

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

H29～R1 年度分担研究総合報告書

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、メタノール (MeOH)、トリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE) 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。本分担研究ではそれら 3 種の溶剤の試験法について、未規制の揮発性有機化合物 (VOCs) を含む同時分析法を検討し、簡便かつ健康や環境に配慮した安全性の高いヘッドスペース/ガスクロマトグラフ質量分析 (HS/GC-MS) 法を開発した。高沸点溶媒を試料の溶解溶媒として用いることにより対象となる溶剤 3 種を含む 30 物質を HS-GC/MS 法で分離して分析できることを確認した。試料の溶解溶媒として N-メチル-2-ピロリジノン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1-ブタノール (1-BtOH) 及び乳酸エチル (EL) を検討した結果、EL は毒性が低く、また水を含む水溶性溶剤及びヘキサンを含む非水溶性溶剤を原料とした多様な製品と混和することから規制対象製品の溶解溶媒として最も適していた。内部標準物質として MeOH 及び TCE の重水素化体を用いることにより、精度良く分析できることが確認された。実試料の分析において高頻度で検出される物質及び家庭用エアゾル製品の噴射剤であるジメチルエーテルや LP ガスと PCE、TCE、MeOH とは分離して測定された。実試料 (エアゾル製品 3 検体、洗浄剤 9 検体) について添加回収試験を行った結果、回収率 (n=3) は 98～110%、相対標準偏差は 0～3.8% と良好だった。対象 3 物質 (MeOH、TCE 及び PCE) を基準値又はその 1/10 濃度含有するエアゾル試料を作製し、妥当性評価試験を実施した。それらの試料には、妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物も添加した。作製した試料を用いて 7 機関で妥当性評価試験を実施したところ、真度について TCE 及び PCE の基準値の 1/10 濃度試料で 1 機関のみ 120% をわずかに超えたものの、その他の機関では 70～120% の範囲であった。また、各機関における併行精度 (RSD_r) は 10% を下回っていた。さらに、室間精度 (RSD_R) も 15% を下回っており、室内精度についても十分に確保されていた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

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¹⁾では、メタノール (MeOH) は昭和 57 年の、テトラクロロエチレン (PCE) 及びトリクロロエチレン (TCE) は昭和 58 年の法律制定当時から試験法が改正されていない。現行の試験法では、PCE 及び TCE は充填カラムを用いたヘッドスペース (HS) -ガスクロマトグラフ法で、MeOH 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、規制対象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²⁻⁶⁾。さらに、MeOH 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 (VOCs) が家庭用品から検出されている⁷⁻⁹⁾。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の改定並びに未規制の有害な VOCs を含めた一斉分析法の開発が求められている。

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 PCE、TCE 及び MeOH について、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 (HS/GC-MS) 法による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した。

B. 研究方法

B1 改正試験法の開発

B1.1. 試料

添加回収試験には平成 29 年に購入したエアゾル製品 2 検体 (塗料及び消臭芳香剤)、令和元年に購入したエアゾル製品 1 検体 (繊維用シミ抜き剤) 及び洗浄剤 9 検体 (繊維用シミ抜き剤) を用いた (表 1)。

B1.2. 試薬等

乳酸エチル (EL) は関東化学製 (鹿 1 級及び残留溶媒試験用) 及び東京化成製を用いた。ジメチルスルホキシド (DMSO、残留溶媒試験用)、1-ブタノール (1-BtOH、特級)、N-メチル-2-ピロリジノン (NMP、脱水、有機合成用試薬)、エタノール (EtOH、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 (EA、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) は関東化学製を用いた。揮発性有機化合物 25 種混合標準原液 (表 2 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。標準物質として、MeOH、TCE、PCE、EA、2-プロパノール (2-PrOH)、2-ブタノン (MEK)、4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) は Sigma-Aldrich 製の Analytical standard を、EtOH は国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターの認証標準物質を用いた。PCE-¹³C₂、TCE-d、MeOH-d₄ 及び MeOH - d₃ は Cambridge Isotope Laboratories 製を用いた。

キャピラリーカラムはジーエルサイエ

ンス製 Aquatic (長さ 60m, 内径 0.32 mm, 膜厚 1.4 μm)、RESTEK 製 Rxi-624Sil MS (長さ 60 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 1.8 μm) 及びアジレントテクノロジー製 VF-WAXms (長さ 60 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.5 μm) を用いた。バイアルは HS 用の容積が 20 mL のものを用いた。

B1.3. 装置及び分析条件

HS オートサンプラーは日本電子製 S-trap HS を、GC-MS はアジレントテクノロジー製 7890A・5975C 及び 7890B・5977B を用いて表 3 に示す条件で分析した。

B1.4. 試験方法

B1.4-1. HS-GC/MS 法による MeOH、TCE 及び PCE を含む VOCs 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、EA (残留農薬・PCB 試験用 5000 倍濃縮)、EtOH (99.5%、残留農薬・PCB 試験用)、ジエチルエーテル各 100 μL を採り NMP で 10 mL にしたものを 0.2 mL 採り、NMP が 5 mL 入ったバイアルに入れ、PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。また、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 μL 入れて同様に調製し、これらを 3 種類のキャピラリーカラムで表 4 に示す条件で分析した。

B1.4-2. 家庭用品から高頻度で検出される物質を添加した標準溶液の調製

2-PrOH 及び EtOH は 10%溶液、EA、MEK 及び MIBK は 1%溶液を EL で各々調製し、溶剤 3 種混合標準液 (0.1%PCE、

0.1%TCE 及び 5%MeOH、EL 溶液)を EL で 100 倍希釈溶液した 5 mL を入れた HS バイアルに 5 μL ずつ添加して PTFE シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。

B1.4-3. 添加回収試験用試料溶液の調製

試料 0.20 g に溶剤 3 種混合標準液 0.2 mL を加え EL で 20 mL にし、その 5 mL を HS バイアルに正確に採り、EL で調製した混合内部標準液 (0.1%TCE - d 及び 5%MeOH-d₃) 50 μL を加えて PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。

B2. 妥当性評価試験

B2-1. 妥当評価実施機関

国立医薬品食品衛生研究所、横浜市衛生研究所、神奈川県衛生研究所、独立地方研究開発法人大阪健康安全基盤研究所、東京都健康安全研究センター、堺市衛生研究所の 6 機関で実施した。なお、国立医薬品食品衛生研究所では、2 名の分析者が分析機器、対象試料及び試薬類を全て別として、それぞれ分析を実施した。そのため、実施機関数は 7 機関として扱った (機関①~⑦)。

B2-2. 試料及び試薬類

妥当性評価試料として、対象 3 物質が基準値濃度の試料 A 及び基準値濃度の 1/10 の試料 B の 2 種類のエアゾル試料を作製した (表 5)。また、目的物質以外に、妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物も、表 5 の通り含有させた。試料はアセトンをバランスとして 100%とし、噴射剤にはジメチルエーテル (DME) を用いた。各機関には試料 A 及

び B それぞれ 2 本ずつ送付し、各機関では各試料について 1 本を分析に使用した。

GC-MS 分析の標準品にはシグマアルドリッチジャパン社製の MeOH、TCE 及び PCE を、内部標準物質には Cambridge Isotope Laboratories 製の MeOH-d₃ 及び TCE-d を用いた。標準品及び試料の溶解及び希釈には関東化学製残留溶媒試験用の乳酸エチル (EL) を用いた。ただし、機関③のみ関東化学製特級試薬の乳酸エチルを試験に用いた。

B2-3. 装置及び分析条件

各分析機関における HS/GC-MS 条件を表 6 に示した。HS サンプラーについて、4 機関で専用サンプラー(機関①、⑤、⑥、⑦)を用い、3 機関(機関②、③、④)でシリンジ注入する複合型サンプラーを使用していた。また、機関⑦ではサンプラーと分析カラムとを直接接続し分析した。各物質の保持時間(機関①)、定量及び定性イオンを表 7 に示した。

B2-4. 標準溶液の調製

混合標準液(0.1%PCE、0.1%TCE 及び 5%MeOH)を EL にて調製し、その溶液を EL で 50 倍、100 倍、500 倍、1000 倍、2000 倍に希釈し、検量線用標準溶液を正確に調製した。各濃度の検量線用標準液の 5 mL をヘッドスペースバイアルに正確に採り、EL で調製した混合内部標準液(0.1%TCE-d 及び 5%MeOH-d₃) 50 µL を加えて PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。

B2-5. 試料溶液の調製

現行試験法に従い、200 mL 三角フラスコを氷冷し、エアゾル試料の内容物をプラスチックノズルにてフラスコ内に噴射させ捕集した。捕集試料 0.50 g を正確に量り採り EL で 50 mL とし、この溶解溶液 5 mL をヘッドスペースバイアルに正確に採り、混合内部標準液(0.1%TCE-d 及び 5%MeOH-d₃) 50 µL を加えて PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。分析法のフローを図 1 に示した。妥当性評価試験以外はすべて機関①にて実施した。

妥当性評価試験試料の確認では、試料 A 及び B をランダムに 4 ボトル (A-1~4、B-1~4) ずつ選定し、現行試験法に従って試料捕集し HS/GC-MS 法で分析した。試料捕集時のノズル種類の影響を評価するために、金属ノズル、プラスチックノズル及びノズル無しの 3 種類の条件を検討した。各ノズルの写真を図 2 に示す。その際、試料 B について試料捕集を 1 回、試料採取・溶解を捕集操作につき 1 回行い、溶解溶液 1 つにつき試料溶液を 4 つ調製した。

試料捕集から採取・溶解までの時間の影響の検討では、試料 A を用いて試料捕集を 1 回行い、捕集試料について 1.5、5、10、15 分後に試料採取・溶解を 1 回ずつ行い、それぞれの溶解溶液につき試料溶液を 4 つ調製した。

妥当性評価試験では、各濃度 1 本のエアゾル試料について試料捕集を 4 回行い、それぞれの捕集操作につき採取・溶解を 1 回行い、溶解溶液 1 つにつき試料溶液を 1 つ調製した。

C. 結果及び考察

C1. HS-GC/MS 法による MeOH、TCE 及

びPCEを含むVOCsの一斉分析法の検討

現行の MeOH 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、EtOH で希釈してガスクロマトグラフ法で分析することとなっている。一方、伊藤ら⁵⁾及び医薬品の残留溶媒試験方法¹⁰⁾から HS-GC/MS 法で TCE 及び PCE 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 種を含む VOCs の一斉分析法の検討を行った。

HS 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。規制対象のエアゾル製品及び洗浄剤には、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 EtOH を採用している¹¹⁾。しかし、EtOH は沸点 78.5°C¹²⁾のため多量の EtOH が溶媒ピークとして MeOH のピークの後に検出され、MeOH 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-ジオキソドを溶媒に用いた HS-GC/MS 法を報告している^{13,14)}。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 NMP¹²⁾を溶媒として HS-GC/MS 法の検討を行った。

MeOH、TCE 及び PCE を含む 31 種類の VOCs 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結果、すべてのカラムで溶媒とした NMP は、分析対象とした VOCs のピークの保持時間より遅く溶出し、分析を妨害することはなかった。

Aquatic カラム (図 3) では、ベンゼンと 1,2-ジクロロエタン (ピーク No. 9 及び

10) 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。しかし、*m*-及び *p*-キシレン (ピーク No. 21 及び 22) 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 (図 4) 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 (ピーク No. 3 及び 4) 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 2)。一方、*m*-及び *p*-キシレン (ピーク No. 21 及び 22) 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 (図 5) では、1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素 (ピーク No. 7 及び 8)、TCE と *cis*-1,2-ジクロロエチレン (ピーク No. 11 及び 5) 及びブromホルムと 1,4-ジクロロベンゼン (ピーク No. 24 及び 25) 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。TCE 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 6 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った。

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。

以上の結果より MeOH、TCE 及び PCE を含む VOCs の一斉分析法を行うカラムとして、Rxi-624Sil MS カラム（液相：6% シアノプロピルフェニル 94% ジメチルポリシロキサン相当）などの医薬品中の残留溶媒分析や VOCs の分析に用いられるカラムが適していると考えられた。一方、VF-WAXms カラム（液相：ポリエチレングリコール）は Rxi-624Sil MS カラムと物質の溶出順序が大きく異なるため、*m*-及び *p*-キシレンを分離して分析する場合などで活用できると考えられた。

