

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

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

家庭用品中の溶剤試験法に関する研究

研究分担者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長  
研究協力者 菅谷 なえ子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専門研究員

要旨

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」において有害物質に指定されている溶剤 3 種（テトラクロロエチレン・トリクロロエチレン・メタノール）の試験法は現在の分析水準から乖離しており、試験法の改正が必要とされている。そこで、本分担研究では、それら 3 種の溶剤類の試験法の改正を目的としている。本年度はテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンについて、現行の試験法に準拠してエタノールを溶媒に用いた、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS 法）の検討を行った。対象化合物の分離にキャピラリーカラムを用いることにより、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンは、他の 23 種類の揮発性有機化合物と分離して分析することができた。また、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを混合した標準液について、6 回の連続測定により求めた各化合物のピーク面積の相対標準偏差は、テトラクロロエチレンが 3.9%、トリクロロエチレンが 3.7% と良好であった。メタノールは文献調査の結果、HS-GC/MS 法を用いることで、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む複数の揮発性有機化合物との一斉分析が可能であると考えられた。そして、試料調製時の溶媒を検討したところ、現行試験法で使用しているエタノールでは一斉分析は困難であると考えられたため、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）を溶媒に用いた HS-GC/MS 法を検討した。その結果、NMP を用いることで対象となる溶剤 3 種を含む 31 種類の揮発性有機化合物を、HS-GC/MS 法で分離して分析できることが確認できた。

A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（家庭用品規制法）の施行規則<sup>1)</sup>では、メタノールは昭和 57 年の、テ

トラクロロエチレン及びトリクロロエチレンは昭和 58 年の法律制定当時から試験法が改正されておらず、現在の分析水準に合わせた精度の高い試験法への改正が

求められている。現行の試験法では、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンは充填カラムを用いたヘッドスペース-ガスクロマトグラフ（電子捕獲型検出器）法で、メタノールは蒸留及びヘキサン洗浄後、充填カラムを用いたガスクロマトグラフ（水素炎型検出器）法で分析することとなっている。しかし、充填カラムを用いた分析では、カラムの分解能が低い為に分離が不十分となり、家庭用品に含まれる有害物質と夾雑物質との分離が困難であることが報告されている<sup>2,6)</sup>。さらに、メタノールでは基準値以上の場合には、性質の異なる充填カラムを用いて確認試験を行う必要があり、操作が煩雑となっている。また、家庭用品規制法で未規制の有害な揮発性有機化合物が家庭用品から検出されることも報告されている<sup>7,9)</sup>。そのため、現行の充填カラムを用いた試験法から、高分解能のキャピラリーカラムを用いた試験法へ改定する必要がある。

以上のことから、本分担研究では、家庭用品規制法におけるテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びメタノールについて、キャピラリーカラムを用いた精度の高い試験法を開発するとともに、家庭用品に含まれる揮発性有機化合物の一斉分析法を確立することを目的とする。

本年度は、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンについて、現行の試験法に準拠した試料調製を行い、キャピラリーカラムを用いたヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS法）で分析し、他の物質との分離状況及び繰り返し精度の確認を行った。また、

HS-GC/MS法によるメタノール、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む複数の揮発性有機化合物の一斉分析法について、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）を溶媒に用いて検討したので報告する。

## B. 研究方法

### B1. 試薬類

今回の測定対象物質を表1に示した。

ヘッドスペースオートサンプラーは日本電子製 S-trap HS を用い、ガスクロマトグラフ質量分析計はアジレントテクノロジー製 7890A 及び 5975C を用いた。キャピラリーカラムはジーエルサイエンス製 Aquatic (60 m, 0.32 mm, 1.4 μm)、RESTEK 製 Rxi-624Sil MS (60 m, 0.32 mm, 1.8 μm) 及びアジレントテクノロジー製 VF-WAXms (60 m, 0.32 mm, 0.5 μm) を用いた。揮発性有機化合物 25 種混合標準原液（表1の No. 1~25 の物質の標準品を含む、1 mg/mL、メタノール溶液）は関東化学製の化学分析用（水質分析用）を用いた。テトラクロロエチレン標準液（1 mg/mL、ヘキサン溶液）及びトリクロロエチレン標準液（1 mg/mL、ヘキサン溶液）は和光純薬工業製の家庭用品試験用をヘキサンで適宜希釈して使用した。エタノール（99.5%、残留農薬・PCB 試験用）、ヘキサン（残留農薬・PCB 試験用 5000 倍濃縮）、ジエチルエーテル（残留農薬・PCB 試験用 5000 倍濃縮）、酢酸エチル（残留農薬・PCB 試験用 5000 倍濃縮）、アセトン（残留農薬・PCB 試験用 5000 倍濃縮）、NMP（脱水、有機合成用試薬）は関東化学製を用いた。ヘッドスペースバイアル

