

製品中の規制化学物質分析法

愛媛事業所 大西 雅之

1 はじめに

1992年リオデジャネイロで開催された国連環境サミットにおいて、21世紀に向け持続可能な開発を実現するために必要な行動計画「アジェンダ21」が採択された。これを機に、2002年ヨハネスブルクで「持続可能な開発に関する世界会議」が開催された。又、2006年ドバイで「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ」が採択され、「2020年」までに「リスク評価」に基づき「予防的取り組み」をキーワードに化学物質を管理していくことが明示された。このような背景のもと、2006年7月に施行された欧州連合(EU)の電気電子機器に関する化学物質指令であるRoHS指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)が発端になり、ストックホルム条約、REACH規則(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)などの化学物質管理規則が施行されるに至った。

我が国でも2009年の通常国会で「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」が改正され、その一

部は2010年4月より施行されている。

このように製品中の化学物質管理は、世界各国へ広まり、対象物質も増加していく傾向にある。ここでは製品中の化学物質分析法の紹介及び規制対象となっている化学物質への応用事例を紹介する。

2 製品中の化学物質分析法

一般に製品中の化学物質を定量する場合、分析法は大きく分けて抽出、精製及び測定との3工程からなる(表1)。それぞれの工程について以下に要点を示す。

2.1 抽出工程

抽出の目的は、製品に含まれる目的の化学物質を変質させることなく、全量を後工程で取り扱いの容易な溶媒に移行させることである。従って製品内部に目的物質を含む場合、製品試料を凍結粉碎し微粉末化して抽出する必要がある。粉碎することで表面積を上げ、抽出効率を高めることができる。

製品が溶媒に可溶性樹脂の場合には再沈殿法を用いることができる。これは樹脂を溶解性の高い溶媒で溶解し、目的の化学物質を樹脂から遊離させたのち、溶解性の低い溶媒を一定量滴下していくことにより、製品を構成する

樹脂を析出させることによって目的の化学物質を分離する方法である。しかし、この方法は用いる溶媒、溶媒量及び滴下速度をコントロールしなければ回収を損なうことがあるため注意が必要である。

一方、製品が溶媒に不溶性の場合は、目的の化学物質に対して高い溶解性を有する溶媒を用いて超音波抽出やソックスレー

抽出などを適用する。しかし、超音波抽出では樹脂から目的の化学物質が十分に溶出してくるまでの時間をコントロールする必要がある。また、ソックスレー抽出は抽出に長時間が必要な場合が多い。さらに、目的の化学物質が環境からの汚染を受けやすいフタル酸エステル類などの場合は、予め冷却管や円筒ろ紙などすべての器具を有機溶媒で洗浄し、加熱処理で不純物を除去するなどの注意が必要である。

こうした中で近年、短時間で確実に抽出できる方法としてマイクロウェーブを用いた抽出方法が注目されている。マイクロウェーブ抽出法は密閉容器内に試料と溶媒を入れ、マイクロ波により加熱を行う方法である。溶媒の沸点以上の高温で処理することにより、目的の化学物質の溶解度を向上させ、短時間で高い回収率を達成することができる。ただし、目的の化学物質がマイクロ波により分解することが無いように注意が必要である。

2.2 精製工程

精製の目的は、抽出工程で得られた抽出溶液の中で目的の化学物質と共存している夾雑物を排除し、できる限り目的の化学物質単一の溶液とすることである。現在ではカラムクロマトグラフィーを用いた精製方法が一般的である。

カラムクロマトグラフィーに用いる充填剤は、目的の化学物質の極性、充填剤との相互作用、さらに夾雑物と充填剤の相互作用などから最適なものを選択する。また、目的の化学物質の溶出挙動を正確に把握し、できるだけ少ない溶出量で目的の化学物質を回収できる条件を決定する必要がある。最近では多種のミニカラムが市販されており、これらを組み合わせて使用することも多い。

