

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
総合研究報告書

室内空気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

室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化

研究分担者 香川(田中) 聡子 横浜薬科大学薬学部 教授
研究協力者 神野 透人 名城大学薬学部 教授

要旨：シックハウス対策として1997年よりFormaldehydeやTolueneなど13物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められ、2019年1月にはXylene, Di-*n*-butyl phthalate および Di-(2-ethylhexyl) phthalate の指針値が改定された。これら揮発性有機化合物ならびに準揮発性有機化合物の改定指針値に対応した標準試験法の国内規格化を目的として、本研究の初年度は、2015年度から2017年度に実施した厚生労働行政推進調査事業補助金・化学物質リスク研究事業で確立した Dibutyl phthalate および Di(2-ethylhexyl) phthalate の標準試験法について、日本薬学会編 衛生試験法・注解2015：追補2019にて公表した。2年目となる前年度は、日本薬学会編 衛生試験法・注解2020および標準試験法の妥当性評価結果をBPB Reportsにて公表した。最終年度である今年度は、本化学物質リスク研究事業で標準試験法が策定されたToluene, *o*-, *m*-, *p*-Xylene, Ethylbenzene, Styrene, *p*-Dichlorobenzene およびTetradecaneを対象として策定された標準試験法の国内規格化を目的として日本薬学会編 衛生試験法・注解2020追補2021において公表した。

研究協力者：

斎藤育江(東京都健康安全研究センター), 酒井信夫(国立医薬品食品衛生研究所), 遠藤治(麻布大学生命・環境科学部), 鳥羽陽(長崎大学, 医歯薬学総合研究科(薬学系)), 中島大介(国立環境研究所), 杉田和俊(麻布大学獣医学部), 外山尚紀(東京労働安全衛生センター), 星純也(東京都環境科学研究所), 田原麻衣子(国立医薬品食品衛生研究所), 大貫文(東京都健康安全研究センター), 千葉真弘, 大泉詩織(北海道衛生研究所), 田中礼子, 山之内孝(横浜市衛生研究所), 大野浩之, 若山貴成(名古屋市衛生研究所), 横山結子(千葉県衛生研究所), 埴岡伸光, 大河原晋, 磯部隆史, 河村伊久雄, 三浦伸彦(横浜薬科大学)

A. 研究目的

ヒトが一日の大部分を過ごす「室内」の空気は化学物質への曝露の観点から極めて重要な曝露媒体である。室内空気中の化学物質はシックハウス症候群や喘息などの疾病の病因あるいは増悪因子となることから室内空気質に強い関心が寄せられている。また、室内環境における慢性的な化学物質曝露という点からも、室内空気質に対する注目が高まっている。1997年より室内空気汚染対策として、ホルムアルデヒドやトルエン等13物質に室内濃度指針値が、総揮発性有機化合物に暫定目標値が定められており、2019年1月にはXylene、Di-*n*-butyl phthalate およびDi-(2-ethylhexyl) phthalate の指針値が改定された¹⁾。居住環境の室内空気がこれら化学物質の指針値あるいは暫定目標値を

満たしているか否かを評価するためには、標準化された室内空気の測定法、すなわち採取方法ならびにその分析方法によって得られた結果に基づいて判断することが必要である。本研究では、指針値の策定されている揮発性有機化合物 Toluene、*o*-、*m*-、*p*-Xylene、Ethylbenzene、Styrene、*p*-Dichlorobenzene、Tetradecane、準揮発性有機化合物 Di-*n*-butyl phthalate および Di-(2-ethylhexyl) phthalate を対象として、最新の分析技術を基に汎用性の高い標準試験法の国内規格化を目的とする。

B. 方法

揮発性有機化合物の標準試験法

揮発性有機化合物 Toluene、*o*-、*m*-、*p*-Xylene、Ethylbenzene、Styrene、*p*-Dichlorobenzene、Tetradecane を対象として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の中間報告書²⁾を基に、本研究班の田原らを取り纏めた標準試験法を日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2021 にて公表すべく編集した。

準揮発性有機化合物の標準試験法

2015 年度から 2017 年度に実施した厚生労働行政推進調査事業補助金・化学物質リスク研究事業（研究課題名：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、課題番号：H27-化学-指定-002、研究代表者：奥田晴宏³⁾）において、室内濃度指針値の設定されている準揮発性有機化合物、すなわち Dibutyl phthalate および Di(2-ethylhexyl) phthalate を対象として、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の中間報告書²⁾をもとに、詳細曝露評価を可能にする試験法を確立し、その妥当性を確認した。

C. 結果・結論

揮発性有機化合物の標準試験法

室内濃度指針値策定物質である揮発性有機化合物 Toluene、*o*-、*m*-、*p*-Xylene、Ethylbenzene、Styrene、*p*-Dichlorobenzene および Tetradecane 測定方法を対象として、汎用性の高い標準試験法として策定された固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法の国内規格化を目的として、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2021 に公表した。なお、その内容を別添に示す。

準揮発性有機化合物の標準試験法

室内濃度指針値策定物質である 2 種類のフタル酸エステル可塑剤、すなわち、Dibutyl phthalate および Di(2-ethylhexyl) phthalate について、固相吸着-溶媒抽出法による標準試験法の国内規格化をめざし、日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 および BPB Reports にて公表した。なお、その内容を別添に示す。

D. 参考文献

1. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書—第 23 回までのまとめ、平成 31 年 1 月 17 日 <https://www.mhlw.go.jp/content/000470188.pdf>
2. 「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書—第 6 回～第 7 回のまとめについて」 <http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1.html>
3. 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 (H27-化学-指定-002)」平成 27-29 年度 総合研究報告書 研究代表者 奥田晴宏 平成 30 年（2018）年 3 月

E. 健康危険情報
なし

F. 研究発表
論文発表

1. Tanaka-Kagawa T, Saito I, Onuki A, Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y, Oizumi S, Chiba M, Uemura H, Miura N, Kawamura I, Hanioka N, Jinno H. Method Validation for the Determination of Phthalates in Indoor Air by GC-MS with Solid-Phase Adsorption/Solvent Extraction using Octadecyl Silica Filter and Styrene-Divinylbenzene Copolymer Cartridge. *BPB Reports*. 2, 86-90 (2019).
2. Takeuchi S, Tanaka-Kagawa T, Saito I, Kojima H, Jinno H. 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, 91-98 (2019).
3. Azuma K, Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Sakai S. Risk assessment concepts and approaches for indoor air chemicals in Japan. *Int J Hyg Environ Health*. 225:113470. doi: 10.1016/j.ijheh (2020).
4. Hanioka N, Isobe T, Tanaka-Kagawa T, Ohkawara S. Wogonin glucuronidation in liver and intestinal microsomes of humans, monkeys, dogs, rats, and mice. *Xenobiotica*, 50, 906-912 (2020).
5. Hanioka N, Isobe T, Tanaka-Kagawa T, Jinno H, Ohkawara S. In vitro glucuronidation of bisphenol A in liver and intestinal microsomes: interspecies differences in humans and laboratory

animals. *Drug Chem Toxicol.*, 13, 1-5 (2020).

