

室内空気中の揮発性有機化合物測定方法に関する検討

竹熊美貴子 三宅定明 高野真理子* 石井里枝

Studies on the method for measuring indoor air pollution

Mikiko Takekuma, Sadaaki Miyake, Mariko Takano and Rie Ishii

はじめに

私たちは空気中に含まれるさまざまな化学物質を知らず知らずのうちに体内に取り込んでいる。一般的に、空気から化学物質を摂取した場合、肺胞から直接血流に乗り、全身を廻るため吸収効率が低いと言われる¹⁾。一方、日本人の平均在宅時間は一日15.8時間²⁾であり、また、一日の平均呼吸率が17.3 m³/日³⁾であることから、私たちは自宅で11,400 Lの空気を吸っていることになる。実際に、室内空气中に存在する化学物質の種類や濃度は、建築材料や生活様式、気密性能、換気量等により、住宅・建築物ごとに異なり、また、空気中の化学物質には非意図的に存在するものが多くあるため、それぞれの化学物質に対する暴露評価を行うためには実態調査が必要となる。

厚生労働省通知の「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」⁴⁾には新築住宅及び居住住宅における室内空气中化学物質の採取方法及び測定方法が記載されている。今回、その中の「第2法 固相吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法」について、1)検量線作成方法、2)吸着剤の違いによる影響、3)サンプリング方法を検討したところ、新たな知見を得たので報告する。

方法

1 試薬及び器具等

室内空気中の揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds, VOCs) の標準物質には SUPELCO 社製室内大気分析用標準物質 50 Component Indoor Air Standard 100 µg/mL in methanol: water (95:5)及びHC 50 Component Indoor Air Standard 1000 µg/mL in methanol: water (95:5) (以下、VOCs 50成分) を使用し、標準物質は全て関東化学社製フタル酸エステル試験用メタノールで希釈して使用した。

内標準ガスは高千穂化学社製 Toluene-d₈ 25.0 ppm を使用した。高純度窒素ガスは東京高圧山崎社製純度 99.99995%以上を使用した。

吸着剤は CAMSCO 社製不活性ステンレス製捕集管 Tenax

TA (200 mg, 60/80 mesh), SUPELCO 社製ステンレス製捕集管 Tenax TA (200mg, 60/80 mesh) 及び SUPELCO 社製ステンレス製捕集管 Tenax TA (100 mg, in-let, 60/80 mesh) & Carboxen 1018 (100 mg, 60/80 mesh) を使用した。

検量線作成ではジーエルサイエンス社製検量線作成ツール/フローコントローラーを使用した。標準物質の添加にはハミルトン社製マイクロシリンジ(7101KH pst-3)容量1.0 µLを使用した。室内空気のサンプリングにはジーエルサイエンス社製大気サンプリングポンプ SP208-20Dual II, SP208-100Dual II 及び SP208-1000Dual を使用して、2 流路同時に空気を捕集した。捕集管の連結にはシリコンチューブを使用した。

2 捕集管のコンディショニング

ジーエルサイエンス社製サンプルチューブコンディショナーSTC-4000 を使用して、以下の方法で捕集管のコンディショニングを行った。

捕集管のコンディショニング前に使用するグラフアイトベスペルフェラルは、メタノールで10分間超音波洗浄した後、メタノールを除去し、恒温槽内で40℃(1min)→10℃/min→320℃(120min)に保ち、コンディショニングした。捕集管 Tenax TA は高純度窒素ガス 30 mL/min, 捕集管 Tenax TA & Carboxen 1018 は 50 mL/min にガス流量を調整して、新規捕集管では温度プログラムを 40℃(30min)→10℃/min→100℃(30min)→10℃/min→310℃(360min)に設定し、再使用する捕集管では温度プログラムを 40℃(30min)→10℃/min→100℃(30min)→10℃/min→310℃(60min)に設定してコンディショニングを行った。コンディショニング後、直ちに捕集管は両端を密栓し、活性炭入りステンレス管に入れて、温度4℃、湿度15%前後の冷暗所で使用するまで保存した。

3 装置及び分析条件

VOCs 50成分の分析はPerkin Elmer 社製加熱脱着 (Thermal Desorption: TD) 装置(Turbo Matrix 650)及びAgilent Technologies 社製GC/MS 装置(7890B GC System /5977A MSD)を使用した。内標準ガス Toluene-d₈は捕集管脱着前にTD装置から一定量を自動導入した。TD-GC/MS分

*現 熊谷保健所

析条件を表 1 に、選択イオンモニタリングにおける 50 成分の保持時間、定量イオン及び確認イオンを表 2 に示す。

表1 TD-GC/MS分析条件

Thermal Desorption	
Desorption temp.	300 °C
Desorption flow	30 mL/min
Desorption time	10 min
Cold trap inlet split flow	30 mL/min
Cold trap temp.	4 °C
Cold trap desorp. temp.	300 °C
Cold trap desorp. time	30 min
Cold trap outlet split flow	10 mL/min
GC/MS	
Column	CP-Sil 5CB 0.25 mm × 60 m, df: 1.0 µm
Oven	40 °C (8 min) → 10 °C/min → 120 °C (0 min) → 20 °C/min → 220 °C (4 min) → 20 °C/min → 280 °C (2 min)
Carrier gas	helium, 1.2 mL/min
MS source temp.	260 °C
MS quad temp.	180 °C
MS mode	Selected Ion Monitoring (SIM)