表1 前処理方法及び条件

抽出工程	ソックスレー抽出	
	超音波抽出	溶媒、温度、時間など
	マイクロウェーブ抽出	
精製工程	カラムクロマト	順相、逆相の選択 溶出溶媒及び量など
	硫酸	濃硫酸、発煙硫酸の選択
測定	GC	検出器、カラムの選択、昇温、 注入口温度、注入モード、注入量 など
	LC	検出器、カラムの選択、溶離液、 グラジエント条件、注入量など

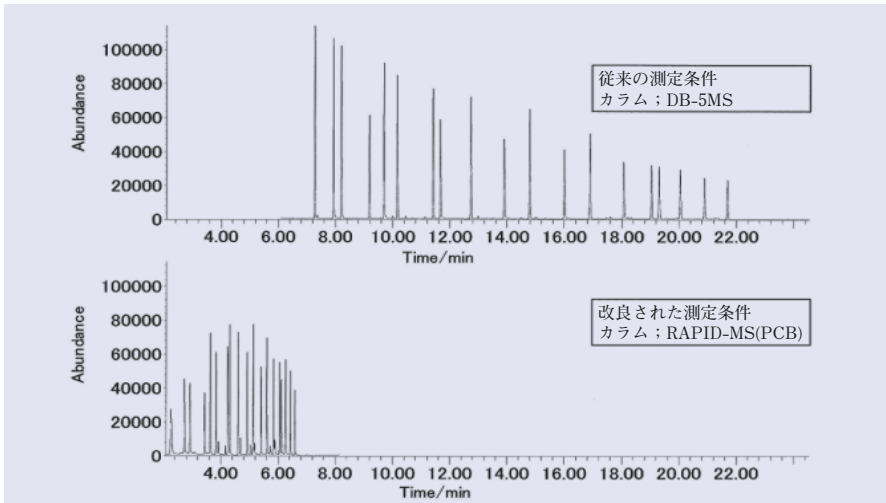


図1 PCB測定クロマトグラム

カラムクロマトグラフィー以外の精製方法としては、抽出溶液に硫酸を加えて振とうし、夾雑物を分解する方法がある。比較的容易に行える方法であるが、目的の化学物質が硫酸と接触しても分解されない化学物質に限られる。また、分子量の差を利用して目的の化学物質と夾雑物を分離するゲル浸透クロマトグラフィーによる精製方法も広く用いられている。

上述した各精製方法の特徴を踏まえ、目的の化学物質に合った方法を選択し、最適な精製方法を構築している。

2.3 測定工程

この工程では、目的の化学物質の性質、目標定量下限等によって最適な定量方法を選択する必要がある。ここでは一般的に用いられているガスクロマトグラフィー (GC) 及び液体クロマトグラフィー (LC) を例に紹介する。

いずれの方法もまず初めに検出器を決定する。検出器は目的の化学物質の目標定量下限、試料液中の残留夾雑物などを考慮して決定する。検出器には紫外分光光度計、水素炎イオン化検出器等もあるが、多くの場合、質量分析計またはタンデム型質量分析計が用いられる。検出器に質量分析計を用いる場合は、イオン化効率の高い方法を選択することが重要になる。

次に目的の化学物質にあった適正な

カラムを選択する。カラムは測定時間が短くかつ夾雑物との分離が良好なものが理想的である。近年、測定の高速度が進み、例えば以前は20分以上かかっていたPCB測定は、8分程度で実施できるようになっている (図1)。

最後に装置の測定条件を決定する。GCの場合、カラム温度は重要なファクターの1つである。また、臭素系難燃剤のように注入口で分解する化合物もあるため、注入口温度の設定も重要である。LCの場合は、グラジエント条件及び溶離液の選択などが重要である。特に検出器に質量分析計またはタンデム型質量分析計を用いる場合は、よりイオン化しやすい溶媒を用いる必要がある。