学会発表

1. 香川(田中)聡子, 大河原晋, 百井夢子, 磯部隆史, 青木明, 植田康次, 岡本誉士典, 越智定幸, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境化学物質による侵害刺激の相乗作用, 第45回日本毒性学会学術年会, 大阪, 2018年7月
2. 香川(田中)聡子, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 千葉真弘, 大貫文, 大泉詩織, 武内伸治, 磯部隆史, 大河原晋, 越智定幸, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中 Dibutyl phthalate および Di (2ethylhexyl) phthalate 標準試験法の構築と妥当性評価, フォーラム 2018 衛生薬学・環境トキシコロジー, 佐世保, 2018年9月
3. 香川(田中)聡子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 磯部隆史, 越智定幸, 五十嵐良明, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人: ハウスダストを介した金属類の曝露に関する研究, メタルバイオサイエンス研究会 2018, 仙台, 2018年11月
4. 香川(田中)聡子, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 千葉真弘, 武内伸治, 大貫文, 大泉詩織, 磯部隆史, 越智定幸, 大河原晋, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中フタル酸エステル類の固相吸着-溶媒抽出法を用いた GC/MS 標準試験法の確立: 平成30年室内環境学会学術大会, 東京, 2018年12月
5. 斎藤育江, 大貫文, 酒井信夫, 遠藤治, 杉田和俊, 外山尚紀, 鳥羽陽, 中島大介, 星純也, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁,

- 千葉真弘, 大泉詩織, 礮部隆史, 大河原晋, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 衛生試験法・注解 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, 日本薬学会第 139 年会, 千葉, 2019 年 3 月
6. 外山尚紀, 遠藤 治, 斎藤育江, 酒井信夫, 杉田和俊, 鳥羽陽, 中島大介, 星純也, 神野透人, 香川(田中)聡子: 衛生試験法・注解 空気試験法 アスベスト, 日本薬学会第 139 年会, 千葉, 2019 年 3 月
 7. 金澤希, 大橋和幸, 尾前悠斤, 大河原 晋, 森葉子, 礮部隆史, 越智定幸, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気道及び肺組織における TRP イオンチャネルの発現個体差, 第 46 回日本毒性学会学術年会, 徳島, 2019 年 6 月
 8. 内藤光梨, 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 植田康次, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫, 神野透人: 居住住宅の総揮発性有機化合物 (TVOC) 放散速度に関する研究, 第 65 回日本薬学会東海支部大会, 名古屋, 2019 年 7 月
 9. 尾前悠斤, 金澤希, 大橋和幸, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 礮部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気道および肺組織における TRPA1, TRPV1, TRPM8 mRNA 発現量の個体差, フォーラム 2019 衛生薬学・環境トキシコロジー, 京都, 2019 年 8 月
 10. 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 礮部隆史, 五十嵐良明, 大河原晋, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 金属類のハウスダストを媒体とした曝露, 第 5 回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム, 東京, 2019 年 9 月
 11. 大橋和幸, 尾前悠斤, 金澤希, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 礮部隆史, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト肺および気管組織で発現する TRP チャネル, 第 63 回日本薬学会関東支部大会, 東京, 2019 年 9 月
 12. 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 大河原晋, 礮部隆史, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 室内環境中における金属類の曝露, メタルバイオサイエンス研究会 2019, 東京, 2019 年 10 月
 13. 香川(田中)聡子, 田中裕子, 長谷川達也, 武内伸治, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 大貫文, 五十嵐良明, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 埴岡伸光, 神野透人: 室内環境中でのハウスダストを媒体とした金属類の曝露: 2019 年室内環境学会学術大会, 那覇, 2019 年 12 月
 14. 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, 那覇, 2019 年 12 月
 15. 大泉詩織, 千葉真弘, 大貫文, 斎藤育江, 神野透人, 香川(田中)聡子, 田原麻衣子, 酒井信夫: 溶媒抽出法による室内空气中グリコールエーテル類及び環状シロキサン類の分析について, 第 56 回全国衛生化学協議学会年会, 広島, 2019 年 12 月
 16. 大橋和幸, 金澤希, 尾前悠斤, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 礮部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気道および肺上皮由来細胞株における TRP チャネルの発現, 日本薬学

- 会第 140 年会, 京都, 2020 年 3 月
17. 近藤彩乃, 秋山希, 長奈都美, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 森葉子, 永井萌子, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: 気道過敏性関連遺伝子のヒト気管及び肺における発現個体差, 第 47 回日本毒性学会学術年会, 仙台, 2020 年 6 月
 18. 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 磯部隆史, 青木明, 岡本誉士典, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 神野透人: フェルラ酸類による TRPA1 活性化の種差に関する研究, 第 47 回日本毒性学会学術年会, 仙台, 2020 年 6 月
 19. 長奈都美, 近藤綾乃, 秋山希, 河村伊久雄, 三浦伸彦, 森葉子, 永井萌子, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 神野透人, 香川(田中)聡子: ヒト気管および肺組織における気道過敏性関連分子の mRNA 発現個体差, フォーラム 2020 衛生薬学・環境トキシコロジー, 名古屋, 2020 年 9 月
 20. 森葉子, 青木明, 岡本誉士典, 磯部隆史, 大河原晋, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 神野透人: Ethyl Ferulate によって惹起される消化管内分泌細胞の Ca^{2+} およびリン酸化シグナル伝達に関する研究, フォーラム 2020 衛生薬学・環境トキシコロジー, 名古屋, 2020 年 9 月
 21. 香川(田中)聡子, 斎藤育江, 酒井信夫, 河上強志, 田原麻衣子, 上村仁, 千葉真弘, 大貫文, 大泉詩織, 三浦伸彦, 河村伊久雄, 五十嵐良明, 埴岡伸光, 神野透人: 室内空气中フタル酸エステル類標準試験法の妥当性評価, 2020 年室内環境学会学術大会, 郡山, 2020 年 12 月
 22. 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, 広島, 2021 年 3 月
 23. 森葉子, 永井萌子, 大河原晋, 磯部隆史, 青木明, 岡本誉士典, 埴岡伸光, 香川(田中)聡子, 神野透人, フェルラ酸メチルによる TRPA1 活性化の種差に関する研究: 日本薬学会第 141 年会, 広島, 2021 年 3 月
 24. 金井智久, 中森俊輔, 平岡恵美, 白畑辰弥, 小西成樹, 香川(田中)聡子, 神野透人, 小林義典: Nuphar alkaloid の立体構造による TRPV1 活性化能の活性相関, 日本薬学会第 141 年会, 広島, 2021 年 3 月
 25. 古田貴大, 上野朱璃, 川端雄資, 宇津木貴子, 白畑辰弥, 中森俊輔, 小西成樹, 香川(田中)聡子, 神野透人, 小林 義典: TRPV1 構造活性相関解明に向けた 7 位 - Evodiamine 誘導体の不斉合成研究, 日本薬学会第 141 年会, 広島, 2021 年 3 月
- 著書
1. 香川(田中)聡子, 遠藤 治, 斎藤育江, 酒井信夫, 神野透人, 杉田和俊, 鳥羽 陽, 中島大介, 星 純也: 衛生試験法・注解 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, 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2015: 追補 2019
 2. 香川(田中)聡子, 遠藤治, 斎藤育江, 酒井信夫, 神野透人, 杉田和俊, 鳥羽陽, 中島大介, 星純也: 衛生試験法・注解 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, 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020, 金原出版 2020

