

原著

苦情酒精綿中に検出された揮発性有機化合物成分

新谷依子、芦塚由紀、中川礼子、白川ゆかり、池浦太荘、中村又善

平成20年2月、福岡市内の病院より“購入した中国製酒精綿から異臭がする”との苦情が寄せられた。臭気を確認したところ、苦情品からは鉱物油のような異臭を認めた。揮発性有機化合物（VOC）の混入が疑われたため、VOCの分析を行った。酒精綿中のVOC成分の抽出には固相マイクロ抽出（SPME）法とヘッドスペース法を用い、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）で測定を行った。その結果、苦情品からはエチルベンゼン、キシレン等のVOC成分が検出され、これらの物質が異臭の原因と関連があることが推測された。VOC成分の抽出方法としてSPME法とヘッドスペース法を比較すると、SPME法は高感度であり、一方のヘッドスペース法は定量性が良好であるという特徴を有することが明らかとなった。

[キーワード： 苦情、酒精綿、VOC、SPME、ヘッドスペース、GC/MS]

1 はじめに

平成20年2月、福岡市内の病院から“購入した酒精綿を開封したところ、異臭がした”との苦情が寄せられた。同製品は国内メーカーが中国の工場で製造し、輸入した製品であり、同様の苦情が他県でも寄せられていた。メーカーは民間の検査会社に成分検査を依頼したが、“他の薬剤が混入した事実はない”との結果であり、原因不明であった。そこで当所で異臭の原因について分析を行った。

検体である酒精綿の開封直後に臭気の有無を確認したところ、苦情品からは鉱物油のような異臭が認められた。揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds: VOC）の混入が疑われたため、VOCの分析を行うこととした。

VOCは、揮発性を有し、常温常圧で大気中に揮発する有機化合物の総称であり、トルエン、ベンゼン、キシレン等の物質がこれに含まれる。これらの化合物は洗剤や溶剤、あるいは燃料として幅広く用いられているが、シックハウス症候群等の健康被害を引き起こす原因物質であることから、近年では問題視されている¹⁾。また環境中においては、浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因のひとつとして知られており、2004年の大気汚染防止法改正により主要な排出施設への規制等のVOC対策が始まっている。

水質中のVOC成分を分析する方法として、公定法ではヘッドスペース-GC/MSやページ&トラップ-GC/MSが用いられている。また、水中の低沸点物質の抽

出に固相マイクロ抽出法を適用できることが報告されている²⁾。しかし、医薬品や食品中のVOC成分を分析した例はこれまでほとんど報告がない。

今回、VOC成分を抽出しGC/MSへ試料を注入する方法として、固相マイクロ抽出法とヘッドスペース法の2つの方法を用いた。本法を用いて酒精綿中のVOC成分を分析することができたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

①苦情品の酒精綿3検体（酒精綿1、2、3；1と3は同一ロットで規格が異なる）

成分：日局エタノール、日局イソプロパノール、日局グリセリン、日局精製水、脱脂綿

②参考品の酒精綿1検体（苦情品と同じ製品で異臭のないもの；酒精綿4）

成分：苦情品と同じ

2・2 試薬等

2・2・1 標準品

VOC標準品は関東化学社製のシックハウス分析用VOCs混合標準原液（45種混合、各1 mg/mL二硫化炭素溶液。ただしm-キシレンおよびp-キシレンは0.5 mg/mL）を用いた。標準品に含まれるVOC成分は表1の通りである。

