

低温キャピラリーガスクロマトグラフィーによるシンナー成分の高感度分析

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 日本法中毒学会 公開日: 2013-08-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 李, 暁鵬, 熊澤, 武志, 佐藤, 啓造, 渡部, 加奈子, 妹尾, 洋, 鈴木, 修 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10271/1711

0-6

低温キャピラリーガスクロマトグラフィーによるシンナー成分の高感度分析

昭和大・医 ○李 曉鵬、熊澤 武志、佐藤 啓造
浜松医大 渡辺 加奈子、妹尾 洋、鈴木 修

Sensitive determination of thinner components in human body fluids by capillary gas chromatography with low oven temperature

Xiao-Pen Lee^{a)}, Takeshi Kumazawa^{a)}, Keizo Sato^{a)}, Kanako Watanabe^{b)}, Hiroshi Seno^{b)} and Osamu Suzuki^{b)}

^{a)} Department of Legal Medicine, Showa University School of Medicine

^{b)} Department of Legal Medicine, Hamamatsu University School of Medicine

[はじめに]

シンナー中毒は塗装業者の作業中の事故や青少年によるシンナー乱用などで問題になっている。人体試料からのシンナー成分の検出には種々の分析法が報告されているが、検出感度の低いことが問題として指摘されている。今回、我々は低温キャピラリーガスクロマトグラフィー(GC)によるヒト体液中シンナー成分の分析を検討したところ、ヘッドスペースサンプルの大容量注入が可能となり、検出感度の大幅な向上が見られたので報告する。

[材料と方法]

- 1) 試薬：トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、1-ブタノールおよび酢酸アミルの6種類をシンナー成分の分析対象とし、内部標準物質にはエチルベンゼンを用いた。
- 2) 試料：シンナー成分の添加実験に用いた血液と尿は健康人から採取した。また、シンナーを吸引したと疑われる一検死体から採取した心臓血を本研究の実際例への応用として使用した。
- 3) 試料の調整：ヒト全血あるいは尿0.5 ml (100ngの各シンナー成分添加あるいは非添加)を7.5 ml容量のバイアル瓶に入れ、蒸留水を1.5 ml加え全量を2 mlに調整した。直ちにバイアル瓶をシリコン製の内蓋で密栓し90°Cの加温を施した。30分後、バイアル瓶からヘッドスペースを5 ml採取し、その全量をGCに注入して検出を行った。
- 4) GC分析：GC装置はHP6890 Series 冷却装置付ガスクロマトグラフを使用し、冷却剤には液化炭酸ガスを用いた。予めカラム温度を5°Cにまで冷却し、温度が安定したところでヘッドスペースサンプルの注入を行い、5°Cで1分間保持した後、110°Cまでの多段階昇温を行った。注入口温度は200°C、ヘリウム流量は5 ml/分で水素炎イオン化法による検出を行った。スプリッターはサンプル注入時にスプリットレスモードで、1分後にスプリットモードに切り替えた。使用したカラムはDB-624ミドルボアキャピラリーカラム(長さ30 m、内径0.32 mm、膜厚1.80 μm、J&W社製)である。

[結果及び考察]

6種類のシンナー成分および内部標準のエチルベンゼンはDB-624ミドルボアキャピラリーカラムを用いた低温分析により10分以内に全てが分離良く検出され、添加実験では不純ピークの出現が非常に少ない良好な結果が得られた(Fig. 1)。回収率は全血において1-ブタノール、酢酸エチル、酢酸アミルおよび酢酸ブチルが4.8-22.0%、トルエンが39.9%、ベンゼンが75.7%であった。尿では1-ブタノール、酢酸エチル、酢酸アミルおよび酢酸ブチルが3.6-28.4%、トルエンが44.0%、ベンゼンが81.7%であった。また、全血および尿に6種類のシンナー成分を添加し検量線を作成したところ、0.78-400ng/0.5mlの範囲でいずれの成分も良好な直線性が得られた。