表2 室内大気VOCs 50成分の選択イオンモニタリングモードにおける保持時間、定量イオン及び確認イオン

Group	Retention Time (min)	No.	Compound	Target ion (m/z)	Qualifier ion (m/z)
5.00 min	6.198	1	Ethanol	45	46
	6.981	2	Acetone	43	58
	7.308	3	2-Propanol	45	59
	8.583	4	Methylenechloride (Dichloromethane)	84	86
	9.508	5	1-Propanol	59	60
10.20 min	11.062	6	2-Butanone	43	72
	11.985	7	Ethylacetate	61	70
	12.071	8	Hexane	57	56
12.50 min	12.145	9	Trichloromethane (Chloroform)	83	85
	13.140	10	1,2-Dichloroethane	62	64
12.50 min	13.254	11	2,4-Dimethylpentane	57	85
	13.852	12	1-Butanol	56	41
	14.077	13	Benzene	78	77
14.40 min	15.069	14	1,2-Dichloropropane	76	63
	15.279	15	Bromodichloroethane	83	85
	15.346	16	Trichloroethene (Trichloroethylene)	130	132
	15.408	17	2,2,4-Trimethylpentane	57	56
15.80 min	15.680	18	Heptane	71	100
	16.337	19	4-Methyl-2-pentanone (Methylisobutylketone)	43	100
	17.306	18	Toluene-d ₈	98	100
	17.411	20	Toluene	91	92
	17.852	21	Dibromochloromethane	129	127
18.90 min	18.193	22	n-Butylacetate	43	56
	18.335	23	Octane	85	114
	18.532	24	Tetrachloroethene (Tetrachloroethylene)	166	164
	19.481	25	Ethylbenzene	91	106
20.45 min	19.634	26,27	m,p-Xylene	91	106
	19.853	28	Styrene	104	78
	20.055	29	o-Xylene	91	106
	20.179	30	Nonane	57	85
	20.910	31	α-Pinene	93	136
22.30 min	21.077	32	3-Ethyltoluene	105	120
	21.117	33	4-Ethyltoluene	105	120
	21.175	34	1,3,5-Trimethylbenzene	105	120
	21.365	35	2-Ethyltoluene	105	120
	21.533	36	β-Pinene	93	136
	21.558	37	1,2,4-Trimethylbenzene	105	120
	21.582	38	Decane	57	85
	21.797	39	1,4-Dichlorobenzene	146	148
	21.975	40	1,2,3-Trimethylbenzene	105	120
	22.097	41	Limonene	68	93
24.60 min	22.703	42	Nonanal	82	114
	22.826	43	Undecane	57	85
	23.185	44	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	119	134
	23.993	45	Decanal	57	82
	24.074	46	Dodecane	57	85
24.60 min	25.445	47	Tridecane	57	85
	26.760	48	Tetradecane	57	85
	27.958	49	Pentadecane	57	85
	29.112	50	Hexadecane	57	85

4 検量線作成方法の検討

(1) 添加量及び窒素ガス通気流速の影響

捕集管への添加量は 0.5 µL 及び 1.0 µL の 2 種類を、それぞれの添加量に対して、VOCs 50 成分が 50 ng 含まれるようにメタノールで希釈した。すなわち、VOCs 50 ng/0.5 µL 及び 50 ng/1.0 µL の 2 種類を作成した。

CAMSCO 社製捕集管 Tenax TA を 2 連結し、1 本目の捕集管上部に直接、シリンジで VOCs 50 ng を添加し、直ちに高純度窒素ガスをそれぞれ流速 10、30 及び 50 mL/min の 3 通りで 3 分間通気した。捕集管のロット間でのばらつきを考慮して、異なるロットで、この操作をそれぞれ

3 回繰り返して、絶対量を比較した。2 本目の捕集管で検出された成分は、2 本目の検出量 (ng) / (1 本目の検出量 (ng) + 2 本目の検出量 (ng)) × 100 = 破過率 (%) とし、算出して、比較した。

(2) 検量線作成方法

VOCs 50 成分を 0.5 µL 当たり 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 及び 250 ng の 8 種類の標準溶液を作成した。CAMSCO 社製捕集管 Tenax TA に 8 種類の標準溶液を 0.5 µL ずつ添加し、高純度窒素ガスをそれぞれ流速 10 及び 50 mL/min の 2 通りで 5 分間通気した。検量線はそれぞれ 1~20 ng (内標準法による低濃度用検量線) と 20~250 ng (内標準法による高濃度用検量線) で比較した。最低濃度 1 ng はそれぞれ 6 回繰り返して、標準偏差を比較した。

