

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究年度終了報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

家庭用品中の揮発性有機化合物類の試験法及びその実態に関する研究

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では家庭用エアゾル製品の噴射剤に発がん性のある塩化ビニル（VC）モノマーを使用させない目的で昭和49年から規制されているが、現行の試験法は規制制定当時から改定されておらず、噴射ガスの赤外吸収スペクトルを測定する方法はVC以外の成分が含まれる場合の判定が難しく、また定量的に測定することはできない。本研究では家庭用エアゾル製品中の噴射ガスに含まれるVCを定量的に測定する方法として、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）法を開発することを目的とする。

本年度はVCの捕集方法として溶媒による液体捕集及びキャピラリーカラムによる噴射ガス成分とVCの分離について検討した。

VCの分析に影響を及ぼさない安全性の高い高沸点溶媒である乳酸エチル（EL）及びジメチルスルホキシド（DMSO）を用いて液体捕集の検討を行った結果、EL、氷冷したEL及びDMSOでのVCの回収率は、それぞれ54%、67%及び64%、相対標準偏差（RSD）は1.3%、1.6%及び4.5%であった。DMSOの相対標準偏差が高い傾向が見られたが、室温における回収率はELより10%高かった。

GC/MS分析では最も一般的に使用されるカラムであるWall Coated Open Tubular（WCOT）カラム3種及び多孔質ポリマーやシリカなどの固相を固定したカラムで、常温でガス状の物質の分析に多く用いられるPorous Layer Open Tubular（PLOT）カラム3種についてVC及び噴射ガス成分の分離を検討した結果、PLOTカラムはWCOTカラムより分離が良好で、本分析法に適していた。PLOTカラムでは、VCはGS-GasProで最も良好に分析されたが、固相の結合シリカの組成は公開されておらず、また膜厚の記載もされていないため、試験法で使用することは困難であると考えられた。CP-PoraBOND Q PTのカラム長25 mでは噴射剤の成分により保持時間やピーク形状が変動することが確認されたが、カラム長50mを用いることによりこれらの変動は軽減され、ジメチルエーテル（DME）及び液化石油ガス（LPG）との分離も良好であった。

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、家庭用エアゾル製品の噴射剤に発がん性のある塩化ビニル(VC)モノマーを使用させない目的で昭和49年に規制され試験法が定められた。現行の試験法は家庭用エアゾル製品の噴射ガスを赤外吸収スペクトル測定用ガスセルに導入しVC特有の赤外吸収スペクトルを測定するが、VC以外の成分が含まれる場合の判定は難しく、定量的に測定することはできない。

本分担研究は、家庭用品規制法における家庭用エアゾル製品中の噴射ガスに含まれるVCを定量的に測定する方法として、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)法を開発することを目的とする。

本年度は、VCの捕集方法として液体捕集を検討し、HS-GC/MS法におけるキャピラリーカラムの検討を行ったので報告する。

B. 研究方法

B1. 試薬類

VC標準溶液はシグマアルドリッチ製2000 µg/ml(メタノール溶液)を用いた。ジメチルスルホキシド(DMSO)及び乳酸エチル(EL)は関東化学製残留溶媒試験用を用いた。

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、GC/MSはアジレントテクノロジー製7890B及び5977Bを用いた。

キャピラリーカラムはWall Coated Open Tubular(WCOT)カラムとしてRESTEK製Rxi-624Sil MS(60 m, 0.32 mm, 1.8 µm)、アジレントテクノロジー製VF-WAXms(60 m, 0.32 mm, 0.5 µm)、Phenomenex製ZB-1MS(60 m, 0.32 mm, 1.0 µm)を用い、Porous Layer Open Tubular(PLOT)カラムとしてアジレントテクノロジー製CP-PoraBOND U(30 m, 0.32 mm, 7 µm)、GS-GasPro(30 m, 0.32 mm)、CP-PoraBOND Q PT(パーティクルトラップ一体型、内径0.32 mm、膜厚5 µm)の25 m及び50 mを用いた。

試料としてジメチルエーテル(DME)及び液化石油ガス(LPG)を噴射剤に用いた市販の家庭用エアゾル製品(2製品)及び溶媒を既知濃度添加して作製したエアゾル製品(1製品)を用いた(表1)。