は、容量 22 mL のものを用いた。

## B2. 試験方法

### B2-1. テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの HS-GC/MS 法による分析

分離状況の確認の為に、ヘッドスペースバイアルにエタノール 5 mL を入れ、そこに揮発性有機化合物 25 種混合標準液 250  $\mu$ L を加えてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 付きシリコンセプタムを装着したアルミキャップで密栓し、表 2 に示す条件 (測定モード: SCAN) で分析した。

次に、ヘッドスペースバイアルにエタノール 5 mL を入れ、そこにテトラクロロエチレン・トリクロロエチレン混合標準液 (濃度: 各 0.0005 %, ヘキサン溶液) を 250  $\mu$ L 加えて PTFE 付きシリコンセプタムを装着したアルミキャップで密栓し、表 2 に示す GC/MS 条件 (測定モード: SIM) で分析した。これを連続して 6 回繰り返して測定し、テトラクロロエチレンは  $m/z$  166、トリクロロエチレンは  $m/z$  130 をモニターイオンとし、その面積値の相対標準偏差を求めた。

### B2-3. HS-GC/MS 法によるメタノール、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む揮発性有機化合物の一斉分析法の検討

揮発性有機化合物 25 種混合標準液、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、エタノール、ジエチルエーテル各 100  $\mu$ L を採り NMP で 10 mL にしたものを 0.2 mL 採り、NMP が 5 mL 入ったヘッドスペースバイアルに入れ、PTFE 付きシリコンセプタム

を装着したアルミキャップで密栓した。また、ヘッドスペースバイアルに NMP を 5 mL 及び揮発性有機化合物 25 種混合標準液を 250  $\mu$ L 入れて同様に調整し、これらを 3 種類のキャピラリーカラムを用い、表 3 に示す条件で分析した。

## C. 結果及び考察

### C1. テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの HS-GC/MS 法による分析

現行のテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの試験法は、容量 100 mL のヘッドスペースバイアルにエタノール 20 mL を入れ、1.0 mL の標準液または 1.00 g の試料を加えて試料溶液としている。本研究では、ヘッドスペースオートサンプラー用バイアル (容量 22 mL) を用い、エタノールや標準液の容量をすべて 4 分の 1 にして分析した。

図 1 に示す通り、Aquatic カラムでは、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンが他の 23 物質とトータルイオンカレント (TIC) クロマトグラムまたはマスクロマトグラム上で分離された。しかし、1,1-ジクロロエチレンより保持時間が早い物質については、溶媒であるエタノールの影響で、分析が困難であると考えられた。

テトラクロロエチレン・トリクロロエチレン混合標準液の 6 回繰り返し測定における面積値を表 4 に示した。得られた面積値の相対標準偏差はテトラクロロエチレンが 3.9 %、トリクロロエチレンが 3.7 % と良好であった。

### C3. HS-GC/MS 法によるメタノール、テ

## テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む揮発性有機化合物の一斉分析法の検討

現行のメタノールの試験方法は試料を蒸留して得られた留液をヘキサンで洗浄し、エタノールで希釈してガスクロマトグラフ（水素炎型検出器）法で分析することとなっている。一方、伊藤ら<sup>5)</sup>及び医薬品の残留溶媒試験方法<sup>10)</sup>からHS-GC/MS法でテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンと同時分析が可能であると考えられたため、これら溶剤3種類を含む揮発性化合物の一斉分析法の検討を行った。

ヘッドスペース法では液相が均一になっていないと正しい結果を与えない。規制対象のエアゾール製品には、水性及び油性の2つのタイプがあり、多様な溶剤が使用されているため、これら多様な溶剤を溶かしうる溶媒として現行の試験法ではエタノールを採用している<sup>11)</sup>。しかし、エタノールは沸点78.5°Cで<sup>12)</sup>、図1でも示した通り、ヘッドスペース法では多量のエタノールが溶媒ピークとして検出され、エタノールの保持時間前やその付近で検出される物質の検出が困難であると考えられた。我々はこれまでに、揮発性の低い物質の分析法として、沸点が200°C以上のNMPやテトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシドを溶媒に用いたHS-GC/MS法を報告している<sup>13,14)</sup>。そこで今回、沸点が202°Cで水、アルコール、エーテル等の様々な溶剤と混合するNMP<sup>12)</sup>を溶媒としてHS-GC/MS法の検討を行った。

メタノール、テトラクロロエチレン及

びトリクロロエチレンでは、エアゾール製品が規制対象品であるが、それには多種類の溶剤が使用されている。エアゾール製品に多く使用される溶剤として、本年度はエタノール、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル及びジエチルエーテルを設定し、メタノール、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む31種類の揮発性化合物について、性質の異なるキャピラリーカラムによる分離状況の違いを比較した。すべてのカラムで溶媒としたNMPは、分析対象とした揮発性有機化合物のピークよりも後半に溶出し、分析を妨害することはなかった。

