

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
総合研究報告書

室内空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

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

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揮発性有機化合物（VOC）の測定方法として、固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法と固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法の2法について測定方法を確立し、現行で指針値が策定されている6物質および新規策定候補の3物質により各5機関で妥当性評価を行った。その結果、現行の指針値、改定および新規策定指針値案の概ね1/10の濃度で添加した試料においても良好な結果が得られ、VOCの2法を標準試験法として提示することができた。また、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法について測定方法を確立し、令和2年度に多機関での妥当性評価を行うための準備を行った。さらに、現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」に対して再構築案を提案し、標準試験法を確立したSVOCのSE法から測定マニュアルの改訂を着手し、国内規格化へと進めた。

研究協力者	齋藤 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
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	
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
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	田中 礼子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課医務職員 山之内 孝 横浜市衛生研究所 理化学

	検査研究課
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
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
横山 結子	千葉県衛生研究所 生活環境研究室研究員
神野 透人	名城大学薬学部 衛生化学研究室教授

A. 研究目的

厚生労働省による現行の室内濃度指針値は、室内空気環境汚染化学物質として揮発性有機化合物 (VOC) および準揮発性有機化合物 (SVOC) の13物質が策定されているが¹⁾、最終策定から15年以上が経過し、その間、それらの代替化合物による新たな室内空気汚染の可能性が指摘されている。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 (以下、シックハウス検討会) では、化学物質の室内濃度指針値の見直し作業を進めているが、その作業には対象化学物質毎に信頼性や妥当性が検証された標準試験法の策定が必要であり、その試験法を用いた正確な国内の室内汚染実態の調査データが求められる。しかし、VOCやSVOCの測定方法は必ずしも十分に整備されていない状況にある。また、現行の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」 (以下、測定マニュアル) は、平成13年に作成されたものである。その後に策定された指針値物質の測定方法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おり、各物質の標準試験法を読み解くには非常に分かりにくい構造となっている上、未だ暫定案も含まれている。

本研究では、現行の室内濃度指針値策定13物質および改定指針値物質において、最新の分析技術を基に汎用性の高い改訂標準試験法を確立すること、新規策定候補物質については、測定方法を構築し、バリデーションを行って、標準試験法を確立すること、それら確立した試験法を測定マニュアルに反映していくことを目的としている。平成30年度は、VOCの測定方法として固相吸着-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2法について、現行で指針値が策定されている6物質および現在新規策定候補として挙げられている3物質²⁾により妥当性評価を行った。平成31年度 (令和元年度) は、準揮発性有機化合物 (SVOC) であるフタル酸エステル類の標準試験法としてTD法を確立することを目的とした。室内空气中のフタル酸エステル類は、ガス状および粒子状の形態で存在し、化合物や室温等により粒径分布が異なることが報告されている³⁻⁵⁾。我々はこれまでに、室内空气中のフタル酸エステル類においてSE法による標準試験法を確立し、衛生試験法・注解⁶⁾や国際標準化機構 (ISO) に公表して国内および国際規格化を進めているが、TD法については知見が少なく⁷⁾、SE法と定量値を比較した報告はない。このような背景から、SE法とTD法の2法同時捕集により定量値を比較した。また、室内濃度指針値が策定され

ているSVOCであるクロルピリホス、ダイアジノン、フェノブカルブ (BPMC) の殺虫剤3物質の測定方法については、先行研究(H27-化学-指定-002等)においてSE法が検討されていた^{8・10)}。しかし、SE法において捕集に使用していた固相吸着ディスクが2018年で生産中止となったため、代替品および抽出方法を検討し、妥当性評価に資する標準手順書 (SOP) を作成するための予備実験を行った。さらに、測定マニュアルの改訂に着手した。内容全体の再構成を行った上で、標準試験法を確立したSVOCのSE法、VOCのSE法およびTD法の2法について、現行の測定マニュアルの改訂文書を作成した。

B. 研究方法

B.1 VOCのSE法およびTD法の妥当性評価の実施概要

B.1.1 測定対象物質

測定対象は、現行で指針値が策定されているトルエン、キシレン (σ キシレン、 m -キシレン、 p -キシレン)、エチルベンゼン、スチレン、 p -ジクロロベンゼン、新規策定候補である2-エチル-1-ヘキサノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート (TPMI)、テトラデカンおよび2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート (TPDI) の計9物質 (11成分) とした。

B.1.2 試薬

標準物質は関東化学社製室内環境測定用VOCs混合標準原液IV (10種混合) およびトルエン- d_8 標準原液、富士フィルム和光純薬社製テトラデカン標準品を用いた。標準原液の希釈溶媒には和光純薬社製メタノール

5000 (残留農薬・PCB試験用)、SE法の抽出溶媒は二硫化炭素を指定し、メーカーおよびグレードは各機関で選定した。

B.1.3 試料調製

テトラデカンはメタノール5000を用い、1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を作製した。テトラデカンと10種VOCs混合標準原液 (1000 $\mu\text{g/mL}$) を1:1の割合で混合し、500 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を作製した。本混合標準溶液は、配布捕集管への添加試料および各機関における検量線作成用試料とした。

B.1.4 資材

捕集管は、SE法には球状活性炭が充填された柴田科学社製カーボンビーズアクティブスタンダード型 (100 mg/50 mg) を、TD法にはTenaxTAが充填されたMARKES社製Inert SafeLok stainless steel tubeを使用した。混合標準溶液は関東化学社製高気密保存瓶に入れて送付した。

B.1.5 分析および解析方法

VOCの分析はトルエン- d_8 を内部標準物質とした内部標準法で行った。キシレンは、 σ キシレン、 m -キシレン、 p -キシレンの3つの異性体混合物、TPMIは2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール1-モノイソブチレートおよび2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール3-モノイソブチレートの異性体混合物であり、クロマトグラム上でキシレンは3つ、TPMIは2つのピークが観察される。そのため、異性体ピークを合算して定量した。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。解析方法について、SE法は各試料から通気ブランクを減算して、TD法はトラベルブランクを減算して定量値を算出し

た。

確立した測定方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、室内精度 (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¹¹⁾。

B.1.6 SE法の妥当性評価実施要領

北海道立衛生研究所、東京都健康安全研究センター、横浜市衛生研究所、千葉県衛生研究所、名古屋市衛生研究所の先生方にご協力いただき、5機関で妥当性評価を実施した。試料は2018年11月中旬に送付し、1週間以内に分析をしていただいた。

送付した試料は、両端をカットし標準溶液を添加した捕集管5本、標準溶液を添加せずに通気のみを行った捕集管1本 (通気ブランク)、両端をカットしていない捕集管1本 (操作ブランク)、両端をカットしPEキャップをはめた捕集管1本 (トラベルブランク) の計8本とした。カットした捕集管はPEキャップをはめ、パラフィルムで封をした。すべての捕集管はアルミホイルで包み、活性炭を同封したアルミ缶に入れてシールして送付した。確立した方法を用いて、5機関で各8本の捕集管を測定した。各機関から、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 (Limit of quantification, LOQ) の通常の数出方法等についてご報告いただいた。

B.1.7 TD法の妥当性評価実施要領

北海道立衛生研究所、東京都健康安全研究センター、横浜市衛生研究所、名城大学の先生方にご協力いただき、国立医薬品食

品衛生研究所と合わせて5機関で妥当性評価を実施した。試料は2018年11月下旬に送付し、1週間以内に分析をしていただいた。

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。捕集管は両端にテフロンキャップを装着し、アルミホイルで包み、活性炭を同封したアルミ缶に入れて送付した。確立した方法を用いて、5機関で各6本の捕集管を測定した。各機関から、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LOQの通常の数出方法等についてご報告いただいた。

B.2 フタル酸エステル類のTD法の検討

B.2.1 フタル酸エステル類のTD法を確立するための予備実験

測定対象は室内濃度指針値が策定されているフタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP) およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) を含む同時分析が可能なフタル酸エステル類を各機関で選定した (Table 1)。各フタル酸エステル類について、TD法における検量線、検出下限値 (Limit of detection, LOD)、LOQ、ブランク値、添加回収試験、キャリアオーバーを検討してSE法と比較した。

B.2.2 フタル酸エステル類のSE法とTD法の定量値の比較

同一空間においてTD法とSE法の同時併行捕集を行い、フタル酸エステル類の定量値を評価した。サンプリング条件として、TD法は現行の測定マニュアルに準じ、捕集剤にTenaxTAを使用して2～100 mL/minで24時間捕集し、SE法は「衛生試験法・注解2015 追補2019」に準じ、捕集剤にスチレンビジニルベンゼン共重合体またはオク

タデシル化シリカゲルを使用して3 L/minで24時間捕集した。サンプリングは2019年7月～8月に各機関で複数回行い、サンプリング場所は室内であれば実験室および居住住宅等どこでも可として制限を設けなかった。分析機器はガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用い、分析条件については指定せず、各機関において構築した方法を使用した。

マトリックスの影響に用いたポリエチレングリコール (以下、PEG) は、関東化学株式会社製または富士フィルム和光純薬株式会社製のPEG300を用いた。SE法におけるPEGの注入方法については、オートサンプラのサンドイッチ注入機能を利用して、検量線用試料と実試料にPEGを500 ng添加した。TD法については、PEGを含む混合内部標準液を調製し、検量線捕集管と実試料にPEGを3000 ng添加した。

B.3 殺虫剤のSE法の検討

B.3.1 代替捕集剤の選定

先行研究で検討していた固相吸着ディスク (3M 社製 Empore C18 47 mm Extraction Disk) の代替品として、Sigma-Aldrich 社製 Supelco ENVI-18 DSK (直径 47mm) およびジーエルサイエンス社製 AERO LE CARTRIDGE SDB400HF を選定した。

B.3.2 試薬

殺虫剤 3 物質の標準液はいずれも関東化学製のクロルピリホス標準液、ダイアジノン標準液、フェノブカルブ標準液を使用した。内部標準物質は関東化学製のクロルピリホス- d_{10} 標準原液を使用した。アセトンは和光純薬工業製の残留農薬・PCB 試験用 (5000) を使用した。

B.3.3 フィルターへの添加

3 物質の標準液をアセトンで希釈・混合し、100 $\mu\text{g/L}$ の混合標準液を調製した。この混合標準液 0.1 mL をフィルター上に添加し、アセトンを除去した。添加量 (絶対量) は 10 ng となる。

B.3.4 測定用試料の調製

ENVI-18 ディスクは、100 mL ビーカーに入れ、アセトン 20 mL を加え、10 分間超音波抽出を行った。アセトンを 50 mL 遠沈管にうつし、遠心分離して (3000 rpm, 10 min) アセトンを分取後、再度アセトン 20 mL で抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。ここに 1 mg/L の内部標準溶液 (アセトン溶液) を 0.1 mL 添加し、ロータリーエバポレーターで 2 mL 程度まで濃縮して 10 mL 遠沈管にうつし、窒素気流下で 1 mL まで濃縮した。溶液に懸濁物がみられる場合はフィルター (Merck Millipore 社製 Ultrafree-MC-GV, 孔径 0.22 μm) を用いて遠心ろ過して測定用試料とした。

AERO カートリッジは、カートリッジから石英フィルターおよび捕集剤を取り出し、10 mL 遠沈管に入れた。遠沈管にアセトン 7~8 mL を加え、10 分間超音波抽出を行った後、遠心分離して (3000 rpm, 10 min) アセトンを分取した。再度遠沈管にアセトン 7~8 mL で抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。ここに 1 mg/L の内部標準溶液 (アセトン溶液) を 0.1 mL 添加し、ロータリーエバポレーターで 2 mL 程度まで濃縮して 10 mL 遠沈管にうつし、窒素気流下で 1 mL まで濃縮した。溶液に懸濁物がみられる場合はフィルター (Merck Millipore 社製 Ultrafree-MC-GV, 孔径 0.22 μm) を用いて遠心ろ過して測定用試

