令和６年度 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

室内空気汚染化学物質対策の推進に資する総合的研究

室内空気中化学物質の標準試験法の整備

室内濃度指針値が設定された準揮発性有機化合物の固相吸着-溶媒抽出-液体クロマトグラフィー/質量分析法の開発

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　村木　沙織　横浜市衛生研究所　理化学検査研究課　技術職員
田中　礼子　横浜市衛生研究所　理化学検査研究課　医務職員
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

「室内空気中化学物質の測定マニュアル（統合版）」には，準揮発性有機化合物(SVOC)の測定方法としてガスクロマトグラフィー／質量分析法(GC/MS)による標準試験法が示されている。GC/MS の標準キャリヤーガスにはヘリウムが汎用されているが，昨今のヘリウムガス供給不足により代替試験法の開発が求められている。本研究では SVOC に分類される殺虫剤 3 種およびフタル酸エステル 2 種の一斉分析法として，既存の 2 つの方法とは別に，固相吸着-溶媒抽出- LC/MS（SE-LC/MS）の開発を目的とした。

本研究の結果，室内濃度指針値の設定された SVOC を同時分析する分離・分析条件を確立し，検出感度として十分な定量下限値が得られた。また，添加回収試験および安定性試験においても良好な結果が得られたことから，多機関バリデーション試験により標準試験法としての妥当性を検証していく。

A. 目的

「室内空気中化学物質の測定マニュアル（統合版）」[1]には，準揮発性有機化合物(SVOC)の測定方法としてガスクロマトグラフィー／質量分析法(GC/MS)による標準試験法が示されている。GC/MS の標準キャリヤーガスにはヘリウムが汎用されているが，昨今のヘリウムガス供給不足により代替試験法の開発が求められている。本研究では SVOC に分類される殺虫剤 3 種およびフタル酸エステル 2 種の一斉分析法として，既存の 2 つの方法とは別に，固相吸着-溶媒抽出- LC/MS（SE-LC/MS）の開発を目的とした。

B. 方法

1. 試薬

殺虫剤は，富士フイルム和光純薬社製のクロルピリホス標準物質（Traceable Reference Material），ダイアジノン標準物質（TraceSure）および BPMC

標準品（フェノブカルブ，残留農薬試験用）を用いた。

フタル酸エステル類は，関東化学社製のフタル酸エステル類混合標準液（9 種）（環境分析用，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-*n*-ブチルベンジル（BBP），フタル酸ジペンチル（DPP），フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）およびフタル酸ジ-*n*-ヘキシル（DnHP）各 100 mg/L アセトン溶液）を用いた。

内部標準物質は，関東化学社製のクロルピリホス-d_{10} 標準原液（残留農薬試験用，1 mg/mL ノナン溶液）およびフタル酸エステル類混合内部標準液（5 種）（水質試験用，DnBP-d_4, DEHP-d_4, DEP-d_4, BBP-d_4 およびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d_8 各 100 mg/L ヘキサン溶液）を用いた。

アセトニトリルは関東化学社製フタル酸エステル試験用，メタノールは関東化学社製フタル酸エステル試験用および LC/MS 用，アセトンは富士フイルム和光純薬社製残留農薬・PCB 測定用 5,000 倍濃縮検定品，ぎ酸アンモニウムは関東化学社製の高速液体クロマトグラフィー用 1 mol/L ぎ酸アンモニウム溶液を用いた。

捕集剤はジーエルサイエンス社製 AERO LE Cartridge SDB400HF を用いた。

2. 測定対象物質

殺虫剤は，室内濃度指針値[2]（指針値）が設定されているクロルピリホス，フェノブカルブおよびダイアジノンの 3 物質とした。フタル酸エステル類は，指針値が設定されている DnBP および DEHP に DEP, DPrP, DiBP, BBP, DPP, DCHP および DnHP を加えた 9 物質とした。

3. 器具，装置および分析条件

通気ポンプは MP-W5S（柴田科学社製）および SP208-10L（ジーエルサイエンス社製），捕集ホルダーは AERO ホルダーおよび AERO ホルダーカートリッジ 2 連結用 ASSY（ジーエルサイエンス社製）を用いた。

LC/MS は Nexera XR / LCMS-8045（島津製作所社製）を用いた。分析カラムは長さ 100 mm の Waters 社製 ACQUITY UPLC BEH C18（内径 2.1 mm，粒子径 1.7 µm）および XBridge C18（内径 2.1 mm，粒子径 5.0 µm），ジーエルサイエンス社製 InertSustain Swift C18（内径 2.1 mm，粒子径 1.9 µm）および InertSustain C18 HP（内径 2.1 mm，粒子径 3.0 µm），Imtakt 社製 Cadenza CX-C18 UP（内径 2.0 mm，粒子径 3.0 µm），Agilent Technologies 社製 ZORBAX SB-C18（内径 2.1 mm，粒子径 3.5 µm）ならびに長さ 150 mm の Imtakt 社製 Cadenza CX-C18 UP（内径 2.0 mm，粒子径 3.0 µm）を用いた。ディレイカラム（移動相ミキサーとサンプルインジェクターの間に設置するカラム）は Waters 社製 ACQUITY UPLC BEH C18（内径 2.1 mm，長さ 30 mm，粒子径 1.7 µm）を用いた。