5 吸着剤の違いによる影響

A 宅 (マンション) 及び B 宅 (木造住宅) において、2 種類の捕集管を使用して、同時に空気を捕集し、それぞれの採取量から気中濃度を算出して比較した。捕集管には、SUPELCO 社製捕集管を使用し、吸着剤には、Tenax TA 及び Tenax TA & Carboxen 1018 を使用した。流量及び採取時間をそれぞれ 100 mL/min, 30 分間または 10 mL/min, 12 時間に設定して室内空気を捕集した。

6 サンプルング方法の検討

(1) 流量の影響

B 宅において、CAMSCO 社製捕集管 Tenax TA を 2 連結させ、採取量を 1.2 L とし、流量をそれぞれ 2, 10, 20, 50 及び 100 mL/min の 5 通りで、ほぼ同時刻から室内空気の捕集を開始した。それぞれ気中濃度を算出して比較した。

(2) 採取量の影響

B 宅において、CAMSCO 社製捕集管 Tenax TA を 3 連結させ、流量を 2, 10, 20, 50 及び 100 mL/min の 5 通りで、採取時間を 30 分間として、ほぼ同時刻から室内空気を捕集し、検出量及び気中濃度を算出して比較した。また、流量を 2 及び 10 mL/min の 2 通りで、採取時間を 24 時間として、ほぼ同時刻から室内空気を捕集し、検出量及び気中濃度を算出して比較した。

結果及び考察

1 検量線作成方法の検討

(1) 添加量及び窒素ガス通気流速の影響

VOCs 50 成分のうちエタノール、2,4-ジメチルペンタン及び 2,2,4-トリメチルペンタンの 3 成分が捕集管 Tenax TA 2 本目に検出された。2 本目への破過率を表 3 に示す。その他の 47 成分は、2 本目に検出されなかった。

表3 検量線作成時における捕集管(TenaxTA)2本目への破過率 (単位: %)

回数	流速 (mL/min)	添加量 (μL)	Ethanol	2,4-Dimethylpentane	2,2,4-Trimethylpentane
1	10	0.5	0	0	0
2			0	0	0
3			0	0	0
1	10	1.0	0	0	0
2			0	0	0
3			0	0	0
1	30	0.5	9.0	0	0
2			9.0	4.0	0
3			16	11	3.0
1	30	1.0	0	6.0	0
2			20	17	9.0
3			9.0	10	4.0
1	50	0.5	30	16	10
2			24	5.0	0
3			22	7.0	0
1	50	1.0	24	18	3.0
2			28	17	7.0
3			23	19	7.0

厚生労働省通知における標準的な検量線作成方法⁴⁾では、使用するマイクロシリンジは容量1~10 μLまたは10~100 μLが計りとれるものとなっている。更に、マイクロシリンジの注入口はセプタムを通し、T字管より高純度窒素ガスを30~50 mL/minの流速で3~5分間通気させることとなっている。しかし、この流速ではエタノール、2,4-ジメチルペンタン及び2,2,4-トリメチルペンタンの3成分については破過が認められ、実際の濃度より高く見積もる可能性が考えられた。一方、マイクロシリンジの形状や添加量に関しては明確な記載はない。筆者らは、セプタムを刺し通す形状のマイクロシリンジを使用して、T字管より窒素ガスを通気させた場合に、高沸点側のアバンダンスが比較的小さくなることを別途確認している。これは、シリンジの先端またはセプタムに高沸点成分がわずかながら残ることに起因すると考えられた。そのため、筆者らは、デッドボリュームがほとんど無く、先端が平坦なシリンジを使用して、捕集管に直接、標準溶液を添加して、直ちに窒素ガスを通気する方法を取り入れている。この方法では、高沸点側成分のアバンダンスが小さくなることはなかった。また、筆者らは標準的な検量線作成方法の範囲内で、添加量がより少ない時に、2,4-ジメチルペンタン及び2,2,4-トリメチルペンタンの破過の割合がより小さくなることを別途確認している。通気する流速が10 mL/minの時には、添加量に差は見られなかったが、流速30及び50 mL/minの時には、2,4-ジメチルペンタン及び2,2,4-トリメチルペンタンの2成分について、添加量が少ない方が比較的破過の割合が小さいと考えられた。今回の検討結果からは、エタノール、2,4-ジメチルペンタン及び2,2,4-トリメチルペンタンの3成分について定量する場合は、流速を10 mL/minにして通気した方が良いと考えられた。

(2) 検量線作成方法

Tenax TAに流速10及び50 mL/minの2通りで5分間通気して作成した検量線では、1~20 ngまでの低濃度用検量線及び20~250 ngの高濃度用検量線で、双方ともに $r^2=0.999$ 以上であり、良好な検量線を描いた。しかし、一方で、流速10 mL/minと50 mL/minの内標準物質に対するレスポンス比は、上述の3成分について、流速10 mL/min