料とした。

B.3.5 分析方法

測定用試料 2 μL をスプリットレス方式（高圧注入）で GC-MS に注入し、選択イオン検出（SIM）法を用いて定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。測定条件を Table 2 に示す。

B.3.6 安定性評価

捕集剤に 100 $\mu\text{g/L}$ 混合標準液 0.1 mL を添加（絶対量で各 10 ng）し、冷蔵（4 $^{\circ}\text{C}$ ）と常温（約 22 $^{\circ}\text{C}$ ）で保存した際の残存率を観察した。

B.4 VOCの測定マニュアルの改訂

現行の測定マニュアルは、平成13年に作成されたもので、その後策定された指針値物質については、シックハウス検討会における複数の配布資料¹²⁻¹⁴ や局長通知^{15,16} 等を突合しないと、各指針値物質の測定方法を参照できない。この点に在している測定方法を統合するため、再構成案を構築した。次に、本構成に基づき、平成13年に作成されて以来、暫定案となっているフタル酸エステル類については、先行研究（H27-化学-指定-002）¹⁷ において妥当性評価がされたSE法について、また、本研究で標準試験法を確立したVOCのSE法およびTD法の2法について、改訂文書を作成した。

C. 研究結果および考察

C.1 VOCのSE法の妥当性評価

C.1.1 妥当性評価を行うための予備実験

先行研究（H27-化学-指定-002）¹⁸ において溶媒抽出法の捕集管や抽出溶媒が検討された。それらの結果から、粒状活性炭が充填された捕集管を用い、二硫化炭素を抽

出溶媒とした標準試験法を確立した。本試験法の妥当性評価を行うための予備実験として、標準物質の添加量、標準溶液添加後の通気量、捕集管への標準溶液の添加方法、捕集管内でのVOCの安定性、添加の再現性等を検討した。

妥当性評価における添加量は、居住住宅を測定する際を想定し、144 L通気した場合の絶対量の概ね10分の1である1 μg とした。指針値改定物質であるキシレン（改定値 200 $\mu\text{g/m}^3$ ）については^{19, 20}、異性体3種をそれぞれ1 μg 添加したため、合計量として3 μg を設定した。検討結果より、標準物質添加後の通気量は1 Lとし、標準物質は鋭角針を用いて石英ウールに接触しないよう捕集剤内に添加することとした。また、1週間程度であれば輸送時および保管時の温度変動を考慮しても、捕集管内でVOCは安定であることが分かったため、溶媒抽出法の妥当性評価は試料到着後、1週間以内に分析をしていただいた。無作為抽出した標準物質添加の捕集管を分析した結果、スチレンを除く8物質の回収率が70%以上、併行精度が10%以下と概ね良好な結果が得られ、標準溶液の添加の再現性は良好であったため、各機関に本試料を5本ずつ送付した。

C.1.2 SE法の妥当性評価結果

各機関の報告書より、それぞれの測定条件をTable 3に、抽出条件とLODおよびLOQをTable 4に、それらの条件で測定した検量線情報およびS/N比等の情報をTable 5に示した。各機関の条件を比較した結果、抽出溶媒は5機関とも富士フィルム和光純薬社製作業環境測定用の二硫化炭素を使用し、GCのキャリラーカラムについてはいずれの機関も液相に100%ジメチルポリシロ

キサンを使用した無極性カラムであった。装置および測定条件は各機関で異なっていたが、それぞれ最適な条件を設定し、分析した検量線はいずれも相関係数が良好であった (Table 4および5)。また、各機関で試料5本に添加された内部標準物質であるトルエン-*d*₈のばらつき (n=5, RSD) は、A~Eの各機関それぞれ12、1.0、4.4、4.1、6.2%とすべての機関において10%以下と再現性は良好で、各機関における通気ブランク、操作ブランク、トラベルブランクは同程度であった。さらに、検量線の最低濃度におけるS/N比および通気ブランクの検出濃度についても、低濃度の定量を行うのに十分であった (Table 5)。

得られた定量値とそれらから算出した併行精度および室間精度をTable 6に示した。予備実験時同様、スチレンの回収率が低く、テトラデカンの室間のばらつきが大きかった。しかし、5機関の平均値は75.4~115%、併行精度は0.78~9.6%と5機関すべての化合物で10%以下、室間精度は3.6~21%で25%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、改定および新規策定指針値案のすべての濃度^{1,2,20)}の概ね1/10の濃度で添加した試料においても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。

C.2 VOCのTD法の妥当性評価

C.2.1 妥当性評価を行うための予備実験

国際規格で採用されているテナックス単層捕集管を用いた標準試験法を確立した。本試験法の妥当性評価を行うための予備実験として、標準物質の添加量、捕集管内でのVOCの安定性、添加の再現性等を検討し

た。

妥当性評価における添加量は、居住住宅を測定する際 (1~5 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17 μgとした。指針値改定物質であるキシレン (改定値 200 μg/m³) については^{9, 10)}、異性体3種をそれぞれ17 ng添加したため、合計量として51 ngを設定した。よって、捕集管に混合標準溶液10 μg/mLを1.7 μL添加して試料とした。検討結果より、テナックス捕集管では室温保管でも1週間程度であれば回収率への影響はほとんどないことが明らかとなった。よって、加熱脱離法の妥当性評価も試料到着後、1週間以内に分析をしていただいた。また、をした捕集管から無作為抽出した標準物質添加の捕集管を分析した結果、すべての化合物で回収率が80%以上、併行精度が10%以下と良好な結果が得られ、標準溶液の添加の再現性は良好であった。そのため、各機関に本試料を5本ずつ送付した。

C.2.2 TD法の妥当性評価結果

各機関の報告書より、それぞれの測定条件をTable 7に、その条件で測定した検量線情報およびS/N比等の情報をTable 8に示した。装置および測定条件は各機関で異なっていたが、それぞれ最適な条件を設定し、分析した検量線はいずれも相関係数が良好であった。また、各機関で試料5本に添加された内部標準物質であるトルエン-*d*₈のばらつき (n=5, RSD) は、A~Eの各機関それぞれ1.1、0.54、6.7、0.66%とすべての機関において10%以下と再現性は良好であった。さらに、検量線の最低濃度におけるS/N比およびトラベルブランクの検出濃度についても、低濃度の定量を行うのに十分であった

(Table 8)。各機関で最適な条件を設定し、送付した捕集管を分析した。

得られた定量値とそれらから算出した併行精度および室間精度をTable 9に示した。加熱脱離法では、沸点の高い（保持時間が後半の）化合物ほどばらつきが大きかった。しかし、5機関の平均値は84.2～95.6%、併行精度は0.43～16%と5機関すべての化合物で20%以下、室間精度は4.4～16%で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、改定および新規策定指針値案のすべての濃度^{1,2,20}の1/10以下で添加した試料においても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。

C.3 フタル酸エステル類のTD法の確立

C.3.1 TD法の構築

各機関の報告書より、捕集および分析に関する設定条件をTable 10およびTable 11に示す。TD法およびSE法の両法とも、フタル酸エステル類の絶対検量線における直線性は悪く、いずれも右上がりの曲線状になる傾向が認められた。一方で、内部標準法の d 体による補正を行うことにより直線性が改善され、各機関で対象とした化合物のすべての検量線は概ね良好な直線性 ($r > 0.99$) を示した。各測定対象物質の真度および併行精度はいずれも良好な結果であった。内部標準物質を検討した結果、TD法およびSE法の両法とも、各々の内部標準として同じ物質の d 体を用いた場合が最適となった。

LOD、LOQ、ブランク値、添加回収率、キャリアオーバーについて検討した。一部のLOQが検量線の最低濃度を超えたが、室

内濃度指針値 (DnBP: 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, DEHP: 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の1/10より低濃度で十分に定量可能であった。すべての機関の操作ブランク値および機関A, B, Dにおける検量線の最高濃度測定後のブランク値 (キャリアオーバー) について検討したが、室内濃度の定量には大きく影響を及ぼすことはなかった。

機関B, C, Dで回収率を算出した結果、対象物質のすべての添加回収率は両法ともに90-130%の範囲内にあり、良好であった。

TD法はSE法と同等の定量値が得られる上、SE法と比較して少量の空気試料で測定することができ、分析操作が簡便であった。

C.3.3 SE法およびTD法の定量値の比較

機関A, B, Cは実験室内、機関Dは階段室内の空気を複数回サンプリングした。同日の同一空間において捕集されたSE法およびTD法の定量値を比較した結果、検出された化合物のパターンは同等であり、DEP、DiBP、DnBP、DEHPが検出された (Table 12)。

DnBPおよびDEHPはすべての試料から検出され、検出濃度範囲は、TD法でそれぞれ30～1600 ng/m^3 および48～810 ng/m^3 、SE法で34～1600 ng/m^3 および73～980 ng/m^3 であった。SE/TD比を算出した結果、DnBPは0.80～1.32、DEHPは0.91～1.52となり、SE法の定量値が若干高くなる傾向が認められたが、概ね同等の定量値が得られた (Table 13)。

C.3.4 マトリックスの影響

これまでの検討より、標準試料や実試料など、それぞれの試料ごとに一定量ずつ添加している内部標準物質の面積値が変動していた (Fig. 1)。内部標準物質の面積値は測定試料に含まれる標準物質の濃度が増加

するにしたがって増大し、その増加率は標準物質の濃度が高くなるにつれて顕著となった。SE法およびTD法の両測定方法ともに測定対象のフタル酸エステル類全てにおいてこの現象が生じていた。いわゆるマトリックス効果を連想させるような現象であり、検量線では標準物質濃度に依存してフタル酸エステル類自体がマトリックスのような効果を生じさせているのではないかと示唆された。そのため、同じ物質のd体を内部標準物質として検量線を作成すると本現象は補正され、検量線の直線性は良好となる (Table 14)。また、実試料では試料濃度およびマトリックス効果の両方が影響すると考えられるため、標準溶液を添加後、室内空気を通気してマトリックスを加えた結果、定量値 (TD法: 35 ng/m³, SE法: 580 ng/m³相当) は、添加濃度と比較してTD法よりSE法において増大していた (Table 15)。C.3.4でSE法の定量値が若干高くなる傾向が認められたのは、SE法では室内空気の捕集体積が大きいため、マトリックスの影響を受けている可能性が推察された。このようなことから、検量線と実試料に差異を生じないように、マトリックス効果に対する対策として、2法検討した。1法目として、農薬分析のマトリックス効果対策として添加されるPEGが本現象に有効かについて検討した。その結果、TD法においては、抑制効果が少ない、もしくは、本検討におけるPEGの量が最適ではなかったことが考えられた (Fig. 2)。SE法においては検量線の決定係数が向上し、内部標準物質の面積値が増大する現象に若干の抑制効果があった (Fig. 3)。PEGの有無によるTD法およびSE法の併行試験では、検出されたDnBPおよ

びDEHPの室内空気濃度のSE/TD比がPEG無しの場合、それぞれ1.23および1.24だったのに対し、PEG共注入では1.14および1.15となり、PEG共注入により2法の差異が抑えられた。ただし、PEG共注入は、装置の汚染、対象物質への妨害やばらつきの原因になる可能性もあるため、添加方法および量が今後の課題となる。