B2. 試験方法

B2-1. VCの液体捕集の検討

塩化ビニル(VC)標準溶液2000 µg/mLの10 µLを注入し、窒素を30 mL/分の流量で10分間通気してバブラー内の溶媒25 mLに捕集した(図1)。この溶液を正確に5 mLヘッドスペースバイアルに採り、PTFE付きアルミキャップで密栓したのちヘッドスペースGC/MS(HS-GC/MS)法で分析した。溶媒には乳酸エチル(EL)、氷冷したEL及びジメチルスルホキシド(DMSO)を用い、繰り返し4回ずつ測定した。分析は表2の条件でキャピラリーカラムにRestek製Rxi-624Sil MS(60 m×0.32 mm、1.8 µm)を使用して行った。

B2-2. WCOTカラムによる分離の検討

表1の検体番号1及び2のエアゾル製品の噴射ガスを125 mL 真空捕集瓶に捕集し(図2)、そこにVC標準溶液2000 µg/mLの1 µLを添加したのち窒素を30 mL/分の流量で10分間通気してDMSO 25 mLに捕集した(図3)。この溶液の5 mLを正確にヘッドスペースバイアルに採り、PTFE付きアルミキャップで密栓したのち、表2の条件で3種類のWCOTカラムを用いて分析を行った。

また、LPGを噴射剤に用いたエアゾル製品の噴射ガスを捕集した125 mL 真空捕集瓶にVC標準液2000 µg/mLの1 µL、5 µL及び10 µLを添加し、窒素を100 mL/分の流量で3分間通気してDMSO 25 mLに捕集した溶液について、ZB-1MSカラムを用いて上記同様にHS-GC/MS法で分析し検量線を作成した。

B2-3. PLOT カラムによる分離の検討

窒素、表1の検体番号1及び3のエアゾル製品の噴射ガスを125 mL 真空捕集瓶に捕集し(図2)、そこにVC標準溶液2000 µg/mLの5 µLを添加したのち窒素を100 mL/分の流量で3分間通気してDMSO 25 mLに捕集した(図3)。この溶液の5 mLを正確にヘッドスペースバイアルに採り、PTFE付きアルミキャップで密栓したのち、表3の条件で4種類のPLOTカラムを用いて分析を行った。

C. 結果及び考察

C1. VCの液体捕集の検討

HS-GC/MS法によるVCの分析に影響を及ぼさない安全性の高い高沸点溶媒であるEL及びDMSOを用いて液体捕集の検討をした。EL、氷冷したEL及びDMSOでのVCの回収率は、それぞれ54%、67%及び64%、相対標準偏差(RSD)は1.3%、1.6%及び4.5%であ

った。DMSOの相対標準偏差が高い傾向が見られたが、室温における回収率はELより10%高かった(表4)。

C2. WCOT カラムによる分離の検討

WCOTカラムはポリシロキサンやポリエチレングリコールなどの液相を固定したカラムで、GC/MS分析では最も一般的に使用されるカラムである。

今回検討したWCOTカラムでは、VCがRxi-624Sil MSで4.00分、VF-WAXmsで3.35分、ZB-1MSで3.58分に検出された。いずれのカラムもVCの保持が弱く、噴射剤のDME及びLPGに含まれるブタン等と接近して検出された。特にRxi-624Sil MSではLPGに大量に含まれるブタン等とVCの保持時間が重なり、VC特有の m/z 62及び64のイオンを用いてもVC測定は困難であった。VF-WAXmsでは m/z 62及び64のイオンを用いることによりDME及びLPGと分離して測定することが可能であったが、ヘキサンと保持時間が重なり、ヘキサンを含むエアゾル製品では定量値が高く出る可能性が示唆された。ZB-1MSでは、VCはトータルイオンカレント(TIC)クロマトグラムでは分離ができなかったが、 m/z 62の抽出イオンクロマトグラムでDME、LPGや製品由来の物質と分離して分析された(図4)。また、ZB-1MSを用いて得られた検量線は、25°Cの時の気体濃度6.26~62.6 ppm(0.016~0.16 mg/L)の範囲で $R^2=0.9952$ と良好であった(図5)。

C3. PLOT カラムによる分離の検討

PLOTカラムは多孔質ポリマーやシリカなどの固相を固定したカラムで、常温でガス状の物質の分析に多く用いられ、

近年固相の固定を改良することにより GC/MS でも使用可能となってきた。大野ら²⁾はポリ VC 製品中の VC を多孔質ポリマーが固定された PLOT カラムで分析し、良好な結果を得ている。そこで本年度は PLOT カラムのうち、極性のあるスチレングリコールメタクリレートポリマーを固定した CP-PoraBOND U 及び無極性のスチレンジビニルベンゼンポリマーを固定した CP-PoraBOND Q PT、結合シリカを固定した GS-GasPro を比較検討した。