3 規制の対象物質測定例

3.1 RoHS 指令追加成分及び PoHS 対象成分の測定例

RoHS 指令は2006年7月1日に施行され、電気電子機器の廃棄物による環境負荷を低減するために、特定有害物質の使用を制限した法律である¹⁾。規制対象となる物質は、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、特定臭素系難燃剤2種 (ポリ臭化ビフェニル及びポリ臭化ジフェニルエーテル) である。最大許容濃度は鉛、水銀、六価クロム、特定臭素系難燃剤2種で1000ppm、カドミウムで100ppmである。RoHS 指令の特徴は、化学物質管理をこれま

での環境中から、製品中へと移行した点である。

また、2008年12月、欧州委員会は、RoHS 指令の改訂版を提案した。改訂版 RoHS 指令案では従来の6物質に加え、ヘキサブROMシクロドデカン (HBCDD)、フタル酸 (2-エチルヘキシル)、フタル酸ベンジルブチル及びフタル酸ジブチルの4物質について新たに優先評価が提案された。

2007年6月、ノルウェー汚染管理局 (SFT) は世界貿易機関 (WTO) に対し、2008年1月からノルウェーにおいて製品中の18物質を禁止する意図を通知した。規制案は、“製品中の特定有害物質禁止”として公聴会用に発表された。これにより18種の規制物質を含む製品の製造、輸出入及び販売が禁止されている。この規制案は既にノルウェーで実施されているEUのRoHS 指令に似ているため、“PoHS (Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products)”又は“スーパーRoHS”と呼ばれている。

このようにEUで始まったRoHS 指令は、現在、中国版、韓国版、トルコ版等、類似規制が世界中に広まっている。

ここでは、RoHS 追加候補であるHBCDD及びPoHSの対象物質であるテトラブROMビスフェノールA (TBBPA) の分析例について紹介する。

真鍋ら^{2) 3)}は、HBCDD及びTBBPAと類似の特定臭素系化合物 (PBB, PBDE) を樹脂から抽出するために再沈殿法、超音波抽出法、ソックスレー抽出法などを用いている。今回は両者を短時間で抽出できる超音波抽出法を用いた。抽出は15分で3回行うことで樹脂から抽出できることを確認した。

精製は、硫酸処理を用いた。この他に多層クロマトグラフィーなどを用いて夾雑物質を吸着分離するカラムクロマトグラフ処理も有効であった。

測定は、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いた。測定条件を表 2 に示し、LC-MS/MS クロマトグラムを図 2 に示す。

さらに、HBCDD 及び TBBPA の標準物質を添加し、添加回収試験を行った。その結果、両者共に回収率は 90% 以上と良好な結果であり、本分析法の妥当性が確認できた。

3.2 REACH 高懸念物質の試験方法例⁴⁾

REACH 規則^{1) 5)} は、化学物質の登録、評価、認可、制限に関する EU の総合的な化学物質規制である。RoHS 指令と異なり、REACH 規則は、医薬品、農薬及び食品添加物を除く新規ならびに既存の全ての化学物質を対象としており、その目的は「人の健康及び環境の高レベル保護」、「物質の有害性評価のための代替手法の促進 (≒動物試験の代替)」、「EU 企業の競争力の強化」及び「EU 市場における物質の自由な移動の促進」である。

さらに REACH 規則は、製品中の高懸念物質についても規制の対象としている。2010 年 5 月現在、高懸念物質として 30 物質が対象となっている (表 3)。さらに、高懸念物質候補として 8 物質 (表 4) を挙げており、今後とも逐一追加されていく予定である。

REACH 規則 33 条により高懸念物質を成形品中に 1000ppm 以上含む場合は、ユーザーへの情報伝達又は 45 日以内に含有情報の回答を行わなければならない。そのため REACH 規則対応では製品中の高懸念物質の情報を本稿に示すような分析法を用いて把握する必要がある。

