

フルフリルアルコールの測定・分析手法に関する検討結果報告書

令和 3 年 3 月 8 日

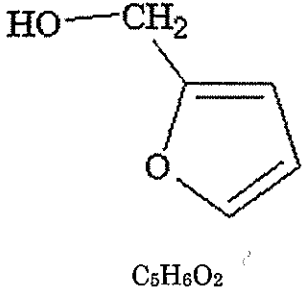
測定手法等検討分科会

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	2
3. 捕集および分析条件.....	2
4. ブランク.....	4
5. 破過及び捕集剤の有効性.....	5
6. 脱着率.....	6
7. クロマトグラム.....	6
8. 検量線.....	7
9. 検出下限および定量下限.....	7
10. 添加回収率（通気試験）.....	8
11. 保存性.....	8
12. まとめ.....	9
13. 検討機関.....	9
14. 参考文献.....	9

1. はじめに

フルフリルアルコールの物理化学的性状を示した（表1）。

表1 フルフリルアルコールの物理化学的性状

CAS No.	98-00-0	
別名	フルフリルアルコール 2-フランカルビノール 2-フランメタノール 2-ヒドロキシメチルフラン	
用途	合成樹脂（フラン樹脂）原料、樹脂変性剤、溶剤、化学原料	
構造式		
分子量	98.1	
物性	比重	1.128~1.138g/mL (20°C)
	沸点	170°C
	融点	-29~-14.6°C
	蒸気圧	81.2Pa(25°C)
	形状	液体、無色～黄褐色
許容濃度等	日本産業衛生学会	5 ppm
	OSHA	PEL: 50 ppm
	NIOSH	REL: 10 ppm(TWA), 15 ppm(STEL)
	ACGIH	TLV-TWA : 0.2 ppm(skin)

フルフリルアルコールは、無色の特異的な臭気を持つ液体で、光および空気に曝露すると赤色または茶色になる。強酸化剤および酸と反応し、火災や爆発の危険を生じる。この物質は溶媒としても利用されるが、主たる用途は鋳物の樹脂や接着剤、湿潤剤など様々な化成品の原料として利用されている。トウモロコシの穂軸、オート麦の殻、サトウキビのバガス、もみ殻などの廃棄野菜材料から生産でき、酸化剤とともに用いることにより、推進剤（ロケット燃料）などにも使用されている。

人の健康に対する有害性について、表2に示す。吸入による生命の危険、経口・経皮吸収による有毒性、眼刺激・皮膚刺激性、呼吸器への刺激のおそれ、眠気又はめまいのおそ

れ、長期又は反復ばく露による呼吸器の障害、長期又は反復ばく露による肝臓、腎臓、中枢神経系の障害のおそれ、またヒトに対して発がん性を示す可能性があることが指摘されている。

気中濃度として、ACGIHのTLV-TWA 0.2 ppm (0.8 mg/m<sup>3</sup>) を暫定二次評価値 (E) とし、1/1000E から 2E の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

表2 人の健康に対する有害性

危険有害性項目	分類結果
急性毒性 (経口)	区分3
急性毒性 (経皮)	区分3
急性毒性 (吸入:ガス)	分類対象外
急性毒性 (吸入:蒸気)	区分2
急性毒性 (吸入:粉塵、ミスト)	分類できない
皮膚腐食性/刺激性	区分2
眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性	区分2A
呼吸器感作性	分類できない
皮膚感作性	分類できない
生殖細胞変異原性	区分外
発がん性	分類できない
生殖毒性	分類できない
特定標的臓器毒性 (単回暴露)	区分3 (麻酔作用、気道刺激性)
特定標的臓器毒性 (反復暴露)	区分1 (呼吸器)、区分2 (肝臓、腎臓、中枢神経系)
吸引性呼吸器有害性	分類できない

## 2. 文献調査

現在、フルフリルアルコールの測定およびその分析方法に関する公定法として、NIOSH Manual of Analytical methods (NMAM) 2505 が示されている。捕集については、充填剤として PoraPak Q(150mg/75mg)を使用した固体捕集管を採用している。採取量としては、吸引流量 0.01~0.05 L/min で、最大 25 L までとなっている。測定は、ガスクロマトグラフで行い、検出器は FID 検出器を採用している。

