

GC-MS/MS を用いた多環芳香族炭化水素及び特定芳香族アミンの定量分析法の検討

印南佳織¹⁾、吹譯友秀、山崎翠²⁾、高橋和長³⁾、山口啓子⁴⁾、西村真紀

Kaori INNAMI¹⁾, Tomohide FUKIWAKE, Midori YAMAZAKI²⁾, Kazunaga TAKAHASHI³⁾, Keiko YAMAGUCHI⁴⁾,
and Maki NISHIMURA

Study on Quantitative Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carcinogenic Aromatic Amines, by GC-MS/MS

要旨

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」で規制されている多環芳香族炭化水素類及び特定芳香族アミンについては、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) によって分析を行うことが求められている。今回、より選択性が高いガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計 (GC-MS/MS) を用いた分析法を検討し、妥当性評価を行ったところ、いずれも良好な結果が得られた。

キーワード：家庭用品、多環芳香族炭化水素、アゾ染料、特定芳香族アミン

Keywords: household product, polycyclic aromatic hydrocarbon, azo dye, carcinogenic aromatic amine

(令和 2 年 6 月 4 日受付 令和 2 年 7 月 14 日受理)

はじめに

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (家庭用品規制法)」では、クレオソート油を含有する家庭用木材防腐剤及び木材防虫剤並びにクレオソート油で処理された家庭用防腐木材及び防虫木材について、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 3 種の多環芳香族炭化水素 (以下、「PAHs」という。) の基準値が定められている¹⁾。これらの PAHs は発がん性を有する、もしくはその恐れがあることが知られている²⁾。

また平成 27 年厚生労働省令第 124 号により、家庭用繊維製品等を対象に特定芳香族アミンの基準値及び試験法が定められ、平成 28 年から施行された¹⁾。繊維製品等の染色に使用されるアゾ染料には、分解されると第一級芳香族アミンを生成するものがある。この第一級芳香族アミンの中で、発がん性を有する、もしくはその恐れのあるものを特定芳香族アミン (以下、「特定 PAAs」という。) と呼び、規制対象としている^{2, 3)}。

PAHs 及び特定 PAAs については、いずれもガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) によって分析を行うことが求められているが、測定対象物質と試料中の夾雑物のピークの保持時間及び m/z 値が一致する場合、両者を区別することは難しい。一方、ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計 (GC-MS/MS) における多重反応モニタリング (MRM) モードを用いることにより、測定対象物質に特有のプロダクトイオンのみを選択して測定できるため、夾雑物のノイズが減り、検査結果の信頼性が向上する。そこで、GC-MS/MS を利用した分析法について検討を行ったので報告する。

実験方法

1. 測定対象物質

1) PAHs

家庭用品規制法で規制されているジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセン及びベンゾ[a]ピレンを測定対象物質とした (表-1 No.1~No.3)。

2) 特定 PAAs 等

家庭用品規制法で規制されている 24 物質及びパラフェニルアゾアニリンの還元分解により生成するアニリン及び 1,4-フェニレンジアミンを測定対象物質とした (表-2 No.1~No.26)。

2. 試料

1) PAHs

過去に千葉県内の販売店で試買した製品のうち、PAHs を含有する製品がないため、本分析法の試料への適用はしなかった。

2) 特定 PAAs 等

過去に千葉県内の販売店で試買した天然繊維製品 (綿 100% と表記されたもの) のうち、GC-MS で測定した結果、特定 PAAs 等を含有する疑いのある 2 製品 (手袋 1 製品及び下着 1 製品) を対象とした。

3. 試薬

1) PAHs

ジクロロメタンは、和光純薬製の特級を用いた。シリカゲルカラムは、Waters 製 Sep-Pak Silica 6cc Vac (500 mg) を用いた。

2) 特定 PAAs 等

クエン酸一水和物及びメチル-*tert*-ブチルエーテルは関東化学製の特級を用いた。水酸化ナトリウム及びメタノールは、和光純薬製の特級を用いた。亜ジチオン酸ナトリウムは、東京化成製を用いた。ケイソウ土カラムは、Agilent 製 Chem Elut 20 mL を用いた。