2・2・2 標準溶液の調製

VOCs混合標準原液の1 mLをとり、メタノールを加えて10 mLとした（100 ppm）。これにメタノールを加えて適宜希釈し、標準溶液を作成した。

表1 VOCs混合標準原液（45種混合）に含まれるVOC成分

| | 化合物名 | 定量イオン (m/z) | 確認イオン (m/z) | | 化合物名 | 定量イオン (m/z) | 確認イオン (m/z) |
|----|-----------------|----------------|----------------|----|--------------------|----------------|----------------|
| 1 | ジクロロメタン | 定量不可*1 | | 23 | クロロジプロモメタン | 129 | 127 |
| 2 | アセトン | 定量不可*1 | | 24 | エチルベンゼン | 91 | 106 |
| 3 | エタノール | 定量不可*1 | | 25 | m-キシレン及びp-キシレン*2 | 91 | 106 |
| 4 | メチルエチルケトン | 43 | 72 | 26 | o-キシレン | 91 | 106 |
| 5 | 酢酸エチル | 61 | 70 | 27 | スチレン | 104 | 103 |
| 6 | 2,4-ジメチルペンタン | 57 | 56 | 28 | α-ピネン | 93 | 77 |
| 7 | クロロホルム | 83 | 85 | 29 | ノナン | 43 | 57 |
| 8 | ヘキサン | 57 | 56 | 30 | 1,3,5-トリメチルベンゼン | 105 | 120 |
| 9 | 1,1,1-トリクロロエタン | 97 | 99 | 31 | 1,2,4-トリメチルベンゼン | 105 | 120 |
| 10 | 四塩化炭素 | 117 | 119 | 32 | リモネン | 68 | 67 |
| 11 | ブタノール | 56 | 43 | 33 | デカン | 57 | 43 |
| 12 | ベンゼン | 78 | 77 | 34 | 1,2,3-トリメチルベンゼン | 105 | 120 |
| 13 | 1,2-ジクロロエタン | 62 | 64 | 35 | p-ジクロロベンゼン | 146 | 148 |
| 14 | トリクロロエチレン | 130 | 132 | 36 | ノナナール | 57 | 98 |
| 15 | 1,2-ジクロロプロパン | 63 | 62 | 37 | ウンデカン | 57 | 43 |
| 16 | 2,2,4-トリメチルペンタン | 57 | 56 | 38 | 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン | 119 | 134 |
| 17 | ヘプタン | 57 | 71 | 39 | デカナール | 57 | 70 |
| 18 | メチルイソブチルケトン | 43 | 58 | 40 | ドデカン | 71 | 85 |
| 19 | トルエン | 91 | 92 | 41 | トリデカン | 57 | 71 |
| 20 | 酢酸ブチル | 43 | 56 | 42 | テトラデカン | 57 | 71 |
| 21 | オクタン | 43 | 57 | 43 | ペンタデカン | 57 | 71 |
| 22 | テトラクロロエチレン | 166 | 164 | 44 | ヘキサデカン | 57 | 71 |

*1 ジクロロメタン、アセトン及びエタノールは保持時間が短く、定量不可であった。

*2 m-キシレン及びp-キシレンはGC/MSでピークが分離できなかったため、まとめて定量した。

2・2・3 その他の試薬

塩析剤として和光純薬（株）製の塩化ナトリウム（特級、600℃で4時間焼成したもの）を用いた。蒸留水、メタノールは関東化学（株）製のLC/MS用を使用した。

2・3 装置及び分析条件

ガスクロマトグラフ：VARIAN社製CP-3800

検出器：VARIAN社製 QUADRUPOLE MS/MS 1200

カラム：GL sciences社製 AQUATIC-2、0.25mm×60m、膜厚1.40 μm

測定モード：SCAN測定、SIM測定（モニターイオン：表1）

カラム温度：35℃(1min)→10℃/min→200℃→35℃/min→280℃(6.5min)

キャリアガス：ヘリウム、1.1mL/min

注入口温度：250℃

注入方式：スプリットレス（固相マイクロ抽出法）、スプリット比1:10（ヘッドスペース法）

2・4 実験方法

2・4・1 固相マイクロ抽出（Solid-phase microextraction; SPME）法

SPMEには、スペルコ社製のマニュアル用ホルダーにCarboxen/ポリジメチルシロキサン（PDMS）ファイバーを装着して使用した。

酒精綿2枚（約2g）を20 mLのバイアル瓶に精秤し、塩化ナトリウム2 gと蒸留水10 mLを加えて1分間激しく振とうした。バイアルを50℃の湯浴で30分間平衡化させた後、SPMEのシリンジをバイアルに差し込み、50℃で10分間静置して臭気物質をファイバーに吸着させた。吸着後、SPMEをGC注入口に挿入して1分間加熱脱着を行い、臭気物質をGC/MSに導入した。

