およびヤシガラ活性炭 (スタンダード型) を用い、100 mL/minで24時間の通気による高湿度条件下における添加回収試験を行った。カーボンビーズのスチレンとヤシガラ活性炭のスチレン、2EHおよびTPMIの回収率 (3併行の平均) がそれぞれ67%、56%、61%、70%と70%未満であった (Table 15)。スチレンの回収率は、スチレン- $d_8$ で補正することで改善し、カーボンビーズでは87%、ヤシガラ活性炭では96%となった。これらの結果から、対象とした11物質は、カーボンビーズアクティブおよびヤシガラ活性炭でも、除湿管を使用せずに概ね問題なく測定できると考えられた。

#### C.5.6 加湿による破過および捕集剤の湿潤による吸着力への影響の検討

姫野らは、カーボン系の捕集剤を使用した際、相対湿度が低い場合にVOCが優先的に捕集剤に吸着されるが、相対湿度が高くなると水蒸気との競争吸着となり、特に低濃度のVOCは吸着しにくくなると報告している<sup>5)</sup>。本実験では、添加回収試験において高湿度条件下でも概ね良好な回収率が得られており、捕集剤へ十分吸着されていると考えられるが、捕集管の排気側に2段目の捕集管を連結し、破過による影響を確認することとした。C.5.4およびC.5.5の実験の際、捕集管に2段目の捕集管を接続し、2段目の捕集剤についても同様の抽出・定量操作を行うことで、破過の影響による影響を確認した。試験はそれぞれ1試料ずつ行った。その結果、定量値はブランクと同程度、もしくはごく微量となった (data not shown)。よって、今回使用した捕集管では破過は起こっていないものと考えられた。

添加回収試験では、通常の試料採取とは異なり、ポンプ作動開始後の比較的早い時間で、添加したサンプルが捕集剤へ吸着されていると考えられる。そこで、捕集剤をある程度湿潤させた後に試料を添加した添加回収試験を行い、捕集剤の湿潤による影響を確認した。すなわち、カーボンビーズアクティブに100 mL/minで12時間通気を行って湿潤させ、その後標準液を添加し、添加後は再び100 mL/minで12時間通気した。その結果、スチレン、2EH、TPMI-1およびTPDIの回収率 (3併行の平均) がそれぞれ53%、61%、69%および70%と70%未満であった (Table 16)。スチレンの回収率は、スチレン- $d_8$ で補正することで改善し、76%となった。これらの結果から、対象とした11物質は、一部回収率が70%を下回るものがあったものの、カーボンビーズアクティブが湿潤した状態でも十分吸着されており、概ね問題なく測定が可能である

と考えられた。

#### D. ①のまとめ

指針値策定6物質および候補3物質の計9物質について、高湿度条件下における添加回収試験を行った。TD法およびSE法ともに、除湿管を使用した際、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼンおよびパラジクロロベンゼンのテトラデカンを除いた指針値策定物質については良好な回収率が得られたが、2EH、TPMIおよびTPDIの回収率が大きく低下することがわかった。また、テトラデカンの回収率はTD法およびSE法ともに低下するものの、SE法ではTD法ほど大きく低下しなかった。また、回収率は吸引の際の流速を変化させても大きく変わらないことがわかった。したがって回収率低下の原因は、主に除湿管への吸着であると考えられた。除湿剤としては、過塩素酸マグネシウムおよび塩化カルシウムともに同等の結果であった。一方で、TD法の2種の捕集管およびSE法の4種の捕集管で本高湿度条件では、除湿管がなくてもVOCは概ね良好な回収率とピーク形状が得られたため、通常の新築および居住住宅におけるVOC測定では、TD法およびSE法ともに除湿管を使用せずに測定することが望ましいと考えられた。

#### ② SVOCの同時分析法の開発

室内空气中化学物質の測定マニュアルにおけるSVOCには、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SE法が示されている。昨年度の先行研究において、我々はフタル酸エステル類の改良試験法を利用し、殺虫剤3成分の分析に適応可能なこと、開発した手法が妥当であることを確認した<sup>8)</sup>。このような背景から、SVOCのSE法における改良試験法で検討した一連の条件を用いて、その他6種のフタル酸エステル類を含めた計11物質の同時分析法の開発を目的とした。

## B. 研究方法

### B.1 試薬および試料

クロロピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ標準品はAccuStandard社製、フタル酸ジ-*n*-ブチル- $d_4$ 、フタル酸ビス2-エチルヘキシル- $d_4$ 、フタル酸エステル類8種混合および2-*sec*-ブチルフェノールは富士フィルム和光純薬株式会社製、クロロピリホス- $d_{10}$ は関東化学製、アセトンは関東化学製フタル酸エステル分析用、捕集剤はジーエルサイエンス株式会社製AERO LE Cartridge SDB400HFを使用した。

### B.2 混合標準試料の調製

混合標準試料はクロロピリホスが1  $\mu\text{g/mL}$ 、その他ダイアジノン、フェノブカルブ、フタル酸エステル類が各4  $\mu\text{g/mL}$ となるようアセトンで調製した。これを段階希釈し、クロロピリホスは1, 2, 5, 10, 20, 50, 100  $\text{ng/mL}$ を、その他は4, 8, 20, 40, 80, 200, 400  $\text{ng/mL}$ の混合標準試料をそれぞれ調製した。混合内部標準溶液の調製はクロロピリホス- $d_{10}$ を0.1  $\mu\text{g/mL}$ 、フタル酸ジ-*n*-ブチル- $d_4$ とフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)- $d_4$ を1  $\mu\text{g/mL}$ となるようアセトンで希釈した。各検量点の混合標準試料を1 mL正確に採り、混合内部標準溶液を100  $\mu\text{L}$ 加え、分析試料とした。

### B.3 添加回収試験用試料の調製と定量下限値の算出

クロロピリホス 0.1  $\mu\text{g/mL}$ 、ダイアジノン 0.35  $\mu\text{g/mL}$ 、フェノブカルブ 0.5  $\mu\text{g/mL}$  の添加用標準混合液を調製し、捕集剤に 100  $\mu\text{L}$  添加した。また、フタル酸エステル類は別途、1  $\mu\text{g/mL}$  の添加用標準液を調製し、200  $\mu\text{L}$  添加した。添加した捕集剤は室温下でアセトンを乾燥させた後、通気ポンプに接続し 1 L/min で24時間、室内空気を通気したもの、通気せずに24時間放置した2系統をそれぞれ  $n=5$  で調製した。また、通気した場合およ

び通気を行わなかった場合の捕集剤ブランク試料も調製した。次に、石英フィルターおよび捕集剤を 10 mL の遠沈管に採り、アセトン 5 mL を正確に加えた後、20 分間超音波抽出した。3000 rpm で 10 分間遠心処理し、その上清 1 mL を正確に採り、混合内部標準溶液を 100  $\mu$ L 加え、分析試料とした。GC-MS の分析条件は Table 17 に示す。また、定量下限値 (Limit of Quantification, LOQ) の算出は、添加回収試験で得られた濃度の標準偏差の 10 倍 (10 $\sigma$ ) より算出した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 殺虫剤3成分とフタル酸エステル類の同時分析系の検討

殺虫剤 3 物質とフタル酸エステル類 8 物質の分離は、昨年度と同様に、分離カラムとしてジメチルポリシロキサンにフェニル基が 5% 程度結合した VF-5MS を用い、昇温条件を一部改変することで一斉分離を試みた。また、モニターイオンはフタル酸エステル類については、共通するフラグメントイオンである  $m/z$  149 を選択した<sup>9)</sup>。上記の条件で分析した結果、殺虫剤 3 成分とフタル酸エステル類 8 成分の完全分離を達成した (Fig. 10)。室内濃度指針値は策定から 20 年以上が経過していることから、現在の技術進展に合わせて、追加すべき SVOC が増加するものと思われる。今回、分析したフタル酸エステル類 8 成分は指針値が設定されているフタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) およびフタル酸ビス 2-エチルヘキシル (DEHP) の他、ヒトへの安全性が懸念される成分を含んでおり、今後、室内濃度指針値の項目に追加する上で、分離の知見は重要な情報と考えられた。

次に、殺虫剤 3 成分とフタル酸エステル類を捕集剤へ添加し、回収率と LOQ の算出を行った。室内濃度指針値は、殺虫剤のクロルピリホスが 0.1  $\mu$ g/m<sup>3</sup>、ダイアジノンが 0.29  $\mu$ g/m<sup>3</sup>、フェノブカルブが 33  $\mu$ g/m<sup>3</sup>であり、

フタル酸エステル類の DBP と DEHP はそれぞれ 17、100  $\mu$ g/m<sup>3</sup> である。これらをフタル酸エステルの試験法で抽出した場合の試験溶液濃度と、実際に添加した濃度をそれぞれ Table 18 に示した。今回、添加濃度については、殺虫剤は昨年度と同様、指針値の 1/10 以下に、フタル酸エステル類の DBP は 1/100 以下に、DEHP は 1/500 以下に設定した。また、一部のフタル酸エステル類が室内空气中に常在成分として存在することを考慮し、添加したカートリッジを 1 L/min で 24 時間通気したもの、通気せずに 24 時間放置した 2 系統を用意した。それぞれの条件から求めた回収率 (5 併行の平均) を Table 19 に示した。通気ありの場合は殺虫剤 3 成分が 85-100%、フタル酸エステル類は DBP、DEHP を除き 89-101% であり、昨年度目標値とした 70-130% の範囲内であった。しかし、DBP と DEHP は、回収率が DBP で 198-309%、DEHP で 194-270% と目標値を大幅に超過することが確認された。捕集剤のブランク試料を確認したところ、両成分がそれぞれ 0.13-0.14  $\mu$ g/m<sup>3</sup> 程度含まれており、この濃度を差し引いた場合も DBP が 103-215%、DEHP が 96-172% で推移し良好な値にはならなかった。香川らは DBP と DEHP が室内空气中に常在成分として存在することを報告しており<sup>10)</sup>、捕集剤への通気時の位置によって DBP と DEHP の捕集量に差が生じ、回収率に変動をもたらしたことが推定された。また、通気無しの場合も調査したところ、殺虫剤、フタル酸エステル類いずれも回収率と RSD は、良好な結果であった。

最後に、指針値が示されている殺虫剤 3 成分とフタル酸エステル類 DBP と DEHP について、添加回収試験で得られた濃度の 10 $\sigma$  より LOQ の算出を行った。なお、フタル酸エステル類 DBP と DEHP が実験室の空气中に存在することを考慮し、LOQ は通気無しのデータより算出した。その結果、いずれも目標とし

た指針値の1/10、1/100、1/500を大きく下回る濃度を定量することが可能であった (Table 20)。さらに、殺虫剤3成分については、昨年度の結果と概ね相違が無いことも確認された<sup>8)</sup>。以上のことから、フタル酸エステル類の改良試験法を利用した殺虫剤とフタル酸エステル類の同時分析は、回収率、RSD、LOQともに十分な性能を持つことが示された。

## C.2 カラムの使用期間による回収率、RSD、LOQの変動

今回、開発した分析法は十分な性能を持つことが示されたが、カラムの使用状態により性能を維持できるのか懸念された。そこで、新品のカラムと、使用開始から5年以上経過したカラムを用意し、前項と同様の添加回収試験をすることで、その変動を比較することとした。Table 21 に両カラムから求めた回収率、RSD、LOQを示す。回収率とRSDはフェノブカルブを除いて、良好な結果を得た。一方で、5年以上経過したカラムにおいて、フェノブカルブの回収率 (5 併行の平均) は132%、RSDも26.7%と大きくならつきが見られた。フェノブカルブはGC-MS分析時に熱分解することが指摘されており<sup>11)</sup>、この現象に加え、いくつかの要因が複合したことで回収率に変動が生じたものと推定された。また、カラムの使用期間が長い場合、LOQはダイアジノンとDEHPで若干高まる傾向が見られた。しかし、いずれも指針値濃度以下を定量可能なことから、フェノブカルブを除き、使用期間の長いカラムの場合も概ね良好な結果と考えられた。

