

令和2年度 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究

室内空气中揮発性有機化合物（VOC）・準揮発性有機化合物（SVOC）試験法の開発  
フタル酸エステル類の固相吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析法および  
殺虫剤の固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法の開発

研究分担者 酒井 信夫（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

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

**研究要旨**

厚生労働省のシックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会では、室内濃度指針値の見直し作業を行っているが、指針値の新規策定候補物質もしくは改定候補物質については詳細な曝露評価が必要であり、そのためには標準試験法を整備し、これを用いた正確な実態調査のデータが求められる。本研究では、室内濃度指針値が策定されている準揮発性有機化合物の標準試験法として、フタル酸エステル類の固相吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析法および殺虫剤3物質の固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法の2法について標準試験法を開発し、多機関による妥当性評価を行った。

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  
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  
斎藤 育江 東京都健康安全研究センター  
薬事環境科学部副参事研究員  
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  
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

上村 仁 神奈川県衛生研究所理化学部  
部長  
西 以和貴 神奈川県衛生研究所理化学部  
生活化学・放射能グループ主  
任研究員  
吉富 太一 神奈川県衛生研究所理化学部  
生活化学・放射能グループ主  
任研究員  
大野 浩之 名古屋市衛生研究所 生活環  
境部部長  
若山 貴成 名古屋市衛生研究所 生活環

境部研究員

神野 透人 名城大学薬学部 衛生化学研究  
研究室教授

## ① 湿度条件および捕集管の違いによるフタル酸エステル類のSE法とTD法の比較

### A. 研究目的

フタル酸エステル類の固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(以下TD法)の分析方法を確立すること目的とし、固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(以下SE法)とTD法の2法同時捕集による定量値の比較に関して、前年度に引き続き、本試験法への湿度による影響および使用する捕集管の違いについても比較検討した。

### B. 研究方法

#### B.1 低湿度および高湿度条件下における実験の測定条件

##### B.1.1 試薬類

アセトンは富士フィルム和光純薬または関東化学製アセトン(残留農薬・PCB測定用5,000倍濃縮検定品)を用いた。検量線用標準原液は富士フィルム和光純薬製8種フタル酸エステル混合標準液(フタル酸エステル試験用, 100 µg/mLヘキサン溶液)を用いた。

内部標準原液(1,000 µg/mL)は、フタル酸ジブチル- $d_4$ (以下DnBP- $d_4$ )またはフタル酸ジエチルヘキシル- $d_4$ (以下DEHP- $d_4$ )をそれぞれ10 mgとり、アセトンで10 mLとした。混合内部標準液は、DnBP- $d_4$ およびDEHP- $d_4$ の内部標準原液を混合した後、アセトンで希釈し、SE法には50 µg/mL, TD法には10 µg/mLの濃度で用いた。

##### B.1.2 器具

SE法における捕集管には、GLサイエンス製AEROカートリッジSDB-400HFを用いた。TD法における捕集管には、吸着剤Tenax TA(60/80メッシュ)が充填されたガラス捕集管(以下glass-Tenax TA)およびステンレス捕集管(以下stainless-Tenax TA)、吸着剤Tenax GR(60/80メッシュ)が充填されたガラス捕集管(glass-Tenax GR)を用いた。

TD法で使用した捕集管は、分析の妨害成分を除去するために、使用前にすべて清浄窒素を通気しながら加熱することで、コンディショニングを行った。また、コンディショニング後は活性炭入りの気密瓶中で保管し、1か月以内に使用した。なお、捕集管を除いた使用するすべてのガラス器具およびセプタムは、使用前にアセトンで洗浄・乾燥の後に用いた。

##### B.1.3 測定対象

空気の捕集は室内において行った。測定対象物質は、室内濃度指針値策定物質であるフタル酸ジ- $n$ -ブチル(以下DnBP)およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(以下DEHP)に、フタル酸ジエチル(以下DEP)を加えた3種類とした。

##### B.1.4 装置および分析条件

試料採取ポンプは、SE法ではSP208-10L(ジーエルサイエンス製)を、TD法ではSP208-100 DualまたはSP208-20 Dual II(ジーエルサイエンス製)を用いた。SE法におけるガスクロマトグラフ-質量分析計(以下GC-MS)は、島津製作所製GCMS-2010

Ultra を用いた。測定条件は以下のとおりである。

#### GC-MS 条件

- ・キャピラリーカラム: アジレント (J&W) 製 DB-5MS (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
- ・昇温条件: 40°C - 25°C/min → 200°C - 40°C/min → 280°C (7 min)
- ・注入口温度: 250°C
- ・キャリアガス: 1 mL/min
- ・フローモード: 線速度一定 (36.1 cm/sec)
- ・注入量: 1 μL (スプリットレス)
- ・イオン源温度: 280°C
- ・インターフェース源温度: 280°C
- ・イオン化法: EI
- ・測定モード: SCAN/SIM 同時測定
- ・内部標準物質: DnBP-*d*<sub>4</sub> (DEP および DnBP の定量に使用), DEHP-*d*<sub>4</sub> (DEHP の定量に使用)
- ・測定イオン (定量イオン, 定性イオン): DEP (149, 177), DnBP (149, 205), DEHP (149, 279), DnBP-*d*<sub>4</sub> (153, 209), DEHP-*d*<sub>4</sub> (153, 283)

TD 法における加熱脱着装置はパーキンエルマー製 Turbo Matrix 650ATD を, GC-MS は島津製作所製 GCMS-2010 Plus を用いた。測定条件は以下のとおりである。

#### 加熱脱着条件

- ・バルブ温度: 280°C
- ・トランスファー温度: 290°C
- ・1次脱着温度: 280°C
- ・1次脱着流量: 50 mL/min
- ・1次脱着時間: 10 min

- ・2次トラップ温度: 5°C
- ・2次脱着温度: 280°C
- ・2次脱着流量: 10 mL/min
- ・2次脱着時間: 20 min
- ・脱着モード: 再捕集モード (5%導入)

#### GC-MS 条件

- ・キャピラリーカラム: アジレント (J&W) 製 DB-5MS (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
- ・昇温条件: 40°C - 25°C/min → 200°C - 40°C/min → 280°C (5 min)
- ・キャリアガス: 1 mL/min
- ・フローモード: 定流量 (1 mL/min)
- ・イオン源温度: 280°C
- ・インターフェース源温度: 280°C
- ・イオン化法: EI
- ・測定モード: SCAN/SIM 同時測定
- ・内部標準物質: DnBP-*d*<sub>4</sub> (DEP および DnBP の定量に使用), DEHP-*d*<sub>4</sub> (DEHP の定量に使用)
- ・測定イオン (定量イオン, 定性イオン): DEP (149, 177), DnBP (149, 205), DEHP (149, 279), DnBP-*d*<sub>4</sub> (153, 209), DEHP-*d*<sub>4</sub> (153, 283)

## **B.2 SE 法による前処理と測定方法**

検量線溶液は, 検量線標準原液をアセトンで 0.05, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 μg/mL に希釈して使用した。吸着剤からの抽出には, アセトンを用いた。10 mL 遠沈管に捕集管から取り出したろ紙および吸着剤を入れ, アセトン 5 mL をホールピペットで加えた。超音波により 10 分間溶出の後, 浮遊物を沈降させるため 2,500 rpm で 10 分間遠心分離し, 上清を溶出液とした。また, 未使用の

捕集管についても同様の操作を行い、ブランク試験用溶出液を作製した。クリンパバイアルに、溶出液、ブランク試験用溶出液または検量線溶液のそれぞれ 0.5 mL をホールピペットでとり、ここに SE 法用の混合内部標準液 (50 µg/mL) 1 µL をマイクロシリンジで加えた後キャップをして、試験溶液とした。

### B.3 TD 法における前処理と測定方法

検量線用捕集管は、検量線標準原液をアセトンで 0.5, 1, 2.5, 5, 10 µg/mL に希釈し、その 1 µL をコンディショニングした捕集管に負荷して作製した。室内空気のサンプリングを行った捕集管、ブランク捕集管 (コンディショニングした未使用の捕集管) または検量線用捕集管に TD 法用の混合内部標準液 (10 µg/mL) 1 µL をマイクロシリンジで負荷し、清浄室素を約 100 mL/min の流量で 5 分間通気し、測定用捕集管とした。

### B.4 添加回収試験

フタル酸エステル類 9 物質を 20 ng 添加した Tenax GR 充填ガラス製捕集管に、加湿した清浄空気 (相対湿度 85%) を 100 mL/min で 24 時間通気し、TD-GC/MS で分析した。標準物質を添加しない捕集管を空気ブランクとし、添加量に対する回収率を算出した。

### B.5 SE 法と TD 法の定量値の比較

#### B.5.1 低湿度および高湿度条件における室内空気の捕集

低湿度および高湿度条件下において、同一空間の室内空気を SE 法と TD 法で同時

に併行捕集し、フタル酸エステル類の定量値を比較した。空気捕集条件として、SE 法は「衛生試験法・注解 2015 追補 2019」<sup>1)</sup> に準じ、3 L/min の流量で 24 時間、2 併行で行った。TD 法は「室内空气中化学物質の測定マニュアル」<sup>2)</sup> を参考に、検量線の範囲を考慮し、DnBP は 10 mL/min、DEP と DEHP は 50 mL/min の流量で 24 時間行った。なお、SE 法における定量値は 2 併行の平均値とし、SE 法による定量値を 100 とした際の TD 法による定量値の割合を算出した。

#### B.5.2 加湿条件における TD 法用捕集管の比較

加湿したビニルチャンバー内空気 (22.1°C, 相対湿度 89%) を 2 種の TD 法用捕集管で 24 時間 (50 mL/min) 採取し、空气中フタル酸エステル類の濃度を算出した。TD 法用捕集管は Tenax GR 充填ガラス製捕集管または Tenax TA 充填ガラス製捕集管 (スペルコ製) を用いた。

#### B.5.3 加湿条件におけるチャンバー内空気の捕集

加湿したビニルチャンバー内空気を TD 法用捕集管及び SE 法用捕集管で併行採取し、空气中フタル酸エステル類の濃度を算出した。TD 法用捕集管は Tenax GR 充填ガラス製捕集管または Tenax TA 充填ガラス製捕集管を用い、100 mL/min で 24 時間採取した。SE 法用捕集管は SDB カートリッジ (ジーエルサイエンス製) を用い、3 L/min で 24 時間採取し、アセトンで抽出後、抽出液を GC/MS で分析した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 低湿度条件下におけるフタル酸エステル類のSE法とTD法の定量値の比較

秋から春にかけての比較的湿度が低い時期に計3回 (stainless-Tenax TAのみ冬と春の2回: 実験日bおよびc) 行った。それぞれ捕集開始時における室温および湿度は、24.3°C, 34% (実験日a), 25.4°C, 13% (実験日b), 26.3°C, 15% (実験日c) であった (Table 1)。

測定の結果、SE法における室内空気の定量値はDEPで108~235 ng/m<sup>3</sup>, DnBPで870~1,333 ng/m<sup>3</sup>, DEHPで206~239 ng/m<sup>3</sup>であった (Table 2)。一方、TD法における室内空気の定量値はDEPで74~200 ng/m<sup>3</sup>, DnBPで714~1,156 ng/m<sup>3</sup>, DEHPで172~268 ng/m<sup>3</sup>であった。

SE法とTD法における定量値を比較すると、SE法における定量値を100とした場合、DEPで65~97%, DnBPで72~111%, DEHPで72~121%となり概ね良い一致を示した。この結果から、低湿度条件下においては、SE法およびTD法ともに概ね同様の結果が得られることが示唆された。