2法目として、これまで内部標準物質は、室内空気を捕集した後に添加していたが、内部標準物質にもマトリックス効果を作用させて測定対象物質が補正されることを期待し、内部標準物質の添加を後添加から前添加に変更した。その結果、検出されたDEP、DiBP、DnBP、DEHPの4物質はいずれも定量値のSE/TD比が改善された (Table 16)。

C.4 殺虫剤のSE法の確立

C.4.1 測定条件の構築

先行研究では、多成分分析を試みて Fig. 4 に示す前処理のフローを構築したが、令和2年度に行う妥当性評価では室内濃度指針値が設定されている3物質に限定することとし、測定条件を再構築した。なお、吸引量は1 L/minで24時間 (計1440 L) を想定した。

殺虫剤3物質のみの測定では、石英フィルターとの重層にしなくても十分な捕集がされていたため、固相吸着ディスクによる捕集においては石英フィルターの使用をとりやめた。また、内部標準物質にはペルメトリン-d₈を使用していたが、測定対象を3物質にすること、標準溶液が市販されていることからクロルピリホス-d₁₀を使用することとした。これにより、ペルメトリン-d₈よりもマトリックス効果を排除することが

可能であった。クロルピリホスとクロルピリホス- d_{10} では定量イオンよりも確認イオンの方が強度の強いフラグメントイオンであるが、 d 体が $m/z=197$ のフラグメントイオンを持つため、 d 体由来のフラグメントイオンがクロルピリホスの定量値に影響を及ぼすことを回避するために Table 2 の値を採用した。

C.4.2 ENVI-18 DSK による捕集方法

C.4.2 (1) 抽出方法の検討

従前の試料採取で用いていた Empore ディスクは柔軟性があったため、折りたたんで遠沈管に入れてアセトン抽出が可能であったが、ENVI-18 ディスクには柔軟性が全くないため折りたたむことが困難であった。割り入れようとすると、破片が飛び散り損失を引き起こすことが予想されたため、47mm ディスクが収まる 100mL ビーカーを用いて抽出操作を行うこととした。

捕集後のディスクからのアセトン超音波抽出を 3 回繰り返し、回収率を算出した (Fig. 5)。2 回の抽出で十分な回収率が得られると考えられ、アセトン抽出の回数は 2 回とした。

C.4.2 (2) 装置の LOD および LOQ

5 $\mu\text{g/L}$ 混合標準液を 5 回繰り返し GC-MS に注入し、算出された濃度の σ の 3 倍を LOD、10 倍を LOQ とした。その結果、LOD はクロルピリホスで 1.1 $\mu\text{g/L}$ 、フェノブカルブで 0.96 $\mu\text{g/L}$ 、ダイアジノンで 0.22 $\mu\text{g/L}$ となり、LOQ はクロルピリホス 3.6 $\mu\text{g/L}$ 、フェノブカルブ 3.2 $\mu\text{g/L}$ 、ダイアジノン 0.73 $\mu\text{g/L}$ となった。この LOQ を想定した吸引量で気中濃度に換算すると、クロルピリホスは 2.5 ng/m^3 、フェノブカルブは 2.2 ng/m^3 、ダイアジノンは 0.51 ng/m^3 とな

り、指針値 (それぞれ 1 $\mu\text{g/m}^3$, 33 $\mu\text{g/m}^3$, 0.29 $\mu\text{g/m}^3$) の 1/10 濃度を十分に満足していた。

C.4.2 (3) 捕集剤上における安定性

実際の現場での試料採取においては、試料の採取後、分析開始まで捕集剤が常温に置かれるケースが多いと想定される。また、冷蔵輸送を実施する場合でも温度が十分に低く保たれている保証はない。そこで、冷蔵保存および常温保存における 3 物質の安定性を検討した結果、冷蔵保存の場合、クロルピリホスとフェノブカルブは 10 日間程度高い残存率を示したが、ダイアジノンは 4 日後には残存率が 80% を下回った (Fig. 6)。一方、常温保存の場合、フェノブカルブは少なくとも 3 日間は高い残存率を示したが、クロルピリホスとダイアジノンは 1 日後には残存率は 60% を下回った。なお、ディスクに酸化防止剤としてジブチルヒドロキソトルエンを含侵させて同様の試験を行っても濃度減少を防ぐことはできなかった。また、従前の試料採取で用いていた Empore ディスクではこのような濃度減少は見られなかった。これらのことから、Empore ディスクの代替品として ENVI-18 ディスクを使用した場合、試料採取後の保存期間中に一部の化合物の損失が起きる可能性があり、結果を過小評価する恐れがあることが判明した。

C.4.3 AERO カートリッジによる捕集方法

C.4.3 (1) 抽出方法の検討

2 回のアセトン超音波抽出を行うことにより、クロルピリホス 99.3%、ダイアジノン 76.2%、フェノブカルブ 97.1% と 3 物質とも 75% 以上の回収率を得ることができた。

C.4.3 (2) 捕集剤上における安定性

AERO カートリッジについては常温保存における安定性のみ確認した。5 日間にわたる保存期間中、3 化合物とも 80%以上の残存率を示し、大きな損失は起きていないことが確認できた (Fig. 7)。これらのことから、AERO カートリッジでは保存期間中の大きな損失が起きていないものとみられ、代替品として適切であると考えられた。また、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おり、抽出方法を揃えることにより、両項目の一斉分析も可能になるものと考えられた。

C.5 測定マニュアルの改訂

C.5.1 測定マニュアルの再構成

現行の測定マニュアル¹²⁻¹⁶⁾の記載場所および再構成案を Table 18 に示す。この再構成により、点在している測定マニュアルについて、指針値およびその分析方法を統合するものである。また、シックハウス検討会 中間報告書—第 6 回及び第 7 回のまとめの別添 3-2.に、室内空気の測定機器や方法を目的に応じて選択する際の参考として、原理やその他特徴を含めて現時点で利用可能な測定機器について記載された「室内空気中化学物質測定に関する機器等目録について」という表がある²¹⁾。当該目録は、平成 12 年当時に行った製品調査による企業からの回答を基に作成されたもので、シックハウス検討会で検証を行ったものでないため、技術的な参考資料である。シックハウス検討会の報告書では「本目録については、測定機器の開発や改良等に伴い、順次更新していくものとする。」となっている²²⁾が、更新はされていない。そこで、測定

マニュアルの改訂にあたり、本目録の今後の取り扱いについて、分担研究班内で意見を出し合い、集約した。その結果、主には目録を削除もしくは簡素化するというご意見であった。これらの意見を厚生労働省医薬品審査管理課化学物質安全対策室に提示した結果、目録を削除することで了承が得られた (平成 30 年 12 月 5 日)。

C.5.2 フタル酸エステル類の測定マニュアルの改訂

先行研究 (H27-化学-指定-002) において妥当性評価が行われたフタル酸エステル類については、本研究班において新マニュアルの文案を作成し、暫定案であったフタル酸エステル類の測定方法を標準試験法として掲載することができた。また、本マニュアルは分担研究者の香川 (田中) 聡子先生を中心に、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015 : 追補 2019 にて国内規格化に向けて準備が進められた。詳細は本研究班香川 (田中) 聡子先生の分担研究報告書「室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化」の項を参照いただきたい。

C.5.3 VOCの測定マニュアルの改訂

現行で指針値が示されているVOCの6物質については、妥当性評価で良好な結果が得られたため、SE法およびTD法の測定マニュアルの改訂文案を作成した。作成したマニュアルは、シックハウス検討会における複数の配布資料や局長通知等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された。本文案を基に、VOCのSE法およびTD法については、衛生試験法・注解2020 : 追補2021日本薬学会編における国内規格化を目指す予定である。

D. 結論

VOCの測定方法として、SE法およびTD法の2法の試験法を確立し、現行で指針値が策定されている6物質および新規策定候補の3物質により妥当性評価を行った。その結果、現行の指針値、改定および新規策定指針値案の概ね1/10の濃度で添加した試料においても良好な結果が得られ、シックハウス検討会に提案できる2法の標準試験法(公定法)を策定できた。

また、SVOCの測定方法として、フタル酸エステル類のTD法について標準試験法を確立し、殺虫剤については令和2年度に行う妥当性評価のSOPを作成するため、抽出方法を検討した。今後、フタル酸エステル類および殺虫剤についても標準試験法として確立し、本法をシックハウス検討会に提案する。また、標準試験法を策定できたVOCの2法についてもフタル酸エステル類の試験法と同様、「室内空气中化学物質の測定マニュアル」に反映する改訂作業を継続して行うとともに、国内規格化を行う予定である。

E. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人: ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量分析におけるqNMRを用いたトレーサビリティの確保. 薬学雑誌, 2018, 138(4), 551-557.
- 2) 酒井信夫, 田原麻衣子, 高木規峰野, 吉野由美子, 遠山友紀, 五十嵐良明: 国立医薬品食品衛生研究所 殿町新庁舎にお

ける室内空気質について. 国立医薬品食品衛生研究所報告, 2018, 136, 40-51.

2. 学会発表

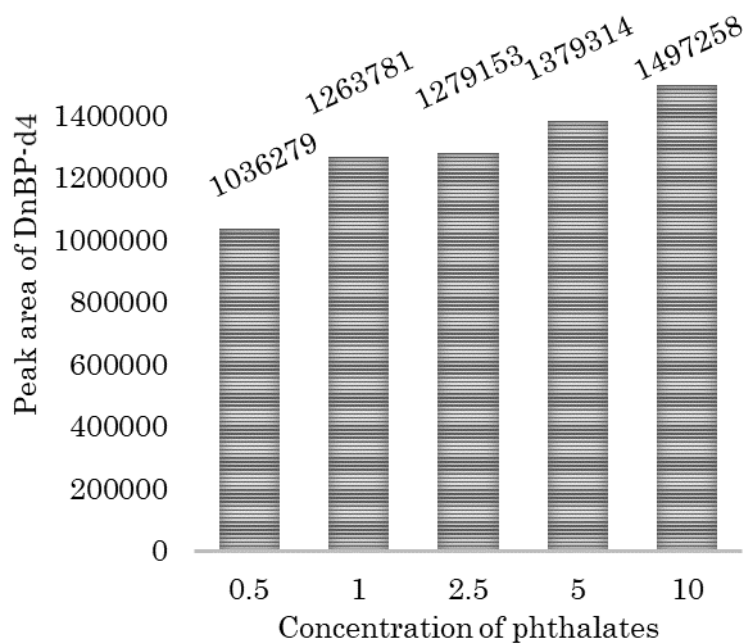
- 1) 田原麻衣子, 酒井信夫, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 大野浩之, 若山貴成, 横山結子, 神野透人, 河上強志, 五十嵐良明: 室内濃度指針値策定 VOC 試験法の妥当性評価. 環境科学会 2019 年会 (2019.9)
- 2) 田原麻衣子, 高木規峰野, 田中礼子, 村木沙織, 大貫文, 斎藤育江, 千葉真弘, 大泉詩織, 酒井信夫, 五十嵐良明: フタル酸エステル類の加熱脱着法および溶媒抽出法の比較検討. 2019年室内環境学会学術大会 (2019.12)
- 3) 大貫文, 菱木麻佑, 田原麻衣子, 千葉真弘, 大泉詩織, 田中礼子, 山之内孝, 酒井信夫, 斎藤育江, 小西浩之, 守安貴子: 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートの VOCs 標準法における石英ウールへの吸着について. 2019年室内環境学会学術大会 (2019.12)
- 4) 斎藤育江, 大貫文, 香川(田中)聡子, 大泉詩織, 千葉真弘, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 環境試料中フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの分離定量法. 2019 年室内環境学会学術大会 (2019.12)
- 5) 酒井信夫, 田原麻衣子, 高木規峰野, 五十嵐良明, 千葉真弘, 柴田めぐみ, 沼野聡, 阿部美和, 竹熊美貴子, 横山結子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 平山智士, 柚木悦子, 小林浩,