## C.3 フェノブカルブの分解挙動

C.2 でフェノブカルブは、カラムの状態によって回収率、RSDなどが変動することが示唆された。そこで本項では、フェノブカルブ分解物の同定、カラムの使用期間による分解物の割合と回収率の変動の2点について調査

した。

フェノブカルブ分解物の確認は標準品をGC-MSにてスキャン分析することで、分解物のピークを確認した (Fig. 11 (a))。フェノブカルブはGC-MS分析時にGC注入口でエステル結合部分が切断されて2-secブチルフェノールを生じることが報告されている。分解物ピークと2-secブチルフェノール標準品の保持時間、マスパターン的一致から、分解物が2-secブチルフェノールであることを同定した (Fig. 11 (a)-(c))。この分解パターンはフェノブカルブのような*N*-メチルカルバメート系農薬のGC-MS分析で普遍的に確認されており<sup>12)</sup>、本品の分解挙動は妥当な結果と考えられた。

続いて、カラムの使用期間による分解物の割合と捕集剤に添加したフェノブカルブの回収率を調査した。カラムは新品、使用から2か月程度経ったもの、5年以上経過したものの3種類を用いた。分解物の割合は、SIMで設定した定量イオン (*m/z* 121) のマスクロマトグラムにおいて、分解物とフェノブカルブの面積を両化合物の面積の合計値で除すことにより算出した。Fig. 12 に各カラムにおける標準品分析時の分解物の割合を示した。分解物の割合は新品で6-10%、2か月程度たったもので15-20%、5年以上経過したものでは17-40%の割合で確認され、いずれも使用期間の長さに応じて、分解物の発生は増加する傾向にあることが認められた。この現象は熱安定性の悪い*N*-メチルカルバメート系農薬に特有の分解挙動と、カラムの繰り返し使用により生じた活性点が分解物を増加させた結果によるものと考えられた。

次に、各カラムにおけるフェノブカルブの回収率を通気した試料を用いて比較した。その結果、回収率は新品でほぼ100%、2か月程度たったもので112-117%の間で推移し、RSDは新品で1.6%、2か月程度たったもので2.1%と良好な値を示した (Fig. 13)。一方、5

年以上経過したものでは、回収率、RSDともに大きくばらつき、目標値の範囲を大幅に外れることが確認された (Fig. 13)。以上のことから、フェノブカルブ分解物はフェノブカルブを正確に分析するための指標になると思われる。

#### D. ②のまとめ

SE法におけるSVOC計11物質の最適な分離条件を検討した結果、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、LOQ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。ただし、フェノブカルブは使用開始から経年が長いカラムほど、分解物の発生が増加傾向にあるため、殺虫剤の試験を行う際は、フェノブカルブの分解物の生成状況を注視する必要があると考えられた。

#### ③ フタル酸エステル類におけるSE法およびTD法の2法同時捕集

先行研究において、フタル酸エステル類の改良試験法であるSE法およびTD法の2法同時捕集を行った際、検出されたDBP、DEHPおよびDEPの定量値は概ね一致する結果が得られたが、ばらつきが大きくなるケースも確認された。そこで、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。測定対象は混合標準液に含まれる9種のフタル酸エステル類とした。

### B. 研究方法

#### B.1 試薬および試料調製

SE法における抽出溶媒は富士フィルムと光純薬株式会社製アセトン5000を、標準物質は関東化学株式会社製フタル酸エステル類9種混合標準液 環境分析用を用いた。ISは関東化学株式会社製フタル酸エステル類5種混合内部標準液 水質試験用を用い、SE法では最終濃度が0.2 µg/mLとなるよう調製、TD法で

は分析前の捕集管に5 ngを添加した。

#### B.2 器具、装置および分析条件

SE法における捕集剤はジーエルサイエンス株式会社製 AERO LE Cartridge SDB400HFまたは3M社製ODSフィルターを用いた。TD法における捕集管は、Sigma-Aldrich社製の吸着剤としてTenax TAが充填されたガラス製捕集管を用い、使用前には300℃で2時間コンディショニングを行った。なお、使用するガラス器具およびセプタムは、使用直前にアセトンで超音波洗浄・乾燥させたものを用いた。

試料採取用ポンプは柴田科学株式会社製ミニポンプMP-Σシリーズおよび光明理化学工業株式会社製ASP-1200を用いた。GC-MSは株式会社島津製作所製GC2030-QP2020NXまたはGCMS-QP2010ultraを用いた。SE法およびTD法における分析条件はTable 22に示す。

#### B.3 2法同時捕集の実験

SE法については、捕集剤に対象空気を3～5 L/minで4～24時間通気した後 (case 1～11)、捕集剤にISを添加した。捕集剤を入れた遠沈管にアセトンを5 mL加え、超音波抽出および遠心分離した後、上清をGC-MSで分析した。

TD法については、捕集管に対象空気を10～100 mL/minで19～24時間 (case 1～7) または50～100 mL/minで4～5時間 (case 8～11) 通気した後、捕集管にISを添加し、TD-GC-MSで分析した。

同時捕集は計11回実施し (各3～7併行)、SE法は全21試料 (各測定回1～3併行)、TD法は全31試料 (各測定回2～4併行) 採取した。各測定回の採取時間、平均温湿度、加湿器等使用の有無および試料数をTable 23に示す。

## B.4 粒径分布の測定

電子式低圧インパクト (ELPI、Dekati社製) を用い、粒子を0.028~9.94  $\mu\text{m}$ の11ステージに分級した後、各ステージのフィルターをアセトンで抽出し、GC-MSで測定した。各ステージの粒径範囲 (平均粒子径) は小さい方から、1: 0.028~0.055 (0.042)、2: 0.055~0.094 (0.075)、3: 0.094~0.157 (0.126)、4: 0.157~0.262 (0.210)、5: 0.262~0.383 (0.323)、6: 0.383~0.615 (0.499)、7: 0.615~0.951 (0.783)、8: 0.951~1.60 (1.28)、9: 1.60~2.40 (2.00)、10: 2.40~4.01 (3.21)、11: 4.01~9.94 (6.98) で、フィルター (石英繊維フィルター: 2500QAT-UP、東京ダイレック製) は、使用前に400°Cで2時間コンディショニングして使用した。

## B.5 定量値の比較と評価

2法の定量値がLOQ以上であった測定回について、各回における全ての定量値の平均値を100%として各試料の濃度割合を算出し、 $100 \pm 15\%$  (85~115%) の範囲内を良好と評価した<sup>13)</sup>。

## C. 研究結果および考察

### C.1 SE法およびTD法における定量値の比較

同時捕集の結果、検出されたフタル酸エステル類は、DBP、DEHPおよびDEPで、SE法における検出割合はDBPおよびDEHPは21/21試料、DEPは15/21試料、TD法ではDBPが31/31試料、DEHPが30/31試料、DEPが13/31試料であった。これらの結果をもとに、各測定法におけるばらつきを調査するため、SE法またはTD法による定量値が2併行以上であった測定回について、測定法毎の濃度割合を算出した。結果をTable 24に示す。SE法については、ほとんどの試料は85~115%の範囲内であり良好な結果が得られた。TD法については、測定回によって

ばらつきに差が見られ、特にcase 2およびcase 4では複数のフタル酸エステル類が範囲外 (Table 24 中赤字で示す) であった。このことから、SE法よりもTD法でばらつきが大きくなる可能性が高いことが分かった。

### C.2 2法同時捕集の測定結果

各測定回において、2法によって得られた全ての結果から濃度割合を算出した。濃度割合をFig. 14に、各測定回における濃度割合範囲およびフタル酸エステル類の濃度をTable 25に示す。DEPのcase 8~11は、SE法またはTD法のいずれかがLOQ未満であったため濃度割合は算出せず、平均濃度はLOQ以上の値のみを用いて算出した。Fig. 14より、濃度割合が85~115%の範囲内 (赤点線の範囲内) であったのは、DBPではSE法が20/21試料 (約95%)、TD法が27/31試料 (約87%) で2法の定量値はほぼ一致する結果が得られた。DEHPについてはSE法が14/21試料 (約67%)、TD法が25/30試料 (約83%)、DEPについてはSE法が8/15試料 (約53%)、TD法が9/13試料 (約69%) が良好であり、DBPに比べてばらつきが大きいことが分かった。このばらつきについては、SE法によるDEHPは115%以上に、DEPは85%以下に、TD法によるDEHPは85%以下に外れる試料が多かった。

ばらつきが大きくなる要因について各測定回における濃度割合 (Table 25) を見ると、DEHPでは特にcase 2~4で濃度割合の差が70%以上と大きく、DBPおよびDEPについてもcase 2およびcase 4でのばらつきが大きいことが分かった。

### C.3 DEHPのばらつきの検討

case 2~4の結果を詳細に調査し、ばらつきが大きくなる要因について検討した。DEHPについて、ばらつきが大きいcase 2~4と良好であったcase 5~7の測定回毎の濃度割合を

Fig. 15に示した。case 2~4ではいずれもSE法の濃度割合が115%以上で定量値が高く、TD法の定量値が低かった。この要因として、1) SE法での捕集体積が大きいため、それによってマトリックス効果が生じ、濃度が高くなった可能性、2) TD法の捕集速度が低い時(10 mL/min)、特に濃度割合が低かったことから、フタル酸エステル類の捕集量が少ないことによって、操作ブランクの影響を強く受けた可能性の2点が考えられた。

### C.3.1 SE法におけるマトリックスによる影響

標準物質と試料のサンプル条件を補正するため、検量線用標準溶液および試料溶液をGC-MSへ導入する際に疑似マトリックス(SFA10mix、林純薬製)を50 ng添加し分析した。疑似マトリックスの有無における検量線用標準物質および試料の面積比について、ばらつきが大きくなったcase 4と良好だったcase 5およびcase 7の結果をFig. 16に示す。疑似マトリックスを添加した場合、クロマトグラムにおける各ピーク形状はシャープになり、面積値も大きくなったが、面積比はほぼ変化しなかった。これはDEHPだけでなくIS(DEHP- $d_4$ )の面積値も大きくなったため、同様にDBP、DEPについても面積比はほぼ変化しなかった。したがって、SE法におけるマトリックスによる影響は内部標準法によって補正されると推察された。

### C.3.2 TD法における操作ブランクの影響

SE法に比べ捕集速度が小さいTD法では、フタル酸エステル類の捕集量が少なくなるため、操作ブランクによる影響を受けやすい。そこで、Fig. 15に示したcase 2~7について、TD法での操作ブランク値がゼロと仮定して定量した結果をFig. 17に示す。ばらつきの大きかったcase 2~4では濃度割合の差が34~71%と小さくなり、良好であったcase 5~7においても、全ての試料が85%~115%の範囲内となった。

操作ブランクの影響が大きい、すなわち捕集DEHP量が少ないことが要因の一つと推測されたため、TD法におけるフタル酸エステル類の捕集量と濃度割合の関係を調査した(Fig. 18)。TD法におけるDEHPは30試料中5試料が85~115%の濃度割合を超えていたが、そのうち4試料は捕集DEHP量が5 ng未満の試料であった。このことから、TD法での捕集量が少ないとSE法とのばらつきが大きくなる可能性が考えられた。

