

生衛発第 1 0 9 3 号

平成 1 2 年 6 月 3 0 日

〔各都道府県知事
政 令 市 市 長
特 別 区 区 長〕 殿

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

近年、住宅の高気密化や化学物質を放散する建材・内装材の使用等により、新築・改築後の住宅やビルにおいて、化学物質による室内空気汚染等により、居住者等の様々な体調不良が生じていることが指摘されている。症状が多様で、症状発生の仕組みをはじめ、未解明な部分も多く、また様々な複合要因が考えられることから、「シックハウス症候群」と呼ばれている。

厚生省では、平成 9 年 6 月に「快適で健康的な住宅に関する検討会議」小委員会報告により、ホルムアルデヒドの室内濃度指針値を設定したほか、「快適で健康的な住宅に関するガイドライン」の作成、室内空気汚染の実態調査、研究の推進など、この問題に取り組んできたところである。

現在、関係省庁と連携して、シックハウス対策の総合的な推進に取り組んでいるところであるが、今般、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」（座長：林 裕造 前北里大学客員教授）の中間報告を踏まえ、下記のとおり、室内空気化学物質の室内濃度指針値及び標準的な測定方法を定めたので、各都道府県、政令市、特別区におかれては、建築物衛生その他の生活衛生対策の推進に活用するとともに、市町村、関係団体、住民等への周知を図るようお願いする。

また、保健所及び地方衛生研究所において、シックハウス症候群及び室内空気汚染の問題に関する相談及び測定等の体制の充実に努めていただくよう、特にお願い申し上げます。

なお、今後、その他の個々の揮発性有機化合物の室内濃度指針値の策定、総揮発性有機化合物（TVOC）の指針値の策定、簡易測定法を含め目的に応じた測定方法の目録作成と検証、保健所・地方衛生研究所における測定・相談マニュアルの作成などを行うこととしていることを申し添える。

記

1. 室内濃度指針値について

下表の4物質の室内濃度指針値は、それぞれ同表に示すとおりとする。

これらの物質は、実態調査の結果、一部の家屋で非常に高い汚染が認められたことを受けて、最初の指針値策定の対象として選定したものである。

このうち、ホルムアルデヒドの指針値は、30分平均値としての数値であり、短期間の暴露によって起こる毒性を指標として策定したものであるのに対し、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンの指針値は、長期間の暴露によって起こる毒性を指標として策定したものである。

また、この指針値は、原則として、全ての室内空間を対象とするものである。住宅以外の空間への適用の在り方については、引き続き検討することとしているが、オフィスビル、病院等の医療機関、福祉施設、学校等の教育施設、官公庁施設、車両等、比較的長時間にわたって居する可能性のある空間への適用も考慮することが望まれる。工場その他の特殊な化学物質発生源のある室内空間は、別途検討されることが必要である。

なお、この指針値は、現状において入手可能な科学的知見に基づき設定された値であり、今後新たな知見や、国際的な評価作業の進捗を踏まえ、必要があれば変更され得るものである。

揮発性有機化合物	室内濃度指針値※	指針値の毒性指標
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm)	ヒト暴露における鼻咽頭粘膜への刺激
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)	ヒト暴露における神経行動機能及び生殖発生への影響
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm)	妊娠ラット暴露における出生児の中枢神経系発達への影響
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	ビーグル犬暴露における肝臓及び腎臓等への影響

※両単位の換算は、25° の場合による

ホルムアルデヒドの指針値の設定の根拠は、別添1参照。

トルエン、キシレン及びパラジクロロベンゼンの指針値の設定の根拠は、別添2参照。

2. 標準的測定方法について（詳細については、別添3参照）

（1）対象となる室内空気化学物質

ホルムアルデヒド、及びトルエン、o-, p-, m-キシレン、p-ジクロロベンゼン等のその他の揮発性有機化合物

（2）採取方法

新築住宅における室内空気中化学物質の測定は、室内空気中の揮発性有機化合物の最大濃度を推定するためのもので、30分換気後に対象室内を5時間以上密閉し、その後概ね30分間採取して測定した濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で表す。採取の時刻は揮発性有機化合物濃度の日変動で最大となると予想される午後2時から3時頃に設定することが望ましい。

居住住宅における室内空気中化学物質の測定は、居住、平常時における揮発性有機化合物の存在量や暴露量を推定するためのもので、24時間採取して測定した濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で表す。

空気試料の採取場所は、居間、寝室及び室外の計3ヶ所とする。室内濃度の値は、居間又は寝室のうち高い方の値を記載し、評価の対象とする。

（3）測定方法

ホルムアルデヒドは、DNPH誘導体化固相吸着／溶媒抽出－高速液体クロマトグラフ法によるものとする。

その他の揮発性有機化合物は、固相吸着／溶媒抽出法、固相吸着／加熱脱着法又は容器採取法とガスクロマトグラフ／質量分析法の組合せによるものとする。

（4）その他

上記については、同等以上の信頼性が確保できる方法であれば、設定した標準的な方法に代えて用いても差し支えない。また、簡易測定法を含め目的に応じた測定方法の目録作成と検証を、今後行っていくこととする。

なお、スクリーニングの目的で簡易な方法を用いる場合等には、化学物質濃度の過小評価が行われないよう配慮するとともに、測定値が指針値に適合しているか否かの最終的な判定をする場合には、設定された標準的な方法により行うよう留意すべきである。

(別添 1)

ホルムアルデヒドの室内濃度指針値について

1. ホルムアルデヒドの健康影響評価の考え方

ホルムアルデヒドの健康影響評価については、WHOの欧州地域専門家委員会が既に膨大な毒性データを基に各分野の専門家を集めて検討し、その見解がほぼまとまりつつある。このため、我が国の居住環境におけるホルムアルデヒドの室内濃度指針値の検討に当たっては、WHOの欧州地域専門家委員会におけるこれまでの評価結果の妥当性について考察することとし、独自に文献を収集してその評価を行った。

2. WHO欧州地域専門家委員会の健康影響評価

WHO欧州地域専門家委員会が行っているホルムアルデヒドの健康影響評価の概要は、以下のとおりである。

1) WHO欧州地域専門家委員会におけるガイドライン値の設定

短期間の暴露でヒトが鼻やのどに刺激を感じる最低の濃度は0.1 mg/m³である。ただし、さらに低い濃度でホルムアルデヒドの臭気を感じる人達もいる。

一般的な人達における明らかな感覚刺激を防ぐために、30分平均値で0.1mg/m³の空気ガイドライン値を勧告する。

このガイドライン値は鼻腔粘膜の細胞毒性の推定閾値より1桁以上低い値であるので、ヒトにおける上部気道のがんのリスクを無視しうる暴露レベルである。

2) WHO欧州地域専門家委員会におけるガイドライン値の設定根拠

ヒトがホルムアルデヒドに暴露された時の主な症状は目、鼻及び咽喉の刺激であり、濃度依存性の不快感、流涙、くしゃみ、せき、はきけ、呼吸困難で、高度の場合には死に至る。

気道上皮の扁平上皮化生や軽度の異形成がヒトで報告されているが、これらの所見にはホルムアルデヒド以外の物質に同時に暴露された影響が含まれている可能性がある。

高濃度のホルムアルデヒド暴露によりラットに鼻腔がんが発生することは明瞭な知見であり、マウスにも同様の影響のあることが予想されるホルムアルデヒドはいくつかの in-vitro 及び in-vivo の試験系で遺伝子毒性が示されている。また、高濃度のホルムアルデヒドによる職業的暴露と鼻咽頭腔及び副鼻腔がんとの間に関連性を示す疫学的知見がある。

ホルムアルデヒドに対するヒトでの反応には大きな個体差がある。健康な被験者では $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ を超える濃度で刺激の兆候が明らかに増加する。 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以上で症状の増大が引き起こされる。健康な非喫煙者及び喘息患者の肺機能では、 $3.7\text{mg}/\text{m}^3$ までのレベルのホルムアルデヒドに暴露された場合でも変化がなかった。WHO のワーキンググループでは、これらの研究で観察された作用は、平均値よりもピーク値の濃度に関係すると推測した。

ヒトの鼻腔粘膜においてホルムアルデヒドが細胞増殖的な変化を引き起こすとする知見がある。報告されている平均暴露レベルは、 0.02 から $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ にあり、短時間でのピーク値は、 5 から $18\text{mg}/\text{m}^3$ の間にある。ホルムアルデヒド暴露と鼻咽頭腔のがんと関連については、観察症例数や期待症例数が少ないため結論には至っていないが、疫学的研究からは因果関係のあることが示唆されている。また、ホルムアルデヒドによる比較的高濃度の職業的暴露と副鼻腔がんとの関連については疫学的な観察がある。最近の IARC ワーキンググループは、現在入手できる発がん性のデータではホルムアルデヒドのヒトでの発がん性に関する知見は限定的であると解釈し、ホルムアルデヒドは、“ヒトに対し恐らく発がん性がある (2A)” と分類された。

ホルムアルデヒドはラットの鼻腔発がん物質である。 $16.7\text{mg}/\text{m}^3$ レベルで暴露されたラットでは鼻腔がんが明らかに発生したが、用量反応曲線は非直線的であり、低濃度では、リスクは比例的ではなく極めて低いものであった。また、鼻腔気道上皮における非腫瘍性及び腫瘍性病変を分析したところ、用量反応曲線は、腫瘍性病変、細胞回転、DNA-蛋白質

の交叉結合、および過剰増殖のいずれもほとんど同じであった。このように一致の度合いが近いことは、観察された細胞毒性、遺伝子毒性および発がん効果が密接に関係することを示している。結論として、細胞毒性によって引き起こされた過剰増殖が、ホルムアルデヒドによる鼻腔腫瘍の形成に重要な役割を果たしていることが推察される。

ラットとヒトでは呼吸経路の解剖学的、生理学的な違いが認められるが、呼吸経路の防御機構は類似している。したがって、ホルムアルデヒドに対するヒトでの呼吸経路の粘膜の反応がラットのそれと同様であると考えても間違いではないであろう。即ち、呼吸経路の組織が繰り返し障害を受けなければ、ヒトが低濃度かつ細胞毒性の起こらない濃度のホルムアルデヒドに暴露されたとしても、発がんリスクは無視しうることができる。これは約 $1\text{mg}/\text{m}^3$ を超える濃度で鼻咽頭腔及び副鼻腔がんのリスクが大きくなるという疫学的な結果と一致している。

3. ホルムアルデヒドの毒性評価

ホルムアルデヒド毒性評価ワーキンググループにおいて調査したホルムアルデヒドの毒性の概要は次の通りである。

①遺伝毒性

- DNA損傷、DNA鎖切断、不定期 DNA合成試験では、陽性との報告例が多い。¹⁾
- in vitro 遺伝子突然変異試験および染色体異常試験では、陽性とする報告が多い。^{2), 3)}
- DNA-protein cross-linksを形成する。²⁾
- 変異原性は、細胞毒性が生じる比較的高濃度で発現する。¹⁾
- in vivo 動物試験による変異原性は陰性である。(IARC 1987)

これらの結果より、in vitro 遺伝子毒性は明らかであるが、in vivo 遺伝子毒性は明らかではない。

②発がん性

- Monticelloらの長期発がん性試験では、ラットに扁平上皮がんを主とする鼻腔腫瘍が $18\text{mg}/\text{m}^3$ (15ppm) 群で147例中69例に、 $12\text{mg}/\text{m}^3$ (10ppm) 群で90

例中20例に、 $7.2\text{mg}/\text{m}^3$ (6ppm)群で90例中 1例にみられている。しかしながら、これらの濃度で認められた鼻腔における扁平上皮がんの発生部位は、いずれも鼻腔粘膜で最も傷害性が高く現れる部位である。一方、 $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ (2ppm)ではなんら変化も認めない。⁴⁾

- ・発がんメカニズムの研究報告によると、 $7.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以上では鼻腔上皮細胞の細胞増殖活性が認められるが、 $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ では変化を認めず、明らかな閾値を認めている。⁵⁾
- ・Kernsらによれば、 $7.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以上ではDNA合成の有意な増加を認めるが、 $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ では増加が認められない。⁶⁾
- ・（細胞傷害）修復性の細胞増殖および過形成は、 $7.2\text{mg}/\text{m}^3$ では認められるが、 $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ 以下では認められない。⁷⁾
- ・多数の用量－反応関係の研究から、腫瘍の出現する濃度は明確で発生部位が定まっており、その局所における分布・代謝及び細胞増殖活性から、閾値が明確に示されていると判断される。^{4), 5), 8)}
- ・また、細胞増殖において非線形的反応を示す。^{4), 5), 8)}

以上のように、ホルムアルデヒドは、いくつかの実験において遺伝子毒性が見られ、長期吸入暴露試験において鼻腔上皮細胞に増殖～腫瘍発生(がん)がみられることから、発がん性のあることは否定できない。しかしながら、このがん発生は鼻腔上皮の粘膜において傷害性（細胞毒性）を引き起こす高濃度での発がんであること、変異原性試験においても細胞毒性を起こすレベルで陽性結果が認められること、ヒトでの疫学調査で暴露グループに必ずしも発がんリスクが明らかでないこと^{9), 10), 11), 12), 13), 14)}、in vivo 動物試験では変異原性は陰性であることなどから、閾値の存在が明確に示唆されているものと考えられる。

③刺激性、その他の毒性

- ・ヒトにおいて刺激感覚が生じる $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ で、動物での刺激性による回避行動がみられる。¹⁵⁾
- ・ホルムアルデヒド喘息（疑）患者の試験では $3.6\text{mg}/\text{m}^3$ の暴露では喘息症状の誘発はみられず、呼吸機能にも変化は認められていない。³⁾

4. 我が国の居住環境におけるホルムアルデヒドの室内濃度指針値の検討

これらの考察により、WHO欧州地域専門家委員会の評価は、我が国においても妥当なものと考えられる。したがって、一般的な人達における明らか

な刺激感覚を防ぐことを指標として、30分平均値で $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ を指針値とすることが適当である。

しかしながら、さらに低い濃度暴露レベルでもホルムアルデヒド臭を感じる人もいることに留意する必要がある。

参考文献

- 1) Feron V. J., Til H. P., de Vrijer F., et al.: Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. *Mutation Res*, 259: 363-385 (1991)
- 2) Ma T-H., Harris M.: Review of the genotoxicity of formaldehyde. *Mutation Res*, 196: 37-59 (1988)
- 3) Ellenhorn M. J., Barceloux D. G.: Formaldehyde, in "Medical Toxicology", Elsevier, New York (1988), 1001-1004, Chapter 36
- 4) Monticello T. M., Swenberg J. A., Gross E. A., Leininger J. R., Kimbell J. S., Seikop S., Starr T. B., Gibson J. E., and Morgan K. T.: Correlation of regional and nonlinear form aldehyde-induced nasal cancer with proliferating population of cells.: *Cancer Res.* 56:1012-1022 (1996)
- 5) Monticello T. M., Miller F. J., and Morgan K. T.: Regional increase in rat nasal respiratory epithelial cell proliferation following acute and subacute inhalation of formaldehyde.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 111, 409-421 (1991)
- 6) Kerns W. D., Pavcov K. L., Donofrio D. J., Gralla E. J., and Swenberg J. A.: Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure.: *Cancer Res.*, 43:4382-4398 (1983)
- 7) Starr T. B., Gibson J. E., and Swenberg J. A.: Chapter 9.: An integrated approach to the study of formaldehyde carcinogenicity in rats and mice. In: D. B. Clayson, D. Krewski, and I. Munro (eds) *Toxicological Risk Assessment Vol. II, General Criteria and Case Studies.*, 200-209, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida (1986)
- 8) Woutersen R. A., and Feron V. J.: Localization of nasal tumors in rats exposed to acetaldehyde or formaldehyde. In: V. J. Feron and M. C. Bosland (eds), *Nasal Carcinogenesis in Rodents. Relevance to Human Health Risk*, 70-75, Wageningen, the Netherlands: Pudoc Press (1989)
- 9) Ellenhorn M. J., and Barceloux D. G. (eds) *Medical Toxicology.-Diagnosis and Treatment of Human Poisoning.*, 1003, Elsevier, New York/Amsterdam/

London (1988)

- 10) Halperin W.L., Goodman M.S.L., et al.: Nasal cancer in a worker exposed to formaldehyde. JAMA 249:510-512 (1983)
- 11) Wald N., and Richie C.: Formaldehyde process workers and lung cancer. Lancet 1: 1066-1067 (1984)
- 12) Acheson E.D., Barnes H.R., Gardner M.J., et al.: Formaldehyde in the British chemical industry. Lancet 1:611-616 (1984)
- 13) Stayner L., Smith A.B., Reeve G., et al.: Proportionate mortality study of workers in the garment industry exposed to formaldehyde. Am.J.Ind. Med., 7: 229-240 (1985)
- 14) Olsen J.H., and Asnaes S.: Formaldehyde and the risk of squamous cell carcinoma of sinonasal cavities. Br.J.Ind.Med. 43:769-774 (1986)
- 15) Wood R.W., Coleman J.B.: Behavioral evaluation of the irritant properties of formaldehyde. Toxicol.Appl.Pharmacol. 130: 67-72 (1995)

(別添 2)

トルエン、キシレン及びパラジクロロベンゼンの室内濃度に関する指針値

1 トルエン

ごく最近までのトルエンに関する毒性研究報告について調査したところ、以下のような結論を得た。

- (1) 遺伝子傷害性については、*in vitro* での細菌、酵母及びほ乳類の細胞を用いた変異原性試験が行われているが、いずれについても陰性の結果が得られている¹⁾。

昆虫、ラット及びマウスを用いた *in vivo* 試験では一定した結果が得られていない。例えば、ラットでは骨髄細胞に染色体異常が認められているが、不純物として混入していたベンゼンの影響が疑われており、マウスでは赤血球の小核の増加が見られているが、確かなものではないと評価されている¹⁾。

職業的なトルエン暴露群を対象に行われた細胞生物学的研究では、染色体異常、小核及び DNA 鎖切断の増加が報告され、同様の变化はラット及びマウス、並びにほ乳類培養細胞でも認められているが、いずれにおいても DNA 付加物は検出されていない²⁾。印刷工などトルエンの暴露を受けた作業者に染色体異常が高頻度で誘発されるなどの知見はあるものの^{3), 4)}、評価の対象となる人数が少ないことと、トルエン以外に染色体異常を誘発させる化学物質の情報が不十分であることから、トルエンの遺伝子傷害性については明確に評価できないとしている⁵⁾。

遺伝子傷害性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。

- (2) 発がん性については、ヒトでの疫学的研究がいくつか行われているが、そのほとん

どにおいて多数の化学物質に暴露されており、また、認められた所見についても一貫性に乏しいことから、トルエン暴露がヒトに対する発がん性を有すると結論づけるには十分な根拠とは言えない²⁾。

マウス、ラットを用いて行われたいくつかの発がん性試験では、いずれの結果も腫瘍発生頻度の有意な増加を示していない^{1), 2)}。また、マウスの皮膚に繰り返し塗布した場合でも、皮膚がんの発生頻度が増加したとの結果は示されていない²⁾。

以上により、実験動物においてはトルエンの発がん性がないことを示唆する知見があるものの、ヒトにおけるトルエンの発がん性については十分な知見がないことから、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer : IARC) では、ヒトに対してトルエンが発がん性であるとは分類できない (グループ 3) と評価されている²⁾。

