

興行場における衛生的な環境確保のための研究

加熱脱着 GCMS を用いた空気中の準揮発性有機化合物に関する捕集/分析方法の検討

研究分担者 戸次 加奈江 国立保健医療科学院 生活環境研究部 主任研究官

研究要旨

揮発性有機化合物（VOC）や準揮発性有機化合物（SVOC）などの室内汚染物質は、これまでアレルギーやシックハウス症候群などの要因として、空気やハウスダストを介した曝露の可能性が指摘されている。SVOC に関しては、ダスト等に吸着して分布するものが多く存在するものの、フタル酸エステル類やリン系難燃剤の中には空気を介し曝露される可能性も考えられる。しかしながら、他の成分と比べて空気中での濃度が低く、検出のためには長時間のサンプリングや早い流速（10 L/min etc.）でのサンプリングが必要となる。そこで本研究では、吸着材を充填した捕集管を用いたサンプリング方法と、加熱脱着—GCMS 装置を用いた分析法について検討することで、短時間での捕集及び分析の実施方法について検討することとした。

対象とした化合物は、フタル酸エステル類、リン系難燃剤、臭素系難燃剤、その他数種類の成分を含む 25 成分であり、これらを一定の温湿度条件下で自然拡散させた環境下で Tenax TA を充填した捕集管に空気捕集し（捕集時間：2 時間、8 時間、室温：25℃、35℃、湿度：50%、流速：100 ml/min）、サンプルを加熱脱着—GCMS 装置で分析し、各化合物を同定した。

その結果、対象とした 25 成分のうち、異なる条件下で捕集したサンプル全体を通して、16 成分が検出された。検出された成分は、濃度に差が見られたものの、温度条件及び流量に依存して濃度が高くなる傾向にあった。一方で、対象成分のうち臭素系難燃剤については、検出限界以下のものが多く見られたが、室温を高くしさらに捕集流量を増やすことで検出可能となる成分もあった。

本研究において、空気中の SVOC を中心とした測定方法を検討した結果、特に揮発性の低い成分においては、室内の温度や捕集流量が検出結果に大きく影響し、長時間捕集することで、検出可能となることが示唆された。今後は、こうした捕集条件も考慮し、実環境下での汚染実態を幅広く調べる必要性が考えられた。

A. 研究目的

近年、密閉化された室内における様々な化学物質による汚染と健康影響との関連が懸念されている。揮発性有機化合物（VOC）や準揮発性有機化合物（SVOC）などの室内汚染物質は、これまでアレルギーやシックハウス症候群などの要因として、空気やハウスダストを介した曝露の可能性が指摘されている。SVOC に関しては、ダスト等に吸着して分布するものが多く存在するものの、フタル

酸エステル類やリン系難燃剤の中には、比較的揮発性が高く空気を介した曝露の可能性も考えられる。また、ストックホルム条約（POPs 条約）において第一種指定有機化合物に指定される臭素系難燃剤は、これまでの報告からも空気中から検出されるものは極僅かであるが、有害性が高く健康への影響が懸念される。空気中の SVOC を対象とした測定方法については、これまで濾紙や吸着材を充填した個体捕集管を用いて空気採取したものを

溶媒抽出や加熱脱着により脱離させ、GCMSにより分析する方法が報告されている<sup>1) 2)</sup>。そこで本研究では、これらの手法を参照し、室内濃度指針値が定められるフタル酸エステル類を初め、その他空気中での検出が報告される可塑剤・難燃剤成分を含む準揮発性有機化合物について、捕集及び分析法について検討することとした。

## B. 研究方法

### B1. 標準物質

実験室内において、SVOCが空気中へ放散する可能性を検討するため、表1に示すSVOC13成分標準混合試料（GLサイエンス）及び可塑剤・難燃剤を含む12成分の合計25種類の標準物質を用いた（Table1）。