### C.2 低湿度条件下におけるTD法用捕集管の比較

次に捕集管の材質や吸着剤が異なる3種類の捕集管について、B.3で示した方法で得られた定量値を比較した。

その結果、室内空気の定量値は実験日aではDEP: 74, 77 ng/m<sup>3</sup>, DnBP: 1,023, 869 ng/m<sup>3</sup>, DEHP: 268, 172 ng/m<sup>3</sup>, 実験日bではDEP: 118~175 ng/m<sup>3</sup>, DnBP: 714~962 ng/m<sup>3</sup>, DEHP: 174~250 ng/m<sup>3</sup>, 実験日cではDEP: 191~200 ng/m<sup>3</sup>, DnBP: 960~1,156 ng/m<sup>3</sup>, DEHP: 174~

242 ng/m<sup>3</sup>となり捕集管の材質 (glass / stainless), 吸着剤の種類 (Tenax TA / Tenax GR) および捕集日時 (実験日a, b, c) にかかわらず、ほぼ同様の結果が得られており、今回検討した捕集管については、低湿度条件下における大きな差は認められないことがわかった (Table 2)。

### C.3 高湿度条件下におけるフタル酸エステル類のSE法とTD法の定量値の比較

室内の湿度が比較的高い日に計3回行った。それぞれ捕集開始時における室温および湿度は、28.3°C, 65% (実験日A), 25.3°C, 62% (実験日B), 25.8°C, 70% (実験日C) であった (Table 3)。

空気捕集中は、室内の空調温度を31°C程度と高めに設定することで空調の作動を抑制し、湿度が極端に低下しないようにした。その結果、空気採取終了時における室温および湿度は、31.1°C, 51% (実験日A), 30.9°C, 55% (実験日B), 28.8°C, 62% (実験日C) であり、途中経過の記録はないものの、概ね湿度の高い条件での空気捕集が出来た。

測定の結果、SE法における室内空気の定量値はDEPで95~226 ng/m<sup>3</sup>, DnBPで936~2,160 ng/m<sup>3</sup>, DEHPで201~520 ng/m<sup>3</sup>であった。一方、TD法における室内空気の定量値はDEPで237~355 ng/m<sup>3</sup>, DnBPで1,477~2,255 ng/m<sup>3</sup>, DEHPで340~492 ng/m<sup>3</sup>であった (Table 4)。

SE法とTD法における定量値を比較したところ、SE法における定量値を100とした場合、DEPで147~296%, DnBPで68~241%, DEHPで79~221%となり、低湿度条件下における結果と比較すると、SE法およびTD法の定量値のばらつきが大きくなる

傾向がみられた。3回の検討では、ばらつきの原因を探ることは出来ないため、測定例を増やす、もしくは、高湿度条件下における添加回収試験を行う必要があると考えられた。

#### C.4 高湿度条件下におけるTD法用捕集管の比較

低湿度条件下と同様に高湿度条件下においても、捕集管の材質や吸着剤が異なる3種類の捕集管についてB.3で示した方法で得られた定量値を比較した。

その結果、室内空気の定量値は実験日AではDEP: 331~355 ng/m<sup>3</sup>, DnBP: 1,477~2,168 ng/m<sup>3</sup>, DEHP: 409~492 ng/m<sup>3</sup>, 実験日BではDEP: 237~282 ng/m<sup>3</sup>, DnBP: 1,519~2,255 ng/m<sup>3</sup>, DEHP: 340~444 ng/m<sup>3</sup>, 実験日CではDEP: 261~278 ng/m<sup>3</sup>, DnBP: 1503~2052 ng/m<sup>3</sup>, DEHP: 321~363 ng/m<sup>3</sup>となり、低湿度条件下における測定の際と同様に捕集管の材質 (glass / stainless), 吸着剤の種類 (Tenax TA / Tenax GR) および捕集日時 (実験日A, B, C) にかかわらず概ね同様の結果が得られた (Table 4)。これらの結果から、今回用いた3種類の捕集管では、その材質や測定環境の湿度による大きな差は認められず、同様の結果が得られることがわかった。

#### C.5 加湿条件下における添加回収試験

添加回収率は29.7~101.1%, 併行精度は5.3~19.4%で、DEPおよびDnBPの回収率が80%以下と低かった (Table 5)。これは空気ブランクの値がDEPは22.1 ng, DnBPは7.9 ngと標準物質の添加量 (20 ng) に対して高濃度であったためと考えられた。なお、

他7物質の空気ブランクは0.2~0.8 ngと低く、添加回収率は86.2~101%, 併行精度は5.3~8.9%と良好であった。

#### C.2 TD法用捕集管の併行測定

チャンバー内空気からはDnBPおよびDEHPが検出され、両捕集管の測定値はほぼ同程度であった (Table 6)。

#### C.3 TD法とSE法による併行測定

チャンバー内空気からはDEP, DnBPおよびDEHPが検出された。DEPについてはTD法とSE法の結果が同程度であった。DnBPおよびDEHPについては、充填剤の種類に係わらずTD法に比べSE法の測定値が高くなる傾向が見られた (Fig. 1)。

#### D. 結論

フタル酸エステル類の分析について、SE法とTD法の2法同時捕集による定量値の比較検討を行った。その結果、低湿度条件下における室内空気の測定では、SE法とTD法における定量値はほぼ一致し、TD法も良好に測定できることが示唆された。一方、高湿度および加湿条件下における室内空気の測定では、SE法とTD法による定量値に差異が認められたが、定量値がばらついた原因は不明であったことから、サンプリング例数を増やすことや高湿度条件下における添加回収試験を行うことで原因を解明できるものと考えられた。

また、TD法における捕集管捕集管の材質 (glass / stainless), 吸着剤の種類 (Tenax TA / Tenax GR) による定量値の差異は、低湿度および高湿度のいずれの条件下でも認められなかったことから、本実験で検討し

た3種類の捕集管についてはすべて使用可能であることが明らかとなった。

## ②フタル酸エステル類におけるTD法の妥当性評価

### A. 研究目的

フタル酸エステル類におけるTD法の妥当性評価を行うための予備実験として、加熱脱離装置におけるコールドスポットの影響調査、使用する捕集管の選定および配布用試料の確認を行った。それらの結果を踏まえて、構築したTD法について、現行で室内濃度指針値が策定されている2物質を含む9物質を測定対象とした妥当性評価を行った。

### B. 研究方法

#### B.1 試薬

フタル酸エステル類は9種混合標準溶液（関東化学製、フタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジ-*n*-プロピル (DPrP)、フタル酸ジイソブチル (DiBP)、フタル酸ジ-*n*-ペンチル (DnPP)、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル (DnHP)、フタル酸-*n*-ブチルベンジル (BBP)、フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)) を、内部標準物質は5種混合溶液（関東化学製、フタル酸ジ-*n*-ブチル-*d*<sub>4</sub> (DBP-*d*<sub>4</sub>)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-*d*<sub>4</sub> (DEHP-*d*<sub>4</sub>)、フタル酸ジエチル-*d*<sub>4</sub>、フタル酸ブチルベンジル-*d*<sub>4</sub>およびアジピン酸ジエチルヘキシル-*d*<sub>4</sub>) を用いた。

### B.2 装置

TD法の構築において、加熱脱離装置はATD650（パーキンエルマー製）、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) はGCMS-QP2010 ultra（島津製作所製）を使用した。

### B.3 一次脱着時の非加熱部による脱着率への影響

本研究で使用した加熱脱離装置の一次脱離用加熱プレートは約5.2 cmであり、捕集管の長さは8.9 cmであるため、捕集管の上流側約1.5 cm、下流側約2.2 cmは加熱プレートに接しない構造となっている (Fig. 2)。このような構造を持つ加熱脱離装置の場合、充填剤の充填具合によっては、充填剤が加熱プレートの範囲外となる可能性がある。本研究で検討した3種の捕集管 (glass-Tenax TA, glass-Tenax\_GR および stainless-Tenax TA) はガラスフリットおよびメッシュの位置が上流から約1.5 cmに固定されているため、充填剤は加熱プレートの範囲内で加熱される (Fig. 2 中)。しかし、石英ウール等で充填剤を固定する捕集管を用いた場合、石英ウールが固定されていないため、石英ウールおよび充填剤が加熱プレートの範囲外となるケースが考えられる (Fig. 2 右)。そこで、石英ウールおよび充填剤 (Tenax TA) を加熱プレートの範囲内および範囲外となるよう充填した時の脱着量を測定し、非加熱部の有無による影響を調査した。

方法は、捕集管の先端 (上流) から石英ウールまでの長さを1.0~1.5 cmに、または充填剤までの長さを1.0~2.2 cmに変えた捕集管に、各標準物質を石英ウールまたは

充填剤に添加し、それぞれの脱着量を比較した。なお、内部標準物質は石英ウールに添加した。

## B.4 妥当性評価に使用する捕集管の選定

### B.4.1 検討対象捕集管

TD法を用いたSVOC測定用の捕集管について、厚生労働省が示す室内空气中化学物質の測定マニュアルには、「ガラス管にTenax TAやTenax GR等の吸着剤を充填したもの」と記載されている<sup>3)</sup>。そこで、検討対象捕集管にはTenax TAが充填されているガラス製捕集管(Supelco製、以下glass-Tenax TA)およびTenax GRが充填されたガラス製捕集管(Supelco製、以下glass-Tenax GR)を選択した。加えて、輸送時の安全性を考慮しTenax TAが充填されているステンレス製捕集管(Camsco製、以下stainless-Tenax TA)についても検討した。いずれの捕集管も、使用前にSTC-4000(ジーエルサイエンス)を用いて、高純度窒素を50~100 mL/minで通気しながら300℃で2時間コンディショニングした。

### B.4.2 検量線の評価

検量線作成ツール(ジーエルサイエンス)を用い、アセトン(関東化学製、フタル酸エステル類試験用)で希釈した混合標準溶液(1~10 µg/mL)を各捕集管に1~2 µL添加した(検量線濃度2~20 ng)。さらに、内部標準物質混合溶液(5 µg/mL)を1 µL添加後、乾燥窒素ガスを約100 mL/minで1分間通気させた。これら捕集管をTD-GC-MSで分析し、得られた検量線より真度および精度を算出した( $n=3$ )。

なお定量分析は、DEHPはDEHP-*d*<sub>4</sub>を、

そのほかのフタル酸エステル類については、DBP-*d*<sub>4</sub>を内部標準物質とした内部標準法で行った。

### B.4.3 定量下限値

標準物質(2 ng)を添加した捕集管または操作ブランク捕集管を繰り返し測定し( $n=5$ )、得られた標準偏差のうち高い値の10倍を定量下限値とした。

### B.4.4 キャリーオーバー

フタル酸エステル類はVOC類よりも高沸点物質であるため、分析装置内への吸着が懸念される。そこで、各標準物質10 ng、30 ng、40 ngおよび50 ngを捕集管(glass-Tenax TAおよびstainless-Tenax TA、各 $n=1$ )に添加し測定した後、ブランク捕集管を測定してキャリーオーバーを測定した。

## B.5 妥当性評価のための配布用試料の確認

### B.5.1 保管温度による捕集管内フタル酸エステル類の安定性

stainless-Tenax TAに各標準物質を5 ng添加し乾燥窒素ガスを約100 mL/minで1分間通気させた後、専用のコンテナで密封し、アルミホイルで包みアルミ袋内で保管した。保管条件は、室温で7日間(条件2)および4℃で7日間(条件3)とし、添加後ただちに測定(条件1)した捕集管の回収率と比較した( $n=5$ )。なお、条件3の捕集管は、冷蔵庫から取り出した後、室温に戻してからコンテナから取り出し分析した。

### B.5.2 配布用捕集管の無作為抽出

妥当性評価配布用の捕集管(stainless-



Tenax TA) に各標準物質を 5 ng 添加し、その中から無作為に抜き取った捕集管 5 本について、添加後ただちに分析し、真度および精度を確認した。

## B.6 フタル酸エステル類における TD 法の妥当性評価

### B.6.1 妥当性評価の測定対象物質

測定対象は、現行で室内濃度指針値が策定されている DnBP および DEHP を含む計 9 物質のフタル酸エステル類とし、室内濃度指針値策定物質以外は各機関で選定し、測定可能な物質について結果を報告した。

