

## 加熱脱着法による室内空气中フタル酸エステル類, 有機リン酸エステル類及び有機リン系殺虫剤の分析法

岡本 寛\*, 川本 厚子\*, 有賀 孝成\*,  
押田 裕子\*, 安田 和男\*

### Determination of Phthalic Acid Esters, Organophosphate Esters and Organophosphorous Pesticides in Indoor Air using Thermal Desorption GC/MS System

Yutaka OKAMOTO\*, Atsuko KAWAMOTO\*, Takanari ARIGA\*,  
Hiroko OSHIDA\* and Kazuo YASUDA\*

**Keywords** : 加熱脱着 thermal desorption, フタル酸ジブチル DBP, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル DOP, リン酸トリ-*n*-ブチル TBP, リン酸トリクレジル TCP, ダイアジノン Diazinon, クロルピリホス Chlorpyrifos, 室内空気 indoor air, 定量法 determination, ガスクロマトグラフ / 質量分析計 GC/MS

#### 緒 言

最近多くの化学物質が建材, 施工剤, 家具, 生活用品に用いられるようになり, 住宅の気密化とあいまってシックハウス症候群の原因となり社会問題となっている。これらの化学物質のうち建設省(現国土交通省), 厚生省(現厚生労働省)等を母体とする健康住宅研究会はホルムアルデヒド, トルエン, キシレンの3物質と, 揮発性が低い半揮発性有機化合物(SVOC)に分類される木材保存剤, 可塑剤, 防蟻剤の3薬剤を, 優先取り組み物質として報告している<sup>1)</sup>。

SVOCの分析法としては固体吸着-溶媒抽出-GC/MS法が開発されているが<sup>2,3)</sup>, ブランク値の低減化が困難であり, 室内空气中濃度は低いため, 大量のサンプルを必要とする。また, 狭い空間でこの方法を用いて測定するとサンプリング装置が空気清浄機として働くため, 実際の汚染レベルより低い測定値が得られる恐れがある。

筆者らは前報<sup>4,5)</sup>で加熱脱着法による有機リン系殺虫剤及びフタル酸エステル類の微量分析法を報告した。この方法はブランク値の低減化が容易で, 少量のサンプルでこれら微量化合物の分析ができることが分かった。そこで今回, この固体吸着-加熱脱着-GC/MS法を用いて可塑剤または難燃剤として用いられ, コリンエステラゼ活性を阻害することによる遅発性神経毒性を有する<sup>6,7)</sup>有機リン酸エステル類(9物質)を新たに分析対象物質に加え, 有機リン系殺虫剤(4物質), フタル酸エステル類(10物質)の3物質群を一括して測定できる分析法を検討したので報告する。

#### 実 験

1. 試薬 標準物質: フタル酸ジメチル(DMPと略す, 以下同様), フタル酸ジエチル(DEP), フタル酸ジイソブチル(DiBP), フタル酸ジ-*n*-ブチル(DnBP), フタル酸ベンジル

ブチル(BBP), フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)(以上, フタル酸エステル試験用, 和光純薬工業(株)製) フタル酸ジ-*n*-オクチル(DnOP)(1級, 東京化成工業(株)製) フタル酸ジイソニル(DiNP)(特級, 和光純薬工業(株)製) フタル酸ジヘブチル(DHpP)(東京化成工業(株)製) リン酸トリメチル(TMP), リン酸トリ-*n*-ブチル(TBP), リン酸トリクレジル(TCP)(以上, 特級, 和光純薬工業(株)製) リン酸トリエチル(TEP), リン酸トリフェニル(TPhP)(以上, 1級, 和光純薬工業(株)製) リン酸トリス(ブトキシエチル)(TBEP), リン酸トリス(2-エチルヘキシル)(TEHP)(以上, 化学用, 和光純薬工業(株)製) リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)(97%以上, 和光純薬工業(株)製), リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル)(TCMEP)(和光純薬工業(株)製) ダイアジノン, フェニトロチオン, クロルピリホス, ピリダフェンチオン(以上, 残留農薬試験用, 和光純薬工業(株)製) 内標準物質: フルオランテン-*d*<sub>10,1,2</sub>-ジシクロロベンゼン-*d*<sub>4</sub>(*o*-DCB-*d*<sub>4</sub>)(以上, C/D/N ISOTOPS社製) その他の試薬: アセトン(残留農薬試験用, 和光純薬工業(株)製) メタノール(残留農薬・PCB試験用, 和光純薬工業(株)製) ポリエチレングリコール 200(PEG-200), ポリエチレングリコール 300(PEG-300)(1級, 和光純薬工業(株)製) Tenax-TA(60-80メッシュ, パーキンエルマ社製) シリル化石英ウール(ジ-エルサイエンス社製) 精製窒素ガス: 窒素ガスを未使用の捕集管(B)に通気して精製したもの。