C2. 溶解溶媒の検討

沸点が 202 °C と高く様々な溶媒と混和する特性がある NMP を HS-GC/MS 法の溶解溶媒として検討してきたが、NMP は生殖毒性があることから平成 30 年 4 月より REACH 規制の対象物質となった¹⁵⁾。本研究では、安全な溶媒に切り替えることも課題の一つであるため、NMP に代わる溶解溶媒の検討を行った。溶解溶媒は家庭用品規制法の対象製品であるエアゾル製品や洗浄剤に含まれる成分を均一に溶解又は分散し、かつ毒性の低い溶媒として、薬局方の残留溶媒試験¹⁰⁾の Class 3 に指定された溶媒のうち沸点が高い DMSO 及び 1-BtOH を、また近年人体

及び環境負荷の少ない溶媒として注目されている EL¹⁶⁾を検討した。

DMSO は多くの溶媒や物質を混和し溶解し、薬局方の残留溶媒試験の溶媒として採用されているが、ヘキサンや石油系溶剤が含まれるエアゾル製品と混和しなかった。

1-BtOH は VF-WAXms カラムを使用することにより PCE、TCE 及び MeOH の同時分析が可能であったが、引火点が 29°C と低く¹⁷⁾、爆発性の危険があるため使用は困難であると考えられた。

EL は水を含む多くの溶媒と混和し、ヘキサンや石油系溶剤を含むエアゾル製品と混和した。Rxi-624Sil MS カラム及び VF-WAXms カラムで PCE、TCE 及び MeOH の分析が可能であった。また、EL の保持時間は 21.5 分と PCE より遅く、溶媒ピークとして高濃度で検出される EL が溶出する前に MS 部のフィラメント電流を切ることにより MS 部の損傷を防いで分析することが可能であった(図 7)。一方、東京化成製の EL からはトルエン等が検出され、関東化学製の EL からは EtOH 等が検出された(図 8)。これらの化合物は対象化合物の分析を妨害しなかったが、メーカーにより異なる不純物を含む可能性があるため、測定対象物質を含まない EL を選定する必要があると考えられた。

C3. 内部標準物質、検量線及び再現性の検討

MeOH の内部標準物質 (IS) として MeOH-d₄ を添加した結果 MeOH-d₄ は検出されず、すべて MeOH-d₃ として検出された。これは試料中や空気中の水等との反応によるものと推察された。MeOH の測定では MeOH-d₃ を IS として用いることが望ましいと考えられ

た(図9)。

PCE- $^{13}\text{C}_2$ はPCEの分子イオン及びフラグメントピークよりも m/z 値が2つ大きいことから、PCEの同位体ピークと重なり、ISとして使用するのは困難であった。TCE-dの分子イオン及びフラグメントピークはTCEよりも m/z 値が1つ大きいことから、TCEの同位体ピークと重ならず、ISとして使用できることが確認された(図10)。

混合標準液の50~1000倍希釈溶液(PCE及びTCE:1~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、MeOH:50~1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)を用いて検量線を作製した結果、TCE及びPCEはTCE-dで、MeOHはMeOH- d_3 で補正を行うことにより $R^2 \geq 0.9995$ の良好な相関が得られた(図11)。溶剤3種混合標準液の100倍希釈溶液における相対標準偏差($n=6$)は、ISの補正で0.71~1.2%、補正なしで2.8~3.5%となり、重水素化体で補正することで精度良く分析された(表8,9)。

C4.家庭用品から高頻度で検出される物質との分離及び実試料における添加回収試験

PCE、TCE、MeOHとエアゾル製品や洗浄剤から高頻度で検出されるEA、2-PrOH、MEK、MIBK及びEtOHとは、クロマトグラム上で十分に分離することが確認できた。(図12)。

現行の充填カラムを用いたMeOHの分析では、家庭用エアゾル製品の噴射剤として使用されるDMEとMeOHが分離できないことが報告されているが⁶⁾、添加回収試験を行った結果、DMEやLPGとMeOHがTICクロマトグラム上で分離して分析され、またその他の含有成分とも

分離して検出された(図13)。抽出イオンクロマトグラムの分析例を図14に示した。添加回収率($n=3$)はISの補正で98~110%、相対標準偏差は0~3.8%と良好であった。補正しなかった時の回収率は78~196%、相対標準偏差は0.20~15%であった。ISでの補正を行わなかった場合、MeOHで回収率がばらつく傾向が顕著に認められ、試料No.11のMeOH及び試料No.12のPCEで相対標準偏差が10%を超えた。これらのばらつきは試料中の成分が気液平衡に影響を与えているためと考えられたが、ISを用いることによりこれらの影響を補正できることが確認された(表10、11)。

C5. 妥当性評価試験

C5-1. 試料の分析、ボトル間のばらつき及び試料捕集操作の確認

作製したエアゾル試料をHS/GC-MS法で分析した結果、対象3物質と添加したその他の有機溶剤及び噴射剤のDMEは分離して分析された(図15)。

試料A及びBをランダムに4ボトルずつ選定し、現行試験法に従い試料捕集しHS/GC-MS法で分析した結果、ボトル間の濃度差はほとんどなく、作製試料は妥当性評価試験に十分に用いることができることが確認された(表12)。また、平均回収率はMeOHで88~94%、TCEで95~99%、PCEで98~100%と良好であったことから、現行の試験法の捕集操作で精度よく分析できることが確認された

C5-2. 試料捕集時のノズル種類の影響

試料B-1について金属ノズル、プラス

チックノズル及びノズルなしの 3 種類の条件で捕集操作を行い分析した結果、平均回収率は MeOH で 84~86%、TCE で 100%、PCE で 96~100%といずれも良好であった(表 13)。以上の結果からノズルの種類による回収率への影響はほとんどないと考えられた。そこで、以降の実験は全てプラスチックノズルを使用した。

C5-3. 試料捕集から採取・溶解までの時間による影響

試料 A-3 を試料捕集から採取・溶解までの時間を 1.5、5、10、15 分と変えて分析した結果、回収率は MeOH で 86%(1.5 分)から 98%(15 分)と徐々に高くなり、TCE 及び PCE では 91 及び 92%(1.5 分)、95 及び 97%(5 分)と徐々に高くなった後、10 分で両物質とも 100%に達した。以上の結果から試料捕集から採取・溶解までの時間が回収率に影響することが確認され、採取・溶解までの時間が長くなると回収率が高くなることから、噴射剤である DME の試料溶液中の残留量が回収率に影響するものと推察された(表 14)。

C5-4. 妥当性評価試験結果

各機関検量線については良好な直線性を示した機関と、2 次曲線化した機関とがあった。これは、測定に用いた GC-MS 装置の違い及びその装置状態が影響していると考えられた。今回は、各機関でそれぞれ適切な検量線を用いて定量した。機関②の検量線を代表例として示した(図 16)。

各機関の繰り返し 4 回分析における各分析値及び回収率を表 15 に示した。また、それぞれの平均値を図 17 に示した。ここで、図 17 の平均値は真度を意味している。

また、各機関の各試験における併行精度 (RSD_r) 並びに各試験の室間精度 (RSD_R) を表 16 に示した。

MeOH では、回収率は試料 A で 73~102%、試料 B で 73~103%を示した。このうち、機関③では試料 B の繰り返し 4 回測定 of 全て、機関④で試料 A 及び B の繰り返し 4 回測定中 1 回で 80%を下回った。TCE では、回収率は試料 A で 77~110%、試料 B で 83~126%を示した。このうち、機関④で試料 A の繰り返し 4 回測定中 1 回で 80%を下回り、機関⑤で試料 B の繰り返し 4 回中 2 回で 120%を超えた。PCE では、回収率は試料 A で 77~121%、試料 B で 77~131%を示した。このうち、機関③で試料 A 及び B の繰り返し 4 回測定中 3 及び 2 回、機関④で試料 A の繰り返し 4 回中 1 回でそれぞれ 80%を下回り、機関⑤で試料 A 及び B の繰り返し 4 回中 1 回及び全てで 120%を超えた。機関③では、MeOH、TCE 及び PCE のどの試料についても、全体的に他の機関よりも低い傾向を示した。これは、前述したように試料捕集後に DME 除去が不十分な場合には、回収率が低下することが確認されている。そのため、機関③では DME の除去操作がやや不十分であったと推察された。また、機関④についても、各化合物の回収率が試料 A-2 及び試料 B-2 で他の試料よりもやや低いため、機関③と同じくこれらの試料での DME の除去が不十分であったと考えられた。一方、機関⑤では TCE 及び PCE について、他の機関よりもやや高い回収率を示した。MeOH についてはそのような傾向を示していないことから、試料調製の影響ではないと

考えられた。そこで、HS 条件を比較すると、専用サンプラーを使用している機関のうち、機関⑤ではループ及びトランスファー温度が他よりも低く設定されていた。そのため、試料溶液の一部が凝集し、定量値に影響を与えた可能性が考えられた。

本研究における妥当性評価試験の結果を厚生労働省の「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」¹⁸⁾で示された基準（真度 70~120%、 RSD_r 10%未満、室内精度 15%未満）で検討した。このガイドラインでは分析の繰り返し回数を 5 回以上としているが、本研究では 4 回の繰り返し分析の結果で検討した。各機関の真度（平均回収率）は、機関⑤の試料 B における TCE 及び PCE が 122%及び 128%わずかに外れたものの、その他の 6 機関では全て基準を満たしており（図 16）。試験法全体としては真度に問題ないと考えられた。次に、各機関における RSD_r についてみると、MeOH で 0.38~7.7%、TCE で 1.0~7.8%、PCE で 1.7~7.7%と各試験において 10%を下回っており、試験法は十分な再現性を有していることが確認できた。室内精度については、今回の試験では各機関において求めている。一般的に理化学試験において、室内精度よりも RSD_r のほうが値のばらつきが大きいとされていること、先のガイドラインの Q&A¹⁹⁾において RSD_r が室内精度の目標を満たしていれば、室内精度も目標を満たしていると判断してよいとされている。そこで、 RSD_r により室内精度を評価した。表 8 に示した通り、試験全体の RSD_r は 8.0~14%の範囲を示

し、目標である 15%を下回ったことから、試験法は室内精度も十分に確保されていると確認できた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

D. まとめ

HS-GC/MS 法による MeOH、TCE 及び PCE を含む VOCs31 物質の一斉分析法を検討した結果、高沸点溶媒を用いて Rxi-624Sil MS カラム（液相：6% シアノプロピルフェニル 94% ジメチルポリシロキサン相当）などの医薬品中の残留溶媒分析や VOCs の分析に適したカラムを選択することにより、*m*-及び *p*-キシレンは分離されないが、それ以外の物質はすべて分離して分析できることが確認された。試料の溶解溶媒を検討した結果、家庭用品規制法の対象製品であるエアゾル製品や洗浄剤に含まれる成分を均一に溶解又は分散し、かつ毒性の低い高沸点溶媒として EL が適していると考えられた。また、販売されている EL からトルエン等の VOCs が検出される場合があるため、測定対象物質を含まない EL を選定する必要があると考えられた。IS については、MeOH では MeOH- d_3 、TCE 及び PCE は TCE- d を用いることにより、検量線及び再現性において良好な結果が得られた。家庭用品から高頻度で検出される物質やエアゾル製品に添加される噴射剤と MeOH、TCE 及び PCE は分離して分析された。実試料を用いた添加回収試験において IS で補正を行うことにより平均回収率は 98~110%、相対標準偏差は 0~3.8%と良好であった。

開発した HS/GC-MS 法で妥当性評価試験用に作成したエアゾル試料を分析した結果、

対象 3 物質と添加したその他の有機溶剤及び噴射剤の DME は分離して分析された。また、作製した試料はボトル間のばらつきが少なく、妥当性評価試験の実施に際して問題ないことが確認された。捕集時のノズル種類の影響を検討した結果、ノズル種類による回収率への影響はほとんどないと考えられた。さらに、試料捕集から採取・溶解までの時間による影響を検討した結果、採取・溶解までの時間が長くなると回収率が高くなることから、試料溶液中に含まれる噴射剤 (DME) を十分に除去する必要があると考えられた。

7 機関で妥当性評価試験を実施したところ、真度について TCE 及び PCE の基準値の 1/10 濃度試料で 1 機関のみ 120% をわずかに超えたものの、その他の機関では 70~120% の範囲であった。また、各機関における RSD_r は 10% を下回っていた。さらに、RSD_R も 15% を下回っており、室内精度についても十分に確保されていた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