### B.6.2 分析および解析方法

各妥当性評価における検量線および内部標準溶液の濃度設定、抽出方法、分析条件等は指定せず、各機関における標準的な方法で行った。定量値は、トラベルブランクを減算して算出した。確立した試験法の妥当性を評価する基準は、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の有機物の項目を参考とし、真度は 70~130%、併行精度 (relative standard deviation; RSD) は 20%以下、室間精度 (RSD) はより条件の厳しい室内精度を適用して 25%以下を目標とした<sup>4)</sup>。

### B.6.3 TD 法の妥当性評価実施要領

地方衛生研究所 4 機関、大学 1 機関を含む 6 機関で妥当性評価を実施した。試料は 2020 年 12 月上旬に送付し、1 週間以内に分析した。

送付した試料は、混合標準溶液を添加した捕集管 5 本、コンディショニングした捕集管 1 本 (トラベルブランク) の計 6 本と

した。捕集管は専用のコンテナで密封し、アルミホイルで包みアルミ袋に入れて送付した。6 機関で各 6 本の捕集管を測定し、各機関は、添加試料の定量値、検量線の最低濃度における S/N 比およびそれぞれの機関における定量下限値の通常の算出方法等について報告した。

## C. 結果

### C.1 一次脱着時のコールドスポットによる脱着量への影響

石英ウールが加熱プレートの範囲内および範囲外となるよう捕集管の上流に充填し、標準物質を石英ウールに添加、分析した結果を Fig. 3 に示す。

内部標準物質に対する比について、glass-Tenax\_TA と stainless-Tenax TA とを比較した結果、石英ウールの位置が加熱プレートの範囲内外に係わらず、ほぼ同程度の量が脱着されることが分かった。

次に、充填剤が加熱プレートの範囲内および範囲外となるよう捕集管に充填し、標準物質を充填剤に添加、分析した結果を Fig. 4 に示す。充填剤が範囲外の場合、高沸点物質の脱着量が減少することが分かった。分析後の捕集管について、充填剤が加熱プレートの範囲内となるよう移動し、内部標準物質のみを添加して再分析した結果を Fig. 5 に示す。範囲外の捕集管においては、Fig. 4 で脱着量が少なかった物質の脱着が確認され、捕集管内に残存していたことが分かった。Fig. 4 および Fig. 5 の結果を合算したところ、いずれの物質も同程度の脱着量であることが確認された (Fig. 6)。

以上の結果から、高沸点物質が充填剤に保持されている場合、一次脱着時の加熱プ

レートから外れると十分に脱着されない可能性があることが分かった。

## C.2 捕集管 3 種における検量線の評価

捕集管 3 種における検量線、真度、精度の結果を Fig. 7～Fig. 9 および Table 7 に示す。検量線の決定係数は glass-Tenax TA が  $R^2=0.997\sim 1.000$ , glass-Tenax GR が  $R^2=0.995\sim 0.998$ , stainless-Tenax TA は  $R^2=0.999\sim 1.000$  で比較的 Tenax TA 充填捕集管の結果が良好であった。真度についてはいずれの捕集管も 80～120%, 各濃度点における精度は 20%以下を満たしており、精度についても比較的 Tenax TA 充填捕集管のばらつきが小さい傾向が見られた。

## C.3 定量下限値

各捕集管における定量下限値について、glass-Tenax TA は 1.58～2.1 ng, glass-Tenax GR は 1.10～2.98 ng, stainless-Tenax TA は 1.19～1.98 ng で、比較的 stainless-Tenax TA の定量下限値が低かった (Table 8)。

## C.4 キャリーオーバー

標準物質を添加した捕集管を分析した後のキャリーオーバーについて、添加量 10～30 ng と 40～50 ng とで比較した結果を Fig. 10 に示す ( $n=4$ )。10～30 ng を測定した後のキャリーオーバーは最大で 0.33 ng (DEHP), 40～50 ng では最大で 0.48 ng (DnBP) であり、添加濃度が高いとキャリーオーバーも高濃度になった。しかし、いずれの物質についても、検量線の最低濃度および定量下限値未満であった。

以上の結果より、検討した 3 種の捕集管

のいずれもフタル酸エステル類の測定に使用できると判断し、妥当性評価については、輸送時の安全性を考慮してステンレス製の stainless-Tenax TA を用いることとした。

## C.5 保管温度による捕集管内フタル酸エステル類の安定性

stainless-Tenax TA に標準物質を添加し、室温または 4℃で 7 日間保管後に分析した結果、全ての物質の回収率は 90%以上で、添加直後 (94.7～102.9%) と比較して同程度であった (Table 9)。精度についても、条件 2 の BBP が 12.6%で比較的高かったが、ほかの物質は全て 10%未満と良好な結果が得られた。以上の結果より、保管は 4℃とし、添加より 7 日間以内に分析することが望ましいとした。

## C.6 配布用捕集管の添加濃度の設定

妥当性評価における添加量は、DBP の室内濃度指針値 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を基に、新築住宅を測定する際 (3～6 L 捕集) を想定し、3 L 通気した場合の絶対量の 10 分の 1 以下である 5 ng とした。よって、stainless-Tenax TA 捕集管に混合標準溶液 5 mg/mL を 1 mL 添加して配布試料とした。

## C.7 配布用捕集管の無作為抽出

標準物質を添加した 35 本の捕集管 (stainless-Tenax TA) から無作為抽出した 5 本の捕集管について分析を行った結果、全ての物質の回収率は 95.5～100.3%, 精度が 6.4%以下と、標準溶液の添加の再現性は良好であった (Table 10)。そのため、各参加機関に本試料を 5 本ずつ送付した。

## C.8 フタル酸エステル類における TD 法の妥当性評価結果

各機関の測定条件を Table 11 に、その条件下で測定した検量線および S/N 比等の情報を Table 12 に示した。機関 D の DEP は検討対象から外した。

装置および測定条件は各機関で異なっていたが、GC のキャピラリーカラムについてはいずれの機関も無極性カラムであり、定量イオンは同じものを選定した。その他、各機関でフタル酸エステル類の分析に最適な条件を設定し、得られた検量線はいずれも相関係数が良好であった。また、検量線の最低濃度における S/N 比については、低濃度の定量を行うのに十分であり、分析精度と装置（機器メーカー）の間に明確な関連性は認められなかった。

6 機関から得られた定量値 ( $n=5$  の平均値) とそれらから算出した併行精度 ( $RSD_r$ ) および室間精度 ( $RSD_R$ ) を Table 13 に示した。機関 D は操作ミスにより 1 試料欠測となり、4 試料の定量値を示している。機関 E および F において、DEHP の 5 試料のうち数本で真度 130% を超える定量値 ( $> 6.5 \text{ ng}$ ) となり、5 本の平均値も 130% を超えたが、9 種のフタル酸エステル類の 5 機関の平均値は 96.5~118.5% と概ね良好であった。また、各機関の  $RSD_r$  は 1.4~17.1% と 5 機関すべての化合物で 20% 以下、 $RSD_R$  は 10.1~16.5% と 20% 以下となり、目標の評価基準を満たした。

現行の室内濃度指針値の新築住宅を測定する際を想定した定量値の 10 分の 1 以下で添加した試料においても概ね良好な結果が得られたため、本法を標準試験法として提示することができた。

## ③ 室内濃度指針値策定殺虫剤 3 化合物における SE 法の妥当性評価

### A. 研究目的

前年度の研究で、室内濃度指針値が策定されているクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの捕集は AERO カートリッジ（ジーエルサイエンス社、AERO LE CARTRIDGE SDB400HF）を用いることによって良好な結果が得られることがわかった。AERO カートリッジは室内空気中のフタル酸エステル類の測定でも使用されていることから、捕集カートリッジからの抽出方法をフタル酸エステル標準試験法とそろえることで、より効率性の高い試験法になると考えられる。

そこで今年度の研究では、フタル酸エステル標準試験法を用いたクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの分析法を検討した。また、これまでの検討結果を踏まえて試験法を開発し、5 機関による妥当性評価を行った。

### B. 研究方法

#### B.1 試薬

クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの標準液は AccuStandard 社製品を用いた。これらをクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの濃度が 1, 4, 4 mg/L となるようにアセトンで調製した（3 種混合標準液）。また、GC-MS 分析における内標準物質のクロルピリホス- $d_{10}$  は関東化学社製品を用い、10  $\mu\text{g/mL}$  に調製したものを

内部標準原液として用い、さらに 0.1 µg/mL に希釈したものを内部標準液として用いた。アセトンは富士フイルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用 (5,000) を用いた。

捕集剤は、ジーエルサイエンス社の AERO LE CARTRIDGE SDB400HF を用いた。

## B.2 AERO カートリッジからの抽出方法

AERO カートリッジの石英フィルターおよび捕集剤 (SDB) を 10 mL 遠沈管に採り、アセトン 5 mL を加えた後、20 分間超音波抽出した。その後、3,000 rpm で 10 分間遠心処理し、その上清 1 mL に対し内部標準溶液を 100 µL 加え、GC-MS で分析した。

## B.3 フタル酸エステル法を用いた分析法の検討

AERO カートリッジの石英フィルターに 3 種混合標準液 100 µL を添加し、30 分程度室温で放置した。その後、AERO カートリッジから B.2 に示す方法で分析対象物質を抽出し、GC-MS で分析した。さらに、通気による影響を検討するため、AERO カートリッジに 3 種混合標準液を添加した後、1 L/min で 24 時間通気を行い、同様に前処理した後に GC-MS で分析した。

## B.4 開発した試験法の妥当性評価

試験法の妥当性は、地方衛生研究所 4 機関を含む 5 機関で評価した。

妥当性評価試験の実施にあたっては、各機関に上述の 3 種混合標準液、内部標準原液、未使用の AERO カートリッジを配布した。各機関で配布された AERO カートリッジに添加用混合標準液 (クロルピリホス

0.10 µg/mL, ダイアジノン 0.35 µg/mL, フェノカルブ 0.50 µg/mL) を 100 µL 添加し、妥当性評価試験の試料とした。

添加試料は 1 機関あたり 7 個作製し、そのうち 5 個は 1 L/min で 24 時間通気し、残りの 2 個は通気せずに 24 時間放置した。また、ブランク試料は通気した場合、通気しなかった場合それぞれで 1 つずつ用意した。なお、添加用混合標準液の濃度は各機関の分析担当者にはブラインドとした。その後、試料およびブランク試料を B.2 に示す抽出方法に従って抽出・分析した。

なお、GC-MS の測定感度が不足している場合は、遠心処理後の上清 2 mL を 0.5 mL に濃縮した後に分析することとした (Fig. 11)。

## B.5 GC-MS 分析条件

GC-MS は Thermo Fischer Scientific 社の Trace 1310/ TSQ-8000 を用いた。キャリアガスにはヘリウムを用い、流速は 1.0 mL/min に設定した。キャピラリーカラムは Agilent Technologies 社の VF-5MS (length, 30 m; inner diameter, 0.25 mm; film thickness, 0.25 µm) を用いた。試験溶液は 2 µL をスプリットレス (Surge) モードで導入した。注入口圧力は試験溶液導入時から 250 kPa を 1 分間保持した。カラムオープン温度は 80 °C で 2 分間保持後、20 °C/min で 120 °C まで、120 °C から 250 °C は 6 °C/min で昇温後、さらに 30 °C/min で 320 °C/min まで昇温し、その温度で 2 分間保持した。注入口、トランスファーラインおよびイオン源温度はいずれも 280 °C とした。イオン化は electron ionization (EI) 法で電子エネルギーは 70

eVとした。分析は selected ion monitoring (SIM) モードで行い、各化合物の保持時間、定量イオンおよび定性イオンは Table 14 に示した。さらに、妥当性評価試験における各機関の分析条件は Table 15 に示した。