発がん性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。

- (3) これらのことから、世界保健機関（World Health Organization : WHO）では、ヒトに対してトルエンが発がん性であるとは分類できず、遺伝子傷害性も示さないとみなされることから、トルエンの室内濃度に関する指針値については非発がん性影響を指標とし、耐容一日摂取量（Tolerable Daily Intake : TDI）を求める方法で算出するのが適当と判断されている¹⁾。
- (4) 一般毒性については中枢神経系への影響が挙げられる²⁾。トルエンの暴露によって小脳及びプルキンエ細胞が障害を受け、平衡感覚が失調することに伴い、目眩や起立時の転倒などが引き起こされる。また、動物実験でも、100 又は 500ppm のトルエンに生後 28 日間暴露されたラット仔動物において、海馬に病理組織学的変化が認められている⁶⁾。
- (5) ヒト及び動物において、視聴覚に代表される感覚器官への異常を引き起こすことが認められている^{7,8)}。また、動物実験では肝臓及び腎臓への軽微な影響も報告されている¹⁾。
- (6) ボランティアによる実験的研究から、キシレンとの混合吸入によって、外部刺激に対する反応時間の遅延などが引き起こされるとの報告がある⁹⁾。
- (7) ある電子機器組立工場において、トルエンを含有する接着剤を使用して作業に従事している 30 人の女性労働者を対象に、8 種類の神経行動学的検査が行われている。8 時間の作業中に時間荷重平均（Time Weighted Average : TWA）で 332mg/m³ (88ppm) のトルエンに暴露されていた女性労働者（平均作業従事年数は 5.7 年）は、対照群として設定された、同一工場でトルエン含有接着剤を使用せずに作業に従事していた 30 人の女性労働者（8 時間 TWA で 49mg/m³ (13ppm) に暴露。平均作業従事年数は 2.5 年）に比べて、6 種類の検査結果が統計学的に有意に劣っていたことが見いだされている。なお、暴露群には臨床症状は何も認められなかった。神経行動機能に影響するトルエンの作業環境暴露の最低濃度は 332mg/m³ (88ppm) である^{10), 11)}。
- (8) 一般毒性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。
- (9) 生殖発生毒性については、2000ppm のトルエンに暴露されたラット母動物及び仔動物で体重増加抑制、摂餌量減少、胎児死亡率の上昇、胎児の発育遅滞などが認められているが、600ppm 暴露群では認められていない¹²⁾。
- (10) ヒトにおいては、妊婦がトルエンを乱用した事例で、新生児の発育異常とトルエ

ン暴露との関係が指摘されている¹³⁾。また、上記（７）と同一工場の女性労働者について調査したところ、８時間の作業中に TWA で $332\text{mg}/\text{m}^3$ (88ppm) のトルエン暴露を受けていた女性労働者（平均作業従事年数は 10.0 年）の自然流産率（12.4%）は、対照とされた暴露群（８時間 TWA で $49\text{mg}/\text{m}^3$ (13ppm) に暴露。平均作業従事年数は 9.7 年）における自然流産率（2.9%）及び当該工場の外部対照として設定された女性群における自然流産率（4.5%）に比べて、統計学的に有意に高かったことが見いだされている¹⁴⁾。

- （１１） 生殖発生毒性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。
- （１２） 以上の知見から、ヒトに対するトルエンの毒性影響を考慮するに当たっては、ヒトの暴露に関する研究報告がより重要なものと考えられることから、上記（７）及び（１０）における神経行動機能への影響及び自然流産率の上昇が認められた $332\text{mg}/\text{m}^3$ (88ppm) が、ヒトでの最小毒性量（Lowest Observed Adverse Effect Level : LOAEL）となる。なお、無毒性量（No Observed Adverse Effect Level : NOAEL）は特定されていない。
- （１３） 上記（７）及び（１０）における暴露条件は、8 hr/day、5 days/week であるので、これが１日 24 時間、１週 7 日間に平均化して暴露されたと考えると、１週間平均の LOAEL は、
 $332 (\text{mg}/\text{m}^3) \times 40/7 (\text{hr}/\text{day}) / 24 (\text{hr}/\text{day}) = 332/4.2\text{mg}/\text{m}^3$ となる。
- （１４） 不確実係数（Uncertainty Factor : UF）については、個体差として 10、NOAEL の代わりに LOAEL を用いたことから 10、また、ヒトの中枢神経系及び生殖発生に与え得る影響として 3 を考慮し、これらを乗じると 300 になる。
- （１５） LOAEL を UF で除すことによって、
 $332/4.2(\text{mg}/\text{m}^3) / 300 = 332(\text{mg}/\text{m}^3) / 1260 = 0.26\text{mg}/\text{m}^3 = 260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。
よって、ヒトにおける神経行動機能及び生殖発生への影響に基づき、トルエンの室内濃度に関する指針値は $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.070ppm) と設定することが適当とされた。

2 キシレン

ごく最近までのキシレンに関する毒性研究報告について調査したところ、以下のよう
な結論を得た。

- (1) キシレンには、*o*-キシレン、*m*-キシレン及び*p*-キシレンの3種の構造異性体が存在し、多くの場合、これらは混合物として市販されている¹⁾。
- (2) 遺伝子傷害性については、細菌及びほ乳類の細胞（*in vivo* 及び *in vitro* 試験）を用いた変異原性試験が行われているが、いずれの結果も陰性であった¹⁾。
In vivo 試験においては、ショウジョウバエに対する劣性形質致死試験で疑陽性の結果が見られたのみであった¹⁾。
遺伝子傷害性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。
- (3) 発がん性に関しては、ヒトでの疫学的研究において、キシレン暴露による発がん性を明確に裏付ける知見は認められていない¹⁵⁾。
また、マウス及びラットを用いた強制経口投与による発がん性試験では、いずれの結果も、動物への発がん性ありと結論づけるに足るデータを示していない^{15), 16)}。
なお、個々の異性体に着目したデータはない¹⁵⁾。
以上により、ヒト及び実験動物におけるキシレンの発がん性については十分な知見がないことから、IARC では、ヒトに対してキシレンが発がん性であるとは分類できない（グループ3）と評価されている¹⁵⁾。
発がん性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。
- (4) これらのことから、WHO では、ヒトに対してキシレンが発がん性であるとは分類できないものの、遺伝子傷害性を示さないとみなされることから、キシレンの室内濃度に関する指針値については非発がん性影響を指標とし、TDI を求める方法で算出するのが適当と判断されている¹⁾。
- (5) 一般毒性については、ヒトがキシレンに暴露された場合、眼や咽喉への刺激、呼吸抑制、肝臓及び腎臓の変化、脳への影響などが引き起こされる¹⁷⁾。眼や咽喉への刺激性については、2000 又は 3000 mg/m³ (460 又は 690 ppm) のキシレンに 15 分間暴露された6人のボランティアのうち4人と、1000 mg/m³ (230 ppm) に暴露された1人が眼刺激性を訴えたことが報告されている一方、423, 852 又は 1705 mg/m³ (98, 196 又は 392 ppm) のキシレン混合物に 30 分間暴露されても、眼、鼻又は咽喉への刺激性は認められなかったとの報告もなされている¹⁶⁾。

- (6) 動物実験データとしては、Mongolian gerbils (ラット的一种) を用いて3ヶ月間の吸入暴露を実施したところ、その後4ヶ月目の時点で、被験動物の脳領域の大部分に astroglial protein の濃度上昇が認められ、glia の増殖が示唆された。glia の増殖は種々の神経障害の発現に特徴的である可能性があり、トリクロロエチレン、エタノール、テトラクロロエチレンなど他の溶剤に暴露された動物にも同様の所見が認められていることから、キシレンの潜在的な神経毒性を示すことが示唆される¹⁶⁾。
- (7) キシレン暴露によって、中枢神経系における感覚系、運動系及び情報処理機能が影響を受ける可能性のあることが、ボランティアによる実験的研究の結果として報告されている¹⁶⁾。4時間以上にわたって435~870mg/m³ (100~200ppm) のキシレン暴露を受けると、外部刺激に対する反応にわずかな異常が生ずるとしている研究もある¹⁶⁾が、*p*-キシレン 300mg/m³ (69ppm) を4時間暴露させても何ら異常は認められなかったとする報告もある¹⁸⁾。
- 以上により、4時間暴露のNOAELは300mg/m³ (69ppm) とされている¹⁶⁾。
- (8) 上記(7)における暴露条件は、4 hr/day であるので、これが1日24時間に平均化して暴露されたと考えると、1日平均のNOAELは、
 $300 \text{ (mg/m}^3\text{)} \times 4 \text{ (hr/day)} / 24 \text{ (hr/day)} = 300/6 \text{ mg/m}^3$ となる。
- (9) UFについては、個体差として10を採る¹⁶⁾。
- (10) NOAELをUFで除すことによって、
 $300/6 \text{ (mg/m}^3\text{)} / 10 = 300 \text{ (mg/m}^3\text{)} / 60 = 5.0 \text{ mg/m}^3$ となる¹⁶⁾。
これが、一般毒性の観点からの、ヒトにおける1日平均の耐容気中濃度となる。
- (11) 一般毒性に関し、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。
- (12) 生殖発生毒性については、キシレンが胎盤経由で母動物から胎児へ移行することがヒト及び実験動物によって示されている¹⁶⁾。
- 催奇形性試験の結果、キシレンは、母動物への毒性を引き起こさない濃度か、わずかに引き起こす濃度でも、胎児の体重減少と骨形成の遅延を引き起こし得る。齧歯類各種におけるLOAELは、一日当たりの暴露時間の長さ(6~24時間/日)によって500~2175mg/m³ (115~500ppm) が報告されているが¹⁶⁾、胎児の体重減少に関するLOAELは、マウスでの500mg/m³ (115ppm) が最小値である¹⁹⁾。なお、骨形成の遅延については、骨形成に関する評価基準が明確化されていないことから、この変化を適切に評価することは不可能であった¹⁶⁾。
- 一方、870mg/m³ (200ppm) のキシレンにラット母動物を暴露させ(1日6時間、妊娠4

日目から 20 日目まで) た後に生まれた仔ラットの出生後発育に関する研究報告では、特に雌の仔ラットで、中枢神経系発達への影響を示唆する行動異常 (Rotarod performance の低値) が認められた²⁰⁾。

(1 3) 生殖発生毒性に関しては、ヒトでの研究報告を含め、他に注目すべき知見を示唆する最近の研究報告は、特に見いだされていない。

(1 4) 以上の知見から、ヒトに対するキシレンの毒性影響を考慮するに当たっては、ヒトの暴露に関する研究報告がより重要なものと一般的には考えられ、上記 (7) における暴露濃度 $300\text{mg}/\text{m}^3$ (69ppm) が NOAEL とされるところである。

しかし、この数値は 4 時間暴露という短時間の暴露に基づくものであり、長期間暴露される状況に外挿するには適切とは考え難い。

よって、他にヒトでの研究報告が見いだせないことを踏まえ、上記 (1 2) におけるラットでの中枢神経系発達への影響が示唆された $870\text{mg}/\text{m}^3$ (200ppm) が、ラットでの LOAEL と考えられる¹⁶⁾。なお、NOAEL は特定されていない。

(1 5) UF については、種差として 10、個体差として 10、及び NOAEL の代わりに LOAEL を用いたことから 10 となり、これらを乗じると 1000 になる¹⁶⁾。

(1 6) LOAEL を UF で除すことによって、

$$870 (\text{mg}/\text{m}^3) \div 1000 = 0.87\text{mg}/\text{m}^3 = 870 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ となる }^{16)}。$$

よって、妊娠時に吸入暴露されたラット母動物から生まれた雌の仔動物の中枢神経系発達への影響に基づき、キシレンの室内濃度に関する指針値は $870 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20ppm) と設定することが適当とされた。

3 パラジクロロベンゼン

(1) パラジクロロベンゼンについては、平成9年8月に家庭用品専門家会議（毒性部門）

においてリスク評価が行われ、耐容平均気中濃度を $590 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.10ppm) と設定している。この時の評価の骨子については以下のとおりである²¹⁾。

- ① 得られているデータによれば、パラジクロロベンゼンの発がん性はマウスの種特異的な高感受性の結果によるものであり、ヒトへのリスク評価に反映させることは困難である。パラジクロロベンゼンは齧歯類での非遺伝子傷害性発がん物質であり、その発がん性には閾値があると考えられる。
- ② ラット及びマウスを用いた吸入によるがん原性試験が実施されたところ、それぞれの試験における NOAEL は以下のとおりである。

- ・ マウスにおいて肝臓腫瘍及び非腫瘍性の肝細胞肥大が300ppm群のみに認められた。したがって、これらの肝臓障害に関する NOAEL は75ppm である。
- ・ マウス雄の300ppm群で、近位尿細管上皮の空胞発生頻度が増加した。また、ラット雄の300ppm群で腎乳頭部集合管への鉍質沈着、腎盂の尿路上皮の過形成の増加がみられた。したがって、これら腎臓障害に関する NOAEL は75ppm である。

特に雌ラットにおいて、300ppm群では鼻腺の呼吸上皮化生が認められ、鼻腔上皮のエオジン好性変化が75ppm群まで認められた。この変化は、雌では用量に依存して、その変化の程度も強くなっているが、雄ではこの傾向は低かった。これらから、慢性鼻腔粘膜組織変化の NOAEL は20ppm である。

- ③ ラットを用いた経口による二世世代繁殖試験の報告によれば (N. Bornatowicz, et al., Wien. Klin. Wochenschr., 106, 345-353(1994))、両世代の生殖器系に変化はみられなかったが、親動物の雄の270mg/kg群で腎毒性と肝・腎重量の増加、仔動物 (F1) では肝臓重量の増加が90mg/kg群で観察された。また、90及び270mg/kg群で出産時の生存仔数の減少、授乳期間における死亡仔数の増加、生存仔の体重減少、仔の発育観察項目での変化、両世代における腎変化が観察された。以上の結果から、生殖試験での NOAEL は270mg/kg/day、F0、F1の親動物の NOAEL は30mg/kg/day、発育に関する NOAEL は30mg/kg/day と結論された。なお、著者らは、経口での30mg/kg/dayは気中暴露ではおよそ $450\text{mg}/\text{m}^3$ (75ppm) に該当するとしている。

- ④ これらの値から耐容平均気中濃度を求めるにあたって、以下の UF を採用した。

UF=100：種差(10)×個体差(10)

- ⑤ 以上の NOAEL、UF と実験条件を考慮して、耐容平均気中濃度を以下のように算出した。

- ・ 肝臓・腎臓障害及び二世世代影響を基礎とした場合：

NOAEL=75ppm ($450\text{mg}/\text{m}^3$)

動物実験条件は、6 hr/day、5 days/week であるので、これが1日24時間、

1 週 7 日間に平均化して暴露されたと考えると、平均化した暴露濃度は、
 $450 \text{ (mg/m}^3\text{)} \times 30/7 \text{ (hr/day)} / 24 \text{ (hr/day)} = 80.4 \text{ mg/m}^3$ となる。

ラットの呼吸量は $0.29 \text{ m}^3/\text{day}$ なので、ラットの一泊あたりの摂取量は、
 $80.4 \text{ (mg/m}^3\text{)} \times 0.29 \text{ (m}^3/\text{day)} = 23.3 \text{ mg/day}$ である。

雌ラットの体重は 0.35 kg であるので、体重 1 kg あたりでは、
 $23.3 \text{ (mg/day)} / 0.35 \text{ (kg)} = 67.0 \text{ mg/kg/day}$ となる。

これを $UF=100$ で除し、TDI を求めると、

$TDI = 67.0 / 100 = 0.67 \text{ mg/kg/day}$ となる。

日本人の平均体重を 50 kg 、一日あたりの呼吸量を 15 m^3 とすると、耐容平均
気中濃度は、

$0.67 \text{ (mg/kg/day)} \times 50 \text{ (kg)} / 15 \text{ (m}^3/\text{day)} = 2.23 \text{ mg/m}^3$ となる。

ppm 換算では、 0.37 ppm ということになる。

・ 鼻腔粘膜組織変化を基礎とした場合：

$NOAEL = 20 \text{ ppm (} 120 \text{ mg/m}^3\text{)}$ と $UF=100$ を基に、同様に計算した耐容平
均気中濃度は、 $0.10 \text{ ppm (} 0.59 \text{ mg/m}^3\text{)}$ である。

⑥ これらのうち小さい数値を選び、耐容平均気中濃度を $0.10 \text{ ppm (} 0.59 \text{ mg/m}^3\text{)}$ と
した。

(2) 今般、パラジクロロベンゼンの室内濃度指針値を設定するにあたり、ごく最近まで
のパラジクロロベンゼンに関する毒性研究報告について調査したところ、前回のリス
ク評価の際には入手できなかった文献データ²²⁾を新たに入手した。当該文献データの
毒性評価の概要は、以下のとおりである。

ビーグル犬を用いた強制経口投与による反復投与毒性試験が実施された。対照群及び
3 投与群 (10 , 50 及び 75 mg/kg/day 群) を設け、各群雌雄 5 匹に対し、週 5 日、1
年間の投与を行ったところ、 75 mg/kg/day 投与群 (投与開始時点では 150 mg/kg/day
であったが死亡例が認められたことから、3 週間目に 100 mg/kg/day に、6 週間目に
 75 mg/kg/day に投与量を変更している) では雌雄に貧血、脾臓の髓外造血、胆管増生、
腎尿細管上皮空胞化 (10 mg/kg/day 投与群でも 1 例) が、雌に血小板数の増加、ALT
及び GGT の上昇、副腎相対重量の増加、赤血球過形成が、雄に肝門脈性炎症が認め
られた。また、 50 mg/kg/day 以上の投与群では、雌雄に肝重量の増加、ALP の上昇、
肝細胞肥大 (一部の動物で肝細胞色素沈着を伴う) が、雌に腎重量の増加が認められ、
 50 mg/kg/day 投与群では雌に甲状腺重量の増加が認められた。

以上により、 $NOAEL$ は 10 mg/kg/day とされた。

(3) 毒性に関しては、ヒトでの研究報告を含め、他に注目すべき知見を示唆する最近の
研究報告は、特に見いだされていない。

(4) 以上の知見から、ヒトに対するパラジクロロベンゼンの毒性影響を考慮するに当た
っては、本来であれば望まれるヒトの暴露に関する研究報告が見いだせないことにか
んがみ、上記 (2) におけるビーグル犬の肝臓や腎臓などへの投与影響が示唆された

10mg/kg/day が、ビーグル犬での NOAEL と考えられる。

- (5) 上記(2)における暴露条件は、5 days/week であるので、これが1週7日間に平均化して暴露されたと考えると、1週間平均の NOAEL は、
 $10 \text{ (mg/kg/day)} \times 5 \text{ (days/week)} / 7 \text{ (days/week)} = 7.14 \text{ mg/kg/day}$ となる。
- (6) UF については、種差として 10、個体差として 10 となり、これらを乗じると 100 になる²³⁾。
- (7) NOAEL を UF で除すことによって、
 $7.14 \text{ (mg/kg/day)} / 100 = 0.0714 \text{ mg/kg/day}$ となる。
- (8) 日本人の平均体重を 50kg、一日当たりの呼吸量を 15m³ とすると²¹⁾、
 $0.0714 \text{ (mg/kg/day)} \times 50 \text{ (kg)} / 15 \text{ (m}^3\text{/day)} = 0.24 \text{ mg/m}^3 = 240 \mu \text{ g/m}^3$
となる。
これを ppm に換算すると、0.040ppm となる。
- (9) 以上の結果を考慮すると、ビーグル犬における強制経口投与で認められた肝臓や腎臓などへ影響を与える用量を吸入暴露に換算した値が最も低いことから、パラジクロロベンゼンの室内濃度に関する指針値は 240 μ g/m³ (0.040ppm) と設定することが適当とされた。

参考文献

- 1) WHO 飲料水水質ガイドライン (第2版) 第2巻 健康クライテリアと関連情報 (日本語版) 1999年5月18日 (原題: Guidelines for drinking-water quality, 2nd edition, Volume 2, Health criteria and other supporting information. 1996)
- 2) IARC (International Agency for Research on Cancer). Toluene (in Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 1999; 71: 829-864
- 3) Pelclova, D., Rossner, P. and Pickova, J. Chromosome aberrations in rotogravure printing plant workers. Mutation Research 1990; 245: 299-303
- 4) Bauchinger, M. et al. Chromosome changes in lymphocytes after occupational exposure to toluene. Mutation Research 1982; 102: 439-445
- 5) IPCS (International Programme on Chemical Safety). Toluene. Environmental health criteria 1985; 52
- 6) Slomianka, L. et al. The effect of low-level toluene exposure on the developing hippocampal region of the rat: histological evidence and volumetric findings. Toxicology 1990; 62: 189-202
- 7) 石川 哲 他. シンナーの視覚毒性—その臨床と実験—. 日本医事新報 1985; 3208: 26-32
- 8) Johnson, A. et al. Effect of interaction between noise and toluene on auditory function in the rat. Acta oto-laryngologica 1988; 105: 56-63
- 9) Dudek, B. et al. Neurobehavioural effects of experimental exposure to toluene, xylene and their mixture. Polish journal of occupational medicine 1990; 3: 109-116
- 10) Foo, S. C., Jeyaratnam, J. and Koh, D. Chronic neurobehavioural effect of toluene. British journal of industrial medicine 1990; 47: 480-484
- 11) Foo, S. C. et al. Neurobehavioural effects in occupational chemical exposure. Environmental research 1993; 60: 267-273
- 12) Ono A., Sekita K., Ohno K., Hirose A., Ogawa Y., Saito M. et al. Reproductive and developmental toxicity studies of toluene I. Teratogenicity study of inhalation exposure in pregnant rats. Journal of toxicological science 1995; 20: 109-134
- 13) Donald, J. M., Hooper, K. and Hopenhayn-Rich, C. Reproductive and developmental toxicity of toluene: A Review. Environmental health perspectives 1991; 94: 237-244
- 14) Ng, T. P., Foo, S. W. and Yoong, T. Risk of spontaneous abortion in workers exposed to toluene. British journal of industrial medicine 1992; 49: 804-808
- 15) IARC. Xylenes (in Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 1999; 71: 1189-1208
- 16) IPCS. Xylenes. Environmental health criteria 1997; 190
- 17) ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Xylene. Tox FAQs