3. 香川(田中)聡子, 遠藤治, 斎藤育江, 酒井信夫, 神野透人, 鳥羽陽, 中島大介,
空気試験法 有機物質 揮発性有機化合物 捕集剤による乾式採取法 (アクティブ法) –ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量, 固相吸着-溶媒抽出–ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量, 日本薬学会編 衛生試験法・注解 2020 追補 2021 (2021)
4. 香川(田中)聡子, 水質基準に関する省令の一部改正等について, ファルマシア, 56(12), 1120 (2020).

- G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)
- 特許取得
なし
- 実用新案登録
なし

(別添)

<衛生試験法・注解 2020 追補 2021>

13) 揮発性有機化合物 (改訂)

旧試験対象名である 13) 揮発性有機化合物 (塩化アリル, 塩化エチル, 塩化ビニリデン, 塩化ビニル, 塩化メチル, 塩化メチレン, クロロホルム, クロロベンゼン, 四塩化炭素, 1,1-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, ジクロロベンゼン, 臭化メチル, テトラクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, 1,2,4-トリクロロベンゼン, 二臭化エチレン, ジクロロジフルオロメタン, ジクロロテトラフルオロエタン, トリクロロトリフルオロエタン, トリクロロフルオロメタン, エチルベンゼン, キシレン, スチレン, トルエン, ベンゼン, 1,3-ブタジエン, アクリロニトリル) のうち, 括弧書きの化合物名を削除して 13) 揮発性有機化合物 とした。

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

(3) -1 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量¹⁾ (新規)

トルエン, *o*-, *m*-, *p*-キシレン, エチルベンゼン, スチレン, パラジクロロベンゼンおよびテトラデカンによる室内空気中の汚染を把握するための測定に適している。

【試薬】① メタノール, 二硫化炭素: 測定対象物質, 内標準物質およびサロゲート物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの

② 標準物質: トルエン, *o*-, *m*-, *p*-キシレン, エチルベンゼン, スチレン, パラジクロロベンゼンおよびテトラデカンは純度 98%以上の JIS 規格試薬特級, またはこれと同等以上のもの

③ 混合標準溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$): 各標準物質 100 mg を精秤し, メタノールを加えて 100 mL とし, 標準原液 (1000 $\mu\text{g/mL}$) とする²⁾. 各標準原液の一定量 (1 mL) を 10 mL メスフラスコにとり, メタノールを加えて 10 mL とし, 混合標準液 (100 $\mu\text{g/mL}$) とする²⁾³⁾.

④ 内標準物質 (トルエン- d_8): 純度 98%以上の JIS 規格試薬特級, またはこれと同等以上のもの

⑤ 内標準溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$): 内標準物質 100 mg を精秤し, メタノールを加えて 100 mL とする²⁾⁴⁾.

⑥ サロゲート物質 (スチレン- d_8): 純度 98%以上, またはこれと同等以上のもの

⑦ サロゲート標準溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$): サロゲート物質 100 mg を精秤し, メタノールを加えて 100 mL とする²⁾³⁾.

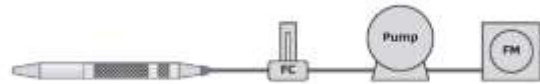
⑧ 高純度 N_2 ガス: 測定対象物質, 内標準物質およびサロゲート物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの⁵⁾

【装置および器具】① 抽出容器: スクリューキャップまたは共栓付き遠心管 (容量 5~10 mL 程度)

② マイクロシリンジ: 容量 1~10 μL または 10~100

μL が量りとれるもの

③ 試料採取装置: 試料採取装置は, 捕集管, 流量調節装置, ポンプおよびガスメーターを連結したものである。接続例を図 4.4.5-5 に示す。なお, 試料採取環境の湿度が高い場合, 除湿管を使用してもよい。試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染に注意する。試料採取に当たって装置を組み立てたのち, 漏れのないことを確認する。



FC (flow controller): 流量調節装置, FM (flow meter): ガスメーター

図 4.4.5-5 試料採取装置の接続例

i) 捕集管: 内径 3~4 mm 程度のガラス管にカーボン系吸着剤 150 mg 以上充てんしたもの。または測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの⁶⁾

ii) 除湿管: 捕集管と接続できるようなガラス管に過塩素酸マグネシウムを充てんし, 両端を石英ウールなどで押さえ込んだもの。両端を密栓し, 使用時まで活性炭入りの密閉容器に保存する⁷⁾。

iii) 流量調節装置: 流量を 100~1000 mL/min の範囲で制御でき, 設定流量に対して $\pm 10\%$ 以内の制御精度を有するもの。または, これと同等以上の性能を有するもの⁸⁾

iv) ポンプ: ダイアフラム型などの密閉式のポンプで, 捕集管を付けた状態で 100~1000 mL/min の捕集流量が確保できるもの。または, これと同等以上の性能を有するもの⁸⁾

v) ガスメーター: 湿式型またはこれと同等以上の性能を有するもので, 積算測定が可能であり, 流量調節装置の流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの⁸⁾

④ ガスクロマトグラフ/質量分析計⁹⁾: 図 4.4.5 13) (1) [装置および器具] ③ に同じ

【試料の採取】空気試料の採取は, 室内では居間および寝室 2 カ所および室外 1 カ所の計 3 カ所について, それぞれ 2 回ずつ採取する^{10)~13)}。試料採取後, 捕集管はアルミ箔などで遮光したのち, 両端を密栓し, 活性炭入り保存容器に入れて分析時まで保存する。

① 室内空気の採取 i) 新築住宅における試料の採取¹⁴⁾: 試料採取装置を用いて 1 L/min 程度の流量でおおむね 30 分間採取する。ii) 居住住宅における試料の採取¹⁵⁾: 試料採取装置を用いて捕集管に 100 mL/min 程度の流量で 24 時間採取する。

