

令和5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平成13年（2001年）に通知された方法であり、サンプリング・分析機器等の技術進展に応じたリバイスが必要である。このことから、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つの項目について検討した。すなわち、①揮発性有機化合物の加熱脱着法において、カーボン系捕集管である Tenax GR の適用性を明らかにした。②分析機関の状況に応じて分析方法の選択肢が増やせるよう、新規測定方法として昨年度フタル酸エステル類により構築した、固相吸着-溶媒抽出-液体クロマトグラフィー/質量分析法について、殺虫剤3物質の適用を検討し、準揮発性有機化合物（SVOC）の同時分析法を確立した。③SVOC の同時分析法である固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法（SE-GC/MS）を用い、一般居住住宅14軒におけるSVOCの実態調査を実施した。さらに、厚生労働省が示している「室内空気中化学物質の測定マニュアル」について、SVOCのSE-GC/MSの試験法の改訂文案を作成し、試料採取方法の項目を含めて、全体の整合、修正、最終化を行った。

研究協力者
千葉 真弘 北海道立衛生研究所 生活科学部生活衛生グループ主査
田中 礼子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課医務職員
村木 沙織 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課技術職員
吉富 太一 神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員
西 以和貴 神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員
大貫 文 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部主任研究員

角田 徳子 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部主任
大嶋 直浩 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部主任研究官

A. 研究目的

現在、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（以下、シックハウス検討会）」が示す室内空気中化学物質の採取方法と測定方法は、平成13年（2001年）に通知（医薬発第828号 平成13年7月25日付 厚生労働省医薬局長通知）された方法であり、サンプリング・分析機器等の技術進展に応じた測

定方法のリバイスが必要である。また、平成13年（2001年）以降に設定された指針値物質²⁾がそれらの方法に適用しているかどうかは確認されていない。このような背景から、本分担研究では、実務を担当されている地方衛生研究所の先生方とともに標準試験法のリバイス箇所を討議し、室内濃度指針値の策定物質²⁾および候補物質³⁾における標準試験法の改良法を確立すること、それら確立した試験法は「室内空气中化学物質の測定マニュアル(以下、測定マニュアル)」に反映していくことを目的としている。

今年度、揮発性有機化合物（VOC）については、①VOCの固相吸着－加熱脱着法（TD-GC/MS）におけるカーボン系捕集管の適用の検討、準揮発性有機化合物（SVOC）については、②新規測定方法として昨年度からフタル酸エステル類を用いて構築を着手した、固相吸着－溶媒抽出－液体クロマトグラフィー/質量分析法（SE-LC/MS）への殺虫剤の適用、③令和3年度（2021年度）に本研究分担研究で構築したSVOCの同時分析法である固相吸着－溶媒抽出－ガスクロマトグラフィー/質量分析法（SE-GC/MS）を用いた一般居住住宅におけるSVOCの実態調査、の3つの項目について検討した。さらに、④測定マニュアルの改訂文案について、全体の整合、修正、最終化した。

① VOCのTD-GC/MS におけるカーボン系捕集管の適用の検討

VOCの標準試験法である固相吸着－加熱脱着－ガスクロマトグラフィー－質量分析法（TD-GC/MS）において、捕集剤にはTenax TAまたはカーボン系吸着剤が提案されている¹⁾。一方で、近年VOCはTenax TAを用いた捕集が主流であり、カーボン系吸着剤については使用事例が少ない。そこで、本報告ではグラファイトカーボンが使用されているTenax GRを用い、TD-GC/MSにおける指針

値策定物質²⁾および指針値候補物質³⁾に適用できるかについて検討した。

B. 研究方法

B.1 測定対象物質

室内濃度指針値²⁾が設定されているトルエン、キシレン（オルト、メタ、パラの異性体3成分）、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン、テトラデカンの6物質（8成分）に、指針値候補物質である2-エチル-1-ヘキサノール（2EH）、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールモノイソブチラート（TMPD-MIB、異性体2成分）、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート（TMPD-DIB）の3物質（4成分）³⁾を加えた9物質（12成分）を測定対象とした。

B.2 試薬および器具等

標準物質は関東化学株式会社製の室内環境測定用VOCs混合標準液IVおよび*n*-テトラデカン（鹿特級）を、内部標準物質はトルエン-*d*₈標準液を、調製にはメタノール5000（残留農薬・PCB試験用）を使用した。

カーボン系捕集管はTenax GR（60/80 mesh）（Supelco）を使用した。Tenax GRはTenax TAにグラファイトカーボンを含浸させた混合充填剤である。

B.3 VOCの標準液の調製

テトラデカンはメタノール 5000 を用いて 1000 µg/mL 標準液を作製した。この標準液と VOCs 混合標準液 IV を 1:1 で混合し、500 µg/mL の混合標準液を作製した。その後、検量線作成および捕集管への添加試料として、メタノール 5000 を用い段階的に希釈した。トルエン-*d*₈標準液は、メタノール 5000 を用いて 100 µg/mL 標準液を作製した。

B.4 装置および分析条件

TD は TurboMatrix 650 ATD（Perkin

Elmer 製) を、GC/MS は GCMS-2010 Plus (株式会社島津製作所製) を使用した。測定条件は以下に示す。

TD 条件

捕集管デソープ温度：250℃

捕集管デソープ流量：50 mL/min

捕集管デソープ時間：10 min

2 次トラップ：カスタムトラップチューブ A (Perkin Elmer 製)

2 次トラップ冷却温度：-20℃

2 次トラップ加熱温度：250℃

ライン温度：240℃

バルブ温度：240℃

キャリアーガス：高純度ヘリウム 1 mL/min

注入モード：再捕集モード

(5%注入, スプリット比 1:19)

GC-MS 条件

カラム：Rtx-1

(60 m×0.32 mm、1 μm、Restek 製)

オープン温度：

40℃-5℃/min-280℃ (4 min)

イオン源温度：200℃

インタフェース温度：250℃

測定モード：選択イオン検出法

(Selected Ion Monitoring, SIM)

測定イオン：定量イオン/定性イオン (*m/z*)

トルエン	91/92, 65
キシレン	91/106, 105
エチルベンゼン	91/106, 65
スチレン	104/78, 51
パラジクロロベンゼン	146/148, 111
2EH	57/41, 43
TMPD-MIB	71/43, 56
TMPD-DIB	71/43, 41
テトラデカン	57/71, 43
トルエン- <i>d</i> ₈	98/100, 70

B.5 添加回収試験

検量線作成および添加回収試験時は、マイクロシリンジを用いて VOC の混合標準液と

IS 1 μL (100 ng) を高純度窒素 100 mL/min の気流下で捕集管に添加し、3 分間通気した。添加回収試験の標準物質の添加量は各物質 17 ng (10 μg/mL を 1.7 μL 添加) とし、試験は 5 回試行、試験の許容範囲は 70~120% とした。

B.6 安定性試験

安定性試験の標準物質の添加量は添加回収試験と同様 17 ng とし、コンディショニングした捕集管 3 本に添加後保存容器に収納し、トラベルブランク 1 本と合わせてアルミホイルで包み、これを活性炭入りのステンレス製密閉缶に入れ、室温で 7 日間保管した。IS は 7 日間保管後の測定前に添加し、分析した。試験の許容範囲は 70~120% とした。

C. 研究結果および考察

C.1 添加回収試験結果

標準物質の添加量は、エチルベンゼンの新指針値案である 58 μg/m³ を元に、室内空気 3 L の採取を想定した絶対量の 10 分の 1 (測定マニュアルにおける目標定量下限値) として、各物質 17 ng に設定した。

添加回収試験は、回収率の平均値 (n=5) が 74.8~102% と、すべての物質で 70~120% の範囲を満たし、相対標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) が 4.9~9.8% と良好な結果が得られた (Table 1)。

C.2 安定性の評価

7 日間の室温保管後の回収率の平均値 (n=3) は 96.1~109%、RSD は 1.1~4.2% と良好であり、安定性が確認された (Table 1)。よって、空気捕集後、7 日以内に分析を完了すれば安定性は保証されていることを確認した。

D. ①のまとめ

VOC の TD-GC/MS において、カーボン系吸着剤を使用している Tenax GR の適用につい

て検討した結果、目標定量下限値での添加回収試験において、良好な回収率およびRSDが得られ、空気捕集後、7日以内に分析を完了すれば安定性は保証されていることを確認した。これらのことから、Tenax GRが有用であることが明らかになった。

② フタル酸エステル類で構築したSE-LC/MSへの殺虫剤の適用

現在、室内空气中フタル酸エステル類を測定するための標準試験法は、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) を用いた2法が示されている¹⁾。GC/MSを用いた測定の標準キャリアガスにはヘリウムが汎用されているが、昨今の世界的なヘリウムガス供給不足により、ヘリウムガスを使用しない代替試験法の開発が求められている。このような背景から、分析機関の状況に応じて分析方法の選択肢が増やせるよう、昨年度、フタル酸エステル類9物質を用いてSE-LC/MSによる基礎的な分析データの集積に着手した。今年度は、殺虫剤を含めた計12物質のSE-LC/MSにおける同時分析法の開発を目的とし、検討を行った。

B. 研究方法

B.1 測定対象物質

室内濃度指針値が設定されているクロロピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ、フタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP) およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) の5物質に、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジ-*n*-プロピル (DnPrP)、フタル酸ジイソブチル (DiBP)、フタル酸-*n*-ブチルベンジル (BBP)、フタル酸ジ-*n*-ペンチル (DnPP)、フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) およびフタル酸ジ-*n*-ヘキシル (DnHP) のフタル酸エステル類7物質を加えた12物質とした。

B.2 試薬

殺虫剤は、富士フィルム和光純薬株式会社製のクロロピリホス標準物質 (Traceable Reference Material) およびダイアジノン標準物質 (TraceSure) ならびに関東化学株式会社製のフェノブカルブ標準品 (残留農薬試験用) を用いた。

フタル酸エステル類は、関東化学株式会社製のフタル酸エステル類混合標準液 (9 種) (環境分析用、DnBP、DEHP、DEP、DnPrP、DiBP、BBP、DnPP、DCHP および DnHP 各 100 mg/L アセトン溶液) およびフタル酸ジイソニル (DiNP、DINP-1 および DINP-2) 標準品 (環境分析用) ならびに富士フィルム和光純薬株式会社製のフタル酸ジメチル (DMP)、フタル酸ジ-*n*-オクチル (DnOP) およびフタル酸ジイソデシル (DiDP) 標準品 (フタル酸エステル試験用) を用いた。

内部標準物質は、関東化学株式会社製のクロロピリホス-*d*₁₀ 標準原液 (残留農薬試験用、1 mg/mL ノナン溶液) およびフタル酸エステル類混合内部標準液 (5 種) (水質試験用、DnBP-*d*₄、DEHP-*d*₄、DEP-*d*₄、BBP-*d*₄ およびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-*d*₈ 各 100 mg/L ヘキササン溶液) ならびに富士フィルム和光純薬株式会社製の DiBP-*d*₄ 標準品 (環境分析用) を用いた。

アセトニトリルは殺虫剤単物質標準原液の調製には関東化学株式会社製高速液体クロマトグラフィー用を、その他には関東化学株式会社製フタル酸エステル試験用を用いた。メタノールは関東化学株式会社製フタル酸エステル試験用、アセトンは関東化学株式会社製残留農薬・PCB測定用5,000倍濃縮検定品、ギ酸アンモニウムは東京化成工業株式会社製を用いた。

B.3 器具および装置

捕集剤はジーエルサイエンス株式会社製 AERO LE Cartridge SDB400HFを、10 mL

遠沈管はSPC共栓遠心沈殿管（円錐型、外径φ16、柴田科学株式会社製）または共栓試験管（丸底型、外径φ17、濁川理化工業株式会社製）を用いた。通気ポンプはMP-W5S（柴田科学株式会社製）、LC/MSはACQUITY UPLC H-Class / SQ Detector（日本ウォーターズ株式会社製）を用いた。

B.4 分析試料の調製

内部標準液は、フタル酸エステル類混合内部標準液（5種）1 mLにDiBP-*d*₄溶液（5,000 mg/Lアセトン溶液）20 μLおよびクロルピリホス-*d*₁₀標準原液10 μLを加えて混合内部標準液（フタル酸エステル類 *d*₄体各100 mg/L、クロルピリホス-*d*₁₀10 mg/L）とした。添加用混合内部標準液は、内部標準液からクロルピリホス-*d*₁₀濃度が0.1 μg/mL、各フタル酸エステル類 *d*₄体濃度が1 μg/mLとなるようアセトニトリルで調製した。

検量線溶液は、殺虫剤各標準物質およびフタル酸エステル類混合標準液（9種）から、各殺虫剤濃度が0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 μg/mL、各フタル酸エステル類濃度が0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1 μg/mLとなるよう、アセトニトリルで調製した。各検量線溶液を1 mL正確に採り、添加用混合内部標準液100 μL加えて分析試料とした。