のレスポンス比の方が大きかった(表4)。その他に、室内濃度指針値が定められている成分及び室内で高濃度に検出される成分について、1~100 ngの範囲では、ほぼ同程度のレスポンス比であったのに対して、250 ngのレスポンス比は、流速50 mL/minのレスポンス比に比べて10 mL/minのレスポンス比が小さくなる傾向が認められた(表4)。筆者らは、標準的な検量線作成方法である流速30~50 mL/min、3~5分間の通気では、標準溶液の希釈液であるメタノールは捕集管に残らないが、流速10 mL/min、5分間の通気では、捕集管に残ることを、別途確認しており、加熱脱着時に残る希釈液の影響が考えられた。

また、最低濃度1 ngの6回繰り返しの標準偏差は流速10 mL/minではエタノール以外の49成分で0.1未満であった。一方、流速50 mL/minではエタノール、アセトン、2-プロパノール及びジクロロメタンの低沸点成分で標準偏差が0.1以上となった。流速10 mL/minの方が最低濃度のばらつきがより少なかった。

他方、筆者らが使用するTD装置に付随する内標準ガスToluene-d₈の濃度は25 ppmで調整されている。アバンダンスの比較的小さいノナナールで、1 ngのレスポンス比は0.0006、250 ngのレスポンス比は0.03であった。一方、アバンダンスの比較的大きいトルエンで、1 ngのレスポンス比は0.03、250 ngのレスポンス比は4.5であった。1~250 ngの範囲のVOCs 50成分のレスポンス比で見た場合、内標準ガスToluene-d₈の濃度は5~10 ppm程度でも充分と考えられた。

表4 内標準物質Toluene-d₈に対するレスポンス比

添加量 (ng / 0.5μL)	100		250	
	10	50	10	50
窒素通気流速 (mL/min)	10	50	10	50
窒素通気時間 (min)	5	5	5	5
Ethanol	0.042	0.029	0.087	0.052
2,4-Dimethylpentane	0.32	0.22	0.64	0.54
2,2,4-Trimethylpentane	0.88	0.66	1.8	1.7
Toluene	1.8	1.8	4.4	4.5
Ethylbenzene	2.2	2.2	5.3	5.6
m-Xylene	3.6	3.5	8.5	9.0
p-Xylene				
Styrene	1.4	1.4	3.6	3.8
o-Xylene	1.9	1.8	4.5	4.7
α-Pinene	1.2	1.2	2.8	3.0
β-Pinene	1.1	1.1	2.8	2.9
1,4-Dichlorobenzene	1.6	1.6	3.9	4.2
Limonene	0.55	0.54	1.4	1.4
Tetradecane	0.85	0.84	2.1	2.3

2 吸着剤の違いによる検討

A宅及びB宅の室内空気中から検出された主な成分の気中濃度、捕集時の平均室温、平均相対湿度、吸着剤の種類、流量、採取時間、採取量及びTD-GC/MS測定時の内標準物質Toluene-d₈のレスポンスを表5に示す。VOCs 50成分中、A宅及びB宅の室内からはそれぞれ42及び40成分が検出された。吸着剤Tenax TA (TA)では、トラベルブランク測定時と室内空気捕集後のサンプル測定時で、内標準物質のレスポンスはほぼ同程度であったのに対して、吸着剤Tenax TA & Carboxen 1018 (TC)では、トラベルブランク測定時と室内空気捕集後のサンプル測定時で、内標準物質のレス

表5 吸着剤の違いによる室内空气中化学物質濃度測定結果

(単位: µg/m³)

住宅	平均室温 (°C)	平均相対湿度 (%)	吸着剤*	流量 (mL/min)	採取時間	採取量	内標準物質 (IS) Toluene-d ₈ レスポンス	Ethanol	Acetone	Toluene	n-Butyl acetate	α-Pinene	1,4-Dichloro benzene	Limonene	Nonanal	室内で検出された成分の合計値	
A	27°C	62%	TA_TB				601,268	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			TA	100	30min	2.99L	590,003	22	16	35	7.4	17	2.6	4.6	6.5	190	
			TC_TB				580,363	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			TC	100	30min	3.00L	167,730	17	7.1	33	7.7	15	2.6	6.0	8.5	174	
					3.00L	IS補正無	2.3	1.7	7.7	1.9	3.6	-	1.4	2.2	34		
A	27°C	44%	TA_TB				478,124	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			TA_1	100	30min	3.00L	477,874	32	17	7.3	0.94	13	1.5	2.9	4.8	114	
			TA_2	100	30min	3.00L	517,477	20	14	7.8	1.0	14	1.6	3.1	5.6	106	
			TC_TB				369,838	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			TC_1	100	30min	3.00L	388,921	67	19	7.8	1.3	13	1.6	3.0	5.5	164	
			TC_2	100	30min	3.00L	458,683	68	19	7.4	1.2	11	1.5	2.9	5.3	160	
B	28°C	52%	TA_TB				586,942	-	-	-	-	-	-	-	-		
			TA	100	30min	3.00L	592,178	63	30	10	6.4	232	24	29	10	494	
			TA	10	12hr	7.14L	656,477	128	9.3	9.8	5.8	154	16	21	5.2	419	
			TC_TB				521,218	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			TC	100	30min	3.00L	245,603	121	47	11	7.8	219	29	31	9.9	578	
						3.00L	IS補正無	36	16	3.6	2.8	64	9.8	11	3.7	178	
TC	10	12hr	7.17L	398,267	300	37	9.1	5.6	124	15	21	6.3	593				