② トラベルブランク: トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い, 試料採取操作を除いて, 室内空気の試料採取用の捕集管と同様に持ち運び, 取り扱う。溶封した捕集管は試料の採取時に開封ののち, 密栓して分析時まで試料採取済み捕集管と同様に保存する。この操作は, 1 住宅の室内試料採取において 1 試料以上または一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で実施する¹⁶⁾。

③ 2 重測定用捕集管: 試料は, 室内の 2 カ所および室

外1カ所でそれぞれ2回ずつ採取し、2重測定 (n=2) の意味を持たせる。2重測定のための試料採取は、1住宅の室内試料採取において1試料または一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

〔検量線用混合標準濃度系列の調製〕① 希釈による混合標準濃度系列の調製：混合標準溶液を試験溶液の調製に用いる二硫化炭素などの溶媒で希釈する。この溶液1 mLに内標準溶液 (1000 μg/mL) を1 μL加える。サロゲート物質を使用する場合は、さらにサロゲート標準溶液 (1000 μg/mL) を1 μL加える。これを混合標準濃度系列とする³⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。

② 捕集管への混合標準溶液添加による濃度系列の調製：図4.4.5-6に示すように捕集管をT字管に連結し、高純度 N₂ ガスを通しながら、①で調製した混合標準濃度系列用溶液の1 μLをマイクロシリンジを用いて添加、または、捕集管に直接添加したのちに通気する。通気は高純度 N₂ ガスを毎分30~100 mLの流速で3~5分間行う¹⁹⁾²⁰⁾。5段階程度の混合標準濃度系列を調製し、〔試験溶液の調製〕と同様の方法で抽出操作を行って検量線用混合標準濃度系列を調製する。

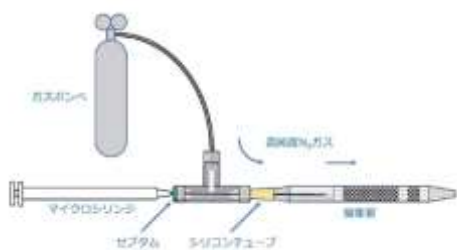


図 4.4.5-6 標準溶液添加装置の例¹⁹⁾

〔試験溶液の調製〕

捕集管から吸着剤を抽出容器に取り出し、抽出溶媒を加え、測定対象物質を抽出する。例えば、二硫化炭素2 mLを加えて1時間以上振とう抽出したのち、溶液1 mLを分取し、内標準溶液 (1000 μg/mL) 1 μLを加えたものを試験溶液とする。サロゲート物質を使用する場合は、捕集管から取り出した吸着剤にサロゲート標準溶液 (1000 μg/mL) 1 μLを加えたのち、抽出操作を行う²¹⁾²²⁾。トラベルブランク試験用の捕集管²³⁾、および2重測定用の捕集管を同様に処理して、それぞれトラベルブランク試験溶液および2重測定用試験溶液とする。また、試料空気用の捕集管と同一ロットの捕集管を同様に処理して操作ブランク試験溶液を調製する²⁴⁾。

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析の条件

- カラム：キャピラリーカラム、液相 100% dimethylpolysiloxane または、5% phenyl-dimethylpolysiloxane (0.2~0.32 mm i.d. × 25~60 m, 膜厚 0.25~1.5 μm)
- カラム温度：40~280°C (5°C/min, 昇温), 280°C (4 min)
- 注入口温度：250°C
- 注入方法：スプリット (スプリット比 1:5~1:100)

注入量：1 μL

キャリアーガス²⁵⁾ および流量：He, 全流量 1 mL/min

インターフェース温度：250°C

イオン源温度：200°C

検出器：SIM またはマスキロマトグラフィーができるもの

モニターイオン：

測定対象物質	質量数 (m/z)
トルエン	65, 91, 92
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -キシレン	91, 105, 106
エチルベンゼン	65, 91, 106
スチレン	51, 78, 104
パラジクロロベンゼ	111, 146, 148
テトラデカン	43, 57, 71
トルエン- <i>d</i> ₈	70, 98, 100
スチレン- <i>d</i> ₈	54, 84, 112

定 量：試験溶液の一定量 (1 μL 程度) をガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し、SIM 法またはマスキロマトグラフィーにより、各測定対象物質のモニターイオンを計測し、クロマトグラムを記録する。得られたピークの保持時間と各測定対象標準物質の保持時間を比較し、保持時間が一致するピークの面積を求め、内標準物質のピーク面積との比から、あらかじめ作成した検量線より各測定対象物質の濃度 (μg/mL) を求める²⁶⁾。

検量線の作成：各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の定量用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の濃度とにより検量線を作成する²⁷⁾²⁸⁾。

計 算：25°Cにおける空気中の各物質の濃度 (μg/m³) は、次式から求められる²⁹⁾。

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{V \times \frac{273 + 25}{273 + t} \times \frac{P}{1013}}$$

- C* : 25°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 (μg/m³)
- A_s* : ガスクロマトグラフ/質量分析計に注入した試験溶液中の各測定対象物質の濃度 (μg/mL)³⁰⁾
- A_t* : 各測定対象物質のトラベルブランク濃度 (μg/mL) 操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる³¹⁾³²⁾。
- E* : 抽出に用いた溶液量 (mL)
- V* : 試料空気量 (L)
- t* : 試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型ガスマーターを使用しているときには、ガスマーターの平均水温 (°C)
- P* : 試料採取時の平均大気圧 (hPa)。湿式型ガスマーターの場合には (P-P_w) を用いる。
ここで、P_w は試料採取時の平均気温 *t* (°C) での飽和水蒸気圧 (hPa)

【注解】

1) 本法では、まず吸着剤を充てんした捕集管に室内空気を一定流量で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管から測定対象物質を溶媒で溶出させ、これをキャピラリーカラムに導入してガスクロマトグラフ/質量分析計により分離、定量することを基本とする。室内空気の採取は、新築住宅における場合と居住住宅における場合のそれぞれ異なる方法による。室内空気採取は、居間および寝室で採取し、いずれかの高い値を採用し、評価する。また外気の影響を考慮するため、同時に外気も採取する。なお、キシレンの室内濃度指針値については2019年1月に $870\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ に改定されたが(文献1)、本法は、強化された指針値に対応できる試験法として作成された(文献2)。本法は、捕集管に濃縮した測定対象物質を抽出溶媒で希釈するため試料の捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持容量の大きい吸着剤を用いるほうがよい。捕集管のブランク値は小さいが、抽出溶媒のブランク値が定量下限値に影響することもある。測定対象物質により捕集管の捕集効率や溶媒による溶出率が異なることから、あらかじめ添加回収試験を行い、その回収率について検討しておく必要がある。なお、抽出した試験溶液は繰り返し測定が可能である。居住住宅では、ここで述べられた方法と同様の信頼性が確保できる場合、拡散法(パッシブ法)によって試料空気を採取してもよい。ただし、新築住宅では、拡散法(パッシブ法)を用いた試料採取による測定は困難である。

