

プラスチック製品に含まれる 有機系添加剤の分析法に関する調査研究

山崎絵理子*

(2023年1月30日受理)

A survey on analytical methods of organic additives in plastic products

YAMAZAKI Eriko

Abstract

Plastic is indispensable material in our daily life. Most plastic products are formulated with organic additives to archive desired specifications such as plasticizing or flame retardancy. Due to their persistence, bioaccumulation potential, and toxicity, many of which are governed by the RoHS directive and REACH regulation in Europe, and the TSCA in the United States. In order to comply with these regulations and legislation, reliable analytical methods for organic additives in plastic products are necessary. In this article, therefore, the current status and issues of analytical methods that will be useful for the development of reference materials were reviewed.

1. はじめに

我々の身の回りには、様々な化学物質が使用されている。化学物質は豊かな生活を実現させる一方で、人や生態系へ悪影響を及ぼすものがある。化学物質を適切に管理し、人や環境に悪影響を与えるのを未然に防止するためには、国内のみならず、国際的な環境施策の実施や事業者による自律的な管理を進める必要がある。このような取り組みを促進するためには、信頼性の高い分析値に基づいた環境負荷量の把握や環境動態解明、排出実態や製品中の残留量等の把握が必要になる。そのためには、信頼性の高い分析法の開発が必要であり、そして分析値や分析法の信頼性を確保するためには、標準物質の存在が不可欠である。標準物質には、大きく純物質系標準物質と組成標準物質がある¹⁾が、特に後者は、分析対象試料と類似したマトリックス中の物質の濃度を決定した標準物質である。そのため組成標準物質は、マトリックスに含まれる夾雑物質による影響を低減もしくは除去するための抽出・精製処理だけでなく、その後の機器測定が適切に行われているかどうかを評価するために有効な標

* 物質計測標準研究部門 有機組成標準研究グループ

準物質である。組成標準物質には鉄鋼等の金属標準物質、セラミックス等の無機標準物質、石炭等の化石燃料標準物質、プラスチック等の樹脂標準物質、海水などの環境標準物質、動物や穀類などの生体・食品標準物質、他にも臨床標準物質、同位体標準物質といった様々なマトリックスを持つ標準物質がある¹⁾が、我々の生活と密接に関係しているマトリックスのひとつといえば、プラスチックが挙げられる。

昨今は、急速にプラスチックに係る議論が活発化しており、プラスチック製品に含まれる添加剤、特に生物蓄積性、環境残留性、有害性が高い有機系添加剤の分析の重要性が高まっている。しかしながら、プラスチック中の有機系添加剤分析は、対象物質によっては分析法そのものが確立されていないことが課題点として挙げられる。精確な分析法がなければ、プラスチック組成標準物質の開発は不可能であり、プラスチック組成標準物質が無ければ分析法や分析値の信頼性の確保は困難である。以上の背景から本調査研究では、プラスチック中の有機物質に着目し、プラスチックの有機系添加剤に使用される化学物質に係る国際的な規制状況についてまとめ、今

後の標準物質開発に有用となりうる有機系添加剤の分析法の現状について調査を行った。

2. 代表的な製品含有化学物質管理規制

世界には様々な化学物質管理規制あり、日本では化学物質審査規制法（化審法）や化学物質排出把握管理促進法（化管法）、欧州ではRoHS指令、REACH規則そして米国では有害物質規制法（TSCA）が主に挙げられる。日本の化審法や化管法は化学物質そのものを規制対象にしているのに対し、RoHS指令、REACH規則、TSCAでは製品に含有されている化学物質を規制対象としており、製品には多くのプラスチックが使用されている。また、これらの法規制には規制値が存在し、遵守するためには規制対象物質を精確に分析する必要がある。本節では、RoHS指令、REACH規則、TSCAの3つの製品含有化学物質管理規制について概説する。

2.1 RoHS指令²⁾

RoHS指令とはThe Restriction of the Use of the Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipmentの略称で、人の健康の保護および廃電気・電子製品を環境に影響を与えないよう再生・処理するため、電気・電子製品に含有される有害物質の使用制限を目的とした指令である。一部用途については適用除外があるが、特定有害物質が最大許容濃度を超える量を含む電気・電子製品は欧州で製造・販売することができず、欧州を商圏とする日本のメーカーも対応が必要である。表1に特定有害物質の一覧とそれぞれの最大許容濃度を示す²⁾。現在、無機物質4種類、有機物質6物質が規制対象となっている。最大許容濃度はカドミウムについては重量当たり0.01%、それ以外は0.1%である。新たな有機物質の規制対象物質としては、テトラプロモ

表1 RoHS指令における特定有害物質の最大許容濃度²⁾

分類	物質名	最大許容濃度 [単位：% (質量分率)]
無機物質	鉛	0.10
	水銀	0.10
	カドミウム	0.01
	六価クロム	0.10
有機物質	ポリプロモビフェニル (PBB)	0.10
	ポリプロモジフェニルエーテル (PBDE)	0.10
	フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP)	0.10
	フタル酸ベンジルブチル (BBP)	0.10
	フタル酸ジ (<i>n</i> -ブチル) (DBP)	0.10
	フタル酸ジイソブチル (DIBP)	0.10

ビスフェノール A (TBBPA) と中鎖塩素化パラフィン (MCCP) が候補に挙がっており、現在追加に関する検討が進められている³⁾。

2.2 REACH規則²⁾

REACH規則とはThe Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Regulationの略称で、人の健康と環境の保護、欧州化学産業の競争力の維持向上等を目的とした、欧州における物質そのもの・調剤中の物質・成形品中の物質の登録（届出）・評価・認可・制限に係る制度である。特に、原文第5条に「No Data No Market（データなくして上市なし）」とあるように、製造・輸入事業者は登録されていない物質を欧州で販売することができない。人の健康や環境への影響が懸念される物質を製造・輸入・使用する場合は、欧州化学品庁 (ECHA) の認可を得る必要がある。この認可が必要な物質を認可対象物質と呼ぶ。認可対象物質にはその候補となる物質（認可対象候補物質）があり、欧州で製造・輸入する成形品中に重量当たり0.1%以上含有し、かつその物質の取扱量が年間1トン以上の場合、ECHAへの届出の必要がある。さらに、決められた条件内のみで製造・輸入・使用が可能である制限対象物質もあり、対象物質は製造・輸入・使用に関する認可申請は行うことができない。2022年7月現在のそれぞれの収載物質数は、認可対象物質が59物質⁴⁾、認可対象候補物質が224物質⁵⁾、制限対象物質が71物質⁶⁾である。

2.3 有害物質規制法 (TSCA)

TSCAとは、The Toxic Substance Control Actの略称であり、人の健康および環境を損なう不当なリスクをもたらす化学物質および混合物に関する米国の規制である。米国で新規化学物質を製造もしくは輸入する場合、または既存化学物質を新規利用のために製造もしくは輸入する場合の事前通知や許可取得義務のほか、化学物質の有害性情報提供義務等を定めている⁷⁾。TSCAでは、米国で製造、輸入または加工されたことがある物質は、既存化学物質としてTSCAインベントリーとよばれるリストに記載されており、現在約83000物質が収載されている⁸⁾。それに対し、上記のリストに含まれていない化学物質は新規化学物質となり、米国環境保護庁 (USEPA) への届出義務が発生する⁹⁾。

TSCAインベントリーの各化学物質には様々な規制や制限を示すフラグが付与されており、「重要新規利用規則」や「有害化学物質および混合物の規制」といった規制がSやRのようなアルファベットとして付記されてい

る¹⁰⁾。事業者は届出前に当該物質にどのようなフラグが記載されているか、USEPA ウェブサイトを通じて確認する必要があり、それに応じた届出をしなければならない。

3. プラスチック用添加剤の種類

プラスチックそのものは熱や光に弱く、燃えやすい等の特徴があるため、添加剤はそれらの欠点を補うためや新しい機能を付与させることを目的として配合される。例えば、熱安定性の低いポリ塩化ビニル (PVC) には熱安定剤を、燃えやすいポリオレフィン樹脂には難燃剤を添加することで高機能化させることができる。言い方を変えれば、添加剤が配合されなければ、様々な用途に使用することができなくなるため、必要不可欠といっても過言ではない。

プラスチックに配合される添加剤は表2に示すように機能付与剤、着色剤、充填剤、強化剤の大きく4つに分類することができる¹¹⁾⁻¹³⁾。このうち着色剤、充填剤、強化剤には主に無機物質が使用される。例えば、着色剤としてコバルト化合物、カドミウム化合物、六価クロム化合物、鉛化合物、充填剤として炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化亜鉛、そして強化剤としてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維が主に挙げられる^{11),12)}。これに対し、有機物質が主に使用されるのは機能付与剤である。機能付与剤には、加工時や成形品に柔軟性を持たせるための可塑剤、燃焼を広がらないようもしくは広がりなく

くするための難燃剤、主にPVCに使用される安定剤のほか、酸化防止剤、紫外線安定剤等がある。一般的な樹脂への機能付与剤の添加量は可塑剤が重量比で10%から70%と最も多く、次いで難燃剤は1%から25%、それ以外の添加剤は0.001%から5%程度の少量の割合で配合されている¹¹⁾⁻¹³⁾。このように可塑剤、難燃剤をはじめとする機能付与剤は様々な割合でプラスチックへ添加されており、これらに使用される化学物質に関する管理規制も年々強化されている。次節では、機能付与剤のうち需要の高い可塑剤、難燃剤、近年規制強化が議論されている帯電防止剤の3種類をピックアップして解説する。

3.1 可塑剤

可塑剤はプラスチックの熔融温度や粘度を低下させて加工性を向上させることや最終製品に柔軟性等を持たせることを目的として添加されるものである。添加される樹脂はPVCが大部分であり、それ以外は極めて少ない¹⁶⁾。可塑剤として用いられる主要な有機物質として、フタル酸エステル類 (PAE)、塩素化パラフィン (CP)、りん酸エステル類等が挙げられる。このうちPAEは国内の可塑剤生産量の約8割を占めており、国内で主に使用されているPAEの可塑剤にはフタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP)、フタル酸ジイソノニル (DINP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) 等が使用されている (図1)^{17),18)}。日本では2016年頃まではDEHPがPAE可塑剤の国内生産量の約60%を占めていたが、年々減少し、2020年の生産量はDINPと同程度となっている¹⁷⁾。これは2015年の改正RoHS指令¹⁹⁾において、DEHPを含む4種のPAEが追加されたことが影響している。これに対し欧州では、2000年にDEHPが水政策枠組み指令²⁰⁾ (WFD) の優先物質に指定されたことから、DEHPの可塑剤全体のシェアは1999年から2014年にかけて42%から10%へ減少

表2 プラスチック用添加剤の種類と一般的な添加量¹¹⁾⁻¹³⁾

分類	種類	一般的な添加量 [単位: % (質量分率)]	
機能付与剤	可塑剤	10-70	
	難燃剤	1-25	
	安定剤	0.1-3	
	酸化防止剤	0.1-3	
	紫外線安定剤	0.1-3	
	熱安定剤	0.5-3	
	滑剤	0.1-3	
	潤滑剤	0.1-3	
	帯電防止剤	0.1-1	
	硬化剤	0.1-2	
	発泡剤	1-5	
	殺生物剤	0.001-1	
	着色剤	有機顔料	0.001-2.5
		無機顔料	0.01-10
充填剤		50 まで	
強化剤		15-30	

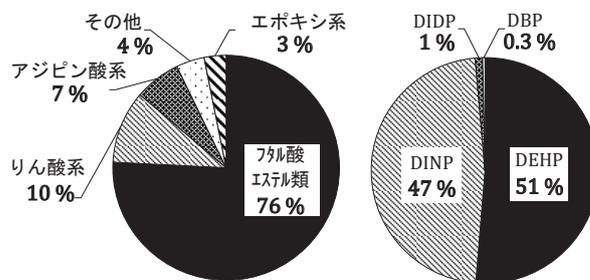


図1 2020年における各可塑剤国内生産量の割合 (左) および可塑剤用途のフタル酸エステル類の国内生産量の内訳 (右)^{17),18)}

しており、代替品として DINP や DIDP へシフトしている²¹⁾⁻²³⁾。

さらに、REACH 規則において様々な PAE が認可対象物質や認可対象候補物質へ収載されたことから、アジピン酸エステル類やクエン酸エステル類等の非 PAE の可塑剤への代替が進んでいる²¹⁾。世界的には DEHP のシェアは未だ 40 % 程度あり²⁴⁾、特に中国を中心に建材や電線被覆向け等の PVC の需要が伸びているため、可塑剤需要も増加している²⁵⁾。