比較検討にあたり、PLOT キャピラリーカラムの長さを 30 m、内径を 0.32 mm に固定して、3 種類の固相で分析を行った。CP-PoraBOND Q PT はパーティクルトラップがカラムの前後に各 2.5 m 装着されているため、カラム長を 30 m として分析を行った。PLOT キャピラリーカラムでは、VC は CP-PoraBOND U で 4.15~4.48 分(図 6)、CP-PoraBOND Q PT で 4.88~4.95 分(図 7)、GS-GasPro で 6.94 分(図 8)と WCOT カラムと比較して強く保持され、DME 及び LPG との分離は良好であった。ポラスポリマーを固定した CP-PoraBOND U 及び CP-PoraBOND Q PT では噴射剤の成分により保持時間やピーク形状が変動することが確認され、その傾向は極性の高い CP-PoraBOND U で顕著であった。GS-GasPro は噴射剤の成分により保持時間やピーク形状が変動せず良好に分析されたが、WCOT カラムや他の PLOT カラムで検出された捕集溶媒の DMSO は検出されなかった。GS-GasPro は噴射剤中の塩化ビニルを良好に分析することができるが、固相の結合シリカの組成は公開されてお

らず、また膜厚の記載もされていない。家庭用品規制法における試験法ではカラムの固定相の組成等が明らかでなければならぬため、今後本研究ではスチレンジビニルベンゼンポリマーを固定した CP-PoraBOND Q PT を中心に検討を進めることとした。

CP-PoraBOND Q PT について、カラム長 50 m (パーティクルトラップを含む長さ 55 m) で分析した結果、VC は 9.96~10.02 分に検出され、25 m の時と比べて噴射剤の成分による保持時間やピーク形状の変動が軽減された(図 9)。また、TIC クロマトグラムでも DME 及び LPG と分離して検出された(図 10)。

D. まとめ

家庭用エアゾル製品中の噴射ガスに含まれる VC を定量的に測定する試験法を開発する目的で、キャピラリーカラムを用いた HS-GC/MS 法を検討した。

溶媒による VC の捕集を検討した結果、室温における DMSO の回収率は EL と比べて 10% 高く、溶媒による捕集では DMSO が適していると考えられた。

キャピラリーカラムによる噴射ガス成分と VC の分離を検討した結果、PLOT カラムは WCOT カラムより分離が良好で、本分析法に適していた。

PLOT カラムでは、VC は GS-GasPro で最も良好に分析されたが、固相の結合シリカの組成は公開されておらず、また膜厚の記載もされていないため、試験法で使用することは困難であると考えられた。CP-PoraBOND Q PT のカラム長 25 m では噴射剤の成分により保持時間やピーク形

状が変動することが確認されたが、カラム長 50m を用いることによりこれらの変動は軽減され、DME 及び LPG との分離も良好であった。

2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1)

E.2 学会発表

- 1)

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
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) 大野浩之、六鹿元雄、河村葉子、鈴木昌子、青山大器、ヘッドスペース-GC/MS によるポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデン製品中の塩化ビニルおよび塩化ビニリデンの分析、食品衛生学雑誌、46、8-12、2005

表 1 試料リスト

| No. | 製品 | 用途 | 噴射剤 | 成分 |
|-----|--------|---------------|-----|---|
| 1 | エアゾル製品 | シミ・ヨゴレ落し(業務用) | DME | メタノール、非イオン系界面活性剤 |
| 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 | 作製品 | DME | メタノール(5%)、トリクロロエチレン(0.1%)、テトラクロロエチレン(0.1%)、アセトン(48%)、酢酸イソブチル(5%)、酢酸n-ブチル(5%)、酢酸エチル(5%)、メチルエチルケトン(5%)、エタノール(5%)、1-プロパノール(5%)、2-プロパノール(5%)、1-ブタノール(5%)、メチルシクロヘキサン(1%)、イソブタノール(1%) |

表 2 WCOT 型カラムの HS/GC-MS 条件

| | |
|--------------------|--|
| 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℃、190℃ |
| GC-MS | |
| 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 | SCAN (m/z 20-300) |