- 鈴木光彰, 山本優子, 大野浩之, 南真紀, 藤本恭史, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 吉村裕紀, 友寄喜貴: 平成 30 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 6) 大泉詩織, 千葉真弘, 大貫文, 斎藤育江, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空気中グリコールエーテル類及びシロキサン類の分析について. 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 7) 酒井信夫: 室内濃度指針値の改定について. 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 8) 酒井信夫, 田原麻衣子, 遠山友紀, 吉野由美子, 五十嵐良明, 奥田晴宏, 千葉真弘, 柴田めぐみ, 佐々木陽, 佐藤由紀, 竹熊美貴子, 横山結子, 大竹正芳, 角田徳子, 上村仁, 田中礼子, 高居久義, 反町守, 川尻千賀子, 小林浩, 鈴木光彰, 山本優子, 大野浩之, 岡田万喜子, 中嶋智子, 吉田俊明, 古市裕子, 八木正博, 伊達英代, 荒尾真砂, 松本弘子, 塩川敦司: 平成 29 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 9) 千葉真弘, 大泉詩織, 武内伸治, 斎藤育江, 大貫文, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法を用いた室内空気中揮発性有機化合物の分析における副生成物について. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 10) 酒井信夫: 室内空気の規制に関する最新情報. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 11) 大泉詩織, 千葉真弘, 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 神野透人, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空気中のグリコールエーテル類及び環状シロキサン類分析の検討. 平成 30 年室内環境学会学術大会 (2017.12)
- 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
- G. 引用文献**
- 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: 室内濃度指針値一覧,
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>, cited March 1st 2021.
- 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: 第21回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 (平成29年4月19日), 資料1-1 室内空気汚染に係るガイドライン案について 一室内濃度に関する指針値案一,
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000166137.pdf>, cited March 1st 2021.
- 3) 斎藤育江, 大貫文, 香川 (田中) 聡子, 千葉真弘, 上村仁, 神野透人, 酒井信夫, 小西浩之, 守安貴子: 石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類

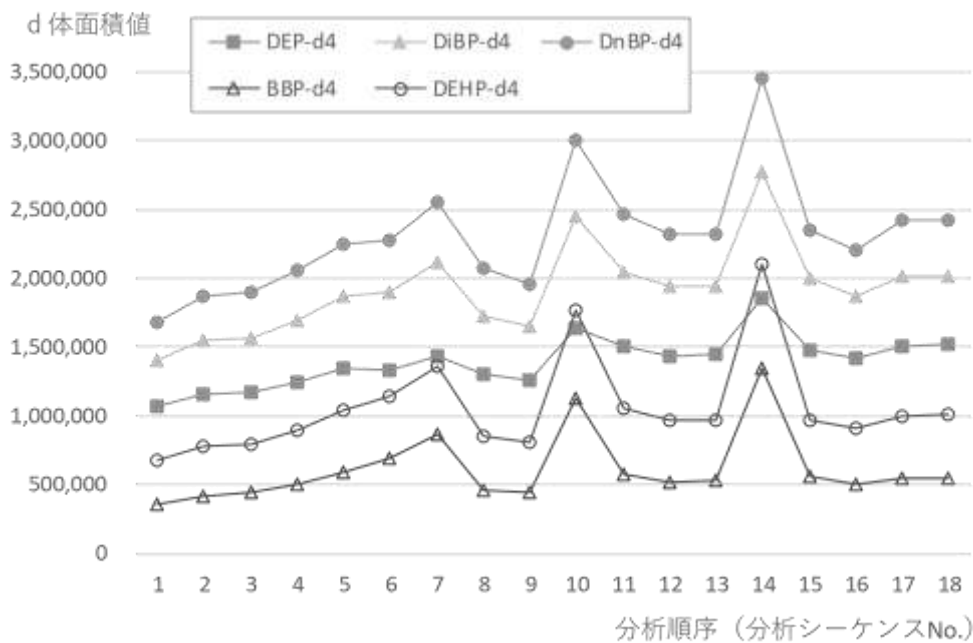
- の粒径分布. 東京都健康安全研究センター研究年報, 69, 205-211 (2018)
- 4) 第19回シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 資料3, 室内空気中およびハウスダスト中のフタル酸エステル類 (2016.3.4)
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000114961.pdf>, cited March 1st 2021.
 - 5) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博: 室内空気中フタル酸エステル類の測定. 室内環境学会誌, 5, 13-22 (2002)
 - 6) 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015: 追補 2019, 4. 環境試験法 4.4 空気試験法 4.4.5 有機物質 22) フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル
 - 7) 岡本寛, 川本厚子, 有賀孝成, 押田裕子, 安田和男: 加熱脱着法による室内空気中フタル酸エステル類の微量分析法. 東京衛研年報, 53, 244-248 (2002)
 - 8) 上村仁: 室内空気中準揮発性有機化合物試験法の開発, 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室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空気中化学物質測定方法の開発 平成27-29年度総合研究報告書, 99-121 (2018)
 - 9) 上村仁: 防蟻剤・殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価, 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室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究 平成24-26年度総合研究報告書, 54-76 (2015)
 - 10) 辻清美: 空気質中のピレスロイド系殺虫剤、防虫剤の分析法の検討と放散試験に関する研究, 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 化学物質、特に家庭内の化学物質の曝露評価手法の開発に関する研究 平成18-20年度 総合研究報告書, 48-68 (2009)
 - 11) 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.pdf>, cited March 1st 2021.
 - 12) 厚生省生活衛生局化学安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書一第4回及び第5回のまとめ(平成12年12月15日), 別添3 総揮発性有機化合物(TVOC)の空気質指針値策定の考え方について,
https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1_13.html#bessi3, cited March 1st 2021.
 - 13) 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 中間報告書一第6回及び第7回のまとめ(平成13年7月5日), 別添3 室内空気中化学物質の測定マニュアル,
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c.html>, cited March 1st 2021.
 - 14) 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(平成29年4月19日), 資料3 総揮発性有機化合物(TVOC, Total

- Volatile Organic Compounds) 試験法 (案),
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000166143.pdf>, cited March 1st 2021.
- 15) 厚生労働省医薬局長通知: 医薬発第828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13年7月25日付)
- 16) 厚生労働省医薬局長通知: 医薬発第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)
- 17) 香川 (田中) 聡子: 室内空气中準揮発性有機化合物試験法の妥当性評価, 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 室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空气中化学物質測定方法の開発 平成27-29年度総合研究報告書, 81-97 (2018)
- 18) 酒井信夫: 室内空气中揮発性有機化合物および準揮発性有機化合物試験法の開発ー揮発性有機化合物試験法の開発ー, 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 室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空气中化学物質測定方法の開発 平成27-29年度総合研究報告書, 51-79 (2018)
- 19) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審管理課 化学物質安全対策室: 第20回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料1-2, 指針値の見直し候補となる揮発性有機化合物について (案) (2016.10.26)
<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000141174.pdf>, cited March 1st 2021.
- 20) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審管理課 化学物質安全対策室: 第22回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 資料2, 室内空气中化学物質の指針値 (案) について(2018.8.31)
<https://www.mhlw.go.jp/content/11121000/000348512.pdf>, cited March 1st 2021.
- 21) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審管理課 化学物質安全対策室: 室内空气中化学物質測定に関する機器等目録,
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/mokuroku.pdf>, cited March 1st 2021.
- 22) 厚生省生活衛生局 化学安全対策室: 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4回及び第5回のみとめ (平成12年12月15日), 4. 室内空气中化学物質に関する機器等目録について,
https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1_13.html#bessi3, cited March 1st 2021.

(a) 機関 A_TD 法



(b) 機関 D_TD 法

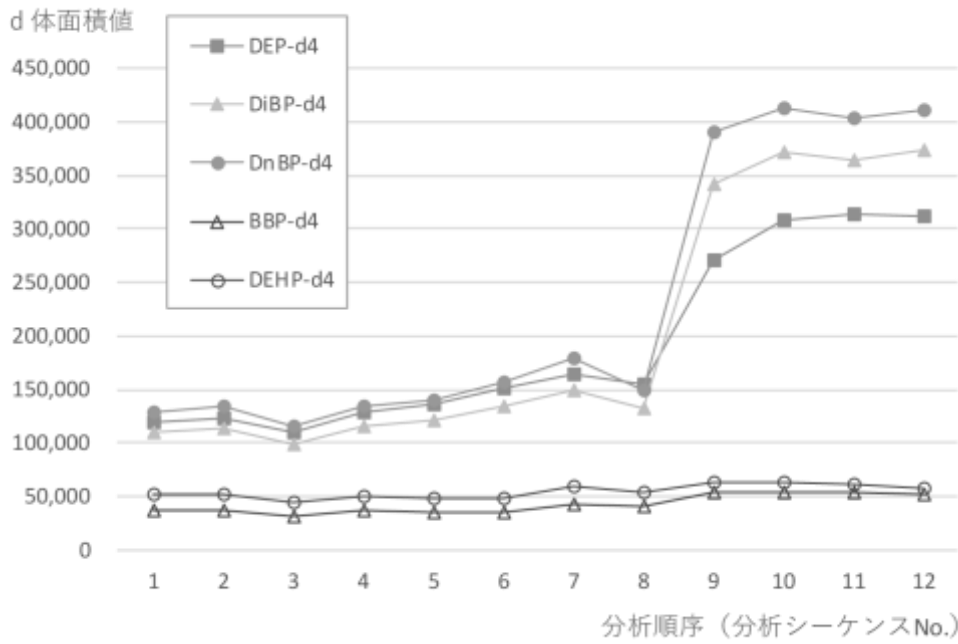


混合内部標準物質 (5物質、各50ng) の面積値の推移

分析シーケンスNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
付加させた 混合標準物質 (ng)	なし (BL)	1	2	5	10	25	50	なし (BL)	なし (BL)	100	なし (BL)	なし (BL)	なし (BL)	200	なし (BL)	なし (BL)	なし (BL)	なし (BL)

Fig. 1 フタル酸エステル類の内部標準物質の面積値変動

(c) 機関 D_SE 法



混合内部標準物質 (全6物質*, 各0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$) の面積値の推移								*定量に使用していない1物質を含む				
分析シーケンスNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
付加させた 混合標準物質 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	標準サンプル							実サンプル				
	なし (BL)	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8	1	なし (BL)	0.625	0.564	0.584	0.61
									(最も濃度が高かった DEHPの濃度)			