3.2 難燃剤

難燃剤はプラスチックの燃焼を抑制するため、もしくは燃焼が広がるのを抑制するために添加される¹⁶⁾。特に電気・電子製品、建材、車両等に使用されるプラスチックには難燃基準があり、難燃剤の添加が不可欠である²⁶⁾。有機系難燃剤には臭素系、塩素系、有機りん系物質が主に用いられる。臭素系難燃剤として用いられる物質には TBBPA、ヘキサプロモシクロドデカン (HBCD)、ポリプロモジフェニルエーテル (PBDE) があり、塩素系物質は CP、有機りん系物質はりん酸エステル類が需要の中心となっている²⁷⁾。2016 年の国内の有機系難燃剤の生産量は TBBPA が 3 万 2700 トンと最も多く、次いで OPE の 2 万 400 トンで、CP および HBCD は 4000 トンおよび 2300 トンであった²⁵⁾。TBBPA、HBCD、PBDE をはじめとする臭素系難燃剤は過去 30 年以上、大量に生産・使用され²⁸⁾、様々な形態で環境中に排出されることで、環境中に遍在していることがわかっている²⁹⁾。これらの臭素系難燃剤はすでに多くの環境動態やリスク評価に関する研究が行われており^{29),30)}、RoHS 指令、REACH 規則、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 等、様々な法規制の対象となっている。こうした背景から、近年は規制対象物質の代替製品への移行が進んでいる。例えば、PBDE の代替としてデカプロモジフェニルエタン (DBDPE) やビス (2,4,6-トリプロモフェノキシ) エタン (BTBPE)、TBBPA の代替としてテトラプロモビスフェノール A ビス (2,3-ジプロモプロピルエーテル) (TBBPA-DBPE) がある³¹⁾。

3.3 帯電防止剤

プラスチックは吸湿性が乏しく、導電率が低いため摩擦等で静電気を帯電しやすい³²⁾。プラスチックに過剰に電荷が蓄積されると放電が発生し、エンドユーザーの人体にショックを与えるのはもちろん、プラスチックの成形加工等の製造プロセスに悪影響を及ぼすことがあり、極端な場合は放電による火花により火災を引き起こす可

能性もある。このような静電気の蓄積を排除または最小限に抑えるために添加されるのが、帯電防止剤である。帯電防止剤はプラスチック表面に導電性を付与することができ、表面に塗布されるか、材料全体に練り込み、表面にブリードさせる形で添加される³³⁾。帯電防止剤は大きく低分子型帯電防止剤と高分子型帯電防止剤とに分けられる。具体的には前者は界面活性剤、後者は導電性樹脂であり、一般的に使用され、需要の中心となっているのは界面活性剤である¹⁶⁾。

界面活性剤とは分子内に親水基と疎水基の両方を併せ持つもので、低分子型帯電防止剤としての界面活性剤はイオン性と非イオン性に大別でき、イオン性はアニオン性、カチオン性、両性に分類される。2020 年におけるイオン性と非イオン性界面活性剤の国内生産量は 50 万トンおよび 60 万トンであった。イオン性のうちアニオン性界面活性剤の生産量は 40 万トンと大部分を占めていた¹⁸⁾。アニオン性界面活性剤として使用されるもの一つとして、近年 REACH 規則だけではなく、POPs 条約においても規制対象となっている物質として、有機フッ素化合物群 (PFAS) が挙げられる。

4. プラスチック添加剤に用いられる有機物質の分析法

表 3 に機能付与剤として添加される主な有機物質の一覧^{1),11)-14),34),35)}と、RoHS 指令^{3),36)}、REACH 規則³⁷⁾対象の該非および TSCA インベントリーにおけるフラグの有無³⁸⁾をまとめた。表 3 に示す有機物質はごく一部であり、プラスチック添加剤全体では CAS 番号が登録されているもので 5448 物質存在し、可塑剤として 864 物質、難燃剤として 364 物質、帯電防止剤として 200 物質 (複数の用途を持つ物質を含める) との報告がある³⁹⁾。

RoHS 指令の特定有害物質分析法の国際規格は、国際電気標準会議 (IEC) で IEC 62321 として規定されている。表 4 に IEC 62321 で規定されている電気・電子製品中有機物質を示す⁴⁰⁾。

電気・電子製品にかかわる多種多様な試料を数多く分析する必要があるため、IEC 62321 では有害物質を含有しているかどうかを簡便・迅速に判断するスクリーニング分析法と詳細に定量する精密分析法がある。IEC 62321 Part 3-3 では、RoHS 指令の特定有害物質 (表 1) である 2 種類の臭素系難燃剤と 4 種類のフタル酸エステル類および特定有害物質以外のフタル酸ジ-*n*-オクチル (DNOP)、DINP、DIDP について対象とした、スクリーニング分析法を規定している。臭素系難燃剤の測定装置には熱分解/熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計 (Py/

表3 機能付与剤として添加される主な有機物質^{1),11)-14),34),35)}とRoHS指令^{3),36)}、REACH規則対象³⁷⁾の該非およびTSCAインベントリーにおけるフラグの有無³⁸⁾

添加剤の種類	化学物質の種類	主な化学物質名	RoHS指令		REACH規則		TSCA	
			特定有害物質	候補物質	認可対象物質	認可対象物質		制限対象物質
可塑剤	フタル酸エステル類	フタル酸ジイソブチル (DIBP)	X		X		X	
		フタル酸ジイソヘブチル (DIHP)			X		X	
		フタル酸ジイソニル (DINP)			X		X	
		フタル酸ジイソデシル (DIDP)			X		X	
		フタル酸ヘブチルニルウンデシル (DHNUP)			X		X	
		フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP)	X		X		X	
		フタル酸ジ (2-メチルキエチル) (DMEP)			X		X	
		フタル酸ベンジルブチル (BBP)	X		X		X	
		フタル酸ジメチル (DMP)			X		X	
		フタル酸ジエチル (DEP)			X		X	
		フタル酸ジブチル (DBP)			X		X	
		フタル酸ジペンチル (DPP)			X		X	
		短鎖塩素化パラフィン (SCCP)			X		X	
		塩素化パラフィン		短鎖塩素化パラフィン (MCCP)		X		X
		りん酸エステル類		りん酸トリ (2-クロロエチル) (TCEP)		X		X
難燃剤	臭素系難燃剤	テトラブロモビスフェノールA (TBBPA)		X			X	
		ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)			X		X	
		ポリブロモフェニルエーテル (PBDE)	X		X ^{*1}		X ^{*2}	
		テカブロモジフェニルエタン (DBDPE)			X		X	
		短鎖塩素化パラフィン (SCCP)			X		X	
安定剤	りん酸エステル類	りん酸トリ (1-メチル-2-クロロエチル) (TCPP)			X		X	
		りん酸トリ (2-クロロエチル) (TCEP)			X		X	
	フェノール類		ビスフェノールA (BPA)			X		
	シアヌル酸		1,3,5-トリスグリジリルイソシアヌル酸 (TGIC)			X		
	熱安定剤	アルキルフェノール類	ノニルフェノール (NP)			X		X
			ステアリン酸アミド			X		X
		脂防酸アミド		ステアリン酸ブチル			X	
		脂防酸エステル		ポリエチレンワックス			X	
	帯電防止剤	アミン類	ステアリンジエタノールアミン					
			ラウリン酸ジエタノールアミン					
エステル類		グリセリンステアリン酸エステル						
		ベルフォルオロオクタノ酸 (PFOA)			X		X	
有機ふっ素化合物群		4,4-ジアミノジフェニルメタン (MDA)			X		X	
		2,2-ジクロロ-4,4-メチレンジアニリン (MOCA)			X		X	
		TGIC			X		X	
シアヌル酸		1,3,5-トリ (2,3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸 (β-TGIC)			X			
発泡剤	アゾ化合物	アゾカルボンアミド (ADCA)			X		X	
		ジニトロソペンタメチレンテトラミン (DPT)			X		X	
	ニトロ化合物	ニトロニルヒドロジド化合物	ニトロニルヒドロニルヒドロジド (TSH)					
		金属含有化合物	10,10-オキシビスフェノキシアルジン (OBPA)					
		イソチアゾリン類	2-チオチアゾリン-4-イソチアゾリン-3-オン (OIT)					
		イミダゾール類	2-(4-アゾリル)-ベンズイミダゾール (TBZ)					
	殺生物剤	フタルイミド類	N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド					
			トリクロサン					
		フェノール類	フェノール					
			フェノール					

※1: テカブロモジフェニルエーテルについて; ※2: オクタブロモジフェニルエーテルについて

表4 IEC 62321で規定されている電気・電子製品中有機物質⁴⁰⁾

規格	分析法の分類	対象物質
IEC 62321-3-3	スクリーニング分析法	ポリプロモビフェニル ポリプロモジフェニルエーテル フタル酸エステル類
IEC 62321-6	精密分析法	ポリプロモビフェニル ポリプロモジフェニルエーテル
IEC 62321-8	精密分析法	フタル酸エステル類
IEC 62321-9	精密分析法	ヘキサプロモシクロドデカン
IEC 62321-10	精密分析法	多環芳香族炭化水素

TD-GC/MS) を使用している。このPy/TD-GC/MSは一般的なガスクロマトグラフの試料導入部に熱分解装置が接続されたものであり、数mg程度の液体または固体試料を前処理なしで直接導入できる。熱分解装置の加熱炉で試料が熱分解され、GC/MSへ導入されると、パイログラムという熱分解により得られた生成物のクロマトグラムを得ることができる。このパイログラムから試料プラスチックの材質を推定することができる。さらに、熱脱着は熱分解後に低沸点の揮発性成分をGCの分離カラム先端部で冷却捕集し、その後急速加熱させて目的成分を脱離させて測定するものである。得られるクロマトグラムから添加剤成分の定量が可能である⁴¹⁾。加熱温度条件によって対象物質が熱分解を起こしたり、マトリックスである樹脂の分解生成物の妨害により添加剤の同定が困難になる等の問題点もある⁴²⁾が、簡便なプラスチック分析法として近年注目されている⁴³⁾。

次節から論文で報告されているプラスチック中分析法を物質ごとに解説する。論文は、Web of Scienceにて(検索ワード: 化合物名, plastic, plastics, 材質名等を組み合わせ)検索を行い、2022年10月までに該当した論文における分析対象のプラスチック試料の種類、抽出法、精製法、測定装置についてまとめた。論文中に記載があったものに関しては、材質名も各表中に併記した。

4.1 フタル酸エステル類 (Phthalic acid esters, PAE)

フタル酸エステル類 (PAE) はフタル酸 (オルト体) の末端に様々なアルコールがエステル結合した化合物の総称である。1920年代に初めて製造され⁴⁴⁾、主にPVCの可塑剤として使用されており、現在世界の可塑剤年間生産量870万トンのうち、約70%がPAEである⁴⁵⁾。

表5に一般的なPAEの名称と略称を示す⁴⁵⁾。現在販売されているPAEだけでも23種類から26種類あり⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾、エステル側の側鎖の炭素数が6までのものは低分子量PAE (例: DBP等)、炭素数が7以上のものは高分子量PAE (例: DEHP, DINP等) に分類されている⁴⁹⁾。

表6にプラスチック試料中フタル酸エステル類の主な

表5 一般的なフタル酸エステル類の一覧⁴⁵⁾

名称	略称	分子量	CAS番号
フタル酸ジメチル	DMP	194.18	131-11-3
フタル酸ジエチル	DEP	222.24	84-66-2
フタル酸ジアリル	DAP	246.26	131-17-9
フタル酸ジ- <i>n</i> -プロピル	DPrP	250.29	131-16-8
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	DBP	278.34	84-74-2
フタル酸ジイソブチル	DIBP	278.35	84-69-5
フタル酸ブチルシクロヘキシル	BCP	304.38	84-64-0
フタル酸ジ- <i>n</i> -ペンチル	DPeP	306.4	131-18-0
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	330.42	84-61-7
フタル酸ブチルベンジル	BBP	312.36	85-68-7
フタル酸ジ- <i>n</i> -ヘキシル	DHxP	334.45	84-75-3
フタル酸ジイソヘキシル	DIHxP	334.45	146-50-9
フタル酸ジイソヘプチル	DIHpP	362.5	41451-28-9
フタル酸ブチルデシル	BDP	362.5	89-19-0
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHP	390.56	117-81-7
フタル酸ジ- <i>n</i> -オクチル	DNOP	390.56	117-84-0
フタル酸ジイソオクチル	DIOP	390.56	27554-26-3
フタル酸- <i>n</i> -デシル- <i>n</i> -オクチル	ODP	418.61	119-07-3
フタル酸ジイソノニル	DINP	418.61	28553-12-0
フタル酸ビス(2-プロピルヘプチル)	DPHP	446.66	53306-54-0
フタル酸ジイソデシル	DIDP	446.66	26761-40-0
フタル酸ジウンデシル	DUP	474.72	3648-20-2
フタル酸ジイソウンデシル	DIUP	446.72	85507-79-5
フタル酸ジトリデシル	DTDP	530.82	119-06-2
フタル酸ジイソトリデシル	DITP	530.82	68515-47-9