表 3 PLOT 型カラムの HS/GC-MS 条件

| | |
|--------------------|------------------------------|
| HSオートサンプラー | |
| 加熱温度及び時間 | 30°C、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 °C、190 °C |
| GC-MS | |
| オープン温度 | 50°C (2分) →10°C/分→250°C (5分) |
| 注入口温度及び注入法 | 200°C、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°C、230°C |
| 測定モード | SCAN (m/z 20-300) |

表 4 各溶媒の回収率 (%)

| | EL(室温) | EL(氷冷) | DMSO(室温) |
|--------|--------|--------|----------|
| 1 | 55 | 65 | 69 |
| 2 | 55 | 68 | 64 |
| 3 | 54 | 67 | 62 |
| 4 | 54 | 67 | 61 |
| 平均 | 54 | 67 | 64 |
| RSD(%) | 1.3 | 1.6 | 4.5 |

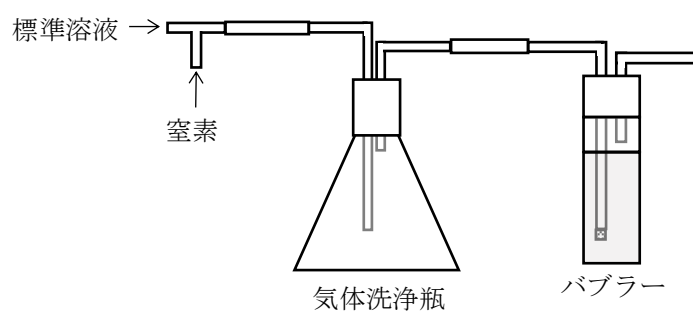


図 1 塩化ビニルモノマーの捕集方法

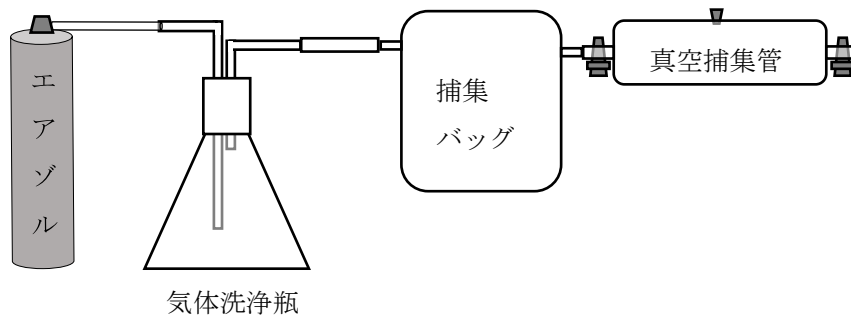


図2 エアゾル製品の噴射ガスの捕集方法

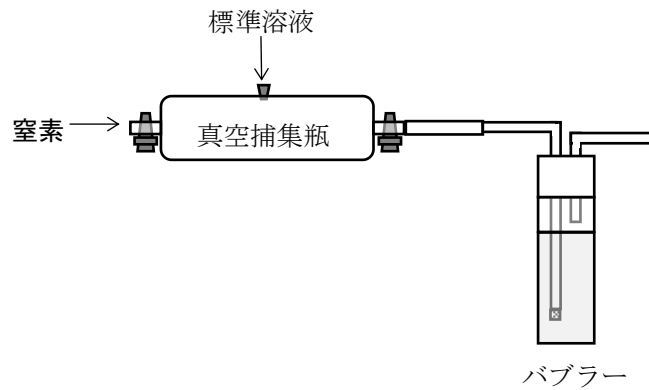


図3 真空捕集瓶からの気体の捕集方法

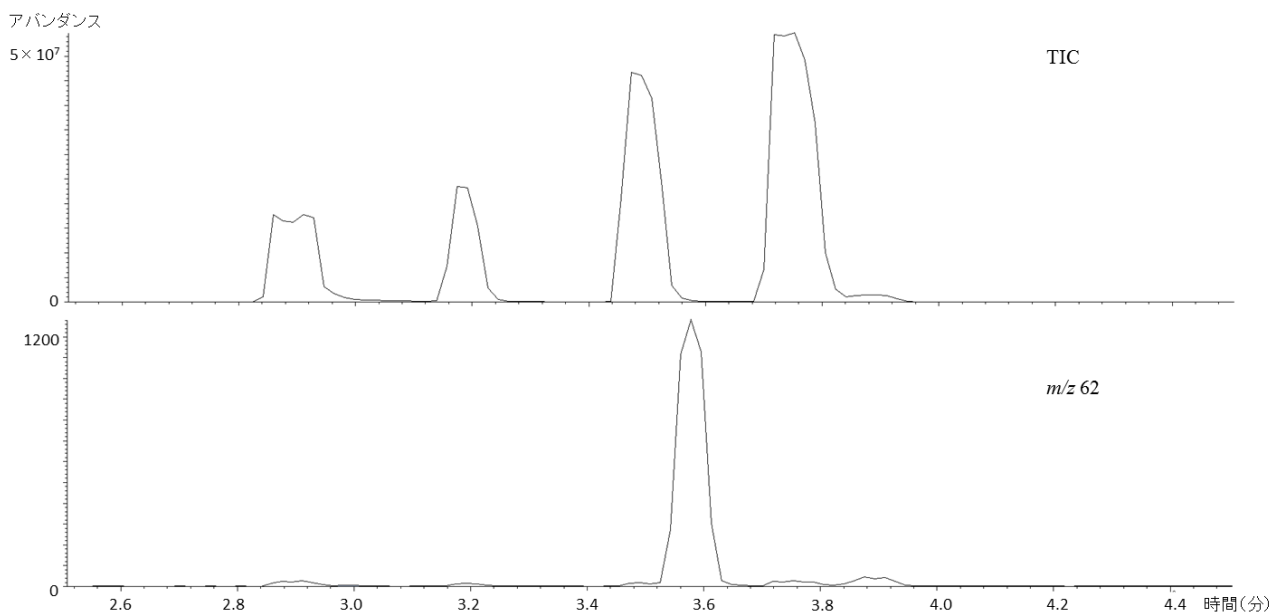


図4 ZB-1MS を用いた試料中の VC のクロマトグラム

試料 2 (噴射剤: LPG) の噴射ガス 125 mL に VC2000 $\mu\text{g/mL}$ を 10 μL 添加したもの (気体濃度 62.6 ppm)