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 Int., 101, 1328-1340, 2018
- 2) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai K., Tahara M., Kawakami T., Headspace GC/MS Analysis of Residual Solvents in Dietary Supplements, Cosmetics, and Household Products Using Ethyl Lactate as a Dissolution Medium, J. AOAC Int., in

press

E.2 学会発表

- 1) 菅谷なえ子, 大嶋智子, 田原麻衣子, 河上強志, 家庭用品規制法における溶剤 3 種類 (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) の試験法の検討について, 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 2) 菅谷なえ子, 田原麻衣子, 河上強志, 家庭用品規制法における溶剤 3 種の試験法についてー試験法改正に向けた妥当性評価試料の検討ー, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)

F. 知的所有権の取得状況

4. 特許取得
なし
5. 実用新案登録
なし
6. 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 FORTTEENTH 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
 - 15) The European Parliament and the Council of the European Union, Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, Official Journal of the

European Union, L 396/1, 2006

- 16) Gu, Y., & Jérôme, F. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9550–9570. 2013
- 17) National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=263, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263> (accessed Mar. 9, 2020)
- 18) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について(食安発 1224 第 1 号), https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tb6662&dataType=1&pageNo=1
- 19) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集(Q & A)について, <https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/111208-1.pdf>

表1 添加回収試験に用いた試料リスト

No.	製品	用途	噴射剤	成分
1	エアゾル製品	塗料	DME	合成樹脂(塩化ビニル)、顔料、染料、有機溶剤
2	エアゾル製品	消臭芳香剤	LPG	脂肪酸塩系消臭剤、第四級アンモニウム塩、エタノール、香料
3	エアゾル製品	繊維用シミ抜き剤 (業務用)	LPG	ジクロロメタン、n-ヘキサン、トルエン
4	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	天然ヤシ油カリ石けん、非イオン界面活性剤
5	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	ヤシ油、シリコン界面活性剤、炭酸塩アルキルポリグリコシド、添加剤、脂肪残アルカノールアミド
6	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤 (業務用)	-	水、有機溶剤(エチレングリコールモノブチルエーテル10~20%を含む)、陰イオン系界面活性剤(1%アルキル硫酸エステルナトリウム)、無機アルカリ塩
7	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	界面活性剤(天然アルコールエキシレート)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(PRTR非該当)、キレート剤、再汚染防止剤、アルカリ剤、高沸点溶剤、香料
8	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	界面活性剤(3%アルカンスルホン酸ナトリウム)
9	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	界面活性剤(3%アルカンスルホン酸ナトリウム)、溶剤
10	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	界面活性剤(3.5%ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、溶剤(イソプロパノール、酢酸ブチル)
11	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	シクロヘキサン等
12	洗浄剤	繊維用シミ抜き剤	-	リグロイン

*-:添加されていない

表2 測定対象物質

ピーク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-ジクロロプロパン
16	トルエン
17	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロパン
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romo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3 HS/GC-MS条件①

HSオートサンプラー	
加熱温度及び時間	30℃、30分
注入方式	ループ法 (1mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	100℃、160℃
GC-MS	
カラム	RESTEK製 Rxi -624Sil MS (60 m×0.32 mm、1.8 µm)
オープン温度	35℃ (5分) →5℃/分→120℃→20℃/分→200℃ (5分)
注入口温度及び注入法	200℃、スプリット (1:5)
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min (定流量モード)
イオン化法及びイオン化電圧	EI、70 eV
インターフェース及びイオン源温度	200℃、230℃
測定モード 測定イオン	SCAN (m/z 29-300)
	MeOH: 定量 m/z 31、定性 m/z 32
	TCE: 定量 m/z 130、定性 m/z 95
	PCE: 定量 m/z 166、定性 m/z 164
	MeOH-d ₃ : 定量 m/z 33、定性 m/z 35
	TCE-d: 定量 m/z 131、定性 m/z 96

表4 HS/GC-MS条件②

HSオートサンプラー	
加熱温度及び時間	30℃、30分
注入方式	ループ法 (1mL)
バルブブロック及びトランスファー温度	100℃、150℃
GC-MS	
オープン温度	35℃ (5分) →5℃/分→170℃→20℃/分→200℃ (10分)
注入口温度及び注入法	200℃、スプリット (1:5)
キャリアガス	ヘリウム 2 mL/min (定流量モード)
イオン化法及びイオン化電圧	EI、70 eV
インターフェース及びイオン源温度	200℃、230℃
測定モード	SCAN (m/z 29-300)

表5. 妥当性評価用エアゾール製品試料中の各物質濃度及び購入先^a

物質名	設定濃度 (w/w%)		購入先 ^b			
	試料A	試料B				
目的物質	メタノール	5.0	0.5	Sigma	残留農薬・PCB試験用 特級	
	トリクロロエチレン	0.10	0.01	Wako		
	テトラクロロエチレン	0.10	0.01	Wako		
妨害物質	アセトン	48	52	Kanto	残留農薬・PCB試験用	
	メチルイソブチルケトン	5.0	5.0	TCl		
	酢酸イソブチル	5.0	5.0	TCl		
	酢酸 n-ブチル	5.0	5.0	TCl		
	酢酸エチル	5.0	5.0	Kanto		
	メチルエチルケトン	5.0	5.0	TCl		
	エタノール	5.0	5.0	Kanto		
	1-プロパノール	5.0	5.0	TCl		
	2-プロパノール	5.0	5.0	Kanto		
	1-ブタノール	5.0	5.0	Wako		LC/MS用 分光分析用
	メチルシクロヘキサン	1.0	1.0	TCl		
	イソブタノール	1.0	1.0	TCl		

^aアセトンで全体の調製を実施^bSigma: シグマアルドリッチジャパン、Wako: 富士フィルム和光純薬、Kanto: 関東化学、TCl: 東京化成工業

表6. 各機関におけるHS/GC-MS条件

	機関①	機関②	機関③	機関④	機関⑤	機関⑥	機関⑦
Head space sampler	S-trap HS (JEOL)	TriPlus RSH (ThermoFisher Scientific)	TriPlus HS (ThermoFisher Scientific)	Agilent GC Sampler 80 (Agilent technologies)	7697A (Agilent technologies)	7697A (Agilent technologies)	Turbo Matrix 40 (Perkin Elmer)
Heating temperature	30°C	30°C	40°C	30°C	40°C	45°C	45°C
Heating time	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
Sampling volume	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL
Loop volume	—	—	—	—	60°C	100°C	100°C
Transfer line temperature	160°C	—	—	—	70°C	160°C	150°C
Syringe temperature	— ^a	50°C	50°C	60°C	—	—	—
Gas chromatograph	7890B (Agilent technologies)	Trace 1310 (ThermoFisher Scientific)	TraceGC Ultra (ThermoFisher Scientific)	7890 (Agilent technologies)	7890B (Agilent technologies)	7890B (Agilent technologies)	GC-2010 (Shimadzu)
Injector temperature	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	Direct injection
Injection mode	Split (1:5)	Split (1:10)	Split (1:20)	Split (1:10)	Split (1:10)	Split (1:20)	
Column	Rxi-624Sil MS (Restek) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm	Rxi-624Sil MS (Restek) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm	Rxi-624Sil MS (Restek) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm	DB-624UI (Agilent technologies) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm	Rxi-624Sil MS (Restek) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm	Rxi-624Sil MS (Restek) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm	Rxi-624Sil MS (Restek) 60 m×0.32 mm, 1.8 µm
Oven program	35°C(5 min hold) -5°C/min-120°C - 20°C/min-200°C(5 min hold)	35°C(5 min hold) -5°C/min-120°C - 20°C/min-200°C(10 min hold)	35°C(5 min hold) -5°C/min-120°C - 20°C/min-200°C(10 min hold)	30°C/min-240°C(5 min hold) - 30°C/min-240°C(5 min hold)	35°C(5 min hold) -5°C/min-120°C - 20°C/min-200°C(10 min hold)	35°C(5 min hold) -5°C/min-120°C - 20°C/min-200°C(10 min hold)	40°C(5 min hold) -4°C/min-80°C - 10°C/min-200°C(5 min hold)
Carrier gas	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (101 kPa) Constant pressure
Transfer line temperature	200°C	200°C	200°C	240°C	200°C	200°C	200°C
Mass spectrometer	5977B (Agilent technologies)	ISO 7000 (ThermoFisher Scientific)	TSQ Quantam XLS (ThermoFisher Scientific)	5977A (Agilent technologies)	5977A (Agilent technologies)	5977B (Agilent technologies)	QP-2010 (Shimadzu)
Ion source temperature	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	220°C
Ionization	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)

^a Not set

表7. 各物質の保持時間、定量及び定性イオン

	保持時間 (分) ^a	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)
MeOH	4.60	31	32
MeOH-d ₃	4.60	33	35
TCE	15.33	130	95
PCE	19.96	166	164
TCE-d	15.33	131	96

^a 機関①の場合

表8 混合標準液の100倍希釈溶液における繰り返し測定結果(IS補正あり)

	MeOH	TCE	PCE
面積比1	1.104	1.163	0.7116
面積比2	1.126	1.161	0.7137
面積比3	1.129	1.178	0.7100
面積比4	1.091	1.170	0.7195
面積比5	1.120	1.185	0.7283
面積比6	1.114	1.169	0.7119
平均面積比	1.114	1.171	0.7158
標準偏差	0.0133	0.00834	0.00635
相対標準偏差(%)	1.2	0.71	0.89

表9 混合標準液の100倍希釈溶液における繰り返し測定結果(IS補正なし)

	MeOH	TCE	PCE
面積値1	1727750	84844	51921
面積値2	1790261	86483	53172
面積値3	1756174	84652	51006
面積値4	1873996	92368	56816
面積値5	1831890	88460	54384
面積値6	1755675	86237	52505
平均面積値	1789291	87174	53301
標準偏差	50008	2639	1886
相対標準偏差(%)	2.8	3.0	3.5

表10 平均回収率(%、IS補正あり)

試料No.	MeOH	TCE	PCE
1	102 (1.4)	100 (0.92)	100 (1.6)
2	102 (0.61)	100 (1.0)	100 (0.78)
3	108 (0.26)	110 (0.44)	100 (0)
4	104 (0.47)	110 (0.44)	110 (0)
5	104 (0.27)	110 (0.44)	110 (1.5)
6	102 (0.25)	100 (0.45)	110 (0.76)
7	104 (0.24)	110 (0)	110 (0.42)
8	102 (0.16)	110 (0)	110 (0.43)
9	104 (0.27)	110 (0.44)	110 (0.84)
10	104 (0.18)	110 (0.44)	110 (2.6)
11	106 (0.36)	110 (0)	98 (3.8)
12	106 (0.62)	110 (0.44)	98 (2.5)

括弧内: 3回の分析値における相対標準偏差 (%)

表11 平均回収率(%、IS補正なし)

試料No.	MeOH	TCE	PCE
1	102 (1.2)	100 (1.5)	100 (1.5)
2	104 (3.5)	100 (3.8)	100 (3.0)
3	196 (1.7)	110 (1.1)	110 (0.88)
4	96 (0.20)	100 (0.46)	110 (0.45)
5	84 (1.5)	110 (0.44)	110 (0.43)
6	86 (2.3)	110 (1.6)	110 (1.3)
7	82 (1.4)	110 (1.6)	110 (1.1)
8	78 (2.9)	100 (2.7)	110 (2.7)
9	78 (2.9)	96 (3.8)	100 (3.3)
10	90 (7.3)	93 (3.1)	95 (1.3)
11	126 (15)	120 (3.2)	110 (1.3)
12	134 (6.7)	110 (9.0)	100 (11)

括弧内: 3回の分析値における相対標準偏差 (%)

表12. 作成した妥当性評価用エアゾル試料のボトル間差の検討

ボトルNo.	MeOH		TCE		PCE		
	濃度(%)	RSD(%) ^a	濃度(%)	RSD(%)	濃度(%)	RSD(%)	
試料A	A-1	4.7	0.37	0.099	0.69	0.10	2.4
	A-2	4.7	0.53	0.096	0.64	0.10	1.3
	A-3	4.7	0.49	0.096	1.2	0.10	0.50
	A-4	4.7	0.49	0.096	1.2	0.10	0.47
	平均値	4.7		0.097		0.10	
試料B	B-1	0.44	0.58	0.0095	4.9	0.0099	3.9
	B-2	0.44	0.64	0.0095	1.2	0.0099	3.8
	B-3	0.44	1.4	0.0095	3.3	0.0098	2.60
	B-4	0.45	0.78	0.0096	2.4	0.010	5.4
	平均値	0.44		0.0095		0.10	