## B.6 定量下限値の計算

定量下限値は、添加回収試験（通気あり、 $n=6$ ）で得られた濃度データの標準偏差の10倍により算出した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 フタル酸エステル法を用いた分析法の検討

前年度の研究において AERO カートリッジからの抽出操作は、「アセトン約 5 mL による2回の超音波抽出・遠心処理後、全量を 1 mL に濃縮する。」というものであった。一方、フタル酸エステル標準試験法<sup>5)</sup>は「アセトン 5 mL による1回の超音波抽出・遠心処理後、濃縮せずに上清をそのまま分析する。」という抽出方法で、さらに簡便な方法である。クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの抽出法をフタル酸エステル標準試験法に合わせることにより、効率化だけでなく簡便性の向上も期待できる。他方、クロルピリホス等殺虫剤3種の室内濃度指針値は 0.1~33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と、フタル酸エステル類の 17~100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と比較して低濃度であり、濃縮工程の省略による感度不足が懸念された。

そこで今年度の研究では、フタル酸エステル標準試験法で、殺虫剤3種の分析が可能かどうか検討した。殺虫剤3種の室内濃度指針値およびそれらをフタル酸エステル標準試験法で抽出した場合の最終溶液濃度

に換算した値、そしてその 1/10 の値を Table 16 に示した。室内濃度指針値の 1/10 に相当する最終溶液濃度はクロルピリホスで 2.9 ng/mL、ダイアジノンで 8.4 ng/mL、フェノブカルブで 950.4 ng/mL と計算されたことから、それらを下回るクロルピリホス 1.0 ng/mL、ダイアジノン 4.0 ng/mL、フェノブカルブ 4.0 ng/mL の溶液を GC-MS で分析した。その結果、Fig. 12 に示した通り、3種ともシグナル/ノイズ比 (S/N 比) が 100 を超える良好なピークが得られた。また、クロルピリホスは 1~50 ng/mL、ダイアジノンおよびフェノブカルブは 4~200 ng/mL の濃度範囲で検量線を作製したところ、決定係数 ( $R^2$ ) が 0.99 を上回る良好な直線性が得られた (Fig. 13)。

続いて、フタル酸エステル標準試験法を用いた添加回収試験を行った。まず、標準溶液を添加したカートリッジに通気を行わずに回収率を確認したところ、77.7~108.0% の良好な回収率が得られた (Table 17)。さらに、通気の影響を確認するため、標準溶液添加後のカートリッジに 1 L/min で 24 時間通気し、それらの回収率を確認した。その結果、回収率は 88.0~103.8% であり、通気しなかった場合と同様に良好な回収率が得られた (Table 17)。このことから、フタル酸エステル標準試験法でも良好な回収率が得られることが分かった。また、AERO カートリッジを用いたクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブの捕集において、通気による分解等は起こらないと考えられた。

さらに、通気行った場合の添加回収試験 ( $n=6$ ) の結果を用いて、定量下限値の計算を行ったところ、クロルピリホス、ダイアジ

ノン、フェノブカルブの定量下限値はそれぞれ 0.002, 0.004, 0.24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1 L/min で 24 時間 : 1.44  $\text{m}^3$  捕集すると仮定して計算) であり、いずれも目標とする指針値の 1/10 濃度を大きく下回る良好な結果であった。

しかしながら、GC-MS は機器の状態や経年劣化等の要因により、感度が低下する可能性がある。感度が低下した GC-MS ではクロルピリホスのような低濃度の成分の分析が困難になることが想定されることから、遠心処理後の上清 2 mL を 0.5 mL に濃縮してから分析する手法についても検討を行った。この濃縮工程を経たあとの回収率 (相対標準偏差 : RSD) は、クロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブでそれぞれ 99.2% (4.4%), 87.0% (5.5%), 81.3% (1.5%) となり、良好な結果が得られたことから、GC-MS の感度が低い場合には、濃縮工程を行うことにより感度不足を補うことができると考えられた。

## C.2 開発した試験法の妥当性評価

本研究で開発した 3 種殺虫剤の試験法について、5 機関による妥当性評価試験を実施した。実施に当たっては、各機関に添加濃度をブラインドとして行い、AERO カートリッジに通気を行った 5 検体および行わなかった 2 検体について各機関で分析を行った。また、通気あり、なしのそれぞれについて、ブランク試験も実施した。

妥当性評価試験の真度 (回収率) を Fig. 14 に示した。通気ありの真度はクロルピリホスが 81.9~131.3%、ダイアジノンが 76.8~121.7%、フェノブカルブが 76.7~112.8%であった。「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」<sup>4)</sup>では真度の目標を

70~130%としていることから、ほとんどの機関でガイドラインの目標値を満たした。目標値を満たせなかったのは機関⑤におけるクロルピリホスの結果 (131.3%) のみであり、目標からの超過もわずかであった。なお、通気なしの検体との定量値の差異は小さかったことから、1L/min・24 時間の捕集条件では通気の影響はほとんどないと考えられた。一方で、機関③のダイアジノンの結果については、通気ありの真度が通気なしよりも 20%以上低かったことから、機関③の試料採取時にダイアジノンを分解させる環境因子が存在した可能性が考えられた。しかし、初期の検討段階においてこのような現象が発生しておらず、また、5 機関のうちの 1 機関のみで起こった現象であったことから、この因子を特定することは困難であった。

各試験における併行精度 (RSD<sub>r</sub>) および室間精度 (RSD<sub>R</sub>) を Table 18 に示した。RSD<sub>r</sub> は 2.0~9.7%であり、3 種殺虫剤についてすべての機関で妥当性評価ガイドラインの農薬類の目標値である 30%を大きく下回った。また、RSD<sub>R</sub> についても 14.7~21.1%となり、目標値である 35%を大きく下回った。

以上のことから、本研究で開発した殺虫剤試験法は妥当性評価ガイドラインの目標を満たす良好な性能を有していることが示された。

## C.3 妥当性評価試験における装置と分析結果の関係

抽出効率に影響を及ぼすと考えられる超音波洗浄機の性能について、各機関の分析担当者にヒアリングしたところ、発振周波

数は 35~40 kHz, 出力は 100~300W と様々な性能の機器を用いていたが, 分析結果に明確な差異は認められなかった。また, GC-MS はアジレント・テクノロジー, サーモフィッシャーサイエンティフィック, 島津製作所の 3 メーカーのものが用いられていたが, こちらも分析結果と装置の間に明確な関連性は認められなかった (Table 15, Fig. 14)。これらのことから, 本研究で開発した殺虫剤試験法は, 使用する装置によらず, 精度良く分析が可能であると考えられた。

さらに, フェノブカルブが GC-MS の分析において一部が分解する<sup>6)</sup>との報告があることから, その要因と見られる注入口ライナーについても各機関にヒアリングした。フェノブカルブの分解は, ライナーにウールが充填されていると起こりやすくなるとの情報があるが, 機関①, ③, ⑤がウール入りのライナーを用いていたものの, それらの結果に大きな差異は認められなかったため, ライナーに充填されるウールの影響はないと考えられた。ただし, ライナーの汚れによってもフェノブカルブの分解が促進されうることも報告されているから<sup>6)</sup>, フェノブカルブの分解が疑われる現象が認められた場合は, ライナーを交換する等の対処が必要と考えられた。

以上のことから, 本研究で開発した殺虫剤試験法は使用する装置によらず, 真度・精度ともに良好な結果を出せる頑健性を有していることが分かった。

#### D. 参考文献

- 1) 日本薬学会：衛生試験法・注解2015 追補2019, 51-53 (2019)
- 2) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質

安全対策室：シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書—第 6 回及び第 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

- 3) 厚生労働省医薬局長通知：医薬発 0207002 号, 室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について (平成 14 年 2 月 7 日付)
- 4) 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)
- 5) 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 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
- 6) 環境省 「平成 2 3 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議議事録」 開催日：平成 23 年 7 月 7 日 (令和 3 年 2 月 25 日閲覧)

#### E. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 酒井信夫, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 大野浩之, 若山貴成, 横山結子, 遠藤治, 鳥羽陽, 中島大介, 藤森英治, 神野透人, 香川 (田中) 聡子：空気試験法：揮発性有機化合物・捕集剤による乾式採取 (アクティブ法) —溶媒抽出—ガスクロマトグラフィー／質量分析法による定量 (新規) . 日本薬学会第 141 年

会 (2021.3).

**F. 知的所有権の取得状況**

**1. 特許取得**

なし

**2. 実用新案登録**

なし

**3. その他**

なし



**Table 1 低湿度下での測定条件**

実験日		a*		b*		c	
採取開始時気温・湿度		24.3°C・34%		25.4°C・13%		26.3°C・15%	
採取終了時の気温・湿度		23.5°C・35%		24.2°C・14%		26.1°C・15%	
<b>SE法</b>		4,267 L	4,269 L	4,268 L	4,269 L	4,271 L	4,269 L
		(10 mL/min)	(50 mL/min)	(10 mL/min)	(50 mL/min)	(10 mL/min)	(50 mL/min)
試料採取量	<b>TD法</b> glass-Tenax GR	14.3 L	71.5 L	14.4 L	71.5 L	14.4 L	71.8 L
	glass-Tenax TA	14.1 L	71.4 L	14.4 L	71.7 L	14.4 L	71.5 L
	stainless-Tenax TA	—	—	14.1 L	71.5 L	14.2 L	71.5 L

\*前年度測定

**Table 2 低湿度条件下における測定結果**

実験日	a*			b*			c					
	<b>SE法</b>	<b>TD法</b>		<b>SE法</b>	<b>TD法</b>		<b>SE法</b>	<b>TD法</b>				
		glass-Tenax GR	glass-Tenax TA	stainless-Tenax TA		glass-Tenax GR	glass-Tenax TA	stainless-Tenax TA		glass-Tenax GR	glass-Tenax TA	stainless-Tenax TA
空気中濃度 (ng/m <sup>3</sup> )												
DEP	108	74	77	—	181	175	136	118	235	192	191	200
DnBP	1,149	1,023	869	—	870	811	714	962	1,333	1,156	1,096	960
DEHP	239	268	172	—	206	250	219	174	235	242	219	174
<b>TD/SE比 (%)</b>												
DEP	100	69	71	—	100	97	75	65	100	82	81	85
DnBP	100	89	76	—	100	93	82	111	100	87	82	72
DEHP	100	112	72	—	100	121	106	84	100	103	93	74

\*前年度測定

**Table 3 高湿度下での測定条件**

実験日		A		B		C		
採取開始時気温・湿度		28.3°C・65%		25.3°C・62%		25.8°C・70%		
採取終了時の気温・湿度		31.1°C・51%		30.9°C・55%		28.8°C・62%		
SE法		4,272 L	4,270 L	4,266 L	4,269 L	4,270 L	4,272 L	
		(10 mL/min)	(50 mL/min)	(10 mL/min)	(50 mL/min)	(10 mL/min)	(50 mL/min)	
試料採取量	TD法	glass-Tenax GR	14.4 L	71.8 L	14.4 L	71.5 L	14.4 L	71.5 L
		glass-Tenax TA	14.4 L	71.5 L	14.4 L	71.5 L	14.3 L	71.5 L
		stainless-Tenax TA	14.4 L	71.5 L	14.4 L	71.5 L	14.4 L	71.5 L