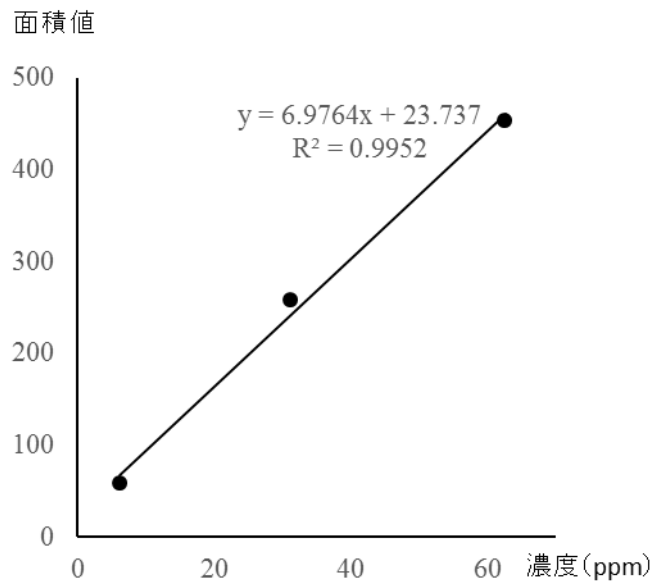


図5 VCの検量線

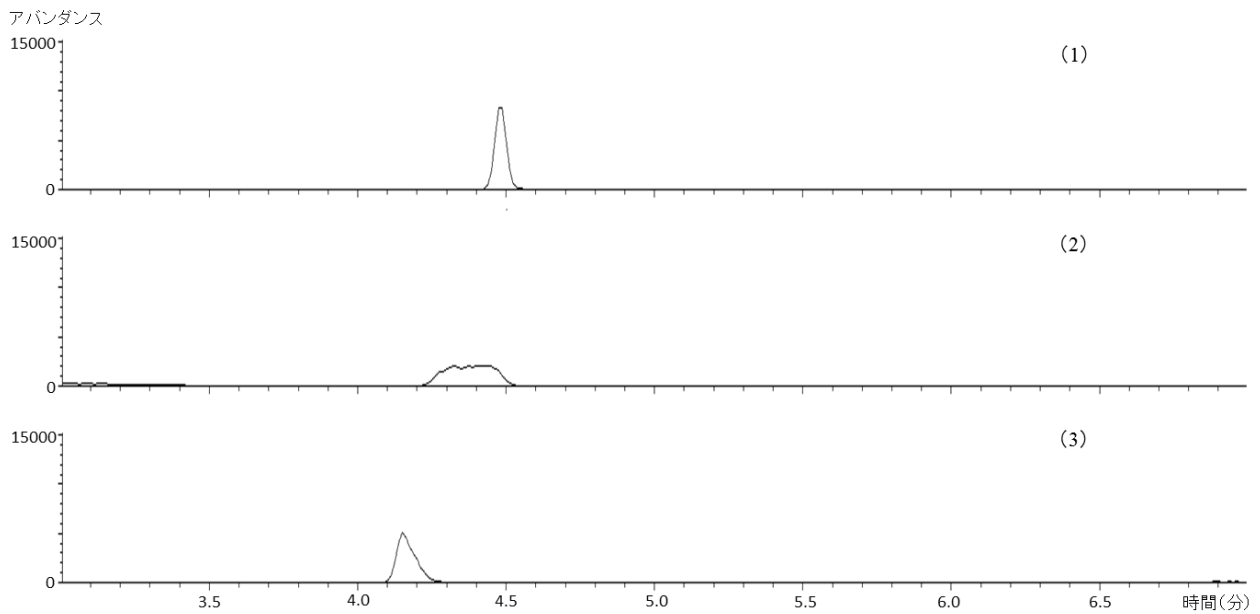


図6 CP-PoraBOND U (カラム長:30 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム (m/z 62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤: DME)、(3) 試料2 (噴射剤: LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000 $\mu\text{g/mL}$ を 5 μL 添加したもの (気体濃度 31.3 ppm)