今回は、高懸念物質であるアントラセン、ムスクキシレン、フタル酸ジブチル、フタル酸 (2-エチルヘキシル)、フタル酸ベンジルブチル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヘキサブROMシクロドデカン、短鎖型塩素化パラフィン、フタル酸ジイソブチル、リン酸トリス 2-(クロロエチル)、2,4-ジニトロトル

エン及びアクリルアミドの合計 12 物質の分析例を紹介する。

抽出方法は、超音波抽出もしくはマイクロウェーブ抽出を用いた。精製方法は、試料の夾雑物によって先に示した精製方法から最適な手法を選択した。測定は、短鎖型塩素化パラフィン電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ (GC-ECD) を用い、アクリルアミドは LC-MS/MS⁶⁾ を用いた。上記以外の 10 成分はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いた。

上記の方法で、市販製品を用いて高懸念物質の定量を行った。その結果を図 3 に示す。

今回対象とした工業製品からはフタル酸エステル類及び塩素化パラフィンが検出された。塩素化パラフィンが GC-ECD で検出された場合、短鎖及び中鎖の判断ができない。判別のためには別途、GC-MS のネガティブ CI 法を用いる必要がある。

表2 HBCDD及びTBBPAのLC-MS/MS条件

LCシステム	ACQUITY UPLC system(Waters)
MS/MSシステム	3200 Q Trap(Applied Biosystems)
カラム	ACQUITY UPLC® BEH C18 1.7 μm 2.1 × 100mm(Waters)
溶離液	
A	Acetonitrile
B	Water
流量	0.2mL/min
カラム温度	40°C
注入量	10 μL
イオン化法	ESI
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)

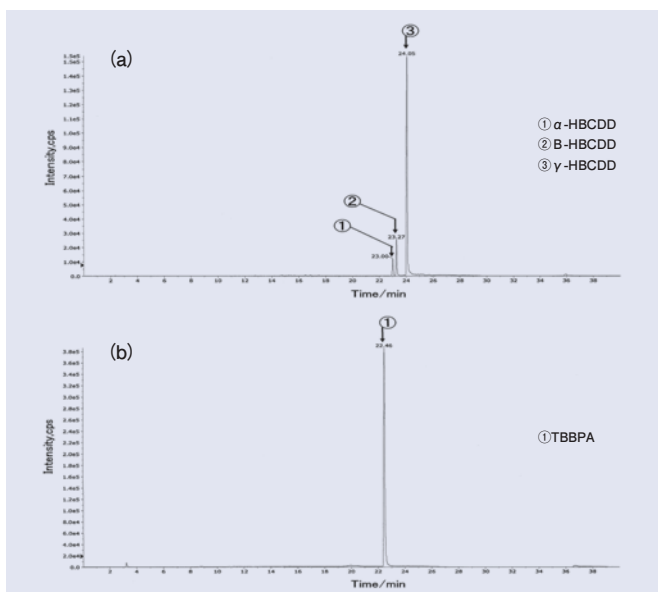


図2 HBCDD及びTBBPA測定のカロマトグラム

表3 REACH高懸念物質

1	Anthracene	PBT*
2	4,4'-Diaminodiphenylmethane	CMR**
3	Dibutyl phthalate	CMR**
4	Cobalt dichloride	CMR**
5	Diarsenic pentoxide	CMR**
6	Diarsenic trioxide	CMR**
7	Sodium dichromate dihydrate	CMR**
8	Musk xylene	vPvB***
9	Bis(2-ethyl(hexyl)phthalate	CMR**
10	Hexabromocyclododecane	PBT*
11	Alkanes, C10~C13, Chloro (Short Chain Chlorinated Paraffines)	CMR**
12	Bis(tributyltin)oxide	PBT*
13	Lead hydrogen arsenate	CMR**
14	Triethyl arsenate	CMR**
15	Benzyl butyl phthalate	CMR**
16	Anthracene oil	PBT*
17	Anthracene oil, anthracene, paste, distn. lights	PBT*
18	Anthracene oil, anthracene, paste, anthracene fraction	PBT*
19	Anthracene oil, anthracene-low	PBT*
20	Anthracene oil, anthracene paste	PBT*
21	Coal tar pitch, high temperature	PBT* and CMR**
22	Aluminosilicate, refractory ceramic fibres	CMR**
23	Zirconia aluminosilicate, refractory ceramic fibres	CMR**
24	2,4-Dinitrotoluene	CMR**
25	Diisobutyl phthalate	CMR**
26	Lead chromate	CMR**
27	Lead chromate molybdate sulphate red(C.I. Pigment Red104)	CMR**
28	Lead chromate yellow(C.I. Pigment Yellow34)	CMR**
29	Tris(2-chloroethyl)phosphate	CMR**
30	Acrylamide	CMR**

