

## TVOC標準試験法の確立に向けて

国立医薬品食品衛生研究所/名城大学薬学部/横浜薬科大学

# 室内濃度指針値策定物質の測定方法 (1)

化合物(群)	測定方法	典拠
ホルムアルデヒド	DNPH誘導体化-HPLC法	室内空气中化学物質の測定マニュアル (室内空气中化学物質の採取方法と測定方法 ver.2)
アセトアルデヒド		中間報告書 – 第8回及び第9回のまとめ 別添2
トルエン	固相吸着/溶媒抽出-GC/MS法 固相吸着/加熱脱着-GC/MS法 容器採取-GC/MS法	室内空气中化学物質の測定マニュアル (室内空气中化学物質の採取方法と測定方法 ver.2)
o-, p-, m-キシレン		
エチルベンゼン		
スチレン		
パラジクロロベンゼン		
テトラデカン		

## 室内濃度指針値策定物質の測定方法 (2)

化合物(群)	測定方法	典拠
クロルピリホス	固相吸着/溶媒抽出-GC/MS法	中間報告書－第4回及び第5回のまとめ 別添2 (暫定案)
ダイアジノン		中間報告書－第6回及び第7回のまとめ 別添2 (暫定案)
フェノブカルブ		中間報告書－第8回及び第9回のまとめ 別添2 (暫定案)
フタル酸ジ-n-ブチル	固相吸着/溶媒抽出-GC/MS法	中間報告書－第4回及び第5回のまとめ 別添2 (暫定案)
フタル酸ジ-2-エチル ヘキシル	固相吸着/加熱脱着-GC/MS法	中間報告書－第6回及び第7回のまとめ 別添2 (暫定案)

# 暫定目標値策定物質の測定方法

「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会 中間報告書－第4回及び第5回のまとめ」(平成12年12月22日)

化合物(群)	測定方法	典拠
総揮発性有機化合物	固相吸着/加熱脱着-GC/MS法 固相吸着/溶媒抽出-GC/MS法	中間報告書－第4回及び第5回のまとめ 別添3 「総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds: TVOC) の空気質指針策定の考え方について」

詳細なTVOC測定手順を作成・公表するまでの間、現時点のスキームは、**欧州委員会共同研究センターの報告書による勧告手順**を参考にし、以下の通りとしたい。

## 採取と分離

本検討会中間報告書－第1回～第3回のまとめにて策定した、**室内空气中化学物質の採取方法**に基本的に従う。少なくとも2本の捕集管に空気を採取する。

## 検出と定量

TVOC値のスクリーニングのために直接読取法にて、指定範囲内のピーク面積をトルエン換算値として求める。スクリーニングにて暫定目標値を超過するような場合は、GC/MS法により出来る限り個別物質の同定及び定量を行う。定量した物質に相当するチャート上のピークのトルエン換算値を差し引き、代わりに厳密に定量した値を加える。この定量値の合計をTVOCとする。同定すべき個別物質については暫定的にリストに掲載されているが、実態調査を含め、現在精査・検討中である。

# 室内空气中化学物質の採取方法と測定方法

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

## 固相吸着－溶媒抽出－ガスクロマトグラフィー/質量分析法

新築住宅: 試料採取装置を用いて1 L/min程度の流量で概ね30分間採取 (**30 L**)

居住住宅: 試料採取装置を用いて捕集管に100 ml/min程度の流量で24時間採取 (**144 L**)

## 固相吸着－加熱脱着－ガスクロマトグラフィー/質量分析法

新築住宅: 試料採取装置を用いて、概ね30分間、採取量が**1～5 L**になるように流量を設定して採取 (**30～200 mL/min**)

居住住宅: 試料採取装置を用い24時間、採取量が**5～20 L**になるように流量を設定して採取 (**3～14 mL/min**)

## 容器採取－ガスクロマトグラフィー/質量分析法

新築住宅: 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

居住住宅: 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

# 欧州委員会共同研究センターの報告書による勧告手順 (1)

1. 空気の採取には**Tenax TA**吸着体を使用する。同水準の吸着と脱着が確保できる場合は、他の吸着体を用いてもよい。
2. **加熱脱着**により、採取したVOCsを吸着体からGCカラムに移す。
3. 分析には不活化された**非極性のGCカラム**を使用する。トルエン及び2-ブトキシエタノールの検出限界をそれぞれ少なくとも0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで許容しなければならない。
4. クロマトグラムでは、**n-ヘキサン**から**n-ヘキサデカン**までの部分に見つけられる化合物を考慮すること。