1) 現：千葉県君津健康福祉センター 2) 現：千葉県習志野健康福祉センター 3) 現：千葉縣市川健康福祉センター
4) 元千葉県衛生研究所

4. 標準品

1) PAHs

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]ピレンは和光純薬製の環境分析用を用いた。内部標準物質のフェナントレン-d₁₀は、Cambri dge Isotope Laboratories, Inc 製を用いた。

2) 特定 PAAs 等

特定芳香族アミン類混合標準液(21種)、アニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液は関東化学製の環境分析用を、4-アミノジフェニル、ベンジジン及び2-ナフチルアミンは Accustandard 製を用いた。内部標準物質のアントラセン-d₁₀は、関東化学製の環境分析用を用いた。

5. 標準液の調製

1) PAHs

フェナントレン-d₁₀をジクロロメタンで希釈して内部標準液(0.5 µg/mL)を調製した。

環境分析用ジベンゾ[a,h]アントラセン、環境分析用ベンゾ[a]アントラセン、環境分析用ベンゾ[a]ピレンをジクロロメタンに溶かしてそれぞれ100 µg/mLの標準原液を調製した。それぞれの標準原液を混合し、ジクロロメタンで適宜希釈して混合標準液とし、その2 mLを正確に採り、内部標準液を正確に0.5 mL加えたものをPAHs標準液とした。

2) 特定 PAAs 等

アントラセン-d₁₀をメタノール及びメチル-*tert*-ブチルエーテルで希釈して内部標準液(60 µg/mL)を調製した。

環境分析用特定芳香族アミン類混合標準液(21種)、環境分析用アニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液、4-アミノジフェニル、ベンジジン及び2-ナフチルアミンを混合し、メチル-*tert*-ブチルエーテルに溶かして10 µg/mLの標準原液を調製した。これをメチル-*tert*-ブチルエーテルで適宜希釈し、その1 mLを正確に採り、内部標準液50 µLを正確に加えたものを特定PAAs標準液とした。

6. 装置及び測定条件

装置として、ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計(GC-MS/MS)を用いた。GC部は、Agilent製7890Bガスクロマトグラフを、MS部は同7000Dトリプル四重極質量分析計を用いた。

1) PAHs

(1) GC 条件

カラム: HP-5MS UI (0.25 mm i.d. × 30 mm, 0.25 µm)、カラム温度: 60°C (2分) → 25°C/分昇温 → 300°C (6分)、注入量: 1 µL、注入方法: スプリット (5:1)、注入口温度: 280°C

(2) MS/MS 条件 (MRM/SCAN モード同時測定)

イオン化法: 電子衝撃イオン化 (EI) 法、イオン源温度: 280°C、トランスファー温度: 300°C

(3) SCAN 条件

測定質量範囲: m/z 50-700

(4) MRM 条件

モニターイオン: 表-1を参照

2) 特定 PAAs 等

(1) GC 条件

カラム: DB-35MS UI (0.25 mm i.d. × 30 mm, 0.25 µm)、カラム温度: 55°C (5分) → 15°C/分昇温 → 230°C → 5°C/分昇温 → 290°C → 20°C/分昇温 → 310°C (5分)、キャリアガス: 高純度ヘリウム (99.999%)、流量: 0.9 mL/分、注入量: 1 µL、注入方法: スプリット (15:1)、注入口温度: 250°C

(2) MS/MS 条件 (MRM/SCAN モード同時測定)

イオン化法: 電子衝撃イオン化 (EI) 法、イオン源温度: 280°C、トランスファー温度: 290°C

(3) SCAN 条件

測定質量範囲: m/z 60-300

(4) MRM 条件

モニターイオン: 表-2を参照

6. 添加回収試験

1) PAHs

(1) 家庭用木材防腐剤及び木材防虫剤

基準値である10 µg/gと同等の添加量とし、添加後の試験操作は家庭用品規制法施行規則別表第一りに従った。ただし、試験溶液による分析機器の汚染を考慮し、最終濃度から10倍希釈したものを測定した。具体的には、100 mL ナスフラスコに各々のPAHsの添加量が10 µg/gとなるよう標準液を添加し、エバポレーターで0.1 mL程度まで濃縮した。あらかじめPAHsを含有していないことを確認した家庭用木材防腐剤及び木材防虫剤10 gを当該ナスフラスコに採り、約50°Cの超音波浴で15分間超音波処理を行った後、よ