Aquaticカラムでは、ベンゼンと1,2-ジクロロエタンの保持時間が接近し、トータルイオンカレント(TIC)クロマトグラム上では完全には分離されなかったが、それぞれのフラグメントイオン(ベンゼン:m/z 98、1,2-ジクロロエタン:m/z 62)を用いることで妨害を受けずに分析できた(図2)。しかし、*m*-キシレン及び*p*-キシレンはTICクロマトグラムで分離されず、また、異性体であるためフラグメントイオンも相似していることから分離して分析できなかった。

Rxi-624Sil MSカラムでは、*tert*-ブチルメチルエーテルと*trans*-1,2-ジクロロエチレンの保持時間が接近し、TICクロマトグラム上では完全には分離されなかったが、それぞれのフラグメントイオン(*tert*-ブチルメチルエーテル:m/z 73、*trans*-1,2-ジクロロエチレン:m/z 61)を用いることで妨害を受けずに分析できた(図3)。一方、*m*-及び*p*-キシレンはAquaticカラムと同様に、分離して分析できなかった。

VF-WAXms カラムでは、1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素、トリクロロエチレンと *cis*-1,2-ジクロロエチレン及びブromホルムと 1,4-ジクロロベンゼンの保持時間が接近し、TIC クロマトグラム上では完全には分離されなかった (図 4)。トリクロロエチレンと *cis*-1,2-ジクロロエチレン及びブromホルムと 1,4-ジクロロベンゼンはそれぞれのフラグメントイオン (トリクロロエチレン :  $m/z$  130、*cis*-1,2-ジクロロエチレン :  $m/z$  61、ブromホルム :  $m/z$  173、1,4-ジクロロベンゼン :  $m/z$  146) を用いることで妨害を受けずに分析できたが、図 5 に示す通り四塩化炭素の主なフラグメントイオンは 1,1,1-トリクロロエタンでも生成することから、四塩化炭素の分離分析は困難であり、TIC クロマトグラム上で分離することが必要であると考えられた。

それぞれの物質の溶出順序は Aquatic 及び Rxi-624Sil MS カラムは同傾向であったが、VF-WAXms カラムはそれらと大きく異なっていた。今後、実試料に含まれる物質との分離等を考慮して、適切なカラム及び分析条件を検討する必要があると考えられた。

#### D. まとめ

現行のテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの試験法に準拠した試料調製で、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む 25 種類の揮発性有機化合物についてキャピラリーカラムを用いた HS-GC/MS 法で分析した結果、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンは十分に分離して分析できることが

確認できた。また、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンのピーク面積値の繰り返し精度も良好であった。しかし、現行のエタノールを溶媒に用いた HS-GC/MS 法では、メタノールを含む揮発性有機化合物の一斉分析は困難であった。

メタノール、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの規制対象製品であるエアゾル製品を想定し、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、エタノール及びジエチルエーテルを添加して、メタノール、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを含む 31 種類の揮発性化合物の一斉分析の検討を行った。性質の異なる 3 種類のキャピラリーカラムで比較したところ、ほとんどの物質が良好に分離して分析されたが、それぞれのカラムで分離できない物質が存在した。キャピラリーカラムにより物質の溶出順序が入れ替わるなど、カラムにより分離状況が異なっていたため、実試料に含まれる対象化合物と夾雑物質と分離を考慮した適切なカラムの選定及び分析条件の検討が必要であると考えられた。

また、本年度はエタノール及び NMP を溶媒として検討を行ったが、実試料との均一性など、適切な溶媒についてさらに検討する必要があると考えられた。

#### E. 研究発表

##### E1. 論文発表

- 1) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai K., Tanaka N., Okubo I., Kawakami T., Mass spectrometric analysis of synthetic organic pigments, J. AOAC Internal., in press