#### 2. 捕集管

1) 捕集管(A): ガラス製サンプルチューブ(4 mm i.d. × 160 mm, ジ-エルサイエンス社製)にシリル化石英ウール 130 mgを充填し, 使用前に純ヘリウムを毎分 50 mL 流し

\* 東京都健康安全研究センター - 多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

\* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

ながら, 300 で 30 分加熱しコンディショニングを行ったもの。

2) 捕集管(B) : ガラス製サンプルチューブ (4 mm i.d. × 160 mm, ジーエルサイエンス社製) に Tenax-TA 100 mg を充填し, 両端をシリル化石英ウールで固定し, 使用前に純ヘリウムを毎分 50 mL 流しながら, 320 で 1 時間加熱しコンディショニングを行ったもの。

3. 装置 加熱脱着装置 : サマルディソ・プシオンコールドトラップインジェクタ (TCT, クロムパック社製, スプリット注入ができる様にパージガスベントフロラインを切断して内径 0.25 mm, 長さ 2.41 m のキャピラリ・カラムを接続して使用した)

ガスクロマトグラフ/質量分析計 : HP6890, HP5973 (ヒューレットパカード社製)

吸引ポンプ : HIBLOW AIR PUMP SPP-6GAS (テクノ高槻社製)

積算流量計 : WET GAS METER W-NK-0.5A (シナガワ社製)

4. 標準液の調製 標準原液 : 1) フタル酸エステル類 : DHpP 及び DiNP は異性体の混合物のため各 600 mg, その他のフタル酸エステルは各 200 mg をとり, アセトンに溶解して 100 mL とし混合標準原液を調製した。 2) 有機リン酸エステル類 : 有機リン酸エステル各 200 mg をとり, アセトンに溶解して 100 mL とし混合標準原液を調製した。 3) 有機リン系殺虫剤 : 有機リン系殺虫剤各 100 mg をとり, アセトンに溶解して 100 mL とし混合標準原液を調製した。

内標準原液 : 内標準物質をアセトンに溶解して各 500 µg/mL の混合溶液を調製した。

PEG 混合液 : PEG-200 及び PEG-300 をメタノールに溶解して 20 % (v/v) 混合溶液を調製した。

検量線用標準液 : 内標準物質 5 µg/mL 及び PEG-200, PEG-300 をそれぞれ 2 % (v/v) を含む, フタル酸エステル濃度, 有機リン酸エステル濃度が各物質それぞれ 0-400

µg/mL 及び有機リン系殺虫剤濃度が各物質それぞれ 0-100 µg/mL のメタノール溶液を調製した (DHpP, DiNP は 3 倍の濃度を含む), その他にフタル酸エステルは 800 µg/mL (DHpP, DiNP は 3 倍の濃度を含む) まで, 有機リン酸エステルは 1200 µg/mL までのメタノール溶液を調製した。 添加回収実験用標準液 : フタル酸エステル濃度が各物質それぞれ 100 µg/mL, 有機リン酸エステル及び有機リン系殺虫剤濃度が各物質それぞれ 10 µg/mL のメタノール溶液を調製した (DHpP, DiNP は 3 倍の濃度を含む)。

表 1. TCT 分析条件

|            |                           |
|------------|---------------------------|
| キャリアガス     | : He                      |
| カラム入口圧     | : 1.0 kgf/cm <sup>2</sup> |
| パージ流量      | : 11.1 mL/min             |
| スプリット比     | : 1.4 : 11.1              |
| トラップ管冷却温度  | : -100                    |
| パージ温度      | : 300                     |
| パージ時間      | : 10 min                  |
| インジェクション温度 | : 300                     |
| インジェクション時間 | : 10 min                  |
| GC 注入口温度   | : 270                     |