表-1 PAHsのモニターイオン、検出限界及び定量限界

| No. | 物質名 | 定量用トランジション | | | 確認用トランジション | | | 検出限界* (µg/g) | 定量限界* (µg/g) |
|-----|-------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|-----------------|--------------|--------------|
| | | プリカーサーイオン (m/z) | プロダクトイオン (m/z) | コリジョンエネルギー (eV) | プリカーサーイオン (m/z) | プロダクトイオン (m/z) | コリジョンエネルギー (eV) | | |
| 1 | ジベンゾ[a,h]アントラセン | 139.0 | 125.0 | 25 | 278.0 | 250.0 | 60 | 0.20 | 0.67 |
| 2 | ベンゾ[a]アントラセン | 228.0 | 202.0 | 35 | 114.0 | 101.0 | 10 | 0.10 | 0.32 |
| 3 | ベンゾ[a]ピレン | 126.0 | 113.0 | 15 | 252.0 | 224.0 | 60 | 0.05 | 0.16 |
| | | | | | | | | 0.23 | 0.78 |
| IS | フェナントレン-d ₁₀ | 188.0 | 160.0 | 30 | 94.0 | 89.0 | 10 | 0.12 | 0.39 |
| | | | | | | | | — | — |

*上段は家庭用木材防腐剤及び木材防虫剤における値、下段は家庭用防腐木材及び防虫木材における値

表-2 特定 PAAs のモニターイオン、検出限界及び定量限界

| No. | 物質名 | 定量用トランジション | | | 確認用トランジション | | | 検出限界 (µg/g) | 定量限界 (µg/g) |
|-----|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------|-------------|
| | | ブリーカーイオン (m/z) | プロダクトイオン (m/z) | コリジョンエネルギー (eV) | ブリーカーイオン (m/z) | プロダクトイオン (m/z) | コリジョンエネルギー (eV) | | |
| 1 | 4-アミノジフェニル | 169.0 | 115.0 | 50 | 169.0 | 141.0 | 30 | 0.08 | 0.25 |
| 2 | オルト-アニシジン | 123.0 | 80.0 | 25 | 123.0 | 108.0 | 10 | 0.01 | 0.04 |
| 3 | オルト-トルイジン | 106.0 | 77.0 | 20 | 107.0 | 89.0 | 30 | 0.09 | 0.29 |
| 4 | 4-クロロ-2-メチルアニリン | 141.0 | 106.0 | 15 | 141.0 | 89.0 | 40 | 0.004 | 0.01 |
| 5 | 2,4-ジアミノアニソール | 138.0 | 123.0 | 10 | 138.0 | 95.0 | 30 | 0.06 | 0.19 |
| 6 | 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル | 200.0 | 108.0 | 25 | 200.0 | 171.0 | 20 | 0.17 | 0.57 |
| 7 | 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド | 216.0 | 184.0 | 20 | 216.0 | 199.0 | 25 | 0.07 | 0.24 |
| 8 | 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン | 226.1 | 211.0 | 15 | 226.1 | 196.0 | 30 | 0.07 | 0.25 |
| 9 | 2,4-ジアミノトルエン | 121.0 | 94.0 | 15 | 122.0 | 105.0 | 15 | 0.07 | 0.23 |
| 10 | 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン | 266.0 | 231.0 | 15 | 266.0 | 195.0 | 40 | 0.08 | 0.28 |
| 11 | 3,3'-ジクロロベンジジン | 251.9 | 154.0 | 40 | 251.9 | 181.0 | 35 | 0.05 | 0.17 |