表6 プラスチック試料中フタル酸エステル類の主な公定法⁵⁰⁾⁻⁵²⁾

分析対象	プラスチック試料の種類 (材質)	抽出法 (抽出溶媒)	精製法 (溶出溶媒)	測定装置	規格
DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP	玩具 (PVC, PU)	ソックスレー抽出または還流抽出または超音波抽出 (ジクロロメタン)	PTFEメンブランフィルターろ過、必要であればシリカゲルカラム抽出 (ジクロロメタン)	GC/MS	ISO 8124-6:2018
DCHP, DINP, DEHP, DNOP, DIDP, BBP, DBP, DIBP, DPeP, DIHpP, DMEP, DIPP, DHxP, PIPP, DIHxP	繊維製品	超音波抽出 (テトラヒドロフラン)	再沈殿 (アセトニトリルまたはヘキサノール)	GC/MS	ISO 14389:2022
DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP	ポリマー 電気製品に使用されるポリマー	ソックスレー抽出 (ヘキサン) 溶解 (テトラヒドロフラン) —	— 再沈殿 (アセトニトリル)、PTFEメンブランフィルターろ過 —	GC/MS Py/TD-GC/MS	IEC 62321-8:2017

PU: ポリウレタン; PTFE: ポリテトラフルオロエチレン; DMEP: フタル酸ビス (2-メトキシエチル); DIPP: フタル酸ジイソペンチル; PIPP: フタル酸イソペンチルベンチル

公定法を示す⁵⁰⁾⁻⁵²⁾。IEC 62321-8のフタル酸エステル類の分析法では、抽出・精製法として溶解再沈法またはソックスレー抽出法が規定されている⁵²⁾。図2の(a)および(b)にそれぞれの概略図を示す。溶解再沈法とは、試料樹脂を良溶媒により溶解させた後、不溶化させる溶媒(貧溶媒)を加えることで樹脂だけを沈殿、分離させる方法である^{53),54)}。簡便に樹脂だけを分離させることができるため、材質が判明している試料であれば有用な方法である⁵⁴⁾。プラスチック試料中PAEの分析の公定法はIEC以外にも、国際標準化機構(ISO)で玩具(ISO 8124-6)や繊維製品(ISO 14389)について規定されており、ISO 14389でも溶解再沈法が規定されている。

樹脂別の主な良溶媒・貧溶媒の組み合わせとして、例えばポリプロピレン(PP)では、良溶媒としてキシレン、テトラクロロエチレン、貧溶媒としてアセトン、ヘキサンそしてポリスチレン(PS)では、良溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)、トルエン、貧溶媒としてヘキサン、メタノールがある⁵⁵⁾。特に、THFはPS以外にもPVC、ポリカーボネート、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂といった樹脂の良溶媒として幅広く使用できるのが特徴である⁵⁶⁾。

表7に現在までに報告されているプラスチック試料中PAEの分析例を示す^{44),57)-92)}。プラスチック試料中PAEの分析報告数は数多く、合計37報あった。飲料・食品用容器や包装が最も多く(計13報)、次いで玩具や農業用フィルム(各5報)が報告されていた。抽出法は超音波抽出法が最も一般的に行われていた(計18報)。超音波抽出法とは、試料と有機溶媒を入れた容器を水を張っ

た超音波洗浄機の中に入れ、超音波をかけながら目的対象物質の抽出を行う方法である(図2(c))。一般的な実験室に設置されている超音波洗浄機を用いるため簡便で、固体試料からの抽出法として近年比較的行われている方法である。次いで報告数が多かったのは、ソックスレー抽出法である(計7報)。ソックスレー抽出法とは、有機溶媒を還流させながら連続的に固体試料から目的対象物質を抽出する方法であり(図2(b))、以前は比較的行われていたが、抽出時間に長時間を要することや大量の有機溶媒が必要⁵³⁾なことから時間短縮、人体への影響・環境への負荷低減等の観点で重視され、近年では、プラスチック試料からの抽出法としては超音波抽出が主流となっている。

プラスチック中のみならず、様々なマトリックス中のPAE分析における最も大きな課題点としては、操作中の試料容器、試薬、分析機器、実験環境等に起因する汚染(コンタミネーション、ブランク値の存在)が挙げられる。PAEは実験環境中のあらゆる場所に使用されているため、コンタミネーションは大きな問題であると言える。コンタミネーションの影響により、分析値の過大評価につながる可能性があるため、実験環境における厳密なブランク値の管理は非常に重要になってくるが、一般的なコンタミネーションの原因としては、①実験器具および容器(ピペットチップ、サンプル容器、バイアルのセプタム、固相抽出(SPE)カートリッジ等)、②溶媒、③測定装置、④実験室雰囲気(大気中の粉塵やエアロゾル等)が考えられる。実際にPAE分析におけるブランク値問題に関する報告はいくつか散見されており、具体的にはプラスチック製のピペットチップ⁹³⁾、SPEカー

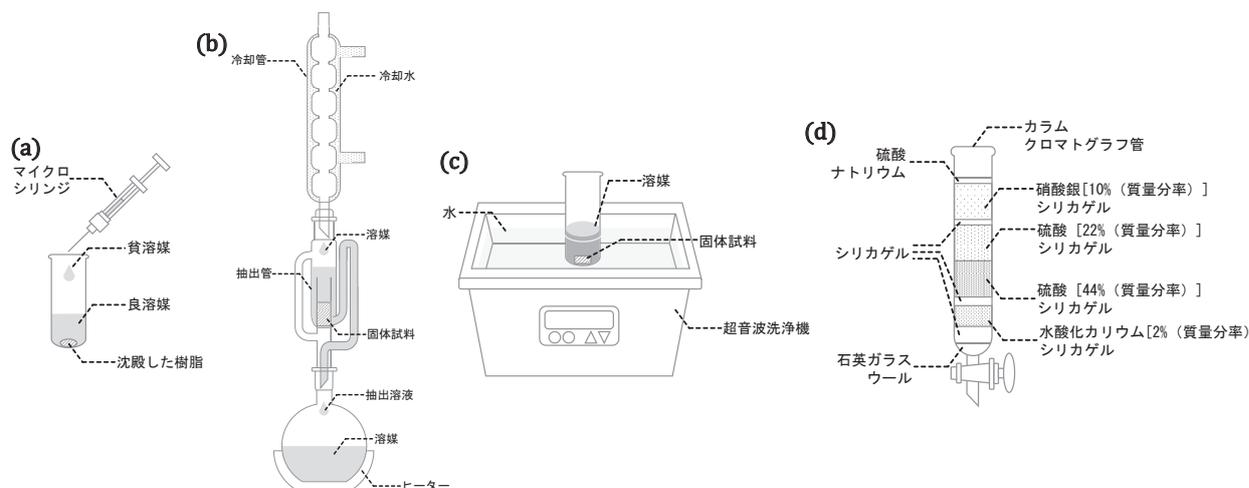


図2 プラスチック試料中有機系添加剤の主な抽出法、精製法の概略図
(a)溶解再沈法、(b)ソックスレー抽出法、(c)超音波抽出法、(d)多層シリカゲルカラム処理(充填剤は一例¹²⁶⁾)

表7 プラスチック試料中フタル酸エステル類の分析報告例

プラスチック試料の種類 (材質)	抽出法 (抽出溶媒)	精製法 (溶出溶媒)	測定装置	文献
製品 (PVC)	ソックスレー抽出 (ジエチルエーテル)	—	LC/UV	50)
家庭廃棄物	超音波抽出 (アセトン/ヘキサン)	固相抽出	GC/MS	51)
玩具 (PVC)	ソックスレー抽出 (ジクロロメタン)	—	GC/FID	52)
食品包装 (PE, PS, PET)	ソックスレー抽出 (トリクロロメタン/メタノール)	—	GC/MS	53)
玩具 (PVC等)	超音波抽出 (ヘキサン)	—	GC/MS	54)
手袋、玩具、容器 (PVC)	浸漬抽出 (アセトン/ヘキサン)	—	GC/MSおよびGC/FID	55)
使い捨て医療器具 (PVC)、食品包装 (PE, PET)、飲料用ボトル	超音波振とう抽出 (メタノール)	固相マイクロ抽出	GC/FID	56)
食器類 (PE, PS, PVC)	超音波抽出 (ヘキサン)	固相抽出 (アセトニトリル)	GC/MS	57)
玩具	ソックスレー抽出 (ヘキサン)	—	GC/MS	58)
食品包装、食品用保存袋	ソックスレー抽出 (酢酸エチル)	—	GC/FID	59)
玩具	振とう抽出 (ジクロロメタン)	—	GC/MS	60)
農業用フィルム (PP, PE)	超音波抽出 (メタノール)	固相マイクロ抽出	GC/FID	61)
食品包装	超音波抽出 (ヘキサン)	—	GC/MS	62)
フィルム (PVC)	振とう抽出、超音波抽出 (ヘキサン)	—	GC/MS	63)
粒状樹脂 (PVC)	ソックスレー抽出 (ジクロロメタン)	—	GC/MS	64)
使い捨て医療器具 (PVC)	浸漬抽出 (トリクロロメタン)	—	GC/FID	65)
飲料パッケージ	浸漬抽出 (蒸留水または酢酸溶液)	溶媒浮選法 (ヘキサン)	GC/MS	44)
飲料用ボトル (PET)	超音波抽出 (ジクロロメタン)	メンブランフィルターろ過	GC/MS	66)
飲料パッケージ	超音波抽出 (ヘキサン)	—	EKC/UV	67)
	—	—	Py/TD-GC/MS	
プラスチック標準物質 (PE, PVC)	ソックスレー抽出 (ヘキサン)	—	GC/MS	68)
	溶解 (テトラヒドロフラン)	再沈殿 (アセトニトリル)、メンブランフィルターろ過	GC/MS	
農業用フィルム	超音波抽出 (アセトン/ヘキサン)	硫酸ナトリウム・酸化アルミニウム・中性シリカゲルカラム抽出 (アセトン/ヘキサン)	GC/MS	69)
農業用フィルム (PVC)	浸漬抽出 (アセトン/ヘキサン)	メンブランフィルターろ過	GC/MS	70)
家庭・産業廃棄物	マイクロ波支援抽出 (ジクロロメタン)	ガラスフィルターろ過、固相抽出	GC/MS	71)
飲料用ボトル、カップ	超音波抽出 (メタノール)	磁気固相抽出 (アセトン)	GC/FID	72)
食品用フィルム (PE)	超音波抽出 (イソオクタン)	—	GC/MS/MS	73)
農業用フィルム	振とう抽出 (ジクロロメタン)	—	GC/MS	74)
使い捨ておむつ (PVC)	超音波抽出 (塩酸)	磁気固相抽出 (酢酸エチル)	GC/FID	75)
飲料用ボトル (PET)	マイクロ波支援抽出 (アセトニトリル)	—	LC/UV	76)
食器類、玩具	超音波抽出 (エタノール)	—	UV-Vis	77)
試験用樹脂 (PS, ABS樹脂, PET, PVC)	—	—	Py/TD-GC/MS	78)
電気・電子製品部品	—	—	Py/TD-GC/MS	79)
飲料用ボトル (PET)	超音波抽出 (アセトニトリル)	磁気分散固相抽出 (水酸化ナトリウム溶液)	LC/UV	80)
試験用樹脂 (PS, ABS樹脂, PET, PVC)	—	—	Py/TD-GC/MS	81)
宅配包装 (PE)	超音波抽出 (ヘキサン)	PTFEフィルターろ過	GC/MS	82)
マイクロプラスチック (PE, PES, PU, PP, PS, PVC)	—	—	Py/TD-GC/MS	83)
プラスチックベレット	超音波抽出 (メタノール)	メンブランフィルターろ過	SERS	84)
農業用フィルム	超音波抽出 (アセトン/ヘキサン)	メンブランフィルターろ過	GC/MS	85)

PE: ポリエチレン; PET: ポリエチレンテレフタレート; PES: ポリエーテルサルフォン; PU: ポリウレタン; LC/UV: 液体クロマトグラフ紫外吸光度検出器; GC/MS: ガスクロマトグラフ質量分析計; FID: 水素炎イオン化検出器; EKC: 動電クロマトグラフィー; Py/TD: 熱分解/熱脱着; UV-Vis: 紫外可視分光光度計; SERS: 表面増強ラマン分光光度計

トリッジ⁹⁴⁾、シリンジ⁹⁵⁾、溶媒では市販のヘキサン⁹⁶⁾、シクロヘキサン、メチル *tert*-ブチルエーテル⁹⁷⁾、実験室大気中^{96),97)}から DIBP, DBP, DEHP が主に検出されている。このようなブランク値を低減させる為に、実験器具および容器には、溶媒による入念な洗浄と加熱乾燥を行ったガラス製のものが用いられている⁹⁸⁾。また、溶媒については事前に再蒸留を行ったり、酸化アルミニウムによる SPE を行うことで PAE が除去された溶媒を使用する⁹⁶⁾等の工夫がなされている。こうした背景があるためか、なるべくコンタミネーションの機会を減らす為に、後述の化学物質と比較して PAE 分析では精製工程

を行う報告が少ない傾向が見られた。表7にある精製工程の一つとして、固相マイクロ抽出法 (SPME) がある。SPE とは、水試料を固相が充填されたカートリッジに通液させることで目的対象物質と夾雑物質を分離させる方法で、SPME では小型のホルダー内にニードルとその内側に抽出用のフューズドシリカファイバーが固定されており、捕集、抽出、精製、濃縮、注入を一つの装置で完結することができる⁹⁹⁾。ファイバーによる抽出は、気体または液体試料に直接ファイバーを浸漬させる方法と液体または固体試料を、加熱や攪拌で気液平衡状態となったところでヘッドスペースから試料を捕集し、抽出する

