

2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-4-クレゾールの測定・分析手法に関する
検討結果報告書

令和 2 年 2 月 27 日

測定手法検討分科会

もくじ

1. はじめに	1
2. 文献調査	1
3. 捕集および分析条件	2
3-1. 試薬	2
3-2. 固体捕集法	2
3-3. 脱着操作	3
4. ブランク試験	4
5. 破過試験	4
6. クロマトグラム	4
7. 脱着率	5
8. 検量線	6
9. 検出下限および定量下限	6
10. 添加回収率試験（通気試験）	6
11. 保存安定性試験	7
12. まとめ	7
13. 検討機関	7
14. 参考文献	8

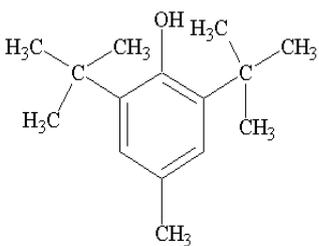
(別紙)

2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-4-クレゾール標準測定法

1. はじめに

2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-4-クレゾール（以下、BHT）はかすかなフェノール臭のある無色～淡黄色の結晶性固体であり、物理化学的性状を表1にまとめた¹⁾。BHTは有機ゴム薬品や老化防止剤、酸化防止剤、食品添加物、芳香族系有機薬品、化粧品原料、香料中間体で使用されている。ヒトへの影響としては神経系の障害、長期又は反復ばく露による肺・肝臓の障害のおそれ、生殖能又は胎児への悪影響のおそれの疑い、眼刺激がある。

表1. 2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-4-クレゾールの物理化学的性状

CAS.No.	128-37-0	
別名	2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール, 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール, BHT, ジブチルヒドロキシトルエン, 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール	
構造式		
化学式	C ₁₅ H ₂₄ O	
分子量	220.356 g/mol	
物性	密度	1.03 – 1.05 g/cm ³
	沸点	265°C
	融点	70°C
	蒸気圧	1.3 Pa (20°C)
許容濃度等	OSHA	設定されていない
	NIOSH	10 mg/m ³ (TWA)
	ACGIH	2 mg/m ³ (TLV-TWA)
	管理濃度	設定されていない
	許容濃度	設定されていない

気中濃度として、ACGIHのTLV-TWA 2 mg/m³を暫定二次評価値 (E) として 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。

2. 文献調査

現在、BHTの測定およびその分析方法に関する公定法として、海外ではOSHA Sampling Analytical Methods PV2108、国内では環境省による化学物質分析法開発調査報告書が示

されている（表 2）。

表 2. BHT の測定方法に関する文献

出典	捕集方法	脱着溶媒	測定範囲	分析方法
OSHA PV2108	OVS-7 (ガラス繊維ろ紙+XAD-7)	0.025% DMF+MeOH	0.01~10 mg/m ³	GC-FID (DB-Wax)
化学物質分析法開発調査報告書(平成 7 年度) 環境庁環境保健部保健調査室	Sep-Pak Plus C18 Environment(L-Ascorbic Acid 処理)	アセトン/ヘキサ ン(30:70)→濃縮	3.3 ng/m ³ (検出下限値)	GC/MS 法 (HP-INNOWAX)
POPs モニタリング調査 (環境省, 2009 年)	Sep-Pak Plus C18 Environment	アセトン/ヘキサ ン(30:70)→濃縮	1.5 ng/m ³ (検出下限値)	GC/MS 法 (DB-5ms)

3. 捕集および分析条件

3-1. 試薬

本調査に使用した試薬を以下に示した。

- ・ BHT : 東京化成株式会社製 D0228 >99.0%
- ・ メタノール : 富士フィルム和光純薬株式会社製 LC/MS 用
- ・ 2,6-Di-(tert-butyl-d9)-4-methylphenol-3,5-d2, OD

3-2. 固体捕集法

BHT の測定方法は表 2 で検討された手法を参考に検討を行った。

$$C = c \times 3.0 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境中の BHT 濃度 (mg/m³)

c : 最終試料液中の BHT 濃度 (μg/mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

ε : 脱着率

表 3. BHT の測定条件

捕集条件	
脱着溶媒	メタノール 3 mL
捕集スピード・時間	1 L/min・240 min (240 L) 4 h サンプルング
分析条件	
カラム	DB-5ms ((5%-Phenyl)-Methylpolysiloxane 相当品)
	長さ 30 m×内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm
カラム温度	80°C-10°C/min -180°C-20°C/min -280°C (2min)