## 3. 捕集および分析条件

### 3-1. 試薬及び捕集管

本調査に使用した試薬を以下に示す。

フルフリルアルコール：富士フィルム和光純薬株式会社 規格含量：97.0+%

アセトン：富士フィルム和光純薬株式会社 ダイオキシン類分析用  
 シリカゲルチューブ・スタンダード型：柴田科学株式会社 520mg/260mg (20～40mesh)

### 3-2. 分析条件

NIOSH の試験法では、GC-FID 法が採用されている。しかしながら、吸引量として 0.1 L/min で 4 時間採取を行い、脱着溶媒 2 mL で溶出した場合、0.001E を評価するためには、GC への注入濃度として、0.0096  $\mu\text{g/mL}$  が必要となる。従って、GC-FID 法での分析は困難と考えられたため、GC/MS 法での分析を検討した。表 3 に測定条件を示す。

表 3 GC/MS 条件

装置	(株) 島津製作所 QP-2020
カラム	GLサイエンス (株) InertCap Pure-WAX 0.25 mm×30 m 膜厚 0.25 $\mu\text{m}$
オープン温度	40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $-230^{\circ}\text{C}$ (3min)
注入口温度	200 $^{\circ}\text{C}$
キャリアガス流量	ヘリウム、40 cm/sec
注入法	スプリットレス (高圧注入) 150kPa (1min)
注入量	2 $\mu\text{L}$
インターフェイス温度	250 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
測定質量数 (m/z)	98 (定量イオン)、81 (確認イオン)

### 3-3. 捕集管の選定

NIOSH の試験法では、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンから構成される多孔性ポリマーである PoraPak Q(150mg/75mg)が使われている。今回、国産品での供給を考慮し、一般的にアルコール類の捕集に使用されているシリカゲルチューブ (柴田科学株式会社 520mg/260mg (20～40mesh)) での検討を行った。

### 3-4. 脱着溶媒の選定

NIOSH の試験法では、アセトンが使われている。今回は、作業環境測定ガイドブックを参考に、一般的にシリカゲルからアルコール類の脱着に使用されている、アセトンを使用することとした。

### 3-5. 試料の調製

アルミホイルで遮光し、0.1 L/min の速度で吸引を行った捕集管について、その 1 層目と

2層目のシリカゲルを別々の4 mLバイアルに移し入れ、アセトン2 mLを加え、時々振り混ぜながら、2時間程度放置した。この抽出液を2 mLバイアルに分取し、GC/MSによる測定を行った。

当初、遮光を行わずに試験を行ったところ、捕集剤の有効性確認試験において、回収率の低下が見受けられた(表4)。光による影響が考えられたため、以降、アルミホイルにより遮光を行うこととした。

表4 捕集剤の有効性確認試験結果(遮光なし)

通気時間	回収率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
4時間	92.7	89.0	90.7	1.8	1.9
8時間	84.6	74.3	77.2	4.2	5.4
増減	-8.1	-14.7	-13.5	—	—

#### 4. ブランク

溶媒(アセトン)および捕集管のブランクの確認を行った。溶媒(アセトン)について、フルフリルアルコールのRT位置に痕跡量のピークが認められたが、使用に問題ないと考えられた。捕集管のブランクについても若干のピークが認められたが、標準液の最低濃度の1/10程度であり、使用に問題ないと考えられた。

溶媒(アセトン)のクロマトグラムを図1に、未捕集の捕集管を3-5、試料の調製に従い、処理を行ったもののクロマトグラムを図2に、また、標準液の最低濃度(0.0096 µg/mL (0.001E相当))のクロマトグラムを図3に示す。