### B2. サンプルング及び分析方法

可塑剤及び難燃剤を含む数種類のSVOC標準物質を異なる温湿度条件下で自然拡散させ、流速100 ml/minで一定時間空気を捕集した（室温：25℃、30℃、湿度：50%）。これらのサンプルをTD-GCMS（TD-GCMS-QP2020 NX、島津製作所）で分析した（表2）。このとき、空気捕集にはコンディショニング済みのTenax-TA捕集管を用い、捕集流量は12Lまたは48Lとした。本研究で実施した成分分析は、株式会社島津製作所分析計測事業部、グローバルアプリケーション開発センターへ依頼し実施したものである。

## C. 結果及び考察

### C1. SVOCの同定

実験室内で自然拡散させた標準物質においては、揮発性の高い2E1H、DEP、Hexadecane、DBP、DEHP、DEHAが比較的高濃度検出される傾向が見られた。また、スキャンにより検出されたクロマトを同定したところ、標準試料に含まれる化合物以外にも25成分が検出され、これらにはNonane、Hexadecanoic acid, methyl esterなどの成分が含まれていた。

## C2. 捕集条件の比較

温湿度の異なる条件下で捕集した各サンプルの分析結果を表3に示す。対象とした25成分のうち、9成分を除く全ての成分が、設定したいずれかの温湿度または捕集流量において検出された。DBA、PBBZ及びDBE-DBCHは、25℃条件下では検出されなかったものの、35℃条件下では微量ながらピークが確認された。さらに、BDE-3、DBA及びDBE-DBCHなど低濃度の成分については、捕集流量を12Lから48Lにすることでピーク面積が増加し、検出可能となることが確認された。

## D. 結論

本研究において、空気中のSVOCを中心とした測定方法を検討した結果、特に揮発性の低い成分においては、室内の温度や捕集流量が検出結果に大きく影響し、長時間捕集することで、検出可能となることが示唆された。今後は、こうした捕集条件も考慮し、実環境下での汚染実態を幅広く調べる必要性が考えられた。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

## G. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

<参考文献>

- 1) 竹内伸治. 室内空気中の可塑剤分析法の検討.  
平成 27 年度厚生労働科学研究費補助金化学  
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」分担研究報告書
- 2) 田原麻衣子. 室内空気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. 平成 30 年度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「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」分担研究報告  
書

表1 対象成分

Table1 対象成分

|                    |    | 化合物   | 略称       | M.W. |
|--------------------|----|---|----------|------|
| SVOC13成分標準混合<br>試料 | 1  | Dodecamethylcyclohexasiloxane                 |          | 444  |
|                    | 2  | Butyl hydroxy toluene                         |          | 220  |
|                    | 3  | n-Hexadecane                                  |          | 226  |
|                    | 4  | n-Eicosane                                    |          | 282  |
|                    | 5  | Di-n-butyl adipate                            | DBA      | 258  |
|                    | 6  | Di(2-ethylhexyl)adipate                       | DEHA     | 371  |
|                    | 7  | Di-ethyl phthalate                            | DEP      | 222  |
|                    | 8  | Di-n-butyl phthalate                          | DBP      | 278  |
|                    | 9  | Di(2-ethylhexyl)phthalate                     | DEHP     | 390  |
|                    | 10 | Tri-n-butyl phosphate                         | TBP      | 266  |
|                    | 11 | Tris(2-chloroethyl)phosphate                  | TCEP     | 285  |
|                    | 12 | Triphenyl phosphate                           | TPP      | 326  |
|                    | 13 | 2-Ethyl-1-hexanol                             | 2E1H     | 130  |
| 追加成分               | 14 | Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate          | TDCIPP   | 430  |
|                    | 15 | Triphenyl phosphate                           | TPHP     | 326  |
|                    | 16 | 2,2,4-Trimethylpentane-1,3-diyl diisobutyrate | TXIB     | 286  |
| BFR&NBFR           | 17 | 4-bromodiphenyl ether                         | BDE-3    | 249  |
|                    | 18 | 2,4-dibromodiphenyl ether                     | BDE-7    | 328  |
|                    | 19 | 4,4'-dibromodiphenyl ether                    | BDE-15   | 328  |
|                    | 20 | 2,4,4'-tribromodiphenyl ether                 | BDE-28   | 406  |
|                    | 21 | 2,2',4-tribromodiphenyl ether                 | BDE-17   | 406  |
|                    | 22 | 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether          | BDE-99   | 564  |
|                    | 23 | 1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromomethyl)cyclohexan    | DBE-DBCH | 427  |
|                    | 24 | Pentabromobenzene                             | PBBZ     | 472  |
|                    | 25 | 2-ethyl-hexyl tetrabromobenzoate              | EH-TBB   | 549  |