4. LC/MS 分析条件の設定

まず，ACQUITY UPLC H-Class / SQ Detector（Waters 社製）を用いた昨年度の研究結果から Nexera XR / LCMS-8045 で分析する条件（分析条件 A）を**表 1** および**表 2** のとおり設定した。次に，分析条件 A をもとに長さ 100 mm，内径 2.0 mm または 2.1 mm のカラム 6 種について最大圧力と測定対象 12 物質の分離を比較した。この結果をもとに，ディレイカラムを用いて分析する条件（分析条件 B）を設定した。

5. 溶媒抽出条件の検証

昨年度の研究では捕集剤から測定対象物質をアセトン抽出後，遠心上清を濃縮乾固し，その残留物をアセトニトリルで溶解（アセトニトリル転溶）して LC-MS 分析を行ったが，今年度の研究では，回収率の低下を防ぐためにアセトニトリル転溶を行わずに直接遠心上清（アセトン溶液）を LC-MS 分析することが可能か否か，検量線，検出および

定量下限値，ならびに添加回収試験の結果を比較することにより検証した。

5.1 検量線

昨年度の研究に準じて分析試料を次のとおり調製し，内標準法により作成した検量線の直線性を確認した。

検量線溶液は，殺虫剤各標準物質およびフタル酸エステル類 9 種混合標準液から，各殺虫剤濃度が 0.001，0.002，0.005，0.01，0.02 μg/mL，各フタル酸エステル類濃度が 0.01，0.02，0.05，0.1，0.2 μg/mL となるようアセトニトリルまたはアセトンで調製した。添加用混合内部標準液は，クロルピリホス-d_{10} 標準原液およびフタル酸エステル類 5 種混合内部標準液から，クロルピリホス-d_{10} 濃度が 0.1 μg/mL または 0.5 μg/mL，各フタル酸エステル類 d_4 体濃度が 1 μg/mL となるようアセトニトリルまたはアセトンで調製した。各検量線溶液を 1 mL 正確に採り，添加用混合内部標準液 100 μL 加え，分析条件 B により測定した。

5.2 検出下限値および定量下限値

各殺虫剤濃度が 0.001 μg/mL，各フタル酸エステル類濃度が 0.01 μg/mL となるよう，アセトニトリルまたはアセトンで調製した検量線溶液を 5.1 と同様に 5 回測定し，検出下限値は標準偏差（σ）の 3 倍，定量下限値は 10 倍として算出した[1)]。

5.3 添加回収試験

5.3.1 添加量の設定

捕集剤への添加量は昨年度の研究と同様に，試験溶液 5 mL，積算捕集量 4,320 L（3 L/min で 24 時間）の条件下で，殺虫剤についてはクロルピリホス（小児）の指針値である 0.1 μg/m^3 の 1/10 以下となるよう，各 30 ng/Cartridge（0.00694 μg/m^3）に設定した。フタル酸エステル類については DnBP の指針値である 17 μg/m^3 の 1/100 以下となるよう，各 600 ng（0.139 μg/m^3）に設定した。

5.3.2 添加回収用試料の調製

捕集剤のフィルター部に，各 1 μg/mL に調製した殺虫剤 3 種混合標準液（アセトン溶液）を 30 μL 添加後，続いてフタル酸エステル類混合標準液（9 種）を 6 μL 添加し，室温下で溶媒を乾燥させた。添加回収試験用試料は n=5 で調製し，捕集剤ブランク試料も n=1 で調製した。捕集剤用運搬保管容器（AERO コンテナー）に入れ 24 時間静置した。

5.3.3 分析試料の調製

昨年度の研究に準じて分析試料を次のとおり調製した。

添加回収試験用試料および捕集剤ブランク試料は，フィルターおよび捕集剤を 10 mL 試験管に採り，アセトン 5 mL を正確に加え，20 分間超音波抽出後 3,000 rpm で 10 分間遠心処理した。その上清を各 1 mL，2 試料分取し，一方は 5.1 に従い調製した添加用混合内部標準溶液を 100 μL 加え分析試料とした。他方は窒素ガス気流下で濃縮乾固し，その残留物にアセトニトリル 1 mL を正確に加えて溶解（アセトニトリル転溶）し，添加用混合内部標準溶液を 100 μL 加え分析試料とした。

6. 室内空気を通気した添加回収試験

6.1 通気量および添加量の設定

室内空気の通気量は,「室内空気中化学物質の測定マニュアル（統合版）」に示された平常実態把握法における SVOC の試料採取流量である「1～10 L/min 程度」から，3 L/min および 10 L/min に設定した。捕集剤への添加量は，積算捕集量 4,320 L（3 L/min で 24 時間）の条件では 5.3.1 に従った。積算捕集量 14,400 L（10 L/min で 24 時間）の条件では 5.3.1 に準じ，殺虫剤については 0.1 μg/m^3 の 1/10 以下となるよう各 150 ng/Cartridge（0.0104 μg/m^3）に，フタル酸エステル類については 17 μg/m3 の 1/100 以下となるよう各 1,200 ng（0.0833 μg/m^3）に設定した。

6.2 通気方法の設定

捕集剤を単品（シングル）または 2 連結（ダブル）により添加回収試験を実施した。シングルでは混合標準液を添加した捕集剤を AERO ホルダーに取り付け，通気ポンプに接続した。ダブルでは添加していない捕集剤（前段）と添加した捕集剤（後段）を AERO ホルダーカートリッジ 2 連結用 ASSY で連結させ，通気ポンプに接続した。