* TA: TenaxTA, TC: Tenax TA & Carboxene 1018, TB: トラベルブランク、-: 定量下限値未満

ポンスが大幅に異なることがあった (表 5)。すなわち、室内空気捕集時の相対湿度が 44% の時には、TA 及び TC のサンプル測定時とそれぞれのトラベルブランク測定時で、内標準物質のレスポンスはほぼ同程度であったのに対して、相対湿度が 52% の時には、TC のサンプル測定時の内標準物質のレスポンスは、TA のサンプル測定時とそれぞれのトラベルブランク測定時の約 1/2 であった。更に、相対湿度が 62% の時には、TC のサンプル測定時の内標準物質のレスポンスは、TA のサンプル測定時とそれぞれのトラベルブランク測定時の 1/3 以下であった。サンプル測定時の相対湿度が 62 及び 52% の時に、内標準物質による補正をしなかった場合の吸着剤 TC における気中濃度は検出された全成分で低くなった。

低沸点成分の捕集に Carboxen 等の炭素系の吸着剤がしばしば使用される。Carboxen 1018 は低炭素分子の吸着に最適と考えられる吸着剤だが、脱離時、気化した時に、水分子の存在により吸着された成分が損失されたと考えられた。また、その損失割合は一定ではなく、成分の性状により異なることが考えられるため、測定精度に影響を及ぼすことが考えられた。この検討以外に、筆者らは、比較的湿度の影響を受けにくい吸着剤 Carboxen 1016 の捕集管を使用した時に、ジクロロメタンの捕集効率が悪いことを別途確認している。使用する吸着剤により、サンプル測定時の湿度による影響が考えられ、また、成分により捕集効率が良いものと悪いものがあることから、あらゆる面を考慮して、吸着剤を選択する必要があると考えられた。

3 サンプルング方法の検討

(1) 流量の影響

採取量を 1.2L とした場合、採取時間は流量により 12 分から 10 時間と幅があるものの検出された成分や気中濃度に大差はなかった (表 6)。その中でエタノール、アセトン及び 2-プロパノールの 3 成分は全てのサンプルで捕集管 Tenax TA の 2 本目で検出された。

(2) 採取量の影響

採取時間を 30 分間または 24 時間で一定とし、流量を 2 ~ 100 mL/min で室内空気を捕集したところ、採取量の増加に伴い、検出される成分数は増加した (表 7 及び表 8)。捕集管 Tenax TA の 2 本目及び 3 本目への検出量はエタノール及びアセトンで著しく大きく、次いで、α-ピネンの検出量が大きかった。これは、室内の気中濃度が高いことに起因すると考えられた。また、採取量の増加とともに、捕集管 Tenax TA の 2 本目及び 3 本目の検出量が増加する傾向にあった。一方、検出されたほとんどの成分は、捕集管 1 本目の検出量が大きく、次いで 2 本目、3 本目と順に小さくなる傾向であったが、ドデカン等の一部の成分では検出量の順位が異なっていた。

厚生労働省通知における標準的な試料採取方法では、新築住宅においては採取時間を 30 分間、採取量を 1 ~ 5 L になるように流量を設定し、居住住宅においては 24 時間、5 ~ 20 L になるように流量を設定してサンプリングすることとなっている⁴⁾。しかしながら、実際には、採取量が多くなるにつれて、検出される成分数が増加した。また、気中濃度が高い成分 (検出量大きい成分) では規定内の採取量であっても 1 本の捕集管 (Tenax TA: 充填量 200 mg) では全量を捕集することができなかった。総揮発性有機化合物 (TVOC) 値測定手順によると空気の採取には Tenax TA 吸着体を使用することとなっている⁵⁾。また、JIS A 1965⁶⁾ には Tenax TA 200 mg の安全試料採取量 (VOC が破過することなくサンプリングできるガスの量) についての記述があり、代表的な VOC の推定保持容量と安全試料採取量が成分ごとに記載されている。α-ピネン等のテルペン類に関する安全試料採取量の記載はないが、ドデカンの安全試料採取量は 6.3 × 10⁴ L となっており、本検討方法での採取量では破過が起きることは考えられない。しかし、実際のサンプリング結果では、ドデカンは捕集管の 1 本目に比べて、2 本目または 3 本目に多く検出される場合があった。Tenax TA は

表6 採取量一定、流量の違いによる室内空气中化学物質濃度測定結果*1

(単位: µg/m³)