5. 分析操作

1) フタル酸エステル (DMP, DEP を除く) 及び有機リン酸エステル類 (TMP を除く) の分析

吸引ポンプを用い, 捕集管(A)に流量毎分 50 mL 程度で室内空気を通し 24 時間試料の採取を行った (吸引空気量: 75 L)。試料採取後の捕集管はサンプルチューブ用キャップで密栓し, 活性炭入りのデシケタに入れて分析直前迄室温で保存した。分析時にこの捕集管に 0 µg/mL の検量線用標準液 1 µL を添加し, 精製窒素ガスを毎分 100 mL で 2 分間通気して水分, メタノール及びアセトンをパージした後, TCT にバックフラッシュモードになるように装着し GC/MS に試料を導入して分析した。空試験については,

表 2. GC/MS 分析条件

|             |   |         |                         |         |
|-------------|---|---------|-------------------------|---------|
| カラム         | DB-1 30m(長さ) × 0.25mm(内径) × 0.25 µm(膜厚)                                     |         |                         |         |
| カラム温度       | 80 (5min) - 8 /min - 220 (0min) - 4 /min - 250 (0min) - 8 /min - 320 (1min) |         |                         |         |
| キャリアガス      | He (カラム入口圧 1 kgf/cm <sup>2</sup> )  |         |                         |         |
| トランスファ - 温度 | 260   |         |                         |         |
| イオン源温度      | 250   |         |                         |         |
| モニタイオン      |   |         |                         |         |
|             | 定量用   | 確認用     | 定量用                     | 確認用     |
| DMP         | m/z 163   | m/z 194 | TCEP                    | m/z 249 |
| DEP         | m/z 149   | m/z 177 | TCMEP                   | m/z 277 |
| DiBP, DnBP  | m/z 223   | m/z 149 | TPhP                    | m/z 326 |
| BBP         | m/z 206   | m/z 238 | TBEP                    | m/z 299 |
| DHpP        | m/z 149   | m/z 265 | TEHP                    | m/z 113 |
| DCHP        | m/z 167   | m/z 149 | TCP                     | m/z 368 |
| DEHP        | m/z 279   | m/z 149 | ダイジン                    | m/z 304 |
| DnOP        | m/z 149   | m/z 279 | フェニトチオン                 | m/z 277 |
| DiNP        | m/z 293   | m/z 149 | ケルビリン                   | m/z 314 |
| TMP         | m/z 110   | m/z 140 | ピリダフェンチオン               | m/z 340 |
| TEP         | m/z 155   | m/z 99  | o-DCB-d <sub>4</sub>    | m/z 152 |
| TBP         | m/z 99  | m/z 155 | フルオランテン-d <sub>10</sub> | m/z 212 |

未使用の捕集管を用い同様の操作を行った。TCT の分析条件を表 1 に、GC/MS の分析条件を表 2 に示す。

2)DMP,DEP,TMP 及び有機リン系殺虫剤の分析捕集管(B)を用い,上記と同様に操作を行った。

結果及び考察

1. 相対感度及びその再現性と PEG 濃度の関係

加熱脱着装置としてパーキンエルマー社製 ATD 400 を使用した場合,有機リン系殺虫剤の分析<sup>4)</sup>では添加回収率が 100 %をかなり上回った。また,実サンプル分析後の標準液測定では内標準物質に対する分析対象物質の相対感度は,実サンプル測定前よりかなり大きくなった。加熱脱着装置として TCT を使用した場合,フタル酸エステルの分析<sup>5)</sup>では検量線が右肩上がりの二次曲線になり,標準液の繰り返し測定では変動係数がかなり大きく,再現性は良くなかった。これらのことから,加熱脱着装置から GC/MS の経路の間で分析対象物質が吸着されていることが考えられるため,吸着の活性点をキャッピングする目的で標準液に PEG を加えることを検討した。