添加回収試験用試料および捕集剤ブランク試料は、フィルターおよび捕集剤を10 mL遠沈管に採り、アセトン5 mLを正確に加えた。超音波抽出後、3,000 rpmで10分間遠心処理し、その上清1 mLを窒素ガス気流下で濃縮乾固した。その残留物にアセトニトリル1 mLを正確に加えて溶解し、添加用混合内部標準液を100 μL加えて分析試料とした。

B.5 LC/MS 分析条件の検討

長さ50 mmまたは100 mmのACQUITY UPLC BEH C18（内径：2.1 mm、粒子径：

1.7 μm）カラム（日本ウォーターズ株式会社製、以下、BEH C18 カラム）を用い、メタノールまたはアセトニトリル/10 mM ぎ酸アンモニウム溶液移動相によりLC/MSで分析する条件を検討した。

B.5.1 フタル酸エステル類分析条件による殺虫剤3物質の分離の確認

フタル酸エステル類の分析条件は昨年度の研究結果から、長さ50 mmのBEH C18 カラム、メタノール系移動相条件（分析条件A）と、長さ100 mmのBEH C18 カラム、アセトニトリル系移動相条件（分析条件B）をTable 2およびTable 3のとおり設定した。この2条件について、水質管理目標設定項目の検査方法⁴⁾を参考に殺虫剤のSIM条件をTable 3のとおり設定し、殺虫剤各単物質標準液およびフタル酸エステル類9物質混合標準液（各1 μg/mLアセトニトリル溶液）を測定して分離を確認した。

B.5.2 長さ100 mmのBEH C18 カラム、メタノール系移動相による分析条件の検討

分析条件Aをもとに長さ100 mmのBEH C18 カラムでのメタノール系移動相による条件（分析条件C）を設定した（Table 2およびTable 3）。クロルピリホスのSIM条件をもとにクロルピリホス-*d*₁₀のSIM条件を設定し、殺虫剤3物質混合標準液およびフタル酸エステル類9物質混合標準液（各1 μg/mLアセトニトリル溶液）ならびに混合内部標準液（フタル酸エステル類 *d*₄体各1 μg/mL、クロルピリホス-*d*₁₀0.1 μg/mLアセトニトリル溶液）を測定し、分離を確認した。

B.6 検量線、検出下限値および定量下限値

検量線は内部標準物質との強度比で補正して作成し、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁶⁾に従いキャリーオーバーならびに検量線の真度および精度（相対標準偏差 Relative standard deviation, RSD）を確認して、検量線の評価を行った。

分析条件Cによりブランク試料および定量下限値付近（殺虫剤：0.002 µg/mL、フタル酸エステル類：0.02 µg/mL）に調製した分析試料を5回測定し、検出下限値は標準偏差（σ）の3倍、定量下限値は10倍として算出した¹⁾。検出下限値は、ブランク試料または定量下限値付近に調製した検量線溶液から得られた最大値とした。定量下限値は、ブランク試料または定量下限値付近に調製した検量線溶液から得られた最大値もしくは検量線（殺虫剤の検量点：0.001～0.1 µg/mL、フタル酸エステル類の検量点：0.02～1 µg/mL）の下限値相当量のいずれか大きい値とした。

B.7 通気なしのSVOCの添加回収試験

B.7.1 添加量の設定

捕集剤への添加量は、試験溶液5 mL、積算捕集量 4,320 L（3 L/minで24 時間）の条件で、殺虫剤についてはクロルピリホスの室内濃度指針値である0.1 µg/m³の1/10以下となるよう、各30 ng（0.0069 µg/m³）に設定した（Table 4）。フタル酸エステル類についてはDnBPの室内濃度指針値である17 µg/m³の1/100以下となるよう、各600 ng（0.14 µg/m³）に設定した。

B.7.2 添加回収用試料の調製

捕集剤用ホルダー（AERO ホルダー，ジーエルサイエンス株式会社）に逆向きに取り付けた捕集剤のフィルター部に、各1 µg/mLに調製した殺虫剤3物質混合標準液（アセトニトリル溶液）を30 µL添加後、ホルダーの吸引部から窒素ガスを1 L/minで2分間通気した。続いて、フタル酸エステル類9物質混合標準液を同様に6 µL添加し、窒素ガスを1 L/minでさらに3分間通気した（Fig. 1）。添加回収試験用試料はn=5で調製し、捕集剤ブランク試料はn=1で調製した。

B.7.3 抽出条件の検討

令和3年度（2021年度）の分担研究報告におけるSVOC同時分析法の構築²⁾を参考に抽

出条件を設定した。LC/MSで測定するため、分析試料はアセトン溶液に代わりアセトニトリル溶液とし、抽出溶媒はアセトンおよびアセトニトリルについて検討した。

B.7.2と同様に調製した添加回収試験用試料および捕集剤ブランク試料について、添加後ただちにフィルターおよび捕集剤を円錐型10 mL遠沈管に採り、各抽出溶媒（アセトンまたはアセトニトリル）5 mLを正確に加えた。20分間超音波抽出後、3,000 rpmで10分間遠心処理し、アセトニトリル抽出条件ではその上清1 mLを正確に採り、添加用混合内部標準溶液を100 µL加え分析試料とした。アセトン抽出条件ではその上清1 mLを窒素ガス気流下で濃縮乾固し、その残留物にアセトニトリル1 mLを正確に加えて溶解し、添加用混合内部標準溶液を100 µL加え分析試料とした。分析試料は分析条件 Cにより測定した。

B.8 室内空気を通気した添加回収試験

B.8.1 添加量の設定

通気する室内空気にDnBPが1 µg/m³程度含まれていることが想定されたため、捕集剤へのフタル酸エステル類の添加量はB.7.1の5倍量である各3,000 ng（0.7 µg/m³）に設定した。殺虫剤についてはB.7.1と同様に、各30 ng（0.0069 µg/m³）に設定した。

B.8.1 添加回収用試料の調製

B.7.2と同様に、殺虫剤3物質混合標準液（各1 µg/mL アセトニトリル溶液）を30 µL、フタル酸エステル類9物質混合標準液を30 µL捕集剤に添加した（Fig. 1）。添加回収試験用試料はn=4で調製し、3試料は通気ポンプに接続し、3 L/minで24時間室内空気を通気した。1 試料は捕集剤用運搬保管容器（AERO コンテナ，ジーエルサイエンス株式会社）に入れ、ふたをせずフィルター側を露出させた状態で通気ポンプ付近に24時間置いた。捕集剤ブランク試料はn=1で調製した。B.7.3のアセトン抽出条件と同様に分析試料および希積分

析試料を作製し、分析条件Cにより測定した。

B.9 殺虫剤3物質の添加回収試験

B.9.1 添加量の設定

捕集剤への添加量は B.8.1 と同様に、試験溶液 5 mL、積算捕集量 4,320 L (3 L/min で 24 時間) の条件でクロルピリホスの室内濃度指針値である 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の 1/10 以下となるよう、各 30 ng/Cartridge (0.0069 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) に設定した。

B.9.2 添加方法の設定

B.7.2 で用いた添加方法を参考に、AEROホルダーに逆向きに取り付けた捕集剤のフィルター部に、各 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に調製した殺虫剤 3 物質混合標準液 (アセトニトリル溶液) を 30 μL 添加後、ホルダーの吸引部から窒素ガスを 1 L/min で 5 分間通気する方法を添加方法 1 とした。また、令和 3 年度の分担研究報告⁵⁾をもとに、捕集剤のフィルター部に各 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準液を 30 μL 添加後、室温下で溶媒を乾燥させる方法を添加方法 2、同様に各 0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準液を 100 μL 添加する方法を添加方法 3 とした。

B.9.3 抽出条件の検討

添加回収試験用試料は各 n=5 で調製し、AERO コンテナーに入れ 24 時間置いた。抽出に用いる 10 mL 遠沈管および超音波抽出時間を次のとおり設定して、B.7.3 と同様に分析試料を調製した。

まず、添加方法 1、2 および 3 について、B.7.3 と同様、円錐型 10 mL 遠沈管を用いて 20 分間超音波抽出し、結果を比較した。次に、添加方法 1 および 3 について、丸底型 10 mL 遠沈管を用いて 20 分間超音波抽出し、円錐型を用いた結果と比較した。また、添加方法 1 について、円錐型 10 mL 遠沈管を用いて 60 分間超音波抽出し、20 分間抽出した結果と比較した。

B.9.4 室内空気を通気した添加回収試験

添加方法1に添加回収試験用試料をn=3で

調製し、実験室にて通気ポンプに接続し 3 L/min で 24 時間室内空気を通気した。捕集剤ブランク試料は n=1 で調製した。抽出には丸底型 10 mL 遠沈管を用い、超音波抽出時間は 20 分に設定して、B.7.3 と同様に分析試料を調製した。

B.10 室内空気を通気した殺虫剤およびフタル酸エステル類同時添加回収試験

捕集剤へのフタル酸エステル類の添加量は B.8.1 と同様、試験溶液 5 mL、積算捕集量 4,320 L の条件で各 3,000 ng/Cartridge (0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、殺虫剤については各 30 ng/Cartridge (0.0069 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) に設定し、添加した (Fig. 1)。添加回収試験用試料は n=4 で調製し、3 試料は通気ポンプに接続し、3 L/min で 24 時間室内空気を通気した。1 試料は AERO コンテナーに入れ、ふたをせずフィルター側を露出させた状態で通気ポンプ付近に 24 時間置いた。捕集剤ブランク試料は n=1 で調製した。抽出には丸底型 10 mL 遠沈管を用い、超音波抽出時間は 20 分に設定して、B.7.3 と同様に分析試料を調製した。

B.11 その他4物質のフタル酸エステル類の分離の確認

令和 3 年度の分担研究報告⁵⁾にある DMP、DnOP、DiNP および DiDP の 4 物質を新たに測定対象物質とし、フタル酸エステル類 9 物質混合標準液 (各 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトニトリル溶液)、追加 4 物質の各単物質標準液 (各 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトニトリル溶液) および 4 物質混合標準液 (DEHP、DnOP、DINP-1 および DiDP 各 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトニトリル溶液) を測定して分離を確認した。

C. 研究結果および考察

C.1 分析条件の検討

C.1.1 フタル酸エステル類分析条件による殺虫剤3物質の分離の確認

殺虫剤各単物質標準液およびフタル酸エステル類9物質混合標準液を測定したところ、分析条件A、Bともに殺虫剤とフタル酸エステル類が分離した (Fig. 2およびFig. 3)。しかし、分析条件Aではフェノバルブのピークにリーディングがみられ、分析条件Bではクロルピリホスの感度が低かった。殺虫剤の感度を確保するため移動相は分析条件Aで用いたメタノール/10 mM ぎ酸アンモニウム溶液とし、フェノバルブのピーク形状を改善するため注入量を減らすこととした。昨年度の研究結果から、注入量を減らすとDiBPおよびBBPの定性イオンの感度が不足することが想定された。2物質とも設定した定性イオンより m/z 205の方が感度良く分析することができるが、分析条件Aではピークが重なるため、カラムを長さ50 mmから100 mmに変更して分離の改善を図ることとした。

C.1.2 分析条件C (長さ100 mmカラム、メタノール系移動相)

殺虫剤3物質混合標準液、フタル酸エステル類9物質混合標準液および混合内部標準液を測定したところ、Fig. 4のとおり分離した。DiBP、BBPおよびDnBPは順に分離度が1.31、1.09 (m/z 205) で分離したため感度を優先し、3物質とも定性イオンは m/z 205とした。同様に各々の d_4 体も分離したため、 m/z 209をDiBP- d_4 およびDnBP- d_4 の定性イオンとした。昨年度の研究において、BBP- d_4 を感度良く分析できる m/z 317にDiBPおよびDnBPのピークもわずかに確認されたが、分析条件Aに比べ分離が改善されたことから感度を優先し、分析条件Cでは分析条件Bと同様に m/z 317を定量イオン、 m/z 243を定性イオンとした。その他の条件については、分析条件Aと同じ条件とした。この条件で注入量を分析条件Aの2.5 μL から2.0 μL に変更したところ、フェノバルブのピークのリーディングに改善がみられた (Fig. 5)。

フタル酸エステル類のコンタミネーション

を低減するため、測定時にバイアルにキャップをする際に使用するセプタムの代わりにアルミホイルを用いた。また、検量線溶液の調製およびLC/MSの移動相にはフタル酸エステル試験用のメタノールを用いた。

C.2 検量線

昨年度の研究結果から、フタル酸エステル類の検量点は0.02~1 $\mu\text{g/mL}$ とし、各々の d_4 体を内部標準物質とした。相当する d_4 体のない測定対象物質については、DnPrPはDEP- d_4 を、DnPP、DCHPおよびDnHPはDEHP- d_4 を内部標準物質とした。殺虫剤は添加回収試験での設定濃度がフタル酸エステル類の1/10以下であることから、検量点は0.001~0.1 $\mu\text{g/mL}$ および0.002~0.1 $\mu\text{g/L}$ とし、クロルピリホス- d_{10} を内部標準物質とした。直線回帰モデルを用い、濃度の逆数で重みづけを行って検量線を作成した (Fig. 6)。検量線の決定係数 R^2 、真度および精度の範囲をTable 5およびTable 6に示した。真度90~105%、精度0.17~11%と、全ての測定対象物質について妥当性評価ガイドライン⁶⁾の示す真度の目標値80~120%および精度の目標値20%以下に適合し、キャリアオーバーは検量線の濃度範囲の下限値を下回った。また、検量線下限値で定性イオンのシグナル/ノイズ (S/N) 比は3を上回った。