Tenax TA 連結順位	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2				
Ethanol	101	90	91	70	78	85	99	61	60	93	67	64	96	69	63	57	86	80	76	74
Acetone	50	20	41	16	39	17	39	12	48	19	52	15	43	18	49	17	55	24	46	19
2-Propanol	5.0	2.4	4.4	2.1	3.9	2.1	4.0	1.6	4.7	2.1	5.2	1.7	4.5	2.1	5.1	2.2	5.4	2.9	4.5	2.2
Dichloromethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Propanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.91	-	-	-
2-Butanone	9.8	-	8.7	-	6.7	-	6.0	-	7.4	-	7.6	-	8.2	-	8.2	-	11	-	9.0	-
Ethylacetate	12	1.1	12	1.3	10	-	8.8	-	11	-	11	-	12	-	12	-	14	-	13	-
Hexane	4.1	-	3.8	-	3.3	-	2.8	-	4.0	-	3.9	-	4.2	-	4.4	-	5.6	-	4.5	-
Chloroform	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichloroethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dimethylpentane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Butanol	3.0	-	3.0	-	2.6	-	2.3	-	3.0	-	3.0	-	2.9	-	3.0	-	3.6	-	3.1	-
Benzene	2.7	0.93	2.7	1.0	2.2	-	1.9	-	2.5	-	2.4	-	2.7	-	2.9	-	3.4	-	2.6	-
1,2-Dichloropropane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromodichloroethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trichloroethylene	0.95	-	0.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2,4-Trimethylpentane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane	2.3	-	2.3	-	1.6	-	1.4	-	1.5	-	1.5	-	1.5	-	1.6	-	1.8	-	1.6	-
Methylisobutylketone	0.96	-	0.87	-	-	-	-	-	-	-	0.85	-	-	-	-	-	1.1	-	0.90	-
Toluene	18	2.2	17	2.7	14	-	13	-	18	-	17	-	18	-	18	-	22	-	19	-
Dibromochloromethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Butylacetate	3.0	-	2.8	-	2.4	-	2.2	-	2.9	-	2.8	-	2.9	-	2.9	-	3.6	-	3.1	-
Octane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachloroethylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylbenzene	2.4	-	2.2	-	2.0	-	1.8	-	2.3	-	2.2	-	2.3	-	2.3	-	2.8	-	2.4	-
m,p-Xylene	2.3	-	2.1	-	1.8	-	1.6	-	2.0	-	1.8	-	2.0	-	2.0	-	2.5	-	2.1	-
Styrene	1.7	-	1.6	-	1.4	-	1.2	-	1.4	-	1.4	-	1.5	-	1.4	-	1.7	-	1.5	-
o-Xylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane	1.1	-	1.0	-	0.93	-	-	-	0.93	-	0.90	-	0.93	-	0.97	-	1.1	-	0.99	-
α-Pinene	105	19	96	23	89	3.4	79	6.9	102	2.3	97	3.3	101	2.9	101	2.7	129	1.4	110	-
3-Ethyltoluene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Ethyltoluene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-Trimethylbenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Ethyltoluene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β-Pinene	2.9	-	2.7	0.98	2.5	-	2.3	-	2.8	-	2.7	-	2.8	-	2.8	-	3.4	-	3.0	-
1,2,4-Trimethylbenzene	1.4	-	1.3	-	1.1	-	1.0	-	1.3	-	1.2	-	1.3	-	1.3	-	1.5	-	1.3	-
Decane	1.7	-	1.6	-	1.4	-	1.2	-	1.6	-	1.4	-	1.5	-	1.6	-	1.8	-	1.6	-
1,4-Dichlorobenzene	14	5.2	13	6.5	15	1.1	13	2.3	16.5	0.94	16	1.2	17	-	17	1.1	19	-	17	-
1,2,3-Trimethylbenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Limonene	26	7.8	23	10	22	1.5	19	3.3	22	1.1	22	1.5	23	-	22	1.4	28	-	24	-
Nonanal	3.5	1.3	3.7	1.8	2.9	-	2.8	0.9	3.8	-	3.5	1.6	3.4	-	3.7	-	4.2	-	3.7	-
Undecane	1.2	-	0.96	-	0.95	-	0.90	-	1.0	-	0.99	-	0.94	-	1.0	-	1.2	-	1.1	-
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Decanal	1.8	-	1.7	0.83	1.6	-	1.5	-	1.8	-	1.5	-	1.5	-	1.8	-	2.1	-	2.0	-
Dodecane	1.6	-	1.5	1.3	1.4	-	1.2	-	1.3	-	1.4	-	1.3	-	1.5	-	1.7	-	1.5	-
Tridecane	2.0	-	1.8	0.87	1.7	-	1.6	-	1.8	-	1.8	-	1.8	-	1.8	-	2.2	-	2.0	-
Tetradecane	6.5	2.3	6.1	3.3	6.0	-	5.4	1.3	6.6	-	6.3	0.84	6.7	-	6.4	-	7.9	-	6.8	-
Pentadecane	3.3	-	3.0	-	2.9	-	2.7	-	3.5	-	3.4	-	3.3	-	3.5	-	4.2	-	3.7	-
Hexadecane	2.3	-	2.1	-	2.0	-	1.8	-	2.1	-	2.1	-	2.1	-	2.1	-	2.5	-	2.2	-
気中濃度合計値*2	394	152	355	142	319	110	318	89	339	118	341	89	369	92	344	81	431	109	370	94
気中濃度合計値*3	243	42	223	56	203	8.0	180	16	231	6.5	222	10	230	4.9	232	7.4	290	4.3	247	2.2
流量 (mL/min)	2	-	2	-	10	-	10	-	20	-	20	-	50	-	50	-	100	-	100	-
採取時間	10hr	-	10hr	-	2hr	-	2hr	-	1hr	-	1hr	-	24min	-	24min	-	12min	-	12min	-
採取量 (L)	1.200	-	1.199	-	1.19	-	1.19	-	1.19	-	1.19	-	1.19	-	1.19	-	1.18	-	1.19	-