# 欧州委員会共同研究センターの報告書による勧告手順 (2)

5. 個別の検出ピークに基づいて、できるだけ多くのVOCを定量すること。その際には、少なくとも、別途示す必須VOCsリストに含まれる化合物及び検出上位10ピークにそれぞれ該当する化合物を定量すること。同定された各化合物の合計濃度 $S_{id}$ を計算する。
6. 未同定の各VOCのピークについては、トルエンの検出量に換算して、合計濃度 $S_{un}$ を決定する。
7. 手順5及び6の結果、 $S_{id}$ が $S_{id} + S_{un}$ の合計の2/3量に達していれば、VOCsの特定は許容できる水準にあると言える。 $S_{id} + S_{un}$ の合計が1 mg/m<sup>3</sup>未満のときは、 $S_{id}$ が $S_{id} + S_{un}$ の合計の1/2量に達していれば十分である。
8.  $S_{id} + S_{un}$ の合計がTVOC値と定義される。

# 本調査の目的

- シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会において暫定目標値の見直しならびに試験方法の確立について議論されている総揮発性有機化合物 (TVOC) について、分析方法の妥当性を明らかにすることを目的とする。



# 参加機関

- 埼玉県衛生研究所 (竹熊美貴子)
- 東京都健康安全研究センター  
(齋藤育江・大貫 文)
- 横浜市衛生研究所 (田中礼子)
- 株式会社島津テクノリサーチ
- 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

# 調査方法 - 1

- 市販のVOC混合標準溶液 (50 Component Indoor Air Std., SUPELCO) をMethanolで希釈し、不活性処理ステンレス製Tenax TA吸着管 (CAMSCO) に各成分が50 ng/Tubeとなるように負荷した (1機関あたり5本)。
- 同様に、検量線作成用として、各VOC成分を5 , 10, 20, 50, 100および200 ng/Tubeとなるように別のTenax TA吸着管に負荷した (各濃度につき1本)。
- これらの吸着管およびTravel Blankとして未処理の吸着管1本を、活性炭を充填したステンレス容器に入れ、宅配便で送付した。

## 調査方法 - 2

- 原則として、各機関で通常検査を実施している測定条件で分析を行い、*n*-Hexaneから*n*-Hexadecaneの保持時間の範囲に溶出するVOCのピーク面積の総和をTolueneに換算して総揮発性有機化合物 (TVOC) 量を算出した。
- ただし、*n*-HexaneとEthyl Acetateの分離が悪い場合には*n*-Hexaneの前に溶出するEthyl Acetateも合わせて積算した。

# 測定対象化合物

<b><i>n</i>-Hexane</b>	<b>Benzene</b>	<b>1,2,4,5-Tetramethylbenzene</b>	<b>Ethyl acetate</b>
<b>2,4-Dimethylpentane</b>	<b>Toluene</b>	<b><math>\alpha</math>-Pinene</b>	<b>Butyl acetate</b>
<b>2,2,4-Trimethylpentane</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b><math>\beta</math>-Pinene</b>	<b>Acetone</b>
<b>Heptane</b>	<b><i>o</i>-Xylene</b>	<b><math>\alpha</math>-Limonene</b>	<b>Methyl ethyl ketone</b>
<b>Octane</b>	<b><i>m</i>-Xylene</b>	<b>Dichloromethane</b>	<b>Methyl isobutyl ketone</b>
<b>Nonane</b>	<b><i>p</i>-Xylene</b>	<b>Chloroform</b>	<b>Nonanal</b>
<b>Decane</b>	<b>Styrene</b>	<b>1,2-Dichloroethane</b>	<b>Decanal</b>
<b>Undecane</b>	<b><i>m</i>-Ethyltoluene</b>	<b>Trichloroethylene</b>	<b>Ethanol</b>
<b>Dodecane</b>	<b><i>p</i>-Ethyltoluene</b>	<b>1,2-Dichloropropane</b>	<b>Isopropyl alcohol</b>
<b>Tridecane</b>	<b>1,3,5-Trimethylbenzene</b>	<b>Bromodichloromethane</b>	<b>1-Propanol</b>
<b>Tetradecane</b>	<b><i>o</i>-Ethyltoluene</b>	<b>Dibromochloromethane</b>	<b>1-Butanol</b>
<b>Pentadecane</b>	<b>1,2,4-Trimethylbenzene</b>	<b>Tetrachloroethylene</b>	
<b>Hexadecane</b>	<b>1,2,3-Trimethylbenzene</b>	<b>1,4-Dichlorobenzene</b>	