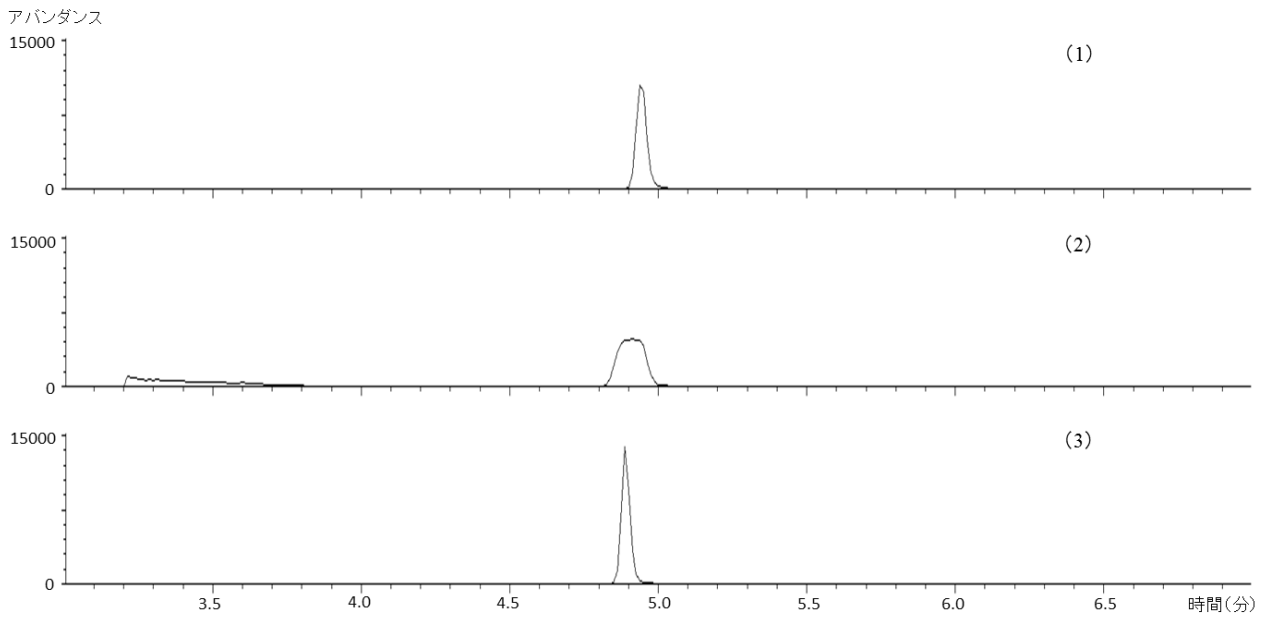


図7 CP-PoraBOND Q (カラム長:25 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム(m/z 62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤: DME)、(3) 試料2 (噴射剤: LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を 5 μL 添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)

