家庭用エアゾール商品に含まれるメタノールの微量拡散分析

青山大器, 中島重人, 津山明宣, 岩間雅彦
大野浩之, 石原利克
名古屋市衛生研究所

A Micro Diffusion Analysis of MeOH in House Hold Aerosol Commodities

TAIKI AOYAMA, SHIGEHITO NAKASHIMA, AKINOBU TSUYAMA,
MASAHIKO IWAMA, HIROYUKI OHNO
and TOSHIKATSU ISHIHARA
*Nagoya City Health Research Institute, 1-11, Hagiya-cho,
Mizuho-ku, Nagoya 467, Japan*

(Received February 6, 1987)

A simpler procedure for the routine measurement of methanol (MeOH) in house hold aerosol commodities was studied by the microdiffusion analysis.

MeOH in the aerosols was converted to formaldehyde (HCHO) by potassium permanganate in an outer ring of Conway microdiffusion cells. The HCHO is absorbed in 0.1 % methylbenzothiazolinonehydrazone (MBTH) solution of a center portion by means of diffusion in the cells standing for 4 h. at 40°C. To the solution of the center portion is added 1 ml of 5 % ferric ammonium sulfate solution for color development. This procedure is available in screening of many samples examined for MeOH comparing the colors between the tested and standard solution. The samples positive toward MeOH are further examined by gas chromatography. A minimum amount of MeOH detectable by this method was 0.1 mg/g (sample).

Keywords—conway microdiffusion cell; methanol; formaldehyde; microdiffusion analysis; house hold aerosol commodities; GC

緒 言

家庭用エアゾール商品はその溶剤中にメタノール (MeOH) が使用されているものがある。しかし本品では MeOH が経気道に吸収され易いため、視神経障害など健康を害することより、1982年に含有5%以下に法規制された。¹⁾ これら MeOH 含有量の測定法として現在採用されている公定書による方法²⁾ では水蒸気蒸留を用いるため複雑さ、迅速性、精度などの問題点がある。今回著者らは微量拡散分析器³⁾ (Conway unit) (Fig. 1) を用い、呈色試薬として3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン (MBTH)⁴⁾ を利用することにより、その簡易検出法を検討した。Conway unit を用いる MeOH の分析法としてはクロモトロブ酸法⁵⁾ が一般的であるが、この方法では氷冷、煮沸の操作上、別の容器などに移し

変えるなど極めて複雑である。したがって unit 内において直ちに判定可能な MBTH を用いる方法を試みた。すなわち Conway unit 外室において試料中の MeOH を過マンガン酸カリウム (KMnO₄) でホルムアルデヒド (HCHO) に酸化したのち、内室の MBTH 溶液に拡散吸収させ、ついで3価の鉄を加えて発色し、得られた青色の呈色度により判定を行った。更にこれらのスクリーニングでプラス (+) となった各試料についてガスクロマトグラフィー (GC) により同定・定量すると共にガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) により確認を行った。

呈色機構はまず MBTH は HCHO と容易に縮合して azine を生成し、このものは更に過剰の MBTH と反応し3価の鉄で酸化されて tetra azapentamethine を生じ

Fig. 1. Conway Unit

Chart 1. Mechanism on Formation of Colored Product from MBTH and Formaldehyde

緑色する。⁴⁾ (Chart 1).

実験の部

1. 試料 塗料A, B; ワックスC, D; 洗浄剤E, F; 防臭剤G.