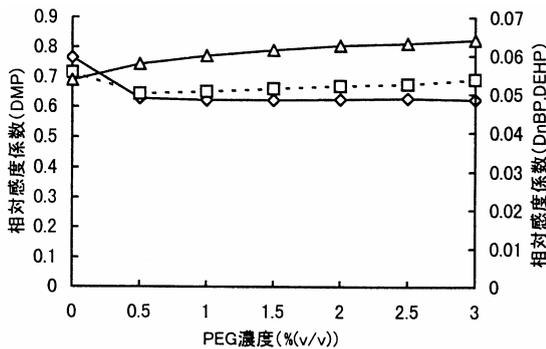


図 1 . 標準液中の PEG 濃度の相対感度係数に及ぼす影響

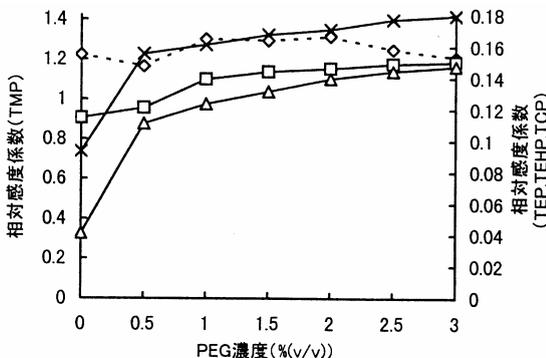
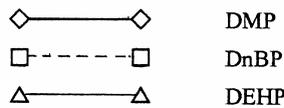


図 2 . 標準液中の PEG 濃度の相対感度係数に及ぼす影響

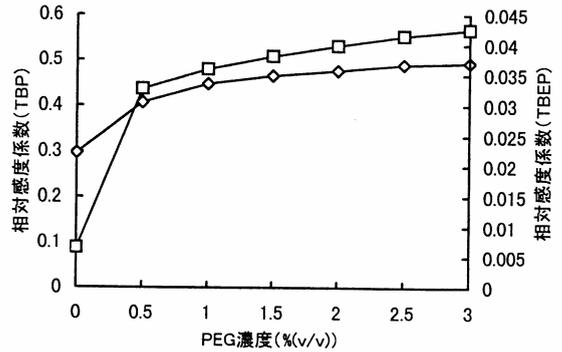
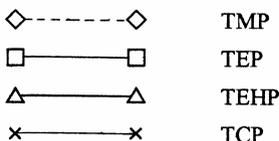


図 3 . 標準液中の PEG 濃度の相対感度係数に及ぼす影響

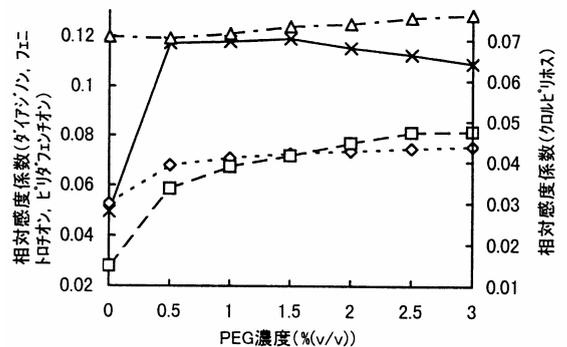
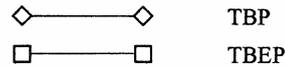
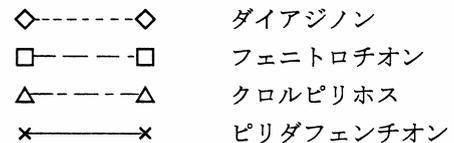


図 4 . 標準液中の PEG 濃度の相対感度係数に及ぼす影響



今回,加熱脱着装置として TCT を使用して,フタル酸エステル類,有機リン酸エステル類及び有機リン系殺虫剤を一括して分析するために,フルオランテン-*d*<sub>10,0</sub>-DCB-*d*<sub>4</sub>各 5 µg/mL 及び DMP, DnBP, DEHP, TMP, TEP, TBP, TBEP, TEHP, TCP, ダイアジノン, フェニトロチオン, クロルピリホス,ピリダフェンチオンをそれぞれ 10 µg/mL 含む標準液中に PEG-200,PEG-300 をそれぞれ 0-3 %(v/v) の範囲で濃度を変えて添加した時の,PEG 濃度と内標準物質に対する分析対象物質の相対感度の関係を求めた(図 1 - 図 4)。DMP, DnBP, DEHP, TEP, TBP, TCP, ダイアジノン, クロルピリホスは PEG 濃度 2 %でほぼ一定の相対感度を示し,フェニトロチオン, TBEP, TEHP は PEG 濃度 2.5 %以上でほぼ一定の相対感度を示した。しかし,TMP とピリダフェンチオンは PEG 濃度が 2 %を越えると相対感度が低くなるため,標準液中の PEG 濃度を 2 %とした.PEG を含まない標準液と PEG を 2 %含む標準液の繰り返し測定 (n=3) における変動係数を表 3 に示した.PEG を標準液に 2 %加えることにより,変動係数はフェニトロチオン,TEP 以外は 5 %以下になった。フェニトロチオンの測定には PEG を 2.5 %以上加える必要があると考えられる。TEP は内標準物質フルオランテン-*d*<sub>10</sub>の保持時間が