C.3 検出下限値および定量下限値

C.3.1 検出下限値および定量下限値の算出結果

ブランク試料からはDEHPのみピークが認められた。令和3年度の分担研究報告⁹⁾をもとに試験溶液5 mL、積算捕集量1,440 L (流量1 L/minで24時間) の条件で検出下限値および定量下限値を算出し、結果をTable 7に示す。殺虫剤の検出下限値は0.0020 $\mu\text{g/m}^3$ 、定量下限値は0.0066 $\mu\text{g/m}^3$ 、フタル酸エステル類の検出下限値は0.0051 $\mu\text{g/m}^3$ 、定量下限値は

0.069 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。室内濃度指針値は、殺虫剤ではクロルピリホス0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸エステル類ではDnBP 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最も低く、殺虫剤は室内濃度指針値の1/10 以下まで、フタル酸エステル類は1/100 以下まで測定できると考えられた。

C.3.2 算出された定量下限値による積算捕集量の検討

令和3年度の分担研究報告⁵⁾では室内濃度指針値の1/10 以下として、積算捕集量1,440 Lの条件で捕集剤へのクロルピリホス添加量を10 ng (0.0069 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室内濃度指針値の約1/14)に設定し、添加回収試験を行っている。今回算出されたクロルピリホスの定量下限値0.0066 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ はこの添加量の95%程度と近接しているため、本研究では積算捕集量を4,320 L (流量3 L/minで24時間)、添加量を30 ngに設定して添加回収試験を行った。

C.4 通気なしの添加回収試験

C.4.1 抽出溶媒の検討

通気をせずただちに抽出した試料 (以下、通気なし0 hr試料) での回収率および精度をTable 8に示した。回収率はアセトン抽出条件では80~104%、アセトニトリル抽出条件では80~93%であり、両抽出条件とも妥当性評価ガイドライン⁶⁾に示された真度の目標値70~130%を満たした。

Table 8にフタル酸エステル類の25°Cにおける蒸気圧およびオクタノール/水分配係数(logKow)を併せて示した^{8,9)}が、アセトン抽出では蒸気圧の大きいDEPで他のフタル酸エステル類に比べ回収率が低かった (Fig. 7)。令和3年度の分担研究報告⁵⁾では、アセトン抽出しGC/MSで測定したDEPの回収率は99%であったことから、抽出後濃縮乾固する過程で蒸気圧の大きいDEPが揮散していることが疑われた。そこで、室内空気を通気した添加回収試験で設定した殺虫剤30 ng/Cartridge、フタル酸エステル類3,000

ng/Cartridge相当量である混合標準液 (殺虫剤各0.006 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、フタル酸エステル類各0.600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液)をn=3で調製し、窒素ガス気流下で濃縮乾固したところ、結果はTable 9のとおり、DEPが87%であり、その他 (93~106%)と比較して低かった。この結果から、DEPは他のフタル酸エステル類に比べ濃縮乾固過程で揮散しやすいことが考えられた。アセトニトリル抽出ではアセトン抽出とは異なり、logKowの大きいDCHPおよびDEHPで他のフタル酸エステル類に比べ回収率が低かった。また、アセトニトリルはアセトンより極性が高いことから、logKowの大きいフタル酸エステル類において抽出率が下がる可能性が考えられた。DEP、DCHPおよびDEHPのうち、DEHPは室内濃度指針値が設定されている物質であることから、今回対象とした12物質の同時分析法としてはアセトン抽出のほうが望ましいと考えられた。

C.4.2 室内空気通気による回収率への影響

3 L/minで24時間室内空気を通気した3試料 (以下、通気あり24 hr試料) および通気をせず24時間置いた1試料 (以下、通気なし24 hr試料) での回収率および精度をTable 10に示した。捕集剤ブランク試料から検出されたDnBPおよびDEHPについては、捕集剤ブランク試料濃度を減算し、回収率とした。通気あり24 hr試料でのフタル酸エステル類の回収率は81~101%、殺虫剤のうちフェノブカルブの回収率は88%であり、70~130%を満たした。ダイアジノンおよびクロルピリホスの回収率は、通気なし0 hr試料 (Table 8、アセトン抽出、n=5) では93%および90%であったが、通気なし24 hr試料では76%および68%、通気あり24 hr試料では39%および59%と大きく低下し、目標値70~130%を下回った。本研究ではその要因を特定することは困難であった。

C.5 殺虫剤3物質の添加回収試験

C.5.1 抽出溶媒の検討

C.4.2の室内空気通気によるSVOCの添加回収試験において、殺虫剤の回収率が低かったため、その要因を特定すべく添加方法および抽出方法を検討した。添加方法を検討した際の回収率および精度をFig. 8に示す。円錐型10 mL遠沈管を用いて20分間超音波抽出した殺虫剤3物質の回収率は、添加方法1では72~90%、添加方法2では70~89%、添加方法3では89~94%であり、3法とも水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁶⁾に示された添加試料の評価における真度の目標値70~130%を満たした。クロルピリホスの回収率は、添加方法1では72%、2では70%であったが、3では89%と他の添加方法に比べ高かった。添加方法1および2では各1 µg/mL標準液を30 µL、添加方法3では各0.3 µg/mL標準液を100 µL添加したことから、添加溶液濃度または添加液量のいずれかまたは両方がクロルピリホスの回収率に影響を与えたことが疑われた。

抽出方法を検討した際の回収率および精度をFig. 9に示す。10 mL遠沈管の形状によりクロルピリホスの回収率を比較すると、円錐型では添加方法1で72%、添加方法3で89%、丸底型では添加方法1で89%、添加方法3で92%であった。この結果から、添加方法が回収率に与える影響の度合いは、抽出に用いる10 mL遠沈管の形状により異なることが示された。また、円錐型10 mL遠沈管を用い、添加方法1について超音波抽出時間によりクロルピリホスの回収率を比較すると、20分間では72%、60分間では85%であった。この結果から、10 mL遠沈管の形状を要因として抽出率が低下したことにより、回収率が低下したと考えられた。また、本要因によると考えられる場合には、抽出時間を延長すれば回収率が向上すると期待された。

本研究で比較検討した10 mL遠沈管におい

ては、添加方法による影響を受けにくく短時間で抽出できる丸底型のほうが望ましいと考えられた。

C.5.2 室内空気を通気した添加回収試験

通気ありの殺虫剤3物質の回収率および精度をTable 11に示した。回収率は74~94%、精度2.0~4.4%であり、添加試料の評価における真度の目標値70~130%を満たした。

C.6 殺虫剤およびフタル酸エステル類同時添加回収試験

SVOCの回収率および精度を、円錐型10 mL遠沈管を用いて実施したC.4.2の結果と併せてTable 12に示した。捕集剤ブランク試料から検出されたDnBPおよびDEHPについては、捕集剤ブランク試料濃度を減算し、回収率とした。10 mL遠沈管の形状により回収率を比較すると、ダイアジノン丸底型が39%、丸底型が45%、クロルピリホスは円錐型が59%、丸底型が57%であり、回収率に大きな改善は認められず、70%を下回った。本研究ではその要因を特定することは困難であった。

C.7 その他4物質のフタル酸エステル類の分離の確認

フタル酸エステル類9物質混合標準液および追加4物質(DMP、DnOP、DiNPおよびDiDP)の各単物質標準液を測定したところ、Fig. 10のとおり分離した。DMPは m/z 149では感度が低く、 m/z 195でのクロマトグラムを示した。DnOP、DiNPおよびDiDPの保持時間の差は小さいが、Table 13に示したSIM条件によりDEHPを含む4物質混合標準液を測定したところ、DnOP、DiNPおよびDiDPはFig. 11のとおり質量電荷比での分離が可能であった。殺虫剤3物質の保持時間はTable 2のとおりであり、4物質を測定対象物質に加えても問題なく分離できると考えられた。

D. ②のまとめ

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

③ SVOCの同時分析法であるSE-GC/MSを用いた一般居住住宅の実態調査

室内空気の捕集で一般的に用いられるアクティブ法は、24時間、一定の体積をポンプで吸引し、捕集カートリッジに対象化学物質を捕捉する。この手法は感度面で優れているが、器材の運搬やサンプリング時間の長さなどから、実態調査を行う試験者は一定の労力が必要となる。また、現状では、室内空気における殺虫剤とフタル酸エステル類の分析には別々の標準試験法が示されている。これらの準揮発性化合物 (SVOC) は沸点や蒸気圧などの物性が比較的類似していることから、SVOCを同時に分析できる可能性があり、効

率的な調査が可能になる。これらの背景から、最近、我々は溶媒抽出法を利用した分析法を報告した¹⁰。本手法は、香川らによって考案された室内空気におけるフタル酸エステル類の分析法^{11,12}をベースとして指針値物質であるSVOC 5物質およびその他のフタル酸エステル類6物質の同時分析法として開発したものであり、石英フィルターとスチレンジビニル共重合体 (以下、SDB) からなる捕集カートリッジを用いる。本カートリッジは前処理が不要なため、アセトンによる抽出操作のみで分析できる簡便な手法である。本研究では、構築した方法を用いて一般居住住宅における実態調査を行い、本法の実用性も検証した。

B. 研究方法

B.1 測定対象物質

室内濃度指針値が設定されているクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ、フタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP) およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) の5物質に、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジ-*n*-プロピル (DnPrP)、フタル酸-*n*-ブチルベンジル (BBP)、フタル酸ジペンチル (DnPP)、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル (DnHP) およびフタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) の6物質を加えた11物質とした。

B.2 試薬および試料

クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ標準品は AccuStandard 社製、DnBP-*d*₄、DEHP-*d*₄ およびフタル酸エステル類8物質混合は富士フィルム和光純薬株式会社製、クロルピリホス-*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 (以下、SDB カートリッジ) を使用した。

B.3 混合標準試料の調製

混合標準試料はクロルピリホスが1 µg/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 µg/mLとなるようアセトンで調製した。これを段階希釈し、クロルピリホスは1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mLを、その他は4, 8, 20, 40, 80, 200, 400 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ルピリホス- d_{10} を0.1 µg/mL、DnBP- d_4 およびDEHP- d_4 を1 µg/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 µL加え、分析試料とした。

混合内部標準溶液の濃度はクロルピリホス- d_{10} を0.1 µg/mL、DnBP- d_4 およびDEHP- d_4 を1 µg/mLとした。

B.4 室内空気の捕集および分析方法

室内空気の捕集方法は、SDBカートリッジをサンプリング用ポンプMP-Σ300NII（柴田科学株式会社）に接続し、1.44 m³ (1 L/min, 24時間) 吸引した。抽出は、捕集カートリッジ内の捕集剤を10 mL遠沈管に移し、アセトン5 mLを正確に加えた後、20分間超音波抽出した。1740 x g、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0.1 mL加え、GC-MS分析試料とした。GC-MSの分析条件はTable 14およびTable 15に示す。

B.5 添加回収試験および検出、定量下限値の算出

添加回収試験は、クロルピリホス 0.1 µg/mL、ダイアジノン 0.35 µg/mL、フェノブカルブ 0.5 µg/mLの添加用標準混合液を調製し、SDBに0.1 mL添加した。また、フタル酸エステル類は別途、1 µg/mLの添加用標準混合液を調製し、0.2 mL添加した。添加したSDBは室温下でアセトンを乾燥させた。フタル酸エステル類はバックグラウンドとして室内空気中に常在するため^{13,14}、未添加

のSDB（前段）と添加SDB（後段）をAEROホルダーカートリッジ2連結用ASSY（ジールサイエンス株式会社）で連結させ、その影響を排除した。ポンプに接続後、1.44 m³ (1 L/min, 24時間)の室内空気を通気し、B.3と同様の方法で抽出した。この添加回収試験は8回試行した。検出、定量下限値の算出は、添加回収試験で得られた濃度のそれぞれ3σおよび10σで算出した。

B.6 一般居住住宅における実態調査

実態調査は2023年9月から10月にかけて、神奈川県と東京都の14軒の一般居住住宅で実施した。空気サンプリング用のSDBはアルミホイルで包み、ステンレス製の密閉容器に入れて測定地点まで運搬した。空気のサンプリングは居間もしくは寝室で行い、地上1.2~1.5 mで1.44 m³ (1 L/min, 24時間) 吸引した、ブランク用のSDBは、以下の2つを用意した。一つはトラベルブランクとして測定地点に運搬し、輸送時の汚染を確認した。もう一つはディフュージョンブランクとして測定地点に運搬後、そのままポンプ周辺に置き、汚染状況を確認した。