| 12 | 2,4-ジメチルアニリン | 121.0 | 106.0 | 15 | 121.0 | 91.0 | 40 | 0.02 | 0.07 |
| 13 | 2,6-ジメチルアニリン | 121.0 | 106.0 | 15 | 121.0 | 91.0 | 35 | 0.02 | 0.05 |
| 14 | 3,3'-ジメチルベンジジン | 212.1 | 196.0 | 25 | 212.1 | 180.0 | 35 | 0.11 | 0.38 |
| 15 | 3,3'-ジメトキシベンジジン | 244.0 | 201.0 | 20 | 244.0 | 186.0 | 30 | 0.06 | 0.20 |
| 16 | 2,4,5-トリメチルアニリン | 135.0 | 120.0 | 20 | 120.0 | 103.0 | 15 | 0.01 | 0.05 |
| 17 | 2-ナフチルアミン | 143.0 | 115.0 | 35 | 143.0 | 89.0 | 45 | 0.03 | 0.10 |
| 18 | パラ-クロロアニリン | 127.0 | 92.0 | 15 | 127.0 | 100.0 | 20 | 0.01 | 0.03 |
| 19 | パラ-フェニルアゾアニリン | 197.0 | 92.0 | 15 | 197.0 | 120.0 | 5 | 0.04 | 0.12 |
| 20 | ベンジジン | 184.0 | 156.0 | 30 | 184.0 | 167.0 | 30 | 0.17 | 0.55 |
| 21 | 2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン | 225.0 | 106.0 | 15 | 225.0 | 134.0 | 5 | 0.03 | 0.10 |
| 22 | 2-メチル-5-ニトロアニリン | 152.0 | 106.0 | 15 | 152.0 | 94.0 | 10 | 0.03 | 0.09 |
| 23 | 4,4'-メチレンジアニリン | 198.1 | 180.0 | 35 | 198.1 | 106.0 | 15 | 0.17 | 0.55 |
| 24 | 2-メトキシ-5-メチルアニリン | 122.0 | 94.0 | 10 | 137.0 | 94.0 | 25 | 0.02 | 0.08 |
| 25 | アニリン | 93.0 | 66.0 | 15 | 93.0 | 78.0 | 25 | 0.13 | 0.42 |
| 26 | 1,4-フェニレンジアミン | 108.0 | 80.0 | 30 | 108.0 | 63.0 | 40 | 0.34 | 1.14 |
| 1S | アントラセン-d ₁₀ | 188.0 | 160.0 | 30 | 188.0 | 184.0 | 40 | — | — |

く混和した。この添加試料を 0.5 g 採取し、あらかじめジクロロメタン 10 mL で活性化したシリカゲルカラムに負荷した。ジクロロメタン 10 mL で溶出し、溶出液を 50 mL ナスフラスコに採取した。エバポレーターで溶出液を減圧濃縮し、5 mL メスフラスコに濃縮液を移してジクロロメタンで正確に 5 mL とし、更に 10 倍希釈したものを正確に 2 mL 採り、内標準溶液 0.5 mL と混和し、添加回収試験溶液とした。これを 5 回の併行回数で実施した。

(2) 家庭用防腐木材及び家庭用防虫木材

基準値である 3 µg/g と同等の添加量とし、添加後の試験操作は家庭用品規制法施行規則別表第一りに従った。ただし、試験溶液による分析機器の汚染を考慮し、最終濃度から 10 倍希釈したものを測定した。具体的には、あらかじめ PAHs を含有していないことを確認した家庭用防腐木材及び家庭用防虫木材について、その四面より縦 20 mm×横 5 mm×深さ 10 mm の木片を採取し、細かく刻んだもの約 1.0 g を 50 mL 共栓三角フラスコに採った。各々の PAHs が 3 µg/g となるよう標準液を添加し、ジクロロメタン 20 mL を加え、37°C で 24 時間静置抽出した。抽出液を No.2 ろ紙で 100 mL ナスフラスコにろ過し、ろ液をエバポレーターで減圧濃縮した。濃縮液をあらかじめジクロロメタン 10 mL で活性化したシリカゲルカラムに負荷した後、ジクロロメタン 10 mL で溶出した。溶出液をエバポレーターで減圧濃縮し、濃縮液を 5 mL ナスフラスコに移してジクロロメタンで正確に 5 mL とし、更に 10 倍希釈したものを正確に 2 mL 採り、内標準溶液 0.5 mL と混和し、添加回収試験溶液とした。これを 5 回の併行回数