検出限界はトルエンが 0.5 ng/0.5ml、1-ブタノールが 5.0 ng/0.5ml でその他は0.8-1.0 ng/0.5mlであった。再現性は6種類のシンナー成分でCVが3.5-9.5%の良好な結果が得られた。今回設定した分析条件を法医学実際例に応用したところ、シンナーを吸引したと疑われる検死体の心臓血からトルエン6.23 $\mu\text{g/ml}$ と酢酸ブチル1.28 $\mu\text{g/ml}$ が検出された。

シンナー成分などの揮発性物質の分析には従来よりパックドカラムやワイドボアキャピラリーカラムを用いたヘッドスペースGC法が広く行われている。従来法ではヘッドスペースの注入量は0.1-1 mlの範囲でカラム温度は室温以上の設定が多く、目的物質がカラムの液相に完全にトラップされないためにシャープなピークが得られにくかった。本実験では注入したシンナー成分を5°Cのミドルボアキャピラリーカラム内に一旦トラップさせ、その後昇温分析を行い検出する条件を設定した。この方法によって5-10 mlのヘッドスペースサンプルの注入が可能となり、しかもキャピラリーカラムの特性を充分生かしたシャープなピークが得られるため、検出感度が従来法に比べ約10倍~100倍向上する結果となった。本法は他の揮発性物質への応用も可能であり、法中毒学領域において有用な方法になると考えている。

[SUMMARY]

A sensitive method is presented for determination of thinner components in human body fluids by capillary gas chromatography (GC) with low oven temperature for trapping headspace vapor inside the capillary column. After heating a whole blood or urine sample containing ethyl acetate, benzene, *n*-butanol, toluene, *n*-butyl acetate *n*-isoamyl acetate and ethyl benzene as internal standard in a 7.5 ml-vial at 90 °C for 30 min, 5 ml of headspace vapor was drawn into a glass syringe. All vapor was introduced through an injection port in the splitless mode into a DB-624 middle-bore capillary column with the oven temperature at 5 °C for trapping all volatile compounds, and the oven temperature was programmed up to 110 °C for detection of the compounds by GC with a flame ionization detector. The present conditions gave sharp peaks and good separation of each compound with low background noises. Recoveries of the 6 compounds were 4.76-75.7 % and 3.56-81.7 % for whole blood and urine samples, respectively. The CV values of all compounds in whole blood and urine samples were 3.5-9.5 %. The calibration curves showed linearity in the range 0.78-400 ng/0.5 ml whole blood or urine; the detection limits were 0.5-5 ng/0.5 ml. The data on actual analysis of toluene and *n*-butyl acetate in postmortem blood were also presented.

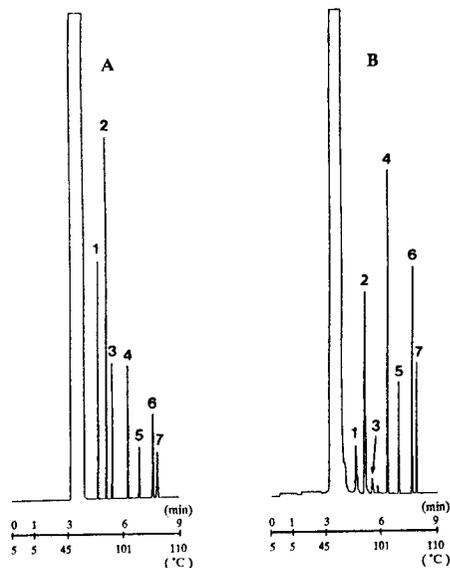


Fig. 1. Capillary GC with low oven temperature for 6 thinner components from human whole blood by use of headspace method. A: the authentic thinner compounds (25 ng each on column) without extraction; B: an extract of 0.5 ml whole blood. Key: 1, ethyl acetate; 2, benzene; 3, *n*-butanol; 4, toluene; 5, *n*-butyl acetate; 6, ethylbenzene (IS); 7, *n*-isoamyl acetate. The mixture of 6 compounds and IS (100 ng each) was added to 0.5 ml whole blood.