**Table 4 高湿度条件下における測定結果**

実験日	A			B			C					
	SE法	TD法		SE法	TD法		SE法	TD法				
	glass-Tenax GR	glass-Tenax TA	stainless-Tenax TA	glass-Tenax GR	glass-Tenax TA	stainless-Tenax TA	glass-Tenax GR	glass-Tenax TA	stainless-Tenax TA			
空気中濃度 (ng/m <sup>3</sup> )												
DEP	226	355	355	331	95	237	246	282	171	264	261	278
DnBP	2,160	1,477	1,881	2,168	936	1,724	1,519	2,255	1,565	2,052	1,503	1,883
DEHP	520	409	492	438	201	340	344	444	326	359	321	363
TD/SE比 (%)												
DEP	100	157	157	147	100	249	258	296	100	154	153	162
DnBP	100	68	87	100	100	184	162	241	100	131	96	120
DEHP	100	79	95	84	100	169	171	221	100	110	98	111

**Table 5** Tenax GR 充填捕集管を用いた添加回収率および併行精度 (%)

	Average	RSD
DEP	29.7	19.4
DnPP	101.1	5.3
DiBP	92.7	5.6
DnBP	79.2	10.2
DnPP	96.6	6.2
DnHP	91.6	6.0
BBP	86.2	8.9
DCHP	87.2	8.5
DEHP	100.8	7.4

加湿した清浄空気 (相対湿度85%) を144 L通気 (n=3)

**Table 6** 加湿条件における TD 用捕集管を用いた併行測定結果

ng/m <sup>3</sup>	Tenax GR		Tenax TA	
DnBP	81.3	89.9	70.4	84.2
DEHP	94.5	100.3	86.3	108.5

チャンバー内空気 : 22.1°C, 89%

**Table 7** 検量線の決定係数 ( $R^2$ )

	glass-Tenax TA	glass-Tenax GR	stainless-Tenax TA
DMP	0.999	0.996	0.998
DEP	0.999	0.995	0.999
DPrP	0.998	0.998	1.000
DiBP	0.997	0.998	0.999
DnBP	0.998	0.997	0.999
DnPP	1.000	0.996	1.000
DnHP	0.999	0.998	1.000
BBP	0.999	0.998	0.999
DCHP	0.999	0.998	0.999
DEHP	0.999	0.997	0.999

**Table 8** 定量下限値 (ng/tube)

	glass-Tenax TA	glass-Tenax GR	stainless-Tenax TA
DEP	2.27	2.19	1.56
DPrP	2.81	2.48	1.42
DiBP	1.93	1.75	1.37
DnBP	1.85	1.15	1.34
DnPP	1.61	1.10	1.22
DnHP	2.07	1.90	1.19
BBP	1.84	2.98	1.90
DCHP	2.43	2.44	1.98
DEHP	1.58	2.23	1.32

**Table 9** 保管温度による捕集管内フタル酸エステル類の安定性 (回収率および精度)

	条件1		条件2		条件3	
	室温, 0 day		室温, 7 day		4°C, 7 day	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
DEP	100.1	4.5	97.5	8.6	90.0	4.3
DPrP	98.3	3.8	93.5	7.9	93.7	3.7
DiBP	99.6	3.2	96.5	7.9	94.6	4.8
DnBP	101.8	3.1	96.6	7.9	94.8	4.4
DnPP	96.7	4.0	94.1	8.7	96.1	4.7
DnHP	94.7	4.1	93.7	7.6	96.1	4.3
BBP	101.9	7.0	90.0	12.6	96.6	4.1
DCHP	101.5	5.7	97.2	7.5	102.4	5.3
DEHP	102.9	5.4	99.4	4.9	97.7	4.9

**Table 10** 配布用試料の添加回収率および精度

	Recovery (%)	RSD (%)
DEP	95.6	4.5
DPrP	97.0	4.6
DiBP	96.9	4.2
DnBP	96.4	4.9
DnPP	96.8	6.4
DnHP	95.5	4.5
BBP	98.6	5.0
DCHP	100.3	4.2
DEHP	97.7	6.1

(n=5)

Table 11 TD法の妥当性評価における各機関の分析条件

TD Condition	A		B		C		D		E		F	
Instrument	Perkin Elmer ATD650	Markes TD100-xr	Shimadzu TD-30	Markes TD-100	Shimadzu TD-20	Perkin Elmer Turbo Matrix 650						
Valve temperature (°C)	280	200	250	250	250	280						
Line temperature (°C)	290	200	250	250	250	290						
Purge rate (mL/min)	30	50	50	50	50	50						
Purge time (min)	10	10	8	10	8	10						
Cold trap temp. (°C)	5	-10	-20	4	-20	5						
Trap desorption (°C)	280	310	280	320	280	280						
Desorption time (min)	20	12	5	10	5	20						
Injection ratio (%)	7.5	5	10	17.7	10	5						
GC-MS Condition												
Instrument	Shimadzu GCMS-2010 ultra DB-5MS (Agilent)	Agilent + JEOL JMS-Q1500GC HP-5MSI (Agilent)	Shimadzu GCMS-TQ8030 Rxi-5ms (RESTEK)	Agilent 5877A MSD DB-5MS (Agilent)	Shimadzu GCMS-QP2010 ultra DB-1 (Agilent)	Shimadzu GCMS-2010 Plus DB-5MS (Agilent)						
Column	30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm	30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm	30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm	30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm	15 m×0.25 mm i.d., 0.1 μm	30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm						
Column temperature	80 °C (2 min)→30 °C/min →180 °C (5 min)→10 °C/min →250 °C (10 min)	50 °C (2 min)→ 20 °C/min →210 °C → 4 °C/min →280 °C (15 min) → 10 °C/min →300 °C	60 °C (2 min)→30 °C/min →150 °C→6 °C/min →300 °C (5 min)	80 °C (2 min)→30 °C/min →180 °C (5 min)→10 °C/min →250 °C (10 min)	80 °C (2 min)→8 °C/min →210 °C (3 min)→20 °C/min →300 °C (2 min)	40 °C (2 min)→25 °C/min →200 °C →40 °C/min→280 °C (5 min)						
Interface temperature	260	250	250	250	260	280						
Ion source temperature	250	250	200	200	200	280						
Quantitative ion / Qualifying ion (m/z)												
DnBP	149 / 223	149 / 205, 223	149 / 205, 223	149 / 223	149 / 223, 57	149 / 205, 223						
DEHP	149 / 167	149 / 167, 279	149 / 167, 279	149 / 167	149 / 167, 279	149 / 167, 279						
DEP	149 / 177	149 / 177	149 / 176, 177	149 / 177	149 / 177, 105	149 / 65, 177						
DPnP	149 / 191	149 / 191	149 / 191, 209	149 / 191	149 / 191	149 / 65, 209						
DiBP	149 / 223	149 / 167	149 / 167, 223	149 / 223	149 / 57, 167	149 / 57, 104						
DnPP	149 / 237	149 / 219	149 / 150, 237	149 / 237	149 / 219	149 / 43, 237						
DnHP	149 / 251	149 / 233	149 / 150, 251	149 / 251	149 / 251, 233	149 / 43, 251						
BBP	149 / 206	149 / 206	149 / 206	149 / 206	149 / 206, 91	149 / 104, 206						
DCHP	149 / 167	149 / 167, 249	149 / 167, 249	149 / 167	149 / 167, 249	149 / 167, 249						
DnBP-d <sub>4</sub>	153	153 / 209, 227	153	153	153 / 227	153 / 209, 227						
DEHP-d <sub>4</sub>	153	153 / 171, 283	153	153	153 / 171	153 / 171, 283						
DEP-d <sub>4</sub>	153	153 / 181	153	153	153	153 / 69, 181						
BBP-d <sub>4</sub>	153	153 / 210	153	153	153 / 91	153 / 108, 210						

**Table 12** TD 法の妥当性評価における各機関の検量線情報および S/N 比

	A	B	C	D	E	F
Curve range (ng)	1-20	1-25	1-20	1-20	1-20	1-20
Coefficient of correlation	0.991-0.999	0.981-1.000	0.987-0.999	0.995-1.000	0.997-1.000	0.992-0.998
Signal-Noise ratio (S/N, 1 ng)						
DnBP	269	1,690	2,091	1,327	662	180
DEHP	173	279	784	136	107	88
DEP	112	1,161	1,881	286	389	188
DPrP	96	675	658	504	652	130
DiBP	202	77	1,163	361	621	58
DnPP	198	610	1,357	335	360	73
DnHP	200	52	1,175	272	253	100
BBP	34	30	813	153	109	27
DCHP	96	138	766	116	162	62
Travel blank concentration (ng)						
DnBP	< 0	1	0	2	< 0	0
DEHP	< 0	1	0	1	< 0	1
DEP	< 0	0	0	—	< 0	0
DPrP	< 0	1	np	0	< 0	np
DiBP	< 0	1	1	1	< 0	0
DnPP	< 0	2	1	1	0	1
DnHP	< 0	2	1	1	0	1
BBP	< 0	1	np	1	0	1
DCHP	0	1	np	1	0	np

np: No peak, < 0: Extrapolated to a negative value

Table 13 TD法の妥当性評価における6機関の定量値、併行精度および室間精度

	Quantitative value (n=5 average, ng)						RSDr (n=5, %)						Average ( $\mu$ g)	Recovery (%)	RSD <sub>R</sub> (%)
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F			
DnBP	5.1	5.0	5.0	3.7	5.6	5.9	4.8	5.2	2.2	4.8	10.5	6.6	5.0	100.8	15.2
DEHP	5.2	5.7	5.2	5.2	7.5	6.8	4.2	11.1	1.4	4.2	13.8	10.0	5.9	118.5	16.5
DEP	5.1	5.0	5.2	—	5.2	6.3	3.9	5.7	2.3	—	11.1	6.5	5.3	106.9	10.1
DPrP	5.0	4.5	4.9	4.2	5.4	6.2	4.3	4.9	2.1	4.3	11.0	6.0	5.1	101.1	13.8
DiBP	5.0	4.4	4.9	4.6	5.6	6.3	4.5	5.8	2.1	4.5	11.4	5.9	5.1	102.9	12.9
DnPP	4.9	4.4	4.6	4.5	5.2	6.0	6.4	3.4	2.4	6.4	11.3	8.9	4.9	98.6	11.7
DnHP	4.7	4.5	4.3	4.7	5.2	5.7	4.3	3.1	3.4	4.3	9.6	10.4	4.9	97.1	11.0
BBP	5.1	5.0	3.9	4.6	4.5	5.8	3.9	5.5	7.1	3.9	7.3	17.1	4.8	96.5	13.3
DCHP	5.1	4.7	4.4	4.5	5.2	6.0	3.7	5.5	3.6	3.7	10.3	10.7	5.0	100.1	11.3



Table 14 殺虫剤 3 物質の保持時間, 定量イオン, 確認イオン

化合物	保持時間	定量イオン	確認イオン
フェノブカルブ	12.4	121	150
ダイアジノン	15.6	179	137
クロルピリホス- <i>d</i> <sub>10</sub> (内部標準)	18.6	324	200
クロルピリホス	18.7	314	197

Table 15 SE法の妥当性評価における各機関の分析条件

	機関①	機関②	機関③	機関④	機関⑤
<b>GC</b>					
メーカー	Agilent Technologies	Thermo fischer scientific	Shimadzu	Agilent Technologies	Shimadzu
型式	7890A	TRACE1310	GC-2010 Plus	7890B	GC-2010 plus
キャリアガス	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム
注入口温度 (°C)	280	280	250	280	280
注入モード	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス
注入口ライナー (メーカー, 型番)	Agilent 5190-2293	Restek #20707	Restek #23322	Agilent 5181-3316	Shimadzu #221-48876-03
カラム温度	80°C (2min)- 20°C/min-120°C- 6°C/min-250°C- 30°C/min-320°C (2min)	80°C (5min)- 20°C/min-120°C- 6°C/min-250°C- 30°C/min-310°C (2min)	80°C (2 min)- 25°C/min-200°C- 40°C/min-280°C (7 min)	80°C (3min)- 10°C/min-110°C- 8°C/min-260°C (2min)	80°C (5min)- 20°C/min-120°C- 6°C/min-250°C- 30°C/min-310°C (2min)
カラム流量または圧力	1 mL/min	1 mL/min	1 mL/min	12 psi	1 mL/min
注入量	2 µL	2 µL	2 µL	2 µL	2 µL
分離カラム 型式 長さ, 内径, 膜厚	VF-5MS 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm	VF-5MS 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm	DB-5MS 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm	VF-5MS 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm	VF-5MS 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm
<b>MS</b>					
メーカー	Agilent Technologies	Thermo fischer scientific	Shimadzu	Agilent Technologies	Shimadzu
型式	5975C	TSQ8000	QP-2010 Ultra	5977A	GCMS-QP2020
イオン源温度 (°C)	250	280	280	250	280