# Thermal Desorption-GC/MS測定条件

	ID 01	ID 02	ID 03	ID 04	ID 05
<b>Thermal Desorption</b>					
捕集管加熱温度 (°C)	<b>280</b>	<b>280</b>	<b>280</b>	<b>300</b>	<b>250</b>
冷却トラップ温度 (°C)	<b>-20</b>	<b>4</b>	<b>-150</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
冷却トラップ加熱温度 (°C)	<b>280</b>	<b>250</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>250</b>
<b>GC/MS</b>					
カラム	<b>Rtx-1</b>	<b>DB-1</b>	<b>DB-VRX</b>	<b>CP-SIL 5CB</b>	<b>Rtx-1</b>
	<b>0.32 mm i.d.×60 m, 1.0 µm</b>	<b>0.25 mm i.d.×30 m, 1.0 µm</b>	<b>0.25 mm i.d.×60 m, 1.4 µm</b>	<b>0.25 mm i.d.×60 m, 1.0 µm</b>	<b>0.25 mm i.d.×60 m, 1.0 µm</b>
スキャン範囲 (m/z)	<b>35-450</b>	<b>45-350</b>	<b>34-350</b>	<b>33-260</b>	<b>35-450</b>
スキャン速度	<b>0.2 sec</b>	<b>0.5 sec</b>	<b>2.3 Hz</b>	<b>781 u/s</b>	<b>0.3 sec</b>

## 結果と考察 - 1

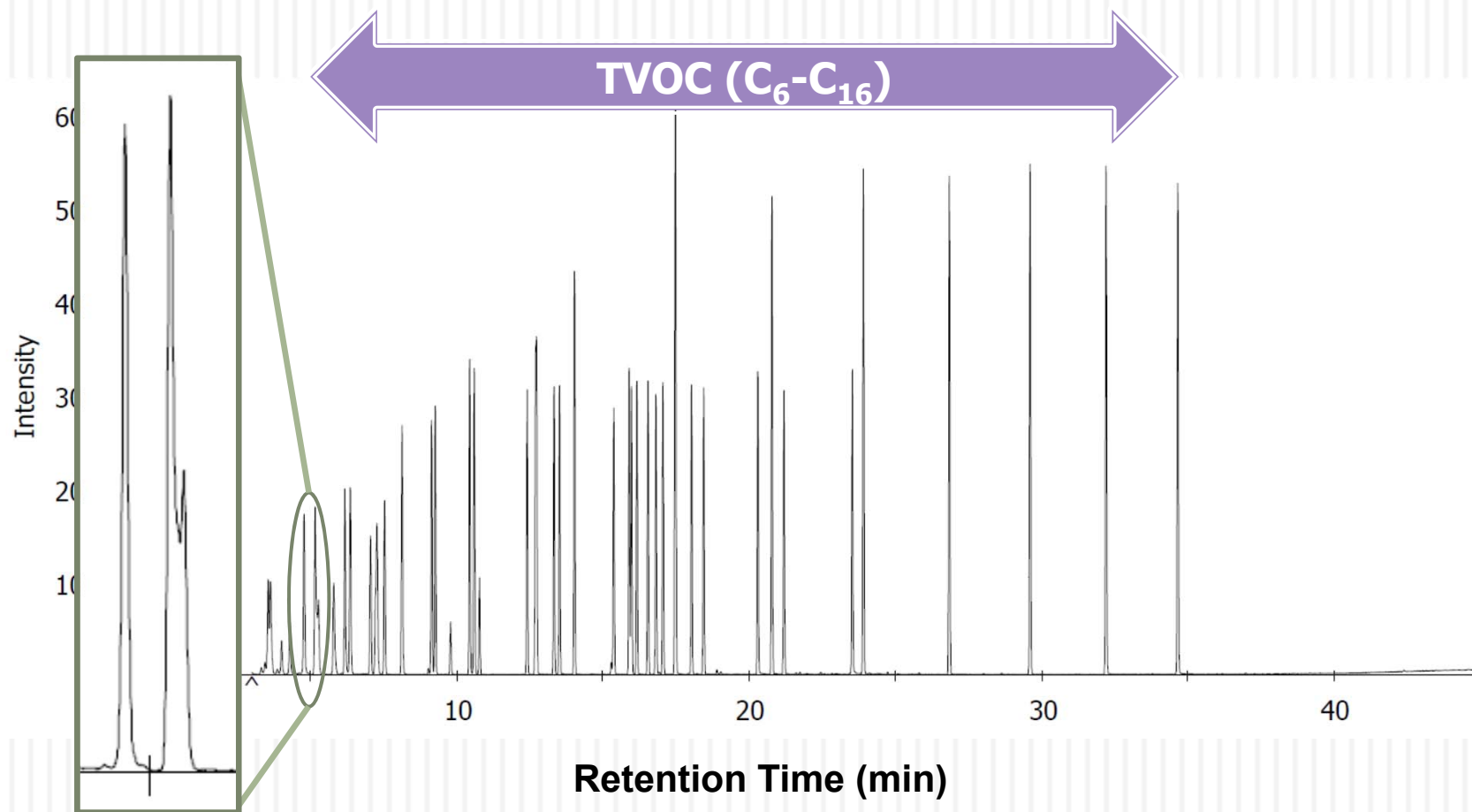
- 分析法に関する妥当性評価ガイドラインにおいて、「真度 (回収率)」とは、十分多数の試験結果から得た平均値と承認された標準値 (添加濃度) との一致の程度、「精度」とは、指定された条件下で繰り返された独立した試験結果間の一致の程度、とされている。
- 今回の調査では50種のVOCを各50 ng添加した吸着管を測定し、Toluene換算値として定量した。その結果、定量値は**1858 ng**から**2256 ng**の範囲内で、相対標準偏差は**8.5%**であった