## E.2 学会発表

なし

## F. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

## G. 引用文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則，昭和四十九年厚生省令第三十四号
- 2) 佐藤真由美，萩原彩子，石井崇司，小室道彦，大曾根圭子 エアゾル製品中に含まれるメタノールの疑義事例に関する検討，茨城衛生研究所年報，53，69-72，2015
- 3) 山本 淳，肥塚加奈江，石井 学，山辺真一 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における疑義事例の確認法の検討，岡山県環境保健センター年報，33，141-143，2009
- 4) 田邊英子，肥塚加奈江，山本 淳，北村雅美，山辺真一，今中雅章 有害物質を含有する家庭用品の検査における疑義事例，岡山県環境保健センター年報，31，143-147，2007
- 5) 伊藤裕子，三上栄一，大野勉，早川順子 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における妨害物質とヘッドスペースガスクロマトグラフィー法の検討，衛生化学，42，384-353，1996
- 6) 中島重人，岩間雅彦，青山大器，大野浩之，鈴木昌子，山本勝彦 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析法における妨害物質について，名古屋市衛生研究所報，39，24-26，1993
- 7) 森謙一郎，中村義昭，金子正美，観照雄，中村弘 ドライスペース法による防水エアゾル製品中の 1,1,1-トリクロロエタン及びその安定剤の同時分析，衛生化学，39，317-323，1993
- 8) 森謙一郎，中村義昭，金子正美，観照雄，雨宮敬，鈴木助治，中村弘 家庭用エアゾル製品中の 1,1,1-トリクロロエタン及び 1,4-ジオキサンの分析，衛生化学，38，511-516，1992
- 9) 五十嵐良明，加庭正昭，小嶋茂雄，中村晃忠，有機溶剤を含む家庭用品中のベンゼンの分析，衛生化学，36，516-524，1990
- 10) 日本薬局方解説書編集委員会，日本薬局方解説書 第17改正，廣川書店株式会社，東京，日本，2016
- 11) 家庭用品安全対策研究会編集，保健衛生安全基準家庭用品規制関係実務便覧，第一法規出版株式会社，東京，日本，1975
- 12) Maryadele J. O'Neil, Patricia E. Heckelman, Cherie B. Koch, Kristin J. Roman, Catharine M. Kenny, Maryann R. D'Arecca, MERCK INDEX FORTEENTH EDITION, Merck Research Laboratories Division of MERCK & Co., INC., Whitehouse Station, NJ, USA, 2006
- 13) 菅谷 なえ子，中川 友夫，中川 順一，石川 智朗，森田昌敏，ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計を用

いた化粧品中のフタル酸エステル  
の分析, 環境化学, 21, 169-174, 2011

- 14) Sakurai K., Sugaya N., Nakagawa T.,  
Saito H., Uchiyama T., Fujimoto Y.,  
Takahashi K. Simultaneous analysis of  
residual 4-alkylphenols in synthetic resin  
products for drug and food using  
head-space gas chromatography-mass

spectrometry (HS-GC/MS), Journal of  
Health Science , 53, 263-270, 2007

表1 測定対象物質

No.	物質名
1	1,1-ジクロロエチレン
2	ジクロロメタン
3	<i>tert</i> -ブチルメチルエーテル
4	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン
5	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン
6	クロロホルム
7	1,1,1-トリクロロエタン
8	四塩化炭素
9	ベンゼン
10	1, 2-ジクロロエタン
11	トリクロロエチレン
12	1,2-ジクロロプロパン
13	1,4-ジオキサン
14	ブロモジクロロメタン
15	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン
16	トルエン
17	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン
18	1,1,2-トリクロロエタン
19	テトラクロロエチレン
20	ジブロモクロロメタン
21	<i>m</i> -キシレン
22	<i>p</i> -キシレン
23	<i>o</i> -キシレン
24	ブロモホルム
25	1,4-ジクロロベンゼン
26	メタノール
27	エタノール
28	ジエチルエーテル
29	アセトン
30	ヘキサン
31	酢酸エチル



表2 HS-GC/MS条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度	30 °C
加熱時間	30分
注入方式	ループ法 (1mL)
サンプルブロック温度	100 °C
トランスファー温度	150 °C
GC/MS	
カラム	ジーエルサイエンス製Aquatic (0.32mm×60m、膜厚1.4μm)
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min
イオン源温度	230 °C
オープン温度	40 °C(3分)→10 °C/分→200 °C(1分)
測定モード	SCAN( <i>m/z</i> 40-300)
	SIM(モニターイオン: <i>m/z</i> 130、132、164、166)

表3 HS-GC/MS条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
加熱温度	30 °C
加熱時間	30分
注入方式	ループ法 (1mL)
サンプルブロック温度	100 °C
トランスファー温度	150 °C
GC/MS	
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min
イオン源温度	230 °C
オープン温度	35 °C(5分)→5 °C/分→170 °C→20 °C/分→200 °C(10分)
測定モード	SCAN( <i>m/z</i> 29-300)

表4 6回繰り返し測定結果

	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン
面積値1	10731	16209
面積値2	11068	16462
面積値3	11169	16418
面積値4	10419	15437
面積値5	11790	17500
面積値6	10829	16227
平均面積値	11001	16376
標準偏差	427	606
相対標準偏差(%)	3.9	3.7