2・4・2 ヘッドスペース法

酒精綿2枚（約2 g）を20 mLのバイアル瓶に精秤し、塩化ナトリウム2 gと蒸留水10 mLを加えて1分間激しく振とうした。バイアルを50℃の湯浴で30分間平衡化させた後、ガスタイトシリンジでバイアル内の気化物を0.5 mL採取し、GC/MSに注入した。

3 結果及び考察

3・1 官能試験

検体の開封直後に臭気の有無を確認したところ、苦情品である酒精綿1及び3からは強い異臭が認められ、酒精綿2からは弱い臭気が認められた。酒精綿4からは異臭は認められなかった。

3・2 SPME法による分析

酒精綿1-4について、2・4・1の方法で抽出を行い、GC/MS（SCANモード）で測定を行った。その結果、酒精綿1からはトルエン、エチルベンゼン、m-キシレン及びp-キシレン（m, p-キシレン）、o-キシレン

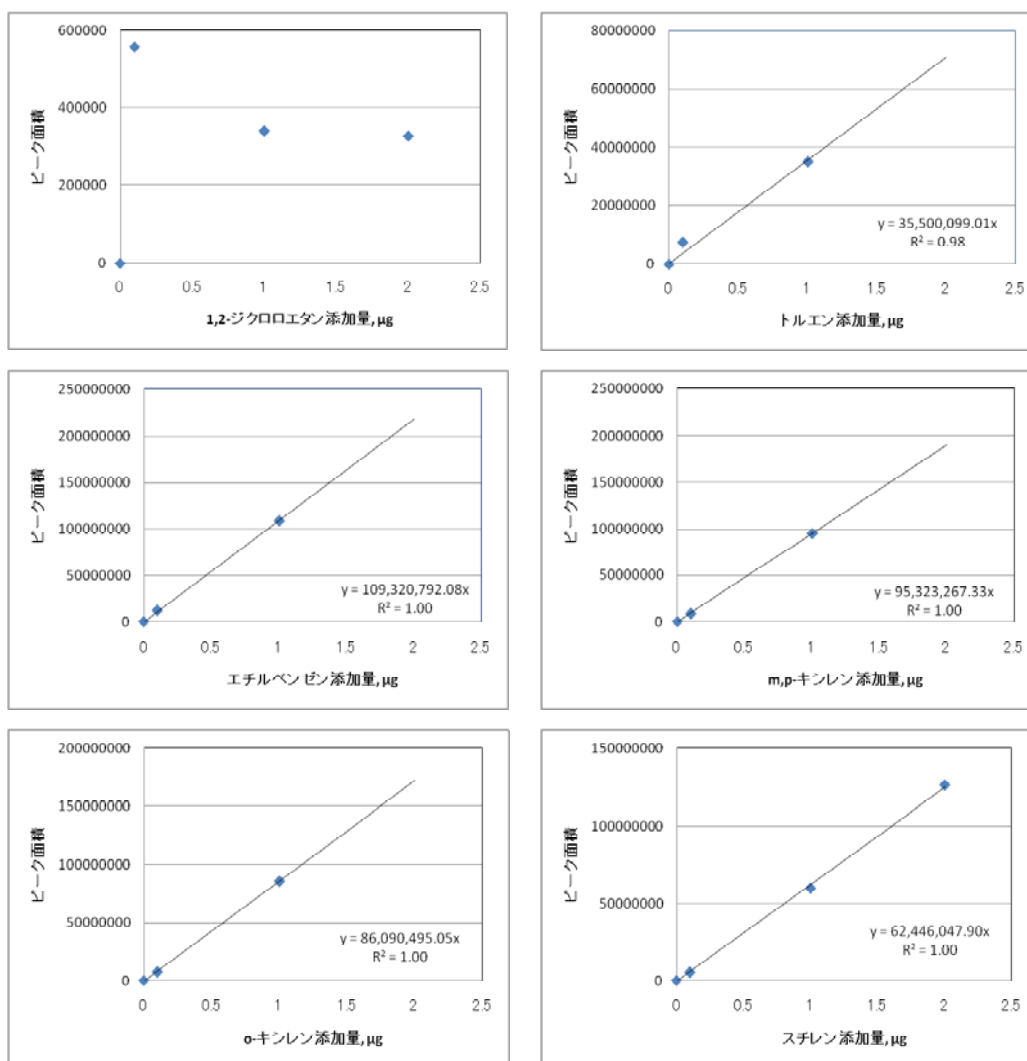


図1 検出されたVOC成分の検量線（SPME法による抽出）

及びスチレンとスペクトル及び保持時間が一致するピークが検出された。酒精綿2及び3からはトルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン及びo-キシレンが検出された。酒精綿4からはトルエン及びスチレンが検出された。

さらに高感度にピークを検出し、定量的に分析するために、GC/MSのSIMモードで測定を行った。検量線を作成するために、0.1、1、2 μgのVOCを含む標準液を塩化ナトリウムと蒸留水を入れたバイアル瓶に添加し、2・4・1の方法で抽出を行い、SIMモードで測定したところ、スチレンについては良好な直線性が得られた（図1）。トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン及びo-キシレンについては、添加量2 μgを除いた0-1 μgの間で比較的良好な直線性が得られたので、0-1 μgの範囲で作成した検量線を用いて定量を行った。1,2-ジクロロエタンについては直線性が得られなかったため、定量は不可と判断した。サンプルについても同様に分析を行った結果、酒精綿

1-4のすべての検体からトルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン、o-キシレン及びスチレンが検出された。定量結果は表2に示した。

3・3 ヘッドスペース法による分析

次に、ヘッドスペースのアエロゾルを用いて、GC/MS（SIMモード）測定を行った。0.1、1、5 μgのVOCを含む標準液を塩化ナトリウムと蒸留水を入れたバイアル瓶に添加し、2・4・2の方法で抽出及び測定を行い、検量線を作成した。1,2-ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン及びo-キシレンについては良好な直線性が得られた（図2）。したがって、これらの化合物については0-5 μgの範囲で作成した検量線を用いて定量を行った。しかし、スチレンについては5 μgを含めると直線性が得られなかったため、比較的良好な直線性が得られていた0-1 μgの範囲で作成した検量線を用いた。サンプルを分析した結果、酒精綿1からは1,2-ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン及び