- 1996; Internet address: <http://www.atsdr.cdc.gov>
- 18) Anshelm Olson B., Gamberale F. and Iregren A. Coexposure to toluene and p-xylene in man. *British journal of industrial medicine* 1985; 42: 117-122
 - 19) Ungvary G. and Tatrai E. On the embryotoxic effects of benzene and its alkyl derivatives in mice, rats and rabbits. *Archives of Toxicology* 1985; 8(Supplement): 425-430
 - 20) Hass U. and Jakobsen B. M. Prenatal toxicity of xylene inhalation in the rat: A teratogenicity and postnatal study. *Pharmacology and Toxicology*. 1993; 73: 20-23
 - 21) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室. 「パラジクロロベンゼンに関する家庭用品専門家会議（毒性部門）報告書」.平成9年8月28日
 - 22) OECD SIDS (Screening Information Data Set) Initial Assessment Report (draft). Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris
 - 23) IPCS. Assessing Human Health Risks of Chemicals: Derivation of Guidance Values for Health-based Exposure Limits. *Environmental health criteria* 1994; 170

(別添 3)

室内空气中化学物質の採取方法と測定方法

これは、室内空气中化学物質の標準的な採取方法と測定方法を示したものである。

室内空气中化学物質は、ホルムアルデヒド、及びトルエン、*o*-,*p*-,*m*-キシレン、*p*-ジクロロベンゼン等の揮発性有機化合物を対象とする。また、その採取は新築住宅（入居前、改築後等生活行為の行われていない住宅）と居住住宅を対象とし、それぞれに条件を設定する。

新築住宅における室内空气中化学物質の測定は、室内空气中の揮発性有機化合物の最大濃度を推定するためのもので、30 分換気後に対象室内を 5 時間以上密閉し、その後概ね 30 分間採取の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で表す。(注 1)採取の時刻は揮発性有機化合物濃度の日変動で最大となると予想される午後 2 時～3 時頃に設定することが望ましい。居住住宅における室内空气中化学物質の測定は、居住、平常時における揮発性有機化合物の存在量や暴露量を推定するためのもので、24 時間採取の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で表す。

空気試料の採取場所は、居間、寝室の 2 カ所、および室外 1 カ所の計 3 カ所とする。(注 2) 室内濃度の値は居間あるいは寝室における高い室内の値を記載し、評価の対象とする。

ホルムアルデヒドは、DNPH 誘導体化固相吸着／溶媒抽出－高速液体クロマトグラフ法によるものとする。

揮発性有機化合物は、固相吸着／溶媒抽出法、固相吸着／加熱脱着法及び容器採取法とガスクロマトグラフ／質量分析法の組み合わせによるものとする。

スクリーニングの目的で簡易な方法を用いる場合には、当該条件により化学物質濃度の過小評価が行われないよう配慮すると共に、ガイドラインに適合しているか否かの最終的判断は、設定された標準的な条件により行うよう留意すべきである。また、同等以上の信頼性が確保できる条件であれば、設定した標準的な条件に代えて用いても差し支えない。

1. 試料採取方法

本法は、室内空気中のホルムアルデヒド、及びトルエン、*o*-,*p*-,*m*-キシレン、*p*-ジクロロベンゼン等の揮発性有機化合物の採取方法を示したものである。

室内空気中化学物質の採取で対象とする住宅は、新築住宅と居住住宅とを区別して採取する。新築住宅における室内空気中化学物質の測定は、室内空気中の揮発性有機化合物の最大濃度を推定するためのもので、30 分換気後に対象室内を 5 時間以上密閉し、その後概ね 30 分間採取の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で表す。(注 1)採取の時刻は揮発性有機化合物濃度の日変動で最大となると予想される午後 2 時～3 時頃に設定することが望ましい。居住住宅における室内空気中化学物質の測定は、居住、平常の生活条件下における揮発性有機化合物の存在量や暴露量を推定するためのもので、24 時間採取における濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で表す。

室外の空気についても室内と同様の条件で並行して採取する。(注 2)

1.1 新築住宅

入居前、改築後等の生活行為が行われていない住宅内における換気後の密閉 5 時間以上後における空気試料を採取する条件を示すものである。(注 3)

改築した住宅も、新築住宅と同様の採取方法で評価する。ただし、家具等からの対象化合物の放散が多い場合も考えられるので、その発生については考慮する。(注 4)

1. 1. 1 試料採取場所の選定

試料採取は、室内では居間、寝室、および住宅の外気の各 1 カ所の計 3 カ所を試料採取場所として設定する。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 ～ 1.5m の位置を試料採取位置として設定する。外気の試料採取は外壁及び空調給排気口から 2m ～ 5m 離れた、室内の測定高さと同等の高さの所を試料採取位置として設定する(室外においてこの条件を満たすことが困難である場合は、適宜設定しても良いが、その場合は結果に外気の測定位置を特定できるように明確に記載すること。)

1. 1. 2 室内空気試料採取の条件

(1) 居室の常時換気システムを有しない住宅 (注5)

1)換気：試料採取にあたっては、対象家屋の窓、扉、建具、備え付け品の扉等の全てを開き、30 分間換気を行う。

2)密閉状態の確保：換気後、外気に面した窓及び扉等の開口部を閉鎖し、5 時間以上この状態を維持させる。この場合、建具は開放する。また、キッチンの戸棚、クローゼット等の備え付け品の扉も開放する。小窓等の換気口は閉めることとする。(注 6)

3)試料の採取：密閉後に所定の流量で概ね 30 分間試料空気をそれぞれの採取方法に従って採取する。原則としてそれぞれ 2 回ずつ採取する。(注 7)

以下に、試料採取における試験計画の時間的経過の例を示す。

試料採取 (14:30-) ← 5 時間以上閉鎖 (～ 9:30-14:30) ← 換気 (～ 9:30)

(2)居室の常時換気システムを有する住宅（注8）

居室の常時換気システムを有する住宅にあつては、以下の方法による。

1) 換気：試料採取にあたっては、対象家屋の窓、扉、建具、備え付け品の扉等の全てを開き、30 分間換気を行う。

2)密閉状態の確保：換気後、外気に面した窓及び扉等の開口部を閉鎖し、換気システムを稼動させた状態を 5 時間以上維持させる。この場合、建具は開放する。また、キッチンの戸棚、クローゼット等の備え付け品の扉も開放する。小窓等の換気口は閉めることとする（ただし換気システムの機能のため必要なものを除く。）。

3)試料の採取：密閉後に所定の流量で概ね 30 分間試料空気をそれぞれの採取方法に従って採取する。その他は居室の常時換気システムを有しない住宅の場合と同じ。

1. 1. 3 記録事項

空気試料の採取にあたっては以下の点を記録する。

(1)建物種別 戸建：構造（木造、2x4、木質プレハブ、鉄骨プレハブ、RC、その他）
階数（平屋、2 階建、3 階建、その他）

集合：階建、階部分

(2)規模 1 階(m²)、2 階(m²)、3 階(m²)、延面積(m²)

(3)建築年数 竣工年月日、引渡し年月日

(4)改修の有無 有 無

改修時期（年月日）可能な限り

家具購入時期（年月日）可能な限り

試料採取日の気温、湿度は同時に計測する。結果には最低限、採取時の気温、湿度の平均値を記載する。これに影響を与える可能性のある雨戸、カーテン等の使用状況についても記載する。

また、換気量の測定が可能な場合、これを測定する。

その他、天候、建物及び住宅環境、化学物質発生が懸念される情報を記載する。

測定結果については個々の値と各採取場所における平均値をそれぞれ記載する。

揮発性有機化合物を測定した場合、後掲の 3 種の方法のいずれで行ったのかを記載する。

1. 1. 4 試料の採取

ホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物の空気試料は概ね 30 分間、所定の場所でそれぞれ 2 回ずつ採取を行う。(注 9)

(1) ホルムアルデヒドの試料の採取

ホルムアルデヒドの試料採取の項に従って、室内 2 カ所、外気 1 カ所について 2 回ずつ採取する。同時にトラベルブランクも同様に持ち運ぶ。(注 10)

(2) 揮発性有機化合物の試料の採取

揮発性有機化合物の試料の採取は、固相吸着／溶媒抽出法、固相吸着／加熱脱着法及び容器採取法における各々の試料採取の項の何れかの方法に従って、室内 2 カ所、外気 1 カ

所についてそれぞれ2回ずつ採取する。

1. 2 居住住宅

居住状態（日常生活状態）における化学物質濃度を把握する為の試料採取方法である。

測定対象の室、試料採取場所は新築と同じとする。試料採取は所定の流量で室内外とも24時間連続採取する。原則として所定の場所でそれぞれ2回ずつ採取を行う。

1. 2. 1 採取場所の選定

試料採取は、室内では居間、寝室、および住宅の外気の各1カ所を試料採取場所として設定する。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1.2～1.5m位置を試料採取位置として設定する。外気の試料採取は外壁及び空調給排気口から2m～5m離れた室内の測定高さと同等の高さの所を試料採取位置として設定する（室外においてこの条件を満たすことが困難である場合は、適宜設定しても良いが、その場合は結果に外気の測定位置を特定できるように明確に記載すること。）。

1. 2. 2 室内空気試料採取の条件

居室の常時換気システムを有する住宅、有しない住宅のいずれにおいても日常生活における状態での空気を採取する。

試料採取開始時刻は任意に設定し、24時間採取する。

1. 2. 3 記録事項

(1) 住宅に係わる項目

空気試料の採取にあたっては以下の住宅に係わる項目を記録する。

(1) 建物種別 戸建：構造（木造、2x4、木質プレハブ、鉄骨プレハブ、RC、その他）

階数（平屋、2階建、3階建、その他）

集合：階建、階部分

(2) 規模 1階(m²)、2階(m²)、3階(m²)、延面積(m²)

(3) 建築年数 竣工年月日、引渡し年月日

(4) 改修の有無 有 無

改修時期（年月日）可能な限り

家具購入時期（年月日）可能な限り

(2) 測定時間の生活状況に係わる項目

測定時間における生活状況について以下の項目を記録する。

1) 1日の窓の総開放時間

2) 1日の換気扇の総使用時間

3) 1日の暖房器具の総使用時間

4) 暖房器具の種別（石油ストーブ、石油ファンヒーター、FF型石油ストーブ、ガスストーブ、ガスファンヒーター、FF型ガスストーブ、電気ストーブ、床暖房、その他）

5) 1日のエアコン、クーラーの総使用時間

- 6) 1日の喫煙本数
- 7) 芳香剤の使用状況
- 8) スプレー等の使用状況
- 9) 殺虫剤・防虫剤の使用状況
- 10) 調理の状況（ガスコンロ、電気コンロの使用時間等）
- 11) 防蟻処理を行ったか否か
- 12) 室内の温度、湿度（日平均値、最高、最低）
- 13) 天候
- 14) その他、室内濃度に影響を与える各種環境因子や生活行為等を可能な限り記載する。

測定結果については個々の値と各採取場所における平均値をそれぞれ記載する。

1. 2. 4 試料の採取

ホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物の空気試料は 24 時間、所定の場所においてそれぞれ 2 回ずつ採取を行う。（注 11）

(1) ホルムアルデヒドの試料の採取

ホルムアルデヒドの試料採取の項に従って、室内 2 カ所、外気 1 カ所について 2 回ずつ採取する。同時にトラベルブランクも同様に持ち運ぶ。（注 10）

(2) 揮発性有機化合物の試料の採取

揮発性有機化合物の試料の採取は、固相吸着／溶媒抽出法、固相吸着／加熱脱着法及び容器採取法における各々の試料採取の項の何れかの方法に従って室内 2 カ所、外気 1 カ所についてそれぞれ 2 回ずつ採取する。

- 注 1：換気回数が極端に少ない住宅の場合には、5時間の密閉後でも揮発性有機化合物の室内濃度が最大に至らない場合もある。
- 注 2：室外の値は、室外の汚染の有無を確認するものであって、室内濃度から差し引くものではない。
- 注 3：原則として生活行為はない状態とする。希望する場合は、現在使用している、または過去に使用していた住宅についてもこの条件で採取を行うこともできるが、その場合は採取中生活行為を行うことは出来ない。
- 注 4：家具等が多く存在する場合は、改築前の状況を把握しておくのが望ましい。
- 注 5：居室の常時換気システムには、トイレ換気扇、浴室換気扇、レンジフード等の連続換気を原則としない局所換気システムは含まない。
- 注 6：小窓等のパッシブ型の換気システムは原則的には閉めて試料採取する。パッシブ型の常時換気システムは自然条件の影響を受けることが多いので、本件で使用を認める換気システムは、強制換気システムと同等の性能を有する場合例外的に設定できることとする。
- 注 7：試料採取中の配管の外れ、その他のミスを考慮し、同一試料を2回ずつ採取する。同時に2重測定(n=2)の意味を持たせる。測定値平均とそれぞれの測定値との間に±15%以上の開きがある場合には、原則として欠測扱いとし、再度試料採取を行う。
- 注 8：常時の計画機械換気を指す。24時間の連続運転が確保できるもので、間歇的に運転される局所換気はこれに含まれない。
- 注 9：試料採取中に配管の外れ、その他のミスを考慮し、同一試料を2回ずつ採取する。原則として平行して採取することが望ましいが、30分ずつ2回連続して採取した場合も同じ操作と解釈してもよい。測定値平均とそれぞれの測定値との間に±15%以上の開きがある場合には、原則として欠測扱いとし、再度試料採取を行う。
- 注10：室内と室外空気における化学物質の種類と量は異なるので、ホルムアルデヒドの試料の採取にあたっては、異なる器具を用いてもよい。室外にはオゾンが多く存在するので捕集管の前にオゾンスクラバーを装着してもよい。室内でもオゾンの発生が疑われる場合は装着してもよい。いずれの場合も使用の際には湿度を考慮する必要がある。
- 注11：試料採取中の配管の外れ、その他のミスを考慮し、同一試料を2回ずつ採取し、同時に2重測定(n=2)の意味を持たせる。測定値平均とそれぞれの測定値との間に±15%以上の開きがある場合には、原則として欠測扱いとし、再度試料採取を行う。

2. ホルムアルデヒドの測定方法

2.1 測定の概要

空气中ホルムアルデヒドを DNPH 捕集剤に吸着すると共に誘導体化させる。これをアセトニトリルで溶出させ、高速液体クロマトグラフで測定する。空気の採取と同時に気温・湿度を測定し、冬季など気温が低い場合等、必要が認められる場合には温度・湿度による濃度の補正を行うこととする。

2.2 試薬

- (1) アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用のアセトニトリルを用いる。
- (2) 水：蒸留水を超純水製造装置を用いて精製したもの。
- (3) ホルムアルデヒド標準原液：市販のホルムアルデヒド 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン 70.0 mg を秤り、アセトニトリルに溶かし、100ml 全量フラスコに移し、アセトニトリルで標線に合わせ、これを標準原液とする。1ml=100 μ g HCHO
- (4) ホルムアルデヒド標準溶液：ホルムアルデヒド標準原液 10ml を 100ml 全量フラスコにとり、アセトニトリルで標線に合わせる。これを標準溶液とする。1ml=10 μ g HCHO

2.3 器具及び装置

- (1) 捕集管：市販の DNPH 捕集管を用いる。
 - (2) オゾンスクラバー：市販のオゾンスクラバーを用いる。
 - (3) 流量計：100 ～ 1000ml/min の流量が測定できるもの。
 - (4) ポンプ：100 ～ 1000ml/min の流量が 24 時間確保できるもの。
 - (5) ガスメータ：空気量が積算計測できるもの。
 - (6) 液体シリンジ：容量 100 μ l のもの。
 - (7) マイクロシリンジ：容量 50 ～ 100 μ l のもの。
 - (8) 保存用バイアル：容量 2ml の共栓付きのもの。
 - (9) 温湿度連続測定器：24 時間連続してモニターできるもの。
 - (10) 高速液体クロマトグラフ
 - 1) 送液ポンプ：定流量で、必要な圧力が確保され、且つ脈流の少ないもの。また、流量が調節できるもの。
 - 2) 試料導入装置：試験液の 10 ～ 30 μ l をカラムに入れられる構造であること。
 - 3) カラム：内径 3 ～ 5mm、長さ 15 ～ 25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基 (ODS) を化学結合させたシリカゲル（粒径 5 ～ 10 μ m）を充てんしたもの、またはこれと同等の性能を有するもの。
 - 4) 移動相：アセトニトリル：水 (6:4)
 - 5) 検出器：UV 360nm
- 測定の一例として以下の分析条件がある。
- 流量：1.0ml/min
- 試料導入量：20 μ l

カラム温度：40℃

2.4 試料採取方法

(1) 新築住宅の場合

捕集管(市販の DNPH 捕集管)のキャップをはずし図 1 の如く接続する。試料空気の採取は 1L/min の流速（流速は破過が懸念される場合は十分な量が捕集できる範囲でこれより遅くしてもよい）で 30 分間行う（2 回ずつ採取）。試料採取後は捕集管を密栓し、活性炭入りの容器に保存する。採取した捕集管はなるべく速やかに抽出操作を行う。（注 1）

なお、室内外にオゾンの発生やその存在が懸念される場合は捕集管の前にオゾンスクラーを取り付けて採取してもよい。なお、同時に外気も採取する。図 1 及び図 2 に室内及び外気の試料採取装置の一例を示す。（注 2）（注 3）

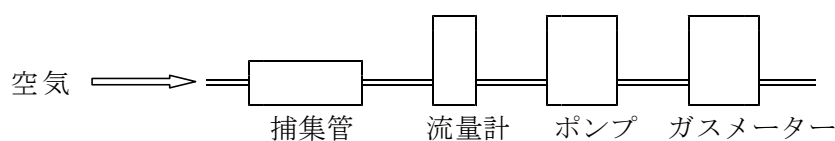


図 1 室内ホルムアルデヒドの試料採取装置の一例

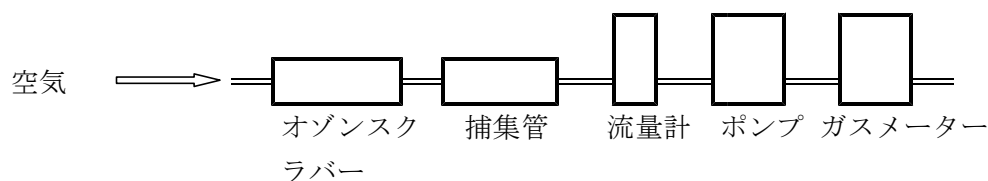


図 2 外気ホルムアルデヒドの試料採取装置の一例

(2) 居住住宅（日常生活）

捕集管のキャップをはずし図 3 の如く接続する。試料空気の採取は 100ml/min の流速（破過が懸念される場合は十分な量が捕集できる範囲でこれより遅くしてもよい）で 24 時間行う。外気も同条件で行う。以下の操作は(1)と同じ。（注 4）（注 5）