表 2 分析条件

|          |               |  |
|----------|---------------|--|
| TD 部     | チューブ加熱温度      | 250℃   |
|          | チューブデソープ流量    | 60mL/min   |
|          | チューブデソープ時間    | 10 min   |
|          | トラップ冷却温度      | 10℃  |
|          | トラップ加熱温度      | 250℃   |
|          | トラップデソープ時間    | 5 min  |
|          | ドライバージ        | なし   |
|          | 捕集管           | TENAX-TA   |
|          | トラップ管         | TENAX-TA (PN S225-23328-41)                      |
|          | バルブ保温温度       | 250℃   |
|          | トランスファライン温度   | 250℃   |
|          | ジョイント温度       | 250℃   |
|          | 内部標準          | -----  |
| チューブ待機温度 | 35℃           |  |
| トラップ待機温度 | 35℃           |  |
| GC 部     | 使用カラム         | Ultra Alloy-PBDE<br>長さ 15m 内径 0.25mm 液相膜厚 0.05μm |
|          | カラム温度         | 50℃(3 min)→20℃/min→300℃(3 min)                   |
|          | キャリアガス        | He   |
|          | キャリアガス制御      | 圧力一定   |
|          | 入口圧           | 50 kpa   |
|          | 注入方法          | スプリット法   |
|          | スプリット比        | 10   |
| MS 部     | イオン源温度        | 230℃   |
|          | インターフェース温度    | 300℃   |
|          | 測定モード         | FAAST(スキャン,SIM 同時測定)                             |
|          | 走査範囲及びモニタイオン  | m/z 50-1000 モニタイオンは Insight レポートを参照ください          |
|          | イベント時間        | スキャン : 0.15sec,SIM:0.15sec                       |
|          | イオン化法         | 電子イオン化 (EI)                                      |
| エミッション電流 | 60 μ A(標準モード) |  |

表 3 分析結果(ピーク面積)