^a溶解試料を繰り返し4回測定したときの相対標準偏差

表13. 異なる種類のノズルによる平均回収率

ノズルの種類	MeOH		TCE		PCE	
	回収率(%)	RSD(%) ^a	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
金属製	86	0.26	100	1.3	100	1.6
プラスチック製	86	0.30	100	1.6	100	1.3
無し	84	0.59	100	1.1	96	8.8

^a試料B-1を用い溶解試料を繰り返し4回測定したときの相対標準偏差

表14. 捕集から採取・溶解までの経過時間別の平均回収率

捕集から採取・溶解までの時間	MeOH		TCE		PCE	
	回収率(%)	RSD(%) ^a	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
1.5分	86	0.78	91	0.48	92	0.18
5分	90	0.46	95	0.35	97	0.63
10分	96	0.59	100	0.85	100	0.83
15分	98	0.31	100	0.49	110	0.78

^a試料A-3を用い溶解試料を繰り返し4回測定したときの相対標準偏差

表15. 各機関における各試料中のMeOH、TCE及びPCEの定量値及び回収率

化合物	試料番号	機関①		機関②		機関③		機関④		機関⑤		機関⑥		機関⑦	
		濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)
MeOH	A-1	4.6	92	4.7	93	4.1	81	4.4	87	5.0	99	5.0	99	4.8	96
	A-2	4.7	94	4.7	93	4.1	82	3.6	73	5.0	99	4.9	98	4.9	98
	A-3	4.7	94	4.7	94	4.2	83	4.2	84	4.8	95	4.8	96	4.9	99
	A-4	4.7	93	4.6	93	4.1	81	4.2	84	5.0	100	5.0	100	5.1	102
試料B	B-1	0.45	90	0.45	89	0.39	78	0.41	83	0.48	97	0.46	93	0.47	93
	B-2	0.44	89	0.45	90	0.36	73	0.38	76	0.50	99	0.44	88	0.48	95
	B-3	0.44	89	0.44	89	0.39	77	0.41	82	0.50	100	0.45	89	0.49	97
	B-4	0.45	89	0.44	89	0.37	73	0.40	81	0.52	103	0.44	89	0.48	97
TCE	A-1	0.10	102	0.10	102	0.081	81	0.092	92	0.11	105	0.100	100	0.10	103
	A-2	0.10	104	0.10	101	0.083	83	0.077	77	0.10	103	0.095	95	0.11	107
	A-3	0.10	103	0.10	101	0.084	84	0.089	89	0.10	101	0.096	96	0.11	107
	A-4	0.10	102	0.10	100	0.082	82	0.089	89	0.10	103	0.098	98	0.11	110
試料B	B-1	0.011	105	0.0097	97	0.0093	93	0.0098	98	0.012	117	0.011	109	0.011	111
	B-2	0.010	104	0.0089	89	0.0083	83	0.0090	90	0.012	117	0.0099	99	0.011	114
	B-3	0.011	107	0.0092	92	0.0089	89	0.0097	97	0.013	126	0.0099	99	0.012	117
	B-4	0.011	106	0.0090	90	0.0085	85	0.0096	96	0.013	126	0.0098	98	0.012	117
PCE	A-1	0.094	94	0.11	109	0.077	77	0.093	93	0.12	115	0.10	101	0.11	108
	A-2	0.11	109	0.11	105	0.078	78	0.078	78	0.12	115	0.098	98	0.11	112
	A-3	0.11	110	0.11	106	0.080	80	0.090	90	0.12	121	0.097	97	0.11	112
	A-4	0.11	107	0.10	104	0.078	78	0.090	90	0.12	116	0.10	102	0.11	114
試料B	B-1	0.011	113	0.0096	96	0.0090	90	0.0097	97	0.013	126	0.011	113	0.011	110
	B-2	0.011	112	0.0097	97	0.0079	79	0.0089	89	0.013	127	0.010	101	0.011	114
	B-3	0.010	104	0.0092	92	0.0087	87	0.0096	96	0.013	131	0.010	104	0.012	119
	B-4	0.012	117	0.0091	91	0.0079	79	0.0096	96	0.013	126	0.010	103	0.012	116

表16. 各機関における併行精度(RSD_r)及び試験全体の空間精度(RSD_R)

化合物	試料	RSD_r (%)							RSD_R (%)
		機関①	機関②	機関③	機関④	機関⑤	機関⑥	機関⑦	
MeOH	試料A	1.0	0.38	1.2	7.7	2.2	1.8	2.8	8.0
	試料B	0.56	0.69	3.9	3.7	2.7	2.5	1.8	9.1
TCE	試料A	1.2	1.0	1.5	7.8	1.6	2.4	2.7	9.1
	試料B	1.5	3.7	5.2	3.7	4.3	5.0	2.5	12
PCE	試料A	6.9	1.7	1.8	7.7	2.5	2.3	2.3	13
	試料B	4.7	3.0	6.8	3.9	1.9	5.3	3.3	14

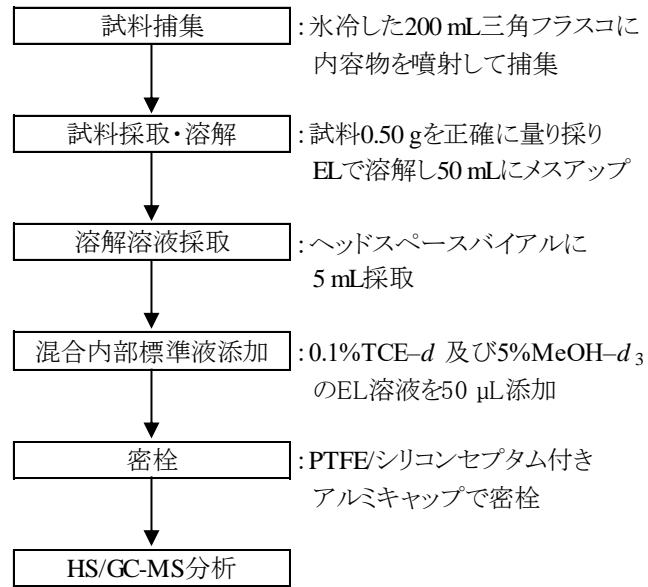


図 1. 試料溶液の調製

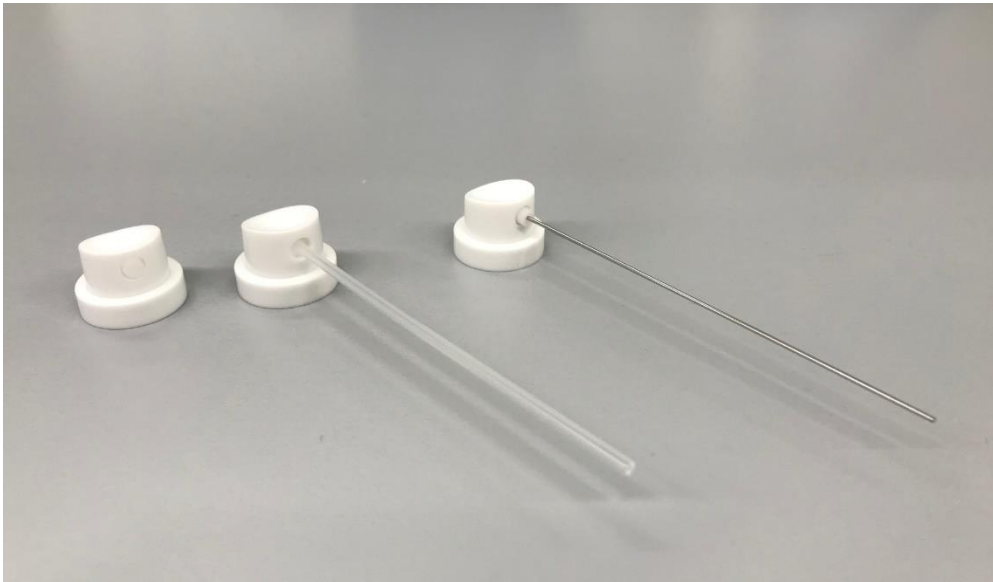


図 2. 検討に用いたノズル
(右から、金属製、プラスチック製、ノズルなし)

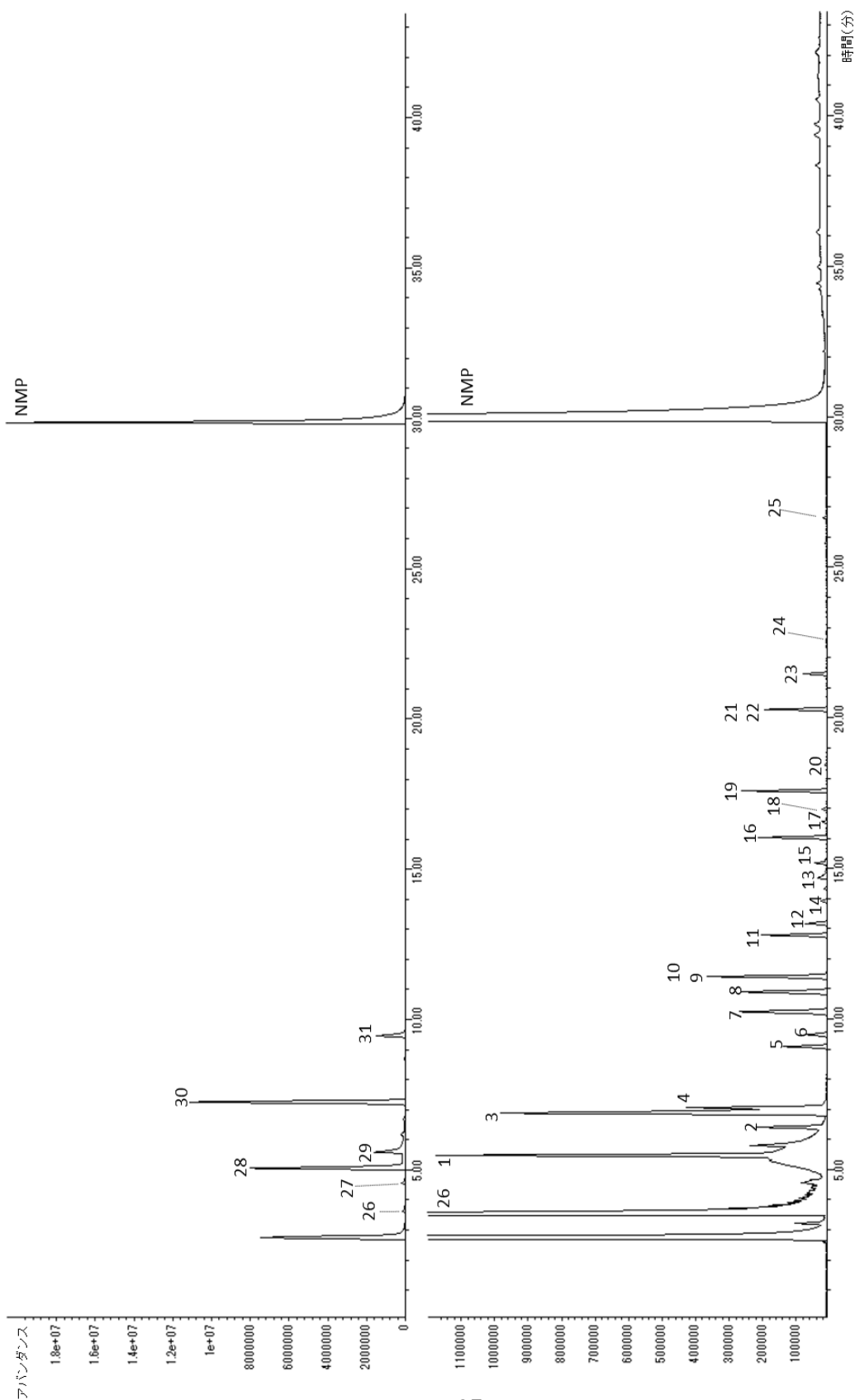


図3 Aquaticカラムによる溶剤6物質と揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム(NMP溶媒)