* : Persistent, Bioaccumulative, Toxic
 ** : Carcinogens, Mutagens, toxic to Reproduction
 *** : very Persistent, very Bioaccumulative

表4 REACH高懸念物質追加候補物質

1	Trichloroethylene	CMR*
2	Disodium tetraborate decahydrate	CMR*
3	Boric acid	CMR*
4	Sodium chromate	CMR*
5	Ammonium dichromate	CMR*
6	Potassium dichromate	CMR*
7	Potassium chromate	CMR*
8	Arsenic Acid and its salts	CMR*

* : Carcinogens, Mutagens, toxic to Reproduction

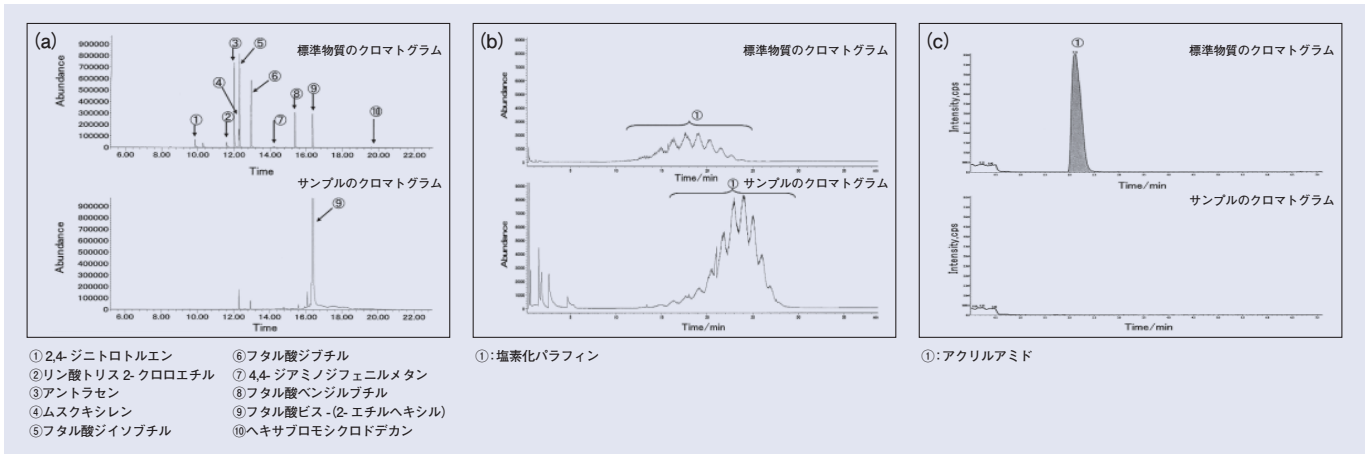


図3 樹脂中のREACH高懸念物質測定例 (a)有機10成分, (b)塩素化パラフィン, (c)アクリルアミド

3.3 化審法 (第1種特定化学物質) 追加成分の測定例

化審法⁷⁾は、難分解性の性状を有し、かつ人の健康を損なうおそれがある化学物質による環境汚染を防止するため、1973年に制定された。当初の目的は、新規の化学物質の事前審査制度を設けるとともに、難分解であり高蓄積性を有し、かつ長期毒性を有する化学物質を特定化学物質に指定し、製造、輸入について許可制をとるとともに使用に係る規制を行うことである。その後、1986年に指定化学物質及び第二種特定化学物質の制度が導入され、2003年には動植物への影響に着目した審査・規制制度や環境中への放出可能性を考慮した審査制度が新たに導入された。