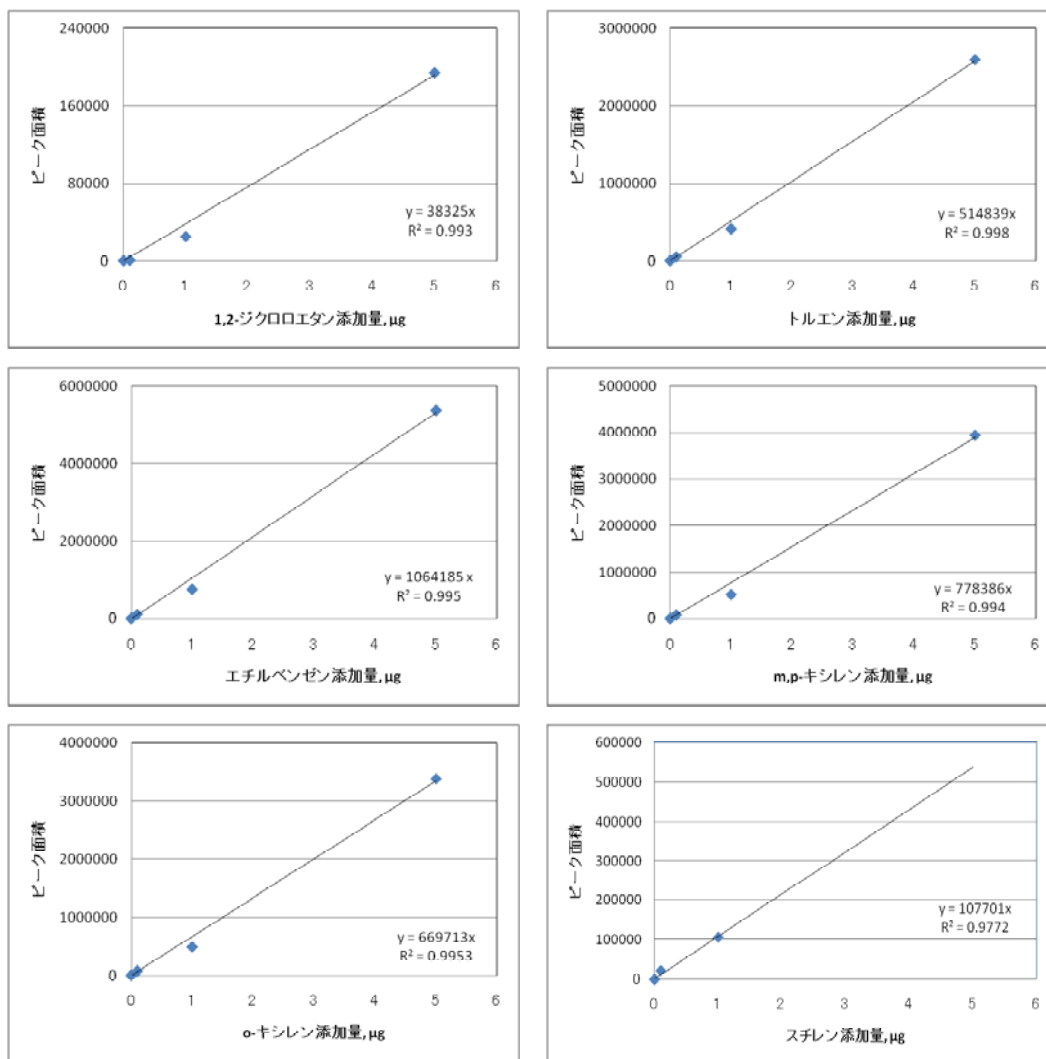


図2 検出されたVOC成分の検量線（ヘッドスペース法）

o-キシレンが検出された。酒精綿2からはトルエンが、酒精綿3からは1,2-ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、m,p-キシレン及びo-キシレンが、酒精綿4からは1,2-ジクロロエタン、トルエン及びスチレンが検出された（図3）。定量結果は表2に示すとおりであった。

3・4 異臭原因の推定

異臭の強かった酒精綿1及び3と異臭の弱い酒精綿2及び異臭のない酒精綿4を比較すると、1,2-ジクロロエタンやスチレンは酒精綿1及び3より酒精綿2及び4の方が高濃度で検出された。トルエンはすべての検体から検出された。一方、エチルベンゼン及びキシレンは酒精綿1及び3の方が酒精綿2及び4よりも高濃度で検出された。このことから、エチルベンゼン及びキシレンが異臭の原因であるとまでは断定できないが、原因物質と何らかの関係があるのではないかと考えられた。

3・5 SPME法とヘッドスペース法の比較

今回は、VOC成分の抽出方法としてSPME法とヘッドスペース法の2つの方法を用いた。SPME法ではヘッドスペース法よりも低濃度まで高感度にVOC成分を検出することができた。しかし、スチレン以外の化合物では高濃度領域における検量線の直線性が悪く、定量性の面では疑問が残る結果であった。一方ヘッドスペース法では比較的広い濃度範囲で検量線に良好な直線性が認められたが、感度はSPME法に比べて低かった。したがって、本事例のようにまずスクリーニングとしてSPME法での抽出を行い、その後の定量ではヘッドスペース法を用いることが適当であると考えられる。2つの抽出方法の特徴を把握し、目的によって使い分けることが必要であると考えられた。