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3の番号と対応している。

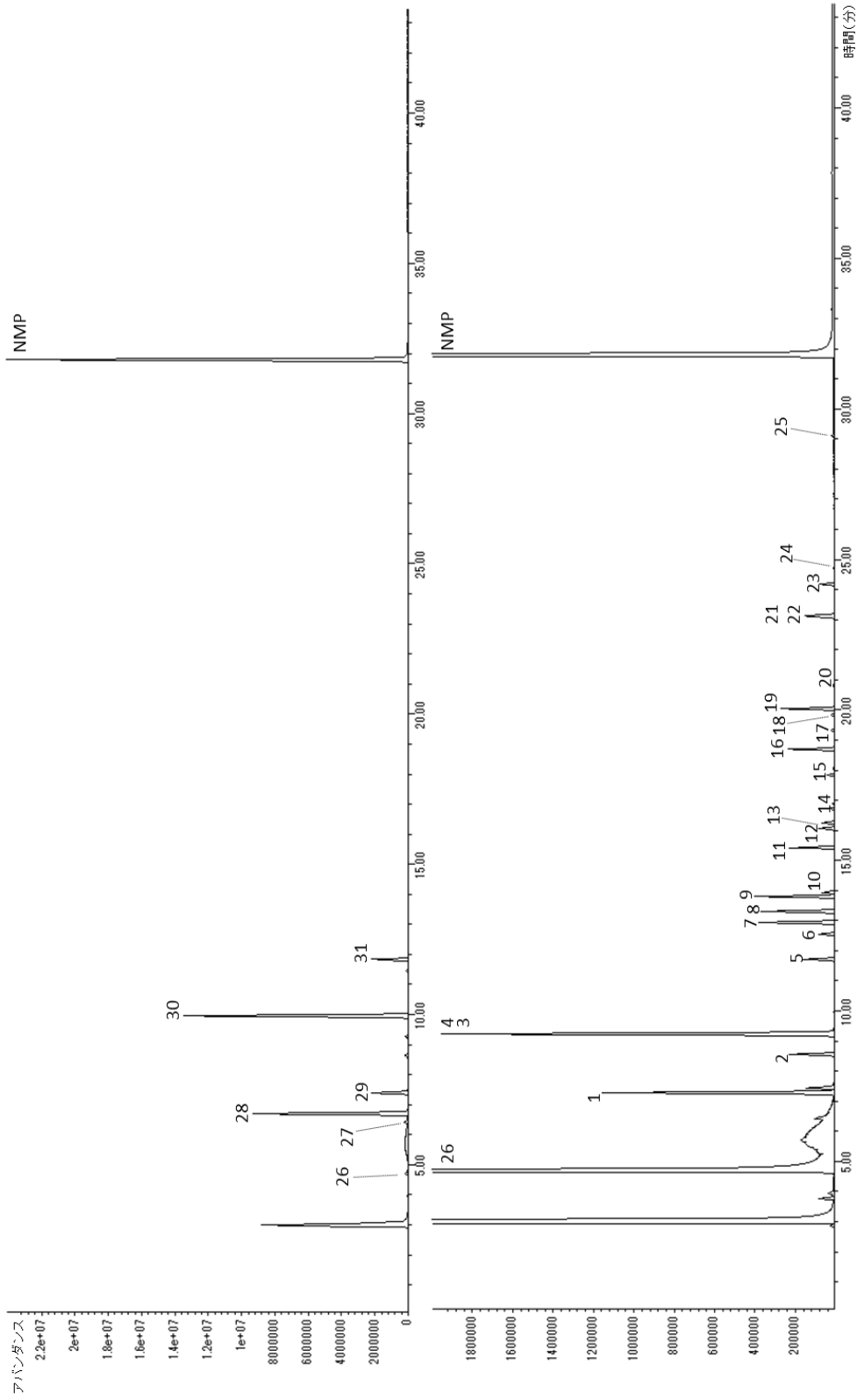


図 4 Rxi-624SiIMSカラムによる溶剤6物質と揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム (NMP溶媒)

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3の番号に対応している。

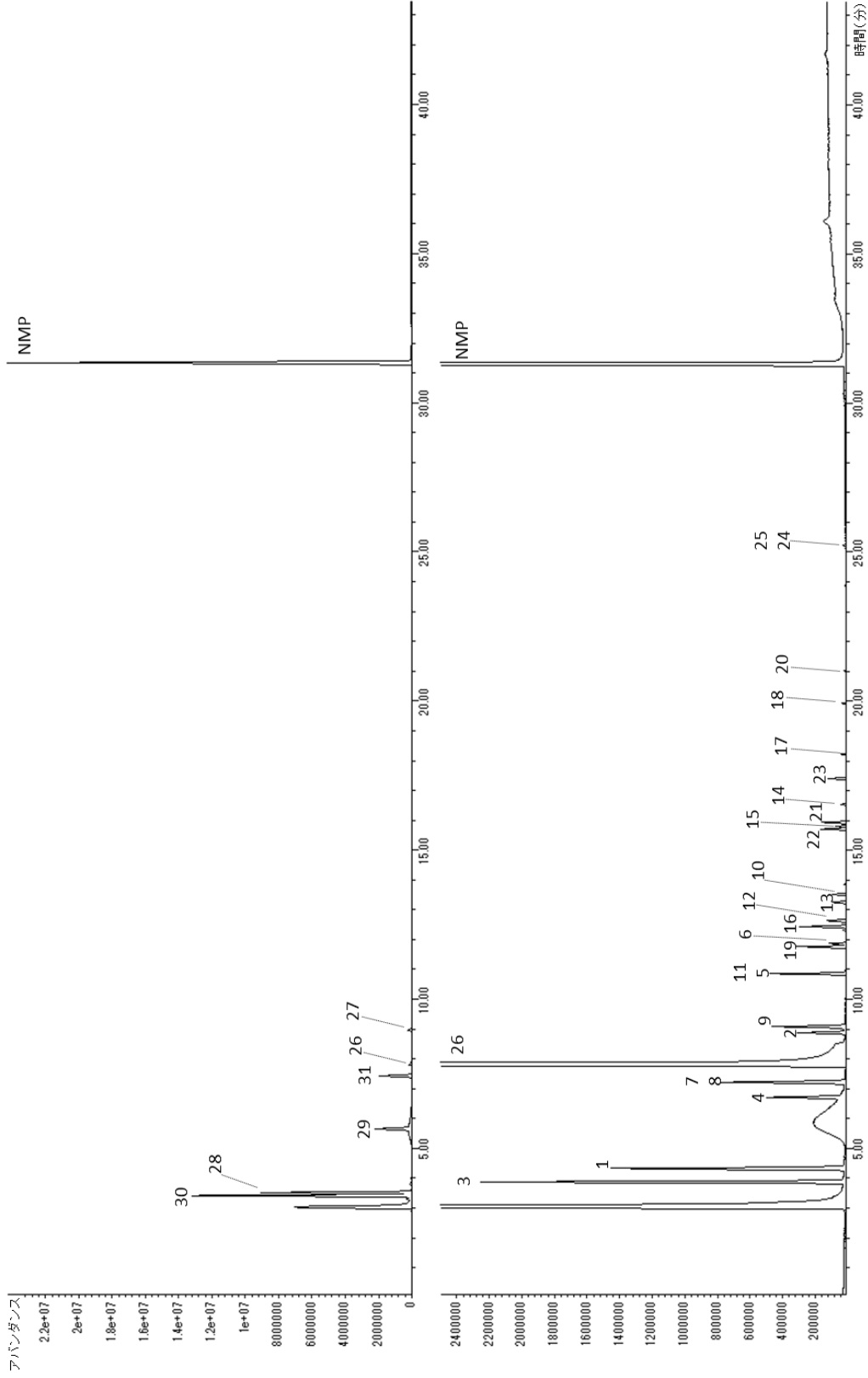


図5 VF-WAXmsカラムによる溶剤6物質と揮発性有機化合物25物質のTICクロマトグラム (NMP溶媒)

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3の番号に対応している。

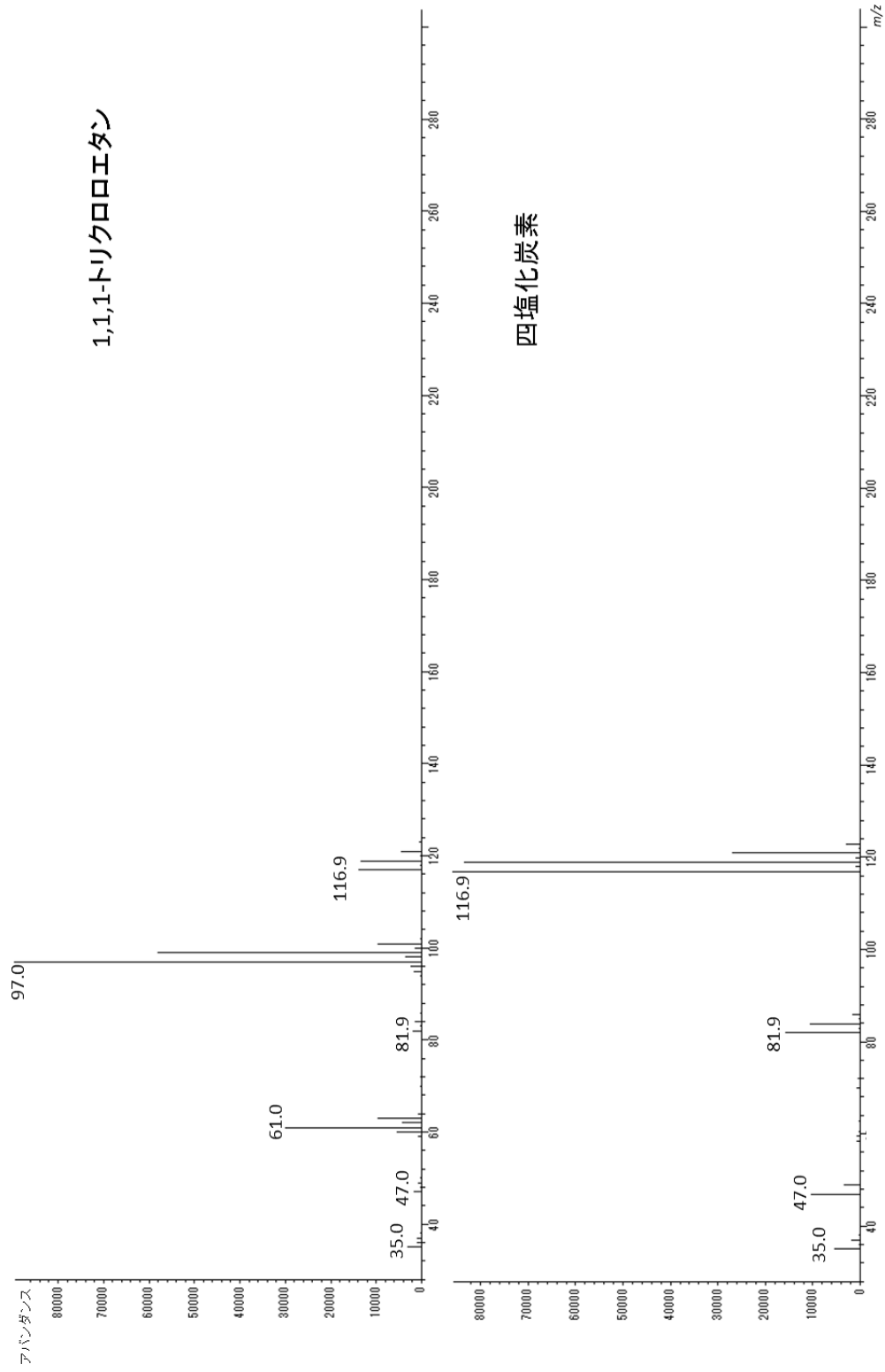


図6 1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素のマススペクトル (m/z 29-300)