そして、2009年包括的な化学物質管理の実施によって、有害化学物質による人や動植物への悪影響を防止するため、化学物質の安全性評価に係る措置を見直すとともに、国際的動向を踏まえた規制合理化のための措置等を講ずることとされた。2010年4月、環

境中で分解しやすい化学物質の対象化や第一種特定化学物質の使用制限に係る措置などの一部が施行された。また、第一種特定化学物質は従来の16物質から28物質となった。追加成分は、パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やクロルデコンなどである。

今回は追加された12物質の内、クロルデコンの分析例を紹介する。抽出方法は、超音波抽出もしくはマイクロウェーブ抽出とした。精製方法はカラムクロマトグラフィーを用いた。カラムクロマトグラフ処理の溶出パターンの一例を図4に示す。なお、硫酸による精製方法も検討したがクロルデコンが分解されてしまうため適用できなかった。測定方法は、LC-MS/MSを用いた。

また、市販製品を用いて定量を行った。結果を図5に示す。当該製品中からクロルデコンは検出されなかった。

今回クロルデコンの分析法を開発したことで、第1種特定化学物質に指定されている28物質のうち27物質に関して分析法を確立することができた。

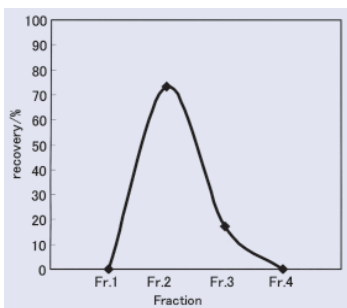


図4 クロルデコンのカラム溶出パターン

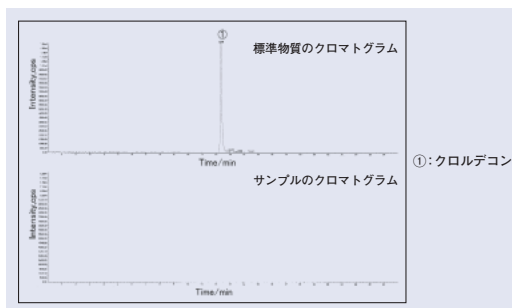


図5 クロルデコンの測定例

4 おわりに

本稿では製品に含有される化学物質の試験法を中心に解説した。今後、化学物質の規制は各国で拡大していくものと予測され、製品中化学物質の含有量を把握する上で、化学分析が果たす役割は大きいと言える。当社は、世界各国の化学物質規制に関する情報をいち早く入手し、製品中の規制化学物質の抽出方法、精製方法及び測定方法を迅速に検討できる体制を構築している。当社では、今後も各種規制に対応した分析法の開発を積極的に進め、お客様のご要望に的確に応えて行きたいと考えている。

文献

- 1) 竹中 みゆき, 佐藤 友香, ぶんせき, vol6, 285 (2009)
- 2) 真鍋 秀一郎, 今西 克也, MATERIAL STAGE, vol4, 1, 79 (2004)
- 3) 小笠原 弘, 田中 桂, 真鍋 秀一郎, 住友化学誌, 44, 2006-II
- 4) 大西 雅之, 住友化学誌, 57, 2009-II
- 5) 御園生 誠, "欧州化学物質規制ハンドブック", 株式会社エスティーエス (2008)
- 6) 吉田 充, 小野 裕嗣, 亀山 真由美, 忠田 吉弘, 箭田 浩士, 小林 秀誉, 石坂 真澄, 日本食品科学工学会誌, vol49, 822 (2002)
- 7) <http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/index.html>



大西 雅之
(おおにし まさゆき)
愛媛事業所