*1 - : 定量下限値 0.83 µg/m³未満

*2 室内大気分析用標準物質VOCs50成分のうち、木造住宅で実際に検出された成分の合計値

*3 室内で検出された成分のうち、エタノール及びアセトンを除いた成分の合計値

2,6-Diphenyl-*p*-phenylene Oxideをベースにした弱極性のポーラスポリマービーズできている。実際のサンプリングでは、無極性成分から極性成分まで多成分を同時に、濃度の低いものから高いものまで、一つの捕集管（吸着剤）で採取しなければならぬことから、成分ごとには安全試料採取量内であっても破過が起きる可能性が考えられた。また、採取時間が長くなるにつれて、吸着剤への負荷が増すことも考えられた。一方で、採取量が少ない場合は検出される成分数及び検出量が減少し、気中濃度算出に当たり誤差が生じる可能性が考えられた。

JIS A 1965⁹⁾の安全試料採取量に関する記述の中で、未知濃度のサンプリングを行う場合は、少なくとも3種の異なる空気採取量でサンプリングを実施することが望ましく、サンプリング空気量が分析結果に影響していない場合は、分析対象成分の破過は起こっていないという記載がある。筆者らは、上述の異なる空気採取量でサンプリングした結果、日本の伝統的木造住宅で多く検出されるα-ピネン等のテルペン類や新築または改築中に使用された溶剤類で破過が起きたと考えられる事例を経験した。実際に室内空气中の化学物質をサンプリングする場合は、空気の再採取ができないことが多く、あらかじめ捕集管をタンデムに連結し

てサンプリングし、破過が起きていないことを確認することも必要ではないかと考えられた。

結論

本検討結果から対象とする成分や濃度により、採取量、採取時間、流量、吸着剤の充填量を変える必要性が認められた。実際には、室内空气中の化学物質は未知成分、未知濃度であるため、同時に各種のサンプリング方法を行うことが必要と考えられた。気中濃度が高い成分に対しては、流量と採取時間を変えることで採取量を少なくし、更に、捕集管をタンデムに2~3連結にして、採取することが望ましいと考えられた。

平成12年に「室内空气中化学物質の標準的測定方法」が通知されてから16年が経過した。この間に測定機器は著しく改良され、精度は向上した。また、建築資材や生活様式にも変化がみられ、検出される成分も以前とは異なっていると考えられる。更に、平成25年に住宅・建築物の省エネルギー基準が改正され、今後、益々高断熱・高气密住宅が増加すると考えられ、室内空气中の化学物質濃度が増加する可能性が考えられる。今回の検討結果を踏まえ、より詳

細な測定方法を検討する必要性が考えられた。

参考資料

- 1) 瀬戸博：シックハウス症候群の現在 空気から化学物質を摂取することの危険性. 第 11 回千葉大学予防医学センター市民講座, 2012
https://www.kenko-kenbi.or.jp/uploads/20120630_seto.pdf
- 2) 独立行政法人産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター：暴露係数ハンドブック. 在宅時間, 2007
<https://unit.aist.go.jp/riss/crm/exposurefactors/main.html>
- 3) 独立行政法人産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター：暴露係数ハンドブック. 呼吸率, 2007
<https://unit.aist.go.jp/riss/crm/exposurefactors/main.html>
- 4) 厚生省生活衛生局長：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について. 生衛発第 1093 号 (平成 12 年 6 月 30 日)
- 5) 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 4 回及び第 5 回のまとめ (平成 12 年 12 月 22 日)
- 6) 財団法人日本規格協会：室内及び放散試験チャンバー内空气中揮発性有機化合物の Tenax TA 吸着剤を用いたポンプサンプリング, 加熱脱離及び MS/FID を用いたガスクロマトグラフィーによる定量. JIS A 1965, 2007

表8 採取時間(24時間)一定、流量の違いによる室内空気中化学物質濃度測定結果*1

(単位: ng)