で実施した。

2) 特定 PAAs 等

「化学的変化により容易に特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物を含有する家庭用繊維製品等について」⁴⁾に従い、JIS L 1940-1:2019⁵⁾を参考に、家庭用品規制法施行規則別表第一りに示された試験操作における還元操作を省略した方法で実施した。添加量は、調製可能な標準液の濃度に合わせて、基準値の 6 分の 1 である 5 µg とした。具体的には、各々の特定 PAAs の添加量が 5 µg となるように 50 mL ねじ口試験管に標準液を添加し、あらかじめ 70°C に加温したクエン酸緩衝液 15 mL を入れて密栓し、70°C で 30 分加熱した。その後、10%水酸化ナトリウム溶液 0.2 mL を加えて激しく振り混ぜた後、ケイソウ土カラムに流し込み 15 分間放置した。メチル-*tert*-ブチルエーテル 10 mL を反応容器に入れ、激しく振り混ぜ残留物と共にケイソウ土カラムに流し込み、溶出液を 200 mL ナスフラスコに採った。更にメチル-*tert*-ブチルエーテル 10 mL で反応容器を洗い込み、その洗液をケイソウ土カラムに流し込み、溶出液を当該ナスフラスコに採った。メチル-*tert*-ブチルエーテル 60 mL をケイソウ土カラムに流し込み、溶出液を当該ナスフラスコに採った。この溶出液について、エバポレーターを用いて約 1 mL まで濃縮した。濃縮液を 10 mL メスフラスコに移し、メチル-*tert*-ブチルエーテルで正確に 10 mL としたものを正確に 1 mL 採り、内標準溶液 50 µL と混和し、添加回収試験溶液とした。これを 5 回の併行回数で実施した。

7. 試験溶液の調製

1) 特定 PAAs 等

家庭用品規制法施行規則別表第一に示された試験法に基づいて、試験溶液を調製した。具体的には、試料を細かく切り、その 1.0 g を反応容器（50 mL ねじ口遠沈管）に正確に量り採り、メタノール 2 mL を加えた。あらかじめ 70°C±2°C に加温したクエン酸緩衝液 15 mL を反応容器に入れ密栓し、70°C±2°C で 30 分間加温した。亜ジチオン酸ナトリウム水溶液 3 mL を加えて密栓し、激しく振り混ぜた後 70°C±2°C で 30 分間加温し、反応後 2 分以内に反応容器を氷水で 20～25°C まで冷却した。10% 水酸化ナトリウム溶液 0.2 mL を加え、激しく振り混ぜた後、ケイソウ土カラムに流し込み 15 分間放置した。メチル-*tert*-ブチルエーテル 10 mL を反応容器に入れ、激しく振り混ぜ残留物と共にケイソウ土カラムに流し込み、溶出液を 200 mL ナスフラスコに採った。更にメチル-*tert*-ブチルエーテル 10 mL で反応容器を洗い込み、その洗液をケイソウ土カラムに流し込み、溶出液を当該ナスフラスコに採った。

た。メチル-*tert*-ブチルエーテル 60 mL をケイソウ土カラムに流し込み、溶出液を当該ナスフラスコに採った。この溶出液について、エバポレーターを用いて 1 mL まで濃縮した。濃縮液を 10 mL メスフラスコに移し、メチル-*tert*-ブチルエーテルで正確に 10 mL としたものを正確に 1 mL 採り、内標準溶液 50 µL と混和し、試験溶液とした。試験は 3 回の併行回数で実施し、なお、定量には、標準原液を適宜希釈し、内部標準液 50 µL を正確に加えたものを測定し、作成した多点検量線を用いた。