### C.4 DBPおよびDEPのばらつきの検討

DBPおよびDEPについてはcase 2またはcase 4でのばらつきが大きく、これはTD法による定量値に差が見られた測定回であった(Table 24)。したがって、TD法による定量値が2法間でのばらつきの要因となった可能性が考えられた。そこで、DEHP同様、TD法における操作ブランクの影響が要因になっているかを検討した。case 2~4の濃度割合をFig. 15に、TD法における操作ブランクをゼロと仮定した場合の濃度割合をFig. 17に、TD法における捕集量と濃度割合の関係をFig. 18に示す。Fig. 15およびFig. 17より、操作ブランクをゼロと仮定しても明確な改善は見られず、両物質については操作ブランクによる影響は小さいと推測された。Fig. 18の捕集量と濃度割合の関係では、捕集量が比較的少ない試料でばらつきが大きくなる傾向が見られ、DEHP同様、対象のフタル酸エステル類を十分に捕集することで、SE法とのばらつきを小さくできる可能性が考えられた。

### C.5 TD法におけるばらつきと粒径分布

2法間にばらつきが生じる要因について検討した結果、TD法によるばらつきの影響が大きいことが示唆された。そこで、TD法においてばらつきが生じる要因として、フタル酸エステル類の粒子径による影響を検討す

るため、case 1、case 2、case 10 および case 11 における各フタル酸エステル類の粒径分布を測定した。総捕集量に対する各粒子径の捕集割合を Fig. 19 に示す。なお、case10 における DEP は捕集量が少ないため示していない。

粒径分布を測定した測定回のうち、case 2 における DBP および DEHP のばらつきが大きく、他 3 回では良好な結果であった (Table 24)。そこで、case 2 と他 3 回での粒径分布を比較すると DEHP で違いが見られ、case 1、case 10 および case 11 で平均粒子径 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  付近にピークが見られたのに対し、case 2 では 0.2~6.9  $\mu\text{m}$  の粒子がいずれもほぼ同程度で存在しており、より粗大粒子の割合が高かったことが分かった。しかし、DBP についてはいずれも同様の粒径分布であり、またこれは DEHP の case 2 に類似していた。したがって、粗大粒子の割合の高さがばらつきを大きくするとは判断できなかった。

#### D. ③のまとめ

フタル酸エステル類の測定において SE 法および TD 法の 2 法同時捕集を計 11 回実施し、2 法の定量値を比較した結果、検出された DBP、DEHP および DEP のうち、DBP の定量値はほぼ一致することが分かった。DEHP および DEP は DBP よりもばらつきが大きく、特に DEHP では濃度差が大きい測定回が複数見られた。これらの測定回について詳細に調査した結果、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。

また、SE 法と TD 法それぞれにおけるばらつきを検討した結果、2 法間にばらつきが生じる要因として TD 法によるばらつきの影響が大きいことが示唆された。TD 法を標準的測定法とするのは、フタル酸エステル類の他に VOC 類があるが、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<sup>14,15)</sup>。そこで、TD 法におけるばらつきとフタル酸エステル類の粒径分布との関連を検討した結果、DEHP のばらつきが大きい測定回の DEHP 平均粒子径については、他の測定回よりも粗大粒子の割合が高いことが分かったが、明確な関連は見つからなかった。しかし、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こりやすい可能性も考えられ、粒径分布や空間内分布など、他の要因についても検討する必要があるかもしれない。

#### E. 結論

室内濃度指針値策定物質の標準試験法におけるサンプリング・分析機器等の技術進展に応じたりバイスとして、今年度は3つの項目について検討した。その結果、①VOCの標準試験法であるSE法およびTD法の両法において除湿管の使用は回収率の低下を引き起こす可能性が示唆された。②SE法におけるSVOC 11種同時分析法が構築でき、良好な回収率およびLOQが得られた。ただし、フェノブカルブは装置の状態により分解物が生成し、定量値に影響を及ぼすことが明らかになった。③フタル酸エステル類のSE法およびTD法の二法同時捕集における定量値の差異は、TD法で十分な捕集量を確保することで解決できると推察された。引き続き、室内空气中化学物質の採取方法と測定方法の拡充に努める。

#### F. 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,  
[https://www.mhlw.go.jp/web/t\\_doc?dataId=00tc3866&dataType=1&pageNo=1](https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tc3866&dataType=1&pageNo=1),  
cited March 1st, 2022.

- 2) 厚生労働省医薬局審査管理課 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 資料1-1 室内空気汚染に係るガイドライン案についてー室内濃度に関する指針値案ー, <https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000166137.pdf>, cited March 1st, 2022.
- 3) 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 中間報告書ー第6回及び第7回のまとめ (平成13年7月5日), 別添3 室内空气中化学物質の測定マニュアル
- 4) 姫野修司, 亀井英子, 浦野紘平, 長谷川隆: 高性能活性炭カラムを用いた揮発性有機化合物の一括測定方法. 大気環境学会誌, 36(2), 99-113 (2001).
- 5) 水戸部英子, 村山等, 向井博之, 森山登: 固体吸着-加熱脱着-GC/MS法によるVOC測定に関する基礎的検討. 新潟県保健環境科学研究所年報, 15, 91-100 (2000).
- 6) 環境省水・大気環境局大気環境課: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル 第2部 有機化合物の容器採取・固体吸着による測定方法 第1章 大気中のベンゼン等揮発性有機化合物 (VOCs) の測定方法 (平成31年3月)
- 7) 日本薬学会: 衛生試験法・注解2020, 1038-1039 (2020)
- 8) 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2年度 総括・分担研究報告書 (H30-化学-指定-002).
- 9) 阿部裕, 山口未来, 六鹿元雄, 佐藤恭子, 穠山浩: GC-MS を用いたフタル酸エステル測定において共存可塑剤が定量値へ与える影響. 日本食品化学学会誌, 24(3), 119-124 (2017).
- 10) 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).
- 11) 日本法医学会 法医中毒学ワーキンググループ: (3) ガスクロマトグラフィー・質量分析法 (GC/MS) <http://www.jslm.jp/ftwg/manual/PDF-Files/carbamate-030.pdf>, cited March 1st, 2022.
- 12) Kawamoto T., Makihata N.: Development of a simultaneous analysis method for carbofuran and its three derivative pesticides in water by GC/MS with temperature programmable inlet on-column injection. Analytical Sciences, 19, 1605-1610 (2003).
- 13) 厚生労働省医薬局長: 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). 医薬発0207002号 (2002).
- 14) アブラトメリキザット, 藤井修二, 鍵直樹: VOCデニューダーによる室内空气中フタル酸エステル類のガス・粒子態の分離測定に関する検討. 室内環境, 16(1), 3-13 (2013).
- 15) 近藤恒佑, 鍵直樹, 並木則和: 室内空气中浮遊粒子へのSVOC吸着挙動に関する基礎的研究. 日本建築学会環境系論文集, 82(737), 663-672 (2017).

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 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)

## H. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

Table 1 TD法における装置および分析条件

TD Condition	
Instrument	Perkin Elmer, TurboMatrix 650ATD
Tube desorption	250°C
Purge time	10 min
Purge rate	50 mL/min
Carrier gas	He
Cold trap temperature	-20°C
Trap desorption	250°C
Line temperature	240°C
Valve temperature	240°C
Addition amount of IS	0.5 mL
Injection mode	re-collect function (Split 1:19, introduction 5%)
GC-MS Condition	
Instrument	Shimadzu, GCMS-2010 Plus
Column	Restek, Rtx-1 0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm
Column temperature	40 °C→5 °C/min→280°C (4 min)
Interface temperature	250°C
Ion source temperature	200°C
Ionization	Electron ionization (EI)
Analysis mode	Scan / Selected ion monitoring (SIM)
Quantitative ion / Qualifying ion ( <i>m/z</i> )	
Toluene	91 / 92, 65
Ethylbenzene	91 / 106, 65
Xylene	91 / 106, 105
Styrene	104 / 78, 51
<i>p</i> -Dichlorobenzene	146 / 148, 111
Tetradecane	57 / 71, 43
2-Ethyl-1-hexanol	57 / 41, 43
TPMI	71 / 43, 56
TPDI	71 / 43, 41
Toluene- <i>d</i> <sub>8</sub>	98 / 100, 70

IS: Internal standard

Table 2 SE法における装置および分析条件

GC-MS Condition	
Instrument	Shimadzu, GCMS-QP2010 Ultra
Injection mode	Split (1:5)
Injection volume	1 $\mu$ L
Inlet temperature	250°C
Column	Restek, Rtx-1 0.32 mm i.d.×60 m, 1 $\mu$ m
Column temperature	40 °C→5 °C/min→280°C (4 min)
Interface temperature	250°C
Ion source temperature	200°C
Ionization	EI
Analysis mode	Scan / SIM
Quantitative ion / Qualifying ion ( $m/z$ )	
Toluene	91 / 92, 65
Ethylbenzene	91 / 106, 65
Xylene	91 / 106, 105
Styrene	104 / 78, 51
<i>p</i> -Dichlorobenzene	146 / 148, 111
Tetradecane	57 / 71, 43
2-Ethyl-1-hexanol	57 / 41, 43
TPMI	71 / 43, 56
TPDI	71 / 43, 41
Toluene- $d_8$	98 / 100, 70
Styrene- $d_8$	112 / 84, 54

Table 3 高湿度条件下における添加回収試験で使用した除湿管の除湿剤と充填量

項目	既成/自作	本体	除湿剤	除湿剤充填量	吸気側	捕集管側	捕集管
測定マニュアル		ガラス管	過塩素酸マグネシウム	15 g	石英ウール	石英ウール	Tenax TAおよび Tenax GR等
4.1	既成	ガラス管	けい藻土	(98%)	不明	不明	Tenax TA
4.2 5.1	既成	ガラス管	過塩素酸マグネシウム	10 g	石英ウール	石英ウール	Tenax TA カーボンビーズ
4.3, 4.6 5.3	自作A	ガラス管	過塩素酸マグネシウム (10~24メッシュ)	10 g	石英ウール	石英ウール	Tenax TA カーボンビーズ
4.4	自作B	ガラス管	過塩素酸マグネシウム (20~48メッシュ)	0.7 g	石英ウール	石英ウール	Tenax TA
4.5	自作C	ガラス管	過塩素酸マグネシウム (20~48メッシュ)	2 g	アルミホイル	ガラス製フィルター	Tenax TA
4.7	自作D	ガラス管	過塩素酸マグネシウム (10~24メッシュ)	10 g	アルミホイル	テフロンメッシュ	Tenax GR
4.8	自作E	ガラス管	塩化カルシウム	10 g	アルミホイル	石英ウール	Tenax TA
5.2	自作F	ガラス管	塩化カルシウム	9 g	アルミホイル	石英ウール	カーボンビーズ

Table 4 高湿度条件下におけるTD法での水分除去フィルターおよびTanax TAの  
組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	80	13	110	1.7
Ethylbenzene	99	14	92	0.54
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	100	15	93	0.96
<i>o</i> -Xylene	100	14	92	1.5
Styrene	100	15	94	2.1
<i>p</i> -Dichlorobenzene	95	16	94	0.25
Tetradecane	10	170	110	0.45
2-Ethyl-1-hexanol	0.53	39	87	1.7
TPMI-1	4.8	170	78	12
TPMI-2	0.87	170	100	16
TPDI	0.17	69	110	1.1
Average temperature and humidity	22.8°C, 84.2%		21.9°C, 82.7%	

RSD: Relative standard deviation

Table 5 TD法での自作除湿管AおよびTanax TAの組みあわせによる添加回収試験  
(1) 高湿度条件下、(2) 加湿なし

(1)

Humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	62	7.3	80	4.2
Ethylbenzene	45	5.7	84	6.5
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	39	6.6	83	7.2
<i>o</i> -Xylene	39	6.1	86	7.0
Styrene	33	17	95	7.7
<i>p</i> -Dichlorobenzene	11	31	84	9.1
Tetradecane	0	—	100	11
2-Ethyl-1-hexanol	1.4	80	110	12
TPMI-1	0	—	140	19
TPMI-2	0	—	130	18
TPDI	4.2	170	120	17
Average temperature and humidity	21.3°C, 73.2%			

