

---

短報

---

GC/MS 分析による防水スプレー  
中溶剤の一斉定量

長谷川一夫, 宇都宮暁子, 森康明

## Simultaneous Determination of Solvents in Waterproof Spray by GC/MS Analysis

Kazuo HASEGAWA, Akiko UTSUNOMIYA  
and Yasuaki MORI

## はじめに

1992～1993年の冬に咳、呼吸困難等を主症状とする防水スプレーによる中毒事故が多発した。厚生省はこれらの事故の主原因が、防水スプレーに含まれる 10μm 以下のはつ水剤によるものと報告した<sup>1)</sup>。しかしながら、防水スプレーにははつ水剤以外に溶剤及び噴射剤が含まれており、溶剤の多くは多量に暴露されるとめまい、吐き気等の症状を起こすことが知られている<sup>2)</sup>。また、溶剤は屋内に放出されると屋内空気汚染の原因になることが懸念されている<sup>3)</sup>。そこで我々は、家庭用品で規制されているメタノール、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン<sup>4)</sup>、溶剤の中で我が国や WHO で飲料水の基準値またはガイドライン値が設定されているもの<sup>5)～7)</sup>あるいは化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律で規制されているもの<sup>8)、9)</sup>、防水スプレーに使用される可能性のあるもの等を測定対象物質と考え、GC/MS を用いて 47 物質の溶剤の一斉分析法を検討したので報告する。

## 方法

## 1. 試料

1995 年、1996 年及び 1997 年の 1～2 月に県内にお

神奈川県衛生研究所 生活環境部  
〒241-0815 横浜市旭区中尾 1-1-1

いて購入した防水スプレー 71 試料を用いた。

## 2. 試薬

ジクロロメタン、ベンゼンは和光純薬工業の残留農薬試験用、ヘキサンとオクタンは東京化成工業の標準試薬、1,2,3-トリメチルベンゼンは関東化学の 1 級試薬、デカン酸メチル、デカン酸エチル、オクタン酸エチル、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、1,3,5-トリメチルベンゼン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタンは東京化成工業の 1 級試薬、フロン 113 はジーエルサンエンスの試薬、その他の試薬は東京化成工業または和光純薬工業の特級試薬を用いた。

## 3. 装置

GC/MS：ヒュレットパッカード社製 HP5890 型ガスクロマトグラフに同社製質量選択検出器 (MSD) HP 5971 A を装備したものを使用した。

## 3. 測定方法

## 3. 1 定性分析

塩化ナトリウム：氷 (33 : 100) の寒剤を用いて約 -20 ℃ に冷却した三角フラスコ内にノズルを付けた防水スプレーを噴射し、内溶液を捕集した。三角フラスコ内に捕集した試料 0.5g を 50mL のメスフラスコに量り取り、メタノールまたはデカン酸メチルでメスアップした後、その一定量を注射筒にとり、0.45μm のフィルター (ジーエルサイエンス社製 GL クロマトディスク非水系13N) でろ過した。この溶液を GC/MS に注入し、標準物質の保持時間とマススペクトルから溶剤の同定を行った。

## 3. 2 定量分析

定性分析と同様の方法で三角フラスコ内に捕集した試料 0.5g を、内部標準溶液 (4-プロモフルオロベンゼン 1000mg/L デカン酸メチル溶液) 5mL 及びデカン酸メチル約 40mL を入れた 50mL のメスフラスコに精密に秤取り、直ちにデカン酸メチルでメスアップした後、定性分析に用いた方法と同様にろ過を行った。この溶液を直接及び 4-プロモフルオロベンゼン 100mg/L デカン酸メチル溶液で 10 倍希釈したものを 2 回ずつ GC/MS に注入し、SIM 法を用いて 47 物質の測定を行い、検量線から試料中の濃度 (W/W%) を算出した。検量線は測定対象物質の濃度が各々 1.0～1000mg/L (0.0001～0.1W/V%) となるように調製し、同様に操作して作成した。

## 3. 3 GC/MS 測定条件

カラム①：DB-1 (60m×0.32mm×1.0μm)，注入口温度：260 ℃、カラム温度：40 ℃で 7 分、5 ℃/分で 120 ℃、20 ℃/分で 260 ℃まで昇温、260 ℃で 6 分、キャリヤーガス：He 1.0mL/分、注入量：1μL、スプリット比