**Table 16** 各分析対象物質の指針値および抽出操作後の最終溶液中濃度とその 1/10 濃度  
(採取量は 1.44 m<sup>3</sup> として計算)

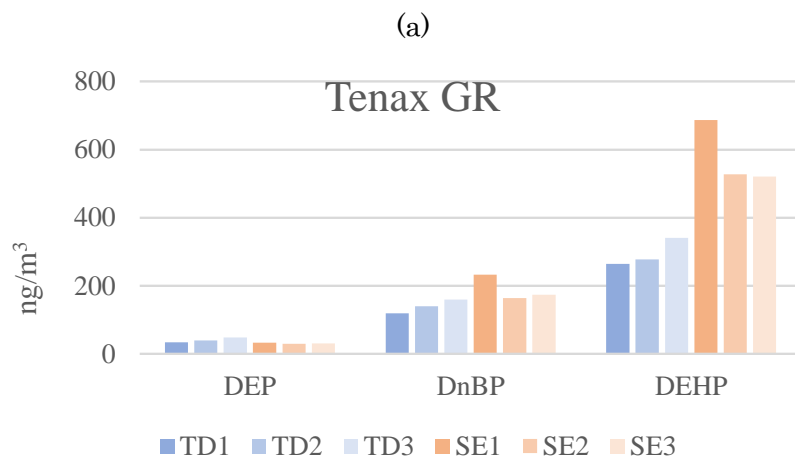
	指針値 (μg/m <sup>3</sup> )	試験溶液濃度 (ng/mL)	1/10 濃度 (ng/L)
クロルピロホス	0.1	28.8	2.9
ダイアジノン	0.29	83.5	8.4
フェノブカルブ	33	9504	950.4

**Table 17** 抽出工程における回収率および相対標準偏差)  
(通気は 1 L/min で 24 時間)

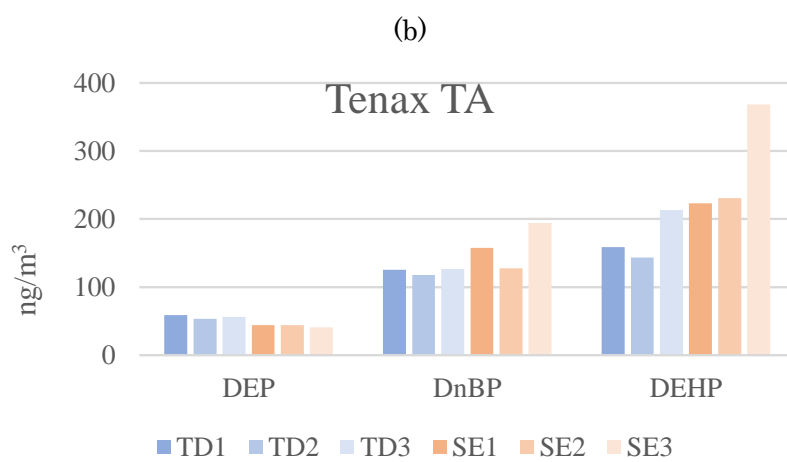
	通気なし N=3		通気あり N=6	
	回収率(%)	RSD (%)	回収率(%)	RSD (%)
クロルピリホス	77.7	3.5	88.0	3.2
ダイアジノン	84.3	5.8	90.9	1.4
フェノブカルブ	108.0	4.4	103.8	7.5

**Table 18** 各試験における併行精度 および室間精度

	RSD <sub>r</sub> (%)					RSD <sub>R</sub> (%)
	機関①	機関②	機関③	機関④	機関⑤	
クロルピリホス	4.5	5.8	5.0	2.0	9.7	21.1
ダイアジノン	4.2	4.0	9.7	3.0	8.4	16.9
フェノブカルブ	3.2	7.4	3.8	4.0	2.7	14.7



チャンバー内空気：23.3°C, 95%



チャンバー内空気：23.5°C, 87%

**Fig. 1** TD 法と SE 法の併行測定結果  
(a) Tenax GR, (b) Tenax TA

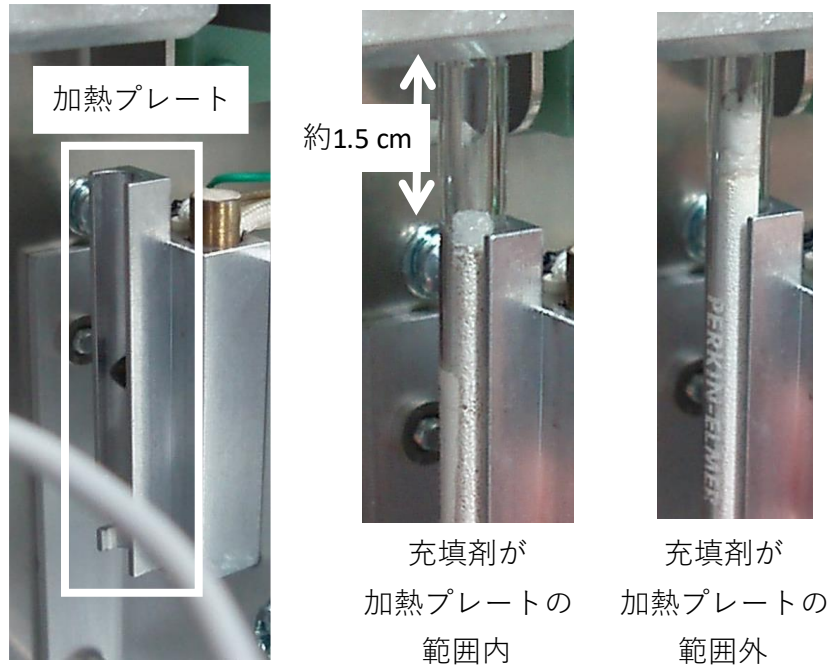


Fig. 2 加熱脱離装置の加熱プレートと捕集管

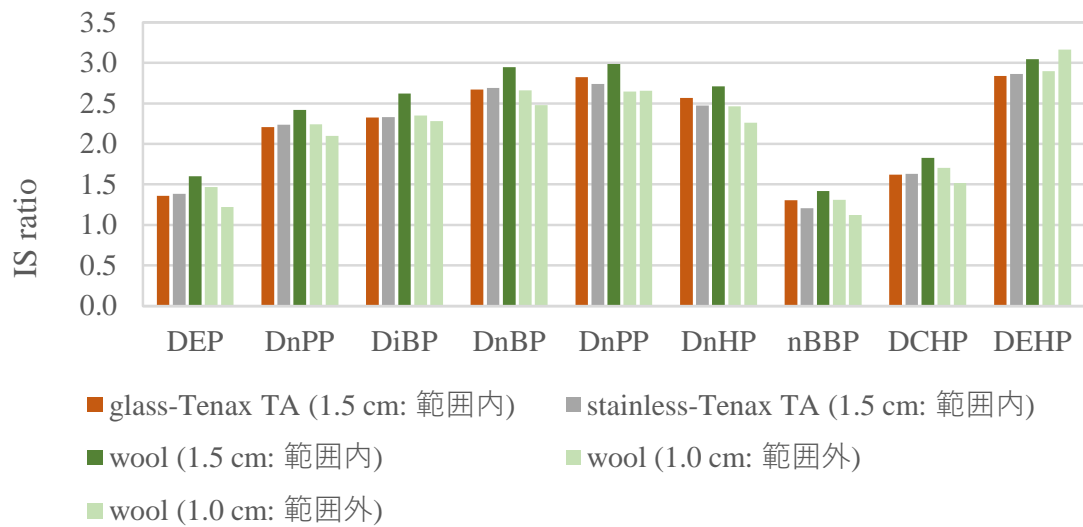
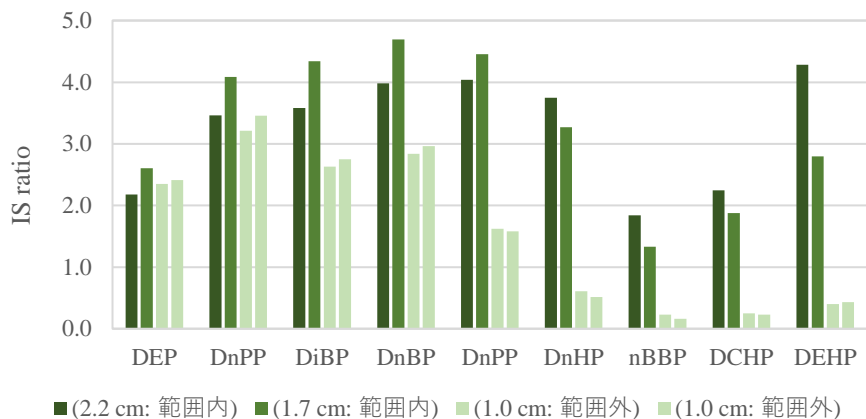
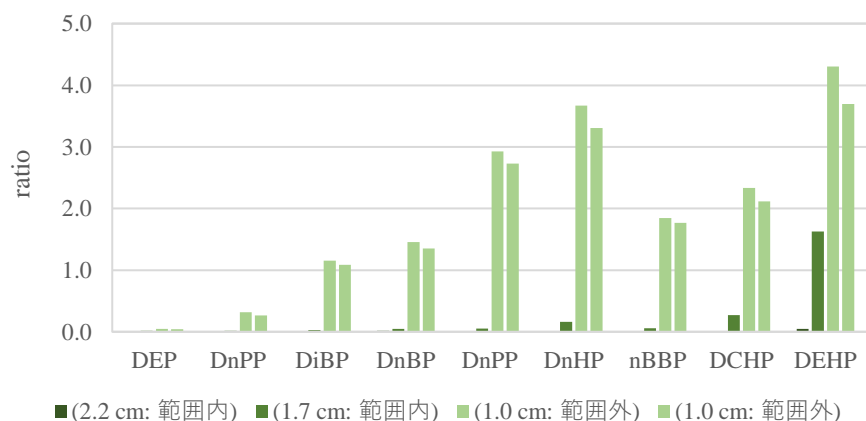


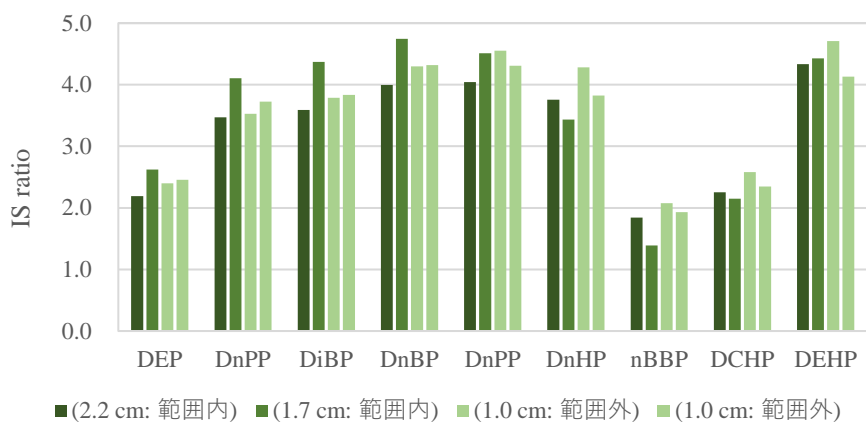
Fig. 3 先端からウール等までの距離と脱着量の関係  
(標準物質をウールに添加, 1.5 cm 未満は加熱範囲外)