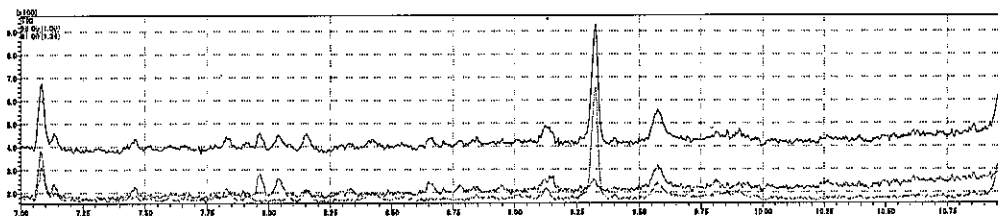


図1 溶媒(アセトン)のクロマトグラム

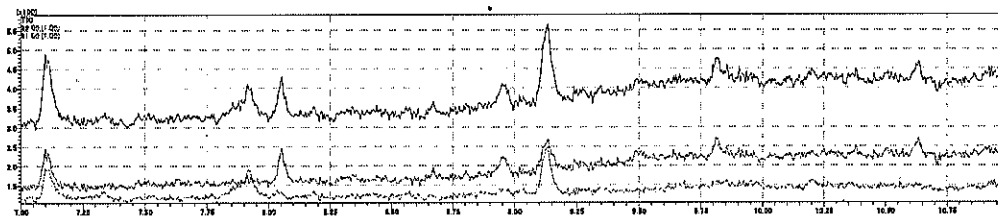


図2 捕集管ブランクのクロマトグラム

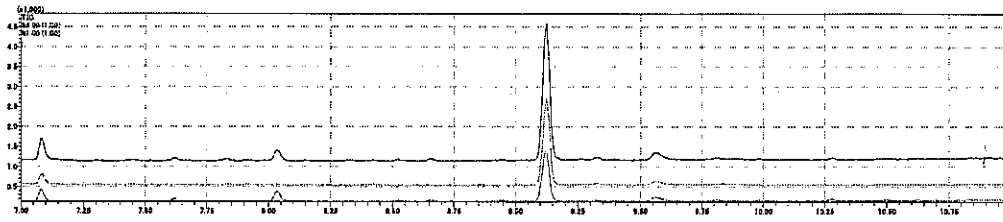


図3 標準液 (0.0096 µg/mL (0.001E 相当)) のクロマトグラム

5. 破過及び捕集剤の有効性

今回の検討で使用する捕集管について、アセトンで調整した標準液を 38.4 µg (2E 相当) 添加し、アルミホイルで遮光し、0.1 mL/min で4時間 (21.4~21.8°C、28 % (R.H.)) 室内空気を通気した。その後、1層目及び2層目をそれぞれ3-5. 試料の調製に従い、処理を行い、回収率を求めた。結果を表5に示す。2層目について、若干のピークが検出されたが極微量であり、破過はしていないものと考えられた。

表5 破過試験結果

添加量 (µg)	回収率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
1層目 38.4 (2E 相当)	94.8	84.0	90.1	4.0	4.4
2層目	0.0	0.0	0.0	0.0	9.3
破過率 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	11.3

捕集剤の有効性の確認については、以下のように実施した。アセトンで調整した標準液を 38.4 µg (2E相当) 添加し、アルミホイルで遮光し、0.1 mL/min で4時間 (21.4~21.8°C、28 % (R.H.)) 及び8時間 (16.3~21.5 °C、28 % (R.H.)) 室内空気を通気した。その後、1層目及び2層目をそれぞれ3-5. 試料の調製に従い、処理を行い、回収率を求めた。結果を表6に示す。2倍時間の通気による捕集量の減衰は見られなかった。

表6 捕集剤の有効性確認試験結果

通気時間	回収率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
4時間	94.8	84.0	90.1	4.0	4.4
8時間	102.4	90.6	96.0	5.2	5.4
増減	+7.6	+6.6	+5.9	—	—

## 6. 脱着率

脱着率試験は、1/1000E～2Eの気中空氣を0.1 L/minで4時間吸引した時に、サンプラ一に捕集される絶対量(捕集率:1で算出)を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管のフィルター部に添加した。実際の氣中濃度換算値は0.0008～1.6 mg/m<sup>3</sup>の範囲となる。(10分間測定では、0.0192～38.4 mg/m<sup>3</sup>となる。)