結果及び考察

1. 分析法の検討

1) GC-MS/MS 条件の検討

特定芳香族 PAHs 標準液及び特定 PAAs 標準液をスキャンモードで測定し、高分子側で強度の強いイオンをプリカーサーイオンとして、プロダクトイオンスキャンモードで測定した。特異的かつ強度が強いイオンを選択し、2 種のトランジションを決定した。より強

表-3 PAHs の添加回収試験結果

| No. | 物質名 | 家庭用木材防腐剤及び 木材防虫剤 | | 家庭用防腐木材及び 家庭用防虫木材 | |
|-----|-----------------|---------------------|-------------|----------------------|-------------|
| | | 回収率 (%) | 変動係数 (%) | 回収率 (%) | 変動係数 (%) |
| 1 | ジベンゾ[a,h]アントラセン | 101.7 | 1.8 | 83.3 | 3.1 |
| 2 | ベンゾ[a]アントラセン | 103.0 | 2.3 | 84.3 | 3.8 |
| 3 | ベンゾ[a]ピレン | 104.9 | 2.4 | 86.0 | 3.2 |

表-4 特定 PAAs の添加回収試験結果

| No. | 物質名 | 目標回収率 (%) | 回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----------------------------|--------------|------------|-------------|
| 1 | 4-アミノジフェニル | 70 | 89.7 | 3.3 |
| 2 | オルト-アニシジン | 70 | 93.6 | 1.7 |
| 3 | オルト-トルイジン | 50 | 92.5 | 1.5 |
| 4 | 4-クロロ-2-メチルアニリン | 70 | 86.4 | 2.6 |
| 5 | 2,4-ジアミノアニソール | 20 | 77.8 | 4.4 |
| 6 | 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル | 70 | 99.3 | 1.9 |
| 7 | 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド | 70 | 93.0 | 1.5 |
| 8 | 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン | 70 | 93.7 | 2.9 |
| 9 | 2,4-ジアミノトルエン | 50 | 89.7 | 3.7 |
| 10 | 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン | 70 | 88.1 | 3.7 |
| 11 | 3,3'-ジクロロベンジジン | 70 | 89.3 | 2.7 |
| 12 | 2,4-ジメチルアニリン | 未設定 | 88.3 | 2.8 |
| 13 | 2,6-ジメチルアニリン | 未設定 | 90.0 | 4.8 |
| 14 | 3,3'-ジメチルベンジジン | 70 | 93.8 | 2.4 |
| 15 | 3,3'-ジメトキシベンジジン | 70 | 94.7 | 2.5 |
| 16 | 2,4,5-トリメチルアニリン | 70 | 86.8 | 2.8 |
| 17 | 2-ナフチルアミン | 70 | 90.5 | 2.8 |
| 18 | パラ-クロロアニリン | 70 | 88.7 | 2.3 |
| 19 | パラ-フェニルアゾアニリン | 60 | 89.2 | 3.9 |
| 20 | ベンジジン | 70 | 102.7 | 2.0 |
| 21 | 2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン | 未設定 | 84.8 | 3.9 |
| 22 | 2-メチル-5-ニトロアニリン | 未設定 | 92.0 | 3.1 |
| 23 | 4,4'-メチレンジアニリン | 70 | 100.3 | 3.3 |
| 24 | 2-メトキシ-5-メチルアニリン | 70 | 91.6 | 2.5 |
| 25 | アニリン | 70 | 95.0 | 0.9 |
| 26 | 1,4-フェニレンジアミン | 未設定 | 46.4 | 5.8 |

表-5 試料から検出された特定 PAAs 等

| 試料 | 検出された特定PAAs | 含有量 ($\mu\text{g/g}$) | 変動係数 (%) |
|----|-------------|----------------------------|-------------|
| 下着 | パラ-クロロアニリン | 2.61 | 2.3 |
| | アニリン | 1.80 | 2.6 |
| 手袋 | パラ-クロロアニリン | 2.67 | 2.5 |
| | アニリン | 1.97 | 3.0 |

度の強いトランジションを定量用トランジション、他方を確認用トランジションとし、各物質のピーク面積が最大となるコリジョンエネルギーを検討した(表-1及び表-2)。

2) 検量線の直線性

(1) PAHs

0.01 $\mu\text{g/mL}$ -0.2 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が得られた ($r^2>0.996$)。