表1 定量対象物質と測定イオン

No.	物質名	測定イオン (m/z)			No.	物質名	測定イオン (m/z)		
1	methanol	31	29	30	25	cyclopentane	70	55	42
2	trichloroethylene	132	130	134	26	2-methylpentane	71	43	42
3	tetrachloroethylene	166	129	164	27	3-methylpentane	57	56	43
4	dichloromethane	86	84	49	28	hexane	86	57	56
5	trans-1,2-dichloroethylene	96	61	98	29	methylcyclopentane	84	69	56
6	cis-1,2-dichloroethylene	96	61	98	30	1-butanol	56	55	41
7	chloroform	85	83	—	31	1-methoxy-2-propanol	75	45	57
8	1,2-dichloroethane	62	64	98	32	cyclohexane	84	69	56
9	1,1,1-trichloroethane	119	117	97	33	2,2,4-trimethylpentane	99	57	56
10	benzene	78	77	—	34	heptane	100	71	70
11	carbon tetrachloride	119	117	82	35	2,4,4-trimethyl-1-pentene	112	97	69
12	1,4-dioxane	88	58	43	36	4-methyl-2-pentanone	100	85	58
13	1,1,2-trichloroethane	132	134	97	37	methylcyclohexane	98	83	55
14	toluene	92	91	—	38	2,4,4-trimethyl-2-pentene	112	97	69
15	ethylbenzene	106	91	77	39	octane	114	85	84
16	m-xylene	106	91	77	40	3-ethyltoluene	120	105	106
17	p-xylene	106	91	77	41	4-ethyltoluene	120	105	106
18	styrene	104	103	78	42	1,3,5-trimethylbenzene	120	105	119
19	o-xylene	106	91	77	43	2-ethyltoluene	120	105	106
20	ethanol	45	46	43	44	1,2,4-trimethylbenzene	120	105	119
21	2-propanol	45	39	43	45	decane	142	85	99
22	1,1-dichloro-1-fluoroethane	101	81	83	46	2,2,4,6,6-pentamethylheptane	155	99	113
23	pentane	72	57	43	47	1,2,3-trimethylbenzene	120	105	119
24	Freon113	151	101	153	IS	4-bromofluorobenzene*	174	176	95

\*:内部標準物質

1 : 30), SCAN範囲 : 35 ~ 350m/z (又は 20 ~ 200m/z),

カラム② : HP-624 (60m×0.32mm×1.8μm), 注入口温度 : 250 °C, カラム温度 : 40 °Cで 7 分, 5 °C/分で 120 °C, 20 °C/分で 260 °Cまで昇温, 260 °Cで 6 分, キャリヤーガス : He 1.2mL/分, 注入量 : 1μL, スプリット比(1 : 30), SCAN範囲 : 35 ~ 500m/z,

デカン酸メチルを測定溶媒として使用した場合は、デカン酸メチルが溶出する直前から、MS 検出器保護のため MS 検出器を OFF とした。

### 3. 4 定量対象物質及び測定イオン

表1に測定対象物質名と測定イオンを示す。一般に溶剤として使用する恐れのある物質中で家庭用品で規制されている物質が No.1 ~ 3<sup>4)</sup>, 我が国や WHO で飲料水の基準値またはガイドライン値等が設定されている物質が No.2 ~ 11 と No.13 ~ 19<sup>5)~7)</sup>, 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律で規制されている物質が No.2, 3, 7, 8, 10 ~ 12<sup>8), 9)</sup>, 規制の法律等がないが今回用いた試料中に同定された物質が No.20 ~ 47 である。測定イオンは各物質のマススペクトルからイオン強度の大きいものを選択した。表に示したイオンを用いて測定を行い、2個のイオンの定量値が一致することで定量対象物質を確認した。

### 結果および考察

#### 1. 内標準物質の検討

表2に絶対検量法と水道水中の揮発性有機化合物測定で使用されている 4-プロモフルオロベンゼン<sup>10)</sup>を内部標準物質に用いた時の 47 物質それぞれの測定値の変動をまとめて示した。濃度が 1000mg/mL 及び 10mg/L ともに内部標準法を用いる方法が、絶対検量線法と比較して測定値の変動が小さく精度良く測定することができたので、4-プロモフルオロベンゼンを内部標準物質として使用し定量することにした。

表2 4-プロモフルオロベンゼンを使用した内部標準法と絶対検量線法による47物質の測定値変動の比較

方法	測定値 (47物質) の変動係数 (%)		
	1000mg/L		10mg/L
	[n=10]	[n=3]	
内部標準法	範囲	0.2~3.2	0.2~3.2
	平均値	0.9	1.0
絶対検量線法	範囲	9.4~12.0	3.0~10.8
	平均値	11.6	8.0