C. 研究結果および考察

C.1 室内空気における殺虫剤とフタル酸エステル類の同時分析法

殺虫剤およびフタル酸エステル類の同時分析のクロマトグラムをFig. 12に示す。添加回収試験における、殺虫剤の回収率97.4~103%、相対標準偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) は3.58~9.65%であった。一方、フタル酸エステル類は回収率87.4~102%、RSD1.35~8.22%であり、同時分析でも良好な結果が得られた (Table 16)。本研究の添加回収試験では、前段の未添加SDBからDEP、DnBP、DEHPの3成分が確認され、それぞれ、>0.0157 µg/m³、0.0160~

0.0756 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.0181~0.0933 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲で検出された。前段に配置した SDB が室内空气中に常在するフタル酸エステル類の影響を防いだため回収率が良好であったと推察された。

添加回収試験の結果を用いて、定量下限値、検出下限値の算出を行った。殺虫剤の指針値は、クロルピリホスが1 (小児0.1) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ダイアジノンが0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノブカルブが33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である (Table 15)。本研究で算出された定量下限値は、それぞれ0.0128、0.0201、0.00667 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、検出下限値は0.00384、0.00604、0.00200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、いずれも指針値の1/10濃度を下回る濃度であった (Table 15)。一方、フタル酸エステル類の指針値はDnBPが17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DEHPが100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である (Table 15)。算出された定量下限値はDnBPが0.0882 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DEHPが0.107 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、検出下限値はDnBPが0.0265 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DEHPが0.0322 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、指針値を大幅に下回った (Table 16)。そして、その他のフタル酸エステル類も低濃度まで測定できることが確認された。以上から、殺虫剤とフタル酸エステル類の回収率、RSD、定量下限値、検出下限値ともに十分な性能を持つことが示された。

C.2 一般居住住宅における実態調査

開発した同時分析法を用いて、一般居住住宅における実態調査を試みた。その結果、殺虫剤3成分は検出されなかった (Table 17)。平成12年 (2000年) 頃の斎藤らの実態調査によれば、フェノブカルブ18%、ダイアジノン2%、クロルピリホス10%の検出頻度で室内空気から確認されており、今回の調査と大きく異なる点であった^{15,16)}。しかし、各殺虫剤の濃度については、当時の最大値でフェノブカルブが8.1 ng/m^3 、ダイアジノンが3.3

ng/m^3 、クロルピリホスが12.4 ng/m^3 であり、室内空気におけるこれら殺虫剤は2000年代初期から既に低濃度であったと考えられた^{15,16)}。

家庭用殺虫剤の流通状況としては、これら3成分に関する令和元年 (2019年) の調査結果¹⁷⁾によると、クロルピリホスは家庭用殺虫剤としての使用実績も既に無く、ダイアジノンは出荷実績そのものが減少傾向にあるとしており、家庭内での使用は減少していると推定される。一方で、フェノブカルブについては、平成14年 (2002年) から令和元年 (2019年) まで継続的な使用実績が報告されている¹⁷⁾。しかし、大部分は固形型の薬剤が使用され、主に屋外における殺虫を目的としている^{17,18)}。さらに、建材へのクロルピリホスの使用も平成15年 (2003年) に禁止されていることから、これら殺虫剤が過去の調査に比べ、室内空気でも確認される機会が大幅に減少した事実は妥当な結果と考えられた。

一方、フタル酸エステル類はDnBP、DEHP、DEPの3成分がそれぞれ0.14~1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.14~0.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.093~3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度で検出された (Table 17)。いずれも指針値濃度を超えるものは確認されず、2000年代初期の実態調査と同じであった¹⁹⁾。過去の調査との濃度比較では、DEPの中央値は若干高い傾向を示したが、DnBPとDEHPの中央値は同程度であった (Table 18)¹⁹⁾。DnBPとDEHPは減少傾向にあったが、本調査の最大値に着目するとDEPは3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で検出された。住民に聞き取りを行ったところ、この住宅ではエアゾール式の芳香剤や消臭剤を定期的に変更していた。佐藤らは、市販のエアゾール式芳香剤や消臭剤中に含まれるフタル酸エステル類の実態調査を行っている。DEPは製品からの検出頻度が高く、最も高濃度のもので104 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 含まれていたことを報告してい

る²⁰⁾。斎藤らの2000年代の報告によれば、DEPの主な発生源は香料や化粧品としていたが¹⁹⁾、今後、新たな発生源としてエアゾール式の芳香剤や消臭剤も注視していく必要があるだろう。最後に、濃度分布について、2000年代の調査と比較を行ったところ、その濃度分布は0.1~0.9 µg/m³の範囲に集中する傾向が認められた (Table 18)。そして、指針値が設定されたDnBPとDEHPの濃度分布を < 0.1 µg/m³、0.1~0.3 µg/m³、0.3~0.9 µg/m³、0.9 µg/m³ < ごとに分類すると、2000年代の結果に比べ、低濃度側に移行する傾向が見られた (Fig. 13)。したがって、現在のDnBPとDEHP濃度は以前より低下していることが示唆された。しかし、今回の調査は時期や地域を限定した簡易的なものであり、今後、全国的な調査が必要と考えられる。

D. ③のまとめ

室内濃度指針値が設定されているSVOC 5物質を含む11成分について、GC-MSを利用した同時分析の検討を行った。その結果、各成分は完全分離し、回収率、RSD、検出下限値、定量下限値ともに十分な性能を有していた。また、本法を用いた実態調査を行ったところ、殺虫剤とフタル酸エステル類いずれも指針値濃度を超えるSVOCは確認されなかった。殺虫剤は全て定量下限値未満であったが、フタル酸エステル類については、DEP、DnBP、DEHPが検出され、濃度分布は0.1~0.9 µg/m³の範囲に集中する傾向にあった。また、指針値が設定されたDnBPとDEHPの濃度分布を < 0.1 µg/m³、0.1~0.3 µg/m³、0.3~0.9 µg/m³、0.9 µg/m³ < ごとに分類すると、2000年代の結果に比べ、低濃度側に移行する傾向が見られた。今後、全国規模のSVOCの実態調査が必要と考えられる。

④ 測定マニュアルの最終化

現行の測定マニュアルは、厚生労働省が平成13年(2001年)に示したものであり、フタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP) の測定方法については「暫定案」のままである¹⁾。また、その後策定されたフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) の測定はシックハウス検討会の中間報告書を引用した各通知による追補での提示となっている²¹⁾。このような背景から、令和3年度(2021年度)に本分担研究で準揮発性有機化合物 (SVOC) の同時分析法として確立した固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (SE-GC/MS) について、測定マニュアル文案を作成した。本文案は、シックハウス検討会における配布資料や局長通知等に点在している測定方法を統合しただけでなく、分析方法を確立する際に得られた知見を盛り込んで改訂したため、暫定案であったフタル酸エステル類のSE-GC/MSに代わるSVOCの標準試験法として測定マニュアルに掲載することができる。

次に、これまでは各試験法の項目毎に改訂文案を作成してきたが、今年度は試料採取方法の項目を含めて見直し、全体の整合、修正、最終化を行った。最も大きく変更した点は、空気の採取方法の名称である。従前より、「新築住宅における採取法」は、純粋に建物から発散されるVOC濃度が、どの程度のレベルまで達する可能性があるのかを推定する、言い換えれば住居を評価することを、その目的として策定されていたが、「新築住宅」という名称のため、建築後1年未満であれば日常生活を営んでいても「新築住宅における採取法」を用いるという誤解が多く、建築後1年未満であっても日常生活を営んでいれば「居住住宅における採取法」を使用するということが十分に周知されていなかった。そのため、適用目的が明確になるよう、「新築住宅における採取法」および「居住住宅における採取法」をそれぞれ「最大濃度推定法」および「平常

状態把握法」と改称した。その他、各標準試験法における名称や記載方法等を統一し、総論と各論を整理した。

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リバイスとして、今年度は3つの項目について検討した。その結果、①VOCのTD-GC/MSにおいて、カーボン系吸着剤が有用であることが明らかになった。②新規測定方法として昨年度構築した、フタル酸エステル類の固相吸着-溶媒抽出-液体クロマトグラフィー/質量分析法について、殺虫剤3物質の適用を検討し、SVOCの同時分析法を確立した。その結果、十分な分析精度が得られ、通気なしの添加回収試験では真度の目標値を満たした。しかし、室内空気を通気した添加回収試験では殺虫剤の回収率が低下したため、分析に課題が残った。③SVOCの同時分析法であるSE-GC/MSを用い、一般居住住宅14軒におけるSVOCの実態調査を実施し、2000年代の結果に比べ、低濃度側に移行する傾向が見られた。さらに、「室内空気中化学物質の測定マニュアル」について、SVOCのSE-GC/MSの試験法の改訂文案を作成し、試料採取方法の項目を含めて、全体の整合、修正、最終化を行った。以上のことから、今年度も室内濃度指針値の採取方法および測定方法のリバイスを推進し、拡充に努めた。

F. 参考文献

- 1) 室内空気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 (2001年7月25日), 医薬発第828号厚生労働省医薬局長通知
- 2) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 室内濃度指針値一覧.
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/sit>

unai/hyou.html, cited March 1st, 2024.

- 3) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室: 第21回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 配布資料 1-1 室内空気汚染に係るガイドライン案について -室内濃度に関する指針値案-
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000166137.pdf>, cited March 1st, 2024.
- 4) 厚生労働省健康局水道課: 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について, 平成 15 年10 月 10 日付健水発第 1010001 号 (最終改正: 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課, 令和 4 年 3 月 31 日薬生水発 0331 第 1 号)
- 5) 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, 令和 3 年度 分担研究報告書 (21KD2002).
- 6) 厚生労働省健康局水道課: 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン, 平成24年9月6日付健水発0906 第1号別添 (最終改正: 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課, 平成29年10月18日付薬生水発1018第1号)
https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618_2.pdf, cited March 1st, 2024.
- 7) 第十八改正日本薬局方第一追補, 一般試験法 2.00 クロマトグラフィー総論
- 8) Hazardous Substances Data Bank, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, cited March 1st, 2024.
- 9) 富士フイルム和光純薬株式会社: 安全データシート フタル酸ジプロピル標準品 (改訂日: 令和3 年4 月15 日)

- 10) Taichi Yoshitomi, Iwaki Nishi, Aya Onuki, Tokuko Tsunoda, Masahiro Chiba, Shiori Oizumi, Reiko Tanaka, Saori Muraki, Naohiro Oshima, Hitoshi Uemura, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Development of a standard test method for insecticides in indoor air by GC-MS with solid-phase adsorption/solvent extraction. *BPB Reports*, 6(3), 76-80 (2023).
- 11) Toshiko Tanaka-Kagawa, Ikue Saito, Aya Onuki, Maiko Tahara, Tsuyoshi Kawakami, Shinobu Sakai, Yoshiaki Ikarashi, Shiori Oizumi, Masahiro Chiba, Hitoshi Uemura, Nobuhiko Miura, Ikuo Kawamura, Nobumitsu Hanioka, Hideto Jinno: 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 cartridges. *BPB Reports*, 2(5), 86-90 (2019).
doi: doi.org/10.1248/bpbreports.2.5_86
- 12) *Methods of Analysis in Health Science 2020*, The Pharmaceutical Society for Japan (ISBN978-4-307-47049-0), pp. 1200-1203 (2020).
- 13) Shinji Takeuchi, Toshiko Tanaka-Kagawa, Ikue Saito, Hiroyuki Kojima, Hideto Jinno: Distribution of 58 semi-volatile organic chemicals in the gas phase and three particle sizes in indoor air and house dust in residential buildings during the hot season in Japan. *BPB Reports*, 2(6), 91-98 (2019).
doi: doi.org/10.1248/bpbreports.2.6_91
- 14) Lihui Huang, Yaqi Qiao, Shunxi Deng, Meimei Zhou, Weiping Zhao, Yang Yue: Airborne phthalates in indoor environment: Partition state and influential built environmental conditions. *Chemosphere*, 254, 126782 (2020).
doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126782.
- 15) Ikue Saito, Aya Onuki, Hiroshi Seto, Shin-ichi Uehara: Determination of Organophosphorus Pesticides in Indoor and Outdoor air. *J. Jap. Soc. Atmos. Environ.*, 38, 78-88 (2003).
- 16) Ikue Saito, Aya Onuki, Hiroshi Seto, Shin-ichi Uehara, Itsu Kano: Survey of Indoor Air Chemicals (Plasticizers, Pesticides and Bisphenol A). *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. PH.*, 54, 253-261 (2003).
- 17) 室内空気環境汚染物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究, 室内濃度指針値代替化学物質の調査研究, 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, 201825017A, 62-73 (2018).
- 18) 平成26年度殺虫剤等の消費者製品に関する実態等調査業務報告書, pp 33-47 (2015).
- 19) Ikue Saito, Aya Onuki, Hiroshi Seto: Determination of phthalates in indoor air. *J. Soc. Indoor Enviro. Japan*, 5, 13-22 (2002).
- 20) Yoshiki Sato, Naeko Sugaya, Tomoo Nakagawa, Masatoshi Morita: Analysis of phthalates in aromatic and deodorant aerosol products and evaluation of exposure risk. *Yakugaku Zasshi*, 135, 631-642 (2015).
doi: 10.1248/yakushi.14-00193.
- 21) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質安全対策室: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書—第6回及び第7回のまとめ (平成13年7月24日),
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h072>

4-1.html, cited March 1st 2024.