**Fig. 4** 先端から充填剤までの距離と脱着量の関係  
(標準物質を充填剤に添加, 1.5 cm 未満は加熱範囲外)



**Fig. 5** 捕集管の充填剤位置を先端から加熱範囲内に移動して再分析



**Fig. 6** Fig. 3 と Fig. 4 の結果を合算 (1.5 cm 未満は加熱範囲外)

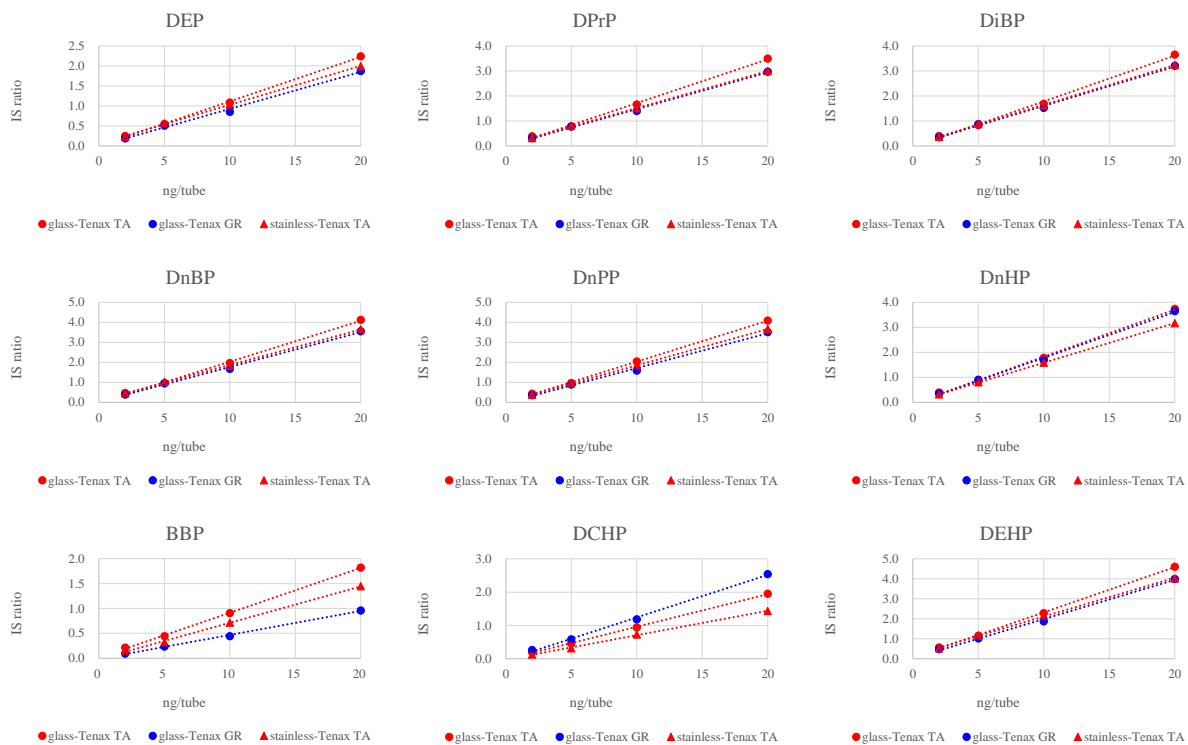


Fig. 7 捕集管 3 種における検量線

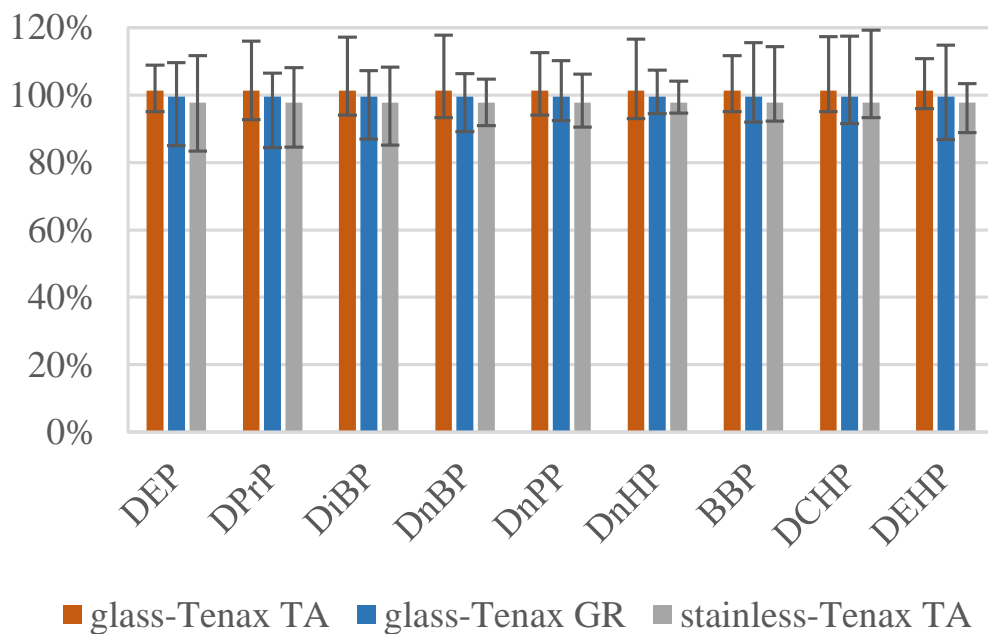


Fig. 8 捕集管 3 種における真度 (平均値, 最大値, 最小値)

調製濃度を 100%とした場合の検量線より算出された濃度の割合 ( $n=12$ , 濃度点  $4 \times 3$  回)

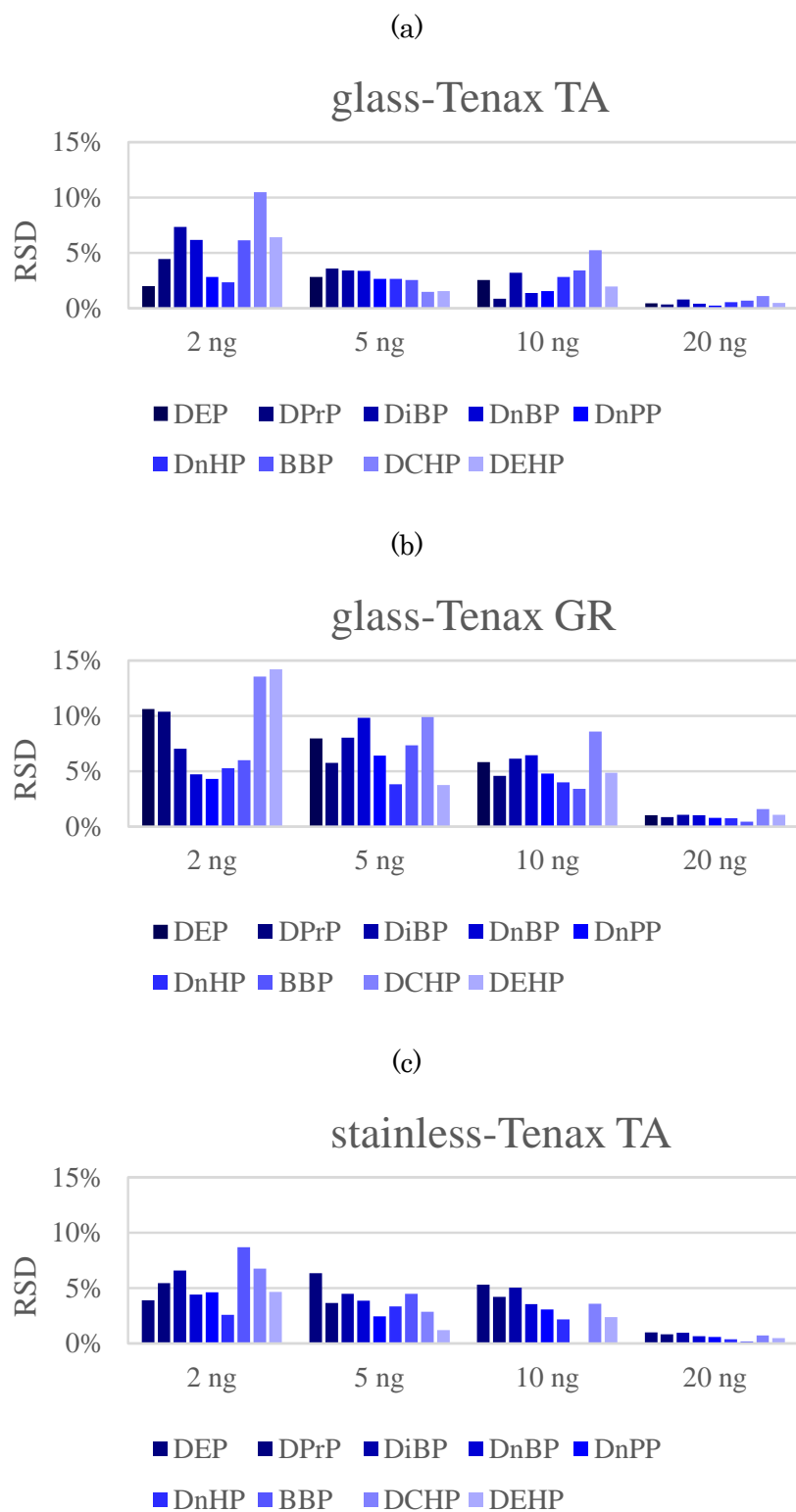


Fig. 9 各濃度点における精度 (検量線より算出された各濃度のばらつき ( $n=3$ ))  
 (a) glass-Tenax TA, (b) glass-Tenax GR, (c) stainless-Tenax TA