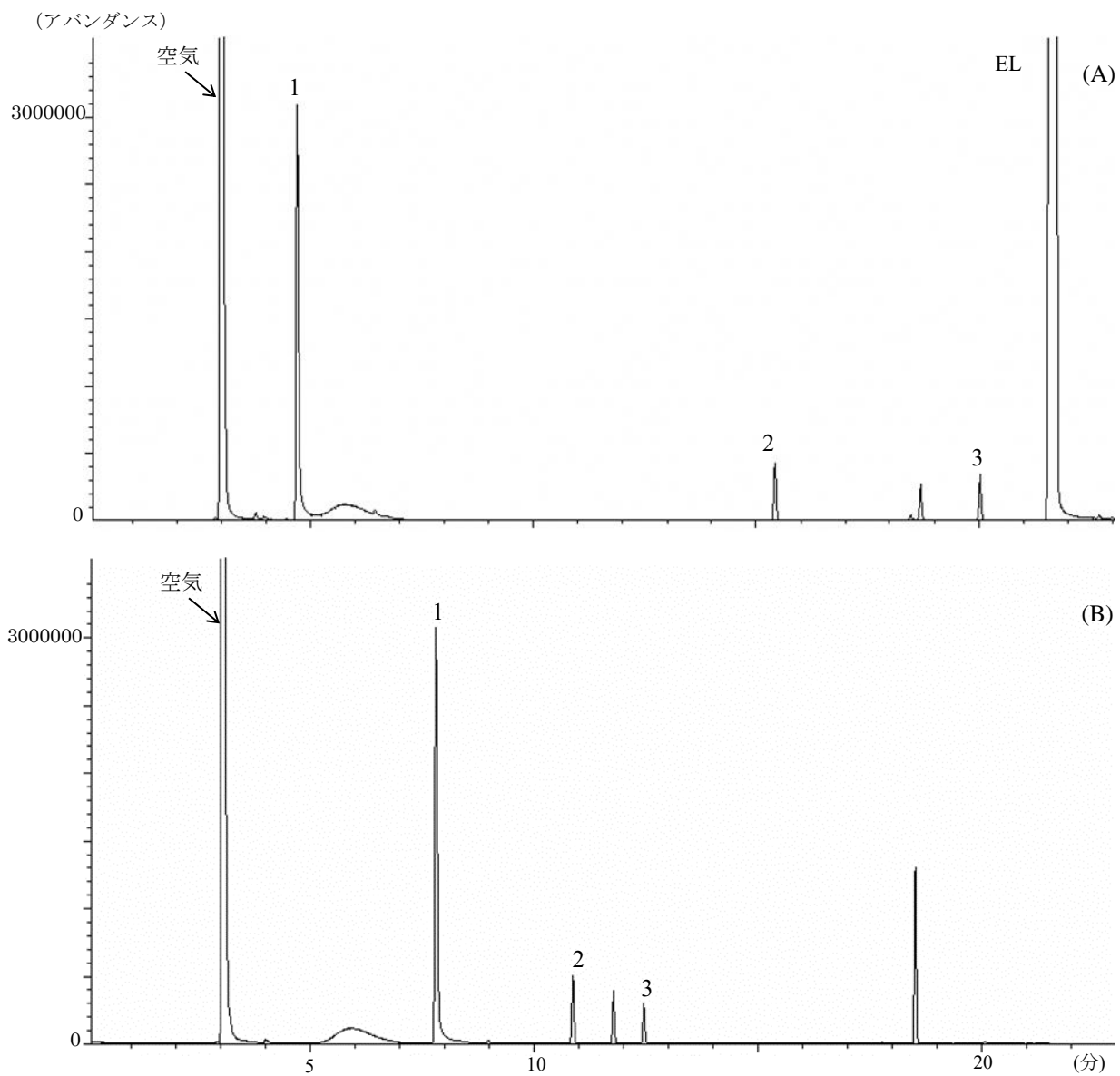


図7 溶解溶媒にELを用いたPCE、TCE及びMeOHのクロマトグラム

(A):Rxi-624Sil MS カラムを用いた分析、(B):VF-WAXms カラムを用いた分析、1:MeOH、2:TCE、3:PCE

標準溶液は MeOH5 mL に混合標準液 200 μ L を添加し作製した。

(B)の分析では、EL の溶出時間の直前から MS 部のフィラメント電流を切った。

EL は東京化成製を用いた。

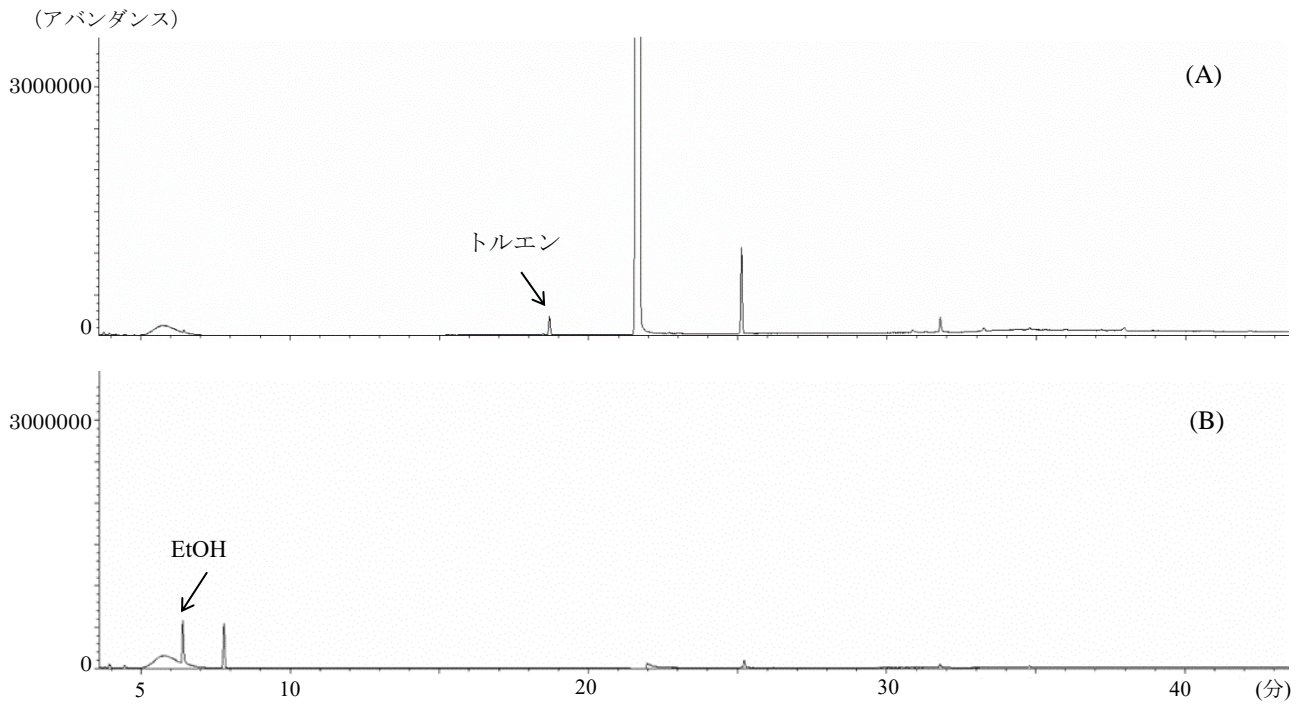


図 8 メーカーによる EL の不純物の違い

(A): 東京化成製、(B): 関東化学製 鹿 1 級

(B)の分析では、EL の溶出時間 (21.4~21.9 分)の間 MS 部のフィラメント電流を切った。

Rxi-624Sil MS カラムを使用した。

GC/MS のオープン条件は次の通り: 35°C (5 分) → 5°C/分 → 170 °C → 20°C/分 → 200°C (10 分)

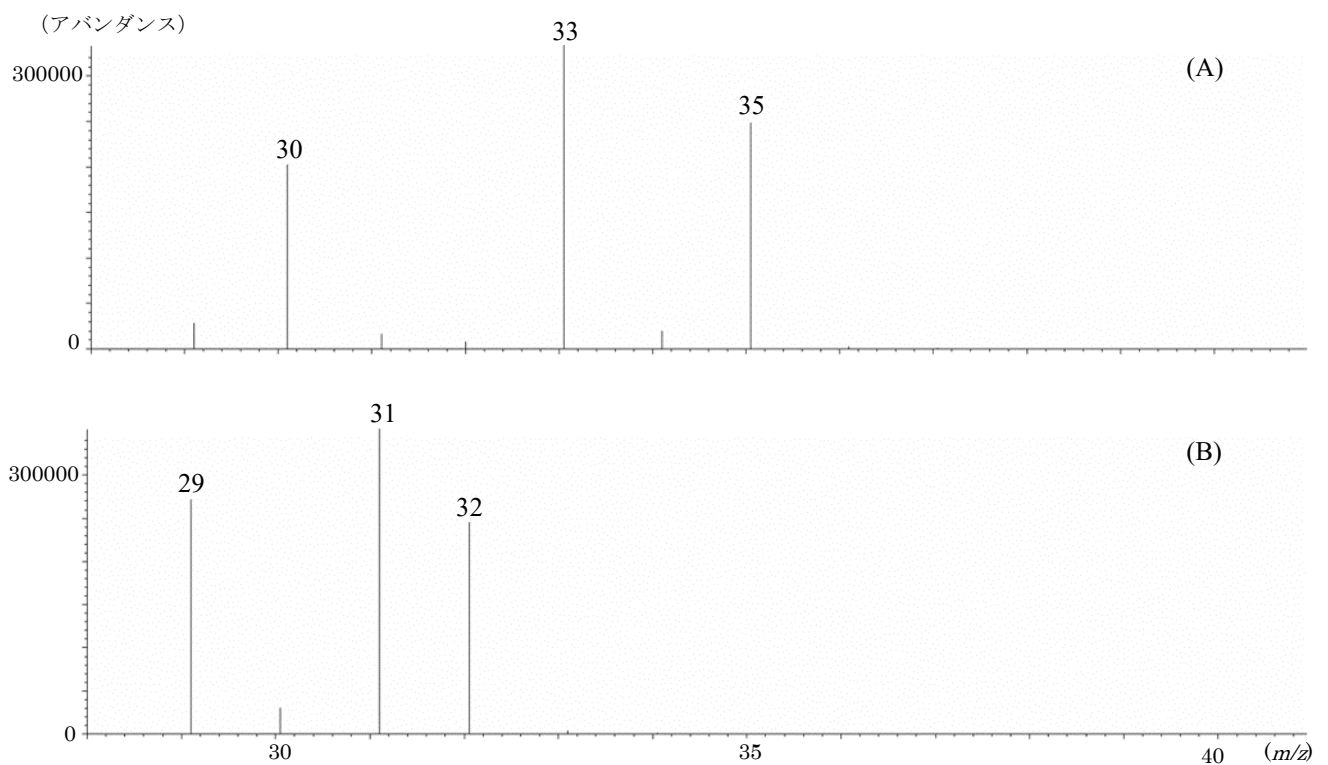


図 9 MeOH-d₃ 及び MeOH のマススペクトル

(A) : MeOH-d₃、(B) : MeOH

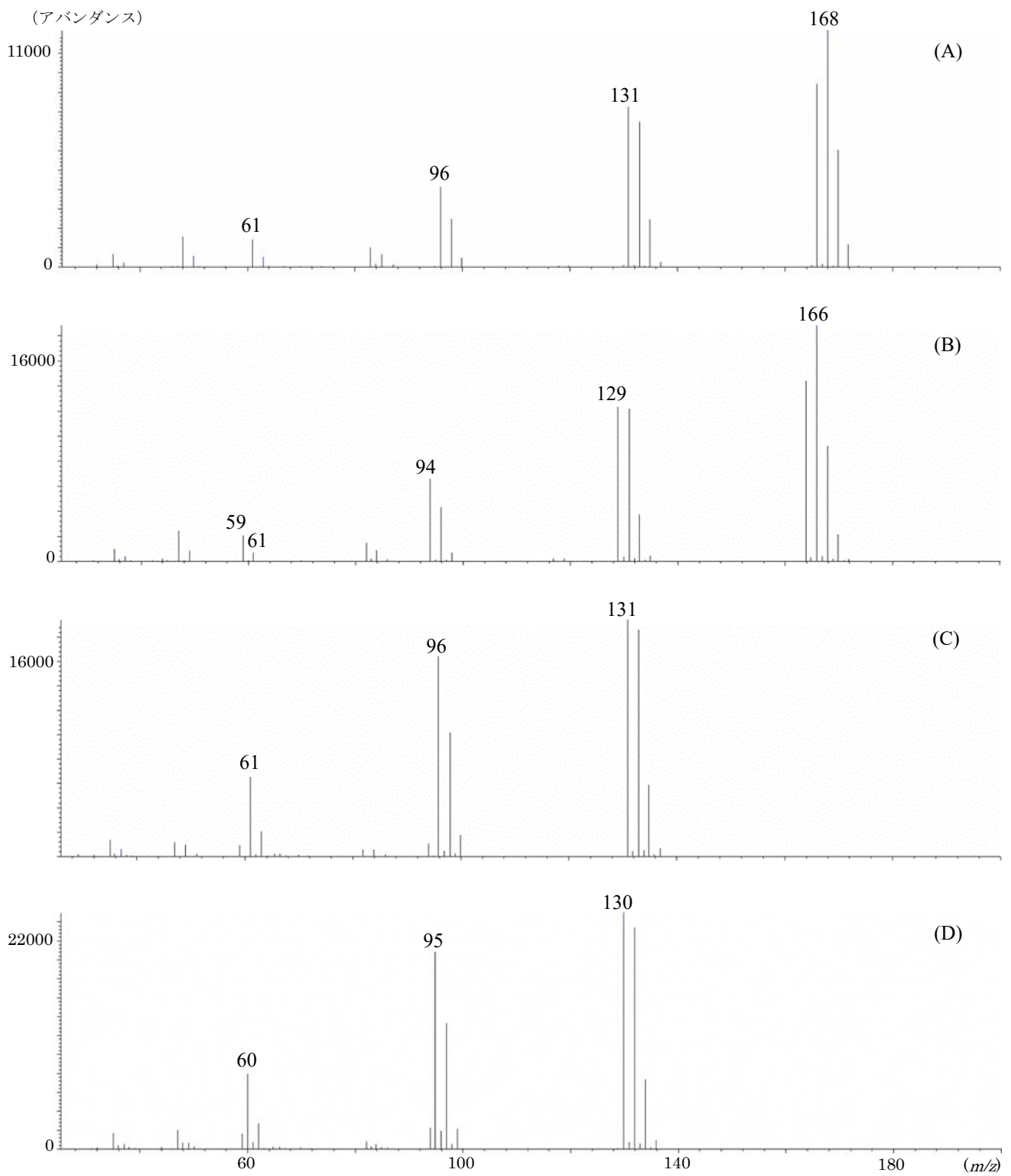


図 10 PCE- $^{13}\text{C}_2$ 、PCE、TCE-d 及び TCE のマススペクトル
 (A) : PCE- $^{13}\text{C}_2$ 、(B) : PCE、(C) : TCE-d、(D) : TCE