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Taichi Yoshitomi, Iwaki Nishi, Aya Onuki, Tokuko Tsunoda, Masahiro Chiba, Shiori Oizumi, Reiko Tanaka, Saori Muraki, Naohiro Oshima, Hitoshi Uemura, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Development of a standard test method for insecticides in indoor air by GC-MS with solid-phase adsorption/solvent extraction. BPB reports, 6(3), 76-80 (2023).
 - 2) Masahiro Chiba, Shiori Oizumi, Aya Onuki, Ikue Saito, Reiko Tanaka, Takashi Yamanouchi, Yuko Yokoyama, Takanari Wakayama, Hiroyuki Ohno, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Validation Study for Establishing a Standard Test Method for Volatile Organic Compounds in Indoor Air in Japan using Solvent Extraction. BPB Reports, 7(2), 39-43 (2024).
 - 3) Taichi Yoshitomi, Iwaki Nishi, Hitoshi Uemura, Maiko Tahara, Shinobu Sakai: Simultaneous analysis of insecticides and phthalates in residential buildings based on Japan's indoor air quality guidelines. BPB Reports (in press).
 - 4) 千葉真弘, 兼俊明夫, 大泉詩織, 田原麻衣子, 酒井信夫: 除湿管を使用した室内空气中揮発性有機化合物分析を想定した添加回収試験. 室内環境 (in press).
- ### 2. 学会発表
- 1) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 仲野富美, 上村仁, 酒井信夫: GC-MS/MSを利用した室内空気におけるフェノール系内分泌かく乱物質の一斉分析法について. 第31回環境化学討論会(第2回環境化学

物質3学会合同大会)(2023.5).

- 2) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 仲野富美, 上村仁, 酒井信夫: 室内空気におけるアルキルフェノール類, ビスフェノール類の実態調査. 第60回全国衛生化学技術協議会年会 (2023.11).
- 3) 田原麻衣子, 大貫文, 角田徳子, 大泉詩織, 千葉真弘, 酒井信夫, 五十嵐良明: VOCおよびフタル酸エステル類の分析におけるカーボン系捕集管の適用の検討. 2023年室内環境学会学術大会 (2023.11).
- 4) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 上村仁, 酒井信夫: 室内濃度指針値が設定された準揮発性有機化合物の一斉分析法について. 令和5年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部第36回理化学研究部会総会・研究会 (2024.2).
- 5) 大貫文, 田原麻衣子, 酒井信夫, 高木規峰野, 田中礼子, 村木沙織, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 大野浩之, 若山貴成, 鈴木浩, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治, 香川(田中)聡子, 神野透人: 空気試験法: フタル酸ジ-n-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量(新規). 日本薬学会第144年会 (2024.3).
- 6) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 仲野富美, 上村仁, 酒井信夫: 室内環境中のハウスダストにおけるアルキルフェノール類とビスフェノール類の一斉分析法について. 日本薬学会第144年会 (2024.3).

H. 知的所有権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

Table 1 TenaxGRによるVOCの添加回収試験および安定性試験の結果

	Recovery test (% , n=5)		Stability test (% , n=3)	
	Recovery	RSD*	Recovery	RSD*
Toluene	102	7.4	109	2.8
Xylene	99.5	7.1	106	2.1
<i>o</i> -Xylene	101	7.5	108	1.7
<i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	99.0	7.0	105	2.4
Ethylbenzene	97.8	7.0	104	1.8
Styrene	92.6	7.4	98.6	1.1
<i>p</i> -Dichlorobenzene	96.7	6.4	106	1.2
Tetradecane	93.1	6.5	106	1.5
2-Ethyl-1-hexanol	84.4	6.4	104	1.5
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TMPD-MIB)	74.8	8.8	97.3	3.6
TMPD-MIB-1	83.7	9.3	100	4.0
TMPD-MIB-2	71.3	9.8	96.1	3.4
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TMPD-DIB)	81.0	4.9	96.5	4.2

*RSD: Relative standard deviation

Table 2 LCおよびMS条件

	分析条件 A	分析条件 B	分析条件 C
カラム	ACQUITY UPLC BEH C18		
(内径×長さ、粒子径)	(2.1 mm×50 mm、 1.7 μm)	(2.1 mm×100 mm、1.7 μm)	
オープン温度	40°C		
注入量	2.5 μL		2.0 μL
流速	0.35 mL/min	0.30 mL/min	0.35 mL/min
分析時間	20.0 min	31.0 min	28.0 min
LC 条件	A: メタノール B: 10 mM ぎ酸アンモ ニウム溶液	A: アセトニトリル B: 10 mM ぎ酸アンモ ニウム溶液	A: メタノール B: 10 mM ぎ酸アンモ ニウム溶液
	時間 A B (min) (%) (%)	時間 A B (min) (%) (%)	時間 A B (min) (%) (%)
グラジエント条件	0.0 60 40 0.5 60 40 7.5 95 5 11.5 95 5 13.5 60 40	0.0 40 60 18.5 95 5 22.5 95 5 24.5 40 60	0.0 60 40 1.0 60 40 15.0 95 5 19.0 95 5 21.0 60 40
イオン化法	ESI+		
キャピラリー電圧	2 kV		
MS 条件	ソース温度 150°C		
脱溶媒温度	400°C		
コーンガス流量	50 L/hr		
脱溶媒ガス流量	800 L/hr		

Table 3 測定対象物質および内部標準物質の MS 条件

測定対象物質	略号	保持時間 (min)			定量 イオン (<i>m/z</i>)	コーン 電圧 (V)	定性 イオン (<i>m/z</i>)	コーン 電圧 (V)
		分析 条件 A	分析 条件 B	分析 条件 C				
		フェノブカルブ		1.3				
ダイアジノン		3.0	8.4	5.5	305	34	169	60
クロルピリホス		5.0	11.7	9.0	352	28	350	28
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル ^{*1}	DnBP	4.0	10.1	7.4	279	16	205	26
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	DEHP	8.2	19.3	15.1	391	22	261	28
フタル酸ジエチル	DEP	0.9	4.0	1.9	223	14	177	28
フタル酸ジ- <i>n</i> -プロピル	DnPrP	2.1	7.0	4.2	251	12	191	27
フタル酸ジイソブチル ^{*2}	DiBP	3.8	9.9	7.0	279	16	205	26
フタル酸- <i>n</i> -ブチルベンジル ^{*3}	BBP	3.9	9.7	7.2	313	20	205	26
フタル酸ジペンチル	DnPP	5.5	13.0	10.2	307	18	219	28
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	5.5	13.1	10.2	331	20	249	27
フタル酸ジ- <i>n</i> -ヘキシル	DnHP	6.7	15.6	12.4	335	20	233	28
内部標準物質	略号							
クロルピリホス- <i>d</i> ₁₀		-	-	8.8	360	28	362	28
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル- <i>d</i> ₄ ^{*4}	DnBP- <i>d</i> ₄	3.9	10.0	7.3	283	16	209	26
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル- <i>d</i> ₄	DEHP- <i>d</i> ₄	8.1	19.3	15.1	395	22	283	32
フタル酸ジエチル- <i>d</i> ₄	DEP- <i>d</i> ₄	0.9	3.9	1.9	227	14	153	50
フタル酸ジイソブチル- <i>d</i> ₄ ^{*5}	DiBP- <i>d</i> ₄	3.7	9.9	7.0	283	16	209	26
フタル酸- <i>n</i> -ブチルベンジル- <i>d</i> ₄ ^{*6}	BBP- <i>d</i> ₄	3.9	9.7	7.2	317	20	243	26

*1: 分析条件 A は定性イオンを *m/z* 280 (コーン電圧: 16V) に設定

*2: 分析条件 A および B は定性イオンを *m/z* 223 (コーン電圧: 14V) に設定

*3: 分析条件 A および B は定性イオンを *m/z* 239 (コーン電圧: 26V) に設定

*4: 分析条件 A は定性イオンを *m/z* 284 (コーン電圧: 16V) に設定

*5: 分析条件 A および B は定性イオンを *m/z* 227 (コーン電圧: 14V) に設定

*6: 分析条件 A は定量イオンを *m/z* 243、定性イオンを *m/z* 317 に設定

Table 4 添加回収試験方法の比較

	分析条件 C		(参考) 令和3年度の 分担研究報告 ⁵⁾	
	通気なし	通気あり		
殺虫剤	添加量/Cartridge	各 30 ng		フェノブカルブ 50 ng ダイアジノン 35 ng クロルピリホス 10 ng
	添加溶液濃度 および添加液量	各 1 µg/mL		フェノブカルブ 0.5 µg/mL ダイアジノン 0.35 µg/mL クロルピリホス 0.1 µg/mL
		アセトニトリル溶液 30 µL		アセトン溶液 100 µL
フタル酸 エステル類	添加量/Cartridge	各 600 ng	各 3,000 ng	各 200 ng
	添加溶液濃度 および添加液量	9 物質各 100 µg/mL アセトン溶液 6 µL	9 物質各 100 µg/mL アセトン溶液 30 µL	8 物質各 1 µg/mL アセトン溶液 200 µL
	サンプリング流量	-	3 L/min、24 hr	1 L/min、24 hr
抽出溶媒	アセトンまたは アセトニトリル		アセトン	
分析試料	アセトニトリル溶液		アセトン溶液	
測定方法	LC/MS		GC/MS	
捕集剤	AERO LE Cartridge SDB400HF			

Table 5 殺虫剤の検量線の決定係数、真度および精度

測定対象物質	0.001-0.1 (µg/mL)			0.002-0.1 (µg/mL)		
	決定係数 R ²	真度 (%)	精度 (RSD%)	決定係数 R ²	真度 (%)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	0.999-1.000	97-103	1.2 - 5.2	0.999-1.000	98-101	1.2 - 5.2
ダイアジノン	1.000	98-101	0.59 - 7.6	1.000	99-101	0.60 - 7.0
クロルピリホス	0.999-1.000	98-103	2.0 - 11	0.999-1.000	98-102	1.7 - 5.1

Table 6 フタル酸エステル類の検量線の決定係数、真度および精度

測定対象物質	内部標準物質	決定係数 R ²	真度 (%)	精度 (RSD%)
DnBP	DnBP- <i>d</i> ₄	1.000	96-102	0.22 - 1.6
DEHP	DEHP- <i>d</i> ₄	0.999-1.000	96-103	0.57 - 3.3
DEP	DEP- <i>d</i> ₄	1.000	99-101	0.29 - 2.6
DnPrP	DEP- <i>d</i> ₄	1.000	95-102	0.46 - 2.8
DiBP	DiBP- <i>d</i> ₄	1.000	97-101	0.17 - 1.4
BBP	BBP- <i>d</i> ₄	1.000	95-104	0.22 - 4.4
DnPP	DEHP- <i>d</i> ₄	0.999	90-105	0.40 - 2.2
DCHP	DEHP- <i>d</i> ₄	1.000	98-102	0.36 - 1.6
DnHP	DEHP- <i>d</i> ₄	1.000	96-102	0.33 - 2.0

Table 7 SVOC の検出下限値および定量下限値

	検出下限値 (3σ)	定量下限値 (10σ)
殺虫剤		
フェノブカルブ	0.00052	0.0017
ダイアジノン	0.0013	0.0044
クロルピリホス	<u>0.0020</u>	<u>0.0066</u>
0.001 μg/mL 相当量	-	0.0035
フタル酸エステル類		
DnBP	0.0025	0.0084
DEHP (ブランク試料)	0.0043	0.014
DEHP (0.02 μg/mL 試料)	0.0036	0.012
DEP	0.0034	0.011
DnPrP	0.0035	0.012
DiBP	0.0020	0.0068
BBP	<u>0.0051</u>	0.017
DnPP	0.0017	0.0057
DCHP	0.0027	0.0091
DnHP	0.0019	0.0062
0.02 μg/mL 相当量	-	<u>0.069</u>

単位：μg/m³、__：最大値

Table 8 通気なしの SVOC の添加回収試験結果 (通気をせずただちに抽出、n=5)

測定対象物質	蒸気圧 (mmHg) (25°C)	logKow	添加濃度 (µg/mL)	アセトン抽出		アセトニトリル抽出	
				回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	-	-	0.006	89	3.3	93	1.8
ダイアジノン	-	-	0.006	93	4.9	90	4.4
クロルピリホス	-	-	0.006	90	5.2	82	4.8
DnBP	2.0×10 ⁻⁵ ⁸⁾	4.5 ⁸⁾	0.120	101	0.36	93	1.4
DEHP	1.4×10 ⁻⁷ ⁸⁾	7.6 ⁸⁾	0.120	104	1.1	80	3.5
DEP	2.1×10 ⁻³ ⁸⁾	2.5 ⁸⁾	0.120	80	3.3	90	2.7
DnPrP	-	3.3 ⁹⁾	0.120	93	1.7	91	1.7
DiBP	4.8×10 ⁻⁵ ⁸⁾	4.1 ⁸⁾	0.120	99	0.38	93	1.4
BBP	8.3×10 ⁻⁶ ⁸⁾	4.7 ⁸⁾	0.120	99	0.61	89	1.5
DnPP	-	5.6 ⁸⁾	0.120	103	0.93	91	1.5
DCHP	8.7×10 ⁻⁷ ⁸⁾	6.2 ⁸⁾	0.120	98	0.76	80	1.5
DnHP	1.4×10 ⁻⁵ ⁸⁾	6.8 ⁸⁾	0.120	102	0.71	87	1.7