(2)

No humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	57	23	91	11
Ethylbenzene	43	13	86	7.2
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	38	16	85	8.1
<i>o</i> -Xylene	38	16	87	7.4
Styrene	29	19	86	10
<i>p</i> -Dichlorobenzene	11	29	80	7.7
Tetradecane	0	—	82	6.8
2-Ethyl-1-hexanol	0	—	92	5.9
TPMI-1	0	—	100	5.8
TPMI-2	0	—	93	8.4
TPDI	8.9	87	90	7.5
Average temperature and humidity	23.4°C, 26.4%			

RSD: Relative standard deviation

Table 6 高湿度条件下におけるTD法での自作除湿管BおよびTanax TAの組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube	
	Recovery	RSD
	(% , n=3)	
Toluene	81	9.0
Ethylbenzene	93	7.9
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	89	8.6
<i>o</i> -Xylene	91	7.9
Styrene	80	4.4
<i>p</i> -Dichlorobenzene	83	7.5
Tetradecane	120	11
2-Ethyl-1-hexanol	27	8.7
TPMI-1	0	—
TPMI-2	0	—
TPDI	1.3	170
Average temperature and humidity	22.7°C, 79.8%	

RSD: Relative standard deviation

Table 7 高湿度条件下におけるTD法での自作除湿管CおよびTanax TAの組みあわせによる添加回収試験

Humidification	Experiment day 1	Experiment day 2
	Recovery (% , n=2)	
Toluene	80	90
Ethylbenzene	69	64
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	59	60
<i>o</i> -Xylene	61	58
Styrene	62	100
<i>p</i> -Dichlorobenzene	27	32
Tetradecane	10	17
2-Ethyl-1-hexanol	3.3	1.7
TPMI-1	6.9	3.1
TPMI-2	6.2	4.3
TPDI	18	0
Average temperature and humidity	22.7°C, 81.0%	21.7°C, 86.4%

Table 8 TD法での自作除湿管AおよびTanax TAの組みあわせによる捕集流速を変更した  
 添加回収試験 (1) 高湿度条件下、(2) 加湿なし

(1)

Humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	65	6.2	65	25
Ethylbenzene	77	13	80	19
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	77	13	81	18
<i>o</i> -Xylene	77	11	80	17
Styrene	84	14	86	18
<i>p</i> -Dichlorobenzene	63	13	78	13
Tetradecane	2.7	35	80	15
2-Ethyl-1-hexanol	0	—	80	15
TPMI-1	0	—	91	18
TPMI-2	0.42	170	79	18
TPDI	0.10	170	87	17
Average temperature and humidity	23.8°C, 73.6%			

(2)

No humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	75	17	76	11
Ethylbenzene	85	18	84	2.5
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	84	17	84	2.8
<i>o</i> -Xylene	84	16	83	3.5
Styrene	83	17	86	2.8
<i>p</i> -Dichlorobenzene	68	16	79	3.3
Tetradecane	1.1	48	80	3.5
2-Ethyl-1-hexanol	0	—	82	6.1
TPMI-1	0	—	92	4.3
TPMI-2	0.20	160	78	5.3
TPDI	0	—	84	4.9
Average temperature and humidity	23.1°C, 29.1%			

RSD: Relative standard deviation

Table 9 高湿度条件下におけるTD法での自作除湿管DおよびTanax GRの  
組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	77	2.9	110	3.6
Ethylbenzene	55	4.8	96	1.5
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	50	5.7	97	2.1
<i>o</i> -Xylene	50	6.1	97	2.7
Styrene	87	19	96	3.7
<i>p</i> -Dichlorobenzene	22	14	99	6.0
Tetradecane	2.1	56	100	9.0
2-Ethyl-1-hexanol	8.2	57	91	3.0
TPMI-1	6.1	150	120	6.5
TPMI-2	6.9	150	110	8.1
TPDI	2.0	170	110	6.6
Average temperature and humidity	23.1°C, 85.6%		21.8°C, 82.2%	

RSD: Relative standard deviation

Table 10 高湿度条件下におけるTD法での自作除湿管EおよびTanax TAの  
組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	94	14
Ethylbenzene	86	13
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	85	14
<i>o</i> -Xylene	86	12.4
Styrene	120	9
<i>p</i> -Dichlorobenzene	83	9.0
Tetradecane	8.0	17
2-Ethyl-1-hexanol	2.3	31
TPMI-1	49	7.6
TPMI-2	0.40	75
TPDI	2.0	36
Average temperature and humidity	22.9°C, 90.3%	

RSD: Relative standard deviation

Table 11 高湿度条件下におけるSE法での水分除去フィルターおよびカーボンビーズアクティブの組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube		Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	98	1.1	94	6.7
Ethylbenzene	93	0.69	97	2.0
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	89	0.76	94	1.8
<i>o</i> -Xylene	90	0.64	94	1.6
Styrene	77	5.7	72	19
Corrected styrene	81	4.5	92	18
<i>p</i> -Dichlorobenzene	78	2.4	90	2.8
Tetradecane	52	8.5	82	1.0
2-Ethyl-1-hexanol	0.58	54	69	2.3
TPMI-1	1.5	100	86	0
TPMI-2	1.7	77	79	1.9
TPDI	16	71	66	23
Average temperature and humidity	22.7°C, 82.5%			

RSD: Relative standard deviation

Table 12 高湿度条件下におけるSE法での自作除湿管Fおよびカーボンビーズアクティブの組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	98	2.3
Ethylbenzene	92	2.2
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	87	1.6
<i>o</i> -Xylene	89	1.9
Styrene	72	3.3
Corrected styrene	94	3.5
<i>p</i> -Dichlorobenzene	79	1.8
Tetradecane	45	3.5
2-Ethyl-1-hexanol	1.3	36
TPMI-1	0.60	170
TPMI-2	0.80	24
TPDI	0.41	170
Average temperature and humidity	22.9°C, 82.3%	

Table 13 高湿度条件下におけるSE法での水分除去フィルターおよびカーボンビーズアクティ  
ブの組みあわせによる添加回収試験

Humidification	With dehumidifying tube	
	Recovery	RSD
	(% , n=3)	
Toluene	92	15
Ethylbenzene	91	12
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	88	12
<i>o</i> -Xylene	88	12
Styrene	75	16
Corrected styrene	98	13
<i>p</i> -Dichlorobenzene	88	12
Tetradecane	60	16
2-Ethyl-1-hexanol	14	0.86
TPMI-1	0	—
TPMI-2	0.13	87
TPDI	4.2	61
Average temperature and humidity	21.0°C, 82.7%	

RSD: Relative standard deviation

Table 14 高湿度条件下におけるSE法での活性炭チューブ（球状活性炭およびヤシガラ）  
を用いた添加回収試験

Humidification	Granular activated carbon		Coconut shell activated carbon	
	Recovery	RSD	Recovery	RSD
	(% , n=3)		(% , n=3)	
Toluene	96	2.1	100	2.1
Ethylbenzene	98	0.57	96	2.2
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	95	0.69	93	2.6
<i>o</i> -Xylene	93	1.0	90	2.9
Styrene	60	4.2	54	1.2
Corrected styrene	83	15	84	1.1
<i>p</i> -Dichlorobenzene	90	0.70	86	4.6
Tetradecane	86	0.52	84	4.6
2-Ethyl-1-hexanol	67	2.7	66	4.5
TPMI-1	73	2.6	65	3.8
TPMI-2	75	2.2	69	5.9
TPDI	73	2.7	73	3.4
Average temperature and humidity	21.6°C, 84.8%			

RSD: Relative standard deviation

Table 15 高湿度条件下におけるSE法でのカーボンビーズアクティブおよびヤシガラ活性炭を用いた添加回収試験

Humidification	Carbon beads active		Coconut shell activated carbon	
	Recovery (%, n=3)	RSD	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	98	1.7	94	1.0
Ethylbenzene	97	0.75	94	0.80
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	95	0.82	92	0.97
<i>o</i> -Xylene	93	0.58	89	1.0
Styrene	67	3.6	56	7.9
Corrected styrene	87	2.7	96	7.1
<i>p</i> -Dichlorobenzene	91	0.81	86	1.2
Tetradecane	87	0.55	83	1.2
2-Ethyl-1-hexanol	71	3.3	61	5.4
TPMI-1	77	2.1	70	2.7
TPMI-2	85	0.58	76	1.3
TPDI	99	23	78	0.77
Average temperature and humidity	20.7°C, 85.8%			

RSD: Relative standard deviation

Table 16 SE法でのカーボンビーズアクティブを用いた捕集剤の湿潤による回収率の影響

Humidification	Without dehumidifying tube	
	Recovery (%, n=3)	RSD
Toluene	95	1.6
Ethylbenzene	96	1.2
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	93	1.3
<i>o</i> -Xylene	91	2.0
Styrene	53	19
Corrected styrene	76	19
<i>p</i> -Dichlorobenzene	88	1.9
Tetradecane	82	1.6
2-Ethyl-1-hexanol	61	1.4
TPMI-1	69	6.9
TPMI-2	76	3.8
TPDI	70	4.7
Average temperature and humidity	20.8°C, 87.9%	

RSD: Relative standard deviation

Table 17 SVOC同時分析法におけるGC-MS条件

GC-MS Condition	
Instrument	Agilent, 7890B GC+5977B MSD
Injection mode	Pulsed splitless
Injection volume	2 $\mu$ L
Inlet temperature	280°C
Column	Agilent, VF-5MS 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 $\mu$ m
Column temperature	80 °C (5 min)→20 °C/min→120°C→6 °C/min →290°C→30 °C/min→320°C (2.7 min)
Transfer line temperature	280°C
Ion source temperature	280°C
Ionization	EI, 70 eV
Analysis mode	Scan / SIM
Scan range ( <i>m/z</i> )	100-450
Quantitative ion / Qualifying ion ( <i>m/z</i> )	
Fenobucarb	121 / 151
Diazinon	179 / 137
Chlorpyrifos	314 / 197
Chlorpyrifos- <i>d</i> <sub>10</sub>	324 / 200
Di- <i>n</i> -butyl phthalate (DBP)	149 / 205
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	149 / 167
Diethyl phthalate (DEP)	149 / 177
Di- <i>n</i> -propyl phthalate (DnPrP)	149 / 191
Di- <i>n</i> -pentyl phthalate (DnPeP)	149 / 237
Di- <i>n</i> -hexyl phthalate (DnHP)	149 / 167
Butyl benzyl phthalate (BBP)	149 / 206
Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	149 / 167
DBP- <i>d</i> <sub>4</sub>	153 / 209
DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub>	153 / 171

Table 18 SVOCのSE法における添加回収試験の濃度

	Guideline values for indoor air concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Test solution concentration ( $\text{ng}/\text{mL}$ )*	Addition concentration ( $\text{ng}/\text{mL}$ )
Fenobucarb	33	9500	10
Diazinon	0.29	84.0	7
Chlorpyrifos	0.1	29.0	2
DBP	17	4900	40
DEHP	100	29000	40

\* Converted from the volume collected at 1 L/min for 24 hours

Table 19 SVOCのSE法における通気の有無による添加回収試験結果

	With ventilation		Without ventilation	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Fenobucarb	100	1.6	110	3.0
Diazinon	99	1.5	98	2.3
Chlorpyrifos	85	3.3	88	3.4
DBP	150 *	29	100	1.8
DEHP	130 *	24	92	0.80
DEP	90	5.9	99	1.2
DnPrP	91	3.9	95	1.4
DnPeP	100	3.8	98	1.3
DnHP	95	4.5	96	1.2
BBP	89	4.5	98	0.30
DCHP	91	4.2	92	0.80