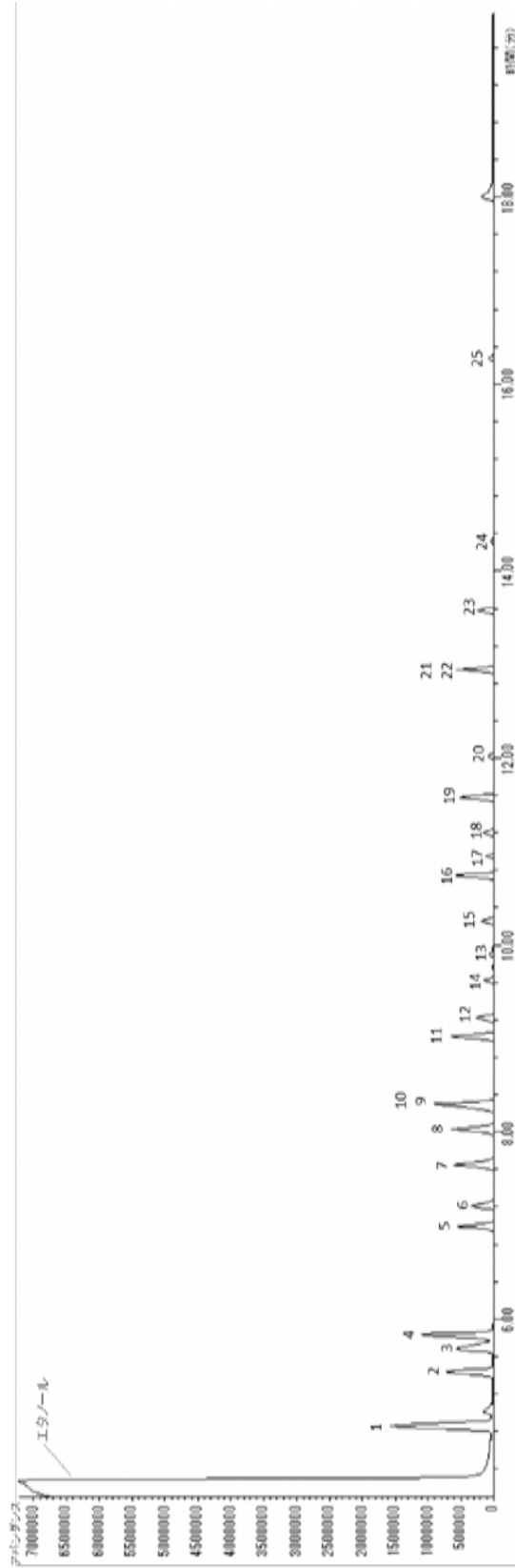


図1 Aquaticカラムによる揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム(エタノール溶媒)