Table 9 アセトンで調製した混合標準液の濃縮乾固における SVOC の回収率 (n=3)

測定対象物質	調製濃度 (µg/mL)	回収率 (%)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	0.006	93	2.6
ダイアジノン	0.006	94	3.3
クロルピリホス	0.006	96	0.43
DnBP	0.600	100	0.69
DEHP	0.600	103	0.74
DEP	0.600	87	2.7
DnPrP	0.600	96	1.4
DiBP	0.600	100	0.99
BBP	0.600	103	0.60
DnPP	0.600	106	0.32
DCHP	0.600	103	0.48
DnHP	0.600	102	0.48

Table 10 室内空気通気による SVOC の回収率への影響
(室内空気を 3 L/min 通気および通気なし、24 時間)

測定対象物質	室内空気 中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	通気あり (n=3)		通気なし (n=1)
			回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)
フェノブカルブ	<0.0022	0.006	88	4.8	85
ダイアジノン	<0.0022	0.006	39	2.6	76
クロルピリホス	<0.0022	0.006	59	9.0	68
DnBP	1.17	0.600	101 ^{*1}	7.2	95
DEHP	0.169	0.600	100 ^{*1}	1.7	101
DEP	<0.023	0.600	81	13	82
DnPrP	<0.023	0.600	94	2.1	89
DiBP	<0.023	0.600	96	2.5	93
BBP	<0.023	0.600	99	2.8	100
DnPP	<0.023	0.600	100	1.5	99
DCHP	<0.023	0.600	97	2.1	99
DnHP	<0.023	0.600	98	1.9	100

*1 : 室内空気中濃度を減算

Table 11 通気ありの殺虫剤の添加回収試験結果 (室内空気を 3 L/min 通気、24 時間)

測定対象物質	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	室内空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	回収率 (%)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	0.006	<0.0022	94	2.0
ダイアジノン	0.006	<0.0022	74	4.4
クロルピリホス	0.006	<0.0022	79	2.5

Table 12 SVOCの添加回収試験結果（室内空気を3 L/min通気および通気なし、24時間）

測定対象物質	添加 濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	丸底型 10 mL 遠沈管抽出				円錐型 10 mL 遠沈管抽出 ^{*1}			
		室内 空气中 濃度 ($\mu\text{g/m}^3$)	通気あり (n=3)		通気なし (n=1)	室内 空气中 濃度 ($\mu\text{g/m}^3$)	通気あり (n=3)		通気なし (n=1)
			回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)		回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)
フェノブカルブ	0.006	<0.0022	103	4.0	97	<0.0022	88	4.8	85
ダイアジノン	0.006	<0.0022	45	12	88	<0.0022	39	2.6	76
クロルピリホス	0.006	<0.0022	57	7.6	87	<0.0022	59	9.0	68
DnBP	0.600	0.832	82 ^{*2}	2.1	85	1.15	101 ^{*2}	7.2	95
DEHP	0.600	0.154	87 ^{*2}	1.5	88	0.167	100 ^{*2}	1.7	101
DEP	0.600	<0.023	87	0.56	86	<0.023	81	13	82
DnPrP	0.600	<0.023	86	0.51	83	<0.023	94	2.1	89
DiBP	0.600	<0.023	89	0.32	85	<0.023	96	2.5	93
BBP	0.600	<0.023	89	1.3	86	<0.023	99	2.8	100
DnPP	0.600	<0.023	92	0.21	88	<0.023	100	1.5	99
DCHP	0.600	<0.023	86	0.87	86	<0.023	97	2.1	99
DnHP	0.600	<0.023	89	0.62	88	<0.023	98	1.9	100

*1 : C.4.2 の結果 (Table 10)

*2 : 室内空气中濃度を減算

Table 13 新たに測定対象物質としたフタル酸エステル類のMS条件

測定対象物質	略号	分子量	定性	コーン
			イオン (m/z)	電圧 (V)
フタル酸ジメチル	DMP	194.18	195	14
フタル酸ジ- <i>n</i> -オクチル	DnOP	390.56	391	22
フタル酸ジイソノニル	DiNP	418.61	419	22
フタル酸ジイソデシル	DiDP	446.66	447	22

Table 14 殺虫剤およびフタル酸エステル類同時分析の分析条件

GC	
Gas Chromatograph	Agilent Technologies 8890
Column	VF5-MS 30 m x 0.25 mm, i.d., 0.25 μ m
Oven temperature	80°C(1 min)-20°C/min-120°C-6°C/min-290°C-30°C/min-320°C(3 min)
Carrier gas	Helium, 1 mL/min (constant flow)
Auto sampler	PAL3 RTC 120
Injection mode	Splitless mode
Injection volume	2 μ L
Inlet temperature	280°C
MS	
Instrument	Agilent Technologies 5977B
Ionization	Electron Ionization (70 eV)
Quantitative analysis	Selected-ion monitoring mode
Interface temperature	280°C
Ion source temperature	280°C

Table 15 殺虫剤、フタル酸エステル類および内部標準物質の定量イオンと定性イオン

Components	Monitor ion (m/z)	
	Quantification ion	Confirmation ion
Fenobucarb	121	150
Diazinon	179	137
Chlorpyrifos	314	197
Chlorpyrifos- d_{10}	324	200
Di- n -butyl phthalate (DnBP)	149	205, 223
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	149	167, 279
Diethyl phthalate (DEP)	149	177, 222
Di- n -propyl phthalate (DnPrP)	149	191, 209
Di- n -pentyl phthalate (DnPP)	149	219, 237
Di- n -hexyl phthalate (DnHP)	149	223, 251
Butyl benzyl phthalate (BBP)	149	206, 238
Di-cyclohexyl phthalate (DCHP)	149	167, 249
DBP- d_4	153	209, 227
DEHP- d_4	153	171, 283

Table 16 殺虫剤およびフタル酸エステル類同時分析法の評価

	Recovery (%)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Additive concentration on SDB (ng)	Guideline values# ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Fenobucarb	103	3.58	0.00384	0.0128	50	33
Diazinon	97.4	8.50	0.00604	0.0201	35	0.29
Chlorpyrifos	99.5	9.65	0.00200	0.00667	10	1 for adults, 0.1 for children
DnBP	87.4	7.27	0.0265	0.0882		17
DEHP	94.1	8.22	0.0322	0.107		100
DEP	96.0	6.26	0.0250	0.0835		-
DnPrP	96.9	1.50	0.00607	0.0202	200	-
DnPP	102	2.70	0.0115	0.0384		-
DnHP	97.7	1.35	0.00551	0.0184		-
BBP	99.5	2.82	0.0117	0.0390		-
DCHP	96.3	1.77	0.00712	0.0237		-

The guideline values for indoor air concentration in Japan

Table 17 一般居住住宅における SVOCs の調査結果

Sample No.	Fenobucarb	Diazinon	Chlorpyrifos	DnBP	DEHP	DEP	DnPrP	DnPP	DnHP	BBP	DCHP	Measuring point
1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	0.24	0.18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Bedroom
2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.29	0.86	0.093	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.31	<LOQ	0.14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.38	0.47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.58	0.29	0.14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.20	0.52	0.14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.72	<LOQ	0.15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.66	0.44	0.59	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Children's room
9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.62	0.20	3.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.21	0.29	0.17	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.98	<LOQ	0.37	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.24	0.52	0.19	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.24	<LOQ	0.099	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.14	0.14	0.11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Living room
LOQ	0.013	0.020	0.0067	0.088	0.11	0.083	0.020	0.038	0.018	0.039	0.024	

Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 18 既報との比較

	This study			Reference*		
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	DnBP	DEHP	DEP	DnBP	DEHP	DEP
Median	0.35	0.36	0.15	0.47	0.31	0.049
Max	1.4	0.86	3.8	7.2	2.4	0.86
Min	0.14	0.14	0.093	0.078	0.052	<0.005
Detection rate of concentration distribution 0.1-0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (%)	86	71	71	70	71	No data
Adsorbent	Quartz filter and Styrene divinylbenzene copolymer			Quartz filter and C18 filter		

* Determination of Phthalates in Indoor Air.