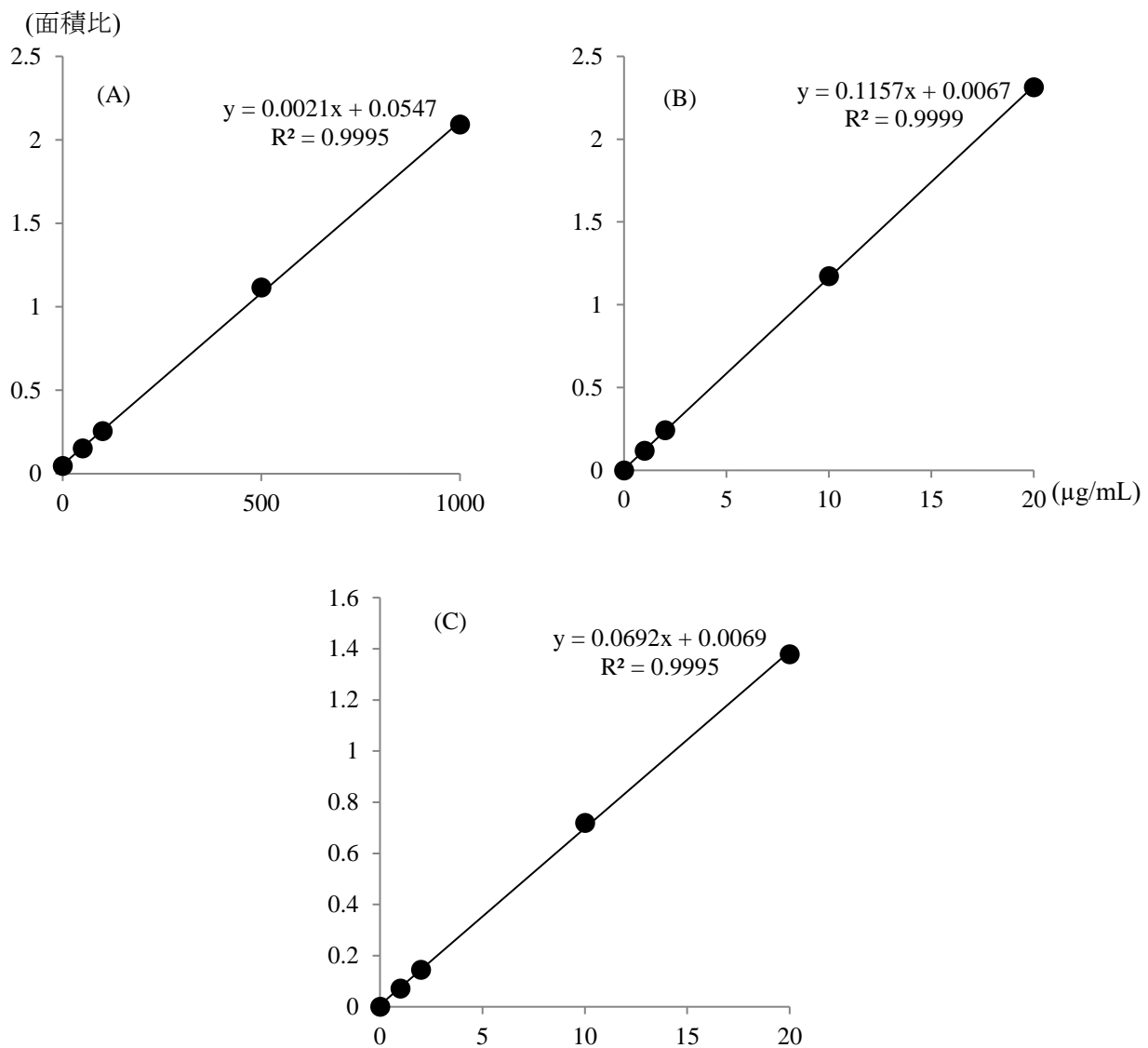


図 11 検量線

(A):MeOH(MeOH-d₃で補正)、(B):TCE(TCE-dで補正)、(C):PCE(TCE-dで補正)

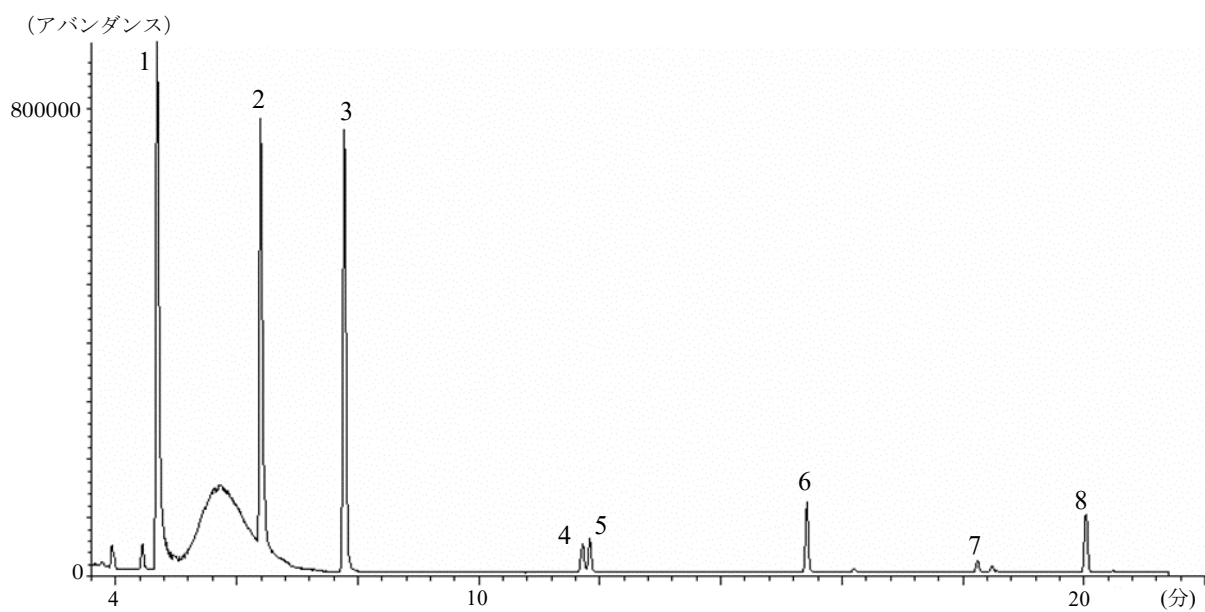


図 12 PCE、TCE、MeOH と他成分の分離

1:MeOH、2:EtOH(EL 由来+添加)、3:2-PrOH+ EL 由来の未知物質、4:MEK、5:EA、6:TCE、
7:MIBK、8:PCE

EL は関東化学製鹿 1 級を用いた。

Rxi-624Sil MS カラムを使用した。

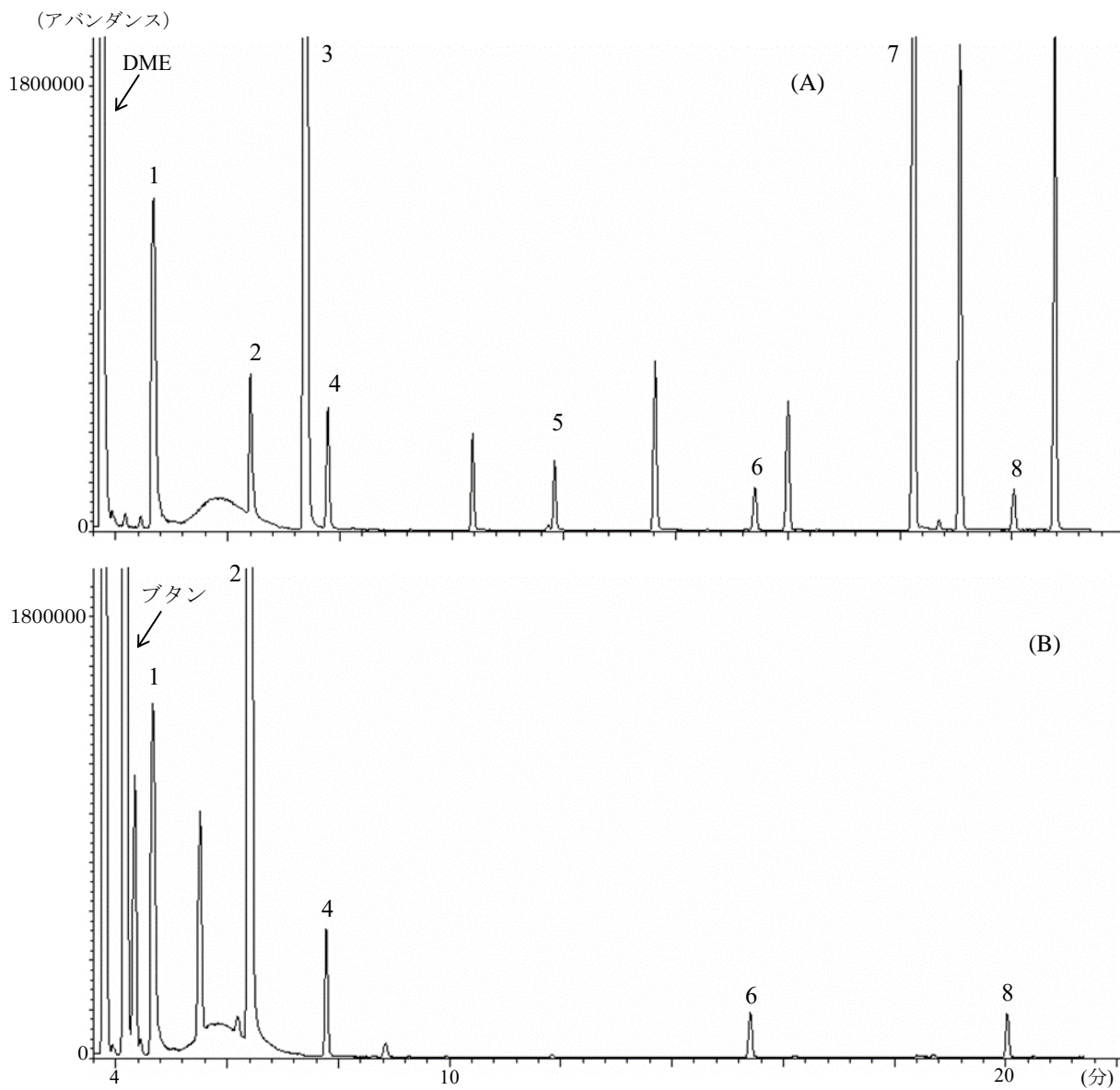


図 13 標準添加試料の TIC クロマトグラム

(A): 試料 1、(B): 試料 2、1: MeOH+ MeOH-d₃、2: EtOH (試料由来+EL 由来)、3: アセトン、
4: EL 由来の未知物質、5: EA、6: TCE+ TCE-d、7: MIBK、8: PCE+PCE-¹³C₂