(2) 特定 PAAs 等

ベンジジン、4,4-ジアミノジフェニルエーテル、4,4-メチレンジアニリン及び 1,4-フェニレンジアミンは 0.1 $\mu\text{g/mL}$ -5 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で、それ以外は 0.05 $\mu\text{g/mL}$ -5 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が得られた ($r^2>0.996$)。

3) 検出限界及び定量限界

PAHs 及び特定 PAAs について、検出限界 ($S/N\geq 3$) および定量限界 ($S/N\geq 10$) を表-1 及び表-2 に示した。

2. 添加回収試験

1) PAHs

(1) 家庭用木材防腐剤及び木材防虫剤

回収率は 101.7~104.9%、変動係数 5% 以下と良好な結果が得られた(表-3)。

(2) 家庭用防腐木材及び家庭用防虫木材

回収率は 83.3~86.0%、変動係数 5% 以下と良好な結果が得られた(表-3)。

2) 特定 PAAs 等

JIS L 1940-1:2019⁵⁾ および JIS L 1940-3:2019⁶⁾ に記載された目標回収率及び添加回収試験の実施結果について、表-4 に示した。目標回収率が設定されている特定 PAAs について、すべて目標回収率を達成し、変動係数も 5% 以下と良好な結果が得られた。また、目標回収率が設定されていない 5 物質の回収率は 46.4%~92.0%、変動係数は 2.8%~5.8% であった。今回 1,4-フェニレンジアミンの回収率が 46.4% であったが、当該物質は、パラ-フェニルアゾアニリンを家庭用品規制法施行規則別表第一¹⁾における、還元反応を含む試験操作を行うことでアニリンと共に生じる物質である。繊維製品等におけるパラ-フェニルアゾアニリン含有の有無はアニリンと 1,4-フェニレンジアミンの測定により判定されるが、1,4-フェニレンジアミンには目標回収率が設定されていないことから、アニリンの目標回収率を達成できていれば、パラ-フェニルアゾアニリンの含有の有無の判定に問題はないと考えられる。

3. 繊維製品における特定 PAAs 等の分析結果

手袋 1 製品、下着 1 製品について分析を行った結果、パラ-クロロアニリン及びアニリンが検出された(表-5)。パラ-クロロアニリンについて、いずれの製品においても、特定 PAAs の基準値である 30 $\mu\text{g/g}$ を超過しなかった。また、アニリンについても、パラ-フェニルアゾアニリンの追加試験を実施する判定値である 5 $\mu\text{g/g}$ を超過しなかった。

まとめ

PAHs 及び特定 PAAs 等について、GC-MS/MS による分析法を検討し、妥当性評価を行った。いずれも良好な結果が得られたことから、分析法として妥当であると考えられる。また、特定 PAAs について、本法を天然繊維製品 2 製品に適用したところ、特定 PAAs を検出したが、基準値を超過しなかった。今後は今回構築した分析法を適用し、家庭用品規制法への対応を図る予定である。

文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則別表第一,厚生労働省令第 34 号,昭和 49 年 9 月 26 日(最終改正 厚生労働省令第 124 号,平成 27 年 7 月 9 日)
- 2) Agents Classified by the IARC monographs (URL : https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/09/List_of_Classifications.pdf)
- 3) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則の一部を改正する省令の制定について,薬食発 0709 第 1 号,平成 27 年 7 月 9 日
- 4) 化学的变化により容易に特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物を含有する家庭用繊維製品等について,薬生化発 0620 第 10 号,平成 28 年 6 月 20 日改正
- 5) JIS L 1940-1 : 2019 (ISO-14362-1 : 2017) 繊維製品—アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量法—第 1 部 : 繊維の抽出及び非抽出による特定アゾ色素の使用の検出
- 6) JIS L 1940-3 : 2019 (ISO-14362-3 : 2017) 繊維製品—アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量法—第 3 部 : 4-アミノアゾベンゼンを放出する特定アゾ色素の使用の検出