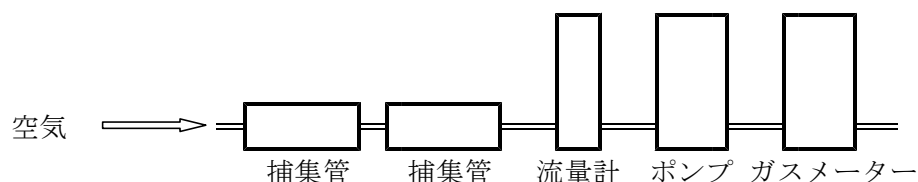


図 3 室内ホルムアルデヒド（日常生活）の試料採取装置の一例

2.5 試験溶液の調製

(1) 新築住宅

試料採取の終わった捕集管に注射筒(10ml)を装着し、この注射筒にアセトニトリル 5ml

を入れ、毎分 1ml 程度の流速でアセトニトリルを滴下しヒドラゾンを溶出する。溶出液を 5ml の全量フラスコ又は目盛り付き試験管に受ける。アセトニトリルで標線に合わせる。これを分析用試料溶液とする。

(2) 居住住宅（日常生活）

試料採取の終わった捕集管（第 1 管及び第 2 管）にそれぞれ注射筒を装着し、この注射筒にアセトニトリル 5ml を入れ、毎分 1ml 程度の流速でアセトニトリルを滴下しヒドラゾンを溶出する。溶出液は 5ml の全量フラスコ又は目盛り付き試験管にそれぞれ受ける。次に、第 1 管目の場合は溶出液の中から 1ml を分取し、5ml の全量フラスコ又は目盛り付き試験管に入れアセトニトリルで標線に合わせる。一方、第 2 管目の場合はアセトニトリルで標線に合わせる。これらを分析用試料溶液とする。

(3) 外気

試料採取の終わった捕集管（第 1 管及び第 2 管）に注射筒を装着し、この注射筒にアセトニトリル 5ml を入れ、毎分 1ml 程度の流速でアセトニトリルを滴下しヒドラゾンを溶出する。溶出液は 5ml の全量フラスコ又は目盛り付き試験管に受ける。アセトニトリルで標線に合わせる。これを分析用試料溶液とする。（注 6）

2.6 試験操作

(1) 分析用試料溶液の測定

2.5 で調製した試料溶液をマイクロシリンジにより 20 μ l 分取し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入しクロマトグラムを記録する。ホルムアルデヒドの保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。あらかじめ作成しておいた検量線（2.7 参照）からホルムアルデヒドの重量を求める。（注 7）

(2) 操作ブランク

未使用の DNPH 捕集管について、2.6(1) の操作を行い、得られた溶液を操作ブランク試験溶液とする。この試験溶液をマイクロシリンジにより 20 μ l 分取し、HPLC に導入し操作ブランク値を求める。

(3) トラベルブランク

トラベルブランク試験としては、試料の採取に際し、密栓した捕集管を、試料採取操作を除いて、試料採取管と同様に持ち運び取り扱う。（注 8）

2.7 検量線の作成

ホルムアルデヒド標準溶液(1ml=10 μ g HCHO)を 0-5ml 段階的に 5ml の全量フラスコ又は目盛り付き試験管に取り、アセトニトリルで 5ml に合わせ、検量線作成用標準系列とする。調製した標準系列溶液をマイクロシリンジにより 20 μ l 分取し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入しクロマトグラムを記録する。ホルムアルデヒドのピーク面積又はピーク高さを求め、ホルムアルデヒドの導入量(μ g)とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成し、検量線とする。

2.8 検出下限値及び定量下限値

同一ロットの未使用捕集管について分析操作を行い、ホルムアルデヒドのブランク値

(A)を求める。2.9の式に(As-A)を代入し濃度を算出する。但し、V=30L、t=20℃、P=101.3とする。5本以上の捕集管を測定した時の標準偏差(s)から次式により検出下限及び定量下限値を算出する。

$$\begin{aligned}\text{検出下限値} &= 3s (\mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \text{定量下限値} &= 10s (\mu\text{g}/\text{m}^3)\end{aligned}$$

2.9 濃度の算出

次式により試料空気中のホルムアルデヒド濃度を算出する。

$$C = \frac{(As-A) \times D \times E \times 1000}{v \times V \times (293/273 + t) \times p/101.3}$$

C : 20℃における試料空気中のホルムアルデヒド(HCHO)濃度 (μg/m³)

As : 検量線より求めた試料溶液中のHCHOの質量(μg)

A : 検量線より求めた操作ブランク試験溶液中のHCHOの質量(μg)

D : 希釈係数

E : 試料溶液の液量(ml)

v : HPLCへの導入量(μl)

V : ガスメーターで測定した試料空気の捕集量(L)

t : 試料採取時の平均気温(℃)、湿式型の積算流量計を使用している時には積算流量計の平均水温(℃)

p : 試料採取時の平均大気圧(kPa)、湿式型積算流量計の場合には(P-Pw)を用いる。
ここで、Pwは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

室温が25度に満たない場合には以下の式により濃度の補正を行うことを推奨する。

$$C' = C \times 1.09^{(25-t)} \times 100 / (50+rh)$$

t : 試料採取時の平均気温(℃)、湿式型の積算流量計を使用している時には積算流量計の平均水温(℃)

rh : 試料採取時の平均湿度(%)

2.10 結果の報告

- (1) 測定対象建物の概要
- (2) 測定年月日、気温、湿度（採取時の平均を記載）
- (3) 測定結果（個々の値及び各場所の平均値）
- (4) 定量下限値
- (5) 建物及び生活行為に関する情報

- 注 1：直ちに抽出操作が出来ない時、捕集管は冷暗所(4℃以下) に保存すれば 1 週間程度は保存可能である。抽出液で保存すれば 3 週間は保存可能である。
- 注 2：オゾンスクラバーを使用する時は湿度を考慮する。また、スクラバー部分を室温よりやや高めに保温し水分の凝縮を防ぐ
- 注 3：試料採取時の気温が10℃以下の場合は捕集管の部分を10℃以上に保温する。
- 注 4：試料採取開始時刻は任意設定する。
- 注 5：24時間試料採取の場合、拡散型（パッシブサンプラー）のサンプラーを使用してもよい。但し、使用するサンプラーは第三者機関等で測定精度が保証されたもの。或いは標準測定法との換算が可能なもの。
- 注 6：外気の場合は第 1 管及び第 2 管とも5mlにメスアップしたものを分析用試料溶液とする。第 2 管は破過の確認のためのもの。
- 注 7：室内空気中の各対象化合物の濃度は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直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、再度測定する。
- 注 8：本試験は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上測定する。
- 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)とみなせる時には、移送中の汚染は無視出来るので、試料測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を算出する。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（注8）以下の時、及び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時には、試料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。しかし、移送中に汚染があり、また、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、しかも、試料の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時は原則として欠測扱いとする。この場合には汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。
- 注 9：目標定量下限値はガイドライン値の1/10とする。

3. トルエン、o-、p-、m-キシレン及びp-ジクロロベンゼン等揮発性有機化合物の測定方法

ここに掲げる測定方法は、室内空気中のトルエン、o-、p-、m-キシレン及び p-ジクロロベンゼンを対象とする。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は二つの異なる方法による。室内空気採取は、居間（リビング）および寝室で採取し、いずれかの高い値を記載し、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。試料の採取方法は、固相吸着－溶媒抽出法、固相吸着－加熱脱着法及び容器採取法の3種の方法がある。いずれの採取法もガスクロマトグラフ／質量分析計と連動した装置によって測定する。

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. 1. 1. 測定方法の概要

吸着剤を充てんした捕集管に室内空気及び外気を一定流速で吸引して、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 GC/MS により分離、定量することを基本とする。（注1）

3. 1. 2. 試薬

(1) 二硫化炭素：1 μ l を GC/MS に注入したとき、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(2) 過塩素酸マグネシウム：元素分析用（粒径 300 ～ 700 μ m）

(3) 標準物質：トルエン、o-、p-、m-キシレン及び p-ジクロロベンゼンは純度 98 % 以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

(4) 標準原液（1000 μ g/ml）：各メスフラスコ 100ml に標準物質 100mg を精秤し、二硫化炭素を加えて 100ml とする。この溶液 1ml は各々の標準物質 1000 μ g を含む。（注2）（注3）

(5) 標準溶液（100 μ g/ml）：標準原液の一定量を二硫化炭素を用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は各々の標準物質 100 μ g を含む。（注2）（注3）

(6) 混合標準溶液（100 μ g/ml）：各標準原液のそれぞれの一定量（1ml）をメスフラスコ（10ml）に入れ、二硫化炭素を用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は各々の標準物質 100 μ g を含む。（注2）

(7) 高純度窒素ガス：測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。（注4）

(8) 標準原ガス（1 μ g/ml）：（注5）

1) 標準原ガス：ボンベ入りの標準ガスを使用してもよい。流量比混合法もしくは容量比混合法のいずれの加湿混合標準ガス作成法でもよい。（注6）（注7）（注8）

2) 真空瓶による方法：ここで調製した標準原ガスは混合法による混合標準ガスの作製に用いることができる。真空瓶（1 μ l）を高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻し、これ

に、単独または混合で標準物質の 100mg を精秤して液体シリンジを用いて注入口から注入し、真空瓶を 60 °C 以上に加熱して標準物質を気化、混合し、100µg/ml 標準原ガスとする。100µg/ml 標準原ガス 10ml を高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して 100 倍に希釈し、1µg/ml 標準原ガスを調整する。(注 2)(注 7)(注 8)

(9) 混合標準ガス (0.1 µg/ml) : 以下に示すいずれかの方法によって調整する。(注 2)

1) 標準原ガスを用いた真空瓶による方法 : 高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から各標準原ガスの一定量(100ml)を注入して 10 倍に希釈し、混合標準ガスを調整する。(このガス 1ml は各標準物質 0.1µg を含む。)

2) 標準原液を用いた真空瓶による方法 : 高純度窒素で置換して大気圧に戻した真空瓶の注入口から各標準原液(10mg/ml)の一定量(10µl)を注入して混合し、混合標準ガスを調整する。(このガス 1ml は各標準物質 0.1µg を含む。)

2) 標準原ガスを用いた混合法

1) 流量比混合法による方法 : 図 1 に示すように高純度窒素ガスと標準原ガスにマスコントローラをそれぞれに接続し、さらにこれらを混合させて、その先に真空にした採取容器または真空瓶等で混合ガスを採取できるよう接続する。標準原ガス 1 に対して加湿高純度窒素ガスを一定の割合になるように両方のマスコントローラで流量を調節して、真空にした採取容器または真空瓶に採取して調製する。

2) 容量比混合法による方法 : a) または b) の方法による。

a) T 字管法 : 図 2 に示すように高純度窒素ガスにバルブ、ガスタイトシリンジが注入できるガス希釈用 T 字管を接続させ、その先に真空にした採取容器または真空瓶等に混合ガスが採取できるように接続する。流路内の空気を高純度窒素ガスで置換した後、窒素ガスを止め、バルブを閉じる。ついで、採取容器の栓を開け、ガス希釈用 T 字管からガスタイトシリンジを用いて複数の測定対象物質の標準原ガスを所定量ずつ真空にした採取容器に注入する。さらに、高純度窒素ガスを大気圧まで加圧して混合標準ガスを調製する。

b) 直接法 : 標準原ガスの一定量をガスタイトシリンジを用いて真空瓶に直接注入し、さらに高純度窒素ガスで 10 ～ 200 倍程度まで希釈する。

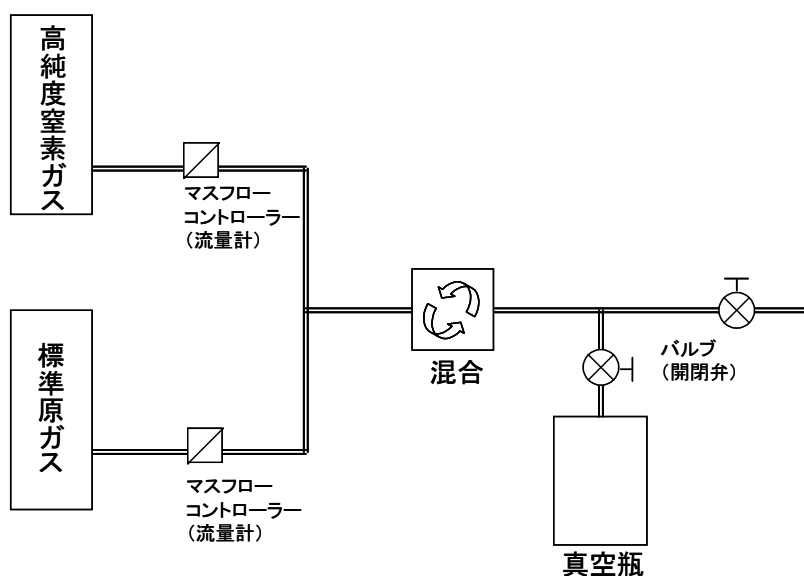


図1 流量比混合法による混合標準ガス調製の例

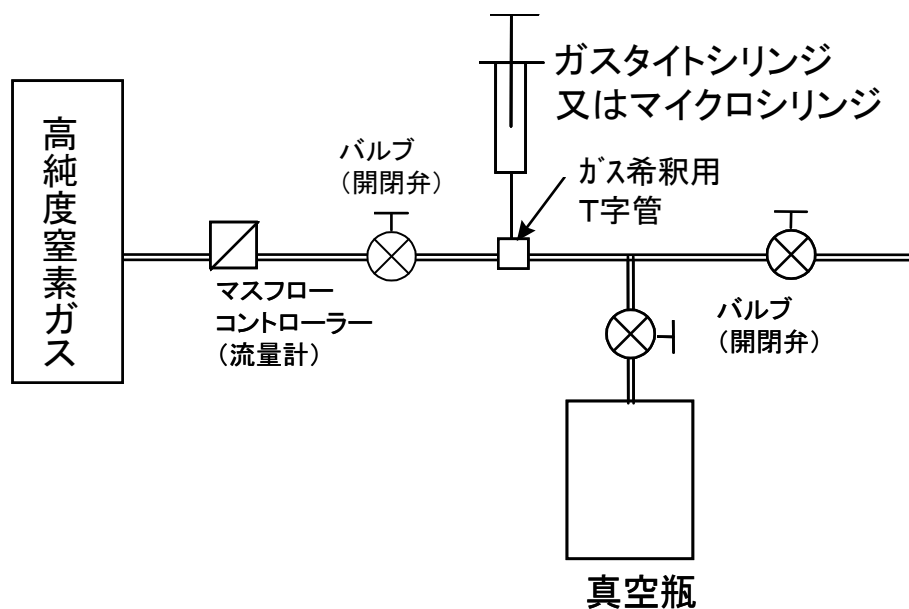


図2 容量比混合法による混合標準ガス調製の例

(10) 内標準原液 ($1000 \mu\text{g/ml}$) : 内標準物質 (トルエン-d8) の 100mg を精秤し、二硫化炭素 100ml に溶解する。(注 2)

(11) 内標準溶液 ($100 \mu\text{g/ml}$) : 内標準原液を二硫化炭素で 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は内標準物質 $100\mu\text{g}$ を含む。(注 2)

(12) 内標準ガス : 高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から内標準原液(10mg/ml)の一定量 ($10\mu\text{l}$) を注入して混合し、内標準ガスを調整する。(このガス 1ml は各標準物質 $0.1\mu\text{g}$ を含む。)(注 2)

3. 1. 3. 器具および装置

- (1) 抽出瓶：スクリーキャップバイアル（容量 2 ml）
- (2) 真空瓶：図3に示すような、1L のガラス製の真空瓶で内容積が正確に計算されたもの。瓶の中には混合用テフロン粒を数個入れておく。高純度窒素ガスで置換して 60 ℃ に加熱して1時間放置した後、真空にする。この操作を数回繰り返した後、高純度窒素ガスで置換して保存する。使用にあたっては、新しい高純度窒素ガスで置換した後、真空にして使用する。

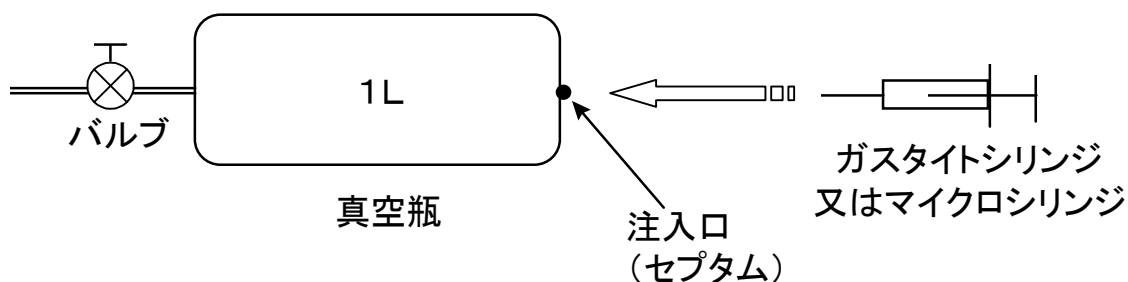


図3 真空瓶

- (3) マイクロシリンジ：容量 1 ～ 10 μ l または 10 ～ 100 μ l が計りとれるもの。
- (4) ガスタイトシリンジ：容量 1 ～ 10ml または 10 ～ 100ml が計りとれるもの。
- (5) 検量線作成用T字管：図4に示すように、注入口のセプタム、捕集管及び高純度窒素ガスが接続できるもので、高純度窒素ガスを 30 ～ 50ml/min の流速で 3 ～ 5 分間通気させることができるもの。

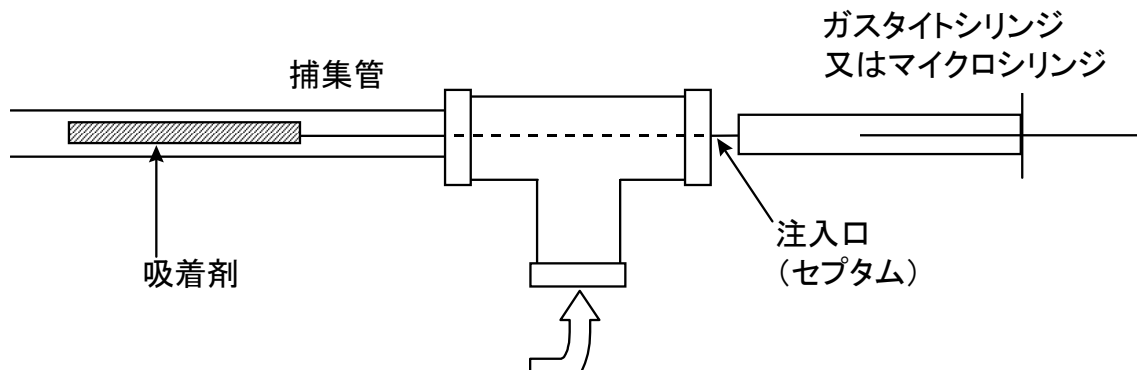


図4 検量線作成用T字管

- (6) 試料採取装置：試料採取装置は、除湿管、捕集管、マスフローコントローラ、ポンプ、ガスメータとを連結したものから成り、その例を図5に示す。

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後、漏れのないことを確認する。

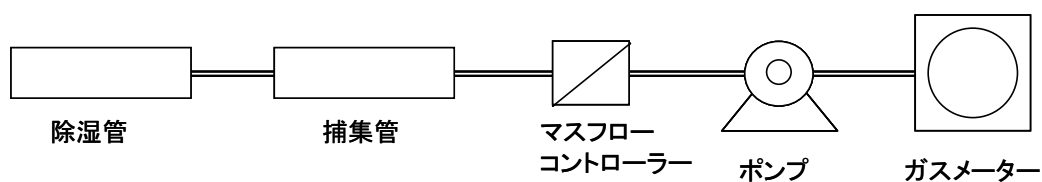


図5 試料採取装置

1) 捕集管

内径 3 ～ 4mm 程度のガラス管に活性炭約 300mg 程度を充てんしたもの。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。

2) 除湿管：捕集管と雨よけを接続できるようなガラス管に過塩素酸マグネシウムを約 15g 充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの。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。

3) マスフローコントローラー：流量を 100 ～ 1000ml/min の範囲で制御でき、設定流量に対して ± 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。

4) ポンプ：ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで捕集管をつけた状態で 100 ～ 1000ml/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。

5) ガスメータ：湿式型のもの、またはこれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能であり、マスフローコントローラの流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。