6.3 添加回収用試料の調製

捕集剤への添加方法は積算捕集量 4,320 L（3 L/min で 24 時間）の条件では 5.3.2 に従った。積算捕集量 14,400 L（10 L/min で 24 時間）の条件では 5.3.2 に準じ，各 5 μg/mL に調製した殺虫剤 3 種混合標準液（アセトン溶液）を 30 μL 添加後，続いてフタル酸エステル類混合標準液（9 種）を 12 μL 添加した。添加回収試験用試料は n=3 で調製し，通気ポンプに接続して 24 時間室内空気を通気後，5.3.3 に従い遠心上清（アセトン溶液）に添加用混合内部標準溶液を加え分析試料とした。

7. 注入限界量の確認

指針値設定 5 物質について，絶対注入量が各殺虫剤 12.5, 25, 50, 125, 250, 500, 1,250, 2,500, 5,000, 12,500 pg，各フタル酸エステル類 5，10, 25，50，100，250，500，1,000，2,500，5,000, 10,000 pg となるよう標準液を測定し，注入限界量を確認した。

8. 安定性試験

6 に準じて 8.1 のとおり添加回収試験を行い，これを 0 日間保管とした（n=3）。また，殺虫剤およびフタル酸エステル類を添加した捕集剤をアルミホイルで包み，これを活性炭入りのステンレス製密閉缶に入れ，室温で 1，3 および 7 日間保管した。保管後室内空気を通気し，安定性を確認した（通気なしで 1, 3 および 7 日間室温保管, 各 n=3）。さらに，添加後ただちに通気した捕集剤を同様に 1，3 および 7 日間室温保管し，安定性を確認した（通気後 1，3 および 7 日間保管，各 n=3）。

8.1 添加および通気条件の設定ならびに分析試料の調製

捕集剤への添加量は 5.3.1 に従った。添加方法は 5.3.2 に準じ，殺虫剤各 0.5 μg/mL およびフタル酸エステル類各 10 μg/mL に調製した 12 種混合標準液（アセトン溶液）を 60 μL 添加した。積算捕集量は 4,320 L（3 L/min で 24 時間），通気方法は 6.2 に従いダブルで実施し，5.3.3 に従い遠心上清（アセトン溶液）に添加用混合内部標準溶液を加え分析試料とした。捕集剤ブランク試料（n=1）については開封後ただちに抽出し，同様に分析試料を調製した。

C. 結果および考察

1. LC/MS 分析条件の設定

標準液（12 物質各 0. 1 μg /mL アセトニトリル溶液）を分析条件 A により 5.1 と同様に測定したところ，**図 1** のとおり分離した。また，アセトニトリルを測定したところ，システム由来とみられる DEHP のピークが認められたことから，移動相やシステムに由来する DEHP 低減のためディレイカラムの設置を試みた。分析条件 A での最大圧力は 60 MPa とシステム耐圧（70 MPa）に近く，圧力上昇に対応できないことが懸念された。そこで，長さ 100 mm，内径 2.0 mm または 2.1 mm のカラム 5 種で先の標準液を同様に測定し，その最大圧力および分離を確認し，結果を**表 3** および**図 1** に示した。最大圧力が 12 MPa と最も低かった XBridge C18 を分析カラムとしてディレイカラムを設置したところ，システム由来の DEHP は検量線下限値の 1/5 以下に低減された。ディレイカラム設置時の圧力は 34 MPa とシステム耐圧まで余裕があったため，DiBP と DnBP の分離度[3)]が最大であった Cadenza CX-C18 UP の，長さ 150 mm カラムを分析カラムとして以下の実験を行った（**表 1** および**表 2**，分析条件 B）。

2. 溶媒抽出条件の検証

2.1 検量線

表 2 に示した内部標準物質により補正した検量線の直線性を**表 4** に示した。殺虫剤は 0.001-0.02 μg/L, フタル酸エステル類は 0.01-0.2 μg/mL の濃度範囲で決定係数(R^2)は 0.9967～0.9999 となり，調製溶媒によらず良好な直線性を示した。

2.2 検出下限値および定量下限値の算出結果

試験溶液 5 mL，積算捕集量 4,320 L（流量 3 L/min で 24 時間)の条件で検出下限値および定量下限値を算出し，結果を**表 5** に示した。定量下限値は殺虫剤で 0.000146～0.00115 μg/m^3，フタル酸エステル類で 0.000493～0.00613 μg/m^3 となり，調製溶媒によらず検量線下限値相当量（殺虫剤：0.00116 μg/m^3，フタル酸エステル類：0.0116 μg/m^3）を下回った。殺虫剤はクロルピリホス（小児）の指針値 0.1 μg/m^3 の 1/10 以下まで，フタル酸エステル類は DnBP の指針値 17 μg/m^3 の 1/100 以下まで測定できると考えられた。

2.3 添加回収試験

回収率および精度を**表 6** に示した。捕集剤ブランク試料はいずれの測定対象物質も検量線下限値未満であり，アセトニトリル転溶ありの回収率は 79.2～98.9%，相対標準偏差は 0.961～7.93%，転溶なしの回収率は 86.4～102%，相対標準偏差は 1.24～7.73%と，転溶の有無によらず良好であった。この結果から，より簡易な，遠心上清（アセトン溶液）を直接 LC-MS 分析する方法を採用することとし，以下の実験を行った。

3. 室内空気を通気した添加回収試験

回収率，回収量および精度を**表 7** および**表 8** に示した。捕集剤単品（シングル）では室内濃度指針値設定化学物質である DnBP および DEHP の回収率が流量 3 L/min で 129%および 168%，流量 10 L/min で 122%および 211%となった。一方，捕集剤2連結(ダブル)では前段(未添加)でDnBP, DEHP，DEP および DiBP の 4 物質が検出され，後段での 12 物質の回収率は流量 3 L/min で 83.6～107%，10 L/min で 74.2～98.6%と良好であった。ダブルでは前段でバックグラウンドの SVOC を捕集することにより，後段において室内空気中に常在する SVOC の影響を排除した通気の添加回収試験を実施することができると考えられた。