2) 溶媒に二硫化炭素を用いてもよい。また、試料採取量、濃縮操作およびガスクロマトグラフ/質量分析計の条件などによって測定感度は異なるので、ここに示した濃度を目安に適宜変えてもよい。さらに、市販の標準原液(混合標準原液)を用いてもよい。ただし、精度保証されているものが望ましい。

3) 二硫化炭素は揮散しやすく濃度が容易に変化するため、用時調製が望ましい。標準原液と異なる溶媒で希釈する場合、それぞれの溶媒における相互溶解度に留意すること

4) 溶液ではなく、内標準ガスを使用してもよい。例えば、高純度 N_2 ガスで置換して大気圧に戻した真空瓶(1L)の注入口から内標準溶液($1000\mu\text{g}/\text{mL}$)の一定量($100\mu\text{L}$)を注入して混合し、内標準ガスを調製する。(このガス1mLは各標準物質 $0.1\mu\text{g}$ を含む。)

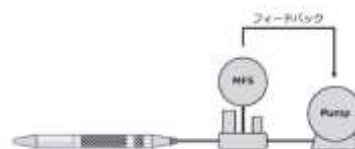
5) 精製空気を使用してもよい。測定対象の有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象以外の物質については全炭化水素で 0.01ppm 以下、一酸化炭素 0.05ppm 以下、二酸化炭素 0.3ppm 以下、水分濃度 2ppm 以下(露点 -70°C 以下)で純度 99.999% 以上のものが望ましい。

6) 市販品として柴田科学製のチャコールチューブ、カーボンピーズアクティブ、Gastec社の活性炭チューブ(ヤシガラ)、活性炭チューブ(球状活性炭)、Merck社のORBO-32 Small(ヤシガラ活性炭)およびORBO-101(Carbotrap)などがある。

7) 過塩素酸マグネシウムは元素分析用(粒径 $300\sim 700\mu\text{m}$)を用いる。市販品のGLサイエンスの水分除去フィ

ルターおよび柴田科学の除湿管などを用いてもよい。

8) 質量流量センサーを内蔵したポンプが市販されている(図1)。



MFS (mass flow sensor) : 質量流量センサー
図1 試料採取装置の一例

9) 対象成分が十分に分離できれば、カラムの種類および温度条件などは任意に設定してよい。ただし、設定した条件において、測定対象物質のピークが分離し、定量が可能であることをあらかじめ確認する。なお、キシレンは合算値として定量するため m -および p -キシレンのピークが分離しなくてもよい。

10) 試料の採取において、測定に必要な量が得られない(装置の定量下限値を下回る)と考えられる場合は、採取時間をある程度長くする、あるいは採取流量を増加してもよい。ただし、いずれの場合も測定対象物質の破過に注意すること。また、測定対象物質が光により分解すると考えられる際には、採取時の捕集管をアルミ箔などで遮光すること

11) 捕集管はポンプに接続する側と空気を取り入れる側を明確にしておく。

12) 試料採取時に湿度が高い場合、[装置および器具]③で示した除湿管を使用してもよい。ただし、測定対象物質が除湿管に吸着しないことをあらかじめ確認すること

13) 室内にあつては部屋の中央付近の少なくとも壁から1m以上離れた高さ $1.2\sim 1.5\text{m}$ の位置を設定する。室外にあつては外壁および空調給排気口から $2\sim 5\text{m}$ 離れた、室内の測定高さと同等の高さの所を設定する。

14) 新築住宅の測定においては、30分換気後に対象室内を5時間以上密閉し、その後おおむね30分間空気を採取する。採取の時刻は午後 $2\sim 3$ 時頃に設定することが望ましい。

15) 居住住宅の測定においては、日常生活を営みながら空気を24時間採取する。

16) 室外で塗装工事などが行われており、室内より室外での化学物質濃度が高いと考えられる場合は、室内の他に室外におけるトラベルブランクも併せて採取することが望ましい。

17) 使用する捕集管と溶媒の組み合わせにおいて添加回収試験を行い、測定対象物質の回収率が $70\sim 130\%$ であることを確認する。回収率がこの範囲を超える場合、[検量線用混合標準濃度系列の調製]② 捕集管への混合標準溶液添加による濃度系列の調製に示す方法で作成する。ただし、回収率がこの範囲内にあつても②に示す方法で検量線を作成してもよい。

18) 試験溶液にサロゲート物質を添加した際には、検量線溶液にも試験溶液への添加量と同一量のサロゲート

物質を必ず添加する。

19) 市販の検量線作成用（注入）装置を用いてもよい。

20) 試料を添加する際には、シリンジの針先を捕集管内の吸着剤付近まで差し込むことが望ましい。

21) 分析環境によりスチレンの回収率が低くなる（70%未満となる）場合がある。そのような場合には、サロゲートを用いて抽出率補正を行うことにより分析精度を向上させることができる。

22) 測定対象物質の溶出率が良好（添加回収試験における回収率が70～130%）であれば、抽出溶媒の種類は任意でよい。また、抽出溶媒量、内標準溶液およびサロゲート標準溶液の添加量は任意でよいが、定量の際にはその希釈割合などに注意すること。なお、あらかじめ抽出溶媒に内標準溶液およびサロゲート標準溶液を一定量添加した溶液を作製し、抽出溶液としてもよい。その際、内標準物質が吸着剤に吸着しないことを確認すること。石英ウールに吸着しやすい物質を分析対象とする際には、石英ウールも一緒に抽出する。

23) 空気試料の測定における一連の過程（準備－機器の運搬－試料採取－持ち帰り－前処理－測定）において、捕集管が化学物質で汚染された空気に曝露される可能性があるため、試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。

24) 分析環境から試験操作過程で汚染されることがあるので、操作ブランクを一連の試験操作の中で少なくとも1回以上実施する。

25) キャリヤーガスとして H₂ や N₂ を用いることのできる装置もある。また、純度については99.999%以上のものが望ましいが99.999%未満のものを使用する場合は妨害がないことをあらかじめ確認すること。

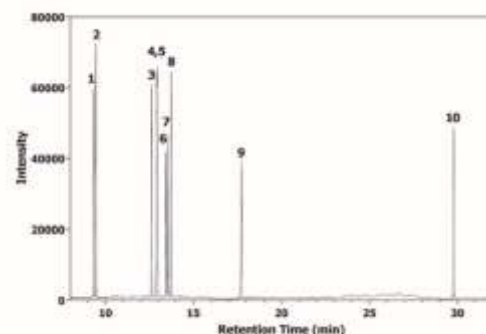
26) 測定した空気試料における定量用質量数と確認用質量数の強度比が検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、再度標準試料を測定して定量用質量数と確認用質量数の強度比を算出する。再度測定した標準試料の強度比が検量線作成時の90～110%の範囲内だった場合、空気試料における測定対象物質のピークが何らかの影響を受けている可能性があることから、分析条件などの再検討や、他の分析カラムによる定量を検討する。