\* Calculated by subtracting blank values of DBP and DEHP

Table 20 室内濃度指針値とLOQの比較

	Guideline values for indoor air concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )*
Fenobucarb	33	0.0056
Diazinon	0.29	0.0036
Chlorpyrifos	0.1	0.0019
DBP	17	0.025
DEHP	100	0.011

LOQ: Limit of quantification

\* Calculated assuming a volume of  $1.44 \text{ m}^3$   
of indoor air collected at  $1 \text{ L}/\text{min}$  for 24 hours

Table 21 カラムの使用期間による回収率、RSD、LOQの変動

	new VF-5MS			old VF-5MS		
	Recovery (%)	RSD (%)	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Recovery (%)	RSD (%)	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Fenobucarb	100	1.6	0.0056	130	27	0.12
Diazinon	99	1.5	0.0036	100	6.3	0.015
Chlorpyrifos	85	3.3	0.0019	94	2.4	0.0016
DBP*	100	1.8	0.025	100	1.9	0.027
DEHP*	92	0.80	0.011	100	3.0	0.072
DEP	90	5.9	-	98	7.5	-
DnPP	91	3.9	-	95	1.6	-
DnPeP	100	3.8	-	98	1.2	-
DnHP	95	4.5	-	94	1.6	-
BBP	89	4.5	-	94	3.0	-
DCHP	91	4.2	-	93	1.5	-

RSD: Relative standard deviation, LOQ: Limit of quantification

\* Calculated without venting adsorbent

Table 22 フタル酸エステル類の同時捕集における (a) SE法および (b) TD法の分析条件

(a)	
GC-MS Condition	
Injection mode	Splitless
Injection volume	1 $\mu$ L
Inlet temperature	280°C
Column	Agilent, DB-5MS 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 $\mu$ m
Column temperature	70 °C (1.5 min)→30 °C/min→140°C →5 °C/min→300°C (5 min)
Interface temperature	250°C
Ion source temperature	250°C
Ionization	EI, 70 eV
Analysis mode	SIM
Quantitative ion / Qualifying ion ( <i>m/z</i> )	
Di- <i>n</i> -butyl phthalate (DBP)	149 / 223
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	149 / 167
Diethyl phthalate (DEP)	149 / 177
Di- <i>n</i> -propyl phthalate (DnPrP)	149 / 191
Diisobutyl phthalate (DIBP)	149 / 223
Di- <i>n</i> -pentyl phthalate (DnPeP)	149 / 237
Di- <i>n</i> -hexyl phthalate (DnHP)	149 / 251
Butyl benzyl phthalate (BBP)	149 / 206
Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	149 / 167
DBP- <i>d</i> <sub>4</sub>	153
DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub>	153
(b)	
TD Condition	
Instrument	Perkin Elmer, TurboMatrix 650ATD
Purge rate	30 mL/min
Purge time	10 min
Cold trap temperature	5°C
Trap desorption	280°C
Desorption time	20 min
Valve temperature	280°C
Transfer line temperature	290°C
Injection mode	Introduction 7.5%
GC-MS Condition*	
Column temperature	80 °C (2 min)→30 °C/min→180°C (5 min) →10 °C/min→250°C (10 min)

\* Others are the same as SE method

Table 23 フタル酸エステル類の同時捕集の各測定回における採取時間、平均温湿度、加湿器等使用の有無および試料数

case	Collection time (h)	Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Humidification	Number of sample
1	19	23.1	99	○	7
2	24	25.2	55	×	6
3	24	24.3	51	×	5
4	24	24.4	48	×	4
5	24	24.4	48	×	3
6	24	22.2	27	×	4
7	24	22.8	52	○	4
8	5	24.0	66	○	7
9	5	24.2	76	○	5
10	4	24.5	78	○	4
11	5	24.0	71	○	3

Table 24 フタル酸エステル類のSE法およびTD法の同時捕集における濃度割合

case	SE method			TD method		
	DBP	DEHP	DEP	DBP	DEHP	DEP
1	106%	95%	108%	96%	96%	
	94%	97%	89%	96%	91%	
	100%	108%	103%	103%	101%	98%
				106%	112%	102%
2	97%	90%	92%	81%	79%	
	103%	110%	108%	97%	78%	
				122%	131%	111%
				100%	112%	89%
3	101%	101%	94%	88%	69%	
	99%	99%	106%	107%	122%	102%
				104%	108%	98%
4				126%	104%	132%
				72%	80%	72%
				102%	116%	96%
5				88%	78%	
				112%	122%	
6	100%	100%	98%	98%		
	104%	102%	102%	102%		
7				91%	104%	
				101%	94%	96%
				108%	102%	104%
8	105%	110%		103%	113%	
	93%	88%		96%	100%	
	102%	102%		90%	92%	
				111%	96%	
9	103%	89%	82%	101%	103%	
	94%	107%	98%	99%	97%	
	104%	104%	120%			
10	97%	93%		101%	98%	
	103%	107%		99%	102%	
11				99%	100%	
				101%	100%	

Table 25 フタル酸エステル類の同時捕集における濃度割合範囲および検出濃度

	case	Ratio			Concentration
		min.	max.	max.-min.	ng/m <sup>3</sup>
DnBP	1	93%	110%	17%	560
	2	77%	117%	40%	760
	3	86%	106%	20%	150
	4	66%	124%	58%	160
	5	86%	110%	24%	170
	6	95%	104%	9%	140
	7	85%	113%	28%	280
	8	91%	112%	21%	280
	9	91%	105%	14%	360
	10	93%	110%	17%	320
	11	99%	101%	2%	250
DEHP	1	90%	110%	20%	220
	2	66%	145%	79%	210
	3	56%	130%	74%	140
	4	67%	147%	79%	130
	5	74%	114%	41%	140
	6	89%	106%	17%	130
	7	91%	107%	17%	460
	8	83%	114%	31%	560
	9	87%	106%	18%	610
	10	85%	120%	36%	830
	11	93%	114%	21%	2200
DEP	1	84%	110%	26%	67
	2	70%	137%	67%	60
	3	95%	107%	13%	130
	4	67%	123%	57%	130
	5	80%	120%	39%	200
	6	95%	105%	9%	120
	7	86%	111%	24%	40
	8	—	—	—	75
	9	—	—	—	47
	10	—	—	—	< LOQ
	11	—	—	—	43

—: Not detected, &lt; LOQ: Below LOQ

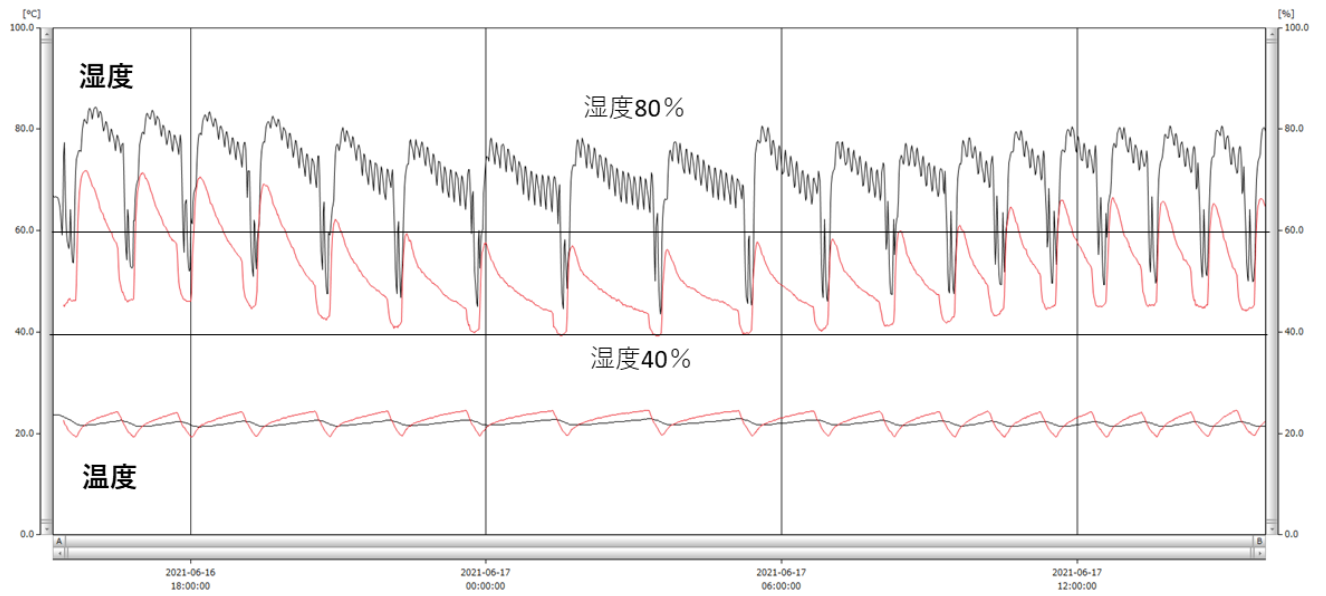


Fig. 1 高湿度空間における温度と湿度の変化（黒線：高湿度空間内、赤線：高湿度空間外）

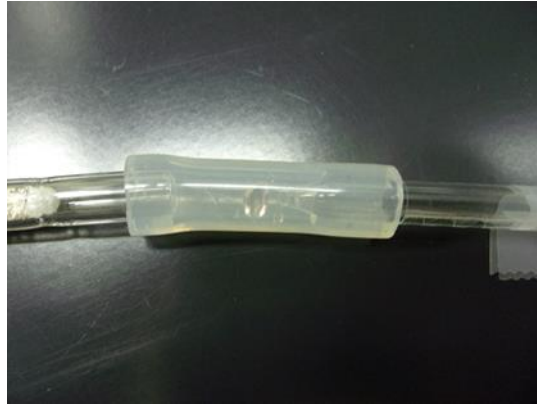


Fig. 2 通気後の北川式除湿管と捕集管との接続部



Fig. 3 TD法での通気後の水分除去フィルターの上部分 (赤丸内が潮解した部位)