(7) ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS)

1) GC/MS 装置

a) 試料注入口：スプリット/スプリットレス注入が可能なもの。

b) カラム恒温槽：恒温槽の温度制御範囲が 35 ～ 300 °C であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

c) 分離管：内径 0.25 ～ 0.32mm、長さ 25 ～ 60m の熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコンを 0.5 ～ 1.5μm の膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

d) インターフェース部：温度を 200 ～ 300 °C 程度に保つことができるもの。

e) イオン源：温度を 160 ～ 300 °C に保つことができ、イオン化電圧は 70eV 程度のもの。

f) 検出器 (MS)：E I 法が可能で、S I M もしくは Scan 検出法が可能なもの。

g) キャリヤーガス：ヘリウム（純度 99.999vol % 以上）。1 ml/min

h) 測定質量数：各測定対象物質の測定用質量数は表 1 による。

表 1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	測定質量数
トルエン	91, 92
o-, p-, m-キシレン	91, 106
p-ジクロロベンゼン	146, 148, 111
トルエン-d8	99, 100

2) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の例を以下に示す。これを参考にして適宜設定する。分離及び定量が十分であればこの限りではない。測定対象物質を検証試験で確認する。なお、*m*-,*p*-キシレンは分離しなくても良い。

カラム温度 : 40 °C (1 分間保持) $\xrightarrow{(10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min})}$ 200 °C
注入口温度 : 200 °C
試料注入法 : スプリット (スプリット比 1 : 20 ~ 1 : 100)
インターフェース温度 : 220 °C
イオン源温度 : 200 °C

*MSに質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (*m/z*) = 18 ~ 300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

3. 1. 4. 試料採取および試験液の調製

(1) 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間及び寝室 2 カ所、ならびに室外 1 カ所についてそれぞれ 2 回ずつ採取する。試料採取に際しては、トラベルブランクとして捕集管を密栓したまま状態で試料採取と同様に持ち運ぶ。

1) 室内空気の採取

(a) 新築住宅における試料の採取 (概ね30分間採取) : 試料採取装置を用いて 1L/min 程度の流量で概ね 30 分間採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注 9) (注 10) (注 11)

(b) 居住住宅における試料の採取 (24時間採取) : 試料採取装置を用いて捕集管に 100ml/min 程度の流量で 24 時間採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注 10) (注 11)

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。溶封した捕集管では試料の採取時に開封後、密栓して分析時まで同様に保存する。この操作は、一住宅の室内試料採取において一試料もしく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。(注 12)

3) 2重測定用捕集管 : 試料は、室内の 2 カ所及び室外 1 カ所にそれぞれ 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、一住宅の室内試料採取において一試料もしく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。

(2) 試験液の調製

1) 試料空気試験液の調製 : 捕集管から吸着剤を抽出瓶に取り出し、二硫化炭素 1ml を加えて栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜた後、内標準溶液 (100µg/ml) を 1µl 加えたものを試験液とする。

2) 操作ブランク試験液の調製：試料空気用の捕集管と同一捕集管について 1) と同様の操作を一連の操作の中で一回以上行い、操作ブランク試験液を調製する。(注 13)

3) トラベルブランク試験液の調製：トラベルブランク試験用の捕集管について 1) と同様の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。(注 14)

4) 2 重測定用試験液の調製：2 重測定用の捕集管について 1) の操作を行い、2 重測定用試験液を調製する。

3. 1. 5. 試験操作

(1) 測定

1) 試料空気の試験

(a) 測定：3. 1. 4 の(2)の 1) で調製した試験液の 1 μ l 程度を GC/MS に注入する。

(b) 対象化学物質の確認：3. 1. 3 の(7)の 1) の h) で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注 15)

(c) 定量：検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(2)により作成した検量線を用いて、注入した試料液中の各測定対象物質の重量 (A_s : ng) を求める。(注 16)

2) 操作ブランク試験：3. 1. 4 の(2)の 2) で調製した操作ブランク試験液について 1) の操作を行い、各測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注 17)

3) トラベルブランク試験：3. 1. 4 の(2)の 3) で調整したトラベルブランク試験液について 1) の操作を行い、注入した試験液中の各測定対象物質の重量を測定する。本試験は 3 試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A_t : ng) とする。(注 18)

4) GC/MS 装置の感度試験：混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、1) の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は 1 日に 1 回以上行う。(注 19)

5) 2 重測定：3. 1. 4 の(2)の 4) で調製した 2 重測定用試験液について 1) の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。(注 20)

(2) 検量線の作成

1) 混合標準濃度系列の調製

(a) 溶液混合標準列の調製：混合標準溶液を用いて、GC/MS の感度に合わせて混合標準濃度系列を調製する。(注 21)

(b) 捕集管混合標準列の調製

a) 混合標準ガスを用いる場合：混合標準ガスを用いる場合は図 4 の例に示すように、検量線作成用 T 字管及び高純度窒素ガスを連結した捕集管に、毎分 10 ～ 30 ml 程度の高純度窒素等を流して、混合標準ガス (0.1 μ g/ml) の 0 ～ 10ml をガスタイトシリンジを用いて捕集管に吸着させた後、3. 1. 4 の(2)の操作を行い、溶液濃度として 0 ～ 1 μ g/ml の範囲で 5 段階程度の混合標準濃度系列を調製する。(注 2)

b) 混合標準溶液の場合：3. 1. 2 の(5)の標準溶液、または(6)の混合標準溶液を用いる場合は、図 4 の例に示すように、検量線作成用 T 字管及び高純度窒素ガスを連結した捕集管に標準溶液の X ～ Y μ l を段階的に採り、注入口からマイクロシリンジを用

いて添加した後、ゼロガスの 20 ～ 50ml の流速で 3 分間通気して標準物質捕集管数本を調整し、3. 1. 4 の(2)の操作を行い 5 段階程度の混合標準濃度系列を調製する。

2)測定：

(a) 測定：1)で調製した混合標準濃度系列の 1 μ l 程度をGC/MSに注入し、3. 1. 3 (7) 1)のh)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムを記録する。

(b) 測定対象物質の確認：1)で調製した検量線用混合標準濃度系列の中から各測定対象物質の GC/MS への注入量が検量線の間程度のもを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さを用いて強度比を算出する。

(c) 測定対象物質の検量線作成用質量数の決定：混合標準濃度系列毎に各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数の強度比を求め、(b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注 22)

(d) 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ピーク面積またはピーク高さの比を求め、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重量とにより検量線を作成する。

3. 1. 6. 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の混合標準濃度系列について、3. 1. 5 の(1)の 1)操作を行って測定値(A：ng)を求め、(As-At)に A を代入して、3. 1. 7 の濃度の算出式より空気濃度を算出する。(但し、V=144l、t=20℃、P=101.3kPa とする) 5 試料以上を測定して求めた標準偏差 (s) から次式により、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。(注 23)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず 1 回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

目標定量下限値はガイドライン値の 1/10 とする。

3. 1. 7. 濃度の算出

3. 1. 5 の(1)で得られた結果から次式を用いて空気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293/(273+t) \times P/101.3}$$

C : 20℃における空気中の各測定対象物質の濃度 (μg/m³)

A_s : GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)

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。

E : 試験液量 (ml)

v : GC/MS への注入液量 (μl)

V : ガスメータで測定した捕集量 (ℓ)

t : 試料採取時の平均の気温 (℃)。湿式型積算流量計を使用している
ときには、積算流量計の平均水温 (℃)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には
(P-P_w)を用いる。

ここで、P_w は試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

結果には個々の測定値と各場所における平均値の両方を記載する。

注 1：本方法は、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方がよい。抽出した試験液は繰り返し測定が可能である。捕集管のブランク値は比較的少ないが、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。捕集管の捕集効率や溶媒による回収率をあらかじめ検討しておく必要がある。居住住宅においては、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には拡散吸着法によって試料空気を採取してもよい。ただし、新築においては、この方法による試料採取では測定が困難である。

質量分析計がない場合には、精度が保証されているならば検出器として水素炎イオン化検出器(FID)、電子捕獲型検出器(ECD)等を用いることも可能である。

注 2：試料採取量、濃縮操作及びGC/MSの条件等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。

注 3：FID等を用いて測定する場合は、保持時間等を個々の標準溶液を用いて確認する。

注 4：精製空気を使用してもよい。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℃以下）で純度99.999%以上のものが望ましい。

注 5：標準原ガスの調製濃度（1μg/ml）は大体の目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い。

注 6：市販のボンベ入り標準ガスは、精度保証されたものが望ましい。p-ジクロロベンゼンの標準ガスは市販品がない場合がある。

注 7：ここで作製する標準原ガスは標準物質単独ばかりでなく、複数（トルエン、o-, p-, m-キシレン、p-ジクロロベンゼン）のそれぞれの100mgを一つの真空瓶に入れて混合標準原ガスとしてもよい。

注 8：重量濃度で表示された市販の標準原ガスの場合における容積の換算は、測定対象物質100mgに相当する採取容積 $v \text{ (ml)} = 100 \times 22.4(273 + t) / 273M$ （Mは分子量、tは気温）をガスタイトシリンジを用いて分取する。重量濃度で表示された市販の標準原液の場合における液体容量の換算は、測定対象物質100mgに相当する採取容積 $v \text{ (μl)} = 100 / \rho$ （ ρ は比重又は密度）をマイクロシリンジを用いて分取する。また、市販の標準ガス濃度はppm（μl/l）表示であるので、重量／体積濃度（μg/l）への換算は、 $273M / \{22.4(273 + t)\}$ （Mは分子量、tは気温）を乗じる。

注 9：測定に十分な量が得られないと考えられる場合は、採取時間をある程度長くしても良い。

注10：吸引側及び空気取り入れ側を明確にしておく。

注11：湿度が高い場合は除湿管を使用してもよい。

注12：室外で塗装工事等が行われて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、トラベルブランクは室外で行う。

注13：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測定操作の中で少なくとも一回以上実施する。

注14：空気試料の測定に際して、その準備－機器の運搬－試料採取－持ち帰り－前処理－

測定の過程で化学物質で汚染された空気で捕集管が暴露する可能性があるので試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。

注15：定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、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、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90～110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

注16：室内空気中の各対象化合物の濃度は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直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、再度測定する。

注17：操作ブランク試験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後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

注18：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、および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。

しかし、移送中に汚染があり、また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、しか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より小さい場合は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

注19：内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認し、これを越えて感度の変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

注20：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 $\pm 15\%$ 以上の開きがある場合は、原則として欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。

注21：捕集管からの抽出効率が80～120%であることが確認されている物質では、捕集管に標準ガスを添加する操作を省いて、直接、抽出瓶に二硫化炭素1mlを加えて栓をし、混合標準溶液（ $100\mu\text{g}/\text{ml}$ ）を $0.5\sim 10\mu\text{l}$ 、内標準溶液 $1\mu\text{l}$ を添加して5段階程度の混合標準濃度系列を調製してもよいが、これが未確認の物質・捕集管の組み合

わせにおいては捕集管混合標準列を調整し、混合標準濃度系列を調整する必要がある。

注22：測定対象物質のいずれかの強度比が(b)で算出した90～110%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準濃度系列を再度測定する。

注23：測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標下限値より大きい場合には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

3. 2 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

3. 2. 1. 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集管に室内空気及び外気を一定流量で吸引し測定対象物質を捕集する。捕集管を加熱脱着装置に装着し、加熱脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入して GC/MS により分離、定量することを基本とする。(注 1)(注 2)(注 3)

3. 2. 2. 試薬

(1) メタノール：1 μ l を GC/MS に注入したとき、測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(2) 過塩素酸マグネシウム：元素分析用（粒径 300 ～ 700 μ m）

(3) 標準物質：トルエン、o-、p-、m-キシレン及び p-ジクロロベンゼンは純度 98 %以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

(4) 標準原液（1000 μ g/ml）：各メスフラスコ 100ml に標準物質 100mg を精秤し、メタノールを加えて 100ml とする。この溶液 1ml は各々の標準物質 1000 μ g を含む。市販の標準溶液を用いてもよい。(注 4)(注 5)(注 6)

(5) 標準溶液（100 μ g/ml）：標準原液の一定量をメタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は各々の標準物質 100 μ g を含む。(注 4)(注 6)

(6) 混合標準溶液（100 μ g/ml）：各標準原液のそれぞれの一定量（1ml）をメスフラスコ（10ml）に入れ、メタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は各々の標準物質 100 μ g を含む。(注 4)

(7) 高純度窒素ガス：測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。(注 7)

(8) 標準原ガス（1 μ g/ml）：(注 8)

1) 標準原ガス：ボンベ入りの標準ガスを使用してもよい。流量比混合法もしくは容量比混合法のいずれの混合標準ガス作成法でもよい。(注 9)

2) 真空瓶による方法：ここで調製した標準原ガスは混合標準ガスの作製に用いることができる。真空瓶を高純度窒素で置換して大気圧に戻す。これに、単独または混合で各標準物質の 100mg を精秤してマイクロシリンジを用いて注入口から注入し、真空瓶（1 $\frac{1}{2}$ l）を 60℃以上に加熱して標準物質を気化、混合し、これを 100 μ g/ml 標準原ガスとする。この 100 μ g/ml 標準原ガス 10ml を高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して 100 倍に希釈し、これを 1 μ g/ml 標準原ガスとする。(注 4)(注 10)

(9) 混合標準ガス（5ng/ml）：以下に示すいずれかの方法によって調整する。(注 4)

1) 標準原ガスを用いた真空瓶による方法：高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から 1 μ g/ml の各標準原ガスの一定量(5ml)を注入して 200 倍に希釈し、混合標準ガスを調整する。（このガス 1ml は各標準物質 5ng を含む。）

2) 標準原液を用いた真空瓶による方法：高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から各標準原液(10mg/ml)の一定量（10 μ l）を注入して混合し、各標準物質

0.1 μ g/ml の混合標準ガスを調整する。この混合標準ガス (0.1 μ g/ml) の一定量 (50ml) を高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して混合し、各標準物質 5ng/ml の混合標準ガスを調整する。

2) 標準原ガスを用いた混合法

1) 流量比混合法による方法：図 1 に示すように高純度窒素ガスと標準原ガスにマスフローコントローラをそれぞれ接続し、さらにこれらを混合させて、その先に真空にした採取容器または真空瓶等で混合ガスを採取できるよう接続する。標準原ガス 1 に対して高純度窒素ガスが一定の割合になるように両方のマスコントローラで流量を調節して、真空にした採取容器または真空瓶に採取して調製する。

3) 容量比混合法による方法：a) 又は b) の方法による。

a) T 字管法：図 2 に示すように高純度窒素ガス流路にバルブ、ガスタイトシリンジが注入できるガス希釈用 T 字管を接続させ、その先に真空にした採取容器または真空瓶等に混合ガスが採取できるように接続する。流路内の空気を高純度窒素ガスで置換した後、窒素ガスを止め、バルブを閉じる。ついで、採取容器の栓を開け、ガス希釈用 T 字管からガスタイトシリンジを用いて測定対象である複数の標準原ガスを所定量ずつ真空にした採取容器に注入する。さらに、高純度窒素ガスで大気圧まで加圧して加湿混合標準ガスを調製する。

b) 直接法：標準原ガスの一定量をガスタイトシリンジを用いて真空瓶に直接注入し、さらに高純度窒素ガスで 10 ～ 200 倍程度まで希釈する。

混合標準ガスの濃度は標準原ガスの濃度と希釈倍率により変えてもよい。

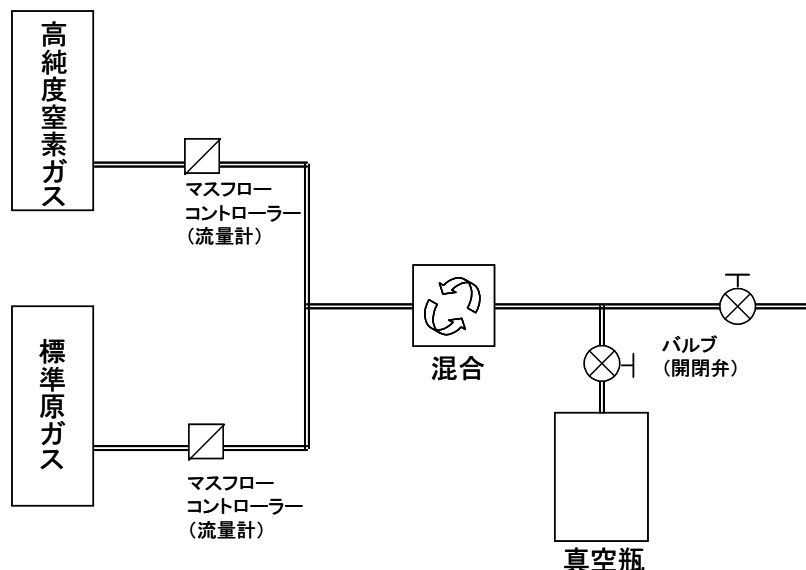


図 1 流量比混合法による混合標準ガス調製の例

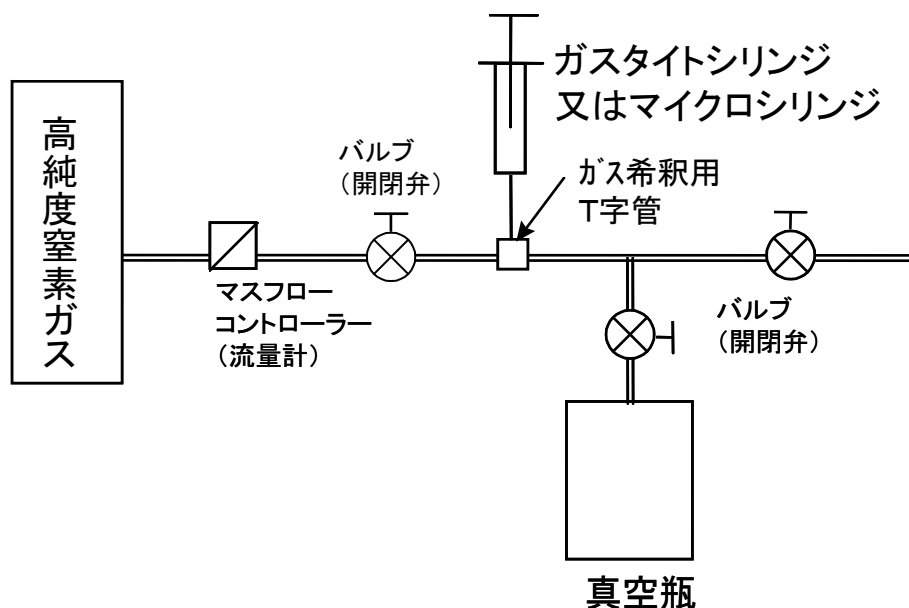


図2 容量比混合法による混合標準ガス調製の例

(10) 内標準原液 ($1000 \mu\text{g/ml}$) : 内標準物質 (トルエン-d8) の 100mg を精秤し、メタノール 100ml に溶解する。この溶液 1ml は内標準物質 $1000\mu\text{g}$ を含む。(注 4)

(11) 内標準溶液 ($100 \mu\text{g/ml}$) : 内標準原液をメタノールで 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は内標準物質 $100\mu\text{g}$ を含む。(注 4)

(12) 内標準ガス : 高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から内標準原液 (1mg/ml) の一定量 ($100\mu\text{l}$) を注入して混合し、内標準ガスを調整する。(このガス 1ml は各標準物質 $0.1\mu\text{g}$ を含む。)(注 4)(注 9)(注 11)

3. 2. 3 器具および装置

(1) 抽出瓶 : スクリューキャップバイアル (容量 2ml)

(2) 真空瓶 : 図 3 に示すような、 1L のガラス製の真空瓶でバルブと注入口セプタムが一体となった、内容積が正確に計算されたもの。瓶の中に混合用テフロン粒を数個入れておく。高純度窒素ガスで置換して 60°C に加熱し、1 時間放置した後、真空にする。この操作を数回繰り返した後、高純度窒素ガスで置換して保存する。使用にあたっては、新しい高純度窒素ガスで置換した後、真空にして使用する。