エアゾール(A—G)の内容液を氷冷した 200 ml のフラスコ内に噴出させ試料とする。

2. 試薬 MBTH 溶液——3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン塩酸塩 (アルデヒド類測定用特製試薬, 半井薬品) 0.1 g を水に溶かして 100 ml とする。(用時調製)。

リン酸溶液——85% H_3PO_4 (試薬特級, 片山化学工業)

TABLE I. Decision Table for Qualitative Analysis of Methanol

MeOH (mg) in outer ring	Finding	Tone of Colour
Above 5.0	(++)	Dark blue
1.0	(+)	Moderate blue
0.5	(+)	Light blue
0.2	(+)	Pale blue
0.1	(±)	Very pale blue
Under 0.1	(—)	Colourless

6 g を水に溶かして 100 ml とする。

硫酸第二鉄アンモニウム溶液—— $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級, 和光純薬工業) 1 g を水に溶かして 100 ml とする。

過マンガン酸カリウム溶液—— KMnO_4 (試薬特級, 和光純薬工業) 5 g を水に溶かして 100 ml とする。

メタノール標準溶液—— MeOH (残留農薬分析用, 片山化学工業) を水に適宜うすめて標準溶液とする。

ホルムアルデヒド標準溶液——37% HCHO 溶液 (試薬特級, 和光純薬工業) 1 ml をとり水で 200 ml とする。ヨウ素滴定法により標定し, 適宜希釈して標準溶液とする。

3. 装置及び測定条件 a) GC——ガスクロマトグラフ (FID): 島津 GC-7A 型。

カラム: porapak Q (80—100 メッシュ), 3 m × 3 mm, カラム温度: 130°C, 試料注入口温度: 160°C, 窒素ガス: 20 ml/min, 水素ガス: 0.6 kg/cm², 空気: 0.5 kg/cm²。

b) GC-MS——ガスクロマトグラフ—質量分析計: 日本電子 JMS-DX 300。

カラム: 5% PEG 20M (chromosorb 101, 80—100 メッシュ), 3 m × 2 mm, カラム温度: 90°C, 試料注入口温度: 200°C, ヘリウムガス: 20 ml/min, イオン化電圧: 70 eV, イオン化電流: 300 μA 。

4. 方法 a) スクリーニング法——Conway unit (Fig. 1) の外室に 5% KMnO_4 溶液 (1 ml), H_3PO_4 溶液 (1 ml), 精製水 (3 ml) を注入し全容を 5 ml とする。続いて内室に 0.1% MBTH 溶液 (5 ml) を正確に注入する。ついで外室に試料 0.1 g を加え直ちに少量のワセリンを塗布したふたを閉め, 締金で固定し気密にしたのち 40°C で 4 時間静置する。静置後, 内容液に硫酸第二鉄アンモニウム溶液 1 ml を加える。10分放置後アセトン 5 ml を加え, 得られる青色の濃度をあらかじめ MeOH の標準溶液 (0.1—5.0 mg) で作成した色調表 (Table I) と比較して MeOH 量を判定する。その濃度がプラス

(+) 以上の試料については次の確認試験を実施する。

b) 確認試験—Conway unit の内室に精製水 5 ml, 外室に飽和炭酸カリウム溶液 1 ml, 精製水 4 ml を注入する。ついで試料 0.1 g を外室にすばやく加え, 直ちにふたを閉め締金で固定し気密後, 30℃ で 3 時間静置する。静置後内室液 1 ml を正確にとり, エタノールで 5—10 ml となし, その 1—2 μ l を GC (FID) により MeOH の peak を確認同定する。

結果と考察

1. スクリーニング法

a) 静置温度及び時間 MeOH 標準溶液 (0.5 mg/ml) 1 ml, 精製水 2 ml を Conway unit の外室に注入する。その他の試薬及び操作は前記のスクリーニング法の場合と同様に処理し, 各静置温度における経時変化を検討し Fig. 2 に示す。横軸には 24 時間静置した場合の内室液からの HCHO の検出量に対する相対検出率を示している。静置温度 20℃ においては 7 時間静置後も 30% と低い検出率であった。検出率が 90% 以上になるには 30℃, 7 時間及び 40℃ で 5 時間静置後であり, その後はほぼ平衡に達した。更に 40℃ で 4 時間静置した場合の HCHO の相対検出率は 80% 程度であったが, この検出

Fig. 2. Effects Standing Time and Temperature on Detection of Formaldehyde Formed from Methanol

○—○: 20℃, ▲—▲: 30℃, ●—●: 40℃.