## 2. 試料を溶解する溶媒の検討

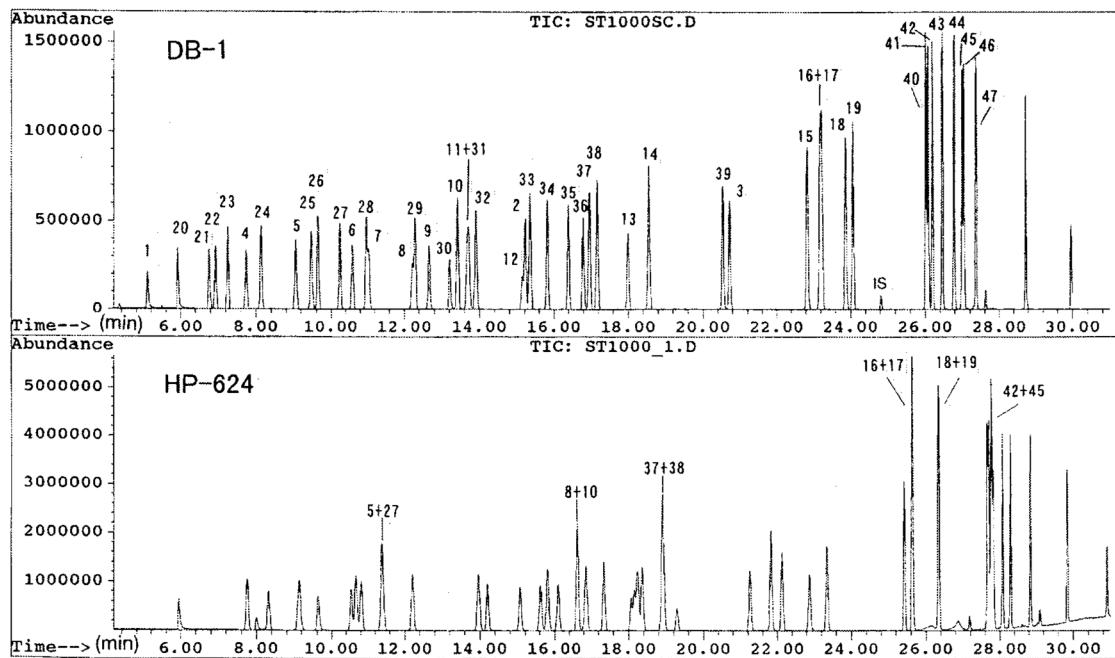


図1 標準物質のトータルイオンクロマトグラム（ピーク番号に相当する物質名は表1を参照）

家庭用エアゾール製品中の溶剤を分析する方法として、観ら<sup>11)</sup>が報告している試料をメタノールに溶解して測定する方法は、メタノール以後に溶出する試料中の溶剤を定量する方法には適しているが、家庭用品ではメタノールが規制対象物質であるのでメタノールも含めた溶剤の定量分析に適さない。最初に試料をメタノールに溶解して定性分析を行った結果、試料中には1,2,3-トリメチルベンゼン以後の保持時間（27.4分）に同定された物質がなかった。そこで、1,2,3-トリメチルベンゼン以後の保持時間に溶出する溶媒を用いて測定する方法について検討を行った。オクタン酸エチル、デカン酸メチル、デカン酸エチルについて比較した結果、オクタン酸エチルは1,2,3-トリメチルベンゼンのピークの前後に大きな妨害ピークが見られた。デカン酸エチル及びデカン酸メチルはほとんど妨害ピークが見られなかつたが、より沸点の低いデカン酸メチルに試料を溶解することにした。デカン酸メチルを使用すると、注入直後からスペクトルの測定が可能となるので、定性分析において試料中の溶剤成分以外に噴射剤の確認をすることも可能であった。

## 3. キャピラリーカラムの検討

DB-1とHP-624の2種類のキャピラリーカラムを用いて、測定対象物質の最適分離条件を検討した。図1にそのトータルイオンクロマトグラムを示した。HP-624は飲料水中の揮発性物質測定用のカラムであるが<sup>12)</sup>、6ヶ所でクロマトの重なりが見られた。この中でo-キシレンとスチレンの重なりは、o-キシレンの濃度が高い場

合にはo-キシレンのm/z104, 103, 78のイオンがスチレンの定量に影響を与える可能性があった。DB-1はm-キシレンとp-キシレン、四塩化炭素と1-メトキシ-2-プロパノールの2ヶ所でクロマトの重なりが見られた。m-キシレンとp-キシレンは異性体であり類似スペクトルを持つことから分離定量が不可能であるので合計量でm(p)-キシレンとして定量した。四塩化炭素と1-メトキシ-2-プロパノールは相互に妨害とならないイオンを選択（表1）することにより定量できた。これらの検討結果から、使用するキャピラリーカラムはHP-624よりDB-1が適していると考えられた。