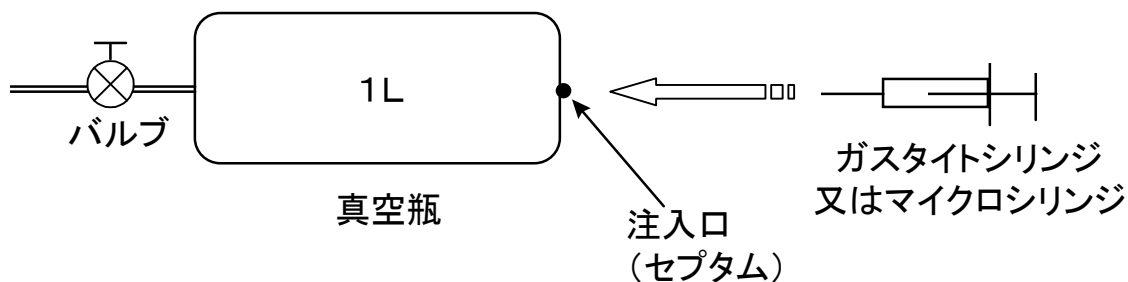


図3 真空瓶

- (3) マイクロシリンジ：容量 1 ～ 10 μ l または 10 ～ 100 μ l が計りとれるもの。
- (4) ガスタイトシリンジ：容量 1 ～ 10ml または 10 ～ 100ml が計りとれるもの。
- (5) 検量線作成用T字管：図 4 に示すように、注入口のセプタム、捕集管及び高純度窒素ガスが接続できるもので、高純度窒素ガスを 30 ～ 50ml/min の流速で 3 ～ 5 分間通気させることができるもの。

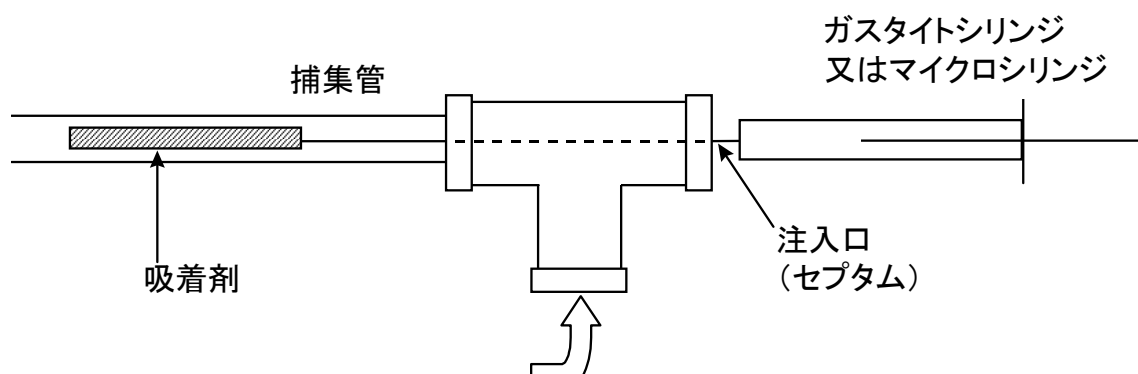


図 4 検量線作成用T字管

- (6) 試料採取装置：試料採取装置は、除湿管、捕集管、マスフローコントローラ、ポンプ、ガスメータとを連結したものから成り、その例を図 5 に示す。

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後、漏れのないことを確認する。（注 12）

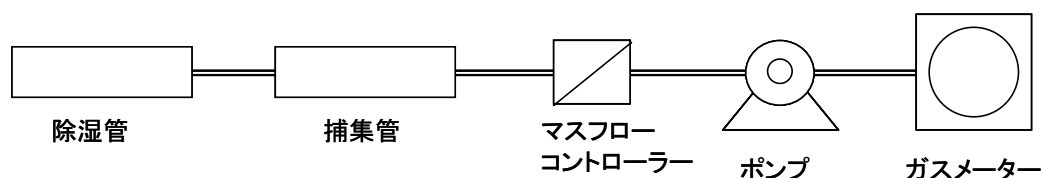


図 5 試料採取装置

1) 捕集管

a) 捕集管：内径 3 ～ 4mm 程度のガラス管に測定対象物質を吸着・保持し、且つ加熱による脱着が十分に行うことができる粒径 60 ～ 80 メッシュの吸着剤を充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの、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。（注 13）

b) 調整：加熱炉に捕集管を装着し、高純度窒素等を毎分 50ml 程度に流して捕集管内の空気を十分置換した後、高純度窒素等を流したまま 300℃程度で 2 時間以上空焼き洗浄し冷却後、両端を密栓する。調製した捕集管は活性炭入り密閉できるガラスまたは金属管に保存する。なるべく使用直前に調製する。両端を溶封したものは、長期間の保存が可能である。（注14）

2) 除湿管：捕集管と雨よけを接続できるようにしたガラス管に過塩素酸マグネシウムを約 15 g 充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの。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。

3) マスフローコントローラー：流量を 10 ～ 500ml/min の範囲で制御でき、設定流量

に対して± 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。

4) **ポンプ**：ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで捕集管をつけた状態で 10 ～ 500ml/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。

5) **ガスメータ**：湿式型のもの、またはこれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能であり、マスフローコントローラの流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。

(7) 試料導入装置

捕集管の加熱部と、トラップ管及びクライオフォーカスの再捕集部の冷却・加熱部、またはそのどちらかが組み込まれたもので、その例は図 6 のようである。(注 15)

捕集管が試料導入装置に装着されると流路と接続され、捕集管を加熱して、脱着する測定対象物質を再捕集部に濃縮した後、再捕集部を加熱して濃縮した対象物質を GC/MS に直結して導入できる装置であり、キャピラリーカラムの前段に内径 0.5mm 程度の中空細管、または内径 2mm 以下の細管に適当な吸着剤等を充填したものを取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、かつ 80℃以上に急速加熱できるもの、または、これと同等以上の性能を有するもの。(注 16)さらに、捕集管及び、または再捕集部の後にスプリットができる装置を備えたもの。

1) トラップ部：トラップ管とその加熱部からなるもの。

(a) トラップ管：捕集管と連結され、捕集管から脱着してきた測定対象物質をトラップするもので、常温から-20℃～-100℃程度に冷却できるもの。(注 17)

(b) 加熱部：80℃/min で加熱でき、かつ脱着流速が 30 ～ 50ml/min 確保できるもの。

2) クライオフォーカス部：クライオフォーカスとその加熱部からなるもの。

(a) クライオフォーカス装置：キャピラリーカラムの直前で冷却して測定対象物質をクライオフォーカスできるもの。

(b) 加熱部：250℃/min で加熱でき、スプリットが可能な流速が確保されること。

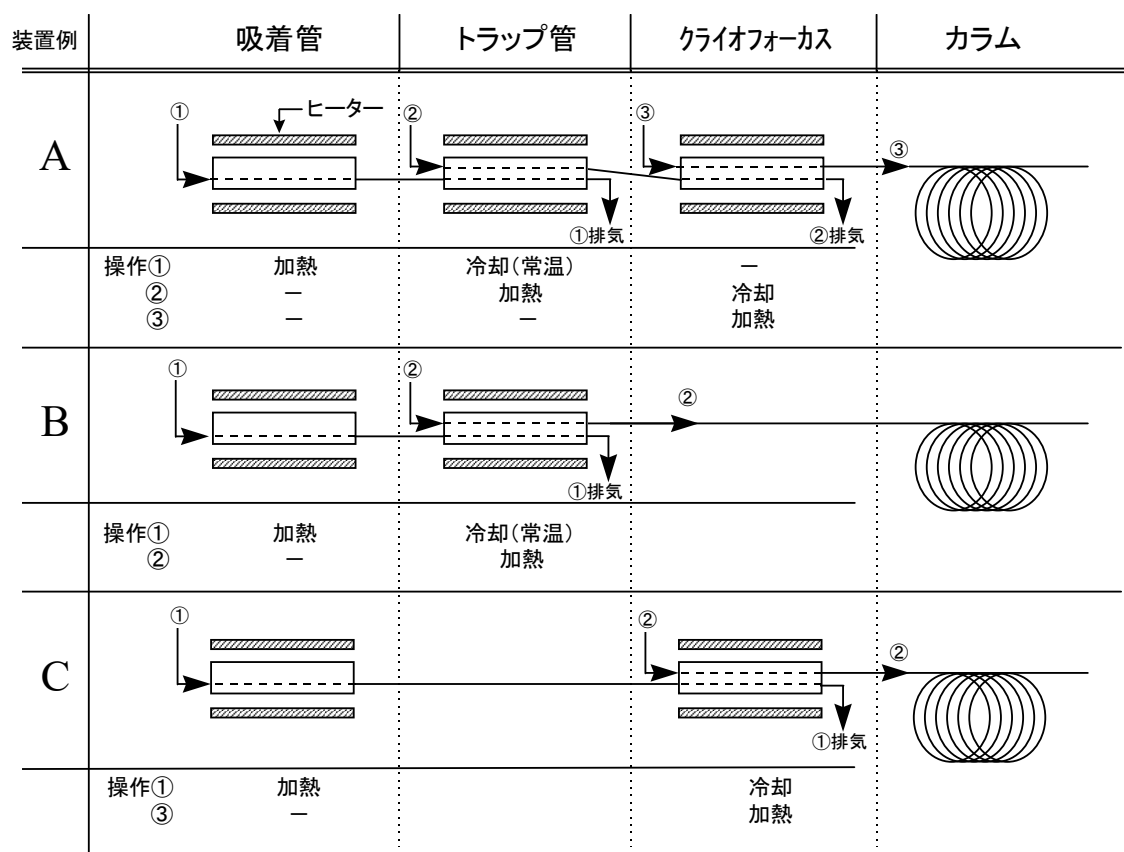


図6 試料導入装置の例

(8) ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS)

1) GC/MS装置

- 試料注入口：スプリット/スプリットレス注入が可能なもの。
- カラム恒温槽：恒温槽の温度制御範囲が 35 ～ 300 ℃であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なもの。
- 分離管：内径 0.25 ～ 0.32mm、長さ 25 ～ 60m の熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコンを 0.5 ～ 1.5 μ m の膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。
- インターフェース部：温度を 200 ～ 300 ℃程度に保つことができるもの。
- イオン源：温度を 160 ～ 300 ℃に保つことができ、イオン化電圧は 70eV 程度のもの。
- 検出器 (MS)：E I 法が可能で、S I M又は Scan 検出法が可能なもの。
- キャリアーガス：ヘリウム (純度 99.999vol %以上)。1 ml/min
- 測定質量数：各測定対象物質の測定用質量数は表 1 による。

表 1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	測定質量数
トルエン	91, 92
o-, p-, m-キシレン	91, 106
p-ジクロロベンゼン	146, 148, 111
トルエン d-8	99, 100

2) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の例を以下に示す。これを参考にして適宜設定する。分離及び定量が十分であればこの限りではない。(注 18)

カラム温度 : 40 °C (1 分間保持) $\xrightarrow{(10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min})}$ 200 °C
 注入口温度 : 200 °C
 試料注入法 : スプリット (スプリット比 1 : 20 ~ 1 : 100)
 インターフェース温度 : 220 °C
 イオン源温度 : 200 °C

*MSに質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (m/z) = 18 ~ 300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

3. 2. 4. 試料採取および試験液の調製

(1) 試料採取

試料採取に際しては、室内 2 カ所、外気 1 カ所を各 2 試料ずつ、計 6 試料を採取する。また、トラベルブランクとして捕集管を密栓したまま状態で試料採取とを試料採取時の操作と同様に持ち運ぶ。

1) 室内空気の採取

(a) 新築住宅における試料の採取 (概ね 30 分間採取) : 試料採取装置を用いて、概ね 30 分間、採取量が 1 ~ 5L になるように流量を設定して採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注 19) (注 20)

(b) 居住住宅における試料の採取 (24 時間採取) : 試料採取装置を用い 24 時間、採取量が 5 ~ 20L になるように流量を設定して採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、活性炭入り保存缶に入れて分析時まで保存する。(注 19) (注 20)

2) 2 重測定用の捕集管 : 試料は室内の 2 カ所及び室外 1 カ所でそれぞれ 2 回ずつ採取する。同時に 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、一住宅の

室内試料採取において一試料もしく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。

3) **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。密栓した捕集管では試料の採取時に開封後、密栓して分析時まで同様に保存する。この操作は、一住宅の室内試料採取において一試料もしく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。(注 21)

(2) 試験捕集管の調製

1) **試料空気捕集管の調製**：図 4 の例に示すように、試料を採取した捕集管に検量線作成用 T 字管及び高純度窒素ガスを連結し、毎分 10 ～ 30ml 程度の高純度窒素等を通して、内標準ガス (0.1µg/ml) の 0 ～ 10ml (要記録) をガスタイトシリンジを用いて流路中に注入して捕集管に吸着させるか、または内標準溶液をマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させる。

2) **操作ブランク試験捕集管の調製**：試料空気用の捕集管と同一ロットの捕集管について 1) と同様の操作を一連の操作の中で一回以上行い、操作ブランク試験捕集管を調製する。(注 22)

3) **トラベルブランク試験捕集管の調製**：トラベルブランク試験用の捕集管については、内標準ガスまたは内標準液の添加の操作を省いて、そのままトラベルブランク試験捕集管とする。(注 23)

4) **2 重測定用試験液の調製**：2 重測定用の捕集管について 1) の操作を行い、2 重測定用試験液を調製する。

3. 2. 5. 試験操作

(1) 測定

1) 試料空気の試験

(a) **測定**：3. 2. 4 の (2) の 1) で調製した捕集管を試料導入装置に装着し、GC/MS を操作させる。

(b) **対象化学物質の確認**：3. 2. 3 の (8) の 1) の h) で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注 24)

(c) **定量**：検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ (2) により作成した検量線を用いて、注入した試料液中の各測定対象物質の重量 (As : ng) を求める。(注 25)

2) **操作ブランク試験**：3. 2. 4 の (2) の 2) で調製した操作ブランク試験捕集管を試料導入装置に装着し、1) の操作を行って各測定対象物質の操作ブランク値を求める(注26)。

3) **トラベルブランク試験**：3. 2. 4 の (2) の 3) で調整したトラベルブランク試験捕集管について (1) の操作を行い、注入した試験液中の各測定対象物質の重量を測定する。本試験は 3 試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A t : ng) とする。(注 27)

4) **GC/MS 装置の感度試験**：混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、

(1)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。(注28)

5) 2重測定：3. 2. 4の(2)の4で調製した2重測定用試験液について(1)の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。(注29)

(2) 検量線の作成

1) 混合標準捕集管系列の調製

a) 混合標準ガスを用いる場合：混合標準ガスを用いる場合は図4の例に示すように、検量線作成用T字管に高純度窒素ガス及び捕集管を連結し、毎分10～30ml程度の高純度窒素等を流しながら、混合標準ガス(0.1 μ g/ml)の0～10mlをガスタイトシリンジを用いて経路内に注入し捕集管に吸着させる。同様の操作を、混合標準ガス量を変えて0.1～1 μ g/mlの範囲で5段階程度の混合標準捕集管系列を調製する。(注4)

b) 混合標準溶液の場合：3. 2. 2の(5)または(6)の標準溶液を用いる場合は、図4の例に示すように、検量線作成用T字管に高純度窒素ガス及び捕集管を連結し、高純度窒素ガスを20～50ml/minの流速で流しながら標準溶液の1～10 μ lを段階的に採り、捕集管の間近にマイクロシリンジを用いて注入し、さらに数分間通気して標準物質捕集管を調製する。同様の操作を数本について行い、混合標準捕集管系列を調製する。(注4)

2)測定：

(a) 測定：1)で調製した混合標準捕集管系列を試料導入装置に装着し、GC/MSを操作させる。3. 2. 3の(8)の1)のh)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数各のクロマトグラムを記録する。

(b) 測定対象物質の確認：1)で調製した検量線用混合標準捕集管系列の中から各測定対象物質のGC/MSへの注入量が検量線の間mediate程度のものを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さを用いて強度比を算出する。

(c) 測定対象物質の検量線作成用質量数の決定：混合標準捕集管系列毎に各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数の強度比を求め、(b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注30)

(d) 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ピーク面積またはピーク高さの比を求め、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重量とにより検量線を作成する。

3. 2. 6. 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の混合標準濃度系列について、3. 2. 5の(1)の1)操作を行って測定値(A: ng)を求め、(As-At)にAを代入して、3. 2. 7の濃度の算出式より空気濃度を算出する。(但し、V=144l、t=20℃、P=101.3kPaとする)5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から次式により、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。(注31)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

目標定量下限値はカイドライン値の 1/10 とする。

3. 2. 7. 濃度の算出

3. 2. 5 の(1)で得られた結果から次式を用いて空気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times 1000}{V \times 293/(273+t) \times P/101.3}$$

C : 20℃における空気中の各測定対象物質の濃度 (μg/m³)

A_s : GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)

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。

V : ガスメータで測定した捕集量 (ℓ)

t : 試料採取時の平均の気温 (℃)。湿式型積算流量計を使用している
ときには、積算流量計の平均水温 (℃)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には
(P-P_w)を用いる。

ここで、P_w は試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

測定結果については個々の値と各採取場所における平均値をそれぞれ記載する。

- 注 1：居住住宅においては、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には拡散吸着法によって試料空気を採取してもよい。ただし、新築においては、この方法による試料採取では測定が困難である。質量分析計がない場合には、精度が保証されているならば検出器として水素炎イオン化検出器(FID)、電子捕獲型検出器(EC D)等を用いることも可能である。
- 注 2：捕集されたVOCsのほとんどが測定可能である。通常、捕集物の全量がカラムに導入されるため、濃度が高い物質では測定に際して内径の小さいカラムでは過負荷になり、検量線の範囲をはずれる恐れもあるので注意する。
- 注 3：本法はISO16017に対応する。
- 注 4：試料採取量、濃縮操作及びGC/MSの条件等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。
- 注 5：市販の標準原液は、精度保証されているものが望ましい。
- 注 6：FID等を用いて測定する場合は、保持時間等を個々の標準溶液を用いて確認する。
- 注 7：精製空気を使用してもよい。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℃以下）で純度99.999%以上のものが望ましい。
- 注 8：標準原ガスの調製濃度（1 µg/ml）は大体の目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い。
- 注 9：市販のボンベ入り標準ガスは、精度保証されたものが望ましい。p-ジクロロベンゼンの標準ガスは市販されていない可能性がある。市販の標準ガス濃度はppm (µl/l)表示であるので、重量／体積濃度 (µg/l) への換算は、 $273M / \{22.4 (273 + t)\}$ （Mは分子量、tは気温）を乗じる。また、測定対象物質が重量濃度のガスの場合の容積の換算は、測定対象物質100mgに相当する採取容積(ml)は、 $=100 \times 22.4 (273 + t) / 273M$ （Mは分子量、tは気温）をガスタイトシリンジを用いて分取する。標準物質が重量濃度の標準液の場合の液体容量は、 $v (\mu l) = 100 / \rho$ （ρは比重又は密度）をマイクロシリンジを用いて分取する。
- 注10：ここで作製する標準原ガスは標準物質単独ばかりでなく、複数（トルエン、o-, p-, m-キシレン、p-ジクロロベンゼン）のそれぞれの100mgを一つの真空瓶に入れて混合標準原ガスとしてもよい。
- 注11：市販の内標準ガスを用いてもよい。
- 注12：バラツキが大きいのでマニホールドを使用すると良い。
- 注13：以下のような市販品の組み合わせがある。
 Tenax GR+Carbopack B
 Carbopack B+Carbosive SⅢ or Carboxen 1000
 Carbopack C+Carbopack B or Carboxen 1000
 Tenax TA
- 注14：合成樹脂などを焼成することにより製造された活性炭であるが、新しく調整または購入した捕集管は十分空焼きした後、同一の洗浄ロットから少なくとも10%以上の割合でブランク値の測定を行い、目的定量下限値よりも十分低い値であることを確認する。なお、300℃を超える温度で長時間空焼きすると炭素の酸化が進み、カー