Fig. 1 (続き) フタル酸エステル類の内部標準物質の面積値変動

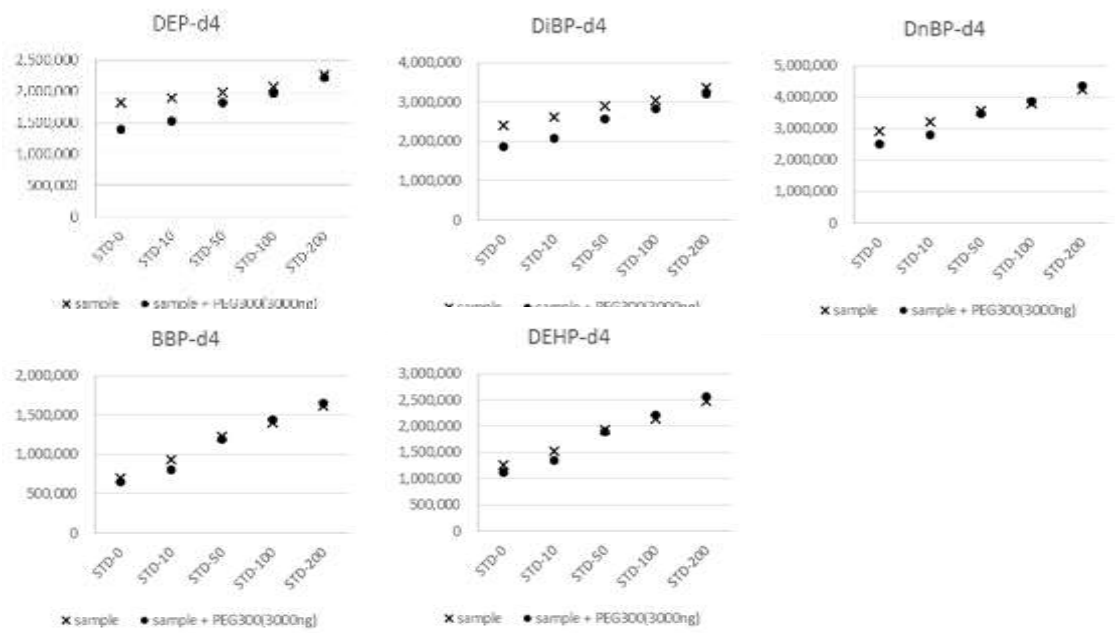


Fig. 2 PEG 共注入による TD 法の内部標準物質の影響

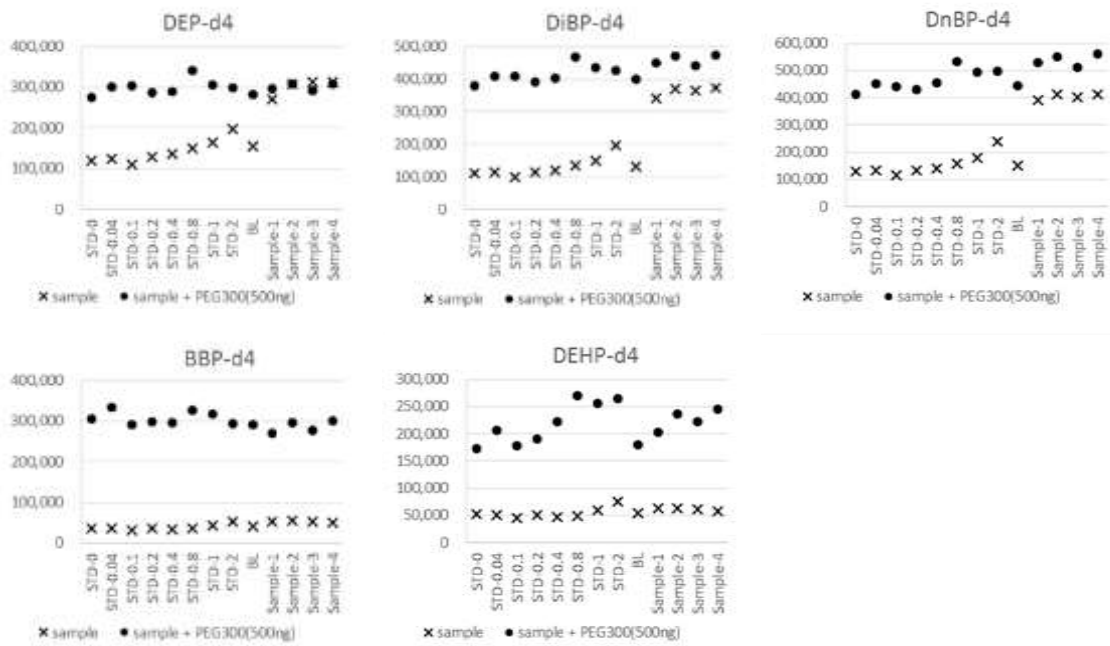


Fig. 3 PEG 共注入による SE 法の内部標準物質の影響

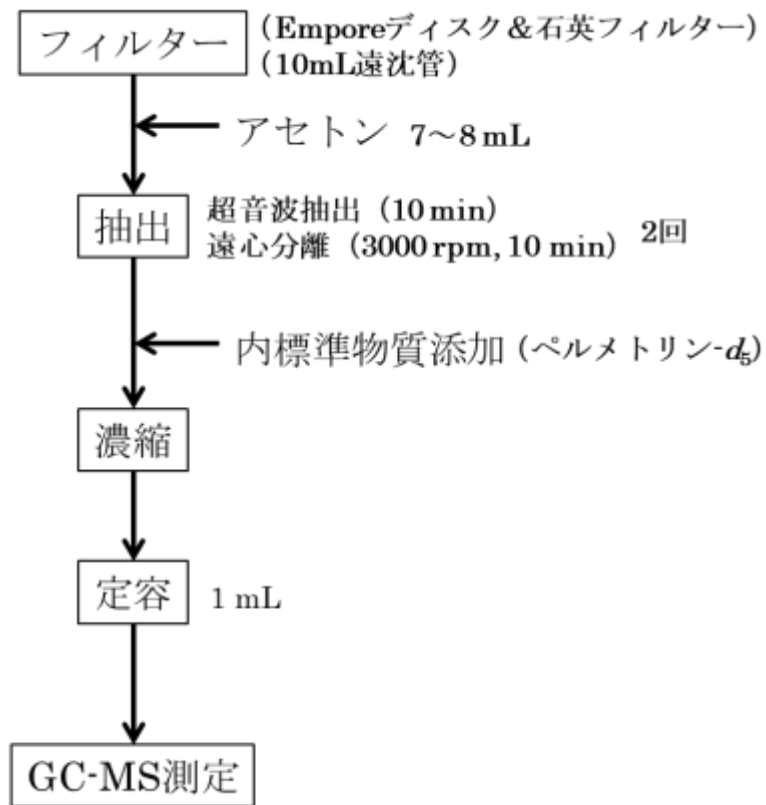


Fig. 4 先行研究における前処理フロー

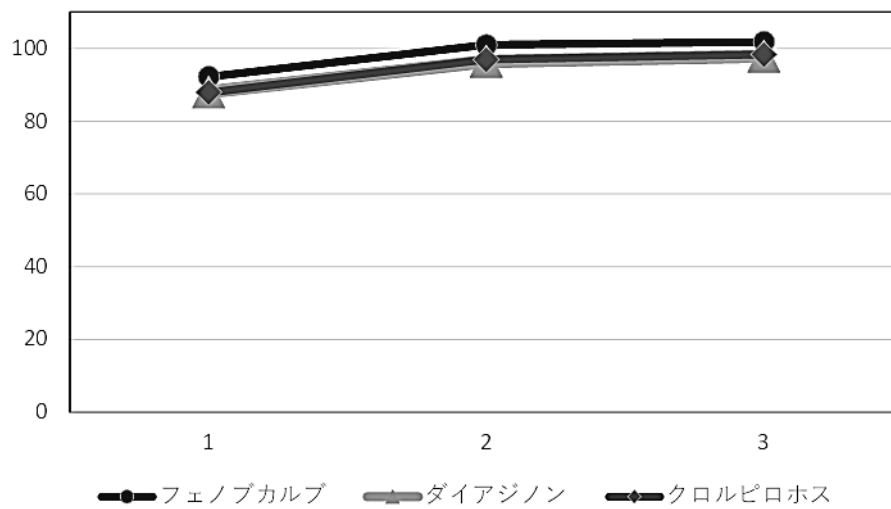


Fig. 5 ENVI-18 DSK における抽出回数と回収率

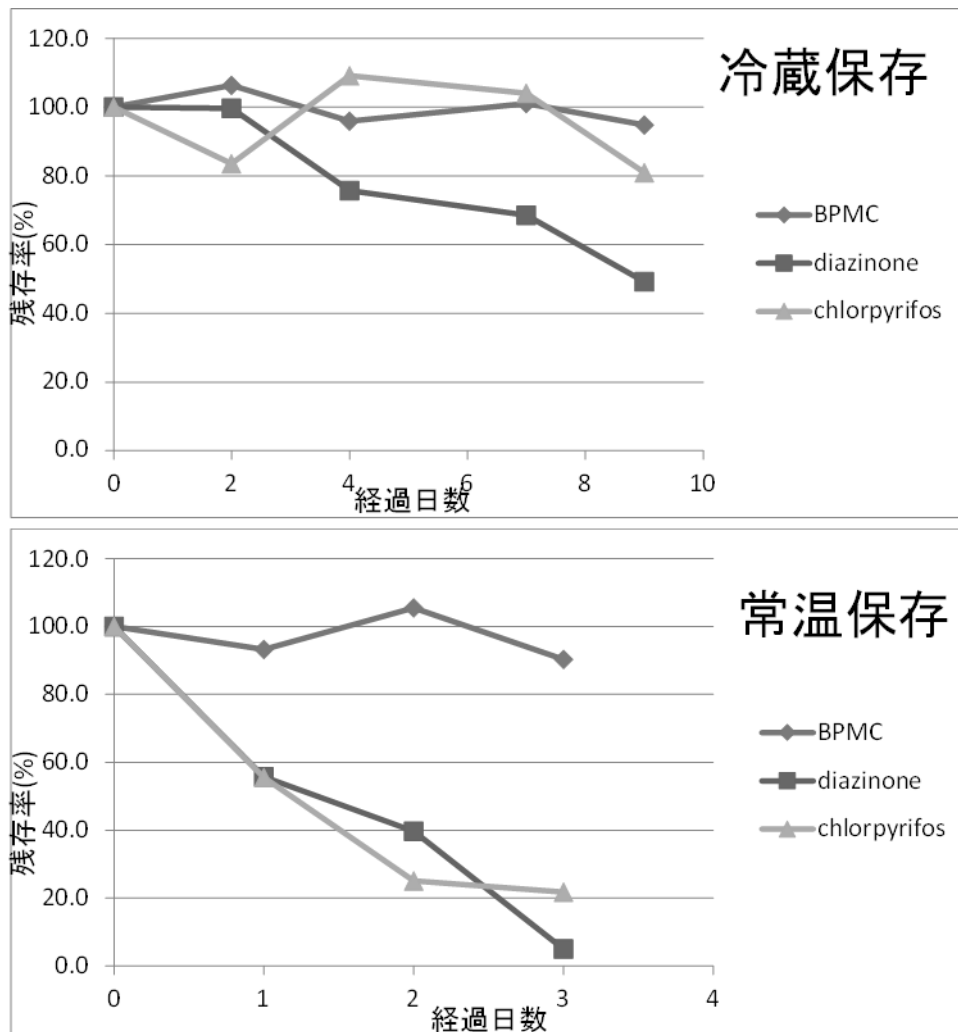


Fig. 6 ENVI-DISK における殺虫剤 3 物質の冷蔵および常温保存の安定性

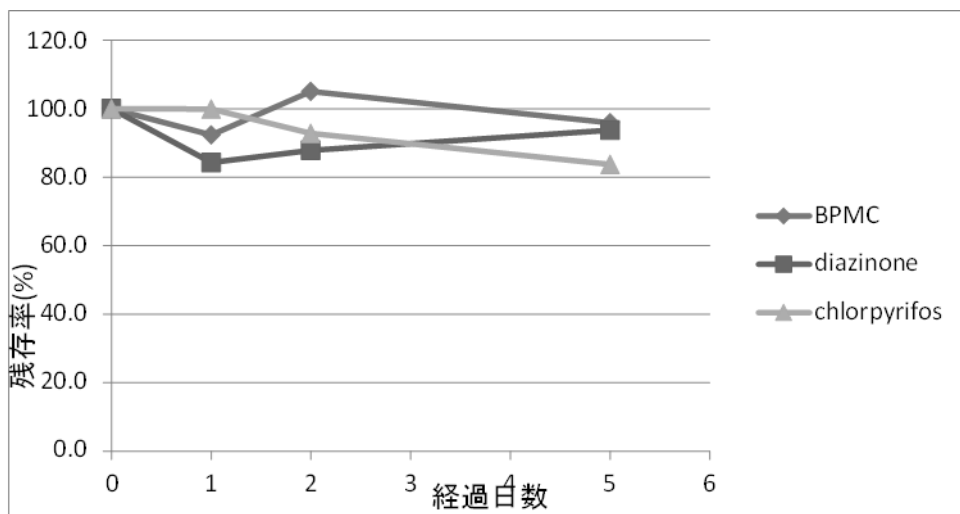


Fig. 7 AERO カートリッジにおける殺虫剤 3 物質の常温保存の安定性

Table 1 各機関において測定対象としたフタル酸エステル

Phthalate			A	B	C	D
Dimethyl phthalate	DMP	$C_{10}H_{10}O_4$		○	○	
Diethyl phthalate	DEP	$C_{12}H_{14}O_4$	○	○	○	○
Dipropyl phthalate	DPrP	$C_{14}H_{18}O_4$	○			○
Diisobutyl phthalate	DiBP	$C_{16}H_{22}O_4$			○	○
Di-n-butyl phthalate	DnBP	$C_{16}H_{22}O_4$	○	○	○	○
Di-n-pentyl phthalate	DnPP	$C_{18}H_{26}O_4$	○			○
Benzyl butyl phthalate	BBP	$C_{19}H_{20}O_4$	○	○	○	○
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	$C_{20}H_{26}O_4$	○			○
Di-n-hexyl phthalate	DnHP	$C_{20}H_{30}O_4$	○			○
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	○	○	○	○
Di-n-octyl phthalate	DOP	$C_{24}H_{38}O_4$		○	○	
Diisononyl phthalate	DINP	$C_{26}H_{42}O_4$			○	
Diisodecyl phthalate	DIDP	$C_{28}H_{46}O_4$		○	○	
Number of target phthalate			8	7	9	9

○: Target compound for each laboratory

Table 2 殺虫剤 3 物質の測定条件

Instrument	TRACE-1310, TSQ-8000 (Thermo Fisher Scientific)		
Inlet mode	Splitless		
Inlet temperature	280°C		
Injection volume	2 µL		
Column	VF-5MS or DB-5MS (Agilent) 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm		
Column temperature	50 °C (2 min)→35 °C/min→120°C →6 °C/min→310°C (2 min)		
Ionization mode	EI		
Ionization voltage	70 eV		
Ion source temperature	230°C		
Quantitative ion / Qualifying ion (<i>m/z</i>)			
Fenobcarb	121	/	150
Diazinon	179	/	137
Chlorpyrifos	314	/	197
Chlorpyrifos- <i>d</i> ₁₀	324	/	200

Table 3 SE法の妥当性評価における各機関の分析条件

	A		B		C		D		E	
Instrument	Shimadzu	GCMS-QP2010	Agilent	GC7890A, MSD5975C	Shimadzu	GCMS-QP2010 Ultra	Agilent	7890B, MSD5977A	Agilent	GC7890A, MSD5975C
Injection mode		Split (1:10)		Split (1:50)		Split (1:5)		Splitless		Split (1:10)
Injection volume		1 μ L		1 μ L		1 μ L		1 μ L		1 μ L
Column		DB-1 (Agilent)		VF-1ms (Agilent)		Rtx-1 (RESTEK)		InertCap 1 (GL Sciences)		Rtx-1 (RESTEK)
		0.25 mm i.d. \times 60 m, 1 μ m		0.25 mm i.d. \times 60 m, 1 μ m		0.32 mm i.d. \times 60 m, 1 μ m		0.25 mm i.d. \times 60 m, 1.5 μ m		0.25 mm i.d. \times 30 m, 1 μ m
Column temperature		40 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (4 min)		35 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 1.5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 70 $^{\circ}$ C \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C \rightarrow 8 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 315 $^{\circ}$ C (1 min)		40 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (4 min)		45 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (10 min)		40 $^{\circ}$ C (10min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (3 min)
Quantitative ion / Qualifying ion (<i>m/z</i>)										
Toluene	91 / 92	91 / 92	91 / 92	91 / 92	91 / 92, 65	91 / 92	91 / 92	91 / 92	91 / 92	91 / 92
Xylene	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106, 105	91 / 106	91 / 106, 57	91 / 106	91 / 106	91 / 106
Ethylbenzene	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106, 65	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106
Styrene	104 / 105	104 / 103	104 / 103	104 / 103	104 / 78, 51	104 / 103	104 / 103	104 / 103	104 / 103	104 / 103
<i>p</i> -Dichlorobenzene	146 / 148	146 / 148	146 / 148	146 / 148	146 / 148, 111	146 / 148	146 / 148	146 / 148	146 / 148	146 / 148
2-Ethyl-1-hexanol	70 / 57	57 / 43	57 / 43	57 / 43	57 / 41, 43	57 / 43	57 / 83, 70	57 / 41	57 / 41	57 / 41
TPMI	71 / 89	71 / 43	71 / 43	71 / 43	71 / 43, 56	71 / 43	71 / 89	71 / 43	71 / 43	71 / 43