## 4. 試料の捕集温度

家庭用エアゾール製品中のメタノール等の公定試験方法では試料の捕集条件が約0℃の氷冷となっているが、低沸点の溶剤をより効率良く捕集するために、捕集温度は塩化ナトリウム：氷（33:100）の寒剤を用いて-20℃の条件とした。-20℃では、0℃の条件でメスフラスコに秤取る操作が困難な試料も容易に秤取ることができた。-20℃と0℃の条件ではLPGを噴射剤として使用しているエアゾール製品で測定結果に差ができる可能性を考えられたので、これらの表示がある試料について二つの捕集温度条件で溶剤の主成分濃度を測定した。その結果表3に示すように、ジクロロメタン、2-メチルペンタンおよびシクロペンタンは0℃より-20℃でわずかに低い値を示した。また、トルエン、エチルベンゼン、m-(p-)キシレンは-20℃で明らかに低い値を示した。この原因として0℃ではほとんど捕集できないLPGが-20℃で

は効率良く捕集され、秤量されるため相対的に測定成分

の割合が減少したと考えられた。

表3 試料捕集温度の違いによる測定値の比較

試料*	試料捕集温度 (°C) **	濃度 (W/W%) ***				
		ジクロロ メタン	トルエン	エチル ベンゼン	m-(p-) キシレン	2-メチル ペンタン
A	0	37.5±2.4	13.7±0.3	7.68±0.22	5.52±0.16	<0.05
	-20	35.1±1.6	11.9±0.3	6.58±0.16	4.72±0.10	<0.05
B	0	<0.005	<0.01	<0.005	<0.005	22.4±1.1
	-20	<0.005	<0.01	<0.005	<0.005	36.2±1.3
-20						

\* : 噴射剤としてLPG表示あり

\*\* : 0°Cは氷で、-20°Cは塩化ナトリウムと氷33対100の寒剤で冷却

\*\*\* : 平均値±標準偏差 (n=3~5)

### 5. 検量線、定量下限値

測定対象物質の濃度が各々 1.0, 10, 100, 1000mg/L の溶液を調製し検量線を作成した結果、1-メトキシ-2-プロパノールが 1000 ~ 100mg/L, メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノールが 1000 ~ 10mg/L の範囲で、低濃度になるに従って著しくピーク面積が減少する二次曲線の検量線となった。1,4-ジオキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルペンタンが 1000 ~ 10mg/L、その他の物質は 1000 ~ 1.0mg/L (試料濃度として 10 ~ 0.01W/W%) の範囲で良好な直線性が認められた。定量下限値は検量線の最小濃度または最小濃度の 1/2 の濃度としたが、試料中の妨害イオンの影響を考慮した結果、表 4 に示すように検量線の最小濃度より高い濃度に設定しなければならなければならない物質が多くあった。

### 6. 防水スプレー中の分析結果

本法を適用して試料を測定した結果を表 4 に、検出数と濃度範囲で示した。分析した 47 物質中テトラクロロエチレン除く 46 物質が検出された。メタノールおよびトリクロロエチレンは家庭用品の基準値以下であるが、それぞれ 0.1 ~ 0.3, 0.005 ~ 0.072W/W% 検出された。微量に検出されたクロロホルム、トリクロロエチレン、四塩化炭素等の有機塩素化合物は 1,1,1-トリクロロエタンを主成分とする試料で検出された。

### まとめ

防水スプレー中に含まれる可能性がある溶剤の定量法を検討した。デカン酸メチルに溶解後、内部標準物質として 4-ブロモフルオロベンゼンを添加し、0.45μm のフ

ィルターでろ過後適当な測定イオンを選択したガスクロマトグラフ質量分析法を用いることにより、47 物質の溶剤を精度良く一斉に分析することが可能となった。この方法を用いて防水スプレー 71 試料を分析した結果、テトラクロロエチレンを除く 46 物質が検出された。

(平成14年7月24日受理)