アセトンで調整した標準液をアルミホイルで遮光した捕集管に、0.0192 µg (0.001E相当)、0.192 µg (0.01E相当)、38.4 µg (2E相当)添加後直ちに、0.1 L/minで5分間室内空氣を吸引(21.8℃、28%(R.H.))させ、冷蔵庫(4℃)で一晩保管したものを3-5. 試料の調製に従い処理を行った。結果を表7に示す。平均回収率は、90%以上であり、良好な結果となった。

表7 脱着率試験結果

添加量 (µg)	脱着率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
0.0192 (0.001E相当)	128.4	118.1	123.0	3.8	3.1
0.192 (0.01E相当)	101.9	87.5	95.1	6.6	7.0
38.4 (2E相当)	103.0	90.1	97.1	5.7	5.9

## 7. クロマトグラム

標準液(0.096 µg/mL (0.01E相当))のクロマトグラムの例を図4に示す。

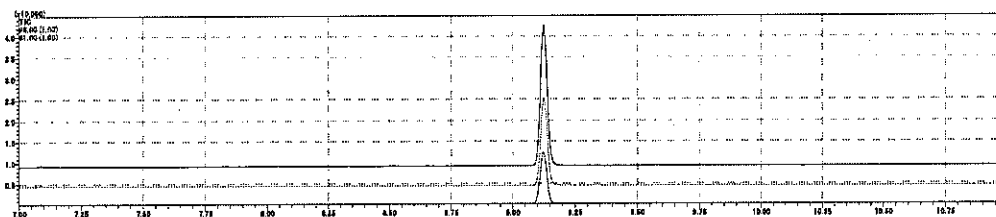


図4 標準液のクロマトグラム



## 8. 検量線

標準液をアセトンで希釈、0.0096、0.096、0.96、4.8、9.6、19.2  $\mu\text{g/mL}$  の6段階の標準系列を調製し、各点を5回繰り返し測定し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、良好な直線性（相関係数（ $r$ ）0.999以上）が得られた（図5）。

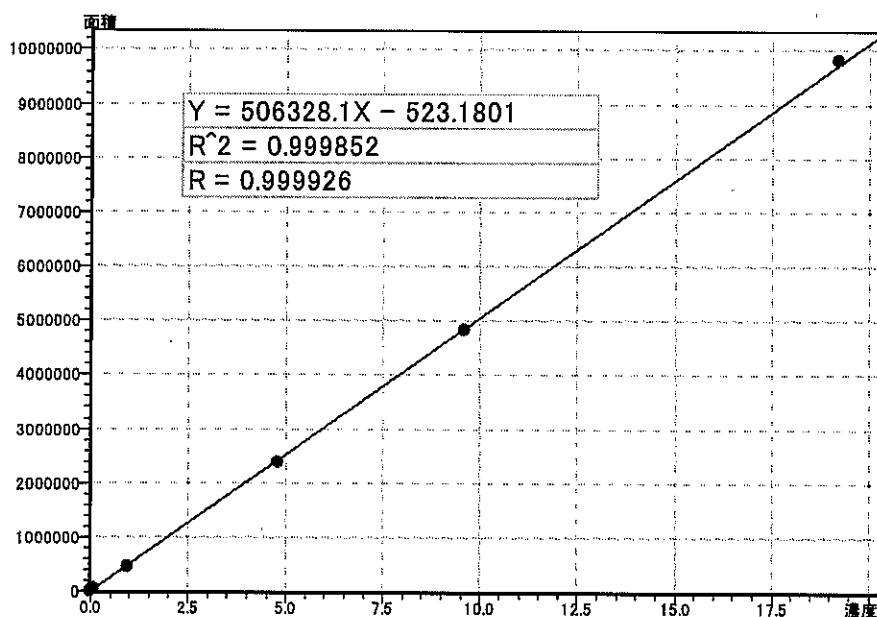


図5 フルフリルアルコールの検量線

## 9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 0.0096  $\mu\text{g/mL}$  (0.1 L/min で4時間測定した場合 (気中濃度 0.008  $\text{mg/m}^3$ , 1/1000E に相当) を5サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から、次式より検出下限および定量下限を求めた。その結果、検出下限および定量下限は表8に示すとおりとなった。計算で求めた検出下限値 (3SD) 及び定量下限値 (10SD) は、それぞれ 0.0096  $\mu\text{g/mL}$  の約 1/20 と 1/6 程度であり、クロマトグラム (図3) から、十分な感度を有していると考えられる。

$$\text{検出下限 (ng/mL)} = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 (ng/mL)} = 10\text{SD}$$