Tetradecane	57 / 71	43 / 57	43 / 57	43 / 57	57 / 71, 43	57 / 43	43 / 57	57 / 71	57 / 71	57 / 71
TPDI	71 / 43	71 / 43	71 / 43	71 / 43	71 / 43, 41	71 / 43	71 / 43	71 / 43	71 / 43	71 / 43
Toluene- <i>d</i> ₈	98 / 100	98 / 100	98 / 100	98 / 100	98 / 100, 70	98 / 100	98 / 100	98 / 100	98 / 100	98 / 100
Styrene- <i>d</i> ₈	112 / -	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 4 SE法の妥当性評価における各機関の抽出条件、LODおよびLOQ

	A	B	C	D	E
Extraction solvent volume (mL)	1	2	2	2	2
Shake (min)	60	90	60	1	1+1 *
Stand (min)	NP	NP	NP	120	120+5 *
Centrifugation (rpm) (min)	NP	NP	3000 5	3000 10	NP
Filtration	Syringe filter	NP	NP	NP	Syringe filter
Internal standard concentration (mg/L)	1	2	1	2.5	1
LOD / LOQ	(LOQ only)	(LOQ only)			
Toluene	0.3	0.2	0.5 / 0.75	—	—
Xylene				—	—
<i>o</i> -Xylene	0.6	0.2	0.5 / 0.75	—	—
<i>m</i> -Xylene	0.6	0.1	1.0 / 1.5	—	—
<i>p</i> -Xylene		0.1			
Ethylbenzene	0.5	0.2	0.5 / 0.75	—	—
Styrene	1.0	0.2	0.5 / 0.75	—	—
<i>p</i> -Dichlorobenzene	1.3	0.2	0.5 / 0.75	—	—
2-Ethyl-1-hexanol	1.5	0.5	0.5 / 0.75	—	—
TPMI	7.2	0.5	0.5 / 0.75	—	—
Tetradecane	1.6	0.2	0.5 / 0.75	—	—
TPDI	1.2	0.5	0.5 / 0.75	—	—
Unit	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mg/L	mg/L	—	—
Comment on calculation	a	b	c	d	e

NP: Not performed

LOD: Limit of detection, LOQ: Limit of quantification

* Stand 120 min→Shake 1 min→Stand 5 min→Shake 1 min

LODおよびLOQ算出方法に関するコメント

- a: 操作ブランク測定 (n=3) における標準偏差の10倍または平均値の3倍のうち大きい方、または標準液 (0.5 mg/L) の繰り返し測定 (n=5) における標準偏差の10倍を用い、通気量144 Lに換算する。
- b: 個別に検討していないが、72 L通気した際に指針値濃度の概ね10分の1を満たす濃度をLOQとしている。
- c: 個別に算出していないが、144 L通気した際に指針値濃度の概ね10分の1の濃度を基準とし、LODおよびLOQの濃度におけるピークのS/N比が10以上であることを確認している。
- d: 通常は検量線作成時の最低濃度または捕集剤の操作ブランク (各n=5) を測定して採取空気量等から濃度換算し、それらの標準偏差の10倍の値が大きい方をLOQとしている。
- e: 通常は3 Lの空気を捕集し、TPMI、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナノールおよびデカノールは333 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、その他は66.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としている。毎回S/N比の確認は行っていない。

Table 5 SE法の妥当性評価における各機関の検量線、検量線最低濃度のS/N比
および通気ブランク濃度

	A	B	C	D	E
Curve range (mg/L)	0.2-5	0.5-10	0.25-0.75	0.2-5	0.1-4
Coefficient of correlation	0.999-1.000	0.999-1.000	0.996-1.000	0.994-1.000	0.995-1.000
Signal-Noise ratio (S/N)					
Toluene	2425	118	255	155	120
<i>o</i> -Xylene	2831	158	230	530	104
<i>m</i> -Xylene	4535	95	277	520	103
<i>p</i> -Xylene		142			
Ethylbenzene	4024	169	304	344	317
Styrene	2376	19	154	83	313
<i>p</i> -Dichlorobenzene	2372	128	134	158	122
2-Ethyl-1-hexanol	256	18	50	45	13
TPMI-1	124		14	6	61
TPMI-2	195	23	23	11	35
Tetradecane	838	20	96	30	62
TPDI	481	8	59	38	52
Toluene- <i>d</i> ₈	13851	816	827	2110	1967
Blank concentration (mg/L)					
Toluene	0.062	0.056	0.033	0.048	0.033
Xylene	0.0059	np	np	0.071	
<i>o</i> -Xylene	0.0048	np	np	0.029	0.08
<i>m</i> -Xylene					
<i>p</i> -Xylene	0.0065	np	np	0.026	0.17
Ethylbenzene	0.013	np	0.016	0.040	0.064
Styrene	0.0049	np	np	np	np
<i>p</i> -Dichlorobenzene	0.0046	np	np	np	np
2-Ethyl-1-hexanol	0.058	np	np	np	np
TPMI	0.057	np	np	np	np
Tetradecane	0.032	np	np	np	0.41
TPDI	0.041	np	0.083	np	0.044

np: no peak

Table 6 SE法の妥当性評価における5機関の定量値、併行精度および室間精度

	Additive amount (μg)	Quantitative value (n=5 average, μg)					RSD (n=5, %)					Five facilities		
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	Average (μg)	Recovery (%)	RSD (%)
Toluene	1.0	0.944	0.990	0.913	0.998	0.968	4.3	2.5	3.6	3.2	1.3	0.963	96.3	3.6
Xylene	3.0	2.91	3.54	2.68	3.05	2.80	4.2	2.0	3.9	3.6	1.1	2.99	99.8	11
Ethylbenzene	1.0	1.00	1.06	0.911	1.03	0.974	4.3	4.0	3.9	3.6	0.78	0.996	99.6	5.8
Styrene	1.0	0.733	0.865	0.691	0.762	0.719	3.7	2.4	4.8	4.5	4.9	0.754	75.4	8.9
<i>p</i> -Dichlorobenzene	1.0	0.879	1.09	0.855	0.966	0.901	4.3	2.5	4.2	4.3	1.3	0.939	93.9	10
2-Ethyl-1-hexanol	1.0	0.914	0.970	0.849	1.09	1.21	5.1	3.7	6.3	4.1	4.5	1.01	101	14
TPMI	1.0	1.04	0.986	0.856	1.04	1.17	7.1	6.7	7.0	9.6	2.3	1.02	102	11
Tetradecane	1.0	1.08	1.18	0.899	1.06	1.54	4.0	3.2	5.4	5.7	9.6	1.15	115	21
TPDI	1.0	1.11	1.09	0.909	1.08	1.02	4.9	1.8	8.7	7.7	1.7	1.04	104	7.9