Tenax TA 連結順位	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ethanol	125	155	115	140	105	127	101	130	138	61	105	110
Acetone	50	55	57	48	49	52	56	43	41	46	38	40
2-Propanol	9.2	8.0	5.9	9.8	6.8	5.4	9.9	11.0	8.9	8.3	9.1	7.8
Dichloromethane	4.0	4.0	4.4	4.0	3.8	3.8	4.7	4.7	4.1	3.8	4.0	3.8
1-Propanol	1.4			1.5			1.6	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
2-Butanone	41	1.6	1.4	38	1.3	1.8	84	63	16	87	51	9.6
Ethylacetate	128	5.8	5.7	126	5.3	7.2	446	131	9.3	403	96	8.5
Hexane	24	1.1		23		1.1	64	36	5.7	59	27	3.5
Chloroform	1.3			1.2			2.2	1.3	1.2	2.0	1.2	1.1
1,2-Dichloroethane										1.8		
2,4-Dimethylpentane							2.2	1.2		2.0		
1-Butanol	10	8.0	1.3	9.8	6.4	1.7	43	6.2	1.4	38	5.0	1.6
Benzene	9.7	3.1	2.7	11	2.4	2.3	32	10	2.7	30	7.7	2.4
1,2-Dichloropropane												
Bromodichloroethane				1.1			3.7			3.2		
Trichloroethylene	10	1.3	1.1	9.6	1.1	1.4	41	4.5	1.0	35	3.8	1.3
2,2,4-Trimethylpentane							1.1	1.1		1.1		
Heptane	6.6			6.4			30			26		
Methylisobutylketone	4.4			4.2			19			17		
Toluene	93	18	15	89	15	18	402	18	13	349	19	18
Dibromochloromethane							3.8			3.2		
n-Butylacetate	16	1.7	2.1	14	1.6	2.5	71	2.7	1.8	61	2.9	2.7
Octane	2.0			2.0			8.9			8.0		
Tetrachloroethylene							2.1			1.8		
Ethylbenzene	14	4.0	3.4	13	3.3	4.2	62	4.5	3.0	53	4.6	4.4
m,p-Xylene	12	3.7	3.1	11	3.0	3.8	51	4.2	2.8	44	4.3	4.0
Styrene	3.1	1.3	1.1	3.0	1.1	1.3	14	1.4	1.0	12	1.6	1.7
o-Xylene	3.8	1.2	1.0	3.5	1.0	1.3	16	1.4		14	1.5	1.3
Nonane	4.7	1.7	1.4	4.4	1.5	1.7	21	2.0	1.3	19	2.3	1.9
α-Pinene	282	66	62	252	54	76	977	203	53	856	164	76
3-Ethyltoluene	3.1	1.3	1.1	2.8	1.1	1.4	14	1.5		12	1.6	1.5
4-Ethyltoluene	1.8			1.6			6.8	1.0		5.9	1.1	
1,3,5-Trimethylbenzene	1.4			1.4			8.2			6.3		
2-Ethyltoluene	1.6			1.5			6.6			5.7		
β-Pinene	12	3.2	2.8	11	2.6	3.5	52	5.0	2.4	44	5.0	3.6
1,2,4-Trimethylbenzene	5.2	2.2	1.9	4.6	1.8	2.3	22	2.7	1.7	19	2.9	2.7
Decane	6.8	3.4	3.3	6.2	2.7	4.5	30	5.5	3.2	26	5.7	5.2
1,4-Dichlorobenzene	42	20	16	38	16	20	185	26	16	160	28	26
1,2,3-Trimethylbenzene	1.8			1.6			7.1	1.0		6.3	1.1	
Limonene	108	42	36	97	33	46	464	61	31	398	63	55
Nonanal	12	21	8.7	10	14	11	55	14	7.4	45	17	13
Undecane	3.7	1.6	1.6	2.6	1.3	2.3	15	2.6	1.4	14	2.8	2.4
1,2,4,5-Tetramethylbenzene							1.4			1.2		
Decanal	3.8		1.1	3.5		1.7	20	1.8	2.0	17	6.0	3.8
Dodecane	4.2	4.9	27	3.9	3.7	38	19	54	15	17	35	42
Tridecane	5.4	1.6	1.2	4.7	1.1	1.9	27	1.8		23	2.2	2.2
Tetradecane	23	3.4	15	20	2.7	20	115	22	6.9	98	19	18
Pentadecane	18	1.0	1.3	15		1.9	87	2.1	1.3	70	2.7	2.3
Hexadecane	10		1.5	8.2		2.1	46	2.1	1.2	39	3.0	2.3
気中濃度合計値 (µg/m³)*2	390	155	140	369	119	164	261	62	28	227	52	34
気中濃度合計値 (µg/m³)*3	329	82	80	303	65	101	250	50	15	219	42	23
流量 (mL/min)		2			2			10			10	
採取時間 (hours)		24			24			24			24	
採取量 (L)		2.869			2.872			14.36			14.34	

*1 TD-GC/MS測定における定量は、1-20ngの低濃度用検量線及び20-250ngの高濃度用検量線を使用した。250ng以上の定量は外挿によるものである。

*2 室内大気分析用標準物質VOCs50成分中、実際に室内から検出された成分を採取量から算出した気中濃度である。

*3 実際に室内から検出された成分のうち、エタノール及びアセトンを除き、採取量から算出した気中濃度である。