方法がある¹⁰⁰⁾。その後、GC 注入部で測定対象物質を加熱脱離させることでGC カラムへ導入する。一般的にSPME はGC に用いられるが、特別なインターフェイスを設置することで高速液体クロマトグラフ (HPLC) にも適用することができる¹⁰¹⁾。抽出するための溶媒は不要で、溶媒や器具からのコンタミネーションを最小限に抑えることができる大きな利点があるが、ヘッドスペースでの捕集、抽出に時間がかかることやファイバーが切れやすく、コストがかかることが欠点として挙げられる^{99),102)}。

SPME 以外には、従来のSPE を発展させた磁気固相抽出 (MSPE) が近年PAE 抽出に使用されていた (計3報)。MSPE とは磁気吸着剤を用いて液体試料中の目的対象物質を吸着させ抽出する方法で、液体試料にナノサイズの磁気吸着剤を直接添加し、抽出後は外部から磁場を加えることで試料溶液から磁気吸着剤を分離させることができる¹⁰³⁾。磁気吸着剤は磁性材料表面に無機 (シリカゲル、アルミナ等) または有機 (セルロース、ポリアクリルアミド等) 基材がコーティングされているもので、磁性材料にはカーボンナノチューブやグラフェン等の炭素系の磁性材料が主に使用されている¹⁰⁴⁾。MSPE の適用例として、PAE 以外に有機りん系農薬¹⁰⁵⁾、ピレスロイド系殺虫剤¹⁰⁶⁾、ビスフェノール類¹⁰⁷⁾が報告されている。

4.2 塩素化パラフィン (Chlorinated paraffins, CP)

塩素化パラフィン (CP) とは直鎖の炭化水素に塩素が置換された化合物の総称である。塩素の置換数や置換位置は合成条件によって異なり、CP 中の塩素の割合 (塩素化率) は一般的に30 % から75 % である¹⁰⁸⁾。炭素数によって分類されており、炭素数が10 から13 のものを短鎖塩素化パラフィン (SCCP)、14 から17 のものをMCCP、18 以上のものを長鎖塩素化パラフィン (LCCP)

と呼称される。このように塩素化率と炭素数が多様であることから、多数の位置異性体や立体異性体が存在し、例えば各炭素に塩素が2つ以上付加しないと仮定した場合SCCP の理論上の構造異性体数は6304¹⁰⁹⁾、MCCP では122161¹¹⁰⁾に及ぶ。このことから、CP は様々な物理的・化学的特性を有しており、1930 年頃から主にSCCP は金属加工用の極圧添加剤として切削油や潤滑剤に配合され¹¹¹⁾、MCCP はPVC 用の可塑剤、LCCP はゴムや繊維の難燃剤として使用されてきた¹¹²⁾。1930 年代以降のCP の世界累積生産量は700 万トン以上であり¹¹³⁾、同様の物理的・化学的特徴を持つポリ塩化ビフェニル (PCB) の推定累積生産量の約130 万トン¹¹⁴⁾と比較するとその量の膨大さが伺える。

一方で、SCCP に関しては難分解性・生物蓄積性・毒性が1990 年頃から報告され始め^{115),116)}、2017 年にはPOPs 条約の附属書A (製造・使用、輸出入の原則禁止) に追加された¹¹⁷⁾。REACH 規則では2008 年10 月に初めて公表された認可対象候補物質にSCCP¹¹⁸⁾が記載されている。MCCP についても近年規制強化の検討が進んでおり、RoHS 指令改正案の特定有害物質候補として現在検討されており、2021 年7 月にはREACH 規則の認可対象候補物質に記載されている¹¹⁹⁾。2022 年9 月に開催されたPOPs 条約検討委員会会合 (POPRC18) では、条約追加のための審査においてリスク管理書の作成段階へ進むことが決定した¹²⁰⁾。

表8 にCP の国際標準分析法を示す¹²¹⁾⁻¹²⁵⁾。ISO では、底質、下水汚泥、浮遊粒子状物質中 (ISO 18635)¹²¹⁾、水中 (ISO 18635)¹²²⁾、繊維製品中 (ISO 2281)¹²³⁾、皮革中 (ISO 18219)^{124),125)}の分析法について規定されている。環境試料以外の固体試料では、超音波抽出法が規定されており、精製には脂肪成分やフタル酸エステル類、色素成分の除去等のため¹²⁶⁾に硫酸を添加している。測定装置はPCB やダイオキシン類等の有機塩素化合物の測定法として実

表8 塩素化パラフィンの国際標準分析法¹²¹⁾⁻¹²⁵⁾

分析対象	マトリックス	抽出法 (抽出溶媒)	精製法 (溶出溶媒)	測定装置 (イオン化法)	規格
SCCP	底質 下水汚泥 浮遊粒子状物質	加圧液体抽出 (ヘプタン)	銅粉、活性アルミナカラム処理 (ヘプタン/アセトン) およびゲル浸透クロマトグラフィー (アセトン)、硫酸処理	GC/MS (ECNI)	ISO 18635:2016
SCCP	水	液液抽出 (ヘプタン)	銅粉、活性アルミナカラム処理 (ヘプタン/アセトン) およびゲル浸透クロマトグラフィー (アセトン)、硫酸処理	GC/MS (ECNI)	ISO 12010:2019
SCCP, MCCP	繊維製品	超音波抽出 (トルエン)	メンブランフィルターを過、硫酸を加え、上澄み液を分取	GC/MS (NCI)	ISO 22818:2021
SCCP	皮革	超音波抽出 (ヘキサン)	硫酸を加え、上澄み液を分取	GC/MS (ECNI)	ISO 18219-1:2021
MCCP	皮革	超音波抽出 (ヘキサン)	硫酸を加え、上澄み液を分取	GC/MS (ECNI)	ISO 18219-2:2021

ECNI: 電子捕獲負イオン化法; NCI: 負イオン化学イオン化法

績のある、GC/MS が用いられている。

表9に現在までに報告されているプラスチックおよびゴム試料中の塩素化パラフィンの分析法を示す^{78),81),112),127)-137)}。前述の通り、一部のCPは可塑剤や難燃剤としてゴムにも使用されているため、プラスチックと同様の材質としてゴム中の分析法も含めた。

報告数は合計13報であった。うち、分析対象にMCCPも含まれている報告は7報、LCCPは2報であった。試料の種類は食品包装、一般消費者製品、廃棄物についての報告があった。CP分析における妨害成分は主に共抽出されるポリマー成分やCP以外の有機ハロゲン化合物である¹³⁸⁾。これらの有機塩素化合物による干渉を低減または除去するために、様々な吸着剤を使用した精製が行われていた。報告で主に使用されていたのは、多層シリカゲルカラムである(計6報)。多層シリカゲルとは、硫酸等を担持させたシリカゲルを積層させたものである(図2(d)¹²⁶⁾)。有機塩素化合物の他にも脂肪や・色素成分等の夾雑物質の除去もでき、前述の硫酸を添加する方法よりも除去効率が優れている方法である^{126),139)}。また、抽出液中に水分含有量が多い場合、CPの抽出効率に影響を及ぼす可能性がある¹²⁸⁾ことが報告されており、水分除去のために硫酸ナトリウムを用いたカ

ラム処理が行われていた(計4報)。CPは炭素数と塩素化率の異なる非対称分子であり、膨大な異性体が存在する混合物であるため、分離部や質量分析計のイオン化法や分解能等の適切な選択が重要である。測定装置には分離部としてGCを用いていることが多く、GCカラムを2つ接続し、より精度よく同族体を分離することができる二次元GCも有用である^{134),135)}。また、分析値の確認や比較としてLCによる測定も併用して行う報告もみられた^{136),137)}。質量分析部は負イオン化学イオン化法(NCI)や大気圧化学イオン化法(APCI)のソフトなイオン化法とより選択性の高い高分解能質量分析計の組み合わせによる測定が一般的であった。同族体を分離するには分解能が60000程度かそれ以上を有する質量分析計が必要であるとの報告があり¹⁴⁰⁾、CPの精密分析には未だ大きなハードルがある。

4.3 有機ふっ素化合物群 (Per- and poly-fluoroalkyl substances, PFAS)

有機ふっ素化合物群(PFAS)とは、炭素数が2から20程度のアルキル基の水素の一部または全てがふっ素に置換され、末端または側鎖が様々な化学修飾された化合物の総称である。水溶性から疎水性、揮発性から難揮発

表9 プラスチックおよびゴム試料中塩素化パラフィンの分析報告例

分析対象	プラスチック試料の種類(材質)	抽出法(抽出溶媒)	精製法(溶出溶媒)	測定装置(イオン化法)	文献
SCCP	ポリウレタンフォーム	ソックスレー抽出(ジクロロメタン)	—	HRGC/HRMS(NCI)	127)
SCCP	廃棄物	高圧液体抽出(シクロヘキサン)	濃硫酸を添加、上澄み液を採取	GC/ECD	128)
SCCP, MCCP, LCCP	シーリング材	ソックスレー抽出(シクロヘキサン)	シリカゲルカラム処理(ヘキサン/トルエン)	GC/ECDおよびGC/FID	112)
MCCP	ケーブルコンジット、配線ダクト	浸漬抽出(アセトン/ジクロロメタン/酢酸エチル)	PTFE フィルターろ過、ジクロロメタンを添加	HPLC-ITMS(APCI)	129)
SCCP	PVC	超音波抽出(トルエン)	ヘキサンで希釈、濃硫酸を添加、上澄み液をろ過	GC/MS(NCI)	130)
SCCP, MCCP	プラスチック製品、廃棄物(PET, PP, PE, PVC)、食品包装(BOPP, VM-PET)	超音波抽出(ヘキサン/ジクロロメタン)	フロリジル・多層シリカゲル・無水硫酸ナトリウムカラム処理(ヘキサン/ジクロロメタン)	GC/qTOF-MS(NCI)	131)
SCCP	試験用樹脂(PP, PVC, PS)	—	—	Py/TD-GC/MS	78)
SCCP, MCCP, LCCP	自動車タイヤ、粒状化ゴム、ゴム床タイル	超音波抽出(ヘキサン/ジクロロメタン)	シラン処理ガラスウール、多層シリカゲル・硫酸ナトリウムカラム処理(ヘキサン/ジクロロメタン)	LC/qTOF-MS(APCI)	132)
SCCP, MCCP	食品包装	超音波抽出(ヘキサン/ジクロロメタン)	フロリジル・多層シリカゲル・無水硫酸ナトリウムカラム処理(ヘキサン/ジクロロメタン)	GC/qTOF-MS(NCI)	133)
SCCP, MCCP	陸上トラック(粒状化ゴムおよび接着剤)	超音波抽出(ヘキサン/ジクロロメタン)	フロリジル・多層シリカゲル・無水硫酸ナトリウムカラム処理(ヘキサン/ジクロロメタン)	2DGC/MS(NCI)	134)
SCCP	試験用樹脂(PS, ABS, PET, PVC)	—	—	Py/TD-GC/MS	81)
SCCP, MCCP	動物飼料包装	超音波抽出(ヘキサン/ジクロロメタン)	高速溶媒抽出(ヘキサン/ジクロロメタン)、酸性シリカゲル・フロリジル・シリカゲルカラム処理(ヘキサン/ジクロロメタン)	2DGC/MS/MS(NCI)	135)
SCCP	廃棄物	超音波抽出(アセトンおよびトルエン)	多層シリカゲルカラム処理(ヘキサン)	LC/MS/MS(ESI)およびGC/Orbitrap-MS(EI)およびNCI	136)
SCCP, MCCP	玩具、トレーニング用品、サンダル、電気ケーブル(PVC)	超音波抽出(トルエン)	再沈殿(ヘキサン/ジクロロメタン)、酸性シリカゲル	LC/MS/MS(ESI)およびGC/Orbitrap-MS(EI)	137)

BOPP: 二軸延伸ポリプロピレン; VM-PET: アルミ蒸着 PET; HRGC/HRMS: 高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計; ECD: 電子捕獲検出器; FID: 水素炎イオン化検出器; ITMS: イオントラップ質量分析計; APCI: 大気圧化学イオン化法; qTOF: 四重極飛行時間型; 2DGC: 二次元ガスクロマトグラフ; LC/MS/MS: 液体クロマトグラフタンデム質量分析計