Table 7 TD法の妥当性評価における各機関の分析条件

A		B		C		D	
TD Condition							
Instrument	Shimadzu	TD-20R	Markes	TD100	Perkin Elmer TurboMatrix 650	Shimadzu	TD-30R
Tube desorption (°C)	280			280	250		280
Purge time (min)	10			10	3		8
Purge rate (mL/min)	60			50	50		50
Carrier gas	He			He	He		He
Cold trap temp. (°C)	2			0	-20		-20
Trap desorption (°C)	250			320	250		280
Line temperature (°C)	150			250	240		250
Valve temperature (°C)	180			210	240		250
GC-MS Condition							
Instrument	Shimadzu	GCMS-QP2010	Agilent + JEOL JMS-Q1500GC	Shimadzu	GCMS-2010 Plus	Shimadzu	GCMS-QP2020
Injection mode	Split (1:10)	DB-1 (Agilent)	VF-1ms (Agilent)	Splitless	Split (1:50)	Split (1:20)	Split (1:20)
Column	0.25 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.25 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.25 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm	0.32 mm i.d.×60 m, 1 μm
Column temperature	40 °C (5 min)→10 °C/min→300°C (3 min)	40 °C (5 min)→10 °C/min→300°C (3 min)	40 °C (5 min)→8 °C/min→240 °C (5 min)→20 °C/min→300 °C (5 min)	40 °C→5 °C/min→280°C (4 min)	40 °C→5 °C/min→250°C (3 min)	40 °C→5 °C/min→250°C (3 min)	40 °C→5 °C/min→250°C (3 min)
Interface temperature	250	250	250	250	250	250	250
Ion source temperature	200	200	150	200	200	200	200
Scan range (m/z)	45-450	45-450	29-350	35-450	35-450	35-450	35-450
Scan rate	0.5 sec	0.5 sec	2.53 cycle/sec	0.1 sec (10 Hz)	0.1 sec (10 Hz)	0.5 sec	0.5 sec
Quantitative ion / Qualifying ion (m/z)							
Toluene	91 / 92	91 / 92	91 / 92	91 / 92, 65	91 / 92, 65	91 / 92, 65	91 / 92, 65
Xylene	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106, 105	91 / 106, 105	91 / 106, 105	91 / 106, 105
Ethylbenzene	91 / 106	91 / 106	91 / 106	91 / 106, 65	91 / 106, 65	91 / 106, 51	91 / 106, 51
Styrene	104 / 105	104 / 103	104 / 103	104 / 78, 51	104 / 78, 51	104 / 103, 78	104 / 103, 78
p-Dichlorobenzene	146 / 148	146 / 148	146 / 148	146 / 148, 111	146 / 148, 111	146 / 148, 111	146 / 148, 111
2-Ethyl-1-hexanol	70 / 57	70 / 57	57 / 41	57 / 41, 43	57 / 41, 43	57 / 41, 43	57 / 41, 43
TPMI	71 / 89	71 / 89	71 / 43	71 / 43, 56	71 / 43, 56	71 / 43, 56	71 / 43, 56
Tetradecane	57 / 71	57 / 71	43 / 57	57 / 71, 43	57 / 71, 43	57 / 71, 43	57 / 71, 43
TPDI	71 / 43	71 / 43	71 / 43	71 / 43, 41	71 / 43, 41	71 / 43, 56	71 / 43, 56
Toluene-d ₈	98 / 100	98 / 100	98 / 100	98 / 100, 70	98 / 100, 70	98 / 100, 70	98 / 100, 70

Table 8 TD法の妥当性評価における各機関の検量線、検量線最低濃度のS/N比
および通気ブランク濃度

	A	B	C	D
Curve range (μg/L)	5-100	2-50	5-75	1-100
Coefficient of correlation	0.999-1.000	0.987-0.995	0.987-0.999	0.995-1.000
Signal-Noise ratio (S/N)				
Toluene	409	111	531	2001
<i>o</i> -Xylene	206	174	159	1793
<i>m</i> -Xylene	299		187	1933
<i>p</i> -Xylene				
Ethylbenzene	310	308	844	1762
Styrene	120	82	179	1407
<i>p</i> -Dichlorobenzene	48	190	148	933
2-Ethyl-1-hexanol	50	96	18	266
TPMI-1	38		18	
TPMI-2	61	2	18	np
Tetradecane	183	14	228	851
TPDI	1167	130	228	138
Toluene- <i>d</i> ₈	849	2316	110	118283
Travel blank concentration (ng)				
Toluene	1.49	1.93	3.01	0.0304
Xylene				
<i>o</i> -Xylene	0.950	2.12	np	0.193
<i>m</i> -Xylene	2.35	3.94	7.33	0.402
<i>p</i> -Xylene				
Ethylbenzene	1.03	1.98	3.59	0.142
Styrene	1.03	2.62	np	0.467
<i>p</i> -Dichlorobenzene	0.396	1.83	np	0.0167
2-Ethyl-1-hexanol	6.12	3.15	np	0.947
TPMI	3.55	3.47	np	np
Tetradecane	1.82	3.09	3.70	0.234
TPDI	5.18	3.80	13.4	1.64

np: no peak

Table 9 TDD法の妥当性評価における4機関の定量値、併行精度および室間精度

	Additive amount (ng)	Quantitative value (n=5 average, ng)				RSD (n=5, %)				Four facilities		
		A	B	C	D	A	B	C	D	Average (ng)	Recovery (%)	RSD (%)
Toluene	17	17.2	15.6	15.8	16.4	1.4	1.1	1.3	0.80	16.2	95.6	4.4
Xylene	51	52.9	46.3	46.4	48.4	1.5	1.3	1.3	1.1	48.5	95.1	6.4
Ethylbenzene	17	17.7	15.5	15.5	16.0	1.7	1.1	1.0	1.0	16.2	95.1	6.7
Styrene	17	16.7	14.4	14.4	15.3	1.5	1.0	2.3	0.43	15.2	89.3	7.0
<i>p</i> -Dichlorobenzene	17	17.2	15.5	13.7	16.4	1.5	1.0	2.8	2.0	15.7	92.4	9.5
2-Ethyl-1-hexanol	17	16.3	14.2	17.9	14.1	12	1.8	5.7	1.1	15.6	91.9	12
TPMI	17	12.5	12.5	15.1	17.2	6.9	13	2.6	5.2	14.3	84.2	16
Tetradecane	17	13.4	15.2	17.7	16.2	2.8	5.2	3.4	3.6	15.6	91.9	11
TPDI	17	16.4	13.6	17.2	15.9	8.6	16	14	5.0	15.8	92.8	9.9

Table 10 各機関における捕集および分析条件

	A		B		C		D
Sampling pump	SP208-100 Dual II, GL Sciences	SP208-100 Dual II, GL Sciences or MP-Σ30N, SIBATA	SP208-20 Dual II, GL Sciences or PMP-001, SIBATA	SP208-100 Dual II, GL Sciences or MP-Σ30N, SIBATA	SP208-20 Dual II, GL Sciences or PMP-001, SIBATA	SP208-100 Dual II, GL Sciences	SP208-100 Dual II, GL Sciences
Sampling device	TenaxTA (60/80), glass, SUPELCO	TenaxTA (60/80), glass, SUPELCO	TenaxTA (60/80), glass, SUPELCO	TenaxTA (60/80), glass, SUPELCO	TenaxTA (60/80), InertSUS, CAMSCO	TenaxTA (60/80), InertSUS, CAMSCO	TenaxTA (60/80), InertSUS, CAMSCO
Sampling flow rate	2 or 10 mL/min	10, 50, 100 mL/min	10, 50, 100 mL/min	10 mL/min	50 mL/min	50 mL/min	50 mL/min
Total volume	2.88 or 14.4 L	14.4, 72, 144 L	14.4, 72, 144 L	14.4 L	72 L	72 L	72 L
TD instrument	TurboMatrix 650 ATD, PerkinElmer	TD-20, Shimadzu or TurboMatrix 650 ATD, PerkinElmer	TD-20, Shimadzu	TD-20, Shimadzu	TD-20, Shimadzu	TD100-xr, Markes	TD100-xr, Markes
GC-MS instrument	GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu	GCMS-2010, Shimadzu	GCMS-2010, Shimadzu	GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu	GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu	JMS-Q1500GC, Agilent and JEOL	JMS-Q1500GC, Agilent and JEOL
Sampling pump	MP-W5S, SIBATA	MP-W5S, SIBATA	MP-W5S, SIBATA	MP-W5S, SIBATA	MP-W5S, SIBATA	SP208-10L, GL Sciences or MP-W5S, SIBATA	SP208-10L, GL Sciences or MP-W5S, SIBATA
Sampling device	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences or Empore C18 47 mm Disk, 3M	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences or Empore C18 47 mm Disk, 3M	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences	AERO LE Cartridge SDB400HF, GL Sciences	AERO LE Cartridge SDB400/400HF, GL Sciences	AERO LE Cartridge SDB400/400HF, GL Sciences
Sampling flow rate	3 L/min	3 L/min	3 L/min	3 L/min	3 L/min	3 L/min	3 L/min
Total volume	4320 L	4320 L	4320 L	4320 L	4320 L	4320 L	4320 L
Extraction	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL	Acetone, 5 mL
GC-MS instrument	GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu	7890B/5977A, Agilent	7890B/5977A, Agilent	GCMS-QP2010, Shimadzu	GCMS-QP2010, Shimadzu	7890A/5975C, Agilent	7890A/5975C, Agilent

Table 11 各機関のTD法の測定条件

	A	B	C	D
Desorption	280°C, 10 min, 50 mL/min	5 min or 10 min, 30 mL/min	280°C, 8 min, 50 mL/min	300°C, 10 min, 50 mL/min
Cold trap	5°C	10°C or 5°C	-20°C	-10°C
Trap desorption	280°C, 20 min, 10 mL/min	280°C, 5 min or 10 min	280°C, 5 min	310°C
Line temperature	290°C	280°C or 290°C	250°C	150°C
Column	DB-5MS (Agilent) 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm	DB-1 (Agilent) 0.25 mm i.d.×15 m, 0.1 µm	DB-1 (Agilent) 0.25 mm i.d.×15 m, 0.1 µm	HP-5MS (Agilent) 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm
Column temperature	40 °C (2 min)→25 °C/min→ 200°C→40 °C/min →280°C (7 min)	80 °C (2 min) - 8 °C/min →210°C (5 min) - 20 °C/min →250°C (5 min)	80 °C (2 min) - 8 °C/min →210°C (5 min) - 20 °C/min →250°C (5 min)	50 °C (2 min) - 20 °C/min →210°C - 4 °C/min→260°C - 20 °C/min→300°C
Ionization mode	EI	EI	EI	EI
Ionization voltage	70 eV	70 eV	70 eV	70 eV
Ion source temperature	280°C	250°C	200°C	250°C
Interface temperature	280°C	260°C	260°C	250°C
Quantitative ion / Qualifying ion (<i>m/z</i>)				
DMP			163 / 194, 135	
DEP	149 / 65, 177		149 / 177, 105	149 / 177
DPrP				149 / 191
DiBP			149 / 57, 223	149 / 167
DnBP	149 / 41, 205	149 / 223	149 / 57, 223	149 / 205, 223
DnPP				149 / 219
BBP			149 / 91, 206	149 / 206
DCHP				149 / 167, 249
DnHP				149 / 233
DEHP	149 / 167, 279	149 / 167	149 / 167, 279	149 / 167, 279
DOP			279 / 149, 261	
DINP			293 / 149, 167	
DIDP			307 / 149, 167	