## 結果と考察 - 2

- 一方、各機関における5回繰り返し分析の結果では、相対標準偏差は**1.1%**から**6.5%**の範囲内であった。
- 今回の調査ではToluene換算値としての添加濃度は不明ではあるが、前者を真度、後者を精度としてとらえた場合、いずれの相対標準偏差も10%未満であることから、Thermal Desorption-GC/MSによるTVOC測定の妥当性が検証されたものと考えられる。

# 結果 - 1

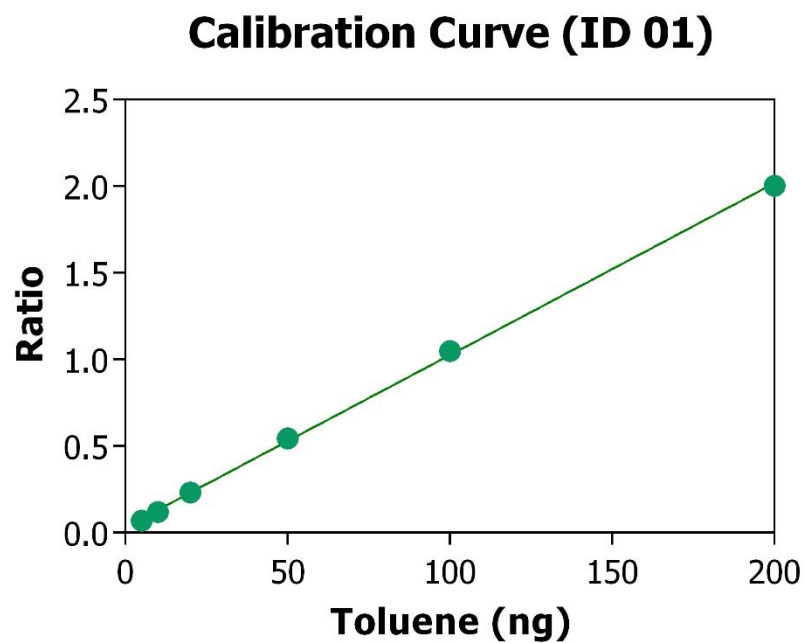
## Chromatogram (ID 01, 50 ng)





# 結果 - 2

## Calibration Curve (ID 01)



測定機関	直線性 (R <sup>2</sup> )
<b>ID 01</b>	<b>0.9995</b>
<b>ID 02</b>	<b>0.9998</b>
<b>ID 03</b>	<b>0.9979</b>
<b>ID 04</b>	<b>0.9992</b>
<b>ID 05</b>	<b>0.9999</b>

# 結果 - 3

## 室内再現精度

	TVOC (ng Toluene-eq.)				
	ID 01	ID 02	ID 03	ID 04	ID 05
Sample 1	2,206	1,838	1,878	1,953	2,118
Sample 2	2,255	1,872	2,027	2,013	2,213
Sample 3	2,265	1,843	1,799	1,993	2,149
Sample 4	2,308	1,820	2,007	1,975	2,117
Sample 5	2,245	1,915	1,748	1,980	2,181
Travel Blank	ND	23.3	ND	2.3	-
Average	2,256	1,858	1,892	1,983	2,155
SD	36.6	37.3	123.7	22.2	41.7
RSD (%)	1.6	2.0	6.5	1.1	1.9

## 結果 - 4 室間再現精度

	TVOC (ng Toluene-eq.)
<b>ID 01</b>	<b>2,256</b>
<b>ID 02</b>	<b>1,858</b>
<b>ID 03</b>	<b>1,892</b>
<b>ID 04</b>	<b>1,983</b>
<b>ID 05</b>	<b>2,155</b>
<b>Average</b>	<b>2,029</b>
<b>SD</b>	<b>172</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>8.5</b>

# まとめ

- 室内空気中のTVOCの調査方法に関して、5機関を対象としてThermal Desorption-GC/MS法に関する妥当性の評価を行った。
- 今回の調査協力機関においては概ね良好に分析が実施されていると判断されるものの、分析過程でのバックグラウンドの低減や、使用するColumnなどの分析方法や解析方法に関する至適化が必要であることが明らかになった。
- 今後、室内での空気採取方法の確立により、精度の高いTVOC測定が可能になると考えられる。