### 文献

- 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室：防水スプレーによる健康被害の防止に関する研究報告について、平成 6(1994)年 5 月 23 日
- 後藤稠、池田正之、原一郎：産業中毒便覧（増補版）、医歯薬出版、東京(1981)
- 齋藤育江、瀬戸博：室内空気の化学物質汚染、日本薬剤師会雑誌、51, 1623 - 1629(1999)
- 厚生省：厚生省令第 34 号「有害物質を含有する家庭用品に規制に関する法律施行規則」、昭和 49(1974)年 9 月 26 日
- 厚生省：厚生省令第 69 号「水道水質基準に関する省令」、平成 4(1992)年 12 月 21 日
- 厚生省生活衛生局水道環境部長：衛水第 264 号「水道水質に関する基準の制定について」、平成 4(1992)年 12 月 21 日
- WHO 飲料水水質ガイドライン（第 2 版）、日本水道協会、東京(1995)
- 政令第 202 号「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令」、昭和 49(1974)年 6 月 7 日
- 厚生省：厚通告第 10 号「化学物質の審査及び製造等

表4 防水スプレー中の溶剤47物質の測定結果と定量下限値

No.	物質名	検出数 (n/71)	検出濃度範囲 (W/W%)	定量下限値 (W/W%)
1	methanol	5	0.1~0.3	0.1
2	trichloroethylene	8	0.005~0.072	0.005
3	tetrachloroethylene	0	-	0.005
4	dichloromethane	1	34.6	0.005
5	trans-1,2-dichloroethylene	2	0.010~0.030	0.005
6	cis-1,2-dichloroethylene	2	0.005~0.009	0.005
7	chloroform	2	0.007~0.009	0.005
8	1,2-dichloroethane	5	0.02~0.06	0.01
9	1,1,1-trichloroethane	21	0.02~93.4	0.01
10	benzene	1	0.01	0.01
11	carbon tetrachloride	5	0.006~0.015	0.005
12	1,4-dioxane	13	1.35~2.38	0.1
13	1,1,2-trichloroethane	4	0.03~0.16	0.01
14	toluene	9	0.01~14.7	0.01
15	ethylbenzene	17	0.005~34.7	0.005
16+17	m-(p)-xylene*	18	0.005~24.0	0.005
18	styrene	1	0.010	0.005
19	o-xylene	16	0.005~8.12	0.005
20	ethanol	5	19.2~94.7	0.1
21	2-propanol	21	0.1~95.7	0.1
22	1,1-dichloro-1-fluoroethane	7	0.05~7.81	0.05
23	pentane	3	0.16~0.40	0.05
24	Freon113	9	0.05~0.40	0.05
25	cyclopentane	3	35.6~36.1	0.1
26	2-methylpentan(isohexane)	18	0.11~25.1	0.05
27	3-methylpentane	19	0.10~14.5	0.05
28	hexane	18	0.06~45.0	0.05
29	methylcyclopentane	18	0.05~22.9	0.05
30	1-butanol	9	1.0~17.8	0.1
31	1-methoxy-2-propanol	1	86.7	0.5
32	cyclohexane	12	0.05~75.1	0.05
33	2,2,4--trimethylpentane(isooctane)	7	1.65~29.2	0.1
34	heptane	18	0.25~63.8	0.05
35	2,4,4-trimethyl-1-pentene	1	52.3	0.05
36	4-methyl-2-pentanone(MIBK)	7	1.33~2.37	0.05
37	methylcyclohexane	11	0.14~11.1	0.05
38	2,4,4-trimethyl-2-pentene	1	14.6	0.05
39	octane	4	0.12~11.9	0.05
40	3-ethyltoluene	6	0.07~9.57	0.05
41	4-ethyltoluene	4	0.05~4.18	0.05
42	1,3,5-trimethylbenzene	5	0.05~5.77	0.05
43	2-ethyltoluene	3	0.15~2.90	0.05
44	1,2,4-trimethylbenzene	8	0.05~24.8	0.05
45	decane	12	0.3~3.0	0.2
46	2,2,4,6,6-pentamethylheptane	9	0.2~79.6	0.2
47	1,2,3-trimethylbenzene	4	0.05~4.54	0.05

\*:分離できないので合計濃度で表す。

の規制に関する法律第二条第四項の規定に基づく指定  
化学物質」,昭和 62(1987)年 5月 25 日  
10)上水試験方法, 日本水道協会, 東京 (2001)  
11)観照雄, 中村義昭, 岸本清子, 山野辺秀夫, 中村弘  
: GC/MS 法による家庭用エアゾル製品中の溶剤の分  
析, 第 31 回全国水道研究発表会講演集, 150-151

(1994)  
12)長谷川一夫, 宇都宮暁子, 節田節子 : 液化炭酸ガス  
クライオフォーカスを用いたページトラップ GC/MS  
による水中揮発性有機化合物の分析, 神奈川衛研報告,  
28, 54-58(1998)