Table 12 (a) TD 法および(b) SE 法における各機関の室内濃度の定量値

(a)

Sampling Number	A		B					C			D	
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
	2	2	3	3	3	3	3	2	2	2	6	6
DMP								—	—	—		
DEP	115	154						—	13	14	41	40
DPrP	—	—									—	—
DiBP								17	12	16	57	50
DnBP	1617	1191	199	116	166	168	150	40	30	36	580	310
DnPP	—	—									—	—
BBP	—	—						—	—	—	—	—
DCHP	—	—									—	—
DnHP	—	—									—	—
DEHP	231	248	171	174	138	157	111	64	48	62	810	570
DOP								—	—	—		
DINP								—	—	—		
DIDP								—	—	—		

Unit: ng/m³

Blank column: not determined

—: not detected

(b)

Sampling Number	A		B					C			D	
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
	2	2	3	2	3	3	3	2	3	2	3	4
DMP								—	—	—		
DEP	80	80						—	12	18	—	—
DPrP	—	—									—	—
DiBP								14	13	21	—	—
DnBP	1460	1564	166	93	172	143	158	34	39	47	740	380
DnPP	—	—									—	—
BBP	—	—						—	—	—	—	—
DCHP	—	—									—	—
DnHP	—	—									—	—
DEHP	299	302	189	157	168	179	158	81	73	75	980	700
DOP								—	—	—		
DINP								—	—	—		
DIDP								—	—	—		

Unit: ng/m³

Blank column: not determined

—: not detected

Table 13 各機関の室内濃度の SE/TD 比

	A		B					C			D	
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2
DEP	0.69	0.52						—	0.93	1.28		
DiBP								0.84	1.10	1.33		
DnBP	0.90	1.31	0.83	0.80	1.04	0.85	1.05	0.84	1.31	1.32	1.27	1.23
DEHP	1.30	1.22	1.10	0.91	1.22	1.14	1.42	1.27	1.52	1.22	1.21	1.24

Blank column: not determined

—: not detected

□: > 1

Table 14 内部標準物質の最適化の検討

(a) TD 法における検量線の直線性比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用いたd体*	決定係数 (r^2)	$r^2 =$ 0.9980 ($r=0.999$) 以上か?	定量に用いたd体	決定係数 (r^2)	$r^2 =$ 0.9980 ($r=0.999$) 以上か?	定量に用いたd体	決定係数 (r^2)	$r^2 =$ 0.9980 ($r=0.999$) 以上か?
DEP	DEP-d4	0.9999	○	DnBP-d4	0.9994	○	DEHP-d4	0.9962	
DPrP	(DiBP-d4)	0.9958		DnBP-d4	0.9973		DEHP-d4	0.9993	○
DiBP	DiBP-d4	0.9999	○	DnBP-d4	1.0000	○	DEHP-d4	0.9978	
DnBP	DnBP-d4	0.9999	○	DnBP-d4	0.9999	○	DEHP-d4	0.9982	○
DPP	(DnBP-d4)	0.9875		DnBP-d4	0.9875		DEHP-d4	0.9926	
DnHP	(DnBP-d4)	0.9825		DnBP-d4	0.9825		DEHP-d4	0.9884	
BBP	BBP-d4	0.9997	○	DnBP-d4	0.9987	○	DEHP-d4	0.9997	○
DCHP	(DEHP-d4)	0.9957		DnBP-d4	0.9912		DEHP-d4	0.9957	
DEHP	DEHP-d4	0.9998	○	DnBP-d4	0.9993	○	DEHP-d4	0.9998	○

検量点 (ng) : 2、5、10、25、50 種類 : 重み付き直線

*定量に用いた d 体 : ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は () で示した

(b) TD 法における定量値の真度の比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用いたd体*	定量値* (ng)	真度 5%以内◎ 10%以内○	定量に用いたd体	定量値* (ng)	真度 5%以内◎ 10%以内○	定量に用いたd体	定量値* (ng)	真度 5%以内◎ 10%以内○
DEP	DEP-d4	4.7278	○	DnBP-d4	4.6552	○	DEHP-d4	4.5272	○
DPrP	(DiBP-d4)	4.7552	◎	DnBP-d4	4.7326	○	DEHP-d4	4.7236	○
DiBP	DiBP-d4	4.6648	○	DnBP-d4	4.6746	○	DEHP-d4	4.5688	○
DnBP	DnBP-d4	4.6180	○	DnBP-d4	4.6180	○	DEHP-d4	4.4898	
DPP	(DnBP-d4)	4.0016		DnBP-d4	4.0016		DEHP-d4	3.9756	
DnHP	(DnBP-d4)	3.7688		DnBP-d4	3.7688		DEHP-d4	3.7236	
BBP	BBP-d4	4.9616	◎	DnBP-d4	5.0292	◎	DEHP-d4	5.0050	◎
DCHP	(DEHP-d4)	4.2070		DnBP-d4	4.2382		DEHP-d4	4.2070	
DEHP	DEHP-d4	4.8172	◎	DnBP-d4	4.9064	◎	DEHP-d4	4.8172	◎

*定量に用いた d 体 : ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は () で示した

*定量値 : 5ngの標準サンプルを5回測定した平均値

Table 14 (続き) 内部標準物質の最適化の検討

(c) SE 法における検量線の直線性比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用い たd体*	決定係数 (r^2)	$r^2 =$ 0.9980 ($r=0.999$) 以上か?	定量に用い たd体	決定係数 (r^2)	$r^2 =$ 0.9980 ($r=0.999$) 以上か?	定量に用い たd体	決定係数 (r^2)	$r^2 =$ 0.9980 ($r=0.999$) 以上か?
DEP	DEP-d4	0.9996	○	DnBP-d4	0.9986	○	DEHP-d4	0.9998	○
DPrP	(DiBP-d4)	0.9997	○	DnBP-d4	0.9998	○	DEHP-d4	0.9984	○
DiBP	DiBP-d4	0.9996	○	DnBP-d4	0.9997	○	DEHP-d4	0.9979	
DnBP	DnBP-d4	0.9991	○	DnBP-d4	0.9991	○	DEHP-d4	0.9964	
DPP	(DEHP-d4)	0.9994	○	DnBP-d4	0.9990	○	DEHP-d4	0.9994	○
DnHP	(DEHP-d4)	0.9979		DnBP-d4	0.9990	○	DEHP-d4	0.9979	
BBP	BBP-d4	0.9992	○	DnBP-d4	0.9973		DEHP-d4	0.9990	○
DCHP	(DEHP-d4)	0.9996	○	DnBP-d4	0.9983	○	DEHP-d4	0.9996	○
DEHP	DEHP-d4	0.9996	○	DnBP-d4	0.9960		DEHP-d4	0.9996	○

検量点 ($\mu\text{g/mL}$): 0.1、0.2、0.4、1.0 種類: 直線

*定量に用いた d 体: ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は () で示した

(d) SE 法における定量値の真度の比較

測定対象 物質	①各々の物質の d 体を用いたとき			②一律にDnBP-d4を用いたとき			③一律にDEHP-d4を用いたとき		
	定量に用い たd体*	定量値* ($\mu\text{g/mL}$)	真度 5%以内◎ 10%以内○	定量に用い たd体	定量値* ($\mu\text{g/mL}$)	真度 5%以内◎ 10%以内○	定量に用い たd体	定量値* ($\mu\text{g/mL}$)	真度 5%以内◎ 10%以内○
DEP	DEP-d4	0.1062	◎	DnBP-d4	0.1082	○	DEHP-d4	0.1316	
DPrP	(DiBP-d4)	0.1144		DnBP-d4	0.1165		DEHP-d4	0.1375	
DiBP	DiBP-d4	0.1176		DnBP-d4	0.1196		DEHP-d4	0.1375	
DnBP	DnBP-d4	0.1198		DnBP-d4	0.1201		DEHP-d4	0.1394	
DPP	(DEHP-d4)	0.1100	○	DnBP-d4	0.0862		DEHP-d4	0.1100	○
DnHP	(DEHP-d4)	0.1197		DnBP-d4	0.0981	◎	DEHP-d4	0.1197	
BBP	BBP-d4	0.1067	○	DnBP-d4	0.0913	○	DEHP-d4	0.1153	
DCHP	(DEHP-d4)	0.1077	○	DnBP-d4	0.0840		DEHP-d4	0.1077	○
DEHP	DEHP-d4	0.1054	○	DnBP-d4	0.0802		DEHP-d4	0.1055	○

*定量に用いた d 体: ①については、異なる物質の d 体を用いている場合は () で示した

*定量値: 0.1 $\mu\text{g/mL}$ の標準サンプルを5回測定した平均値

Table 15 室内空気通気による定量値の影響

	検出想定濃度 (%, n=2)		SE/TD ratio
	SE	TD	
DEP	109	103	1.05
DiBP	122	90	1.35
DnBP	128	94	1.36
DEHP	121	112	1.08

Table 16 内部標準物質の添加タイミングによる SE/TD 比の差異

(a) TD 法における後添加および前添加の比較

	後添加 (ng/m ³ , n=2)	前添加	前/後 ratio
DEP	18	17	0.94
DiBP	21	20	0.96
DnBP	47	46	0.97
DEHP	75	68	0.91

(b) SE 法における後添加および前添加の比較

	後添加 (ng/m ³ , n=2)	前添加	前/後 ratio
DEP	14	16	1.11
DiBP	16	17	1.09
DnBP	36	37	1.05
DEHP	61	70	1.13

(c) SE/TD 比における後添加および前添加の比較

	SE/TD	
	後添加	前添加
DEP	1.28	1.08
DiBP	1.33	1.18
DnBP	1.32	1.22
DEHP	1.22	0.98

Table 17 測定マニュアルの再構成

現行		再構成案	
測定方法の項目	別添3「室内空気中化学物質の測定マニュアル」*1 別添3-1. 室内空気中化学物質の採取方法と測定方法 (Ver. 2)*1	「室内空気中化学物質の測定マニュアル」 室内空気中化学物質の採取方法と測定方法	
ホルムアルデヒド測定法	1. 試料採取方法 2. ホルムアルデヒドの測定方法	1. 試料採取方法 2. アルデヒド類の測定方法	
VOC (標準的) 測定法	3. トルエン、 <i>o</i> 、 <i>p</i> 、 <i>m</i> -キシレン、 <i>p</i> -ジクロロベンゼン等揮発性有機化合物の測定方法 3.1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.2 第2法 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.3 第3法 容器採取-ガスクロマトグラフ/質量分析法	3. 揮発性有機化合物の測定方法 3.1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法 3.2 第2法 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法 (削除)	
クロルピリロス測定法	別添3-3. 「クロルピリロスの測定方法 (暫定案)」*1	4. 揮発性有機化合物の測定方法 4.1 殺虫剤の測定方法	
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル測定法	別添3-4. 「フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル測定法の測定方法 (暫定案)」*1	4.2 フタル酸エステル類の測定方法 4.2.1 第1法 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法 4.2.2 第2法 固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフ/質量分析法	
総揮発性有機化合物	別添3 総揮発性有機化合物 (TVOC) の空気質指針 策定の考え方について*2 資料3 総揮発性有機化合物 (TVOC) 試験法 (案)*3	5. 総揮発性有機化合物 (TVOC) の測定方法	

主な参照先

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

*2: 中間報告書-第4回及び第5回のまとめの別添

*3: 第21回シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 配付資料