性まで幅広い物理化学的性質を持ち、最近の報告では、5000種類^{141),142)}存在するとの報告がある。PFASは1950年代から界面活性剤、撥水撥油剤、表面改質剤として製造・使用されており、はじめに利用された物質が、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびペルフルオロオクタン酸 (PFOA) である¹⁴³⁾。いずれも炭化ふっ素アルキル基の炭素数が8の物質で、PFOSが末端にスルホン酸基、PFOAが末端にカルボン酸基が修飾されたものである。特にこれらは環境中で分解しにくい性質を持ち、2001年に極域の野生動物の血液から初めてPFOSが検出された報告¹⁴⁴⁾があったことから環境残留性、生物蓄積性、長距離移動性が懸念され始めた。その後、PFASの毒性やリスクに関する研究が増え¹⁴⁵⁾、2009年5月にPFOSがPOPs条約の附属書B(製造・使用、輸出入の制限)へ追加された。これにより、PFOS・PFOA代替物質への転換が急速に進み、より炭素鎖数の少ないペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) やペルフルオロブタン酸 (PFBA)、アルキル鎖の間にエーテル構造を持つ、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドダイマー酸 (HFPO-DA) や6:2塩素化ポリフルオロアルキルエーテルスルホネート (6:2 Cl-PFESA) 等のPFASの使用が増加している¹⁴⁶⁾。その後、2019年5月にPFOA、2022年6月にPFHxAがPOPs条約の附属書Aに追加され、同年9月には、炭素鎖数が9以上の長鎖ペルフルオロカルボン酸類 (PFCA) がMCCPと時を同じく、条約追加のための審査におけるリスク管理書の作成段階へ進むことが決定した¹⁴⁷⁾。REACH規則では、現在までに認可対象候補物質に7物質、制限対象物質に6物質のPFASが収載されている。このように国際条約

や国内法規制強化の一途を辿るなか、国際標準分析法の整備も進んでいる。PFASの国際標準分析法は、いずれも水試料中を対象とした2009年発行のPFOS、PFOA分析法 (ISO 25101)¹⁴⁸⁾、2019年発行の30種類のPFAS分析法 (ISO 21675)¹⁴⁹⁾がある。また、コーティングおよび含浸された固体、液体、および泡消火剤中PFOS分析法の公定法としては、欧州標準化委員会 (CEN) のCEN/TS 15968¹⁵⁰⁾が規定されている。現在、プラスチック試料中PFASの分析に適用できる公定法はこのCEN/TS 15968のみであり、メタノールによる超音波抽出と活性炭処理法またはSPEによる精製の組み合わせが規定されている。

表10にプラスチック試料中PFASの分析報告例をまとめた¹⁵¹⁾⁻¹⁶¹⁾。報告数は合計11報であった。PFASは一般的に食品包装紙のコーティング剤として使用されているため、食品包装紙や紙製の食品容器の報告例が多く、プラスチック製試料の報告例はやや少なかった。電気・電子製品の報告が見受けられ (計3報)、これはPFOSの代替が困難であり、現在もエッセンシャルユースとして半導体用の反射防止膜やフォトレジスト、フォトマスク等に使用されている¹⁶²⁾ことが理由として考えられる。抽出は超音波抽出法が主に行われており、精製法は強酸性物質を選択的に保持することができる弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いたSPEがよく採用されていた。SPEによる精製法はISO 25101やISO 21675にも規定されており、樹脂の種類についても附属書に記載がある^{148),149)}。表10中の報告では全てPFOSやPFOAをはじめとする水溶性のPFASが研究対象となっていることから、測定装置には液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC/

表 10 プラスチック試料中有機ふっ素化合物群の分析報告例

プラスチック試料の種類 (材質)	抽出法 (抽出溶媒)	精製法 (溶出溶媒)	測定装置	文献
電気電子機器、焦げ付き防止加工調理器具	超音波抽出 (メタノール)	活性炭固相抽出 (水酢酸)	LC/TOFMS	151)
漂着プラスチックベレット (PP, PE)	超音波抽出 (メタノール)	—	LC/MS/MS	152)
電気製品	溶媒による洗浄 (メタノール)	弱塩基性陰イオン交換樹脂固相抽出 (1%アンモニア/メタノール)	LC/MS/MS	153)
調理用食品包装 (PES)	振とう抽出 (アセトニトリル)	—	LC/MS/MS	154)
電気・電子製品、建築資材	ソックスレー抽出 (5 mM 酢酸アンモニウム/メタノール)	ナイロンメンブランフィルターろ過	LC/MS/MS	155)
調理用食品包装、食器類	超音波ブローアアシスト抽出 (1%酢酸メタノール)	ポリアミドフィルター、ポリプロピレンフィルターろ過	LC/MS/MS	156)
建築資材	超音波抽出 (メタノール)	PTFE フィルターろ過	LC/MS/MS	157)
実験用器具	振とう抽出 (60-65° C メタノール)	—	LC/MS/MS	158)
マイクロプラスチック (PP, PE, PS, PET, PA, PVC)	超音波抽出 (1%アンモニアメタノール)	弱塩基性陰イオン交換樹脂固相抽出 (メタノールおよびアンモニア/メタノール)、メンブランフィルターろ過	LC/MS/MS	159)
ペットフード包装	振とう抽出 (メタノール/酢酸エチル)	弱塩基性陰イオン交換樹脂固相抽出 (メタノールおよびアンモニア/メタノール)、メンブランフィルターろ過	LC/MS/MS	160)
漂着ごみ (PVC, PA, PS, PET, PP, PES, PE)	超音波抽出 (ヘキササン)	シリカゲル、硫酸ナトリウムカラム処理 (ジクロロメタン/ヘキササン)、ナイロンメンブランフィルターろ過	LC/MS/MS	161)

PEs: ポリエーテルサルフォン; PA: ポリアミド; PES: ポリエステル

MS/MS) が使用されていた。

PFAS 分析における課題点としては、フタル酸エステル類と同様にブランク管理が主に挙げられる。ただし下記の点に留意して行うことで、ブランク値をある程度コントロールし、安定した回収率を得られることが分かっている。①ふっ素樹脂やフルオロエラストマーが使用された器具を使用しないこと、②ふっ素とけい素は強い親和性を持つため¹⁶³⁾、実験器具にはガラス製を使用せず、PP や PE を用いること、③実試料を分析する前に用いる実験器具や測定装置のブランク値の確認を行うことである。①や②は試料が触れる可能性のある器具については必ず対応が必要であり、やむを得ず使用する場合は、事前のブランク値の確認や添加回収試験の実施が必須である。最近では、PFAS フリーのバイアル^{164),165)}や PFAS 分析向け SPE カートリッジ¹⁶⁶⁾が販売されている。また、測定装置のブランク値の低減に関して改善できる点としては、LC のポンプ部、オートサンプラ部等が考えられる。LC 部材には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が用いられていることが多く、例えば移動相用の溶媒配管やフィルター、ポンプのピストンシール、オートサンプラのローターシール等がある。これらはステンレス製や PP、ポリエチレン (PE) 製へ変更可能であ

ば、装置由来のブランクが大幅に低減できる可能性がある。ただし、装置メーカーによっては部材変更できないことがあるので、最近では PFAS 測定専用のリテンションギャップカラムを採用する報告もある^{167),168)}。これは、溶媒や装置由来のブランクを保持し、溶出を遅らせることができるカラムである。ブランクのピークはターゲットのものよりも後に溶出するため、ブランクの影響を受けずに測定することができるが、ターゲットピークに影響が及ぶ程ブランクのピークが大きい場合は、前述の部材変更と組み合わせて行う必要があると考えられる。このように、近年の PFAS 分析では、様々なブランク値の除去や低減のための対応策があり、これらを活用することで幅広い化合物を分析対象としてカバーできると考えられる。

5. 有機物質分析用プラスチック標準物質の供給状況

前節までは有機系添加剤の分析報告例について述べてきたが、報告された分析値の信頼性を確保するためには、標準物質は欠くことのできない存在である。特に組成標準物質は、一般的に使用した分析法の妥当性確認や分析者の技術的能力の評価に使用されるため、適切に選

表 11 各国の国家計量標準機関から供給されている有機物質分析用プラスチック認証標準物質 (CRM)¹⁶⁹⁾⁻¹⁷³⁾

国	供給機関	製品番号	材質	形状	認証項目	参考値に記載の物質	参考情報に記載の物質
欧州	IRMM	ERM-EC590	低密度ポリエチレン	ベレット状	臭素, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-197+204, BDE-209, BB-209	アンチモン	BDE-17, BDE-28, BDE-49, BDE-66, BDE-74, BDE-75, BDE-85, BDE-197+118, BDE-101, BDE-119, BDE-138, BDE-139, BDE-155, BDE-173+190, BDE-181, BDE-182, BDE-207, BDE-208
	IRMM	ERM-EC591	ポリプロピレン	ベレット状	臭素, BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-197+204, BDE-209, BB-209	アンチモン	BDE-17, BDE-49, BDE-66, BDE-74, BDE-75, BDE-85, BDE-97+118, BDE-101, BDE-119, BDE-138, BDE-139, BDE-155, BDE-173+190, BDE-180, BDE-181, BDE-182, BDE-207, BDE-208
ドイツ	BAM	BAM-B001	ゴム	ベレット状	フルオレン, フェナントレン, アントラセン, フルオランテン, ビレン, ベンゾ[a]アントラセン, クリセン, ベンゾ[b]フルオランテン, ベンゾ[k]フルオランテン, ベンゾ[j]フルオランテン, ベンゾ[e]ピレン, ベンゾ[a]ピレン, インデノ[1,2,3-cd]ピレン, ベンゾ[ghi]ペリレン, ナフタレン, アセナフチレン, アセナフテン, ジベンゾ[a,h]アントラセン	—	—
中国	NIM	GBW08412 ^{*1}	ポリエチレン	角板状	DBDE	—	—
	NIM	GBW08413 ^{*2}	ポリエチレン	角板状	DBDE	—	—
韓国	KRISS	113-03-006	ポリ塩化ビニル	ベレット状	DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DNOP	—	—
	KRISS	113-03-009	耐衝撃性ポリスチレン	ベレット状	γ-HBCD	—	α-HBCD, β-HBCD
	KRISS	113-03-010	耐衝撃性ポリスチレン	ベレット状	ベンゾ[a]アントラセン, ベンゾ[a]ピレン	—	—
日本	NMIJ	8108-b	ポリスチレン	ディスク状	DBDE	—	臭素
	NMIJ	8110-b ^{*2}	ポリスチレン	ディスク状	DBDE	—	臭素
	NMIJ	8152-b	ポリ塩化ビニル	ベレット状	DEP, DBP, BBP, DCHP, DEHP	—	DMP, DIBP, DNOP, DEHA
	NMIJ	8155-a	ABS 樹脂	角板状	PFOS	—	塩素, 臭素
NMIJ	8156-a ^{*1}	ポリ塩化ビニル	ベレット状	DEP, DPrP, DBP, BBP, DPeP, DhxP, DCHP, DEHP	—	DMP, DIBP, DhPp, DNOP	

*1: 高濃度; *2: 低濃度; IRMM: 欧州標準物質・計測研究所; BAM: ドイツ連邦材料試験研究所; NIM: 中国計量科学研究院; KRISS: 韓国標準科学研究所; BDE-47: 2,2',4,4'-テトラブロモジフェニルエーテル; BDE-99: 2,2',4,4',5'-ペンタブロモジフェニルエーテル; BDE-100: 2,2',4,4',6'-ペンタブロモジフェニルエーテル; BDE-153: 2,2',4,4',5,5'-ヘキサブロモジフェニルエーテル; BDE-154: 2,2',4,4',5,6'-ヘキサブロモジフェニルエーテル; BDE-183: 2,2',3,4,4',5',6'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; BDE-197: 2,2',3,3',4,4',6,6'-オクタブロモジフェニルエーテル; BDE-204: 2,2',3,4,4',5,6,6'-オクタブロモジフェニルエーテル; BDE-209: デカブロモジフェニルエーテル; BB-209: デカブロモジフェニルエーテル; BDE-17: 2,2',4'-トリブロモジフェニルエーテル; BDE-28: 2,4,4'-トリブロモジフェニルエーテル; BDE-49: 2,2',4,5'-テトラブロモジフェニルエーテル; BDE-66: 2,3',4,4'-テトラブロモジフェニルエーテル; BDE-74: 2,4,4',5'-テトラブロモジフェニルエーテル; BDE-75: 2,4,4',6'-テトラブロモジフェニルエーテル; BDE-85: 2,2',3,4,4'-ペンタブロモジフェニルエーテル; BDE-197: 2,2',3,3',4,4',6,6'-オクタブロモジフェニルエーテル; BDE-118: 2,3',4,4',5'-ペンタブロモジフェニルエーテル; BDE-101: 2,2',4,5,5'-ペンタブロモジフェニルエーテル; BDE-119: 2,3',4,4',6'-ペンタブロモジフェニルエーテル; BDE-138: 2,2',3,4,4',5'-ヘキサブロモジフェニルエーテル; BDE-139: 2,2',3,4,4',6'-ヘキサブロモジフェニルエーテル; BDE-155: 2,2',4,4',6,6'-ヘキサブロモジフェニルエーテル; BDE-173: 2,2',3,3',4,5,6'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; BDE-180: 2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; BDE-181: 2,2',3,4,4',5,6'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; BDE-182: 2,2',3,4,4',5,6'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; BDE-207: 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-ノナブロモジフェニルエーテル; BDE-208: 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-ノナブロモジフェニルエーテル; BDE-180: 2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; BDE-181: 2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタブロモジフェニルエーテル; HBCD: ヘキサブロモシクロデカン; DEHA: アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル); DhPp: フタル酸ジ-n-ヘプチル