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

28) 室内空気中の測定対象物質の濃度は、その範囲が広いことが予想されるため、定量上限を明確に把握しておくことが必要である。試料空気の測定値が作成した検量線の範囲を超える場合は、諸条件を検討した上で検量線を再度作成し、定量する。

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

30) 2重測定試験の結果、定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、測定値平均とそれぞれの測定値の間に±15%以上の開きがある場合は、原則欠測扱いとして、その原因をチェックし再度試料採取を行う。



図II 揮発性有機化合物のTICクロマトグラムの例
1: トルエン-*ds*, 2: トルエン, 3: エチルベンゼン, 4,5: *m,p*-キシレン, 6: スチレン-*ds*, 7: スチレン, 8: *o*-キシレン, 9: パラジクロロベンゼン, 10: テトラデカン

31) 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調製を行ったのち、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験溶液を測定する。

32) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等（等しいか小さい）とみなせる場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差（s）から求めた定量下限値（10s：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の場合、またはトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染が疑われ、トラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、さらに試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は、原則として欠測扱いとする。この場合、汚染の原因を取り除いたのち、再度試料採取から行う。

文 献

- 1) 厚生労働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23回までのまとめ、2019年1月（2019）、
<https://www.mhlw.go.jp/content/000470188.pdf>
- 2) 厚生労働行政推進調査事業費補助金平成31年度総括研究報告書「室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究（研究代表者：酒井信夫）」（2019）

(別添)

<衛生試験法・注解 2020>

フタル酸ジ-*n*-ブチルおよびフタル酸ジ-2-エチルヘキシル¹⁾

【注解】

1) フタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) は、mp -35°C, bp 340°C, 常温では無色～微黄色の粘ちょう性の液体で、特徴的な臭気を有する。プラスチックの可塑剤として使用されるほか、塗料、顔料や接着剤に、加工性や可塑化効率向上のために使用されている。高濃度短期曝露で、目、皮膚、気道に刺激を与えることがある。室内空気中の濃度指針値 (厚生労働省) は 17 µg/m³ で、ラットにおける生殖発生への影響を毒性指標として設定された。

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は、mp -50°C, bp 385°C, 常温では無色～淡色の粘ちょう性の液体で、特徴的な臭気を有する。プラスチックの可塑剤として、壁紙、床材、各種フィルム、電線被覆など、様々な形で使用されている。工場等における事故的な高濃度の短期間曝露で、目、皮膚、気道に刺激を与えることがある。反復または長期間の接触により皮膚炎を起こすことがある。室内空気中の濃度指針値 (厚生労働省) は 100 µg/m³ で、雄ラットの経口反復投与における精巣への影響を毒性指標として設定された。

DBP および DEHP の労働衛生上の許容濃度はいずれも 5 mg/m³ [日本産業衛生学会勧告値 (2019), ACGIH, (2019)] である。

これら 2 種のフタル酸エステルは、多様なプラスチック製品に含まれていることから、周囲からの汚染を防ぐため、器具のアセトン洗浄、石けんによる手洗いを十分に行う必要がある。

(1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量¹⁾

大気環境および室内空気中のフタル酸エステル類を測定する場合に用いる。

〔試 薬〕

- ① 標準品：DBP：フタル酸エステル試験用，DEHP：フタル酸エステル試験用，DBP-*d*₄：純度 98.0%以上，DEHP-*d*₄：純度 98%以上
- ② 標準溶液：各フタル酸エステル標準品 25 mg をアセトンに溶解して 25 mL とし個々の標準原液を調製する。次にアセトンを用いて各フタル酸エステル 10 µg/mL を含む混合標準溶液を調製する²⁾。
- ③ アセトン：残留農薬試験用³⁾
- ④ 内標準溶液：DBP-*d*₄ および DEHP-*d*₄ をそれぞれ 25 mg 精秤し、アセトンに溶解して 25 mL とし内標準原液を調製する。次に内部標準原液の一定量を混合し、アセトンで 1/5 濃度に希釈して、各内標準物質を 200 µg/mL 含む混合内標準溶液を調製する。

〔装置および器具〕

- ① 試料捕集装置⁴⁾

i) 捕集剤：直径が 47 mm の C18 固相ディスク⁵⁾、またはガラス製のスチレンジビニルベンゼン共重合体 (SDB) カートリッジ⁶⁾を用いる。

ii) 捕集剤用ホルダー：固相ディスク用ホルダー⁷⁾ またはカートリッジ用ホルダー⁸⁾ で、捕集剤が接触する部分はテフロン製のもの

iii) 吸引ポンプ、流量計および積算流量計：固相ディスクまたはカートリッジを通して規定の吸引量が得られる電動式吸引ポンプおよび規定の流量が計測できる流量計および積算流量計

- ② ガスクロマトグラフ/質量分析計：選択イオン検出 (SIM) 法またはマスクロマトグラフィーができるもの

〔試料の捕集〕

捕集剤用ホルダーに固相ディスクまたはカートリッジを装着後⁹⁾、ホルダー全体をアルミホイルで包み、金属製の密閉容器に入れて測定地点に運搬する。別に同様のホルダーを 2 個用意し、1 個は操作ブランク試験¹⁰⁾ 用として、試料採取が終了するまで試験室に保管する。また残りの 1 個はトラベルブランク試験¹¹⁾ 用として、試料採取用ホルダーと同様に測定地点に運搬する。試料採取では、測定地点の地上 1.2～1.5 m の位置にホルダーを設置し¹²⁾ 吸引ポンプに接続する。吸引ポンプを作動させ、2～10 L/min の流速で 8～24 時間、試料空気を捕集する¹³⁾。捕集後、ホルダーを吸引ポンプからはずし、アルミホイルで包んで、金属製の密閉容器に収納して持ち帰る。トラベルブランク試験用のホルダーは空気採取のみ行わず、あとは試料採取用ホルダーと同様に取り扱う。なお、測定時の天候、気温、湿度、気圧などの気象条件、空気捕集の開始時刻、終了時刻、空気捕集量など捕集に関する情報を記録しておく。

〔試験溶液の調製〕¹⁴⁾

固相ディスクはホルダーからはずし、折ってガラス遠心管に入れる。カートリッジはホルダーからはずし、内部のフィルターと SDB 樹脂を取り出してガラス遠心管に移す。遠心管にアセトン 5 mL、混合内標準溶液 5 µL を加えて¹⁵⁾ 20 分間超音波抽出後、2500 rpm で 10 分間遠心して、上清を試験溶液とする。

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析の条件¹⁶⁾

カラム：キャピラリーカラム，液相 100% dimethylpolysiloxane¹⁷⁾ (0.2～0.25 mm i.d. ×12.5～15 m, 膜厚 0.1～0.25 µm)¹⁸⁾