注入口温度	300°C
注入量	1 µL
スプリット比	30:1
カラム流量	1.05 mL/min(He)
検出器温度	MS インターフェイス温度 : 260°C
	MS イオン源温度 : 260°C
測定イオン (m/z)	205 (定量イオン), 220, 206 (参照イオン)
検量線	内部標準法
	内部標準物質 : 2,6-Di-(tert-butyl-d9)-4-methylphenol-3,5-d2 OD (定量イオン : 222)
捕集方法	
サンプラー	OVS-7 (ガラス繊維ろ紙+XAD-7 200mg/100mg) SKC 社製
サンプリングポンプ	自動ガス採取装置 GSP-400FT (ガステック社製) サンプリング流量 1 L/min
捕集時間	240 min

3-3. 脱着操作

サンプラーに用いた OVS-7 (Cat.No.226-57) は図 3 に示すようにガラス繊維ろ紙 (φ 13 mm) と前層 XAD-7 (200 mg) と後層 (100 mg) の一体型の構造をしている。OSHA PV2108 で示されたサンプラーを購入したところ、XAD-7 は 270 mg/140 mg から 200 mg/100 mg に変更されており、メーカーに問い合わせたところ、XAD-7 が 270 mg/140 mg 充填品は特注品となるとの回答を得た。本検討では購入可能な 200mg/100mg 充填品を用いて検討を行った。

ガラス繊維ろ紙と前層の XAD-7 のそれぞれについて脱着操作を行った結果、ガラス繊維ろ紙の回収率は 0.03% で XAD-7 (前層) は 99.97% であり、ほとんどが XAD-7 (前層) に移行していることが分かった。脱着操作はガラス繊維ろ紙と XAD-7 (前層) を共にガラスバイアル (4mL) に入れ脱着溶媒 (メタノール 3mL) を添加、よく攪拌し 1 時間程度静置した後分析操作を実施した。

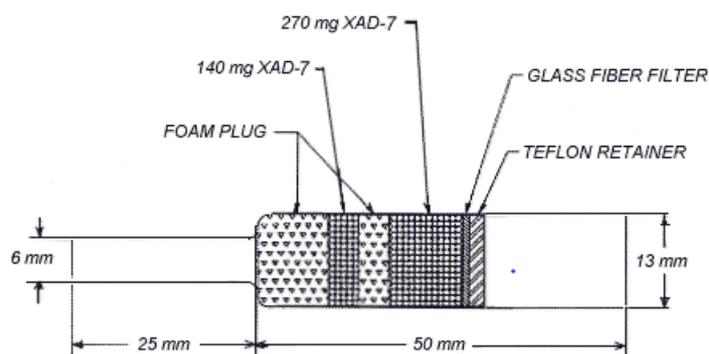


図 3. OVS-7 (Cat.No. 226-57) の構造²⁾

4. ブランク試験

内部標準物質入り脱着溶媒および捕集剤のブランクの確認を行ったところ、BHT のリテンションタイムに定量イオンのピークは検出されなかった。

5. 破過試験

2E (970 μg) になるように標準液 4 μL をガラス繊維ろ紙に添加した。これに清浄空気 (25°C R.H.50%) を 1 L/min で 240 分間通気させて前層(ガラス繊維ろ紙+XAD-7; 200mg) と後層 (XAD-7 ; 100mg) をそれぞれ分析して回収率を求めた。その結果、240 分間通気させても後層への破過は生じなかった (表 4)。

表 4. BHT 破過試験

添加量 (μg)		回収率 (%)					平均 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
前層	970	98.4	91.2	90.9	89.3	88.9	91.7	3.88	2.2
後層	0	0.011	0.005	0.013	0.013	0.055	-	-	-