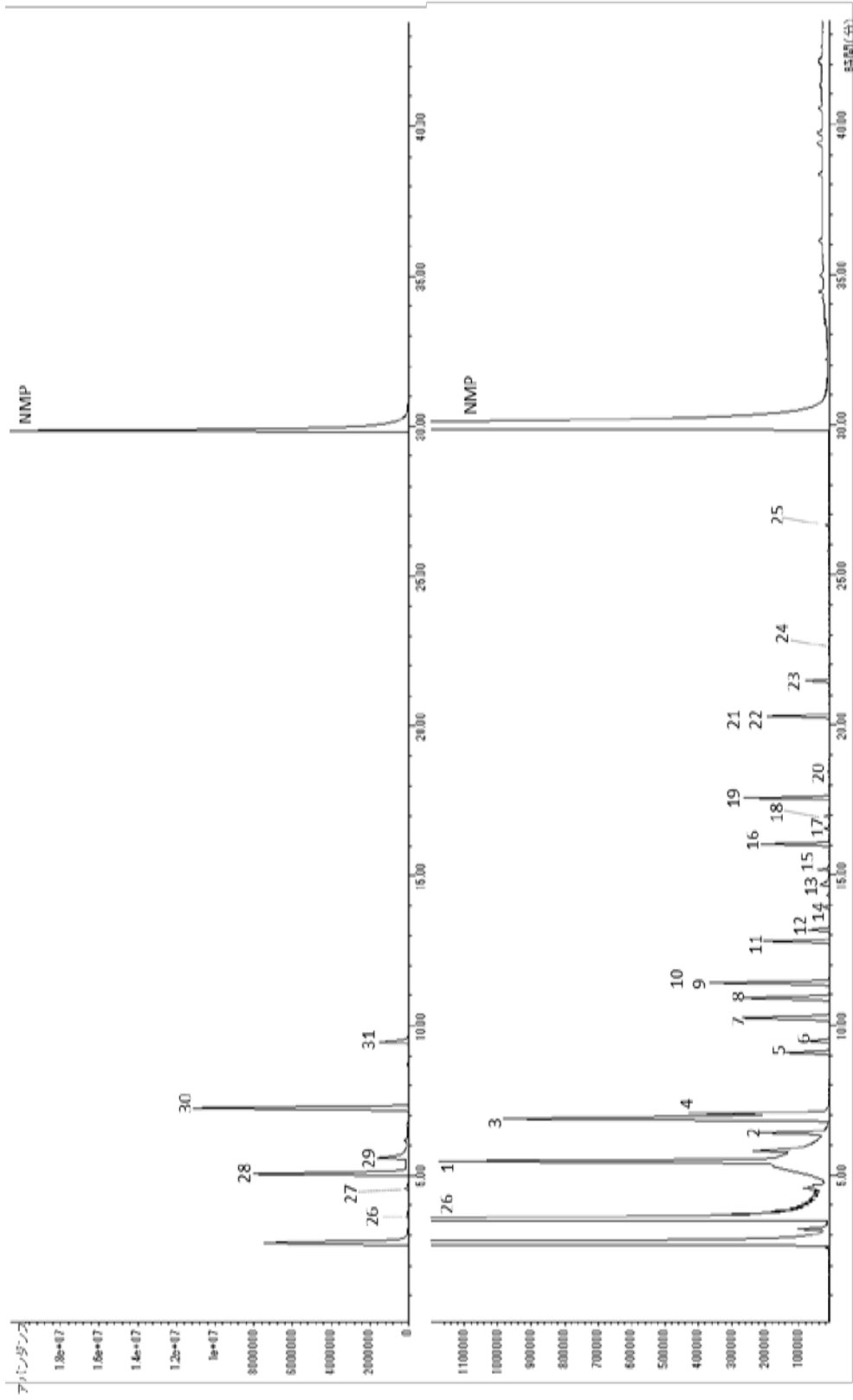


図2 Aquaticカラムによる溶剤6物質と揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム (NMP溶媒)

上段にメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、アセトン、ヘキサン、酢酸エチルの分離を、下段にメタノールと25物質の分離を示した。各ピーク番号は表1の番号と対応している。