J. Soc. Indoor Environment, Japan 5(1), 13-22 (2002)

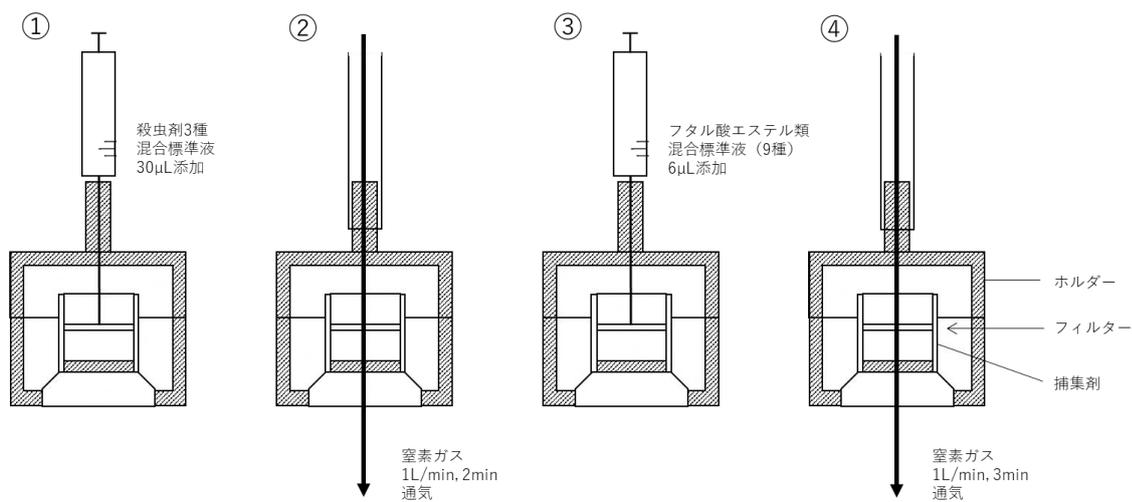


Fig. 1 添加回収用試料の調製方法

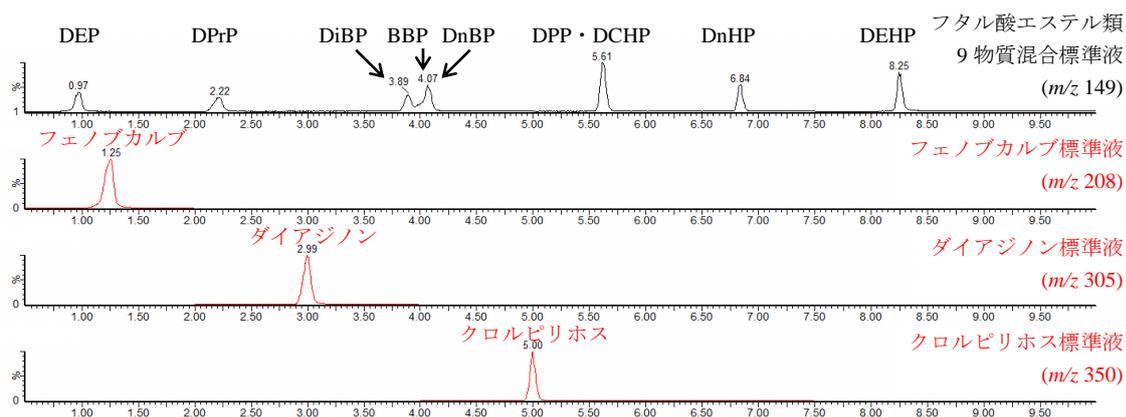


Fig. 2 分析条件 A における殺虫剤 3 物質とフタル酸エステル類 9 物質の分離

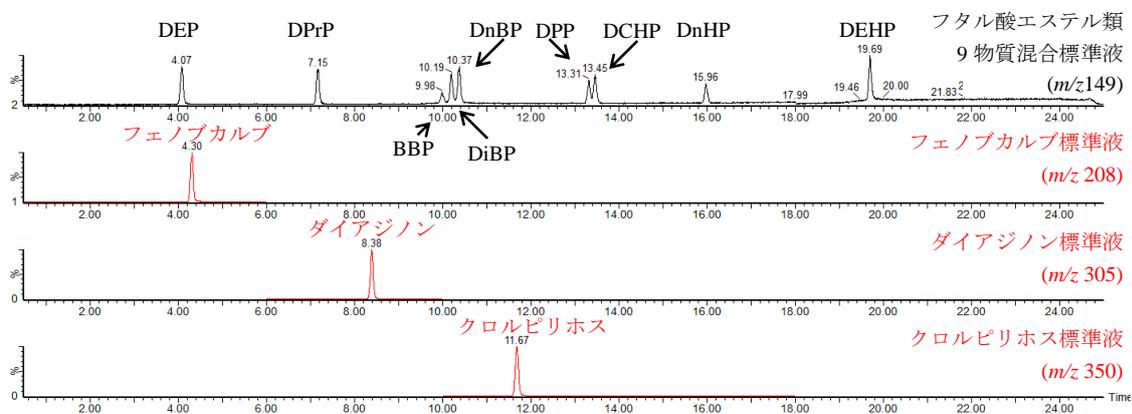


Fig. 3 分析条件 B における殺虫剤 3 物質とフタル酸エステル類 9 物質の分離

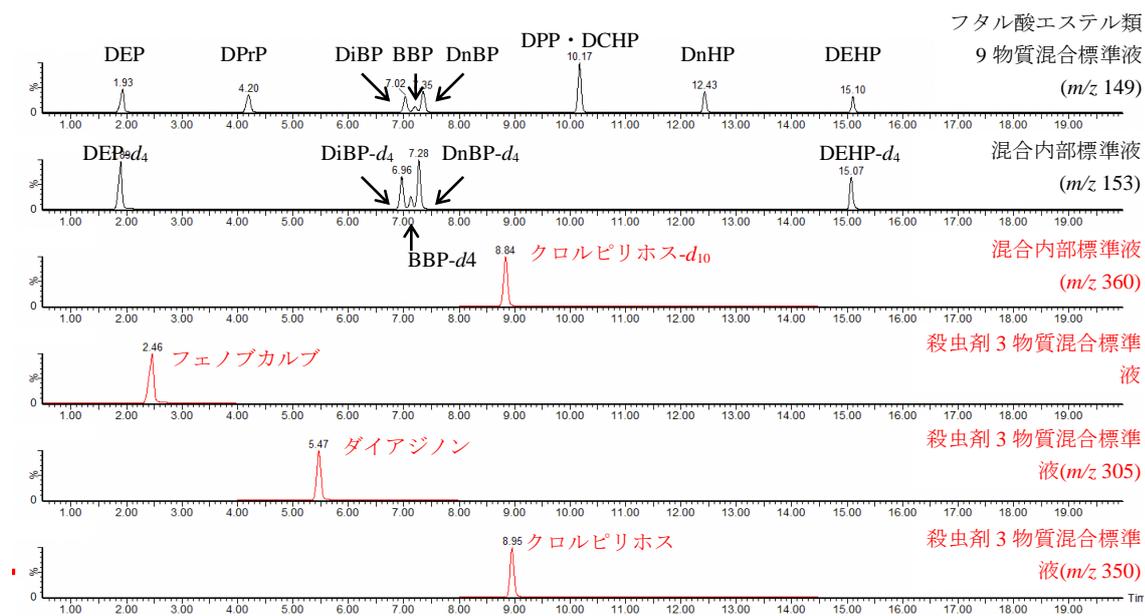


Fig. 4 分析条件 C における殺虫剤 3 物質とフタル酸エステル類 9 物質の分離

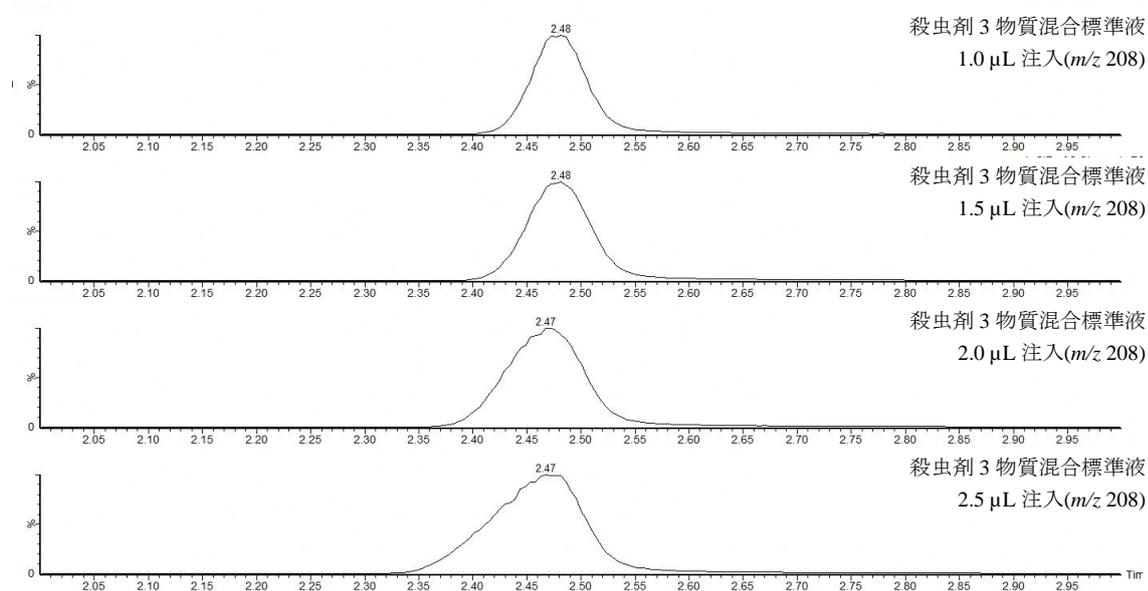
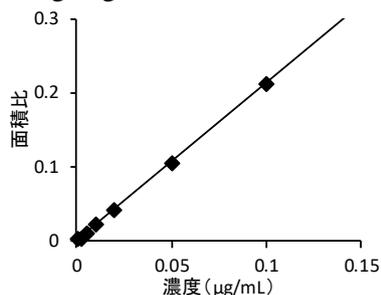
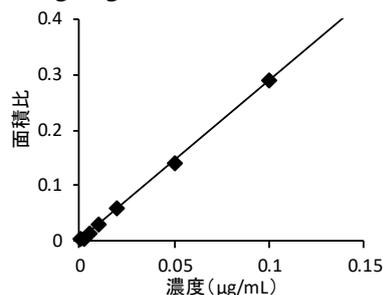


Fig. 5 注入量とフェノブカルブのピーク形状

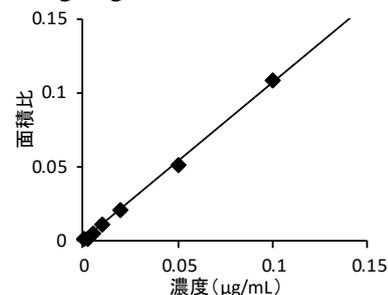
Fenobucarb
 $y = 2.1213x + 0.0002$
 $R^2 = 0.9998$
 Weighting: 1/x



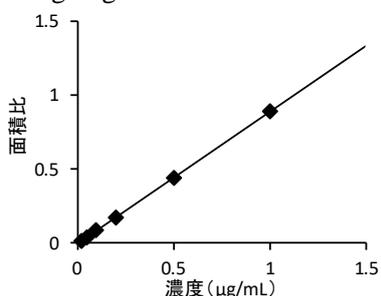
Diazinon
 $y = 2.8673x + 0.0002$
 $R^2 = 0.9996$
 Weighting: 1/x



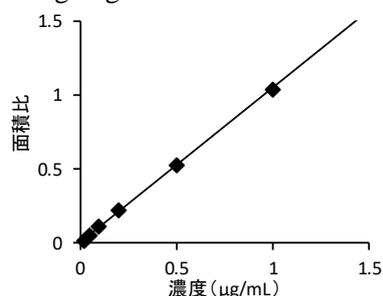
Chlorpyrifos
 $y = 1.0618x + 0.0001$
 $R^2 = 0.9990$
 Weighting: 1/x



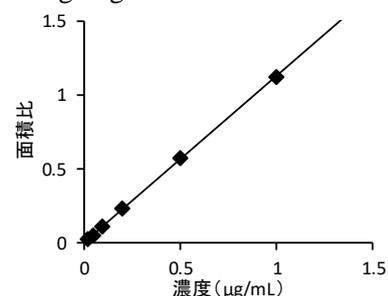
DEP
 $y = 0.8872x + 0.0001$
 $R^2 = 1.0000$
 Weighting: 1/x



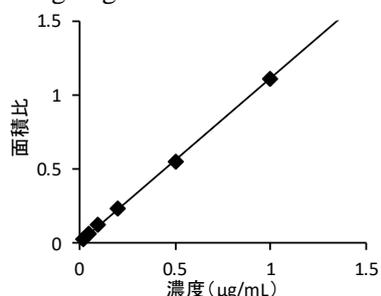
DPrP
 $y = 1.0446x + 0.0022$
 $R^2 = 0.9997$
 Weighting: 1/x



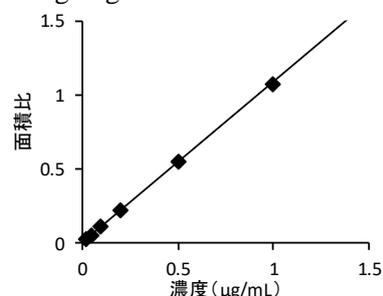
DiBP
 $y = 1.1235x + 0.0019$
 $R^2 = 0.9998$
 Weighting: 1/x



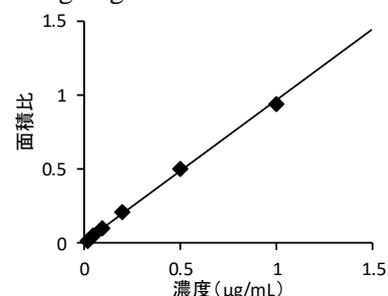
BBP
 $y = 1.1097x + 0.0031$
 $R^2 = 0.9995$
 Weighting: 1/x



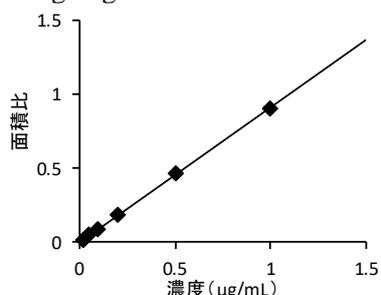
DnBP
 $y = 1.0849x + 0.0029$
 $R^2 = 0.9997$
 Weighting: 1/x



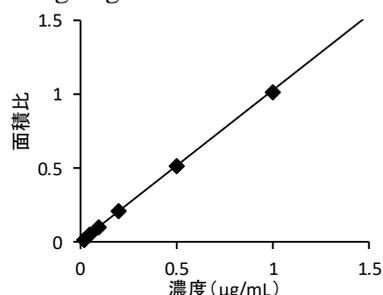
DnPP
 $y = 0.9611x + 0.0044$
 $R^2 = 0.9986$
 Weighting: 1/x



DCHP
 $y = 0.9099x + 0.0015$
 $R^2 = 0.9998$
 Weighting: 1/x



DnHP
 $y = 1.0202x + 0.0024$
 $R^2 = 0.9997$
 Weighting: 1/x



DEHP
 $y = 0.9730x + 0.0162$
 $R^2 = 0.9994$
 Weighting: 1/x

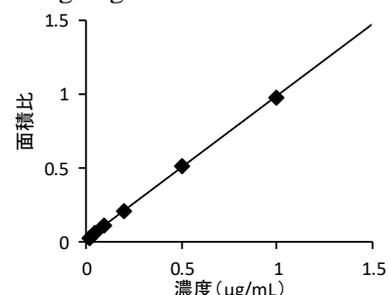


Fig. 6 検量線 (検量点: 殺虫剤 0.001-0.1 µg/mL、フタル酸エステル類 0.02-1 µg/mL)

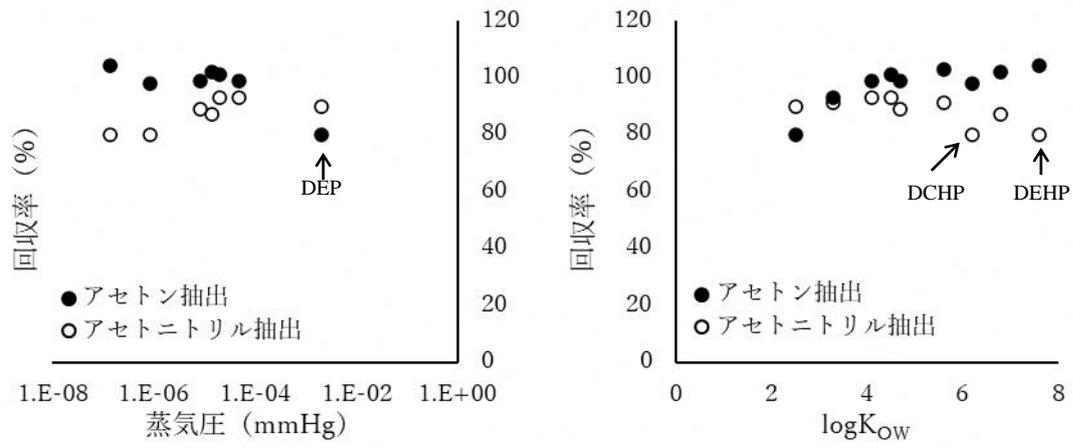


Fig. 7 フタル酸エステル類 9 物質の蒸気圧および logK_{OW} と回収率

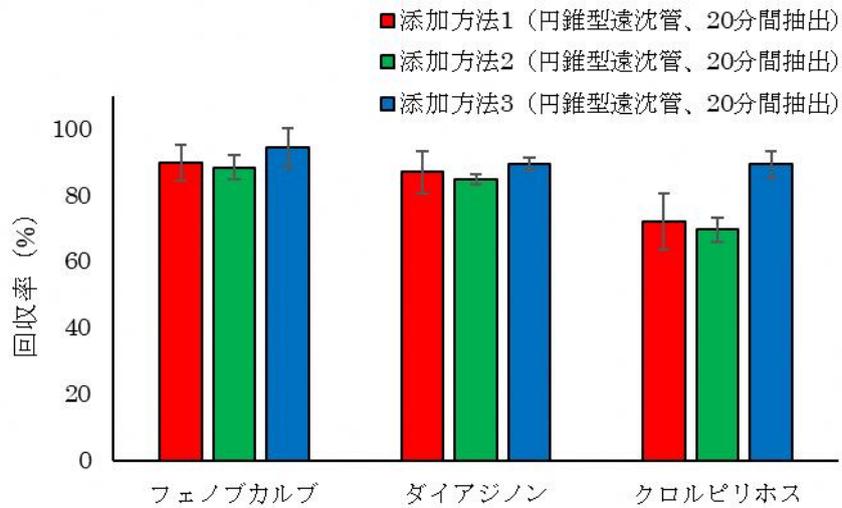


Fig. 8 添加方法による添加回収試験結果の比較 (通気なし、24時間、n=5)