4. 注入限界量の確認

飽和しない最大注入量を注入限界量とし，その量を上限値として作成した絶対検量線を**図 2** に示した。注入限界量はフェノブカルブが 2,500 pg, ダイアジノンが 1,250 pg, クロルピリホスが 5,000 pg，DnBP および DEHP が 1,000 pg であった。室内空気を通気した添加回収試験（B.6）における最大注入量は各殺虫剤 250 pg，各フタル酸エステル類 500 pg であったが，作成した検量線の 0-500 pg 範囲の拡大から，定量下限値を維持した上限値の拡大が期待された。

5. 安定性試験

回収率および精度を**表 9** に示した。捕集剤ブランク試料から検出された物質についてはその濃度を減算し，回収率とした。指針値設定 5 物質において, 0 日間保管の回収率を 100%としたときの各保管期間での回収率（残存率）は通気なし（室温保管）では 95.5～114%, 通気後（室温保管）では 91.3～110%であり，通気なし（室温保管）または通気後（室温保管）7 日間では顕著な回収率の変化はみられなかった（**図 3** および**図 4**)。その他のフタル酸エステル類についても回収率（残存率）は概ね良好であった。

D. まとめ

本研究は SE-LC/MS を用いた SVOC の標準試験法の開発を目的とした。その結果，室内濃度指針値の設定された SVOC を同時分析する分離・分析条件を確立し，検出感度として十分な定量下限値が得られた。また，添加回収試験および安定性

試験においても良好な結果が得られた。今後は多機関バリデーション試験により標準試験法としての妥当性を検証する。

【参考文献】

1) 厚生労働省医薬局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：室内空気中化学物質の測定マニュアル（統合版），令和 7 年 1 月 17 日付医薬薬審発 0117 第 4 号別添
2) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：室内濃度指針値一覧, http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html
3) 第十八改正日本薬局方 第一追補，一般試験法 2.00 クロマトグラフィー総論，分離度(*R*s), https://www.pmda.go.jp/files/000242610.pdf

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 書籍等刊行物

1) 酒井信夫：化学物質 室内濃度指針値，レギュラトリーサイエンス教材ポイントシリーズ，ファームテクジャパン，**40**，86-88：株式会社じほう（2024）

3. 学会発表

1) 吉冨太一，西以和貴，田原麻衣子，上村仁，酒井信夫：室内濃度指針値が策定された準揮発性有機化合物の一斉分析法の構築と住宅における実態調査, 第 32 回環境化学討論会, 広島, 2024 年 7 月
2) 酒井信夫，田辺新一，伊藤一秀，田原麻衣子，香川（田中）聡子，神野透人：衛生試験法・注解の国際標準化と行政的利活用について，フォーラム 2024 衛生薬学･環境トキシコロジー, 仙台，2024 年 9 月
3) 大嶋直浩, 髙木規峰野, 酒井信夫, 内山奈穂子, 千葉真弘，西堀祐司，宮手公輔，大槻良子，橋本ルイコ，大竹正芳，角田徳子，上村仁，田中礼子，高居久義，三宅崇弘，堀井裕子，望月映希, 羽田好孝, 山本優子, 若山貴成, 吉田俊明, 古市裕子，吉野共広，伊達英代，谷脇妙，島田友梨，出口雄也，田崎盛也：令和 5 年度 室内空気環境汚染に関する全国実態調査，第 61 回全国衛生化学技術協議会年会，大阪，2024 年 11 月
4) 酒井信夫, 田原麻衣子, 神野透人, 香川（田中）聡子，田辺新一，東賢一：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会が示す「室内空気中化学物質の測定マニュアル（統合版）」について, 2024 年室内環境学会学術大会, 札幌, 2024 年 11 月
5) 村木沙織，田原麻衣子，田中礼子，酒井信夫：LC/MS を用いた室内空気中 SVOC の標準試験法の開発（第 1 報），2024 年室内環境学会学術大会，札幌，2024 年 11 月
6) 田原麻衣子，村木沙織，田中礼子，酒井信夫：LC/MS を用いた室内空気中 SVOC の標準試験法の開発(第 2 報), 日本薬学会第 145 年会, 福岡，2025 年 3 月

G. 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

表 1　LC 条件および MS 条件

	分析条件 A	分析条件 B
LC 条件		
分析カラム	ACQUITY UPLC BEH C18	Cadenza CX-C18 UP
（内径×長さ, 粒子径）	（2.1 mm×100 mm，1.7 µm，Waters 社製）	（2.0 mm×150 mm，3.0 µm，Imtakt 社製）
ディレイカラム	-	ACQUITY UPLC BEH C18
（内径×長さ, 粒子径）		（2.1 mm×30 mm，1.7 µm，Waters 社製）
オーブン温度	40 ℃	40 ℃
注入量	2.0 µL	0.5-2.5 µL
流量	0.35 mL/min	0.35 mL/min
分析時間	28.0 min	38.0 min
グラジエント条件	A: 10 mM ぎ酸アンモニウム溶液	A: 10 mM ぎ酸アンモニウム溶液
	B: メタノール	B: メタノール
	0-1 min. 60%B，1-15 min 60-95%B，15-19 min.	0-1.5 min. 60%B, 1.5-22.5 min 60-95%B, 22.5-
	95%B，19-21 min. 95-60%B	28.5 min. 95%B，28.5-30.5 min. 95-60%B
MS 条件		
イオン化法	ESI+	ESI+
インターフェイス温度	300 ℃	300 ℃
DL 温度	250 ℃	250 ℃
ヒートブロック温度	400 ℃	400 ℃
ネブライザーガス流量	1.5 L/min	1.5 L/min
ヒーティングガス流量	10 L/min	10 L/min
ドライイングガス流量	10 L/min	10 L/min