ボンモレキュラシーブの性能が変化することがあるので注意する。

- 注15：試料導入装置には複数のタイプがあり、それぞれに最適条件を設定する。第1は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱して脱着してトラップ管にいったん再捕集後、さらにトラップ管を加熱してクライオフォーカスに捕集し、さらに加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。第2には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱して脱着してトラップ管またはクライオフォーカスに再捕集した後、いずれかを加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。
- 注16：ガラス製または溶融シリカ製の中空管または吸着剤を充填したトラップ管では冷却を要しない装置もある。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置毎に決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。
- 注17：トラップ管には石英等の不活性物質を詰めることもあるが、吸着剤を充てんする場合もある。その充てん剤は温度（-20℃程度の低温）でも破過を起こすことがあるので注意する必要がある。
- 注18：測定対象物質の分離と定量のカラム温度の設定は、できる限り短時間で終了できるような条件を設定してもよいが、検証試験で確認する。なお、m-, p-キシレンは分離しなくても良い。p-ジクロロベンゼンが溶出したら急激に恒温槽を加熱して測定対象外の物質を排除してもよい。
- 注19：吸引側及び空気取り入れ側を明確にしておく。
- 注20：湿度が高い場合は除湿管を使用してもよい。
- 注21：室外で塗装工事等が行われて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、トラベルブランクは室外で行う。
- 注22：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測定操作の中で少なくとも一回以上実施する。
- 注23：空気試料の測定に際して、その準備－機器の運搬－試料採取－持ち帰り－前処理－測定の過程で化学物質で汚染された空気は捕集管が暴露す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。
- 注24：定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、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、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90～110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。
- 注25：室内空気中の各対象化合物の濃度は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直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、再度測定する。
- 注26：この操作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後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

注27：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、および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。

しかし、移送中に汚染があり、また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、しかも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。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

注28：内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認し、これを越えて感度の変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

注29：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 $\pm 15\%$ 以上の開きがある場合は、原則として欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。

注30：測定対象物質のいずれかの強度比が(b)で算出した90～110%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準濃度系列を再度測定する。

注31：測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標下限値より大きい場合には、試薬、器具、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。

3. 3 第3法 容器採取ーガスクロマトグラフ／質量分析法

3. 3. 1. 測定方法の概要

ステンレス製の試料採取容器を用いて空気を一定流量で採取する。

ついで、その一定量の空気を加熱脱着装置に装着し、加熱脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入して GC/MS により分離、定量する。

3. 3. 2. 試薬

- (1) 水：測定対象物質を含まないもの。(注1)
- (2) メタノール：1 μ l を GC/MS に注入したとき、測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
- (3) 過塩素酸マグネシウム：元素分析用（粒径 300 ～ 700 μ m）
- (4) 標準物質：トルエン、o-、p-、m-キシレン及び p-ジクロロベンゼンは純度 98 %以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。
- (5) 標準原液 (1000 μ g/ml)：各メスフラスコ 100ml に標準物質 100mg を精秤し、メタノールを加えて 100ml とする。この溶液 1ml は各々の標準物質 1000 μ g を含む。(注 2) (注 3)
- (6) 混合標準溶液 (100 μ g/ml)：各標準原液のそれぞれの一定量 (1ml) をメスフラスコ (10ml) に入れ、メタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は各々の標準物質 100 μ g を含む。(注 2) (注 3)
- (7) 高純度窒素ガス：測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。(注4)
- (8) 加湿高純度窒素ガス：高純度窒素ガスを水に通気して調整する。(25℃での相対湿度は約60～70%)。または、あらかじめ減圧にした採取容器に高純度窒素ガスを流しながら、シリンジで水（6L容器で約 100 μ l程度：加圧した時の 25℃での相対湿度として約50%）を注入して調整する。(注5)
- (9) 標準原ガス (1 μ g/ml)：(注6)
 - 1) 標準原ガス：ボンベ入りの標準ガスを使用してもよい。流量比混合法もしくは容量比混合法のいずれの加湿混合標準ガス作成法でもよい。(注 7) (注 8) (注 9)
 - 2) 真空瓶による方法：ここで調製した標準原ガスは容量比混合法による加湿混合標準ガスの作製に用いることができる。真空瓶(1%)を高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻し、これに、単独または混合で標準物質の 100mg を精秤して液体シリンジを用いて注入口から注入し、真空瓶を 60℃以上に加熱して標準物質を気化、混合し、100 μ g/ml 標準原ガスとする。100 μ g/ml 標準原ガス 10ml を高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して 100 倍に希釈し、1 μ g/ml 標準原ガスを調整する。(注 2) (注 8) (注 9)
- (10) 加湿混合標準ガス (0～0.1ng/ml)：3. 3. 3 (7)の1)の(a)のb)に従って充分洗浄し汚染のないことが確認された採取容器を用い、標準原ガス (1 μ g/ml) を各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿高純度窒素ガスで希釈して 0～0.1ng/mlの5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガス

は加圧（200kPa程度）で調製する。（注2）（注8）

以下に示すいずれかの方法によって調整する。

1) **流量比混合法による方法**：図1に示すような高純度窒素ガスにマスフローコントローラ、加湿器を接続、また、標準原ガスボンベにマスフローコントローラを接続し、さらにこれらを混合させて、その先に真空にした採取容器または真空瓶等で混合ガスを採取できるように接続する。標準原ガス1に対して加湿高純度窒素ガスを一定の割合になるように両方のマスコントローラで流量を調節して、真空にした採取容器または真空瓶に採取して調製する。

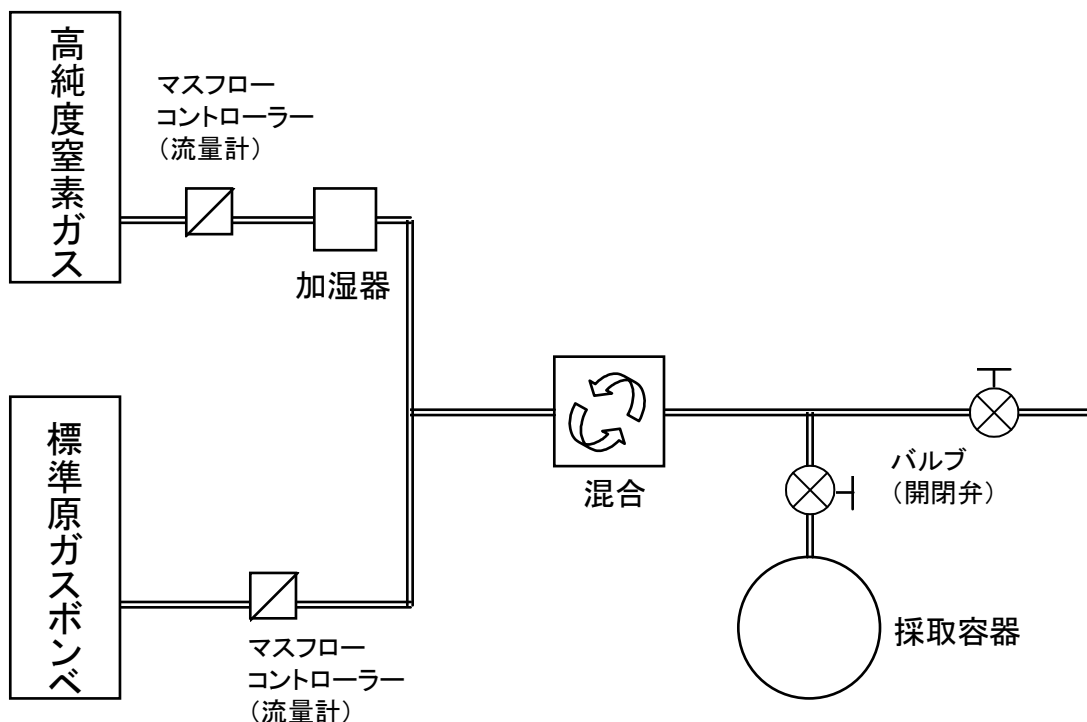


図1 流量比混合法による加湿高純度窒素ガスの調製

2) **容量比混合法による方法**：a) 又は b) による。

a) **T字管法**：図2に示すように高純度窒素ガスに加湿器を通した高純度窒素ガス流路にバルブ、ガスタイトシリリングが注入できるガス希釈用 T 字管を接続させ、その先に真空にした採取容器または真空瓶等に混合ガスが採取できるように接続する。流路内の空気を高純度窒素ガスで置換した後、窒素ガスを止め、バルブを閉じる。ついで、採取容器の栓を開け、ガス希釈用 T 字管からガスタイトシリリングを用いて複数の測定対象物質の標準原ガスを所定量ずつ真空にした採取容器に注入する。さらに、高純度窒素ガスを大気圧まで加圧して混合標準ガスを調製する。（注10）

b) **直接法**：標準原ガスの一定量をガスタイトシリリングを用いて真空瓶に直接注入し、さらに高純度窒素ガスで 10 ～ 200 倍程度まで希釈する。

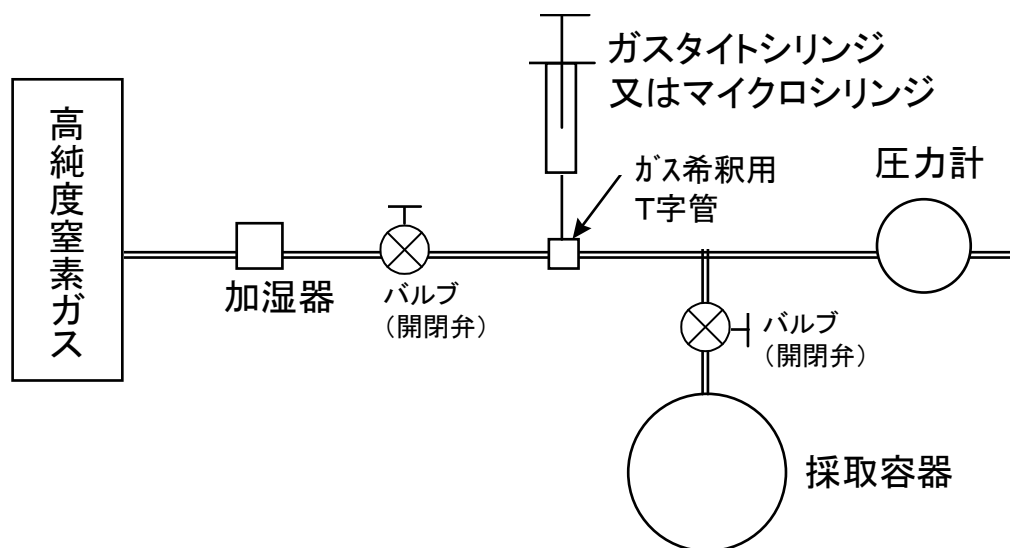


図2 標準原ガスを用いた容量比混合法による加湿高純度窒素ガスの調製

- (11) 内標準物質：内標準物質としてトルエン-d8 ($\rho=0.934$) を用いる。(注11)
- (12) 内標準原液 (1000 $\mu\text{g/ml}$)：トルエン-d8 の 100mg を精秤し、メタノール 100ml に溶解する。(注2)(注11)
- (13) 内標準溶液 (100 $\mu\text{g/ml}$)：内標準原液をメタノールで 10 倍に希釈する。この溶液 1ml は内標準物質 100 μg を含む。(注2)(注11)
- (14)内標準原ガス：内標準物質または内標準原液(1mg/ml)の一定量 (100 μl)を高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して混合し、内標準原ガスを調整する。または、内標準物質を真空瓶を用いて複数回希釈してもよい。このガス 1ml は各標準物質 0.1 μg を含む。(注2)(注12)

3. 3. 3. 器具および装置

(1) 真空瓶：図3に示すような、1L のガラス製のものでバルブと注入口セプタムと一体となったもので内容積が正確に計算されたもの。瓶の中に混合用テフロン粒を数個入れておく。高純度窒素ガスで置換して 60 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して 1 時間放置した後、真空にする。この操作を数回繰り返した後、高純度窒素ガスで置換して保存する。使用にあたっては、新しい高純度窒素ガスで置換した後、真空にして使用する。

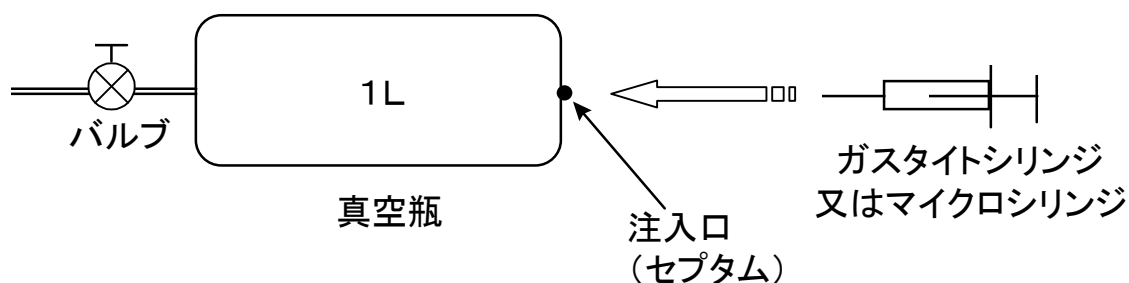


図3 真空瓶

- (2) マイクロシリンジ：容量 1 ～ 10 μl または 10 ～ 100 μl が計りとれるもの。

(3) ガスタイトシリンジ：容量1～10mlもしくは10～100mlが計りとれるもの。

(4) ガス希釈用T字管：ガスタイトシリンジ、注入口セプタム、加湿高純度窒素ガスおよび採取容器流路が接続できるもの。接続の例を図4に示す。

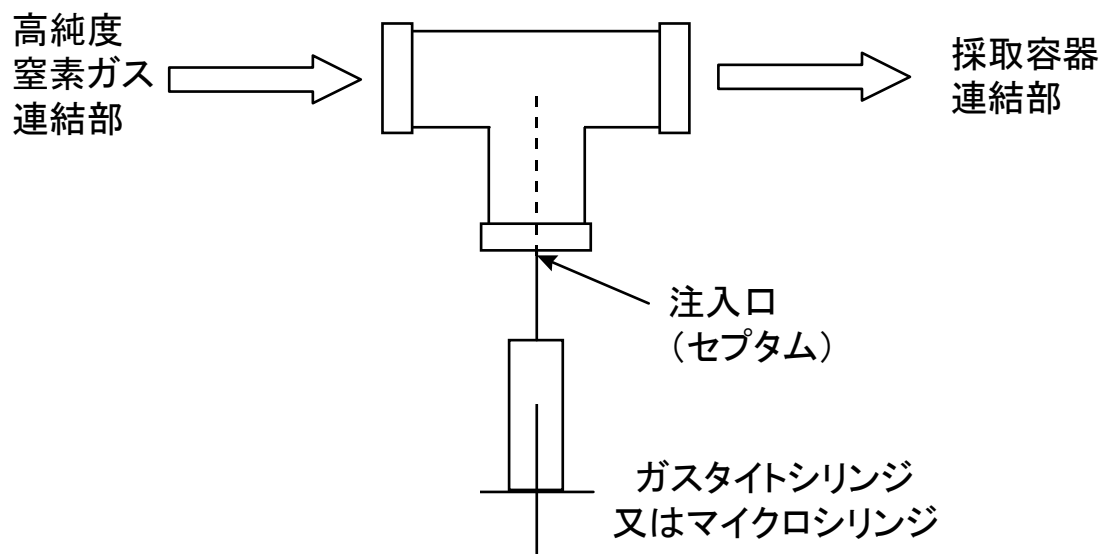


図4

(5) ガスメータ：湿式型のもの、またはこれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能であり、マスフローコントローラの流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。

(6) 加湿器：高純度窒素ガスを水に通して加湿できるもの。

(7) 試料採取装置

1) 試料採取装置の部品

(a) 採取容器と洗浄

a) 採取容器：内面を不活性化処理（電気研磨、酸化皮膜処理、シリカコーティング等）したステンレス容器で、内容積が3Lから15L程度のもので、またはこれと同等以上の性能を有するもの。（注13）

b) 採取容器の洗浄とリークチェック：採取容器は使用の都度、13Pa（約0.1mmHg）以下に減圧した後、加湿高純度窒素ガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後（試料採取容器は100℃程度に加熱しておく）、加湿ゼロガスを充て込んで24時間放置する。その一定量をGC/MSで分析して測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないことを確認する。その後、容器を13Pa（約0.1mmHg）以下に減圧して保管する。使用前に圧力を確認しリークがないかを確認する。

(b) マスフローコントローラー：流量を2～50ml/minの範囲で制御でき、差圧20kPa（約150mmHg）以上における流量の制御精度は設定流量に対して±10%以内のもの。耐圧は300kPa（約2200mmHg）程度、および大気圧下で13Pa（約0.1mmHg）以下の減圧に耐えること。（注14）

(c) ポンプ：加圧採取時に使用するポンプで、その構造は、メタルベローズまたはメタルダイヤフラム型で漏れがなく、接ガス部の材質はステンレスまたは酸化皮膜処理したアルミニウム、またはこれと同等以上の性能を有するもの。

(d) バルブ：全閉時の漏れがなく、構造はメタルベローズまたはメタルダイヤフラム

型で接ガス部の材質はステンレスまたは酸化被膜処理をしたアルミニウムで構成されていること、またはこれと同等以上の性能を有するもの。耐圧は300kPa（約2200mmHg）程度で、大気圧下で13Pa（約0.1mmHg）以下の減圧に耐えること。

(e) **除湿器**：捕集管と雨よけを接続できるようにしたガラス管に、過塩素酸マグネシウムを約 15 g 充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの。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。

(f) **フィルター**：ステンレス製でメッシュ・サイズが通常2 μ m 程度で7 μ m 以下のもの。

(g) **圧力計**：ステンレス製で漏れがなく、-100kPa（約0.001mmHg）から300kPa（約2200mmHg）程度の圧力範囲が表示できるもの。

2) 試料採取装置の組み合わせ

(a) **減圧採取装置**：フィルタ、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計、試料採取容器から構成され、圧力計により試料採取容器内部圧力が真空状態であることを確認する。

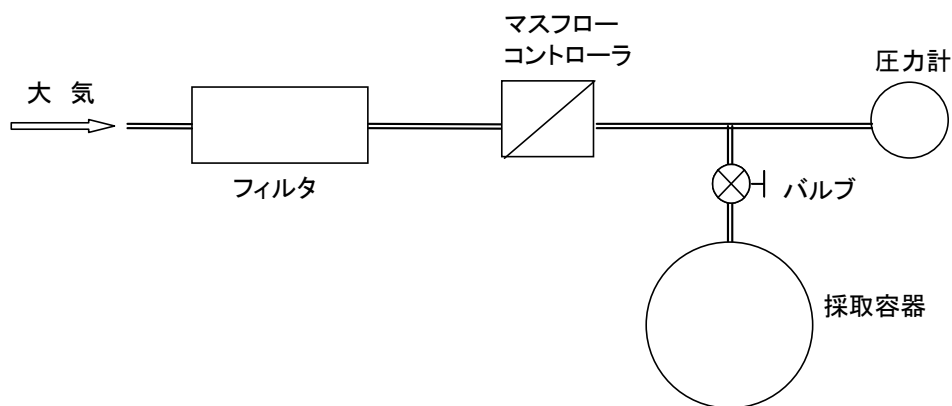


図5 減圧採取装置

(b) **加圧採取装置**：フィルタ、ポンプ、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計、試料採取容器から構成され、圧力計により試料採取容器内部圧力を確認する。採取時間を自動で設定できる装置では、バルブをポンプの後に配置する。採取終了時の圧力は200kPa（約1500mmHg）程度とする。また、マスフローコントローラは設定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。

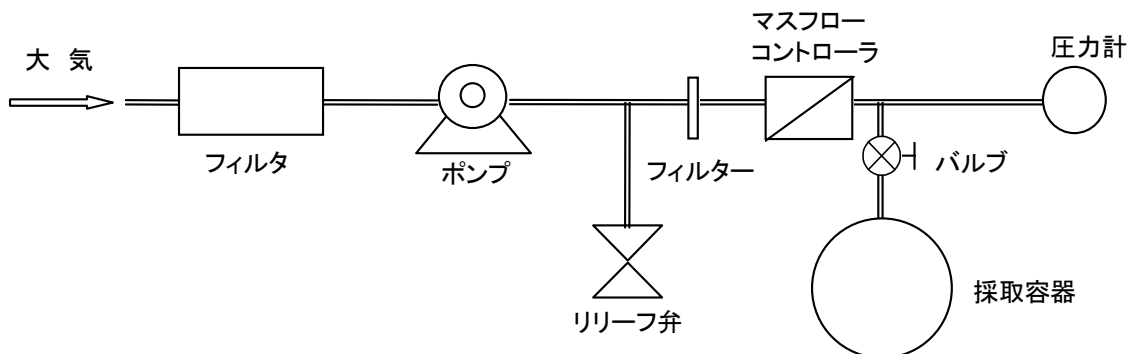


図6 加圧採取装置

(7) 試料導入装置

濃縮部（捕集管）及びクライオフォーカスの冷却・加熱部が組み込まれたもので、その例は図7のようで、その動作過程は以下のようなものである。（注15）

採取容器が試料導入装置に装着し、装置を作動させると流路が接続され、常温または冷却された濃縮部の捕集管に測定対象物質が濃縮される。ついで、濃縮部を加熱して対象物質をキャピラリーカラム手前でクライオフォーカスする。続いて、クライオフォーカス部が加熱されて対象化合物がキャピラリーカラムへ導入される。（注16）