EL は関東化学製鹿 1 級を用いた。

Rxi-624Sil MS カラムを使用した。

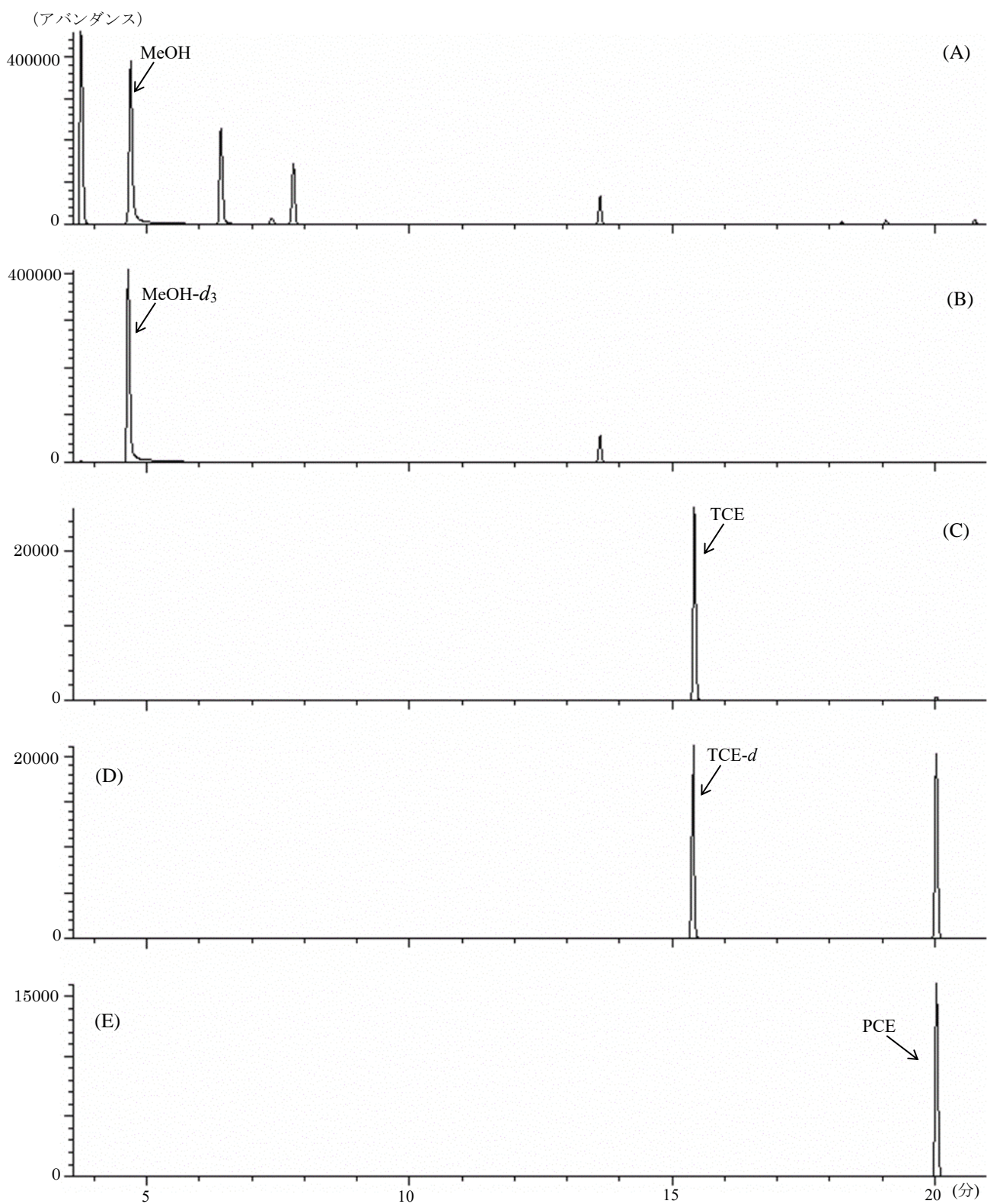


図 14 試料 1 の抽出イオンクロマトグラム

(A): m/z 31、(B): m/z 33、(C): m/z 130、(D): m/z 131、(E): m/z 164

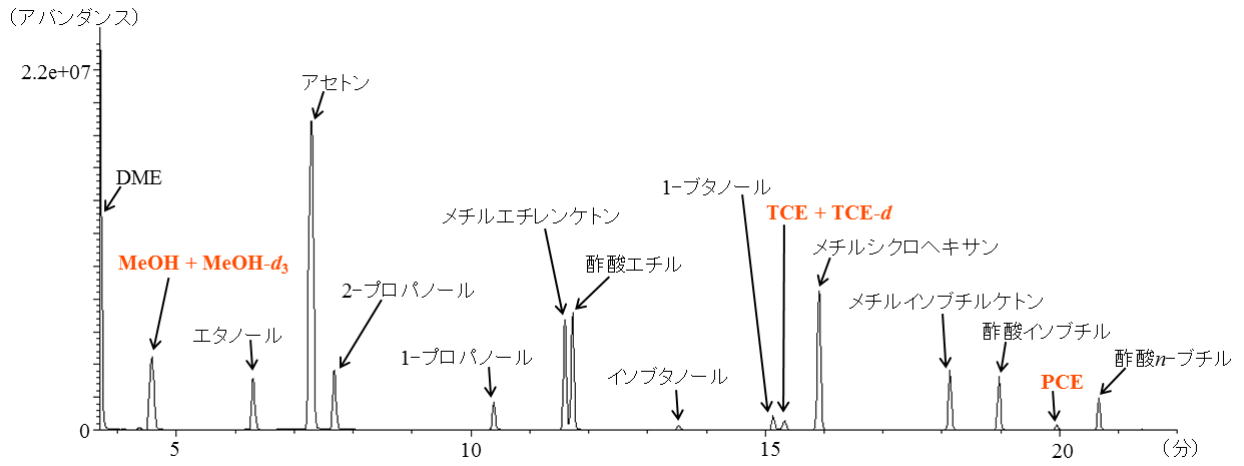


図 15. 試料 A の TIC クロマトグラム例 (機関①)

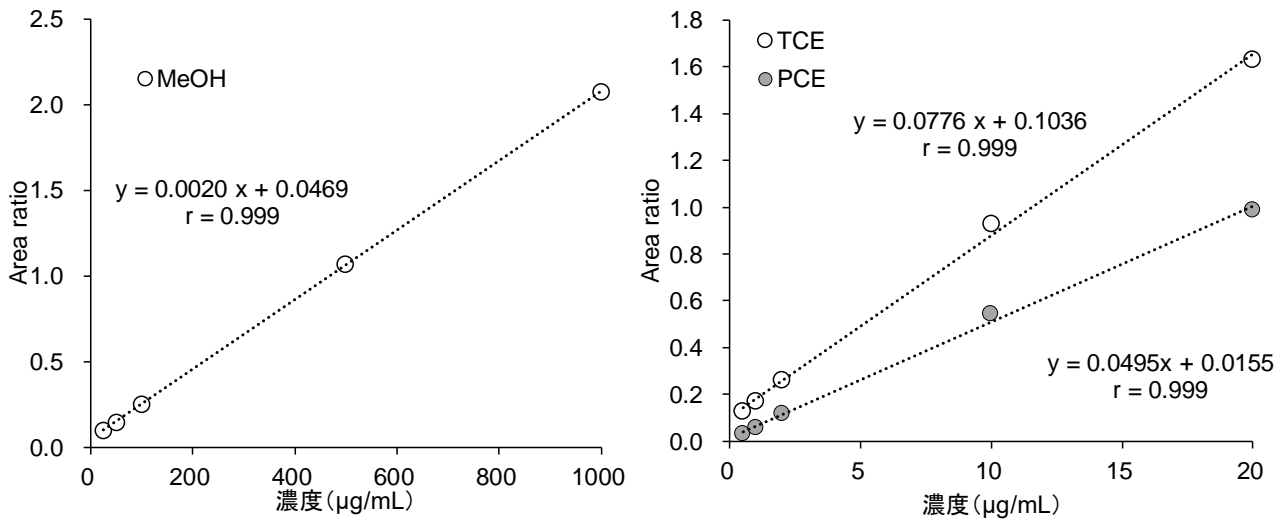


図 16. 各化合物の検量線例 (機関②)

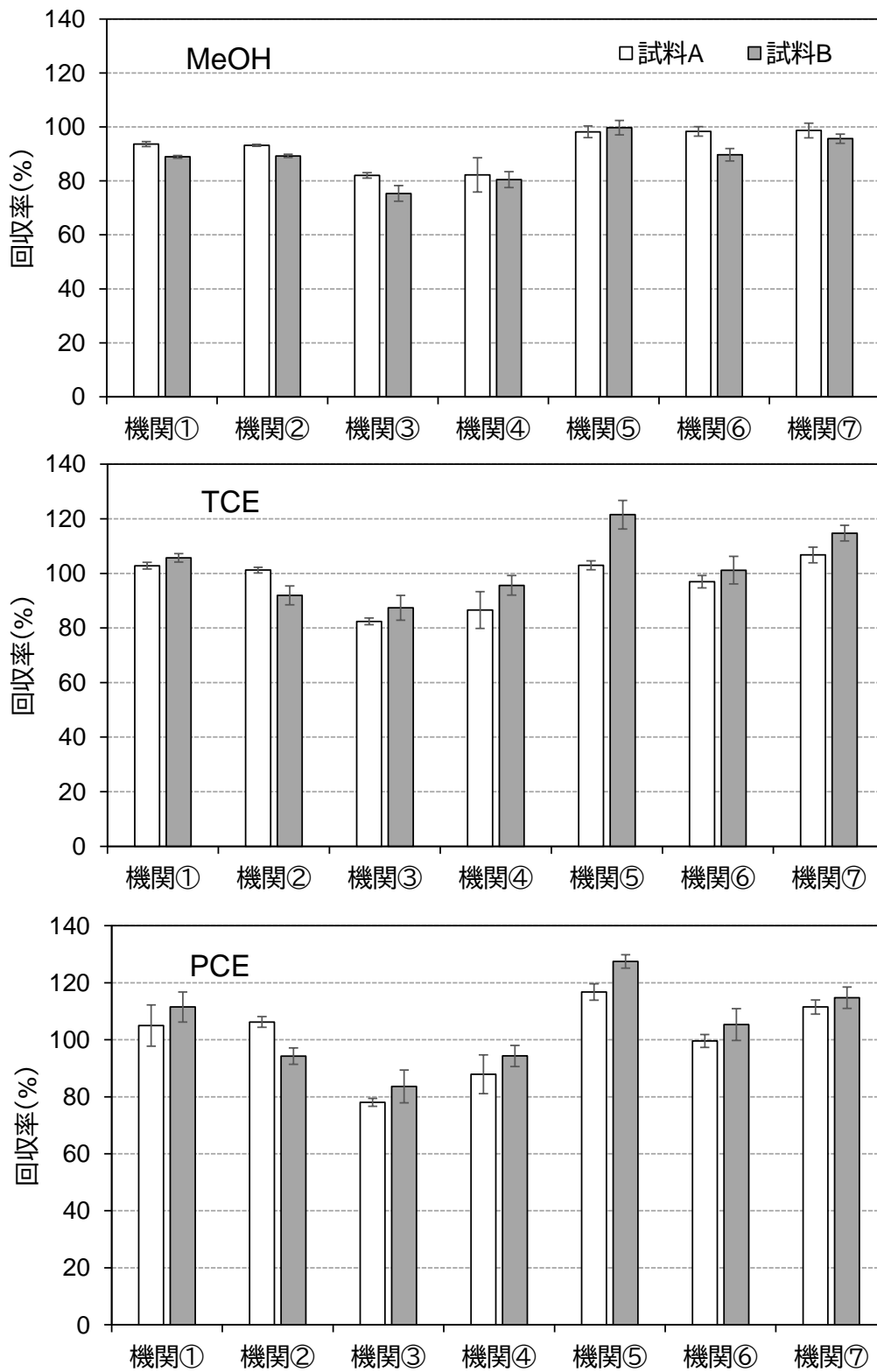


図 17. 各機関における回収率 (%) (エラーバーは標準偏差)