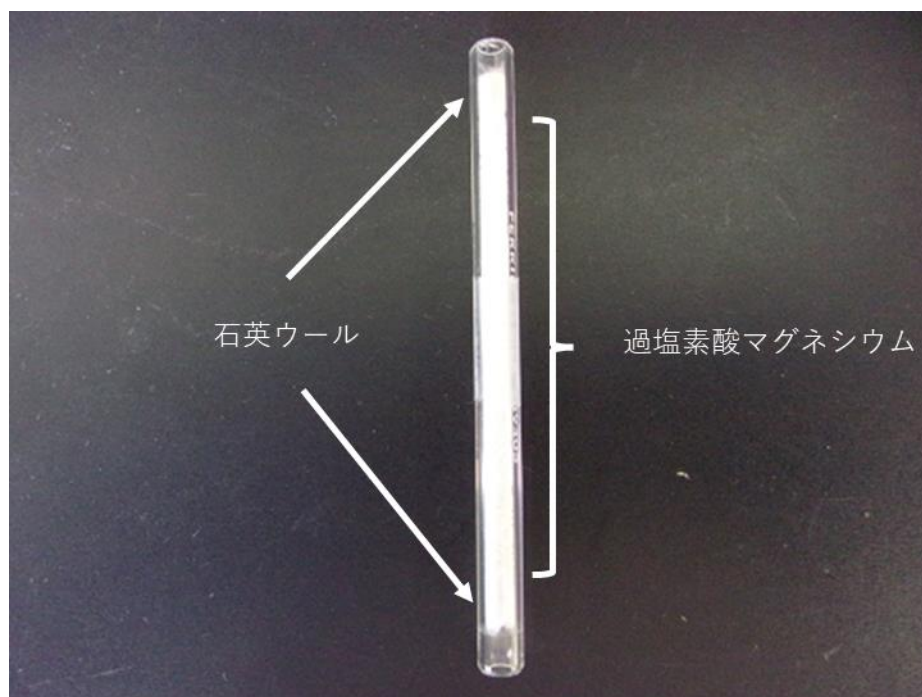


Fig. 4 自作除湿管B

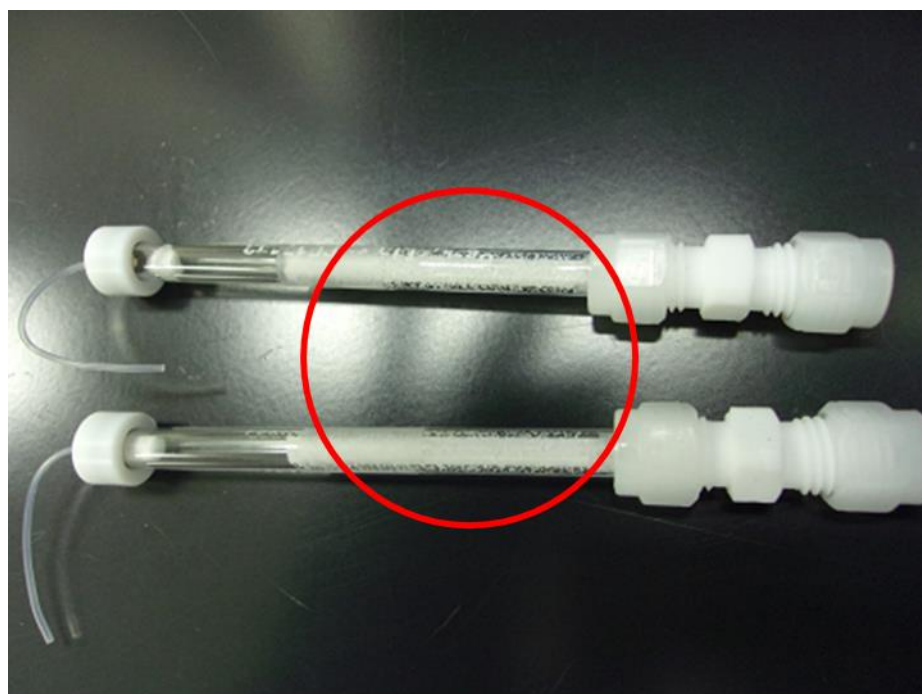


Fig. 5 通気後の自作除湿管B (全体が潮解)