表 3 . 相対感度の再現性

|                 | DMP | DnBP | DEHP | TMP | TEP | TBP | TBEP | TEHP | TCP | ダイアジノン | フェニトチオン | クロピリリス | ピリダフェニチオン |
|-----------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|--------|---------|--------|-----------|
| PEG を含まない標準液    | 10  | 6.6  | 18   | 17  | 16  | 13  | 17   | 16   | 16  | 11     | 14      | 6.4    | 26        |
| PEG を 2 % 含む標準液 | 1.5 | 0.58 | 1.5  | 4.4 | 8.0 | 2.8 | 1.1  | 2.6  | 2.6 | 1.1    | 5.3     | 1.2    | 3.5       |

数値は標準液の繰り返し測定における変動係数 (%) を表す

らかなり離れているため、変動係数が大きくなったと考えられる。

## 2 . 検量線

検量線用標準液 1  $\mu$ L を未使用の捕集管 ( B ) に添加し溶媒をパ - ジした後、TCT にバックフラッシュモードになるように装着した GC/MS に試料をスプリット注入により導入して得られた分析対象物質と内標準物質 ( TMP は *o*-DCB-*d*<sub>4</sub> を、その他の物質にはフルオランテン-*d*<sub>10</sub> を内標準物質とした ) のピ - ク面積比より検量線を作成した。フタル酸エステルは 800  $\mu$ g/mL (DHpP と DiNP は 2,400  $\mu$ g/mL) までの検量線で相関係数は DnOP で 0.983、それ以外は 0.994 以上であった。有機リン酸エステルは 1,200  $\mu$ g/mL までの検量線で相関係数は TMP 0.990、TBP 0.986 でそれら以外は 0.995 以上であった。有機リン系殺虫剤は 100 $\mu$ g/mL までの検量線で相関係数は 0.999 以上であった。

このように、高濃度まで直線性の良い検量線を作成できたのは、吸着の活性点を PEG でキャッピングしたためと考えられる。

なお、DHpP、DiNP、TCP は異性体の混合物であるため、それぞれ最大ピ - クを含む DHpP は連続する 3 つのピ - ク<sup>5)</sup>、DiNP は連続する 5 つのピ - ク<sup>5)</sup>、TCP は大きい 3 つのピ - クの面積の和を求め検量線を作成した。

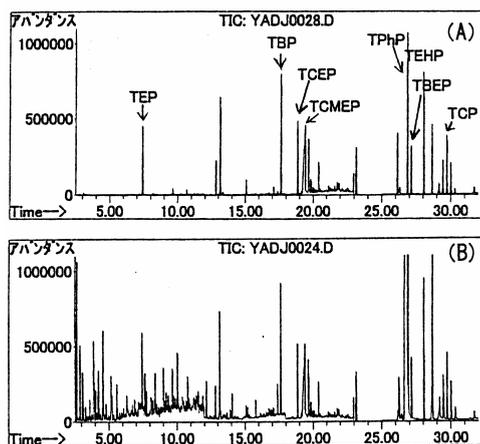


図 5 . 捕集管の違いによる室内空気  
有機リン酸エステル各 10 ng を添加した室内空気  
( A ) : 捕集管 ( A )  
( B ) : 捕集管 ( B )

## 3 . 捕集管 ( 吸着剤 ) の選定

捕集管 ( B ) ( 吸着剤 : Tenax-TA ) を用いて室内空気中有機リン酸エステルを捕集した場合、妨害物質が多く微量分析が困難であった。捕集管 ( A ) ( 吸着剤 : シリル化石英ウ -

ル ) を用いて捕集した場合、妨害物質が少なく微量分析が可能であった。図 5 に有機リン酸エステル各 10  $\mu$ g を添加した室内空気 75 L を捕集管 ( A ) と捕集管 ( B ) に吸着し、各物質について 4-5 つのフラグメントイオンをモニタ - イオンとして定量した時の TIC を示す。捕集管 ( A ) では、極性の低い物質が破過するため、妨害物質の少ないクロマトグラムが得られたと考えられる。