表 2　測定対象物質および内部標準物質の MS（SIR）条件

		分析条件 A		分析条件 B		内部標準物質
		保持時間（min）	定量イオン（*m/z*）	保持時間（min）	定量イオン（*m/z*）	
測定対象物質	略号					
フェノブカルブ		3.2	208	3.2	208	クロルピリホス-d_{10}
ダイアジノン		6.1	305	6.4	305	クロルピリホス-d_{10}
クロルピリホス		9.5	352	13.0	350	クロルピリホス-d_{10}
フタル酸ジ-*n*-ブチル	DnBP	7.9	279	8.9	279	DnBP-d_4
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	DEHP	15.5	391	19.9	391	DEHP-d_4
フタル酸ジエチル	DEP	2.7	223	2.8	223	DEP-d_4
フタル酸ジ-*n*-プロピル	DnPrP	4.9	251	5.1	251	DEP-d_4
フタル酸ジイソブチル	DiBP	7.6	279	8.3	279	DnBP-d_4
フタル酸-*n*-ブチルベンジル	BBP	7.7	313	9.5	313	BBP-d_4
フタル酸ジペンチル	DnPP	10.6	307	12.7	307	DnBP-d_4 または DEHP-d_4
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	10.6	331	13.0	331	DnBP-d_4 または DEHP-d_4
フタル酸ジ-*n*-ヘキシル	DnHP	12.8	335	16.1	335	DnBP-d_4 または DEHP-d_4
内部標準物質	略号					
クロルピリホス-d_{10}		9.3	360	12.8	360	-
フタル酸ジ-*n*-ブチル-d_4	DnBP-d_4	7.8	283	8.8	283	-
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d_4	DEHP-d_4	15.4	395	19.8	395	-
フタル酸ジエチル-d_4	DEP-d_4	2.6	227	2.8	227	-
フタル酸-*n*-ブチルベンジル-d_4	BBP-d_4	7.7	317	9.4	317	-

表 3　分析カラム（長さ 100 mm）による最大圧力および分離度の比較

分析カラム	内径（mm）	粒子径（μm）	最大圧力（MPa）	DiBP と DnBP の分離度
分析条件 A：ACQUITY UPLC BEH C18（Waters 社製）	2.1	1.7	60	1.41
InertSustain Swift C18（ジーエルサイエンス社製）	2.1	1.9	55	1.44
Cadenza CX-C18 UP（Imtakt 社製）	2.0	3.0	23	1.55
InertSustain C18 HP（ジーエルサイエンス社製）	2.1	3.0	21	1.24
ZORBAX SB-C18（Agilent 社製）	2.1	3.5	18	1.17
XBridge C18（Waters 社製）	2.1	5.0	12	1.02

表 4　検量線の直線性

測定対象物質	濃度範囲（μg /mL）	アセトニトリルで調製 決定係数 R^2	アセトンで調製 決定係数 R^2
フェノブカルブ	0.001 -0.02	0.9996	0.9995
ダイアジノン	0.001 -0.02	0.9987	0.9988
クロルピリホス	0.001 -0.02	0.9991	0.9973
DnBP	0.01　-0.2	0.9999	0.9995
DEHP	0.01　-0.2	0.9997	0.9995
DEP	0.01　-0.2	0.9999	0.9997
DnPrP	0.01　-0.2	0.9999	0.9994
DiBP	0.01　-0.2	0.9998	0.9992
BBP	0.01　-0.2	0.9999	0.9994
DnPP	0.01　-0.2	0.9980	0.9993
DCHP	0.01　-0.2	0.9978	0.9996
DnHP	0.01　-0.2	0.9967	0.9995

表 5　検出下限値および定量下限値（単位：μg/m³）

測定対象物質	アセトニトリルで調製		アセトンで調製	
	検出下限値 (3σ)	定量下限値 (10σ)	検出下限値 (3σ)	定量下限値 (10σ)
殺虫剤				
フェノブカルブ	0.0000672	0.000224	0.000324	0.00108
ダイアジノン	0.0000439	0.000146	0.000208	0.000692
クロルピリホス	0.000190	0.000632	0.000346	0.00115
0.001 μg/mL 相当量	-	0.00116	-	0.00116
フタル酸エステル類				
DnBP	0.000527	0.00176	0.000755	0.00252
DEHP	0.000686	0.00229	0.000648	0.00216
DEP	0.000673	0.00224	0.000975	0.00325
DnPrP	0.000697	0.00232	0.00118	0.00394
DiBP	0.000450	0.00150	0.00184	0.00613
BBP	0.000148	0.000493	0.000618	0.00206
DnPP	0.000241	0.000804	0.000729	0.00243
DCHP	0.000414	0.00138	0.000906	0.00302
DnHP	0.00120	0.00401	0.00108	0.00360
0.01 μg/mL 相当量	-	0.0116	-	0.0116