試料導入装置には複数のタイプがある。第1は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、捕集管にいったん測定対象物質を捕集後、加熱してクライオフォーカスに捕集し、さらにクライオフォーカス加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。第2には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、捕集管またはクライオフォーカスに測定対象物質を捕集した後、いずれかを加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である。

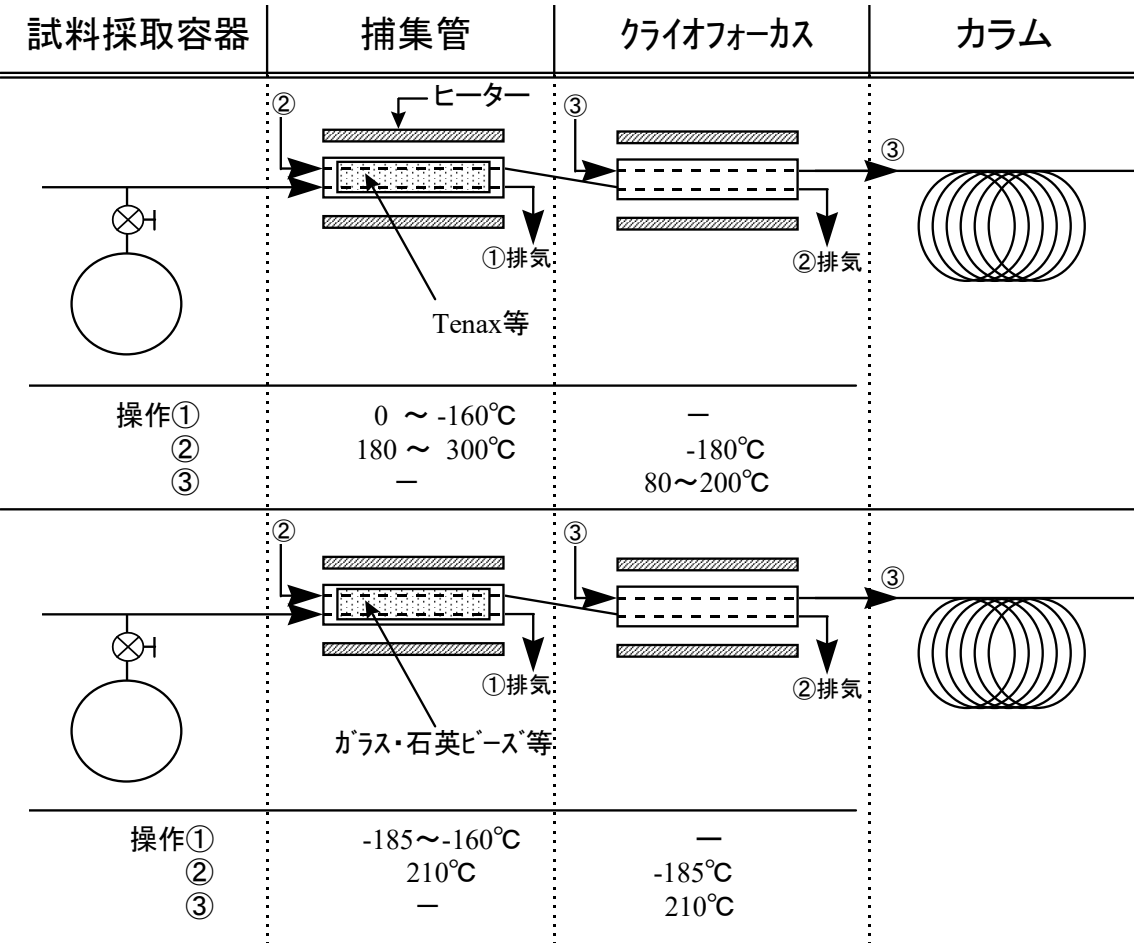


図7 試料導入装置の例

1) パージ用ガス：試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、高純度窒素ガスまたはヘリウムを用いる。

2) 濃縮部：吸着濃縮管による方法と低温濃縮法がある。

a)吸着による濃縮：吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を180℃以上に加熱できるもの。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径1～3mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス管に、ポーラスポリマビーズやカーボン系吸着剤を単独または組み合わせて充てんし、両端を不活性処理した石英ウールで押さえたもの。

b)低温による濃縮：低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90℃以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1～6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス鋼管に不活性処理したガラスビーズ（粒径250～500μm）、石英ビーズ（粒径250～500μm）、石英ウールまたは不活性処理したけい藻土（粒径250～500μm）等充てんしたもの。（注17）

3) クライオフォーカス部：キャピラリーカラム導入用トラップ（以降トラップ管という）で、キャピラリーカラムの前段に内径0.3～0.6mm程度の熔融シリカまたは不活性処理したステンレス鋼中空間を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。この他、キャピラリーカラムの先端部分の一部またはカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却するものもある。（注18）

4) 除湿部：試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質を追い出せるもの、またはこれと同等以上の除湿能力のあるもの。（注19）

(8) ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS)

1)GC/MS装置

(a) 試料注入口：スプリット/スプリットレス注入が可能なもの。

(b) カラム恒温槽：恒温槽の温度制御範囲が35～300℃であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

(c) 分離管：内径0.25～0.32mm、長さ25～60mの熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコンまたは5%フェニルメチルシリコンを0.5～1.5μmの膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

(d) インターフェース部：温度を200～300℃程度に保つことができるもの。

(e) イオン源：温度を160～300℃に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

(f) 検出器 (MS)：EI法が可能で、SIMまたはScan検出法が可能なもの。

(g) キャリヤーガス：ヘリウム（純度99.999vol%以上）。1 ml/min

(h) 測定質量数：各測定対象物質の測定用質量数は表1による。

表1 各測定対象物質の測定用質量数

測定対象物質	測定質量数
トルエン	91, 92
o-, p-, m-キシレン	91, 106
p-ジクロロベンゼン	146, 148, 111
トルエン d-8	99, 100

2) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の例を以下に示す。これを参考にして適宜設定する。分離及び定量が十分であればこの限りではない。測定対象物質を検証試験で確認する。なお、m-、p-キシレンは分離しなくても良い。

カラム温度 : 40 °C (1 分間保持) $\xrightarrow{(10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min})}$ 200 °C
注入口温度 : 200 °C
試料注入法 : スプリット (スプリット比 1 : 20 ~ 1 : 100)
インターフェース温度 : 220 °C
イオン源温度 : 200 °C

*MSに質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (m/z) = 18 ~ 300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

3. 3. 4. 試料採取及び試験容器の調製

(1) 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間及び寝室の 2 カ所、ならびに室外 1 カ所についてそれぞれ 2 回ずつ採取する。同時に 2 重採取 (n=2) としての意味を持たせる。試料採取に際しては、トラベルブランクとして加湿高純度窒素ガスを減圧採取法では 80kPa (約 610mmHg)、加圧採取法では 200kPa (約 1500mmHg) 程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いて試料採取容器と同様に持ち運ぶ。減圧採取法では持ち運び後できるだけ速やかに加湿ゼロガスで 200kPa (約 1500mmHg) 程度まで加圧する。

1) 室内空気の採取

(a) 新築住宅における試料の採取 (概ね 30 分間採取) : 真空が確認された採取装置を用いて所定の流量で 30 分間採取する。(注 20)

(b) 居住住宅における試料の採取 (24 時間採取) : 真空が確認された採取装置を用いて所定の流量で 24 時間採取する。(注 21)

(2) 試料空気の採取方法

試料はあらかじめ減圧 (13Pa (約 0.1mmHg) 以下) にした採取容器を用いて採取する。試料採取には、機械式マスフローコントローラまたはサーマルマスフローコントローラを用いて一定流量で試料を容器に採取する。採取後に大気圧の 80% (80kPa) になるように採取を終了する減圧採取法と、加圧ポンプを用いて 200kPa (約 1500mmHg) 程度まで採取する加圧採取法がある。

1) 減圧採取

図 5 の試料採取装置を試料採取場所に設置する。ついで、居住住宅および新築住宅における試料の採取方法に従って流量を調節して所定の時間試料空気を採取する。採取後、バ

バルブを閉じて試料採取を終了し、試料採取容器の先端部分を密栓する。試料採取開始時および終了時の時間と試料採取容器内圧力（p）を記録する。試料保存は加圧した状態で行う必要があるため、減圧採取した試料は、できるだけ速やかに高純度窒素ガスで200kPa（約1500mmHg）程度まで加圧する。試料加圧前圧力と試料加圧後圧力（P）を記録し、加圧による希釈倍率（ $n = P / p$ ）を算出する。

2) 加圧採取法

図6の試料採取装置を試料採取場所に設置してポンプを作動させる。ついで、居住住宅および新築住宅における試料の採取方法に従って流速を設定して所定の時間試料空気を採取する。所定の時間経過後にバルブを閉じ試料採取を終了し、試料採取容器の先端部分を密栓する。試料採取開始時および終了時の時間と試料採取容器内圧力を記録しておく。

(3) トラベルブランク試験

加湿高純度窒素ガスを減圧採取法では80kPa（約610mmHg）、加圧採取法では200kPa（約1500mmHg）程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いて試料採取容器と同様に持ち運ぶ。減圧採取法では持ち運びできるだけ速やかに加湿ゼロガスで200kPa（約1500mmHg）程度まで加圧する。

この操作は、一住宅の室内試料採取において一試料もしくは一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上について実施する。（注22）

(4) 試験容器の調製

1) 試験容器の調製：捕集した試料容器に内標準ガスの一定量（100μg/ml）を加えたものを試験容器とする。

2) 操作ブランク試験容器の調製：ブランク試験容器について1)と同様の操作を一連の操作の中で一回以上行い、操作ブランク試験容器を調製する。（注23）

3) トラベルブランク試験容器の調製：トラベルブランク試験用容器について1)と同様の操作を行い、トラベルブランク試験容器を調製する。

3. 3. 5 試験操作

(1) 試料空気の測定

1) 試料空気の試験

(a) 濃縮：減圧採取法及び加圧採取法で採取した採取容器を試料導入装置に接続し、試料空気を一定流量で濃縮部に濃縮させる。試料の濃縮量は、測定対象物質の濃度、機器の感度及び指針値の1/10が十分測定できる程度を目安とする。

(b) クライオフォーカス：濃縮部を加熱してクライオフォーカス部に再濃縮する。さらに、クライオフォーカス部を加熱し、キャピラリーカラムに導入される。これら一連の操作は、ほとんどの機器で自動的に実施される。

(c) 測定対象物質の確認：3. 3. 3の(8)の1)のh)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。

（注24）

(d) 定量：検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(2)に

より作成した検量線を用いて、注入した試料液中の各測定対象物質の重量 (A_s : ng) を求める。(注 25)

2) 操作ブランク試験

3. 3. 4 の(4)の 2)で調製した操作ブランク試験容器について、1)の操作を行って、各測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注 26)

3) トラベルブランク試験

3. 3. 4 の(4)の 3)で調整したトラベルブランク試験液について 1)の操作を行い、注入した試験液中の各測定対象物質の重量を測定する。本試験は 3 試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A_t : ng) とする。(注 27)

3) GC/MS装置の感度試験

混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、1)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は 1 日に 1 回以上行う。(注 28)

4) 2 重測定

3. 3. 4 の(4)の 1)で調製した試験容器について再度 1)の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。(注 29)

(2) 検量線の作成

1) 混合標準濃度系列容器の調製

図 1 または 2 に示す加湿混合標準ガスの調製にならって加湿高純度窒素ガスと標準原ガスを混合し、これを真空にした採取容器に採取する。ついで、内標準原ガスを注入し、さらに加湿高純度窒素ガスで加圧して 200kPa とする。標準源ガスの希釈率を変えた同様の操作によって 5 段階程度の混合標準濃度系列を調製する。(注 30)

2) 1)で調製した混合標準濃度系列容器を試料導入装置に接続し、加湿混合標準ガスを一定流量で流し濃縮部に濃縮させる。濃縮部を加熱してクライオフォーカス部に再濃縮させ、今度は、クライオフォーカス部を加熱して試料をキャピラリーカラムに導入する。これら一連の操作は、ほとんどの機器で自動的に実施される。3. 3. 3 の(8)の 1)の h)で設定した各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数による各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。

3) 2)で測定した検量線用混合標準濃度系列の中から各測定対象物質の GC/MS への注入量が検量線の中間程度のものを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さをを用いて強度比を算出する。

4) 混合標準濃度系列毎に各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数の強度比を求め、3)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注 31)

5) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積またはピーク高さの比を求め、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重量とにより検量線を作成する。

3. 3. 6 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度 (定量下限値付近) の混合標準濃度系列について、3. 3. 5 の(1)の操作を行って測定値 (A : ng) を求め、($A_s - A_t$) に A を代入して、3. 3. 7 の濃度の算出式より大気濃度を算出する。(但し、 $V=144l$ 、 $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする) 5 試

料以上を測定して求めた標準偏差（s）から次式により、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。（注 32）

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず 1 回以上行う。

$$\begin{aligned}\text{検出下限値} &= 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \text{定量下限値} &= 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)\end{aligned}$$

目標定量下限値はガイドライン値の 1/10 とする。

3. 3. 7 濃度の算出

3. 3. 5 の(1)で得られた結果から次式を用いて空気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times 1000}{V \times 293/(273+t) \times P/101.3}$$

C : 20℃における大気中の各測定対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_s : GC/MS に注入した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)

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。

V : GC/MS への注入ガス量 (ℓ)

t : 試料採取時の平均の気温 (℃)。湿式型積算流量計を使用している
ときには、積算流量計の平均水温 (℃)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には
(P-P_w)を用いる。

ここで、P_w は試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

- 注 1：測定対象物質の確認には、水を高純度窒素ガスで通気したガスを採取容器に採取し、これをGC/MSで確認する。市販のミネラルウォーターの中には揮発性物質が極めて少ないものがあるので、確認した上で使用することができる。ただし、塩類が含まれており配管や採取容器の内部に塩類が析出することがあるので注意する。
- 注 2：試料採取量、濃縮操作及びGC/MSの条件等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。
- 注 3：標準原液の調製で、標準物質の採取量とメスフラスコの全量は、秤取る比が同じであれば、ここに規定した通りでなくてもよい。市販の標準溶液を用いてもよいが、精度保証されているものが望ましい。
- 注 4：濃度が目標定量下限値より低い値である高純度窒素を使用する。使用に際して測定対象物質の濃度を確認する。精製空気を使用してもよい。有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象物質以外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℃以下）で純度99.999%以上のものが望ましい。
- 注 5：加湿高純度窒素ガスは、真空瓶または採取容器に標準原ガスや検量線用標準ガス列を作成するときに用いる。通気あるいは水注入のいずれの操作においても汚染に注意する。
- 注 6：標準原ガスの調製濃度（1μg/ml）は大体の目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い。
- 注 7：市販のボンベ入り標準ガスは、精度保証されたものが望ましい。p-ジクロロベンゼンについては標準ガスが入手不可能な場合がある。
- 注 8：ここで作製する標準原ガスは標準物質単独ばかりでなく、複数（トルエン、o-, p-, m-キシレン、p-ジクロロベンゼン）のそれぞれの100mgを一つの真空瓶に入れて混合標準原ガスとしてもよい。
- 注 9：重量濃度で表示された市販の標準原ガスの場合における容積の換算は、測定対象物質100mgに相当する採取容積 $v \text{ (ml)} = 100 \times 22.4(273 + t) / 273M$ （Mは分子量、tは気温）をガスタイトシリンジを用いて分取する。重量濃度で表示された市販の標準原液の場合における液体容量の換算は、測定対象物質100mgに相当する採取容積 $v \text{ (μl)} = 100 / \rho$ （ ρ は比重又は密度）をマイクロシリンジを用いて分取する。また、市販の標準ガス濃度はppm（μl/l）表示であるので、重量／体積濃度（μg/l）への換算は、 $273M / \{22.4(273 + t)\}$ （Mは分子量、tは気温）を乗じる。
- 注10：圧希釈は、容量比混合の一つで、容器内の圧力を計測し、圧力の増加分から希釈倍率を計算する。容器で調製した加湿ゼロガスで希釈する時には、希釈より相対湿度が低くなるおそれがあるので注意する。
- 注11：内標準物質として、フルオロベンゼン（ $\rho=1.024$ ）、クロロベンゼン-d5（ $\rho=1.157$ ）等を用いてもよい。また、 ρ は比重（20℃：4℃の水に対して）である。
- 注12：真空瓶の代わりに採取容器を用いてもよい。
- 注13：回収率と保存性が確認されたもの。漏れがなく、容器は300kPa（約2200mmHg）程度の加圧および大気圧下で13Pa（約0.1mmHg）以下の減圧に耐えること。

- 注14：漏れがなく、接ガス部の材質はステンレスまたは酸化皮膜処理をしたアルミニウムで構成されていること、またはこれと同等以上の性能を有するもの。また、マスフローコントローラは設定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。
- 注15：ガラス製または溶融シリカ製の中空管または吸着剤を充填した捕集管では冷却を要しない装置もある。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置毎に決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。
- 注16：キャピラリーカラムの前段に内径0.5mm程度の中空細管、または内径2mm以下の細管に適当な吸着剤等を充填したものを取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、かつ80℃以上に急速加熱できるもの、または、これと同等以上の性能を有するもの。さらに、捕集管及び、または再捕集部の後にスプリットができる装置を備えたもの。
- 注17：濃縮部で、低温濃縮に用いる冷媒には液体窒素（bp：-196℃）、液体酸素（bp：-183℃）等があるが、液体窒素では試料中の酸素の凝縮が起き、流路を閉塞することがある。また、低温濃縮時に、水分や二酸化炭素等により、流路の閉塞が生じることがあるので、流路が閉塞していないことを確認する。
- 注18：捕集管では冷却時に、水分、二酸化炭素による流路の閉塞が生じることがあるので注意する。また、トラップ管の冷却、加熱条件などは導入装置ごとに決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。
- 注19：試料採取容器から試料導入装置に注入された空気中には水分が含まれているので、クライオフォーカス部に凝結することがある。このため、種々の方式によって除湿装置やシステムが装着されている。しかし、除湿装置やシステムが装着されていても試料空気の状態によってはキャピラリーカラム導入前に凝縮することがあるので注意する。
- 注20：容積が6Lの採取容器を用いて減圧採取を行う場合の採取流量は100～150ml/minである。また、加圧採取を行う場合の採取流量は270～400ml/minである。
- 注21：容積が6Lの採取容器を用いて減圧採取を行う場合の採取流量は約3ml/minである。また、加圧採取を行う場合の採取流量は約8ml/minである。
- 注22：室外で塗装工事等が行われて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、トラベルブランクは室外で行う。
- 注23：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測定操作の中で少なくとも一回以上実施する。
- 注24：定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、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、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90～110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。
- 注25：室内空気中の各対象化合物の濃度は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直線範囲からはずれている場合は、分析の諸条件を検討したうえで検量線を作成し直し、

再度測定する。

注26：この操作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後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

注27：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、および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。

しかし、移送中に汚染があり、また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、しか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より小さい場合は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

注28：内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認し、これを越えて感度の変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

注29：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 $\pm 15\%$ 以上の開きがある場合は、原則として欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。

注30：この操作は、測定対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

注31：測定対象物質のいずれかの強度比が3)で算出した90～110%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準濃度系列を再度測定する。

注32：測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標下限値より大きい場合には、試薬、器具、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。