表8 検出下限値と定量下限値の算出値

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	0.00048	0.0016
24 L 採気時の気中濃度 ( $\text{mg/m}^3$ )	0.000040	0.00013

### 10. 添加回収率 (通気試験)

アセトンで調整した標準液をアルミホイルで遮光した捕集管に、0.0192 µg (0.001E 相当)、0.192 µg (0.01E 相当)、38.4 µg (2E 相当) 添加後直ちに、0.1 L/min で 240 分間室内空気を吸引 (21.0~22.6°C、28~54 % (R.H.)) した。その後、脱着・分析を行い、回収率を求めた。結果を表 9 に示す。平均回収率は、90 % 以上であり、良好な結果となった。

表 9 添加回収試験結果

添加量 (µg)	脱着率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
0.0192 (0.001E 相当)	139.6	113.6	124.1	11.0	8.9
0.192 (0.01E 相当)	108.2	90.6	100.4	6.4	6.4
38.4 (2E 相当)	117.0	98.1	103.7	7.8	7.5

### 11. 保存性

アセトンで調整した標準液をアルミホイルで遮光した捕集管に、0.0192 µg (0.001E 相当)、38.4 µg (2E 相当) 添加後直ちに、0.1 L/min で 240 分間室内空気を吸引 (21.0~22.9°C、28~54 % (R.H.)) した。これらのサンプルを 0、1、3、5 日、冷蔵庫 (4°C) で保管したものを脱着・分析を行い、回収率を求めた。結果を表 10、11 に示す。また、0 日を 100 % として、保管日数による変化を図 5 に示した。

表 10 保存試験 (添加量 0.0192 µg (0.001E 相当)) 結果

保存日数	脱着率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
0 日	139.6	113.6	124.1	11.0	8.9
1 日後	138.4	100.8	121.8	13.5	11.1
3 日後	138.5	108.5	116.2	12.6	10.9
5 日後	125.3	96.8	115.3	13.4	12.0

表 11 保存試験 38.4 µg (2E 相当) 結果

保存日数	脱着率 (%)			標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	最大	最小	平均		
0 日	117.0	98.1	103.7	7.8	7.5
1 日後	110.0	106.0	108.0	1.5	1.4
3 日後	105.2	99.7	103.1	2.1	2.0
5 日後	106.2	92.2	100.7	5.5	5.4