率でも規制値の 1/10 量まで十分に MeOH を検出可能である。したがって分析時間等を考慮し, 40℃, 4 時間の静置条件で実施した。ついで外室の MeOH 量の違いによる HCHO の検出に及ぼす影響をみるため外室に 0.5—50 mg の MeOH を添加し, 40℃ 静置条件における経時変化を検討し Fig. 3 に示す。この範囲内での MeOH 量ではいずれもよく似た HCHO の検出を示し, MeOH 量の HCHO 検出率への影響はほとんど認められなかった。

b) MBTH 溶液濃度 内室の MBTH 溶液の濃度差による呈色への影響について検討した。試薬濃度 0.1—2.0% において, 外室に MeOH 5 mg を添加し前記スクリーニング法により発色させた内室溶液を 635 nm における吸光度を測定する方法で行った。Fig. 4 に MBTH 濃度 0.1—2.0% における検量線の例を示す。MBTH 濃度の違いにより吸光度に差が認められた。すなわち低濃度溶液程高い吸光度が得られ, 変動係数は試薬濃度 0.1, 0.5, 1.0, 2.0% においてそれぞれ 2.3, 2.5, 9.0, 12.4% ($n=6$) であった。以上の結果より試薬の濃度が低い程, 呈色度合も高く安定であることが認められたため MBTH 濃度は通常使用値⁶⁾ の 0.1% とした。

Fig. 3. Effect of Methanol (MeOH) Concentration on Detection of Formaldehyde (from MeOH)

●—●: 50 mg MeOH, ○—○: 5 mg MeOH, ▲—▲: 0.5 mg MeOH.

Fig. 4. Calibration Curve of HCHO with 0.1–2.0% MBTH Solution

Fig. 5. Effect of KMnO_4 on Oxidation of Methanol (MeOH) to Formaldehyde

- : Standing for 4 h. (50 mg MeOH added).
- : Standing for 2 h. (50 mg MeOH added).
-●: HCHO (50 mg).

c) 過マンガン酸カリウム溶液量 過マンガン酸カリウム量の MeOH の検出に及ぼす影響をみるため外室に MeOH 50 mg 及び 5% KMnO_4 溶液 0.4–4.0 ml の範囲で添加し、その時の内室液の吸光度を Fig. 5 に示す。縦軸の HCHO 検出率は KMnO_4 溶液が無添加で MeOH 量に相当する HCHO を外室に添加した場合

Fig. 6. Effect of Standing Times on The Quantitative Analysis of Methanol

の吸光度に対する百分率である。その結果静置時間 2 及び 4 時間のいずれにおいても KMnO_4 溶液 1 ml の場合に最大の HCHO 検出率が認められた。また破線は HCHO を外室へ直接添加した条件であり、MeOH と同様に KMnO_4 溶液 1 ml ではほぼ 100% の検出率を示した。 KMnO_4 溶液量の増加に伴ない検出率の低下がみられるので MeOH の HCHO への酸化は KMnO_4 溶液量 1 ml が適当であると考えられる。

2. 確認試験

a) 静置条件 静置条件について GC 法により検討し、その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 は静置温度 30°C 、外室の MeOH 添加量 5 mg における経時変化であり、静置後 3–4 時間ではほぼ一定の検出率である。更に静置温度 40°C においても 30°C 静置の場合と同様な挙動がみられた。図に示されていないが、MeOH 量 2.5–10 mg の範囲でもほぼ同様な結果が得られたため 30°C 、3 時間とした。

b) K_2CO_3 溶液の影響 微量拡散分析においては K_2CO_3 などの塩を添加することにより回収率が高まるとの報告⁷⁾があるので飽和 K_2CO_3 溶液の添加について、MeOH 量 2.5–10 mg の範囲において調べた。外室に飽和 K_2CO_3 溶液 (1 ml) を添加または無添加の場合について実施し結果を Fig. 7 に示す。いずれの場合も安定した値が得られ、飽和 K_2CO_3 溶液の添加により約 3 倍高い回収率が認められた。

c) 回収率 MeOH を含有しない塗料、ワックスなどの試料に MeOH を添加し、その回収率を Table II に示す。平均回収率は 24%、標準偏差 1.41、変動係数 5