| ID | 化合物名  | STD     | BL1   | BL2   | 25°C_12L |         | 25°C_48L |         | 25°C_12L |         | 25°C_48L |         |
|----|---|---------|-------|-------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
|    |   |         |       |       |          |         |          |         |          |         |          |         |
| 1  | 2-Ethyl-1-hexanol                             | 327858  | 8752  | 9062  | 700267   | 1180956 | 2978107  | 2568302 | 1692764  | 1009232 | 3759880  | 4069831 |
| 2  | Dodecamethylcyclohexasiloxane                 | 347564  | -     | -     | 136530   | 229410  | 451305   | 404707  | 441010   | 288145  | 844467   | 953882  |
| 3  | Butyl hydroxy toluene                         | 346640  | -     | -     | 2313     | 6302    | 10957    | 11674   | 31277    | 22833   | 83862    | 115761  |
| 4  | Diethyl Phthalate                             | 441553  | 1547  | 5277  | 6324     | 9428    | 28438    | 22584   | 33788    | 24013   | 95892    | 120460  |
| 5  | 2,2,4-Trimethylpentane-1,3-diyl diisobutyrate | 693134  | 841   | 485   | 526575   | 868992  | 2198535  | 1924359 | 1911506  | 1138671 | 4284752  | 4666404 |
| 6  | n-Hexadecane                                  | 464415  | 1676  | 918   | 24921    | 41397   | 115980   | 97255   | 121469   | 78258   | 307489   | 364211  |
| 7  | Tri-n-butyl phosphate                         | 114416  | -     | -     | 869      | 1779    | 5033     | 4895    | 7052     | 4510    | 24047    | 30115   |
| 8  | 4-bromodiphenyl ether                         | 30149   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | 1468     | 1993    |
| 9  | Tris(2-chloroethyl)phosphate                  | 84755   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 10 | Di-n-butyl adipate                            | 225314  | -     | -     | -        | -       | -        | -       | 1620     | 1474    | 6372     | 10025   |
| 11 | 2,4-dibromodiphenyl ether                     | 46729   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 12 | 1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl) cyclohexan     | 462954  | -     | -     | -        | -       | -        | -       | 1037     | 710     | 2516     | 3425    |
| 13 | Di-n-butyl phthalate                          | 824141  | 17305 | 15940 | 117886   | 189206  | 398467   | 369054  | 539072   | 325438  | 1215155  | 1289902 |
| 14 | 4,4'-dibromodiphenyl ether                    | 42595   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 15 | 1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl) cyclohexan     | 91830   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 16 | Pentabromobenzene                             | 62098   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | 110      | 54      | 160      | 179     |
| 17 | n-Eicosane                                    | 458706  | 3006  | 573   | 8147     | 13790   | 37154    | 33559   | 56927    | 32589   | 135108   | 137332  |
| 18 | 2,4,4'-tribromodiphenyl ether                 | 15840   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 19 | 2,2',4'-tribromodiphenyl ether                | 16597   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 20 | Tris (1,3-dichloroisopropyl) phosphate        | 93310   | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 21 | Triphenyl phosphate                           | 2315105 | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 22 | Di (2-ethylhexyl) adipate                     | 349122  | -     | -     | 4135     | 10001   | 28309    | 27497   | 53703    | 32305   | 140053   | 164013  |
| 23 | Di (2-ethylhexyl) phthalate                   | 468075  | 23888 | 12926 | 83344    | 151557  | 208958   | 182490  | 388824   | 248938  | 899664   | 1047815 |
| 24 | 2,2',4',5-pentabromodiphenyl ether            | 8079    | -     | -     | -        | -       | -        | -       | -        | -       | -        | -       |
| 25 | 2-Ethylhexyl tetrabromobenzoate               | 1757162 | 2281  | 297   | 3086     | 4005    | 1024     | 1093    | 2600     | 5613    | 1824     | 1739    |