下線：最大値

表 6　添加回収試験結果（通気なし，24 時間，n=5）

測定対象物質	アセトニトリル転溶あり（アセトニトリル溶液）		アセトニトリル転溶なし（アセトン溶液）	
	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	98.6	3.62	101	3.38
ダイアジノン	97.2	4.96	102	7.73
クロルピリホス	92.6	7.93	86.4	6.21
DnBP	96.7	1.04	95.9	1.24
DEHP	98.9	1.99	97.7	2.06
DEP	79.2	1.39	88.8	1.42
DnPrP	89.5	2.29	94.5	1.78
DiBP	93.5	1.45	97.2	4.08
BBP	94.1	1.87	94.1	1.91
DnPP	94.2	6.77	88.6	5.18
DCHP	95.9	3.67	87.8	5.63
DnHP	95.7	0.961	89.4	4.99

表 7　添加回収試験結果（室内空気を 3 L/min 通気，24 時間）

測定対象物質	捕集剤 2 連結（ダブル）（n=3）						捕集剤単品（シングル）（n=3）			通気なし（n=1）	
	前段（バックグラウンド）			後段（添加）							
	濃度 (μg/m³)	捕集量 (ng)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	回収量 (ng)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	回収量 (ng)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	回収量 (ng)
フェノブカルブ	<0.00231			107	32.1	2.08	107	32.2	1.59	102	30.7
ダイアジノン	<0.00231			94.7	28.4	1.42	77.3	23.2	15.5	102	30.7
クロルピリホス	<0.00231			83.6	25.1	2.53	72.8	21.8	6.81	84.8	25.4
DnBP	0.0450	194	9.51	104	621	1.63	129	771	0.496	99.5	597
DEHP	0.0934	403	4.47	99.3	596	0.869	168	1010	0.895	98.2	589
DEP	0.0379	164	6.66	94.8	569	1.97	111	667	1.93	92.4	554
DnPrP	<0.0116			96.7	580	0.689	98.7	592	1.49	88.9	533
DiBP	0.0198	85.6	6.68	98.8	593	0.543	114	681	1.74	96.3	578
BBP	<0.0116			94.1	564	0.332	94.8	569	2.52	90.8	545
DnPP	<0.0116			90.5	543	0.538	93.8	563	1.31	87.9	527
DCHP	<0.0116			89.0	534	0.371	90.0	540	0.673	86.8	521
DnHP	<0.0116			97.9	588	0.481	97.6	586	0.694	95.6	574

表 8　添加回収試験結果（室内空気を 10 L/min 通気，24 時間）

測定対象物質	ダブル（n=3）						シングル（n=3）		
	前段（バックグラウンド）			後段（添加）					
	濃度 ($\mu g/m^3$)	捕集量 (ng)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	回収量 (ng)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	回収量 (ng)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	<0.00174			83.0	124	1.17	76.6	115	3.48
ダイアジノン	<0.00174			74.2	111	2.95	71.2	107	4.09
クロルピリホス	<0.00174			86.1	129	1.66	83.1	125	3.29
DnBP	0.0357	515	5.60	98.6	1180	3.70	122	1460	2.34
DEHP	0.0939	1350	3.51	95.2	1140	1.47	211	2530	1.23
DEP	0.0130	187	6.79	90.9	1090	2.77	92.3	1110	2.30
DnPrP	<0.00347			83.5	1000	2.03	78.5	943	2.37
DiBP	0.00465	66.9	4.40	81.1	973	1.74	80.4	965	3.42
BBP	<0.00347			93.0	1120	1.44	95.0	1140	0.553
DnPP	<0.00347			92.6	1110	3.18	96.3	1160	2.84
DCHP	<0.00347			93.3	1120	1.50	94.6	1140	1.17
DnHP	<0.00347			94.4	1130	2.04	97.4	1170	2.97