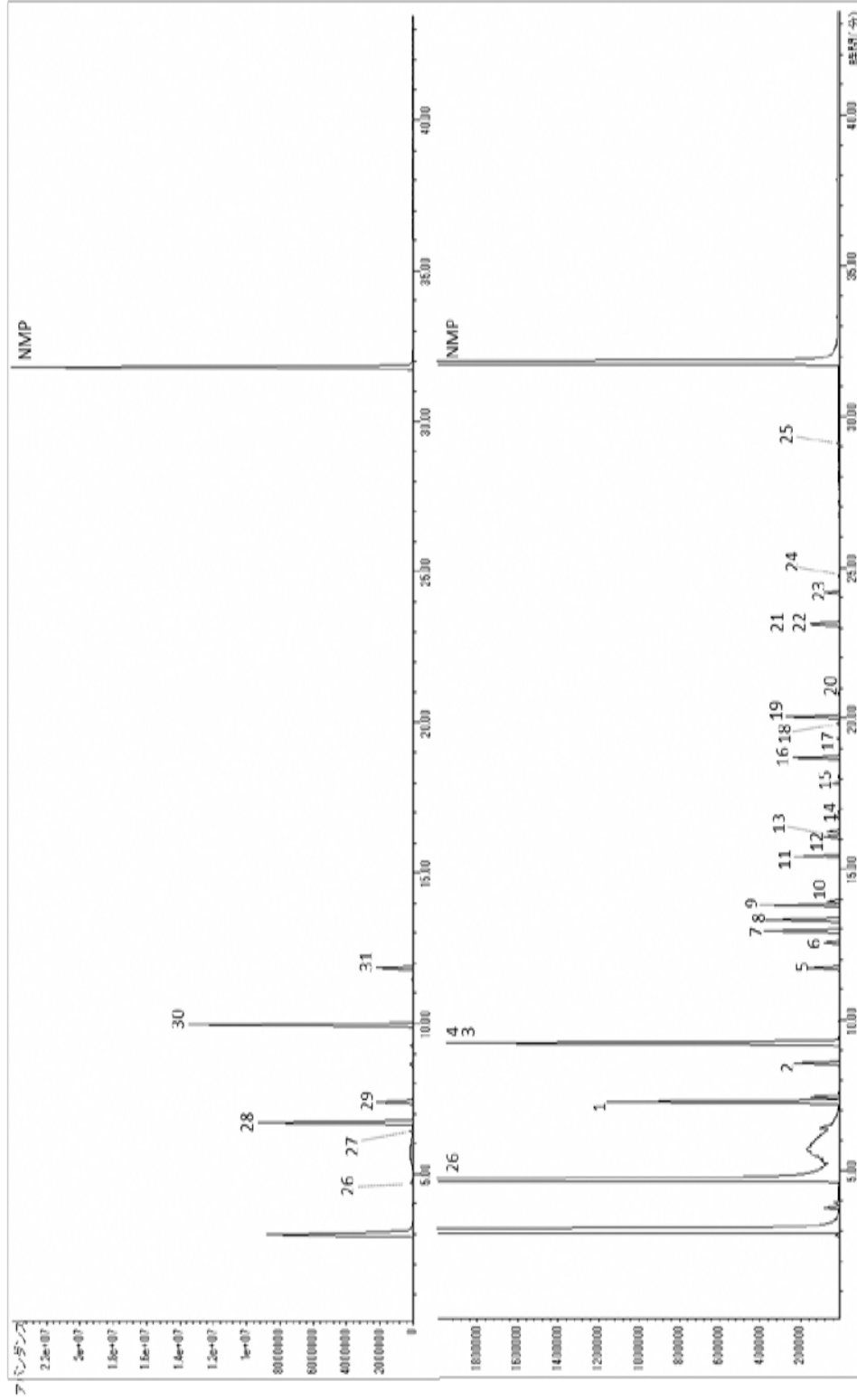


図3 Rxi-624SiIMSカラムによる溶剤6物質と揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム(NMP溶媒)

上段にメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、アセトン、ヘキサン、酢酸エチルの分離を、下段にメタノールと25物質の分離を示した。各ピーク番号は表1の番号に対応している。

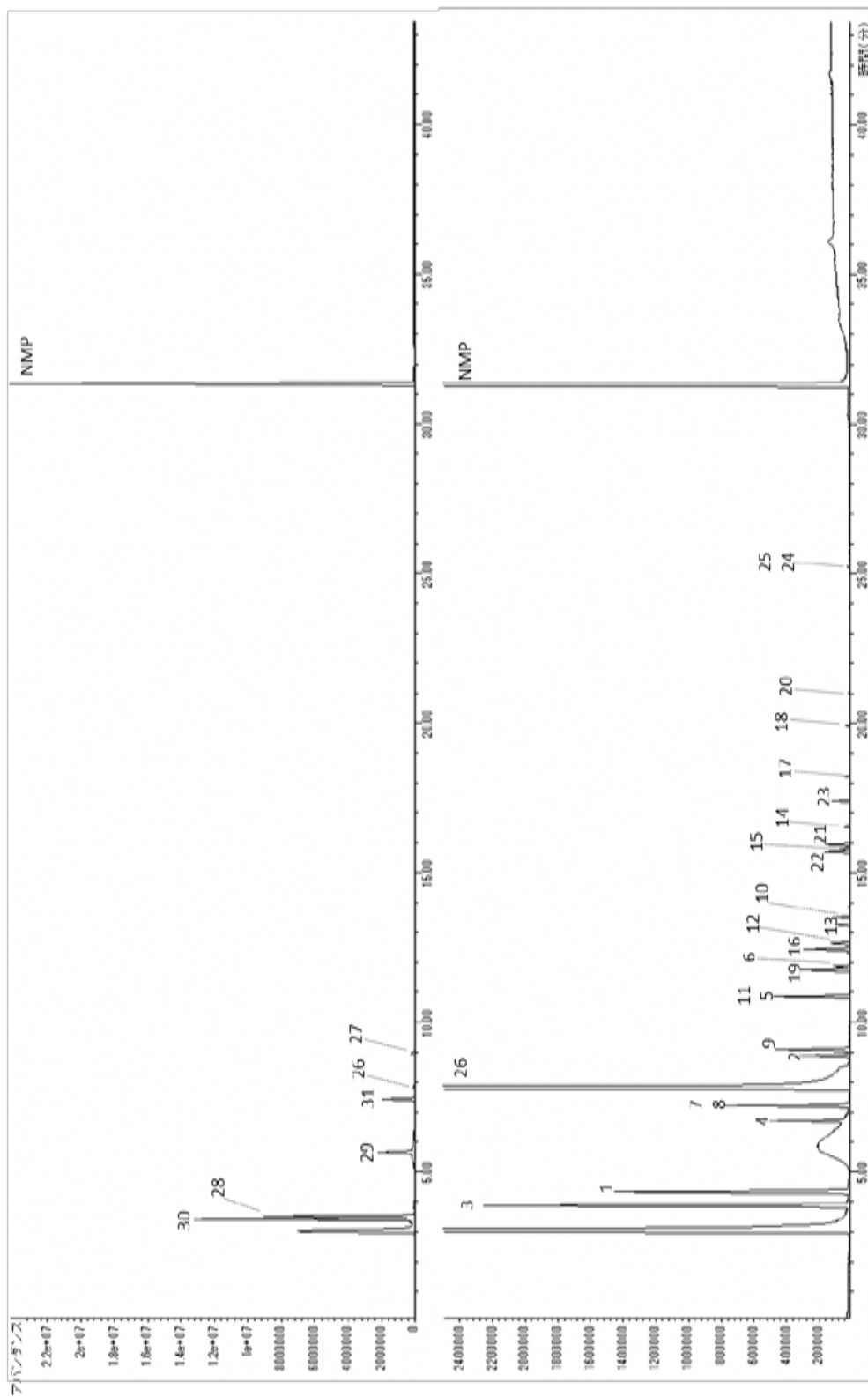


図4 VF-WAXmsカラムによる溶剤6物質と揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム (NMP溶媒)