6. クロマトグラム

表 3 で示した分析条件で得られたクロマトグラムを図 4 に示した。BHT のピークは Rt:9.9 min であった。

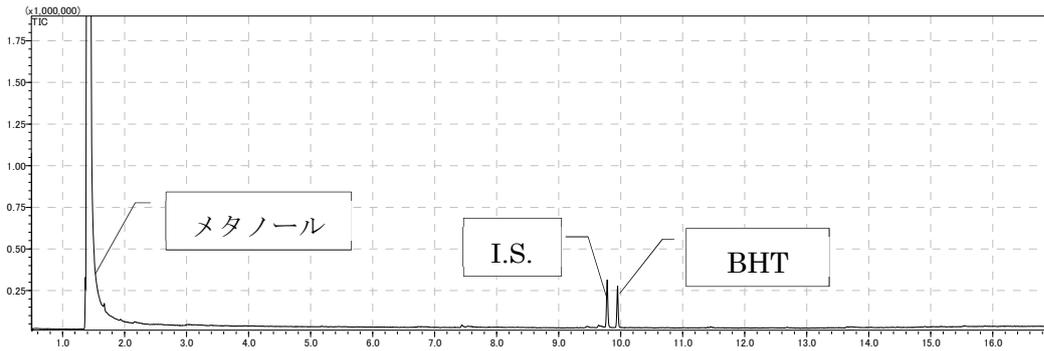


図 4.クロマトグラム

7. 脱着率

脱着率試験は、1/1000E～2E の気中空気を 1 L/min で 4 時間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量を算出し、その範囲の量になるように溶媒で調製した標準液をガラス繊維ろ紙に添加した。気中濃度換算値は 0.002～4 mg/m³ の範囲となった。(10 分間測定では、0.048～97 mg/m³)。標準液 4 μL もしくは 1 μL をガラス繊維ろ紙に添加した後、清浄空気 (25℃ RH=50%) を 1 L/min で 5 min 通気させて冷蔵庫 (4℃) で一晩安定させた。翌日に脱着操作と分析操作を行った。脱着率は 98.4～108.2% となり良好な結果が得られた。

表 5. BHT 脱着率

	添加量 (μg)	脱着率 (%)					脱着率 (%)		変動係数 (%)
							平均	標準偏差	
2E	970	101.2	105.9	101.8	101	104.8	102.9	2.25	2.2
1E	485	104.3	102.1	105.3	108.2	104.9	105.0	2.18	2.1
0.001E	0.48	98.8	100.4	99.7	98.4	99.4	99.3	0.78	0.8

8. 検量線

BHT 標準液を 0.157～314 $\mu\text{g/mL}$ (240 L 捕集を想定) の範囲で調製し検量線を作成した。検量線は図 5 に示すように低濃度と高濃度において良好な直線を示し相関係数は 0.999 であった。

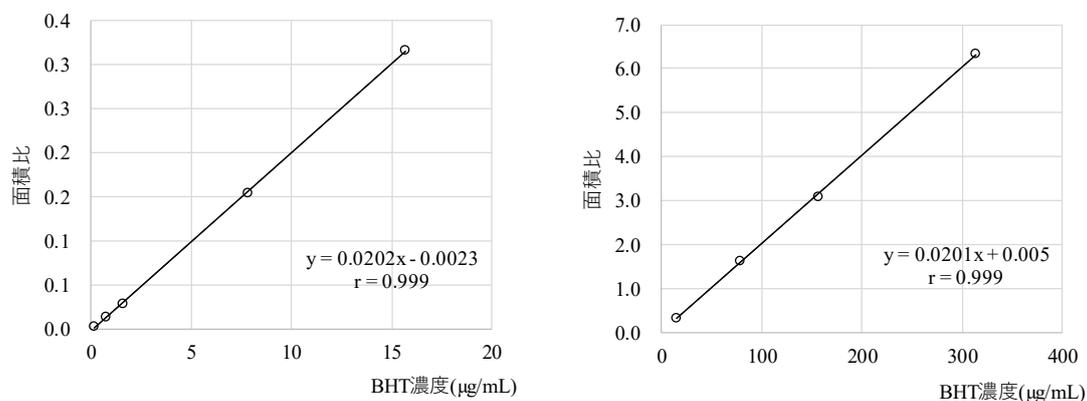


図 5. BHT 検量線の一例 (0.001E～0.1E (左), 0.1E～2E (右))

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準液 0.157 $\mu\text{g/mL}$ (1 L/min で 4 時間測定した場合; 気中濃度は 0.002 mg/m^3 , 1/1000E に相当) を 5 サンプル分析し, その標準偏差を算出した。次式より検出下限および定量下限を求めた。

表 6. BHT 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 ($\mu\text{g/mL}$)	0.070	0.233
240 L 採気時の気中濃度 (mg/m^3)	0.0009	0.0029

*脱着溶液量 3 mL とした時

検出下限 ($\mu\text{g/mL}$)=3SD

定量下限 ($\mu\text{g/mL}$)=10SD

10. 添加回収率試験 (通気試験)

7.脱着率操作と同様に標準液を調製し、標準液の 4 μL および 1 μL をサンプラーのガラス繊維ろ紙に添加した。直ちに清浄空気を 1 L/min で 240 min 通気させた後、分析操作を行った。その結果、BHT の回収率は各濃度において良好な結果が得られた。また、後層に BHT のピークは検出されなかった。

表 7. BHT 添加回収率試験（通気試験）

	添加量 (μg)	回収率 (%)					回収率 (%)		変動係数 (%)
							平均	標準偏差	
2E	970	98.4	91.2	90.9	89.3	88.9	91.7	3.85	4.2
1E	485	93.6	100.6	103.7	90.4	90.3	95.7	6.12	6.4
0.001E	0.48	109.4	102	113.6	101.5	108.5	107.0	5.17	4.8