カラム温度：100°C (2 min), 100～200°C (20°C/min, 昇温), 200～280°C (10°C/min, 昇温), 280°C (2 min)

注入口温度：280°C

注入方法：スプリットレス (パージオンタイム 1 min)

注入量：1 µL

キャリアーガスおよび流量：He, 圧力 50 kPa, 全流量 33 mL/min

インターフェース温度：280°C

イオン源温度：260℃

検出器：SIM またはマスクロマトグラフィーができるもの

モニターイオン (m/z)：DBP 149 (定量用), 223 (確認用), DEHP 149 (定量用), 167 (確認用), DBP-*d*₄ 153 (定量用), DEHP-*d*₄ 154 (定量用)

定 量：試験溶液の一定量 (1 μL) をマイクロシリンジ¹⁹⁾ でとり¹⁹⁾、ガスクロマトグラフ²⁰⁾ /質量分析計に注入し、SIM 法またはマスクロマトグラフィーにより、各フタル酸エステルのモニターイオンを計測し、クロマトグラムを記録する。このとき内標準物質のモニターイオンも必ず一緒に計測する。得られたピークの保持時間と各フタル酸エステル標準物質の保持時間を比較し、保持時間が一致するピークの面積を求め、内標準物質のピーク面積との比から、あらかじめ作成した検量線より各フタル酸エステルの濃度 (μg/mL) を求める。

検量線の作成：フタル酸エステルの混合標準溶液をアセトンで希釈し、各物質 0.2~5 μg/mL および内標準物質をそれぞれ 0.2 μg/mL 含む検量線用フタル酸エステル混合標準溶液を調製する。その一定量 (1 μL) をガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し、得られたクロマトグラムから、各フタル酸エステルおよび内標準物質のピーク面積を測定し、内標準物質に対する比を求める。横軸に各フタル酸エステルの濃度、縦軸にピーク面積比をとり検量線を作成する。

計 算：25℃における空気中の各物質の濃度 (μg/m³) は、次式から求められる。

各フタル酸エステル (μg/m³)

$$= \frac{a \times 5.0}{V \times \frac{273 + 25}{273 + t} \times \frac{P}{1013}}$$

a : 試験溶液中の各フタル酸エステル濃度 (μg/mL)

5.0 : 試験溶液の液量 (mL)

V : 採取した空気量 (m³)

t : 試料空気採取時の平均気温 (°C)

P : 試料空気採取時の平均気圧 (hPa)

【注解】

- 1) 本法はフタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-ペンチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシルも同時に分析することが可能である。DBP および DEHP については、平成 31 年 1 月に改定された室内濃度指針値の 1/10 (DBP) ないし 1/100 (DEHP) の濃度で検出できる方法として作成された試験法である (文献 1)。
- 2) 市販のフタル酸エステル類混合標準液 (100 μg/mL) を

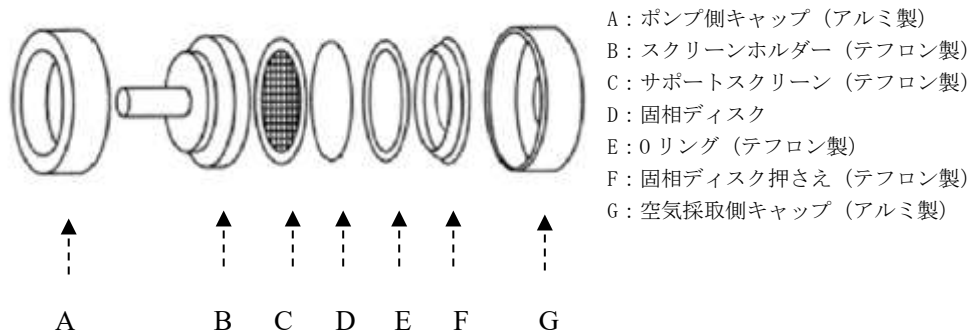
希釈して調製しても良い (例えば、8 種フタル酸エステル混合標準液 (富士フィルム和光純薬)、フタル酸エステル類混合標準液 (9 種) (関東化学))。また、DBP および DEHP は、多様なプラスチック製品に含まれているため、試験に使用する器具はガラス製、金属製または四フッ化エチレン樹脂 (テフロン) 製とし、測定に際しては、周囲からの汚染を防ぐ対策として、器具のアセトン洗浄、石けんによる手洗いを十分に行う必要がある。

- 3) 試験に使用するアセトンは容量 1 L 以下のものを用いる。開封後は、時間経過に伴ってフタル酸エステル類のブランクが増加するため、開封後の使用期間はおおむね 2 週間とする。洗浄用のアセトンは、容量 3 L のものを用いる。洗浄に使用したアセトンは回収して、繰り返し使用できる。使用開始から、おおむね約 1 か月間は使用可能である。
- 4) 試料捕集装置は、基本的にローボリウムエアサンプラーの構成例による。電動吸引ポンプ、流量計および積算流量計と、捕集剤用ホルダーで構成される。ただし、分流装置は必要としない。
- 5) オクタデシルシリル化シリカゲル (C18) の粒子をガラス繊維に固定し、直径 47 mm、厚さ 0.6 mm のディスク状にしたものが市販されている (例えば、Envi-18 DSK 47 mm (Merck 社))。使用前に、アセトンを入れた広口ガラス瓶にディスクを入れ (アセトンはディスク 1 枚当たり約 20 mL) 時々振とうして 5 分間洗浄する。アセトンを入れ替えて、同様の洗浄を 5 回繰り返す。洗浄後のディスクは、アセトン洗浄したステンレス製金網の上で風乾する。
- 6) 内径 15 mm、長さ 20 mm のガラス筒に SDB が 400 mg 充てんされており、その上にガラス繊維フィルターを配置して、O リングで押えた構造のカートリッジが市販されている (例えば、AERO LE Cartridge SDB400HF (ジーエルサイエンス))。市販品は洗浄済のため、開封後すぐに使用できる。
- 7) 固相ディスク用ホルダーの概略を図 I に示す。市販品としてはジーエルサイエンスの EMO-47 などがある。
- 8) カートリッジ用ホルダーの概略を図 II に示す。市販品としてはジーエルサイエンスの AERO ホルダー (SDB シリーズ専用) などがある。
- 9) 固相ディスク用ホルダーは、使用前に各パーツをばらばらにして金属製バケットあるいはガラスビーカーに入れ、アセトン中で 10 分間超音波洗浄して風乾したのちに、洗浄済の固相ディスクを装着する。その際、あらかじめアセトン中で 10 分間超音波洗浄したピンセットを用いる。カートリッジ用ホルダーは、使用前の洗浄は必要ない。ホルダーにカートリッジを装着する際には、手を石けんで洗ったのち、カートリッジの空気採取側には直接手で触れないように注意する。
- 10) 操作ブランク試験は、試験溶液の調製において、周囲からの汚染の程度を確認するために行う。
- 11) トラベルブランク試験は、試料採取準備から試料溶液分析時までの汚染程度を確認するために行う。トラベルブランク値が操作ブランク値と同等あるいは、操