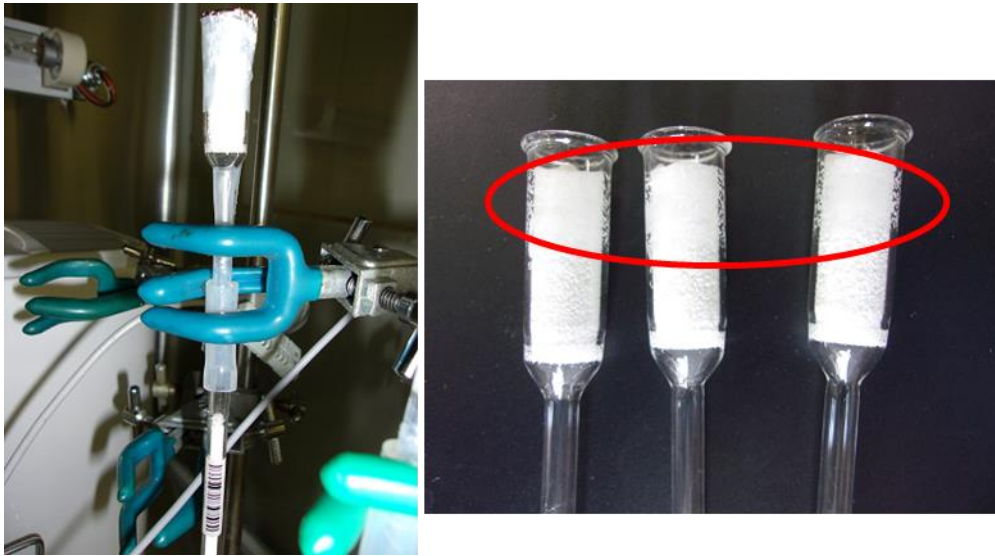


Fig. 6 自作除湿管C

左：実験の様子、右：実験後の除湿管（赤丸内が潮解した部位）



Fig. 7 自作除湿管E（赤丸内が潮解した部位）

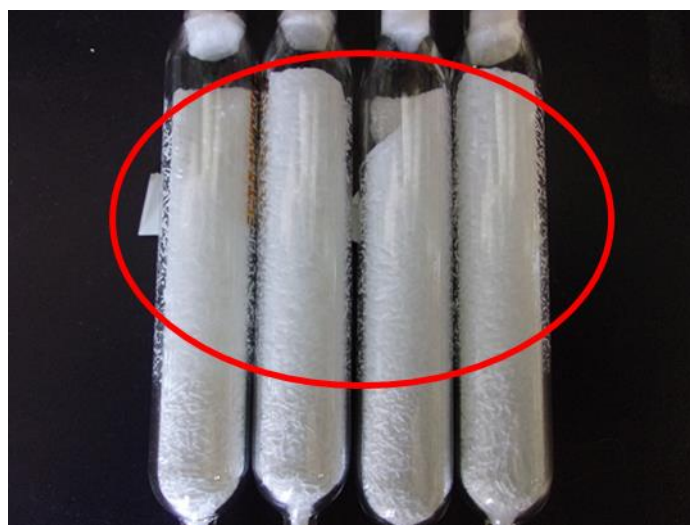


Fig. 8 SE法での通気後の水分除去フィルターの上部写真（赤丸内が潮解した部位）



Fig. 9 自作除湿管F（赤丸内が潮解した部位）

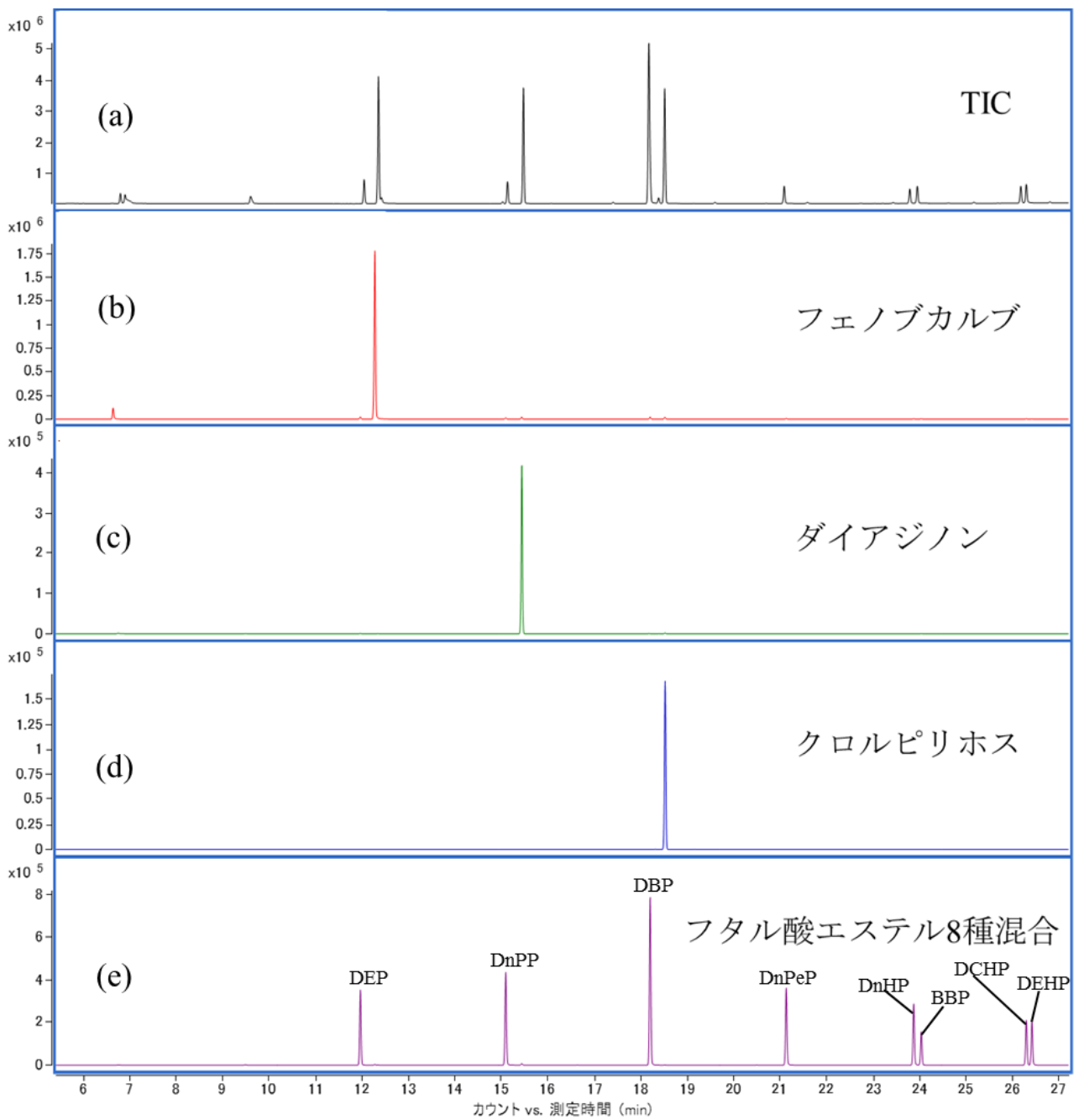


Fig. 10 殺虫剤とフタル酸エステル類のクロマトグラム

(a) TIC, (b) フェノブカルブ, (c) ダイアジノン, (d) クロルピリホス, (e) フタル酸エステル8種混合

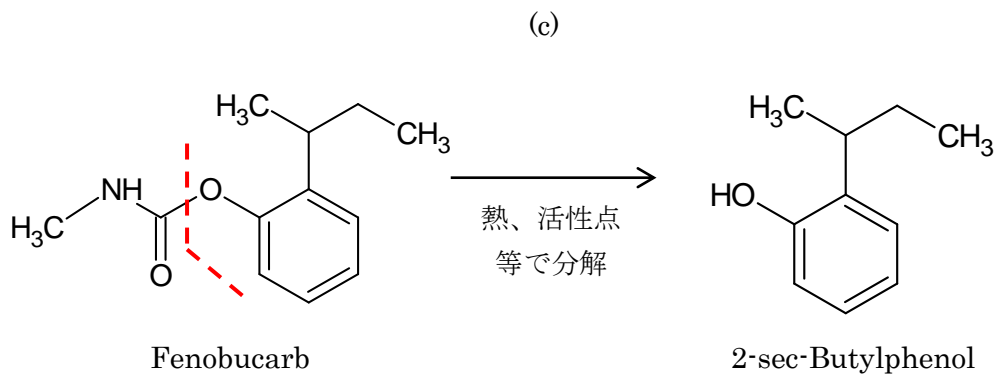
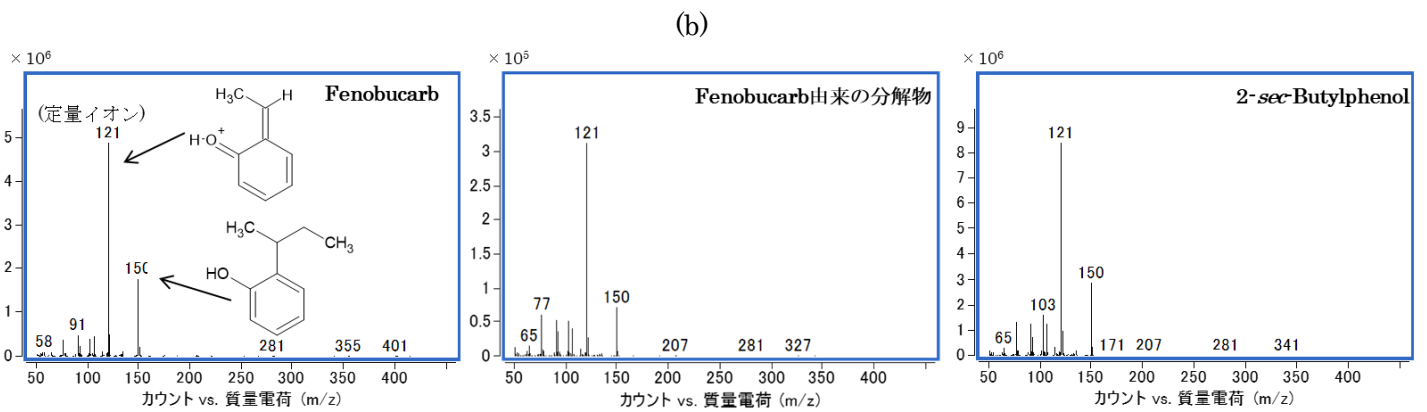
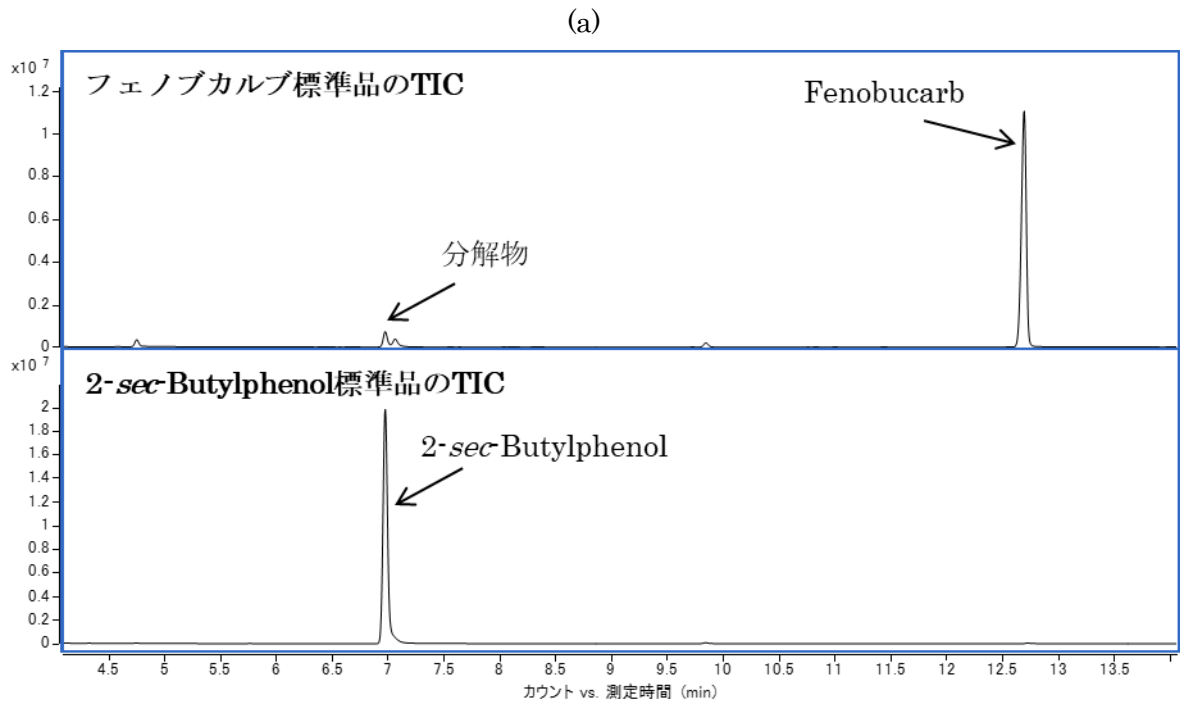


Fig. 11 フェノブカルブの分解物の同定 (a) 2-sec-ブチルフェノールのクロマトグラム, (b) 2-sec-ブチルフェノールのマススペクトル, (c) フェノブカルブの分解挙動

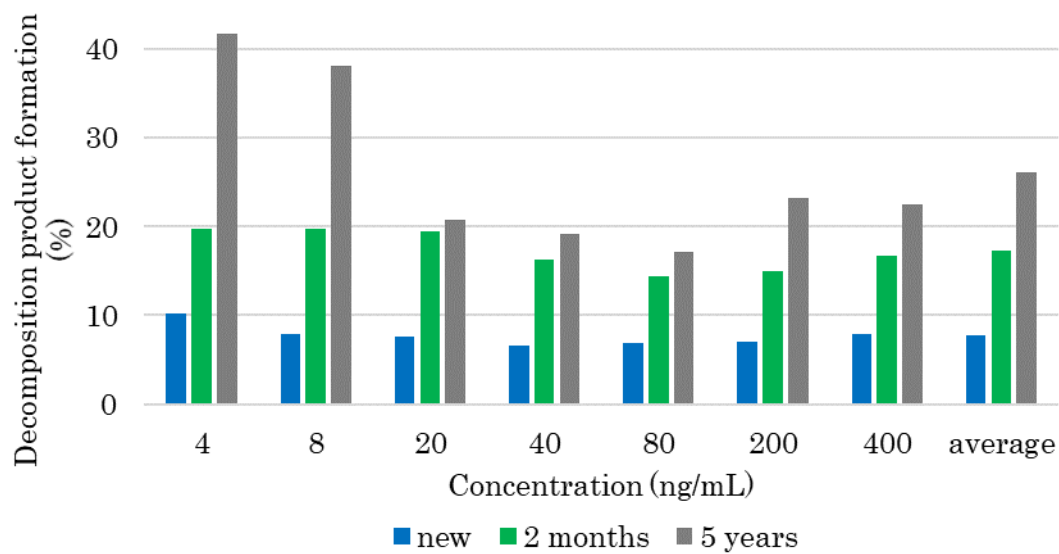


Fig. 12 カラムの使用期間と分解物の割合

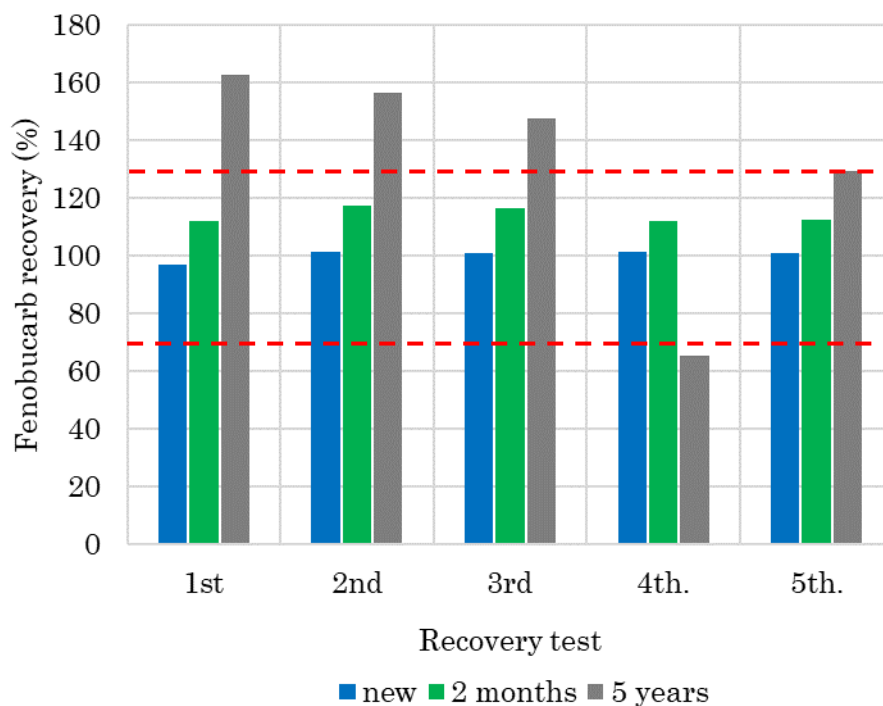


Fig. 13 カラムの使用期間と回収率

\* 赤破線は回収率の目標値の上限および下限

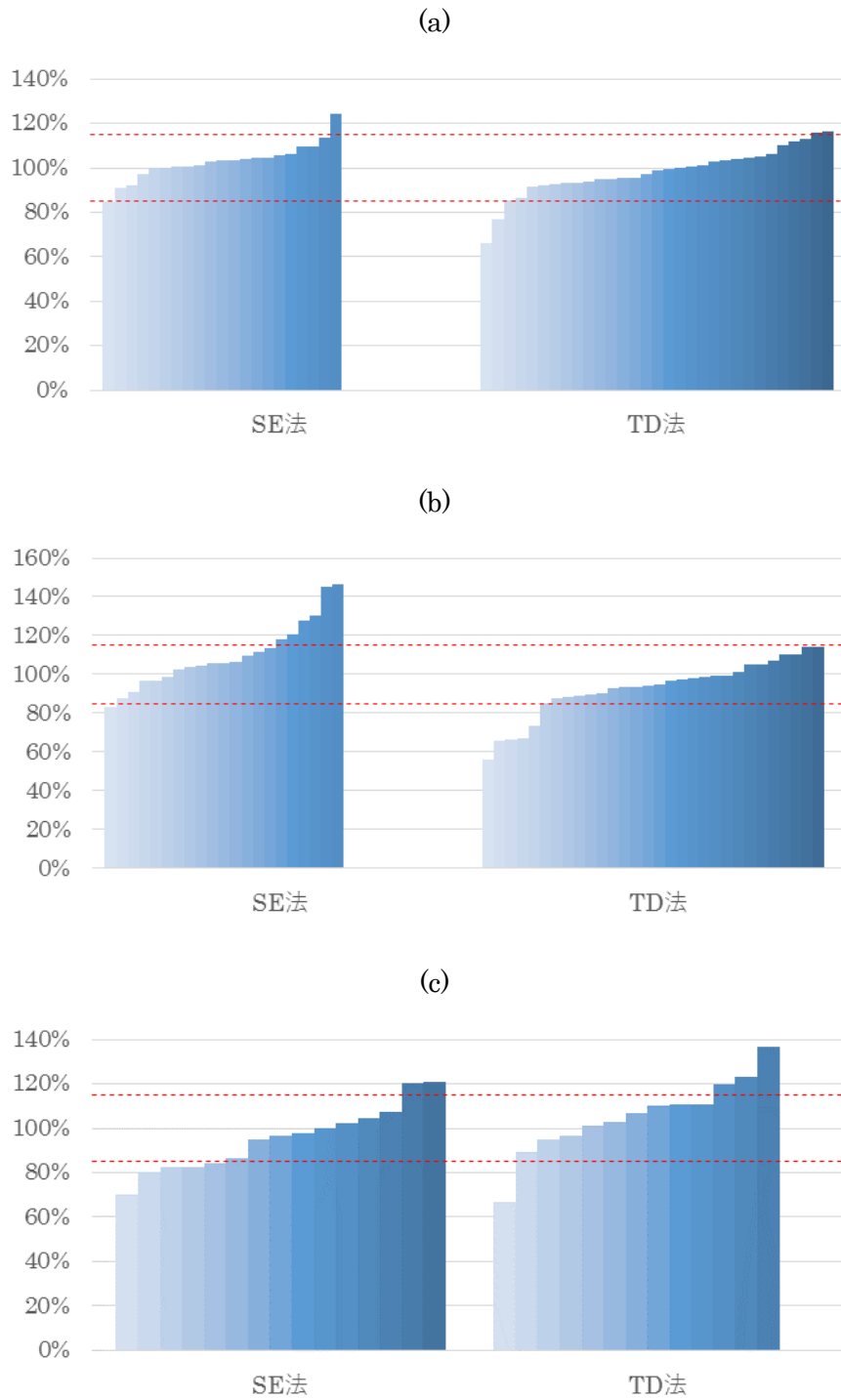


Fig. 14 SE法およびTD法のフタル酸エステル類の濃度割合（赤点線は85%および115%）

(a) DBP, (b) DEHP, (c) DEP

(2法によって得られた定量値全ての平均値を100%として各濃度割合を算出)

