

製品中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) 分析における分析上の課題と検討

○岩田直樹、嶽盛公昭、中井勉、井上毅、高菅卓三 (島津テクノリサーチ)

【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は古くから発癌性を有することが知られている。ゴムや軟質プラスチックに含まれる軟化油やカーボンブラック等に PAHs が含まれる報告があり、その毒性から国際的にも規制が厳しくなっている。ドイツでは GS マーク認証(ドイツ機器・製品安全法に基づいて、一定の検査により認証された製品に付与)について 2~6 環の PAHs 18 成分の検査を求めている。また EU における REACH 規則の付属書 XVII (制限物質) に、4~6 環の PAHs 8 物質が挙げられている。国内でもクレオソート油を含有する家庭用木材防腐剤や防腐木材等についてジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセン及びベンゾ[a]ピレンの規制されている。また人工芝グラウンド用ゴムチップ(廃タイヤ等が用いられる)の調査が行われるなど、社会的関心が高まっている。諸外国でも AfPS GS2014:01PAK をはじめいくつかの分析方法が示されているが、様々なマトリックスの製品が調査対象となるため、分析方法の十分な整備ができているとは言えない。現在も国際電気標準会議(IEC)において IEC62321-10 として PAHs 分析方法の検証が進められている。ただし、これら方法に関しては一部課題も見られた。これら分析上の課題について検討を行った。

【検討内容】

① **試料下処理(粉碎等)** ...製品に関しては、固体から液体まで様々なマトリックスの試料が存在する。AfPS GS2014:01PAK Annex では、試料を 2~3mm 未満になるように粉碎する(最小粒度の記載はなし)旨示されている。それに対し IEC62321-10 検討中の PAHs 分析法では、0.5mm 未満まで粉碎する旨が記載されている。試料が抽出溶媒で溶解、浸潤されない硬質樹脂においては抽出が不足し、定量値が低くなる現象が臭素系難燃剤では散見された。PAHs でも塗膜試料などで、表 1 に示す通り粉碎が定量値に影響を与える事例が確認された。

また、塗料などを乾燥させるような下処理では、ナフタレンのように揮発性が高く(25℃時の蒸気圧 0.085 mmHg)、大気中濃度も高い(2007 年調査の大気平均濃度が 1300ng/m³)化合物について、揮散による濃度減少と大気からの汚染による濃度上昇双方の影響が確認された。

② **抽出方法** ...AfPS GS2014:01PAK Annex では、トルエンによる超音波抽出(試料 0.5g にトルエン 20mL を加え、60℃にて 60 分間抽出を行う)が示されている。IEC62321-10 検討中の PAHs 分析法や EPA Method 8260B などでは、超音波抽出による試料溶解法やソックスレー抽出が示されている。プロピレンゴム製品にて検討を実施したところ、THF を用いて試料を溶解した場合に比べ、トルエンによる超音波抽出やソックスレー抽出でも定量値が低くなる現象が確認された(表 2)。これは、試料内部まで抽出溶媒が浸潤していないためと考えられる。そのため試料粉碎を追加で実施する、トルエンによる超音波抽出前に溶解可能な溶媒で下処理を行うことで改善できる可能性がある。また、試料と抽出溶媒の比率も重要であり、抽出溶媒量が不足している状況では、抽出が不足する事例も確認された(表 3)。試料と抽出溶媒の比率や試料粒度を変更した確認分析も有効である。

③ **内標準物質の選定** ...PAHs 分析における内標準物質(サロゲート)は、重水素標識(以下 d 体)標準品と ¹³C 標識(以下 ¹³C 体)標準品があり、代替物質(PCB 等)を内標準物質に用いる方法と併せて、各種測定方法が実施されている。AfPS GS2014:01PAK Annex では、d 体のナフタレンやフェナントレン、ベンゾ[a]ピレンなど 3 成分を組み合わせて使用する旨記載されている。PAHs は、多成分が同じモニタリーオンに検出され、塩素系化合物のような同位体比による判定も難しいので、標識化合物による正確な測定対象物の同定が重要と考えられる。また、d 体は ¹³C 体に比べ測定対象物との GCMS での保持時間(Rt)のズレや精製で用いるシリカゲルカラムでの溶出挙動に差が出ることがある。また化合物ごとの揮発性や安定性にも差が