表 9　安定性試験結果

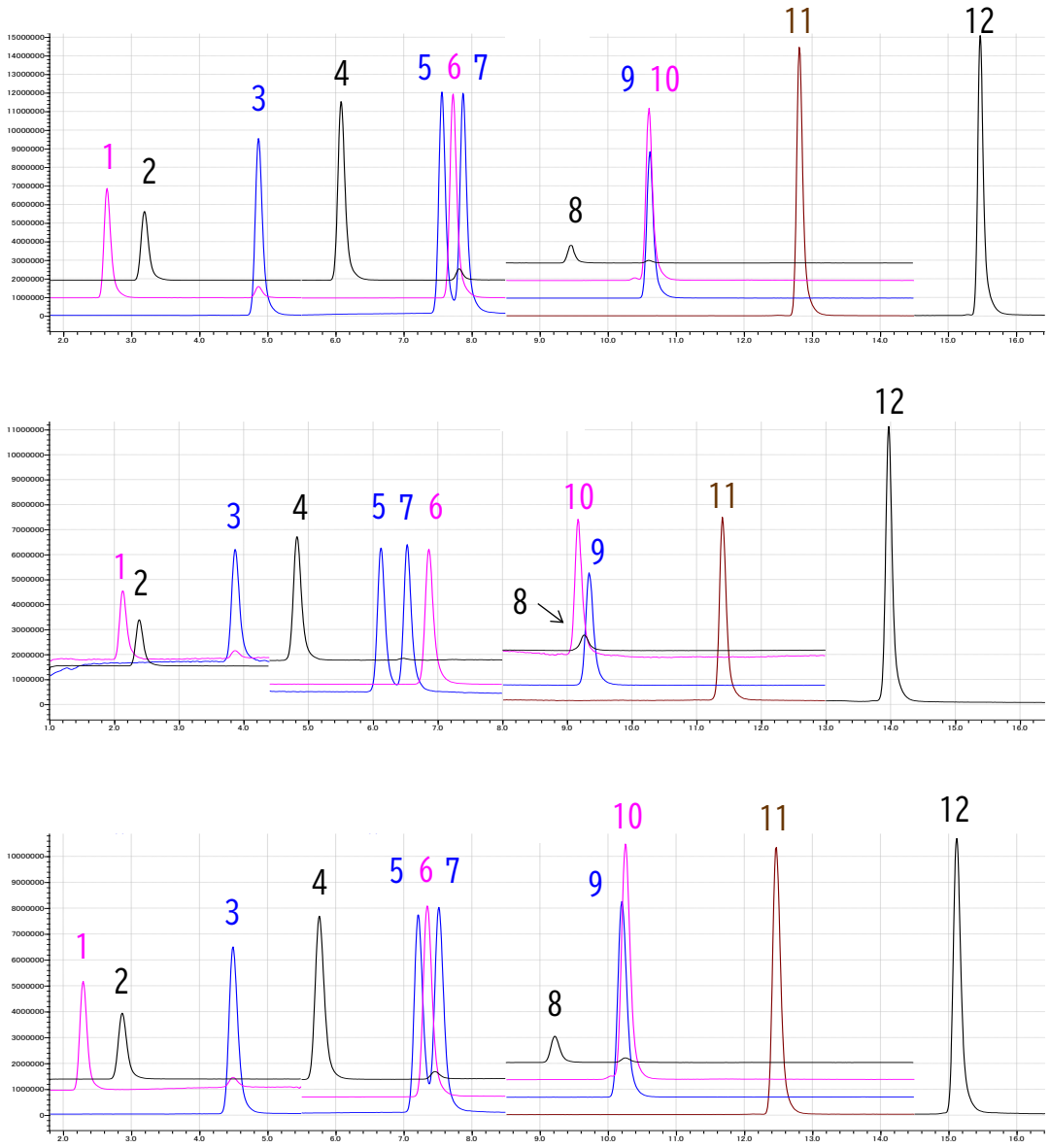
測定対象物質	0 日間		通気なし（室温保管）						通気後（室温保管）					
			1 日間		3 日間		7 日間		1 日間		3 日間		7 日間	
	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)	回収率 (%)	精度 (RSD%)
フェノブカルブ	98.2	1.29	95.0	2.24	98.0	1.49	95.3	3.70	98.1	3.80	100	1.45	95.9	1.64
ダイアジノン	77.8	2.29	76.1	0.438	84.1	3.10	79.4	4.42	73.9	10.2	74.3	2.63	71.0	7.15
クロルピリホス	75.2	4.48	75.6	2.87	85.5	1.57	79.4	3.52	79.1	7.52	83.0	3.27	77.3	7.14
DnBP	92.0	2.25	89.1	0.790	87.8[*1]	4.10[*1]	90.3	3.77	92.6	0.882	88.2[*1]	5.67[*1]	90.1	3.70
DEHP	86.7	1.94	85.0	2.15	87.2	0.685	87.8	3.76	89.9	0.578	91.6	1.03	87.9	3.13
DEP	90.2	3.55	89.8	1.37	90.8	2.77	90.3	2.66	93.2	2.09	93.6	1.49	87.5	3.87
DPrP	90.1	2.58	88.1	1.55	86.7	3.10	89.4	0.839	91.3	0.360	90.0	0.940	89.9	3.15
DiBP	91.3	1.82	89.0	0.300	88.6[*1]	2.85[*1]	89.8	3.11	92.6	0.392	90.3[*1]	2.86[*1]	89.9	3.30
BBP	86.8	0.980	85.3	0.536	83.1	0.876	84.1	1.93	89.4	1.13	87.9	1.30	86.8	2.65
DPP	89.6	0.875	88.1	0.335	83.9	0.926	82.5	2.08	90.4	0.724	88.9	1.17	86.1	3.46
DCHP	88.0	0.365	85.8	1.52	83.3	0.888	82.1	2.32	88.1	0.544	87.9	0.609	85.1	2.59
DnHP	88.6	0.609	87.0	1.73	83.5	0.666	83.4	2.49	89.9	0.357	88.9	1.26	86.2	2.39

[*1]：捕集剤ブランク試料から検出された値（n=1）を減算した。

(A)

(B)

(C)



1: DEP (*m/z* 223), 2: フェノブカルブ (*m/z* 208), 3: DnPrP (*m/z* 251), 4: ダイアジノン (*m/z* 305), 5: DiBP (*m/z* 279), 6: BBP (*m/z* 313), 7: DnBP (*m/z* 279), 8: クロルピリホス (*m/z* 352), 9: DnPP (*m/z* 307), 10: DCHP (*m/z* 331), 11: DnHP (*m/z* 335), 12: DEHP (*m/z* 391)

図 1　分析カラム（長さ 100 mm，内径 2.0 または 2.1 mm）による分離の比較

（A）分析条件 A：ACQUITY UPLC BEH C18（Waters 社製，粒子径 1.7 µm），
（B）Cadenza CX-C18 UP（Imtakt 社製，粒子径 3.0 µm），
（C）XBridge C18（Waters 社製，粒子径 5.0 µm）