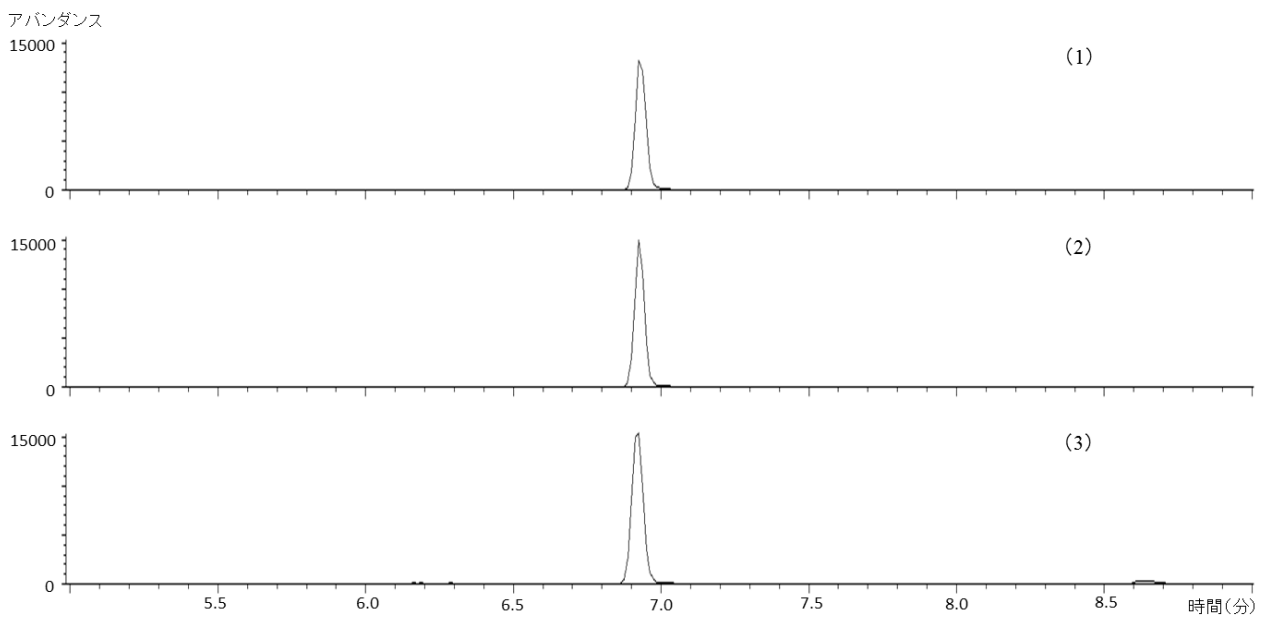


図8 GS- GasPro (カラム長:30 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム(m/z 62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤: DME)、(3) 試料2 (噴射剤: LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を 5 μL 添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)