4 まとめ

異臭の強かった酒精綿からは、エチルベンゼン、m,p-キシレン、o-キシレン等のVOC成分が検出され

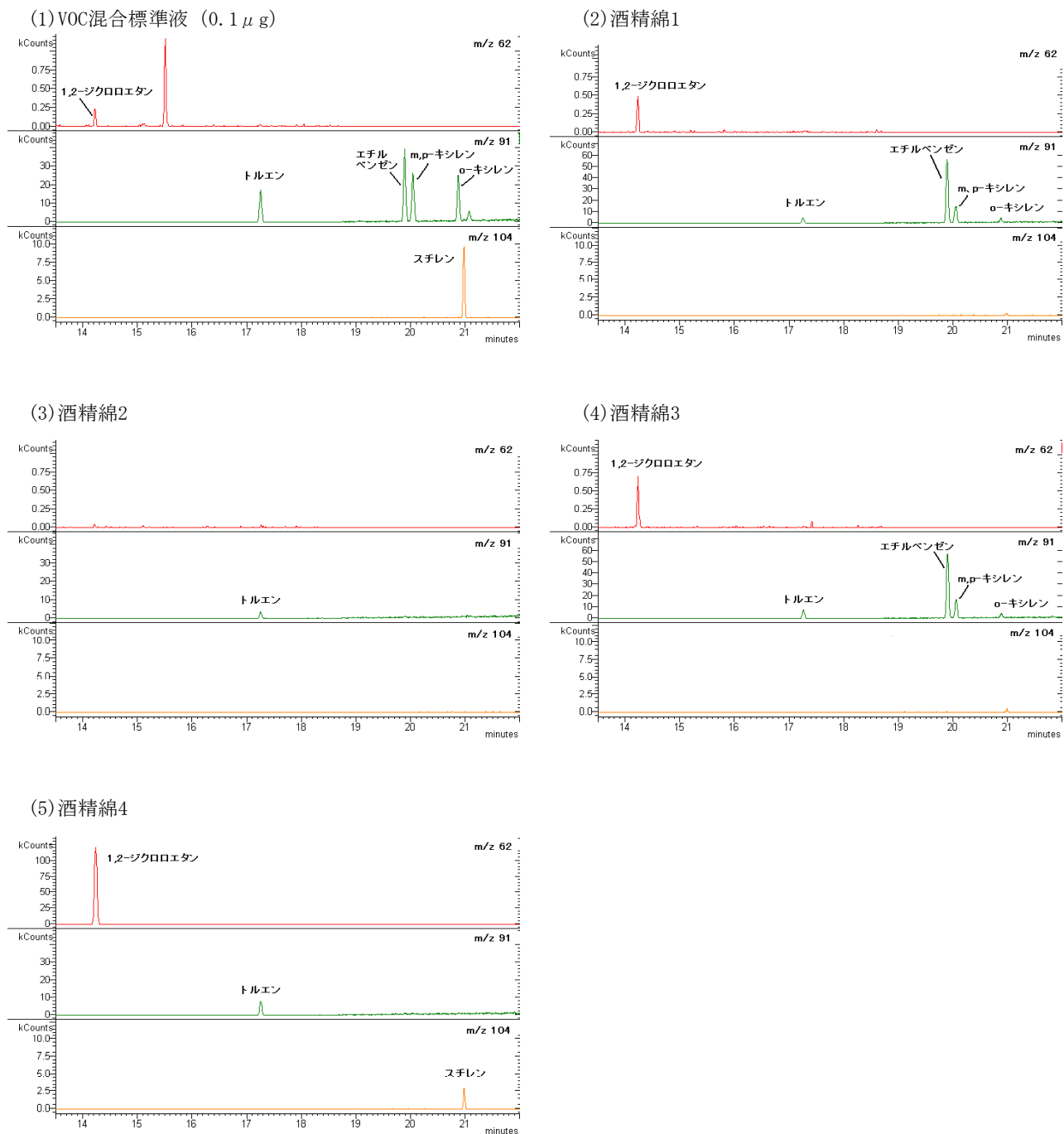


図3 VOC標準溶液及び酒精綿1-4のGC/MS (SIMモード) クロマトグラム (ヘッドスペース法)