捕集管 ( A ) に添加回収実験用標準液 1  $\mu$ L を添加し、湿度 100 %、温度 35 の恒温槽中で 50 mL/min で空気 85 L を通気して破過試験を行った。DMP、DEP、TMP は破過するが、その他の物質は破過しなかった。

また、捕集管 ( A ) に添加回収実験用標準液 1  $\mu$ L を添加し、室内空気を 50 mL/min で 75 L 通気した ( n=3 )。同時に標準品無添加の捕集管 ( A ) に室内空気を 50 mL/min で 75 L 通気し ( n=1 )、各物質ごとにその測定値の差から回収率を求めた結果、有機リン系殺虫剤の回収率は低く、その変動係数は大きな値を示した ( 表 4 )。

表 4 . 捕集管 ( A ) による添加回収率 ( n = 3 )

|          | ダイアジノン | フェニトチオン | クロピリリス | ピリダフェニチオン |
|----------|--------|---------|--------|-----------|
| 回収率 (%)  | 77.4   | 46.7    | 63.7   | 71.8      |
| 変動係数 (%) | 7.40   | 49.1    | 15.9   | 12.9      |

以上の結果、フタル酸エステル ( DMP、DEP は除く ) 及び有機リン酸エステル ( TMP は除く ) は捕集管 ( A ) で、DMP、DEP、TMP 及び有機リン系殺虫剤は捕集管 ( B ) で捕集することにした。

## 4 . 破過試験

捕集管 ( A ) 及び捕集管 ( B ) について破過試験を行った。捕集管 ( A ) と捕集管 ( B ) を直列に 2 本つなぎ、捕集管 ( A ) に添加回収実験用標準液 1  $\mu$ L を添加した後、湿度 100 %、温度 35 の恒温槽に入れ捕集管 ( A ) より室内空気を 50 mL/min で 85 L 通気した。この条件では DMP、DEP、TMP は捕集管 ( B ) に破過されるが、それら以外の 20 物質は破過しないことが確認された。

捕集管 ( B ) を直列に 2 本つなぎ前段の捕集管に添加回収実験用標準液 1  $\mu$ L を添加した後、湿度 100 %、温度 35 の恒温槽に入れ前段より室内空気を 50 mL/min で 85 L 通気した。この条件では 23 物質とも後段に破過しないことが確認された。

## 5 . 添加回収実験

捕集管 ( A ) 及び捕集管 ( B ) について添加回収実験を行った。捕集管 ( A ) 及び捕集管 ( B ) に添加回収実験用標準液 1  $\mu$ L を添加し、室内空気を 50 mL/min で 75 L 通気した ( n=3 )。同時に標準品無添加の捕集管 ( A ) 及び捕集管 ( B ) に室内空

表5. 添加回収率 (n = 3)

|          | DMP | DEP | DiBP | DnBP | BBP  | DHPp | DCHP | DEHP | DnOP | DiNP | TMP  | TEP | TBP | TCEP |
|----------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| 回収率 (%)  | 106 | 104 | 97.7 | 93.7 | 98.0 | 98.0 | 98.5 | 101  | 97.6 | 96.8 | 119  | 116 | 113 | 101  |
| 変動係数 (%) | 1.7 | 1.5 | 3.3  | 3.9  | 2.4  | 2.8  | 2.5  | 2.5  | 2.4  | 0.85 | 0.80 | 1.2 | 1.7 | 1.6  |
| 捕集管の種類   | (B) | (B) | (A)  | (B)  | (A) | (A) | (A)  |

|          | TCMEP | TPhP | TBEP | TEHP | TCP  | ダイアジノン | フェントロチオン | クロルピリホス | ピリダフェンチオン |
|----------|-------|------|------|------|------|--------|----------|---------|-----------|
| 回収率 (%)  | 97.9  | 101  | 96.0 | 97.1 | 99.3 | 81.3   | 83.1     | 89.3    | 99.4      |
| 変動係数 (%) | 0.36  | 0.95 | 3.1  | 0.45 | 1.2  | 3.6    | 14       | 3.9     | 4.5       |
| 捕集管の種類   | (A)   | (A)  | (A)  | (A)  | (A)  | (B)    | (B)      | (B)     | (B)       |