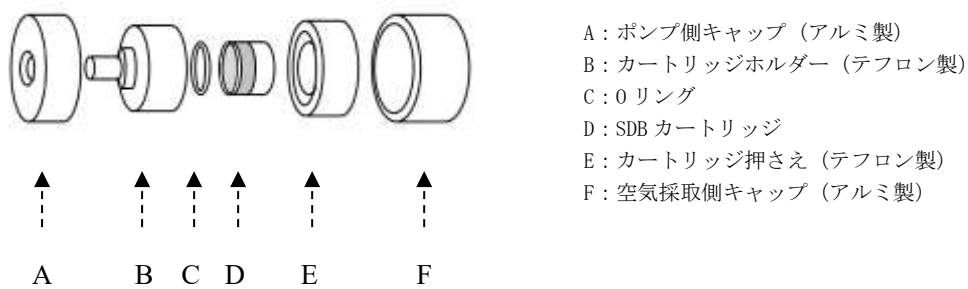
- 作ブランク値よりも低い場合は、移送中の汚染が無いことの確認となる。トラベルブランク値が操作ブランク値よりも大きい場合は、移送中に汚染があったと考えられるため、原因を究明し対策を行う。なお、空气中濃度計算にあたっては、測定値からトラベルブランク値を差し引いて求める。
- 12) ヒトの呼気の高さを考慮して設定されている。室内空气中化学物質の採取方法と測定方法（シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第6回～第7回のまとめ 別添3-1）に以下のように示されている（文献2）。試料採取は室内では居間、寝室、および外気1カ所の計3カ所で行う。室内にあっては部屋の中央付近の少なくとも壁から1m以上離れた高さ1.2～1.5mの位置を設定する。室外にあっては外壁および空調給排気口から2～5m離れた、室内の測定高さと同等の高さの所を設定する。
 - 13) 捕集する空気量の目安については、操作ブランクの溶液濃度 (b) から算出することができる。bの3倍を計算式のaに代入し、各フタル酸エステルに指針値の1/10濃度（または測定したい空气中濃度の下限値）、tに20、Pに1013を代入した場合、Vは指針値の1/10濃度（または測定したい下限値）を測定するために必要な最少の空気量を表す。
 - 14) ハウスダストには多量のフタル酸エステル類が吸着しているため、試験開始前に実験台の上を掃除し、アルミホイルを敷いた上で試験を行う。プラスチック製品に触れると、手がフタル酸エステル類によって汚染される可能性があるため、試験開始前には必ず石けんで手を洗い、試験操作中にプラスチック製品に触れた場合にはそのつど手を洗う。また、試験に使用する器具は、金属製またはガラス製とし、すべて使用前にアセトン中で10分間超音波洗浄する。
 - 15) 内標準溶液の添加および試料溶液のガスクロマトグラフ/質量分析計への注入にはマイクロシリンジを使うが、マイクロシリンジは、使用前にブランジャーを抜き、ガラスパレルとブランジャーを分けて、アセトン中で10分間超音波洗浄する。
 - 16) 図Ⅲに本条件を用いて、ガスクロマトグラフ/質量分析計により分析した8種フタル酸エステル混合標準液のトータルイオンクロマトグラムの例を示す。測定対象2物質以外のピークは、それぞれ1：フタル酸ジエチル，2：フタル酸ジプロピル，3：フタル酸ジ-n-ペンチル，4：フタル酸ブチルベンジル，5：フタル酸ジ-n-ヘキシル，6：フタル酸ジシクロヘキシルである（文献3）。
 - 17) これに相当するカラムとして、Agilent Technologies社のDB-1，HP-1，Ultra 1，Restek社のRtx-1，ジーエルサイエンスのInertCap 1などがある。また、液相が5% phenylsiliconeのカラムを用いても分析が可能であるが、100% dimethylsiloxaneのカラムに比べてDEHPのピーク高さが低くなる傾向があるため、分析精度を確認した後に使用する。
 - 18) カラム長は12.5～15mの短いものを用いることが望ましい。短いカラムの方が、DEHPのピーク高さが高くなり、短い時間で分析することができる。
 - 19) オートサンプラーで試料溶液を注入する場合は、クリンバイアルを用いる。なお、キャップのセプタムにフタル酸エステル類が含まれていることがあるため、例えば、薄型PTFEセプタム（Agilent Technologies社）、アルミニウム製（例えば、TFPキャップ（ジーエルサイエンス））、アルミニウム/シリコン製（例えば、Barrier Septa（Merck社））のものを用いる。バイアル、クリンキャップ、セプタムはいずれもアセトン中で10分間超音波洗浄し、風乾したのちに試料溶液を詰める。
 - 20) ガスクロマトグラフは、注入口インサートにウールなしのものを用い、セプタムは低ブリードのセプタム（たとえばグリーンセプタムなど）を使用する。分析を開始する前に、アセトンを2～3回注入し、フタル酸エステル類のブランクが十分に小さいことを確認したのちに、分析を開始する。

文 献

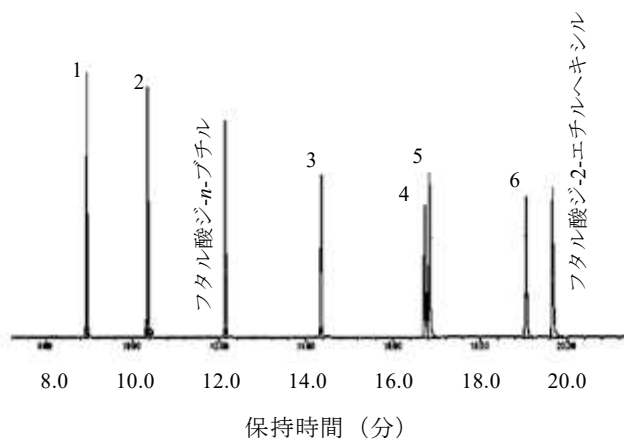
1. 厚生労働科学研究費補助金平成27～29年度総合研究報告書「室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する室内空气中化学物質測定方法の開発（研究代表者：奥田晴宏）」(2018), <https://mhlw-grants.niph.go.jp/niph/search/NIDD00.do?resrchNum=201725015B>
2. 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書－第6回～第7回のまとめ，2001年7月（2001）
3. 斎藤育江：室内環境学会誌，5，13（2002）



図I 固相ディスク用ホルダーの概要



図II カートリッジ用ホルダーの概要



図III フタル酸エステル類のトータルイオンクロマトグラム の例