Technical problems and approaches of the PAHs analysis in the resin and rubber products

Naoki IWATA, Hiroaki TAKEMORI, Tsutomu NAKAI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA
: Shimadzu Techno-Research, Inc., 1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan.,
TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

あるため、定量値算出に用いる内標準物質は ^{13}C 体を可能な限り対象成分に対して添加を用い、シリンジスパイクに d 体を用いることが高精度な測定には有用である。

- ④ **濃縮** …AfPS GS2014:01PAK Annex では、ロータリーエバポレータによる濃縮が記載されている。揮発性の高い成分(特にナフタレン)は、濃縮による回収低下が生じる可能性がある。その際に前述の対象成分と異なる内標準物質の場合において、揮発性が異なる際には定量値の誤差が生じる。そのため可能な限り濃縮操作は行わず、非加熱条件での窒素濃縮などを用いることを推奨する。
- ⑤ **精製方法** …市販のシリカゲルカートリッジ及び、活性シリカゲルカラムについて検討した。両者とも着色成分等は除去できたが、測定対象物と同様な性質の芳香族炭化水素と予想される妨害成分については除去が困難であった。
- ⑥ **装置測定条件** …多成分の同時分析を行うため装置条件(グルーピング設定等)が重要になる。また、精製操作で除去が困難な妨害成分については、キャピラリーカラムでの分離と測定装置での選択性による分離が重要となる。そのため、選択性の高い二重収束型の GC-HRMS による測定が望ましい。四重極型の GC-LRMS での測定には内標準物質の選定など課題も残るが、高濃度に検出される試料では測定可能であった。また、妨害成分と測定対象成分のキャピラリーカラムでの分離は、2 種類以上の極性の異なるキャピラリーカラムを用いた測定が有効な事例も確認できた。

表 1. 試料粒度と PAHs濃度(mg/kg)
(試料: タールエポキシ塗料)

試料粉碎粒度	3 mm	0.5 mm
Benzo[a]pyrene	8900	12000

表 3. 抽出溶媒/試料比率と PAHs濃度(mg/kg)
(試料: タイヤ)

試料量	0.5g	0.05g
抽出溶媒量 (トルエン)	20mL	20mL
Pyrene	19	29
Fluoranthene	5.8	8.0
Benzo[a]pyrene	1.7	2.4
Benzo[e]pyrene	1.7	2.2
Benzo[g,h,i]perylene	8.5	14
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	1.4	2.1

表 2. 試料溶解状況と PAH s 濃度(mg/kg)
(試料: プロピレンゴム)

抽出溶媒	トルエン	THF
試料溶解状況	不溶	溶解
Naphthalene	0.44	0.65
Pyrene	67	100
Fluoranthene	18	21
Benzo[a]anthracene	56	63
Chrysene	180	230
Benzo[b]fluoranthene	16	19
Benzo[j]fluoranthene	4.4	5.9
Benzo[k]fluoranthene	3.5	4.2
Benzo[a]pyrene	27	37
Benzo[e]pyrene	51	71
Benzo[g,h,i]perylene	9.9	10
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	3.6	4.3
Dibenz[a,h]anthracene	2.8	3.1

【結論】

製品中の PAHs 分析は、マトリックスが製品毎に異なるため、ブランクや分析方法の確認を実施することが重要と考える。また、分析の目的に則した方法を選択し、必要に応じて試料の材質や性質に適した前処理手法が求められる。

【参考文献】

1. AfPS GS2014:01PAK ドイツ製品安全委員会
2. 薬食発第 0615001 号、薬食化発第 0615001 号 クレオソート油等で処理された防腐木材等の試験に係る事項
3. TC111 国際規格化の最新動向に関する講演会 IEC TC111 国内運営委員会主催 配布資料 IEC62321-10 検討案
4. NIHS プレスリリース 人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析及びその発がん性に関する研究成果について
5. 岩田ら「RoHS 指令に係る臭素系難燃剤の分析上の課題と検討」第 14、15、17、20 回環境化学討論会講演要旨集