表6. 検出限界 (ng/m<sup>3</sup>) 及び室内空気分析例 (ng/m<sup>3</sup>)

|        | DMP | DEP  | DiBP | DnBP | BBP  | DHPp | DCHP  | DEHP | DnOP | DiNP | TMP   | TEP   | TBP   | TCEP  |
|--------|-----|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 検出限界   | 1.0 | 0.72 | 0.19 | 2.7  | 0.32 | 0.27 | 0.19  | 4.0  | 0.27 | 3.3  | 0.073 | 0.061 | 0.091 | 0.094 |
| 室内空気濃度 | 336 | 172  | 34.7 | 1390 | 3.20 | 14.8 | 0.667 | 188  | 1.20 | 6.00 | 0.560 | 2.00  | 13.7  | 10.5  |

|        | TCMEP | TPhP | TBEP | TEHP | TCP  | ダイアジノン | フェントロチオン | クロルピリホス | ピリダフェンチオン |
|--------|-------|------|------|------|------|--------|----------|---------|-----------|
| 検出限界   | 0.33  | 0.22 | 0.35 | 0.18 | 0.15 | 0.15   | 0.087    | 0.061   | 0.33      |
| 室内空気濃度 | 4.40  | 2.80 | 1.33 | nd   | 0.93 | nd     | nd       | nd      | nd        |

気を 50 mL/min で 75 L 通気し (n=1), 各物質ごとにその測定値の差より回収率を求めた. 表 5 に回収率, その変動係数及びその時に用いた捕集管の種類を示す.

フタル酸エステルは 10 物質とも回収率及びその変動係数は良好な結果であった. 有機リン酸エステルは 3 物質 (TMP, TEP, TBP) の回収率が 110% を越えたが, その他 6 物質は良好な結果であった. 有機リン系殺虫剤はダイアジノン, フェントロチオンの回収率が 80% 程度で, フェントロチオンの回収率の変動係数はかなり大きく 13.6% であった. 他の 2 物質は良好な結果であった.

#### 6. 検出限界

空試験を 3 回行い, ブランク値を生じた物質 (フタル酸エステル 9 物質, 有機リン酸エステル 2 物質) については標準偏差の 10 倍を検出限界とした. 一方, ブランク値を生じない 12 物質については標準液のクロマトグラムより S/N=3 を求め検出限界とした. 室内空気 75 L を採取した時の検出限界を表 6 に示す. DMP, DEP, DnBP, DEHP, DiNP は検出限界がやや高いが, その他の 18 物質は 0.5 ng/m<sup>3</sup> 以下であった.

加熱脱着による本法は溶媒抽出による方法と比較すると, ブランク値低減化の操作が簡単なため TCT のキャリアガス精製が適切であればブランク値を低くすることができ, またその変動を小さくすることが可能であった.

#### 7. 室内空気分析例

当所室内環境実験室の空気試料を GC/MS により測定した結果を表 6 に示す. なお, 検出した物質のうち代表的な SIM クロマトグラムを図 6 - 図 9 に示した. フタル酸エステルは 10 物質全て, 有機リン酸エステルは TEHP 以外の 8 物質が検出された. DiNP の検出量は検出限界の 1.82 倍であったが, その他の物質の検出量は検出限界がやや高い

DMP, DEP, DnBP, DEHP でも検出限界のほぼ 50 倍 (ブランク値の平均の 188 倍) 以上であり, ブランク値は無視できる範囲であった. 有機リン系殺虫剤は全て不検出であった.

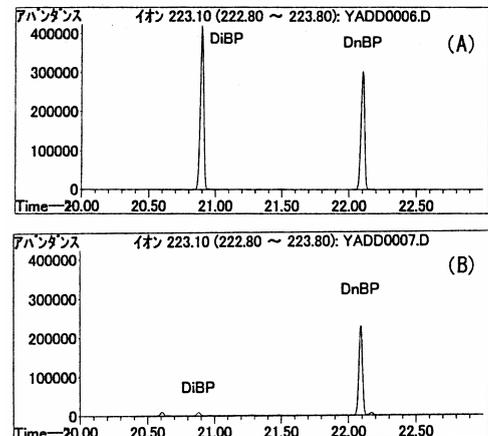


図6. DiBP 及び DnBP の SIM クロマトグラム

(A) 標準品 (DiBP 100 ng, DnBP 100 ng)

(B) 室内空気 (75 L)

#### まとめ

少量の空気試料で測定でき, 分析操作が簡易な固体吸着 - 加熱脱着 - GC/MS 法によるフタル酸エステル類, 有機リン酸エステル類及び有機リン系殺虫剤を一括して測定できる分析法を検討した.