た。これらの成分が異臭の原因と関連していることが推測された。SPME法とヘッドスペース法を比較すると、SPME法は高感度であり、ヘッドスペース法は定量性が良好であった。

今後は抽出の際に塩析剤として使用した塩の種類や量、あるいはSPMEのファイバーの種類、抽出時間及び抽出温度等について詳細に検討することが必要である。

文献

- 1) 力 寿雄, 柳川正男, 濱村研吾, 大石興弘, 岩本眞二, 中村又善: 福岡県における室内化学物質の実態調査, 福岡県保健環境研究所年報第30号, 117-124, 2003.
- 2) 宮崎照美, 門上希和夫, 塚本秀幸: 固相マイクロ抽出/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による水中の水溶性化学物質の一斉定量, 分析化学, Vol 50, 685-693, 2001.

表2 定量結果 (SPME法及びヘッドスペース法)

| 検体名 | 異臭の強さ | VOC化合物 | 検出値 ($\mu\text{g/g}$) | |
|------|-------|-------------|-------------------------|---------|
| | | | SPME | ヘッドスペース |
| 酒精綿1 | 強 | 1,2-ジクロロエタン | 定量不可 ^{*1} | 0.011 |
| | | トルエン | 0.016 | 0.013 |
| | | エチルベンゼン | 0.038 | 0.062 |
| | | m,p-キシレン | 0.018 | 0.025 |
| | | o-キシレン | 0.0054 | 0.0067 |
| | | スチレン | 0.0044 | ND |
| 酒精綿2 | 弱 | トルエン | 0.012 | 0.0065 |
| | | エチルベンゼン | 0.00041 | ND |
| | | m,p-キシレン | 0.00088 | ND |
| | | o-キシレン | 0.00020 | ND |
| | | スチレン | 0.00030 | ND |
| 酒精綿3 | 強 | 1,2-ジクロロエタン | 定量不可 ^{*1} | 0.012 |
| | | トルエン | 0.015 | 0.014 |
| | | エチルベンゼン | 0.032 | 0.053 |
| | | m,p-キシレン | 0.015 | 0.021 |
| | | o-キシレン | 0.0047 | 0.0062 |
| | | スチレン | 0.0042 | ND |
| 酒精綿4 | 無 | 1,2-ジクロロエタン | 定量不可 ^{*1} | 5.3 |
| | | トルエン | 0.034 | 0.020 |
| | | エチルベンゼン | 0.0010 | ND |
| | | m,p-キシレン | 0.0010 | ND |
| | | o-キシレン | 0.00042 | ND |
| | | スチレン | 0.021 | 0.023 |

*1 検量線で直線性が得られなかったため、定量不可であった。

*2 各成分における定量下限値はSPMEで $0.0002\mu\text{g/g}$ 、ヘッドスペースで $0.005\mu\text{g/g}$ である。

(英文要旨)

Volatile organic compounds detected in an alcohol swab investigated after a consumer complaint

Yoriko SHINTANI, Yuki ASHIZUKA, Reiko NAKAGAWA, Yukari SHIRAKAWA, Tasoh IKEURA, Matayoshi NAKAMURA

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

In February 2008, a consumer complained of an unusual smell from an alcohol swab obtained from a hospital in Fukuoka city. We confirmed that the alcohol swab smelled similar to mineral oil. We analyzed the volatile organic compounds (VOCs) the alcohol swab by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) using solid phase microextraction (SPME) and headspace method. As a result, VOCs including ethyl benzene and xylene were detected from the alcohol swab. When we compared two methods of extraction, SPME showed higher sensitivity than headspace. However, the headspace method showed a superior quantitative capability.

[key words: complaint, alcohol swab, VOC, SPME, headspace, GC/MS]