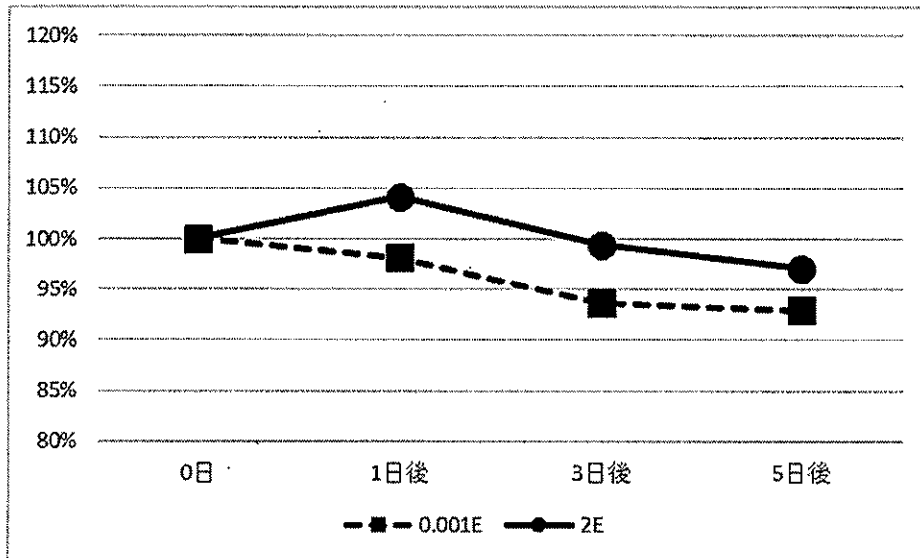


図5 保存試験結果

0.001E及び2Eの濃度において、5日間保存しても10%以上の減衰は認められず、5日間の保存が可能と考えられる。

## 12. まとめ

本検討の結果、本法は個人ばく露濃度測定手法として、暫定二次評価値(E)をACGIHのTLV-TWA 0.2 ppm (0.8 mg/m<sup>3</sup>)とした1/1000Eから2Eの濃度範囲を分析する場合、冷蔵(4℃)による保存日数が5日以内であれば、安定した分析ができる手法であることを確認した。

## 13. 検討機関



## 14. 参考文献

- 1) 厚生労働省 職場のあんぜんサイト 安全データシート フルフルアルコール
- 2) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 4th Edition FURFURYL ALCOHOL, METHOD:2505, Issue 2
- 3) 作業環境測定ガイドブック 5有機溶剤関係

(別紙)

## フルフリルアルコール標準測定分析法

化学式: C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		分子量: 98.1	CASN <sub>9</sub> : 98-00-0
許容濃度等: 日本産業衛生学会: 5ppm OSHA PEL: 50ppm NIOSH REL: 10 ppm(TWA)、15ppm(STEL) ACGIH TLV-TWA: 0.2ppm(0.8 mg/m <sup>3</sup> )(skin)		物性等 沸点: 170℃ 融点: -29~-14.6℃ 蒸気圧: 81.2 Pa (25℃) 形状: 液体、無色~黄褐色	
別名 フルフラールアルコール、2-フランカルビノール、2-フランメタノール			
サンプリング		分析	
サンプラー: シリカゲルチューブ・スタンダード 型: 柴田科学株式会社 520mg/260mg (20~40mesh)、アルミホイルにより遮光して使用 サンプリング流量: 0.1 L/min サンプリング時間: 4 時間 (24 L) 保存性: 冷蔵で少なくとも 5 日間までは変化がないことを確認		分析方法: ガスクロマトグラフ-質量分析法 (GC-MS) 脱着: アセトン 2mL、2 時間 機器: GC-MS QP-2020 (株式会社島津製作所) カラム: InertCap Pure-WAX 0.25 mm×30 m 膜厚 0.25 μm (GLサイエンス株式会社) オープン温度: 40 °C (1 min) →15 °C/min →230 °C (3min) 注入口温度: 200°C キャリアガス流量: ヘリウム、40cm/sec 注入法: スプリットレス (高圧注入) 150kPa (1min) 注入量: 2μL インターフェイス温度: 250°C イオン源温度: 230°C 測定質量数 (m/z): 98 (定量イオン)、81 (確認イオン) 検量線: 0.0096~19.2 μg/mL の範囲で直線性が得られている。(r=0.999) 定量法: 絶対検量線法	
精度			
脱着率; 添加量	0.0192 μgの場合	123.0 %	
	0.192 μg	95.1 %	
	38.4 μg	97.1 %	
回収率; 添加量	0.0192 μgの場合	124.1 %	
(4 時間)	0.192 μg	100.4 %	
	38.4μg	103.7 %	
定量下限 (10SD)	0.0016 μg/mL		
	0.00013 mg/m <sup>3</sup> (採気量; 24 L)		
検出下限 (3SD)	0.00048 μg/mL		
	0.000040 mg/m <sup>3</sup> (採気量; 24L)		
適用: 個人ばく露濃度測定、作業環境測定			
妨害: 光による減衰の可能性のため、サンプリング時に遮光が必要			
参考文献:			
1) 厚生労働省 職場のあんぜんサイト 安全データシート フルフリルアルコール			
2) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 4th Edition FURFURYL ALCOHOL, METHOD:2505, Issue 2			
3) 作業環境測定ガイドブック 5有機溶剤関係			

作成日; 令和3年3月8日