11. 保存安定性試験

7.脱着率操作と同様に標準液を調製し、標準液の 4 μL および 1 μL を捕集管のガラス繊維ろ紙に添加した。直ちに清浄空気を 1 L/min で 5 min 通気させて冷蔵庫 (4°C) で一晩安定させた。翌日を 0 日目とし、冷蔵庫 (4°C) に 1、3、5 日保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。

その結果、いずれの濃度でも冷蔵庫保管において 1 日までの保存率が 90 %以上であることが確認できた。また、後層への破過は確認されなかった。

表 8. BHT 捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 4°C)

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)			保存率 (%)		変動係数 (%)
					平均	標準偏差	
0.48	0	101.0	94.2	104.8	100.0	5.41	5.4
	1	91.2	92.7	92.0	92.0	0.74	0.8
	3	85.4	84.7	99.5	89.9	8.31	9.3
	5	79.9	71.1	77.9	76.3	4.61	6.0
970	0	97.5	101.4	101.1	100.0	2.15	2.2
	1	105.3	110.2	105.9	107.1	2.68	2.5
	3	86.4	83.8	84.1	84.8	1.46	1.7
	5	92.6	87.0	80.6	86.7	6.04	7.0

12. まとめ

検討の結果、本法は個人ばく露測定法（4 時間サンプリング、240 L 捕集）として、2/1000E である 0.003 mg/m^3 が測定でき、作業環境測定法（10 分間サンプリング、10 L 捕集）は、4/100E である 0.07 mg/m^3 が測定可能であった。BHT の標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

13. 検討機関

株式会社ガステック

14. 参考文献

- 1) 職場の安全サイト 2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/128-37-0.html>
- 2) OSHA Sampling Analytical Methods PV2108 Di-tert-Butyl-p-Cresol
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2108/pv2108.html>
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室 化学物質分析法開発調査報告書（平成7年度）
対象媒体：大気 2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール
<http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/1995/adoc1995-1-251.pdf>
- 4) 環境省 POPs モニタリング調査 2009
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2009/sokutei/flow/03_17_flow.pdf

(別紙)

2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-4-クレゾール標準測定法

化学式： C ₁₅ H ₂₄ O	分子量： 220.356	CAS NO.： 128-37-0
許容濃度等 OSHA 設定されていない NIOSH 10 mg/m ³ (TWA) ACGIH 2 mg/m ³ (TLV-TWA)	物性等 沸点：265℃ 融点：70℃ 蒸気圧：1.3 Pa (25℃) 形状：白色もしくは無色粉末～結晶	
別名：3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン		
サンプリング	分析	
サンプラー：OVS-7 SKC 社製 サンプリング流量：1 L/min サンプリング時間：4 時間 (240L) 保存性：添加量が 970 µg, 0.48 µg では冷蔵保 管で少なくとも 1 日間まで保存率が 90%以上であることを確認した。	脱着：メタノール 3mL 1 時間放置 機器：QP-2010 (島津製作所) カラム：DB-5ms ((5%-Phenyl)-Methylpolysiloxane 相当品) MS インターフェイス温度：260℃ MS イオン源温度：260℃ 注入口温度：250℃ カラム温度：80℃(1min)-10℃/min 280℃ 注入法：スプリット 30:1 試料液導入量：1µL キャリアーガス：He 1.0 mL/min 検量線：0.157～314 µg/mL の範囲で直線性 定量法：内部標準法 (内標準物質：2,6-Di-(tert-butyl -d9)-4-methylphenol-3,5-d2 OD) m/z：定量イオン；205 確認イオン；220	
精度		
脱着率：添加量 (µg)		
970	102.9%	
0.48	99.3%	
回収率：添加量 (µg)		
970	91.7%	
485	95.7%	
0.48	107.0%	
定量下限 (10SD)		
0.233 µg/mL		
0.003 mg/m ³ (240 L 捕集)		
検出下限 (3SD)		
0.070 µg/mL		
0.0009 mg/m ³ (240 L 捕集)		
適応：作業環境測定 個人ばく露濃度測定	妨害：なし	
参考文献		
1) 職場の安全サイト 2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/128-37-0.html		
2) OSHA Sampling Analytical Methods PV2108 Di-tert-Butyl-p-Cresol https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2108/pv2108.html		
3) 環境庁環境保健部保健調査室 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 7 年度) 対象媒体：大気 2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/1995/adoc1995-1-251.pdf		
4) 環境省 POPs モニタリング調査 2009 http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2009/sokutei/flow/03_17_flow.pdf		

作成日 令和 2 年 2 月 27 日