%とほぼ安定した値であり、2.5—10 mg の MeOH の濃度範囲においても回収率は安定していた。

d) GC-MS による同定 前記確認試験における GC の MeOH の peak を確認するため GC-MS により測定し、その結果を Fig. 8 に示す。MeOH に起因する m/z 31, 29, 17, 15 のフラグメントイオンから MeOH であることが確認された。

Fig. 7. Calibration Curve of MeOH by Gas Chromatography

●—● : The presence of K₂CO₃.
○—○ : Non K₂CO₃.

Fig. 8. Electron Impact Mass Spectrum of Methanol in an Aerosol

3. 応用例

Table III に塗料, ワックスなどの商品試料についての実測例を示す。スクリーニング法においてプラス(+)以上と判定した塗料A, 洗浄剤F, 防臭剤Gについて確認試験を行ったところ防臭剤Gでは60%の MeOH 含有が検出された。これは公定書²⁾による方法での分析値 59.5%の結果とよく一致した。

4. まとめ

家庭用エアゾール商品中の MeOH を Conway unit

TABLE II. Recovery of Methanol from Its Spiked Samples

Sample (0.1g)		MeOH added (mg)	Recovery (%)
Paint	A	5.0	24
Paint	B	5.0	24
Wax	C	5.0	24
Wax	D	5.0	24
Cleaner	E	5.0	22
Cleaner	F	5.0	26
Cleaner	F	2.5	24
Cleaner	F	10	24

TABLE III. Decision of Methanol in Actual Samples

Samples		The Present colorimetric method	Gas chromatographic method	The Authorized method
Paint	A	(+)	ND	ND
Paint	B	(-)	ND	ND
Wax	C	(±)	ND	ND
Wax	D	(-)	ND	ND
Cleaner	E	(-)	ND	ND
Cleaner	F	(+)	ND	ND
Deodorant	G	(++)	60.0 %	59.5 %

ND : not detected.

を用い、MBTH 溶液に吸収させ簡便に検出する方法を検討した。この際の静置条件はそれぞれ40℃、4時間（スクリーニング法）、30℃、3時間（確認試験）で十分検出可能であった。

以上本法は公定書にみられる水蒸気蒸留などの複雑な操作を有せず、しかも試料0.1gと少量で簡便且つ経済的に数多くの検体のスクリーニング可能である。またMBTH試薬はエタノール等でもプラス(+)を示すが数

少ないアルコール類使用表示商品については最初から確認試験を実施することにより分析時間が短縮できる。従来法における複雑さ、迅速性等の問題点を解消した方法を確立することが出来た。

謝辞 本実験に際し、懇篤なご指導及び適切なお助言を賜った名古屋市立大学薬学部 八代 有 助教授に謝意を表わします。

引用文献

- 1) 厚生省環境衛生局企画課家庭用品安全対策室編：家庭用品規制関係実務便覧（1982）。
- 2) 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49年9月26日、厚生省令34号）。
- 3) a) E.J. Conway and A. Byrne, *Biochem. J.* **27**, 419 (1933); b) 石坂音治, “微量拡散分析試験法,” 南江堂, 東京, 1969.
- 4) D.J. Capaldi and K.E. Taylor, *Anal. Biochem.*, **129**, 329 (1983).
- 5) a) Feigle, “Spot Test,” 5th Edition, 1956; b) 菅野三郎, 福井昭三, 衛生化学, **15**, 192 (1969).
- 6) a) E. Sawicki, T.R. Hanser, T.W. Stanley and W. Elbert, *Anal. Chem.* **33**, 93 (1961); b) 菅野三郎, 福井昭三, 衛生化学, **15**, 185 (1969).
- 7) 緒方 章, 長瀬雄三, “化学実験操作法, 続編 (IV),” 南江堂, 東京, 1966.