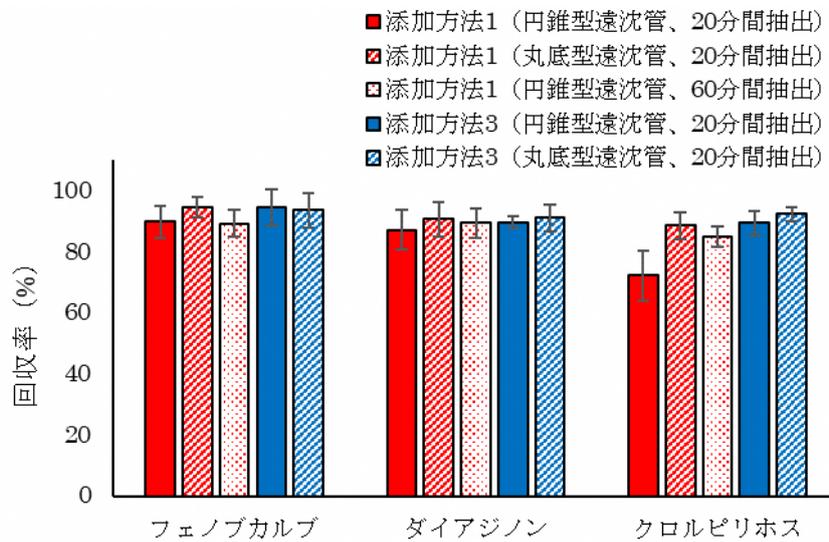


Fig. 9 10 mL遠沈管の形状および超音波抽出時間による添加回収試験結果の比較 (通気なし、24時間、n=5)

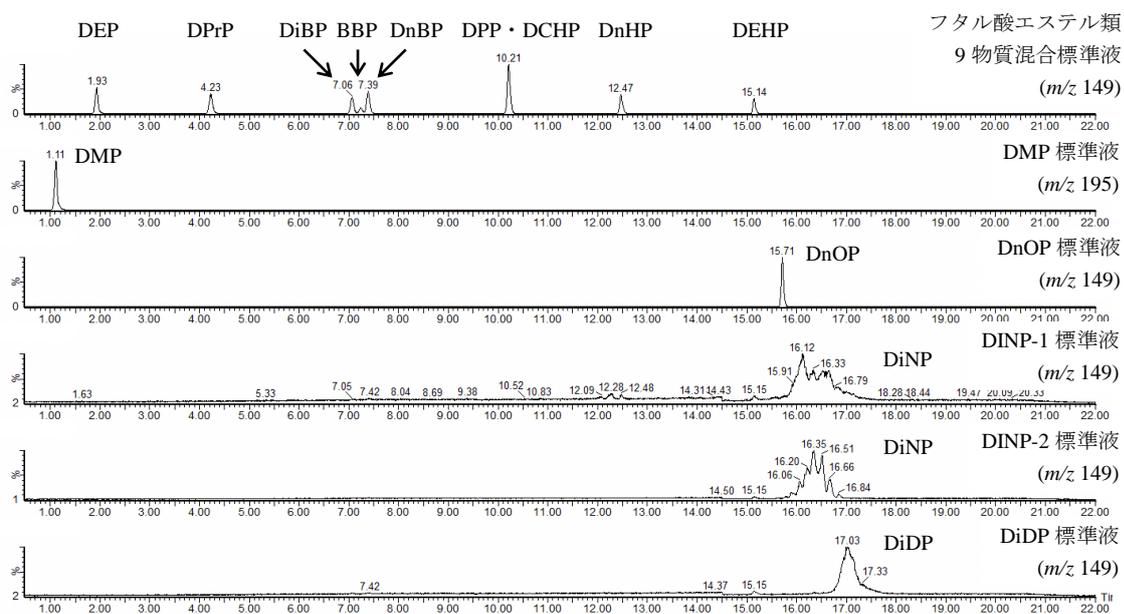


Fig. 10 フタル酸エステル類13物質の分離

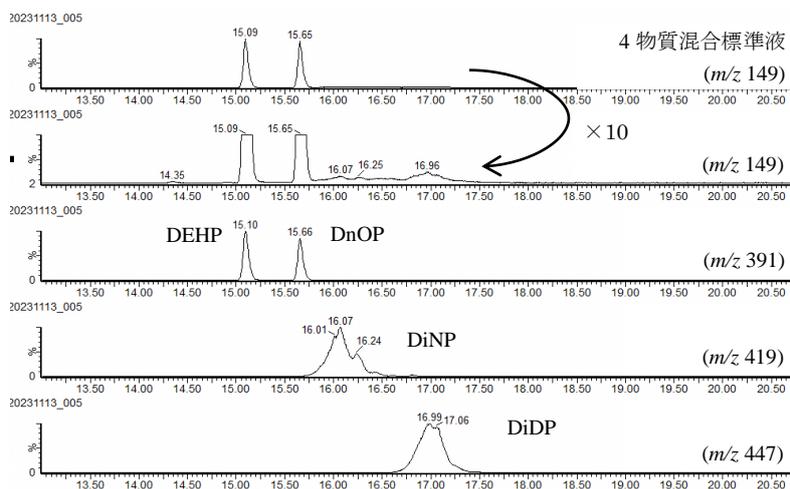


Fig. 11 DEHP、DnOP、DiNPおよびDiDPの分離

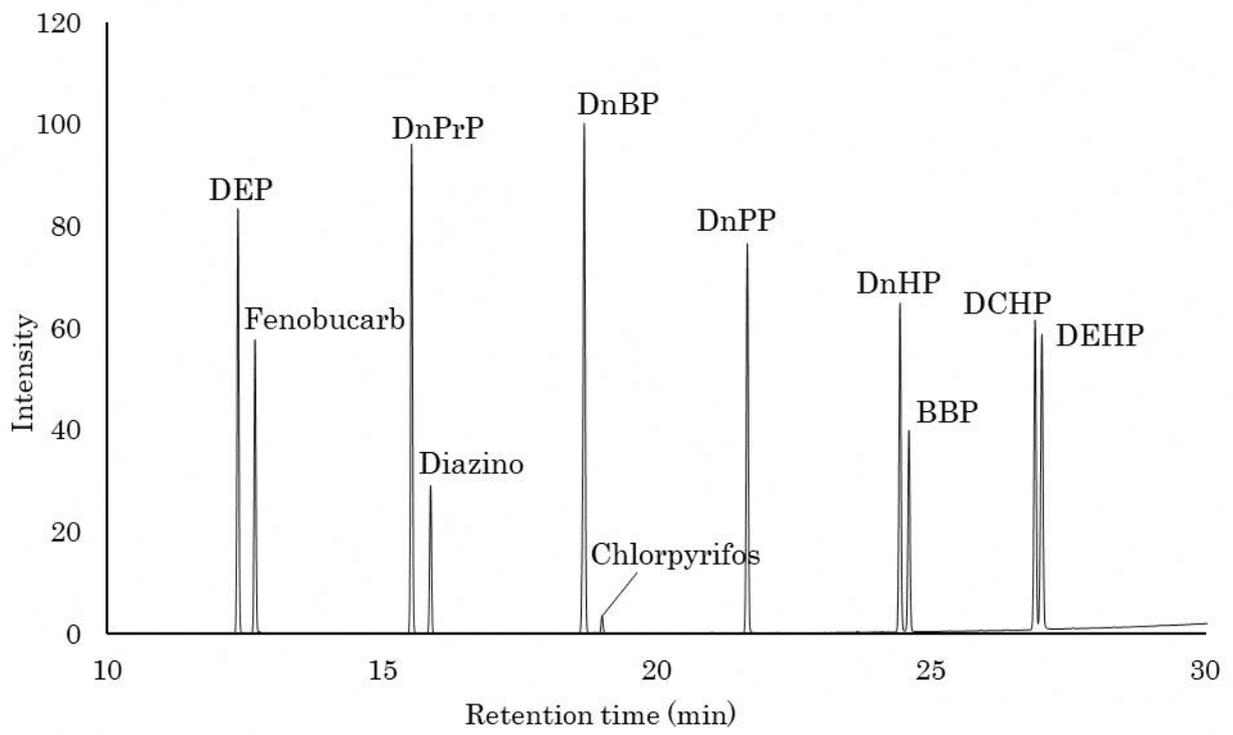


Fig. 12 殺虫剤およびフタル酸エステル類同時分析のTICクロマトグラム

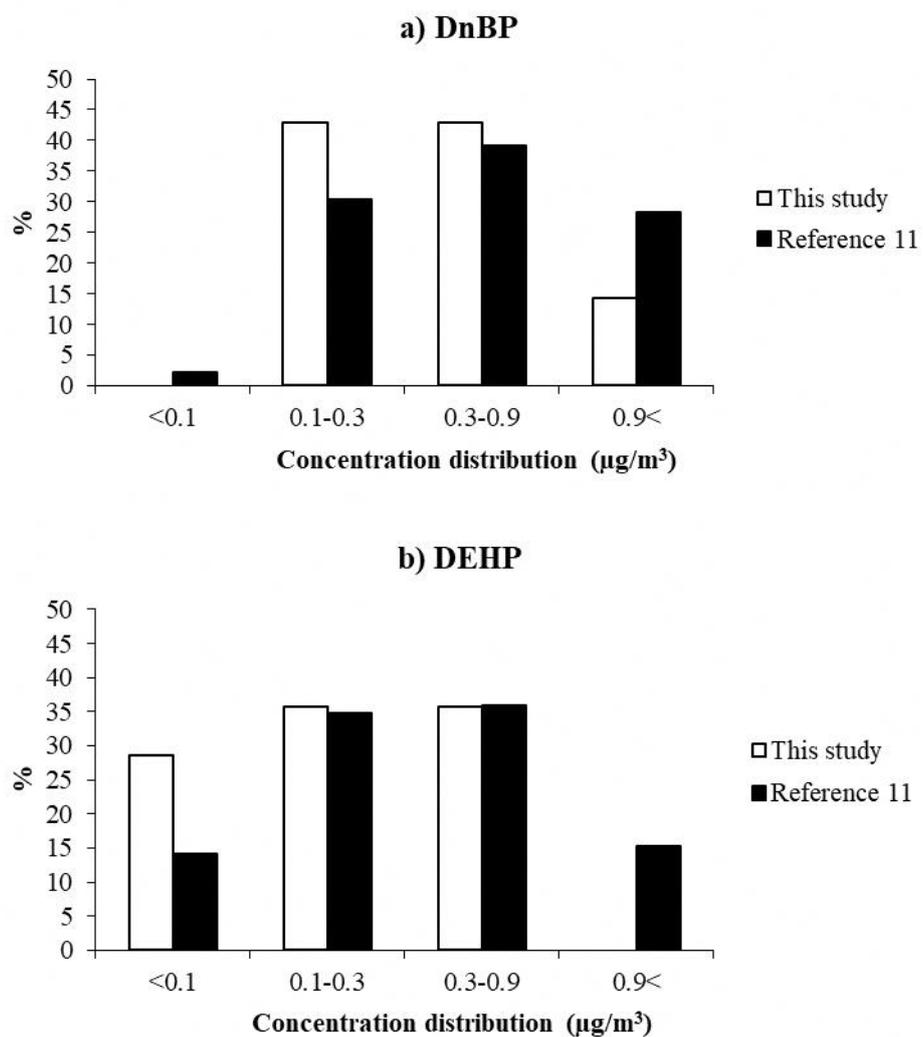


Fig. 13 本研究および2000年代前半の研究におけるa) DnBPおよびb) DEHPの検出濃度分布