標準液及び試料採取後の捕集管に PEG を添加すること及び TCT 装置をスプリット注入できるようにしたことにより, 検量線は安定し, 高濃度まで直線性を示した. 高濃度までの検量線を作成することができたため, 加熱脱着法で推奨されている二重採取 (並行測定)<sup>8)</sup> の必要がなくなり, 2

種類の捕集管を用いることで良好な結果が得られた。

ほとんどのフタル酸エステル及び有機リン酸エステルはシリル化石英ウ-ルを吸着剤として使用することにより妨害物質の影響を無くすることができ、微量分析ができるようになった。TMP, DMP, DEP 及び有機リン系殺虫剤はシリル化石英ウ-ルでは破過し、または回収率が低いため吸着剤として Tenax-TA を用いた。

またいずれの物質に対しても、ブランク値をかなり低くすることができたため微量分析が可能になり、クリーンな空間からかなり汚染された空間までの測定が可能となった。

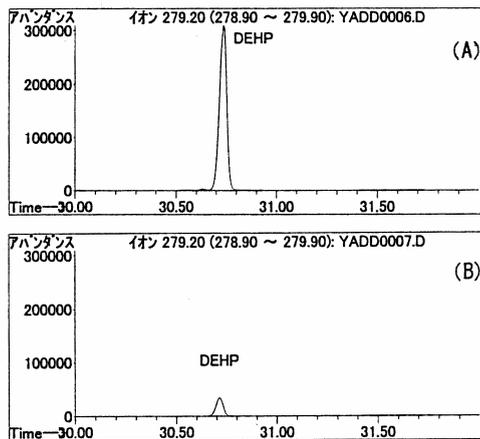


図7 . DEHP の SIM クロマトグラム  
(A) 標準品 (100 ng)  
(B) 室内空気 (75 L)

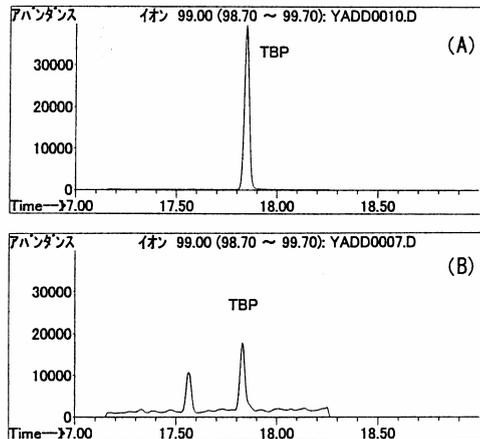


図8 . TBP の SIM クロマトグラム  
(A) 標準品 (2 ng)  
(B) 室内空気 (75 L)

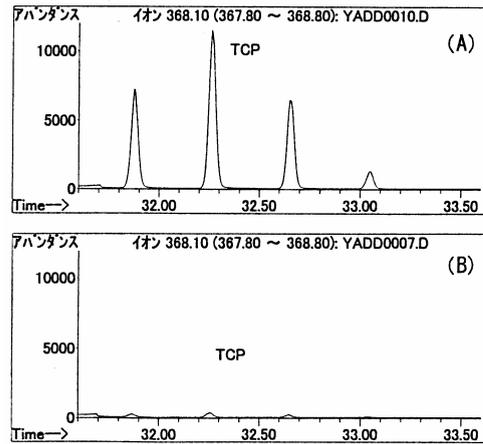


図9 . TCP の SIM クロマトグラム  
(A) 標準品 (2 ng)  
(B) 室内空気 (75 L)

## 文 献

- 1) 健康住宅研究会 - 設計・施工ガイドライン：健康住宅研究会，1998 .
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課：平成7年度化学物質分析法開発調査報告書，264-274，1996 .
- 3) 斎藤育江，大貫文，瀬戸博，他：室内環境学会誌，**2**，54-55，1999 .
- 4) 岡本 寛，川本厚子，有賀孝成，他：東京衛研年報，**52**，213-216，2001 .
- 5) 岡本 寛，川本厚子，有賀孝成，他：東京衛研年報，**53**，244-248，2002 .
- 6) J. G. Hollingshaus et al. : *J. Toxicol. Environ. Health*，**8**，619-627，1981 .
- 7) H. V. Smith, J. M. K. Spalding : *Lancet*，**2**，1019-1021，1959 .
- 8) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル：環境庁大気保全局大気規制課，39-47，1997