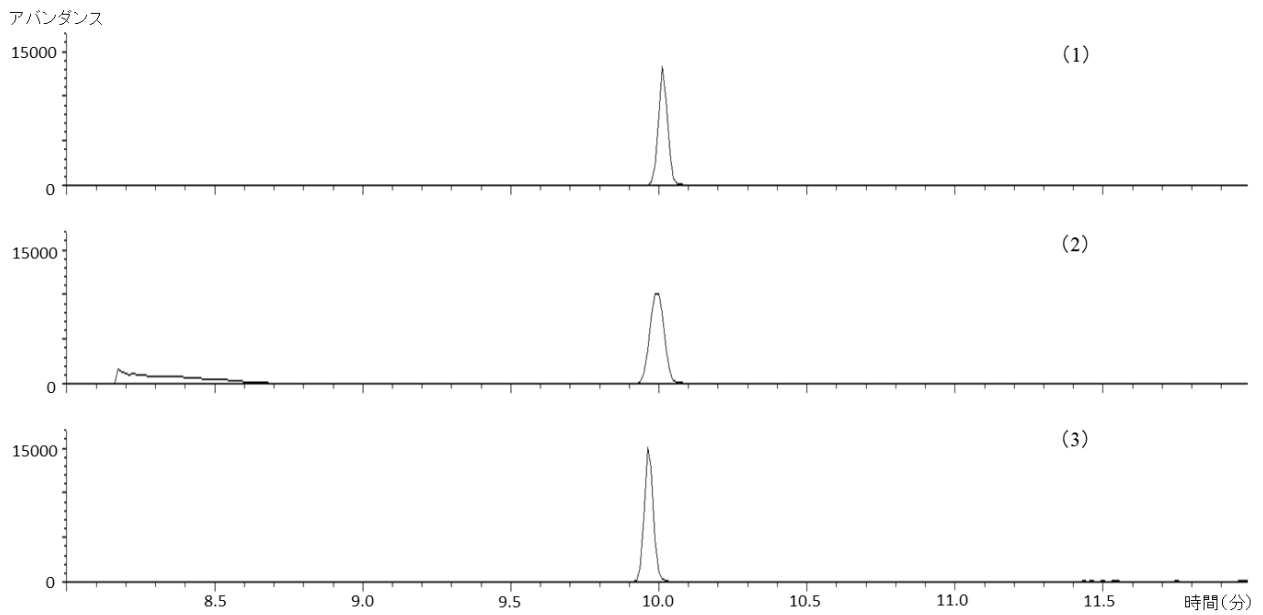


図9 CP-PoraBOND Q (カラム長:50 m)を用いた VC の抽出イオンクロマトグラム(m/z 62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤 : DME)、(3) 試料2 (噴射剤 : LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000 $\mu\text{g/mL}$ を 5 μL 添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)

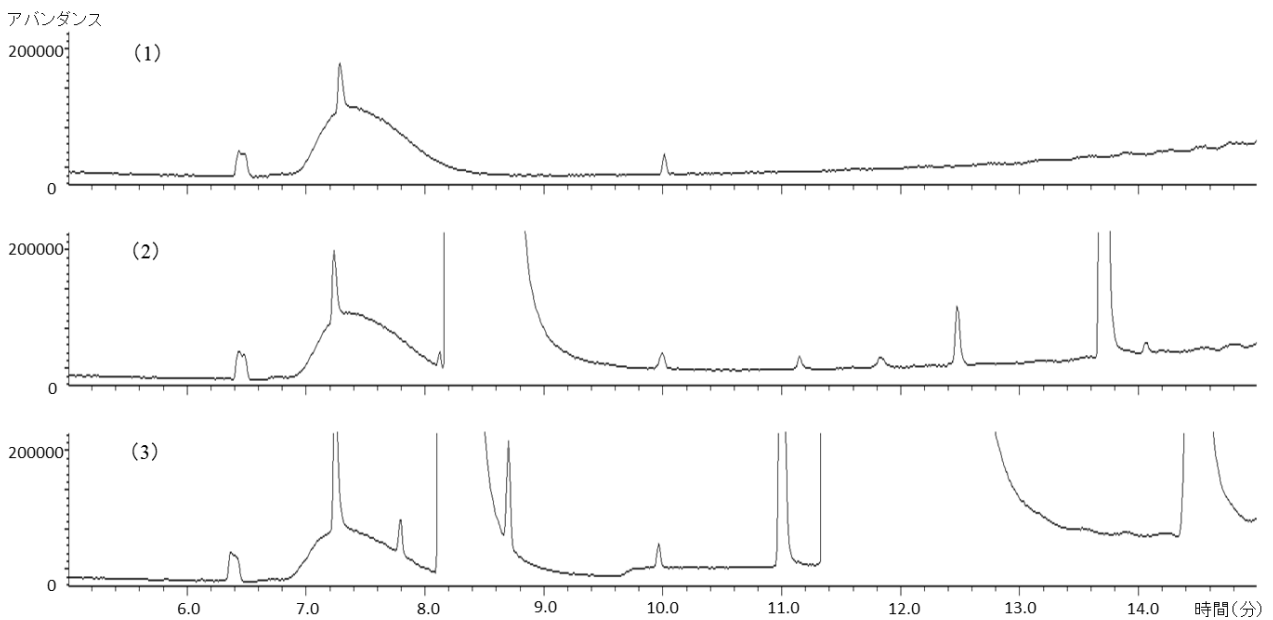


図10 CP-PoraBOND Q (カラム長:50 m)を用いた VC の TIC クロマトグラム(m/z 62)

(1) 窒素、(2) 試料3 (噴射剤 : DME)、(3) 試料2 (噴射剤 : LPG)

窒素及び噴射ガス 125 mL に VC2000 $\mu\text{g/mL}$ を 5 μL 添加したもの(気体濃度 31.3 ppm)