択・利用されなければならない。表 11 に各国の NMI から頒布されている有機物質分析用プラスチック認証標準物質 (CRM) をまとめた¹⁶⁹⁾⁻¹⁷³⁾。PBDE やデカブロモジフェニルエーテル (DBDE) をはじめとする臭素系難燃剤については IRMM, NIM, KRIS, NMIJ から、PAE については KRIS と NMIJ から頒布されていた。NMIJ CRM 8152-b および 8156-a の PVC 中 PAE の認証項目には、可塑剤の中でも生産使用量の多い DBP や DEHP が含まれているが、製品からの違反検出事例が多く報告されている¹⁷⁴⁾。フタル酸ジイソブチル (DIBP) については参考情報に記載されており、今後認証項目へ追加する必要があると考えられる。また、PFAS に関するプラスチック CRM は NMIJ から頒布されている ABS 樹脂中 PFOS のみであった。多環芳香族炭化水素については、BAM および KRIS から頒布されており、BAM から頒布されているゴム中多環芳香族炭化水素の CRM は、市販のゴム製玩具を裁断したものを瓶詰し、値付けしたもの¹⁷⁵⁾であり、対象物質を混練し、成型する製造方法ではないのが特徴的である。CP についてはプラスチック CRM の頒布はなく、IRMM から魚組織中の SCCP および MCCP の CRM が頒布されているが、認証書では SCCP については 2 種類の認証値が記載されており、それぞれ異なる標準物質を基に値付けが行われている¹⁷⁶⁾。なお、NMIJ からは標準物質として校正用の SCCP 混合物が頒布されており、今後 CP については標準物質の拡充が望まれる。

6. まとめ

本調査研究では、国際的な製品含有化学物質管理規制の概要について述べ、数多くの規制対象物質の中から今後の標準物質開発に必要なとなりうる 3 種類のプラスチック中有機系添加剤に着目し、その分析法についてまとめた。フタル酸エステル類 (PAE) や有機ふっ素化合物群 (PFAS) 分析では、ブランク値の低減や管理のために精製工程や実験器具等において様々な工夫がなされていた。一方で、塩素化パラフィン (CP) のような分析法そのものに課題が残っている物質もあり、今後さらなる分析法の高度化が必要になると考えられる。前節でも指摘したように、世界的にもプラスチック認証標準物質 (CRM) の整備は十分であるとはいえず、増え続ける規制物質への対応のみならず、海洋プラスチックごみからの添加剤の溶出問題や再生プラスチックの安全性評価等、今後プラスチックを取り巻く様々な問題について対応を迫られることが予想されるため、プラスチック

CRM の需要は益々高まっていくことが予想される。このような需要に対応するために、今後は特に規制強化が予想されている CP や PFAS の分析法の高度化へ注力していきたいと考えている。特に PFAS については製品中ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) についての分析法の公定法があるため、それをもとにその他の類縁化合物に適用可能な分析条件の検討を進めたい。最終的には一次標準測定法である同位体希釈質量分析法と組み合わせることで、標準物質開発へつなげていきたい。さらに、簡便迅速な分析法が求められている製品含有化学物質のスクリーニング分析技術開発についても行う予定である。スクリーニング分析技術については将来的に国際標準化を視野に入れている。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、物質計測標準研究部門有機組成標準研究グループの羽成修康研究グループ長にご指導、ご助言を頂き、同グループの大竹貴光主任研究員、中村圭介主任研究員にご助言を頂きましたことを心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 久保田正明: 化学分析・試験に役立つ標準物質活用ガイド。(丸善出版, 2009)
- 2) 御園生誠: 欧州化学物質規制ハンドブック~管理強化の動きから対応事例まで~。(エヌ・ティー・エス, 2008)
- 3) European Commission. Study to support the review of the list of restricted substances and to assess a new exemption request under RoHS 2 (Pack 15) Final report. https://rohs.exemptions.oeko.info/fileadmin/user_upload/RoHS_Pack_15/Final_Results/RoHS_Pack_15_Final_Report_2020_compressed_version.pdf (accessed 2022-06-21)
- 4) European Chemicals Agency. Authorisation List. <https://echa.europa.eu/authorisation-list> (accessed 2022-07-29)
- 5) European Chemicals Agency. Candidate List of substances of very high concern for Authorisation. <https://echa.europa.eu/candidate-list-table> (accessed 2022-07-29)
- 6) European Chemicals Agency. Substances restricted under REACH. <https://echa.europa.eu/substances->

- restricted-under-reach (accessed 2022-07-29)
- 7) 玉虫完次: 最新米国化学物質規制の概要— 改正 TSCA (新規化学物質申請および既存化学物質規制対応など) および環境法の要点—, 安全工学, 57 (2018) 354-361.
 - 8) U.S. Environmental Protection Agency. TSCA Chemical Substance Inventory. <https://www.epa.gov/tsca-inventory/how-access-tsca-inventory#download> (accessed 2022-10-05)
 - 9) 環境省総合環境政策局環境保健部企画課化学物質審査室: 諸外国の化学物質管理の状況 (2022年10月3日閲覧, https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/safety_security/kashinhou/pdf/004_s04_00.pdf)
 - 10) 一般社団法人日本バルブ工業会: 米国の有害物質規制法 (TSCA) #1 (2022年10月4日閲覧, <https://j-valve.or.jp/env-info/3662/>)
 - 11) J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, and P. Purnell: An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 179-199.
 - 12) E. Hansen, N. H. Nilsson, D. Lithner, and C. Lassen. "Hazardous substances in plastic materials". COWI in cooperation with Danish Technological Institute. <https://ctan.org/pkg/siunitx> (accessed 2022-04-22).
 - 13) J. H. Bridson, E. C. Gaugler, D. A. Smith, G. L. Northcott, and S. Gaw: Leaching and extraction of additives from plastic pollution to inform environmental risk: a multidisciplinary review of analytical approaches, *J. Hazard. Mater.* 414 (2021) 125571.
 - 14) L. Hermabessiere, A. Dehaut, I. Paul-Pont, C. Lacroix, R. Jezequel, P. Soudant, and G. Duflos: Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review, *Chemosphere* 182 (2017) 781-793.
 - 15) Organisation for Economic Co-operation and Development. Complementing document to the emission scenario document on plastic additives : plastic additives during the use of end products. <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/1f74e9e4-en.pdf?expires=1672039440&id=id&accname=guest&checksum=8B370631537C0DAECDE172EF3806D0DC> (accessed 2022-04-25)
 - 16) 丹波宣治: プラスチック添加剤. (東レリサーチセンター調査研究部門, 2007)
 - 17) 可塑剤工業会: 生産・出荷・在庫統計表 (閲覧 2022年9月24日, <http://www.kasozai.gr.jp/data/toukei/>)
 - 18) 経済産業省: 生産動態統計年報 化学工業統計編 (2022年10月28日閲覧, https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/gaiyo/resourceData/02_kagaku/nenpo/h2dbb2020k.pdf)
 - 19) The European Commission. "Commission Delegated Directive (EU) 2015/863 of 31 March 2015 amending Annex II to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards the list of restricted substances (Text with EEA relevance)". EUR-Lex homepage. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L0863&from=EN> (accessed 2022-11-01)
 - 20) The European Commission. "Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy". EUR-Lex homepage. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC_1&format=PDF (accessed 2022-11-01)
 - 21) R. Nagorka and J. Koschorreck: Trends for plasticizers in German freshwater environments – Evidence for the substitution of DEHP with emerging phthalate and non-phthalate alternatives, *Environ. Pollut.* 262 (2020) 114237.
 - 22) Y. Aoki, A. Tokai, N. Kojima and S. Hanai: Relative risk assessment of Bis (2-ethylhexyl) phthalate and alternative plasticizers: Application of consumer exposure tools and damage functions, *EMCR* 2 (2022) 35-44.
 - 23) H. Shu, B. A. Jönsson, C. Gennings, Å. Svensson, E. Nånberg, C. H. Lindh, M. Knutzand, T. K. Takaro, and C-G. Bornehag: Temporal trends of phthalate exposures during 2007–2010 in Swedish pregnant women, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 28 (2018) 437-447.
 - 24) European Plasticisers. "ORTHO-PHTHALATES". Plasticisers Information center. <https://www.plasticisers.org/plasticiser/ortho-phthalates/> (accessed 2022-11-01)
 - 25) シーエムシー出版: 機能材料マーケットデータ プラ

- スチック添加剤工業の市場動向, 機能材料, 38, (2018) 67-73.
- 26) A. Jandric, F. Part, N. Fink, V. Cocco, F. Mouillard, M. Huber-Humer, S. Salhofer, and C. Zafiu: Investigation of the heterogeneity of bromine in plastic components as an indicator for brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment with regard to recyclability, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 121899.
- 27) シーエムシー出版: プラスチック添加剤工業の市場動向, ファインケミカル: 調査・資料・報道・抄録, 49, (2020) 64-71.
- 28) I. Liagkouridis, A. P. Cousins, and I. T. Cousins: Physical-chemical properties and evaluative fate modelling of 'emerging' and 'novel' brominated and organophosphorus flame retardants in the indoor and outdoor environment, *Sci. Total Environ.* 524-525 (2015) 416-426.
- 29) C. A. de Wit: An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46 (2002) 583-624.
- 30) R. J. Law, C. R. Allchin, J. Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, and C. A. de Wit: Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment, *Chemosphere* 64 (2006) 187-208.
- 31) P. Xiong, X. Yan, Q. Zhu, G. Qu, J. Shi, C. Liao and G. Jiang: A Review of Environmental Occurrence, Fate, and Toxicity of Novel Brominated Flame Retardants, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 13551-13569.
- 32) S. Kosiński, I. Rykowska, M. Gonsior and P. Krzyżanowski: Ionic liquids as antistatic additives for polymer composites - A review, *Polym. Test.* 112 (2022) 107649.
- 33) 後藤伸也: 界面活性剤による帯電抑制, 表面技術 56 (2005) 447-453.
- 34) K. J. Groh, T. Backhaus, B. Carney-Almroth, B. Guecke, P. A. Inostroza, A. Lennquist, H. Leslie, M. Maffini, D. Slunge, L. Trasande, A. Warhurst and J. Muncke: Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards, *Sci. Total Environ.* 651 (2019) 3253-3268.
- 35) N. D'Arcy: Antimicrobials in plastics: a global review, *Plast. addit. compd.* 3 (2001) 12-15.
- 36) JEITA 環境部会: RoHS 関連情報 (2022年4月25閲覧, <https://home.jeita.or.jp/eps/euRoHS.html>)
- 37) European Chemicals Agency. Information on Chemicals. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals> (accessed 2022-07-14)
- 38) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構: 化学物質総合情報提供システム (2022年11月10日, https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/srhInput)
- 39) H. Wiesinger, Z. Wang and S. Hellweg: Deep Dive into Plastic Monomers, Additives, and Processing Aids, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 9339-9351.
- 40) International Electrotechnical Commission (IEC) TC111 Environmental standardization for electrical and electronic products and systems. https://www.iec.ch/dyn/www/f?p=103:22:217010523050069:::FSP_ORG_ID,FSP_LANG_ID:1314,25 (accessed 2022-11-10)
- 41) F. Akoueson, C. Chbib, S. Monchy, I. Paul-Pont, P. Doyen, A. Dehaut and G. Duflos: Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: A review, *Sci Total Environ.* (2021) 773, 145073.
- 42) 飯塚健児: 熱分解 - GC/MS/FPD 同時測定による樹脂中添加剤の分析, 古河電工時報, 133 (2014) 30-35.
- 43) F. C. Wang: Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography. II. Flame retardants, *J. Chromatogr. A* 886 (2000) 225-235.
- 44) L. Chang, P. Bi, X. Li and Y. Wei: Study of solvent sublation for concentration of trace phthalate esters in plastic beverage packaging and analysis by gas chromatography-mass spectrometry, *Food Chem.* 177 (2015) 127-133.
- 45) A. C. Godswill and A. C. Godspel: Physiological Effects of Plastic Wastes on the Endocrine System (Bisphenol A, Phthalates, Bisphenol S, PBDEs, TBBPA), *J. Bioinform. Comput. Biol.* 4 (2019) 11-29.
- 46) R. K. Poopal, M. Ramesh, V. Maruthappan and R. B. Rajendran: Potential effects of low molecular weight phthalate esters (C16H22O4 and C12H14O4) on the freshwater fish *Cyprinus carpio*, *Toxicol. Res.* 6 (2017) 505-520.
- 47) Y. Wang, H. Zhu and K. Kannan: A Review of Biomonitoring of Phthalate Exposures, *Toxics* 7 (2019) 7020021.
- 48) Swedish Chemicals Agency. Phthalates which are toxic for reproduction and endocrine-disrupting - proposals for a phase-out in Sweden. <https://www.kemi.se/download/18.6df1d3df171c243fb23>