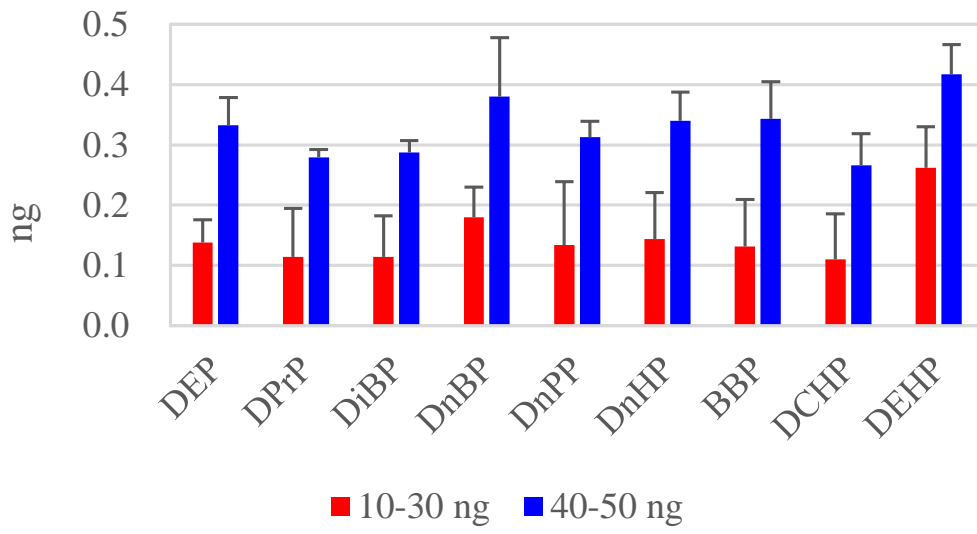


Fig. 10 添加量によるキャリーオーバーの比較

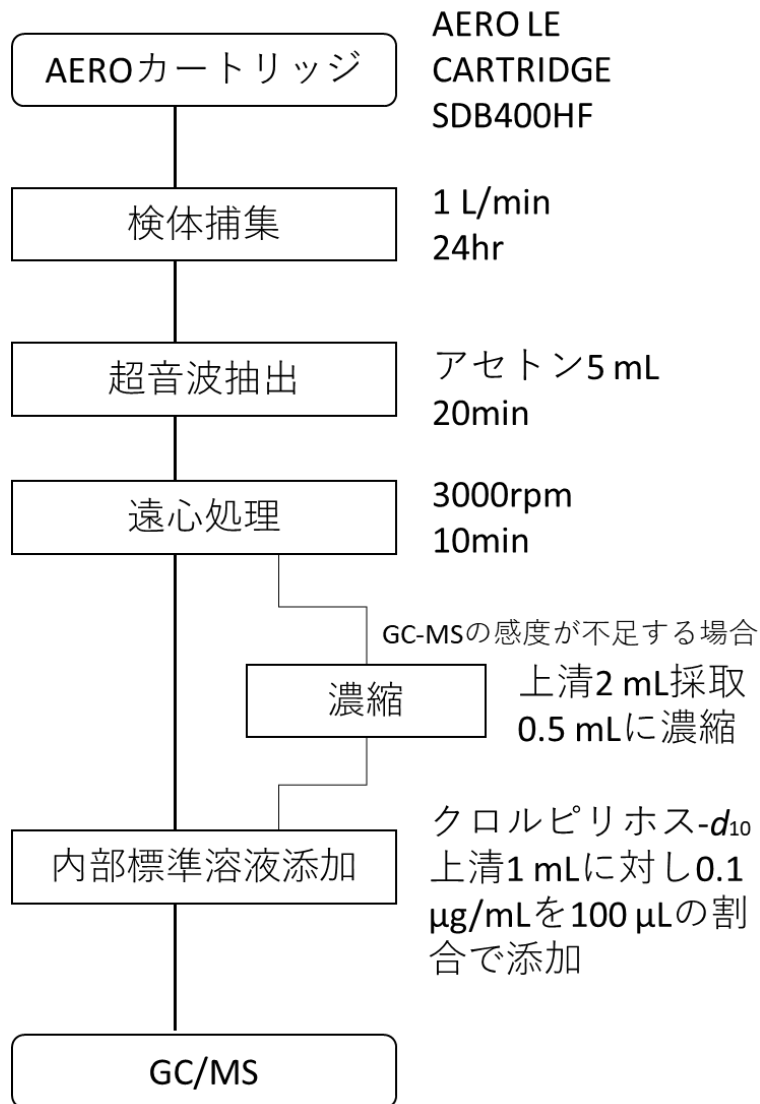
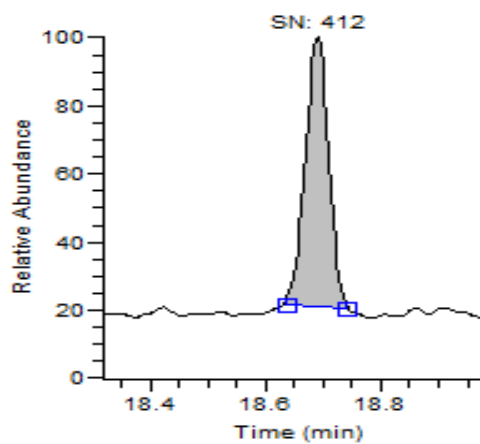
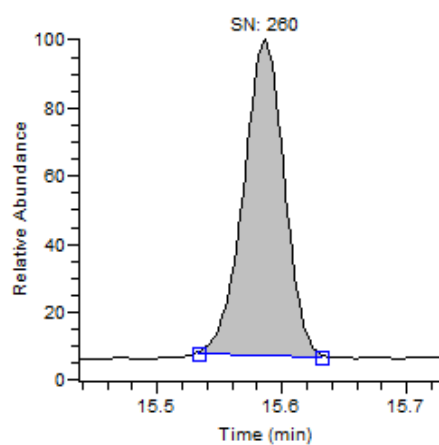


Fig. 11 室内空気中の殺虫剤 3 種の分析フロー

Chlorpyrifos



Diazinon



Fenobucarb

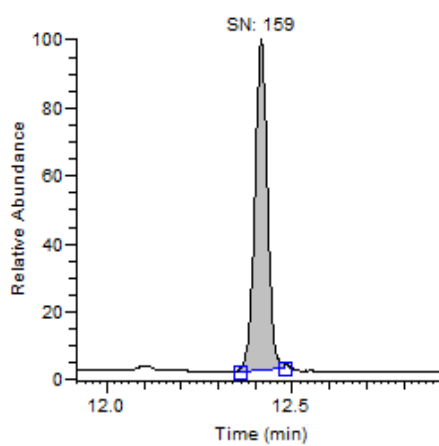
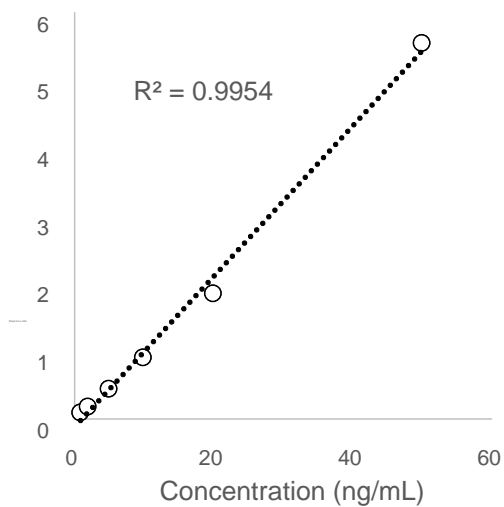
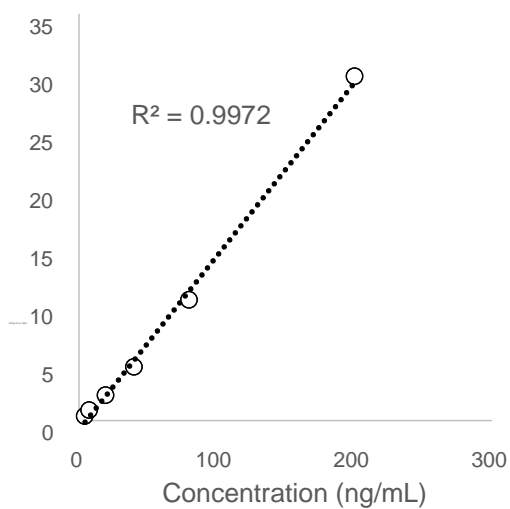


Fig. 12 クロルピリホス 1.0 ng/mL, ダイアジノン 4.0 ng/mL, フェノブカルブ 4.0 ng/mL  
におけるピークおよびシグナルノイズ (S/N) 比

Chlorpyrifos



Diazinon



Fenobucarb

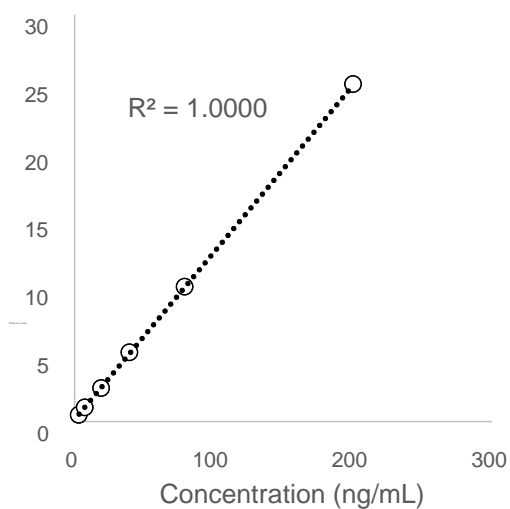


Fig. 13 クロルピリホス(1~50 ng/mL), ダイアジノン(4~200 ng/mL), フェノブカルブ(4~200 ng/mL)の検量線及びその決定係数 ( $R^2$ )

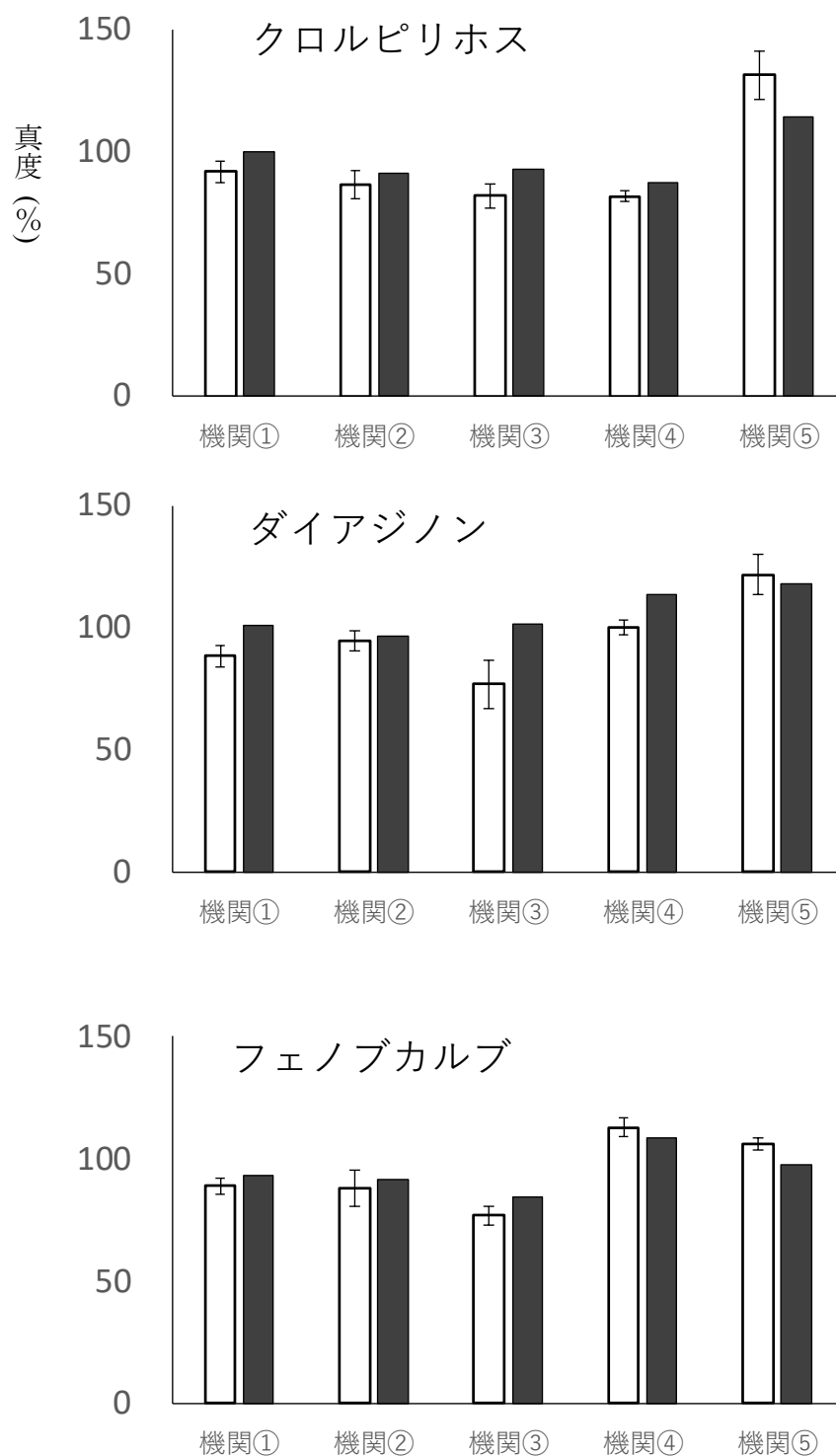


Fig. 14 妥当性評価試験における各機関結果の真度  
 □通気あり (n=5), ■通気なし (n=2)