上段にメタノール、エタノール、ジエチルエーテル、アセトン、ヘキサン、酢酸エチルの分離を、下段にメタノールと25物質の分離を示した。各ピーク番号は表1の番号に対応している。

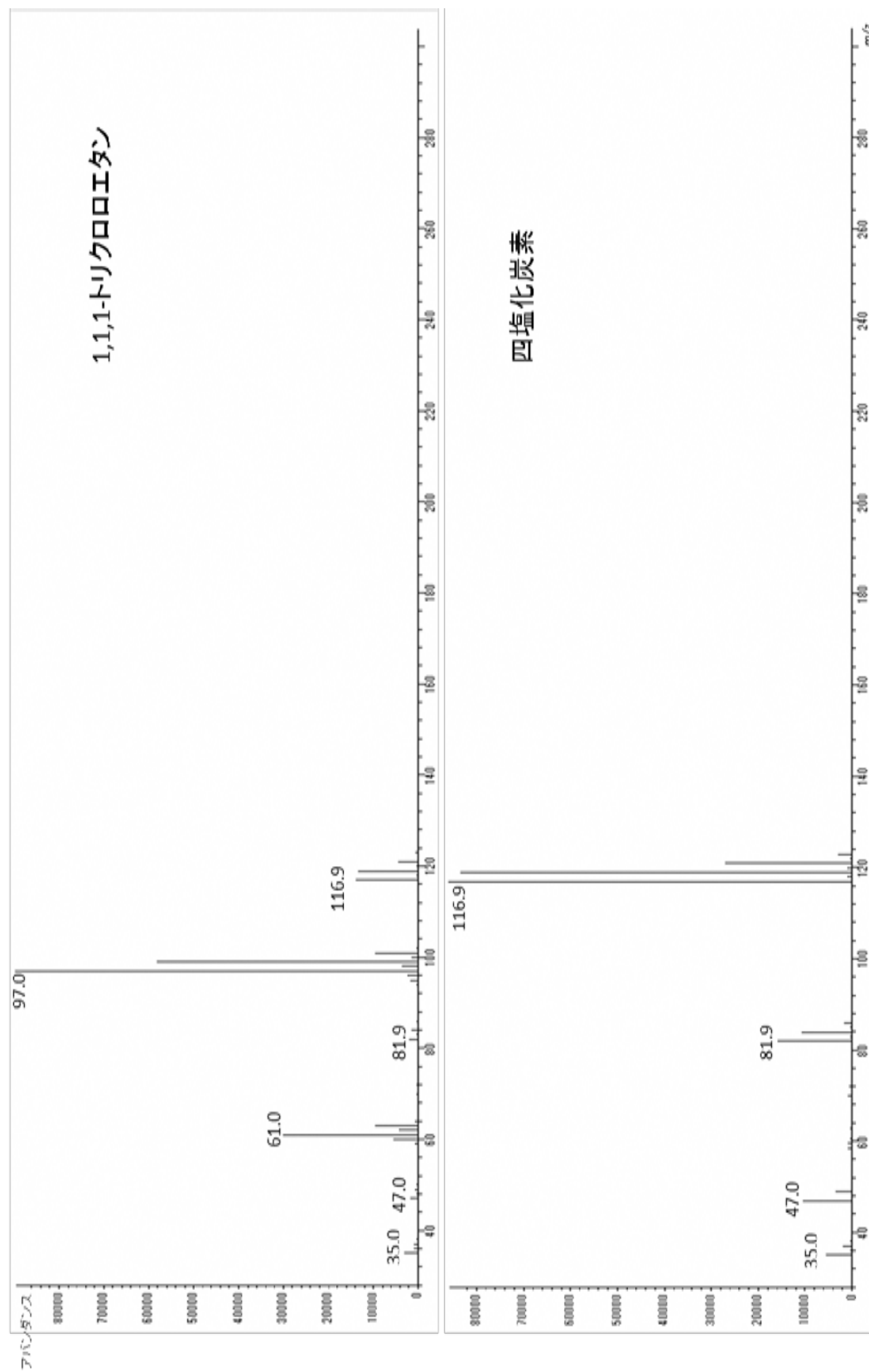


図5 1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素のマススペクトル(m/z 29-300)