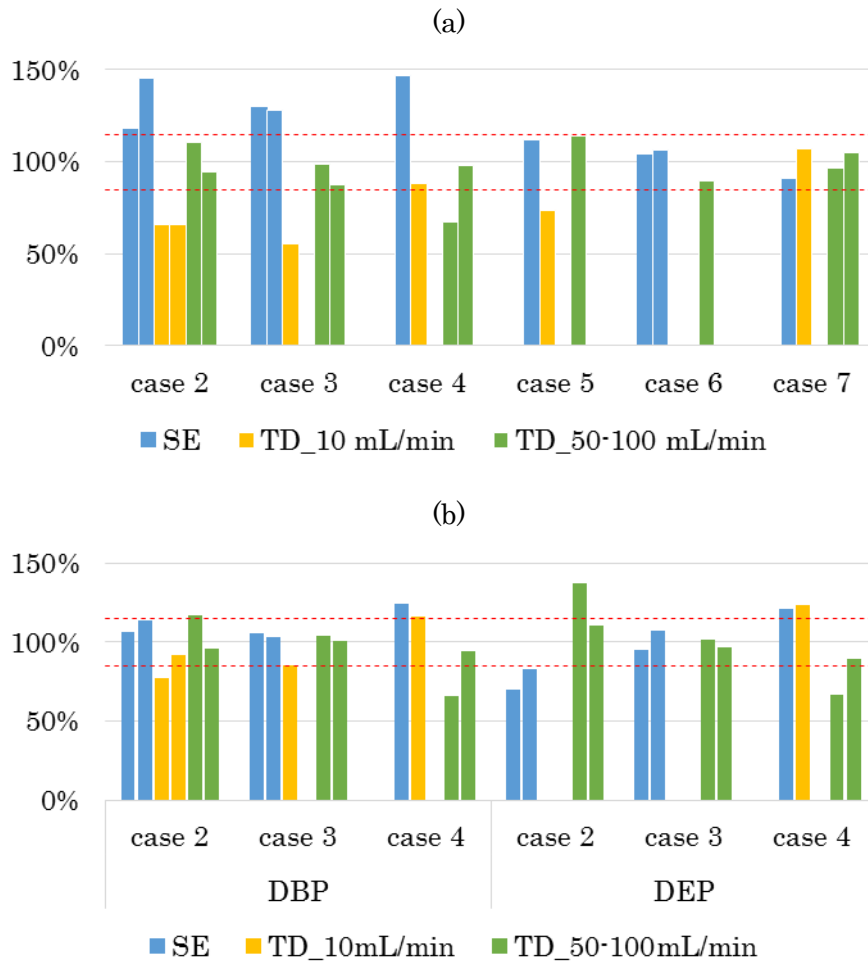


Fig. 15 フタル酸エステル類の同時捕集における測定回ごとの濃度割合  
 (赤点線は85%および115%) (a) DEHP, (b) フタル酸エステル類  
 (2法によって得られた定量値全ての平均値を100%として各濃度割合を算出)

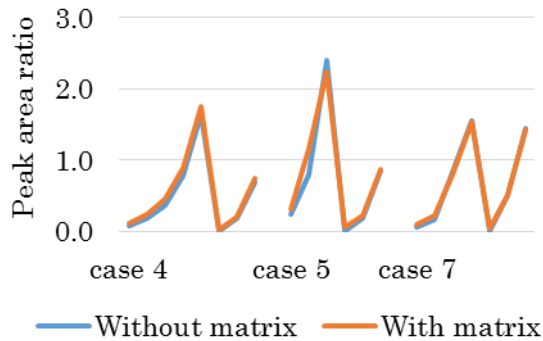


Fig. 16 疑似マトリックス添加の有無におけるDEHP面積比

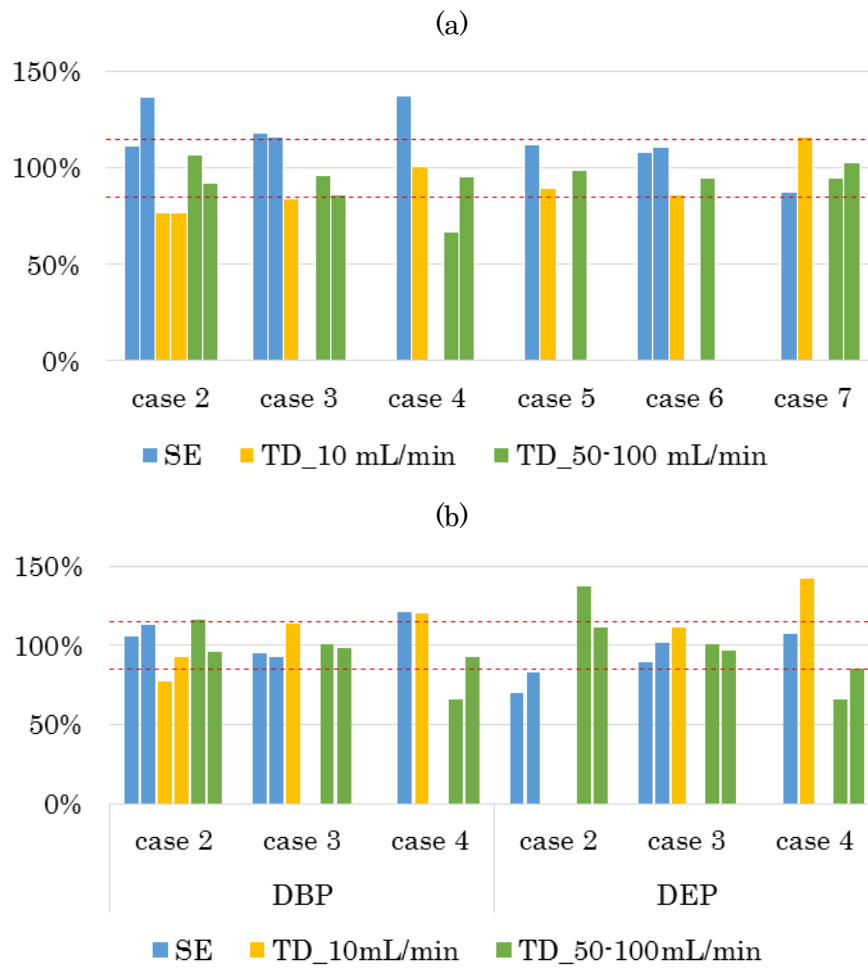


Fig. 17 TD法における操作ブランク値をゼロと仮定した場合の濃度割合  
 (赤点線は85%および115%) (a) DEHP, (b) フタル酸エステル類  
 (2法によって得られた定量値全ての平均値を100%として各濃度割合を算出)

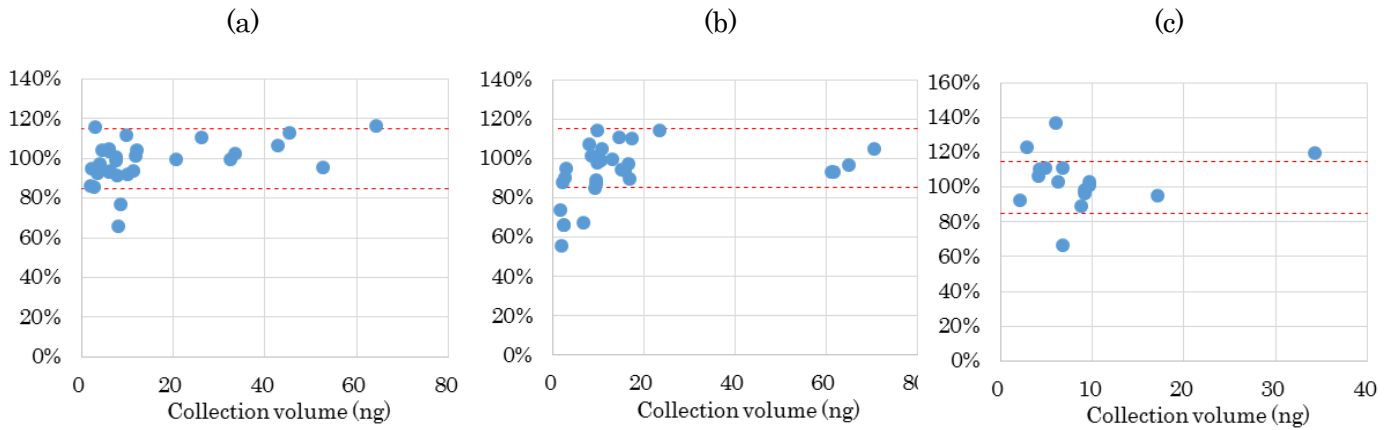


Fig. 18 TD法におけるフタル酸エステル類の捕集量と濃度割合  
(a) DBP, (b) DEHP, (c) DEP

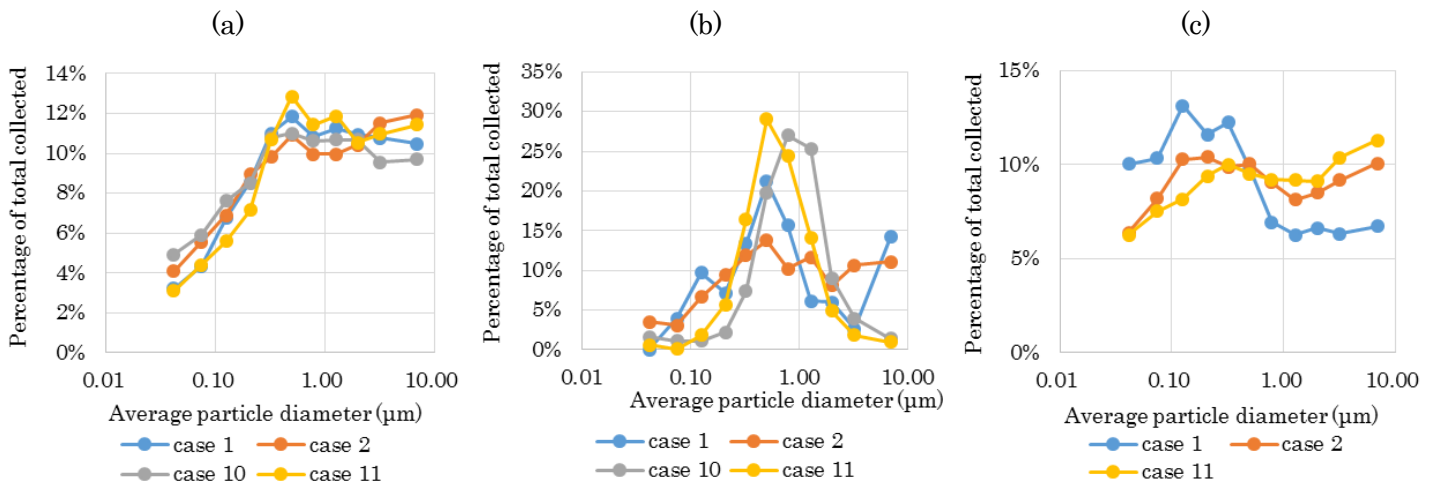


Fig. 19 フタル酸エステル類の粒径分布  
(a) DBP, (b) DEHP, (c) DEP