表 4 定性分析の結果

| ピーク# | 保持時間   | ピーク開始  | ピーク終了  | 面積        | ピークテーブル TIC<br>化合物   |
|------|--------|--------|--------|-----------|--|
| 1    | 1.162  | 1.005  | 1.305  | 103200763 | Nonane   |
| 2    | 2.031  | 1.915  | 2.215  | 9079209   | 1-Hexanol, 2-ethyl-  |
| 3    | 3.994  | 3.945  | 4.090  | 1165254   | 2,5-Dihydroxybenzaldehyde, 2TMS derivative                                   |
| 4    | 4.336  | 4.305  | 4.435  | 1690929   | Benzothiazole  |
| 5    | 4.505  | 4.470  | 4.540  | 488984    | 1,3-Dioxolane, 4-ethyl-5-octyl-2,2-bis(trifluoromethyl)-, trans-             |
| 6    | 4.572  | 4.540  | 4.620  | 2566428   | Cyclopentasiloxane, decamethyl-  |
| 7    | 4.726  | 4.620  | 4.785  | 1688171   | Dodecane   |
| 8    | 4.893  | 4.845  | 4.930  | 528657    | Eicosane, 3-methyl-  |
| 9    | 5.261  | 5.230  | 5.295  | 680569    | Heneicosane, 3-methyl-   |
| 10   | 5.365  | 5.295  | 5.390  | 1093408   | Dodecane, 2-methyl-  |
| 11   | 5.412  | 5.390  | 5.480  | 1568189   | Undecane, 2-methyl-  |
| 12   | 5.505  | 5.480  | 5.560  | 2000804   | 1-Nonadecanol, TMS derivative  |
| 13   | 5.668  | 5.615  | 5.700  | 3952145   | Tridecane  |
| 14   | 5.808  | 5.765  | 5.840  | 541072    | 2-Nonanol, 2-methylpropionate  |
| 15   | 5.972  | 5.950  | 6.015  | 427667    | Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester             |
| 16   | 6.095  | 6.015  | 6.115  | 1139706   | 2,4-Dimethylpentanoic acid   |
| 17   | 6.141  | 6.115  | 6.190  | 3490822   | Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-   |
| 18   | 6.313  | 6.290  | 6.335  | 1065714   | Dodecanal  |
| 19   | 6.364  | 6.335  | 6.395  | 4642897   | Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester  |
| 20   | 6.425  | 6.395  | 6.480  | 1697103   | Tetradecane  |
| 21   | 6.615  | 6.590  | 6.655  | 910274    | 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-                    |
| 22   | 6.695  | 6.655  | 6.725  | 620141    | 4-[(Z)-1-Hydroxy-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]benzene-1,3-diol, 3 TMS derivative |
| 23   | 6.749  | 6.725  | 6.765  | 1045742   | 2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one                 |
| 24   | 6.789  | 6.765  | 6.840  | 4121562   | Methyl 10-oxo-8-decenoate  |
| 25   | 7.086  | 7.060  | 7.115  | 451338    | Hexadecane   |
| 26   | 7.309  | 7.280  | 7.335  | 1957382   | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-   |
| 27   | 7.530  | 7.495  | 7.570  | 7277198   | 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate                                |
| 28   | 7.628  | 7.570  | 7.650  | 446056    | Tetradecanal   |
| 29   | 7.700  | 7.650  | 7.745  | 1029797   | Hexadecane   |
| 30   | 7.796  | 7.755  | 7.820  | 470940    | Benzene, (1-butylhexadecyl)-   |
| 31   | 8.001  | 7.980  | 8.020  | 469177    | 7-Hexadecenal, (Z)-  |
| 32   | 8.040  | 8.020  | 8.100  | 1165000   | 1-Tetradecanol   |
| 33   | 8.128  | 8.100  | 8.145  | 437913    | Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester   |
| 34   | 8.217  | 8.145  | 8.250  | 964045    | Heptyl triacontyl ether  |
| 35   | 8.275  | 8.250  | 8.295  | 763160    | Heptadecane  |
| 36   | 8.321  | 8.295  | 8.390  | 4411504   | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-   |
| 37   | 8.420  | 8.390  | 8.460  | 437888    | Benzene, (1-butylhexadecyl)-   |
| 38   | 8.572  | 8.550  | 8.615  | 630711    | Butyric acid, 2-phenyl-, dec-2-yl ester                                      |
| 39   | 8.728  | 8.705  | 8.765  | 644557    | 5,6,11,12-Tetrahydrodibenz(b,f)azocine                                       |
| 40   | 8.819  | 8.765  | 8.845  | 1172996   | Hexadecane   |
| 41   | 8.890  | 8.845  | 8.935  | 748575    | Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-   |
| 42   | 9.137  | 9.095  | 9.170  | 1392036   | 1-Hexadecanol  |
| 43   | 9.197  | 9.170  | 9.250  | 2385100   | Cyclononasiloxane, octadecamethyl-   |
| 44   | 9.399  | 9.250  | 9.445  | 25016450  | Hexadecanoic acid, methyl ester  |
| 45   | 9.832  | 9.795  | 9.870  | 396707    | Heneicosane  |
| 46   | 9.984  | 9.955  | 10.015 | 1299125   | Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-   |
| 47   | 10.192 | 10.165 | 10.235 | 936620    | 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-                                      |
| 48   | 11.065 | 11.035 | 11.115 | 1378693   | 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,5-diphenyl-                                  |
| 49   | 11.474 | 11.435 | 11.520 | 510760    | Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester                                    |
| 50   | 11.998 | 11.950 | 12.060 | 2553662   | Bis(2-ethylhexyl) phthalate  |
|      |        |        |        | 208753600 |  |