- a98ed/1591454109598/report-4-15-phthalates.pdf (accessed 2023-01-06)
- 49) National Research Council: Phthalate Exposure Assessment in Humans. In N. Grossblatt (eds) Phthalates and Cumulative Risk Assessment: The Tasks Ahead. (Academies Press, 2008)
- 50) ISO 8124-6:2018 Safety of toys — Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products
- 51) ISO 14389:2022 Textiles — Determination of the phthalate content — Tetrahydrofuran method
- 52) IEC 62321-8:2017 Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py-TD-GC-MS)
- 53) 中村洋: 分析試料前処理ハンドブック. (丸善, 2003) .
- 54) 西岡利勝, 寶崎 達也: 実用プラスチック分析. (オーム社, 2011)
- 55) Y. B. Zhao, X. D. Lv and H. G. Ni: Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere* 209 (2018) 707-720.
- 56) 林篤宏: RoHS 指令における臭素系難燃剤～正しい分析をするために～, *産業と環境*, 35 (2006) 69-72.
- 57) Y.-S. Fung and A. S.-K. Tang: Liquid chromatographic determination of the plasticizer di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in PVC plastics, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 721-723.
- 58) M. J. Bauer and R. Herrmann: Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, *Sci. Total Environ.* 208 (1997) 49-57.
- 59) S. C. Rastogi: Gas Chromatographic Analysis of Phthalate Esters in Plastic Toys, *Chromatographia* 47 (1998) 724-726.
- 60) D. Balafas, K. J. Shaw and F.B. Whitfield: Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials, *Food Chem.* 65 (1999) 279-287.
- 61) R. Stringer, I. Labunska, D. SantiUo, P. Johnston, J. Siddorn and A. Stephenson: Concentrations of Phthalate Esters and Identification of Other Additives in PVC Children's Toys, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 7 (2000) 27-36.
- 62) 河村葉子, 六鹿元雄, 和久井千世子, 棚元憲一: ポリ塩化ビニル中のフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) 及びフタル酸ジイソノニル試験法, *日本食品化学学会誌*, 9 (2002) 101-106.
- 63) X. Li, Z. Zenga, Y. Chena and Y. Xub: Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber, *Talanta* 63 (2004) 1013-1019.
- 64) H.-Y. Shen: Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods, *Talanta* 66 (2005) 734-739.
- 65) P. Borling, B. Englund, H. Sørensen and K.-H. Cohr: Survey, migration and health evaluation of chemical substances in toys and childcare products produced from foam plastic, *Survey of Chemical Substances in Consumer Products*, 70 (2006).
- 66) M. Bonini, E. Errani, G. Zerbinati, E. Ferri and S. Girotti: Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films, *Microchem. J.* 90 (2008) 31-36.
- 67) K.-C. Ting, M. Gill and O. Garbin: GC/MS Screening Method for Phthalate Esters in Children's Toys, *J. AOAC Int.* 92 (2009) 951-958.
- 68) X. Zhou, X. Shaoa, J.-J. Shua, M.-M. Liua, H.-L. Liuc, X.-h. Fenga and F. Liua: Thermally stable ionic liquid-based sol-gel coating for ultrasonic extraction-solid-phase microextraction-gas chromatography determination of phthalate esters in agricultural plastic films, *Talanta* 89 (2012) 129-135.
- 69) T. Fierens, K. Servaes, M. Van Holderbeke, L. Geerts, S. De Henauw, I. Sioen, G. Vanermen: Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market, *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) 2575-2583.
- 70) C.-H. Dong, Y.-F. Liu, W.-F. Yang, X.-L. Suna and G.-Q. Wang: Simultaneous determination of phthalate plasticizers in PVC packaging materials using homogeneous ultrasonic extraction-GC-MS assisted with continuous, *Anal. Methods* 5 (2013) 4513-4517.
- 71) M. Gawlik-Jędrzyśiak: Determination of Phthalate Esters Content in Plastic Articles: Comparison of Extraction Methods, *J. Anal. Chem.* 68 (2013) 959-960.
- 72) L. Bernard, R. Cuff, D. Bourdeaux and C. Breyse, V. Sautou and Armed study group: Analysis of

- plasticizers in poly (vinyl chloride) medical devices for infusion and artificial nutrition: comparison and optimization of the extraction procedures, a pre-migration test step, *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (2015) 1651-1659.
- 73) P. Otero, S. K. Saha, S. Moane, J. Barron, G. Clancy and P. Murray: Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. B* 997 (2015) 229-235.
- 74) X. Ni, X. Xing, Y. Cao and G. Cao: Determination of phthalates in food packing materials by electrokinetic chromatography with polymeric pseudostationary phase, *Food Chem.* 190 (2016) 386-391.
- 75) J. W. Kim, Y.-M. Kim, H. M. Moon, A. Hosaka, C. Watanabe, N. Teramae, E. K. Choef and S.-W. Myunga: Comparative study of thermal desorption and solvent extraction-gaschromatography-mass spectrometric analysis for the quantification of phthalates in polymers
- 76) C. Li, J. Chen, J. Wang, P. Han, Y. Luan, X. Ma and A. Lu: Phthalate esters in soil, plastic film, and vegetable from greenhouse vegetable production bases in Beijing, China: Concentrations, sources, and risk assessment, *Sci. Total Environ.* 568 (2016) 1037-1043.
- 77) J. Wang, S. Lv, M. Zhang, G. Chen, T. Zhu, S. Zhang, Y. Teng, P. Christie and Y. Luo: Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils, *Chemosphere* 151 (2016) 171-177.
- 78) K. Pivnenko, M.K. Eriksen, J.A. Martín-Fernández, E. Eriksson and T.F. Astrup: Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry, *J. Waste Manag.* 54 (2016) 44-52.
- 79) Z. Yan, M. He, B. Chen, B. Gui, C. Wang and B. Hu: Magnetic covalent triazine framework for rapid extraction of phthalate esters in plastic packaging materials followed by gaschromatography-flame ionization detection, *J. Chromatogr. A* 1525 (2017) 32-41.
- 80) J. Yang, Y. Li, X. Wu, L. Ren, J. Zhang, Y. Wang, Y. Zhang and C. Sun: Gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry for successive single-surface migration study of phthalate esters from polythene film, *Food Control* 73 (2017) 1134-1143.
- 81) A. Kaewlaoyoong, C. T. Vu, C. Lin, C. S. Liao, J.-R. Chen: Occurrence of phthalate esters around the major plastic industrial area in southern Taiwan, *Environ. Earth Sci.* 77 (2018) 1-11.
- 82) N. Razavi, Z. Es'haghi: Employ of magnetic polyaniline coated chitosan nanocom) site for extraction and determination of phthalate esters in diapers and wipes using gas chromatography, *Microchem. J.* 142 (2018) 359-366.
- 83) D. Salazar-Beltrán, L. Hinojosa-Reyes, C. Palomino-Cabello, G. Turnes-Palomino, A. Hernández-Ramírez and J. L. Guzmán-Mar: Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties, *Polym. Test.* 68 (2018) 87-94.
- 84) C.-B. Gong, Y.-B. Wei, M.-J. Chen, L.-T. Liu, C.-F. Chow and Q. Tang: Double imprinted photoresponsive polymer for simultaneous detection of phthalate esters in plastics, *Eur. Polym. J.* 108 (2018) 295-303.
- 85) H. Yanagisawa, Y. Kudo, K. Nakagawa, H. Miyagawa, F. Maruyama and S. Fujimaki: Simultaneous Screening of Major Flame Retardants and Plasticizers in Polymer Materials Using Pyrolyzer/Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry (Py/TD-GC-MS), *Molecules* 23 (2018) 728."
- 86) Y. Kudo, K. Obayashi, H. Yanagisawa, F. Maruyama, S. Fujimaki, H. Miyagawa and K. Nakagawa: Development of a screening method for phthalate esters in polymers using a quantitative database in combination with pyrolyzer/thermaldesorption gas chromatography mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1602 (2019) 441-449.
- 87) Y. Tong, X. Liu and L. Zhang: Green construction of Fe₃O₄@GC submicrocubes for highly sensitive magnetic dispersive solid-phase extraction of five phthalate esters in beverages and plastic bottles, *Food Chem.* 277 (2019) 579-585.
- 88) H. Yanagisawa, F. Maruyama and S. Fujimaki: Verification of simultaneous screening for major restricted additives in polymer materials using pyrolyzer/thermal desorption gas-chromatography mass spectrometry (Py/TD-GC-MS), *J. Anal. Appl.*

- Pyrolysis. 137 (2019) 37-42.
- 89) Z. Xu, X. Xiong, Y. Zhao, W. Xiang and C. Wu: Pollutants delivered every day: Phthalates in plastic express packaging bags and their leaching potential, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020) 121282.
- 90) H. Deng, R. Li, B. Yan, B. Li, Q. Chen, H. Hu, Y. Xu and H. Shi: PAEs and PBDEs in plastic fragments and wetland sediments in Yangtze estuary, *J. Hazard. Mater.* 409 (2021) 124937.
- 91) H. Xu, J. Zhu, Y. Cheng and D. Cai: Functionalized UIO-66@Ag nanoparticles substrate for rapid and ultrasensitive SERS detection of di-(2-ethylhexyl) phthalate in plastics, *Sens. Actuators B Chem.* 349 (2021) 130793.
- 92) D. Wang, Y. Xi, X.-Y. Shi, Y.-N. Han, N. Zhang, F. Ahmad and F.-M. Li: Reduction effects of solar radiation, mechanical tension, and soil burial on phthalate esters concentrations in plastic film and soils, *Sci. Total Environ.* 778 (2021) 146341.
- 93) Y. Guo and K. Kannan: Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices. *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012) 2539-2554.
- 94) B. Tienpont: Determination of Phthalates in Environmental, Food and Biomatrices - An Analytical Challenge. Dissertation, Ghent University, Faculty of Sciences, Ghent, Belgium (2004).
- 95) A. M. Reid, C. A. Brougham, A. M. Fogarty and J. J. Roche: An investigation into possible sources of phthalate contamination in the environmental analytical laboratory. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 87 (2007) 125-133.
- 96) A. Fankhauser-Noti and K. Grob: Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate: Investigation of the sources, tips and tricks. *Anal. Chim. Acta* 582 (2007) 353-360.
- 97) B. Tienpont, F. David, E. Dewulf and P. Sandra: Pitfalls and Solutions for the Trace Determination of Phthalates in Water Samples. *Chromatographia* 61 (2005) 365-370.
- 98) M. Marega, K. Grob, S. Moret and L. Conte: Phthalate analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Blank problems related to the syringe needle. *J. Chromatogr. A* 1273 (2013) 105-110.
- 99) J. Yang, Y. Li, Y. Wang, J. Ruan, J. Zhang, C. Sun: Recent advances in analysis of phthalate esters in foods. *Trends Analyt Chem.* 72 (2015) 10-26.
- 100) A. Spietelun, Ł. Marcinkowski, M. de la Guardia and J. Namieśnik: Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. *J. Chromatogr. A* 1321 (2013) 1-13.
- 101) R. Eisert and J. Pawliszyn: Automated In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 69 (1997) 3140-3143.
- 102) S. M. S. Román, P. Rubio-Bretón and E. P. Pérez-Álvarez: Teresa Garde-Cerdán Advancement in analytical techniques for the extraction of grape and wine volatile compounds. *Food Res. Int.* 137 (2020) 109712.
- 103) Y. Liu, W. Song, D. Zhou, F. Han, X. Gong and P. Pan: A new core-shell magnetic mesoporous surface molecularly imprinted composite and its application as an MSPE sorbent for determination of phthalate esters. *RSC Adv.* 12 (2022) 7253.
- 104) C. Herrero-Latorre, J. Barciela-García, S. García-Martín, R. M. Peña-Crecente and J. Otárola-Jiménez: Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Anal. Chim. Acta* 892 (2015) 10-26.
- 105) S. Mahpishanian and H. Sereshti: Three-dimensional graphene aerogel-supported iron oxidenanoparticles as an efficient adsorbent for magnetic solid phase extraction of organophosphorus pesticide residues in fruit juices followed by gas chromatographic determination. *J. Chromatogr. A* 1443 (2016) 43-53.
- 106) L. Hu, X. Wang, H. Qian, H. Wang, R. Lu, S. Zhang, W. Zhou and H. Gao: In-syringe low-density ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction for the fast determination of pyrethroid insecticides in environmental water samples by HPLC-DAD. *RSC Adv.* 6, (2016) 69218.
- 107) H.-L. Jiang, Y.-L. Lin, N. Li, Z.-W. Wang, M. Liu, R.-S. Zhao and J.-M. Lin: Application of magnetic N-doped carbon nanotubes in solid-phase extraction of trace bisphenols from fruit juices. *Food Chem.* 269 (2018) 413-418.
- 108) H. Fielder. Short-Chain Chlorinated Paraffins:

- Production, Use and International Regulations. In Boer, J. (eds) Chlorinated Paraffins. (Springer, 2010)
- 109) G. T. Tomy, G. A. Stern, D. C. G. Muir, A. T. Fisk, C. D. Cymbalisky and J. B. Westmore: Quantifying C10–C13 Polychloroalkanes in Environmental Samples by High-Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 69 (1997) 2762–2771.
- 110) S. Bayen, J. P. Obbard and G. O. Thomas: Chlorinated paraffins: a review of analysis and environmental occurrence, *Environ. Int.* 32 (2006) 915–929.
- 111) H. C. Stolzenberg: Risk reduction in Germany for chlorinated paraffins used in metal working fluids: regulator's view on triggers, driving forces, perspectives, *Organohalogen Compd.* 47 (2000) 131–134.
- 112) I.-O. Koh, W. Rotard and W. H.-P. Thiemann: Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography, *Chemosphere* 47 (2002) 219–227.
- 113) V. Nevondo and O. J. Okonkwo: Status of short-chain chlorinated paraffins in matrices and research gap priorities in Africa: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 52844–52861.
- 114) K. Breivik, A. Sweetman, J. M. Pacyna and K. C. Jones: Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 2. Emissions, *Sci. Total Environ.* 377 (2002) 199–224.
- 115) L. M. van Mourik, P. E. G. Leonards, C. Gaus and J. de Boer: Recent developments in capabilities for analysing chlorinated paraffins in environmental matrices: A review, *Chemosphere* 136 (2015) 259–272.
- 116) J. Glüge, Z. Wang, C. Bogdal, M. Scheringer and K. Hungerbühler: Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins – A minimum scenario, *Sci. Total Environ.* 573 (2016) 1132–1146.
- 117) 経済産業省：2017年5月9日ニュースリリース (2022年11月2日閲覧, https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/COP8.pdf)
- 118) European Chemicals Agency. Inclusion of substances of very high concern in the candidate list. <https://echa.europa.eu/documents/10162/c2ecc989-445d-40b9-a054-28671849b092> (accessed 2022-11-02)
- 119) European Chemicals Agency. Inclusion of substances of very high concern in the Candidate List for eventual inclusion in Annex XIV (Decision of the European Chemicals Agency). <https://echa.europa.eu/documents/10162/ab77aafb-7b98-5cbb-3416-fc28e393a48e> (accessed 2022-11-02)
- 120) 経済産業省：2022年10月7日ニュースリリース (2022年11月2日閲覧, <https://www.meti.go.jp/press/2022/10/20221007004/20221007004.html>)
- 121) ISO 18635:2016 Water quality — Determination of short-chain polychlorinated alkanes (SCCPs) in sediment, sewage sludge and suspended (particulate) matter — Method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electron capture negative ionization (ECNI)
- 122) ISO 12010:2019 Water quality — Determination of short-chain polychlorinated alkanes (SCCP) in water — Method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and negative-ion chemical ionization (NCI)
- 123) ISO 22818:2021 Textiles — Determination of short-chain chlorinated paraffins (SCCP) and middle-chain chlorinated paraffins (MCCP) in textile products out of different matrices by use of gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry (GC-NCI-MS)
- 124) ISO 18219-1:2021 Leather — Determination of chlorinated hydrocarbons in leather — Part 1: Chromatographic method for short-chain chlorinated paraffins (SCCPs)
- 125) ISO 18219-2:2021 Leather — Determination of chlorinated hydrocarbons in leather — Part 2: Chromatographic method for middle-chain chlorinated paraffins (MCCPs)
- 126) 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村洋: 最新の分離・精製・検出法—原理から応用まで. (エヌ・ティー・エス, 1997).
- 127) A. J. Peters, T. Tomy, K. C. Jones, P. Coleman and G. Stern: Occurrence of C10–C13 polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 3085–3090.
- 128) M.-L. Nilsson, M. Waldebäck, G. Liljegren, H. Kylin and K. E. Markides: Pressurized-fluid extraction (PFE) of chlorinated paraffins from the biodegradable

- fraction of source-separated household waste, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 913-918.
- 129) Z. Zencak and M. Oehme: Chloride-enhanced atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of polychlorinated n-alkanes, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 2235-2240.
- 130) Y. Xing, Z. Lin, A. Feng, X. Wang, Y. Gong and Z. Chen: Determination of short chain chlorinated paraffins in polyvinyl chloride plastics by gas chromatography-negative chemical ion/mass spectrometry, *Chin. J. Chromatogr.* 33 (2015) 182-187.
- 131) C. Wang, W. Gao, Y. Liang, Y. Wang and G. Jiang: Concentrations and congener profiles of chlorinated paraffins in domestic polymeric products in China, *Environ. Pollut.* 238 (2018) 326-335.
- 132) S. H. Brandsma, M. Brits, Q. R. Groenewoud, M. J. M. van Velzen, P. E. G. Leonards and J. de Boer: Chlorinated Paraffins in Car Tires Recycled to Rubber Granulates and Playground Tiles, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 7595-7603.
- 133) C. Wang, W. Gao, Y. Liang, Y. Jiang, Y. Wang, Q. Zhang and G. Jiang: Migration of chlorinated paraffins from plastic food packaging into food simulants: Concentrations and differences in congener profiles, *Chemosphere* 225 (2019) 557-564.
- 134) C. Xu, L. Gao, M. Zheng, L. Qiao, L. Cui, K. Wang and D. Huang: Short- and medium-chain chlorinated paraffins in commercial rubber track products and raw materials, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019) 120854.
- 135) S. Dong, S. Zhang, X. Li, T. Li, M. Fan, Y. Wang, J. Cheng, R. Wang, Y. Zou, S. Wang, D. Suo, P. Wang and X. Su: Short- and medium-chain chlorinated paraffins in plastic animal feed packaging and factors affect their migration into animal feed, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020) 121836.
- 136) H. Matsukami, H. Takemori, T. Takasuga, H. Kuramochi and N. Kajiwara: Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes, *Chemosphere* 244 (2020) 125531.
- 137) T. J. McGrath, G. Poma, H. Matsukami, G. Malarvannan, N. Kajiwara and A. Covaci: Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Polyvinylchloride and Rubber Consumer Products and Toys Purchased on the Belgian Market, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18 (2021) 1069.
- 138) B. Yuan, D. Muir and M. MacLeod: Methods for trace analysis of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins: Critical review and recommendations, *Anal. Chim. Acta* 1074 (2019) 16-32.
- 139) 鈴木茂, 上堀美知子, 長谷川敦子, 石井善昭, 吉田寧子: 有害物質分析ハンドブック. (朝倉書店, 2014) .
- 140) K. Krätschmer, C. Cojocariu, A. Schächtele, R. Malisch and W. Vetter: Chlorinated paraffin analysis by gas chromatography Orbitrap high-resolution mass spectrometry: Method performance, investigation of possible interferences and analysis of fish samples, *J. Chromatogr. A* 1539 (2018) 53-61.
- 141) Z. Wang, J. C. DeWitt, C. P. Higgins and I. T. Cousins: A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 2508-2518.
- 142) Organisation for Economic Co-operation and Development. Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en) (accessed 2022-12-22)
- 143) R. C. Buck, P. M. Murphy, and M. Pabon. Chemistry, Properties, and Uses of Commercial Fluorinated Surfactants. In T.P. Knepper and F.T. Lange (eds) *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*. (Springer, 2011)
- 144) J. P. Giesy and K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1339-1342.
- 145) Z. Zeng, B. Song, R. Xiao, G. Zeng, J. Gong, M. Chen, P. Xu, P. Zhang, M. Shen and H. Yi: Assessing the human health risks of perfluorooctane sulfonate by in vivo and in vitro studies, *Environ Int.* 126 (2019) 598-610.
- 146) Y. Wang, W. Chang, L. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, M. Wang, Y. Wang and P. Li: A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 182 (2019) 109402.
- 147) 経済産業省: ストックホルム条約残留性有機汚染

- 物質検討委員会第18回会合 (POPRC18) が開催されました (2022年12月22日閲覧, <https://www.meti.go.jp/press/2022/10/20221007004/20221007004.html>)
- 148) ISO 25101:2009 Water quality — Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) — Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry
- 149) ISO 21675:2019 Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
- 150) CEN/TS 15968:2010 Determination of extractable perfluorooctanesulphonate (PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams - Method for sampling, extraction and analysis by LC-qMS or LC-tandem/MS
- 151) D. Herzke, E. Olsson and S. Posner: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study, *Chemosphere* 88 (2012) 980-987.
- 152) M. Llorca, M. Farré, H. K. Karapanagioti, D. Barceló: Levels and fate of perfluoroalkyl substances in beached plastic pellets and sediments collected from Greece, *Mar. Pollut. Bull.* 87 (2014) 286-291.
- 153) M. Schlummer, C. Sölch, T. Meisel, M. Still, L. Gruber and G. Wolz: Emission of perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA) from heated surfaces made of polytetrafluoroethylene (PTFE) applied in food contact materials and consumer products, *Chemosphere* 129 (2015) 46-53.
- 154) M. Surma, W. Wiczkowski, H. Zieliński and E. Cieślik: Determination of Selected Perfluorinated Acids (PFCAs) and Perfluorinated Sulfonates (PFASs) in Food Contact Materials Using LC-MS/MS, *Packag. Technol. Sci.* 28 (2015) 789-799.
- 155) J. Bečanová, L. Melymuk, Š. Vojta, K. Komprdová and J. Klánová: Screening for perfluoroalkyl acids in consumer products, building materials and wastes, *Chemosphere* 164 (2016) 322-329.
- 156) I. Zabaleta, E. Bizkarguenaga, D. Bilbao, N. Etxebarria, A. Prieto and O. Zuloaga: Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials, *Talanta* 152 (2016) 353-363.
- 157) R. M. Janousek, S. Lebertz and T. P. Knepper: Previously unidentified sources of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances from building materials and industrial fabrics, *Environ. Sci.: Process. Impacts* 21 (2019) 1932-1945.
- 158) A. E. Rodowa, E. Christie, J. Sedlak, G. F. Peaslee, D. Bogdan, B. DiGuseppi and J. A. Field: Field Sampling Materials Unlikely Source of Contamination for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Field Samples, *Environ Sci Technol Lett.* 7 (2020) 156-163.
- 159) Y. Cheng, L. Mai, X. Lu, Z. Li, Y. Guo, D. Chen and Fei Wang: Occurrence and abundance of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) on microplastics (MPs) in Pearl River Estuary (PRE) region: Spatial and temporal variations, *Environ. Pollut.* 281 (2021) 117025.
- 160) S. Chinthakindi, H. Zhu and K. Kannan: An exploratory analysis of poly- and per-fluoroalkyl substances in pet food packaging from the United States, *Environ. Technol. Innov.* 21 (2021) 101247.
- 161) V. Gómez, M. Torres, P. Karásková, P. Příbylová, J. Klánová and K. Pozo: Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in marine plastic litter from coastal areas of Central Chile, *Mar Pollut Bull.* 172 (2021) 112818.
- 162) 経済産業省: POPs条約 (2022年12月22日閲覧, https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html)
- 163) H. P. H. Arp and K.-U. Goss: Irreversible sorption of trace concentrations of perfluorocarboxylic acids to fiber filters used for air sampling, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 6869-6872.
- 164) Agilent Technologies. Containment Without Contamination. <https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/flyer-PFAS-slyde-vials-5994-3089en-agilent.pdf> (accessed 2022-12-26)
- 165) 日本ウォーターズ株式会社: サンプルバイアルラインアップ (2022年12月26日閲覧, <https://www.waters.com/waters/promotionDetail.htm?id=10092125&locale=145>)
- 166) 日本ウォーターズ株式会社: PFAS分析向け Oasis WAX (2022年12月26日閲覧, https://www.waters.com/waters/ja_JP/PFAS-%E5%88%86%E6)

- 9E%90%E5%90%91%E3%81%91-Oasis-WAX-%E5%9B%BA%E7%9B%B8%E6%8A%BD%E5%87%BA/nav.htm?cid=135045957&locale=ja_JP)
- 167) ジーエルサイエンス株式会社：その他専用カラム Deley column for PFAS (2022年12月26日閲覧, https://www.gls.co.jp/product/lc_columns/special_column/02667.html)
- 168) Restek 株式会社：ディレイカラムを用いたシステム由来のPFASによる妨害除去 (2022年12月26日閲覧, <https://www.restek.com/globalassets/pdfs/literature/evar3001-jp.pdf>)
- 169) JRC-IRMM. Joint research centre Certified reference materials catalogue. <https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/flyer-PFAS-slyde-vials-5994-3089en-agilent.pdf> (accessed 2022-05-19)
- 170) BAM. Certified Reference Materials Catalogue. https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM/crm-catalogue.pdf?__blob=publicationFile (accessed 2022-05-22)
- 171) NIM. National Sharing Platform for Reference Materials. <https://www.ncrm.org.cn/Web/Home/EnglishIndex> (accessed 2022-05-31)
- 172) KRISS. Certified reference materials Catalogue 2021. https://www.kriss.re.kr/galleryDownload.es?bid=0007&list_no=3692&seq=4231 (accessed 2022-08-17)
- 173) 計量標準総合センター：頒布中の標準物質一覧(2022年7月12日, <https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/>)
- 174) European Commission. Safety Gate: the EU rapid alert system for dangerous non-food products. <https://ec.europa.eu/safety-gate-alerts/screen/webReport> (accessed 2022-09-23)
- 175) T. Sommerfeld, C. Jung, J. Riedel, T. Mauch, A. Sauer and M. Koch: Development of a certified reference material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rubber toy, *Anal. Bioanal. Chem.* 414 (2022) 4369-4378.
- 176) JRC-IRMM. Reference material certificate ERM[®]- CE100. <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40455/40461/By-material-matrix/Animal-materials/ERM-CE100-FISH-TISSUE-Hexachlorobenzene-Hexachlorobutadiene/ERM-CE100> (accessed 2023-01-11)