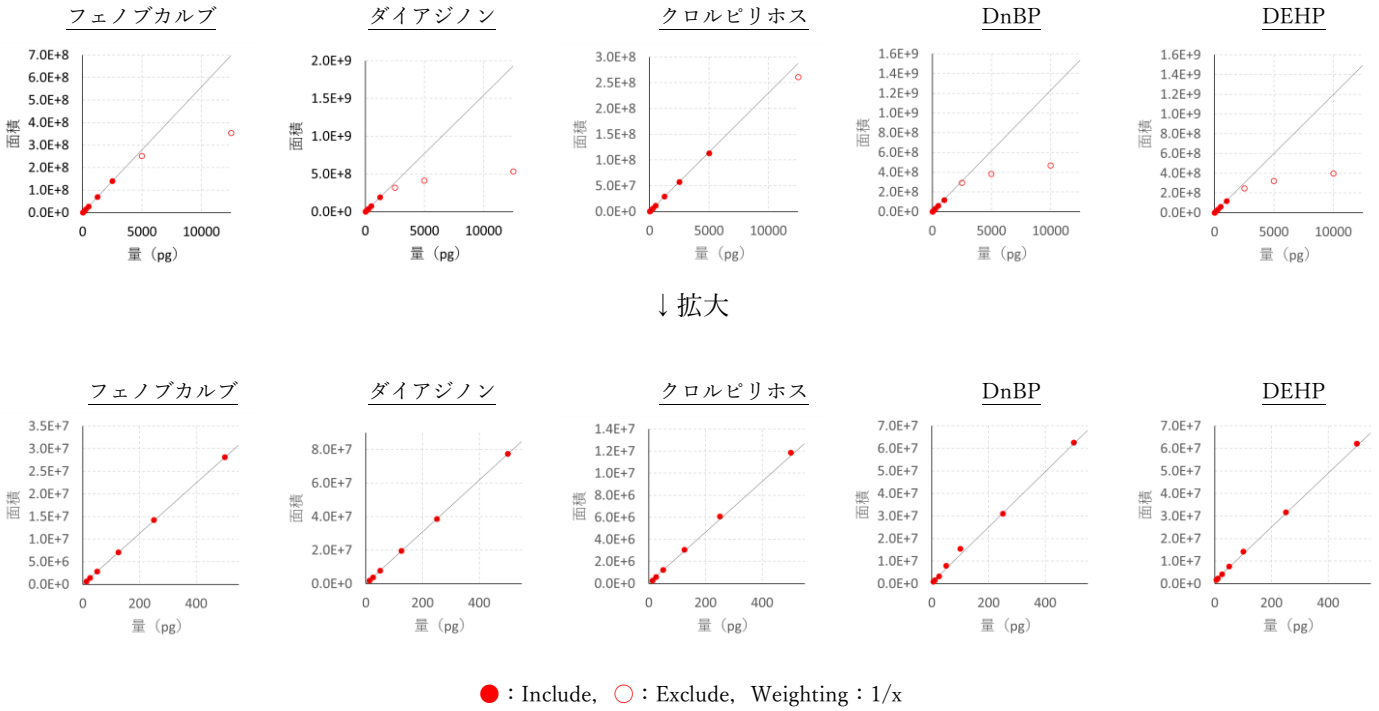


図２　注入限界量の確認

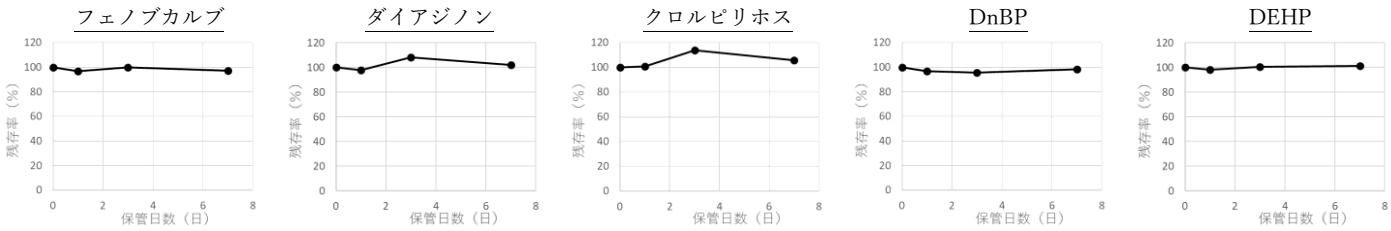


図３　通気なし（室温保管）日数と残存率

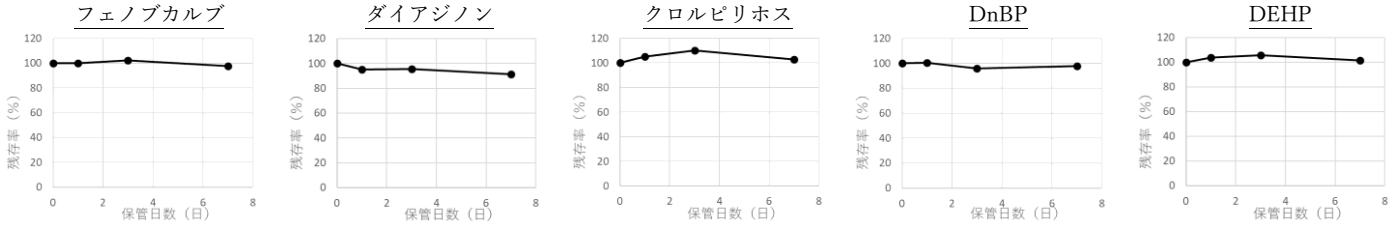


図４　通気後（室温保管）日数と残存率