

タバコから発生する吸着性有機フッ素化合物 (AOF) の分析

内山茂久, 稲葉洋平, 牛山明 (国立保健医療科学院)

研究要旨 タバコ主流煙に含まれる吸着性有機フッ素化合物 (AOF, Adsorbable Organic Fluorine) の燃焼イオンクロマトグラフィー (CIC) による分析の可能性を検討した。粒子状 AOF の捕集には石英繊維フィルター (QF) を、ガス状 AOF の捕集にはアクティブカーボンビーズ (ACB) を使用した。試料の前処理として、ACB 粒子を直接 CIC で分析する方法 (A 法) と、一旦、二硫化炭素で溶出し VOC を分析した後、N₂ パージを行い二硫化炭素を除去し、残渣の CX527 粒子を CIC で分析する方法 (B 法) を検討した。A 法は、沸点にかかわらず全ての有機フッ素化合物を、B 法は、VOC および比較的高沸点の有機フッ素化合物を測定可能である。B 法では、N₂ パージにより二硫化炭素を揮発させると、CFC-12, CFC-114, CFC11, CFC-113 等のフロン類は全て二硫化炭素と共に気化して ACB には留まらなかった。一方、有害な PFAS であるペルフルオロカルボン酸 (PFCA) の前駆体とされるフルオロテルミノールアルコール (FTOH) の沸点は、4:2 FTOH, 90~110°C; 6:2 FTOH, 140~160°C; 8:2 FTOH, 170~190°C; 10:2 FTOH, 200~220°C なので、N₂ パージを行っても ACB にとどまる可能性がある。従って、N₂ パージ後の ACB を燃焼イオンクロマトグラフィーで分析することにより、精度の高い空気中 AOF 分析が期待される。また、B 法には QF-ACB を用いて VOC を分析した後、溶出液の二硫化炭素を N₂ パージして残渣の ACB を保管しておけば、いつでも AOF を分析できる利点がある。

A. 研究目的

近年、ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質 (PFAS) による健康被害が大きな社会問題となっている。PFAS は、撥水性・耐熱性などの特性から、フッ素加工品、泡消火剤、食品包装など多様な製品に広く用いられている¹。しかし、これらの物質は環境中で極めて安定であり、分解されにくい。そのため、ヒトや動物の体内に蓄積することで、健康被害を引き起こす可能性が報告されている²。ヒトへの曝露経路としては、主に飲料水、食品、空気、土壌、製品との直接接触などが挙げられる³が、喫煙による曝露も懸念される。タバコ製品や電子タバコの E-リキッドに含まれる PFAS の包括的な分析⁴は行われているが、主流煙やエアロゾル中の PFAS の存在については明確な結果は得られていない。

吸着性有機フッ素化合物 (AOF, Adsorbable Organic Fluorine) は、水や環境試料中の有機フッ素化合物の総量を測定するための指標である。特に、水試料を活性炭に吸着させ、燃焼イオンクロマトグラフィー (CIC) を用いてフッ素濃度を測定する方法は、US EPA により公定法化されている⁵。気体試料の AOF 測定に関する報告はないが、我々が開発した固体捕集/二相溶出法に使用する固体捕集管⁶⁻⁸を水試料と同様に高温で燃焼させ、燃焼ガスを純水に溶解しイオンクロマトグラフィーでフッ素イオンを分析すれば実現可能と思われる。

B. 実験

B.1 燃焼イオンクロマトグラフィー

試料燃焼装置は日東精工アナリテック AQF-5000H System とアナテック・ヤナコ YHS-11 を使用した。燃焼

温度は 1000°C、燃焼時間は 12 min である。

フッ素イオンを含む陰イオン成分の分析には、溶離液ジェネレーター及びエレクトロニックサプレッサーを備えた Thermo Fisher Scientific 社製イオンクロマトグラフ Dionex ICS-2100 を使用した。エレクトロニックサプレッサーの電流値は 80 mA、カラム温度は 40°C、注入量は 25 µL である。分離カラムには、Dionex IonPac AG18 + AS18-Fast を用い KOH 3 mM → 65 mM のグラジエント分析を行った。

B.2 ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS)

GC/MS は島津製作所製 QP2010 Ultra を使用した。分離カラムは GL Sciences 社製 InertCap AQUATIC-2 (60 m × 0.25 mm i.d., 1.4 µm) を用い、カラム温度 40°C を 6 分間保持した後、250°C まで 35 分間で昇温 (6°C/min) した。キャリアガスにはヘリウムを用い 0.61 mL/min の流速で分析した。注入量は 1 µL (スプリットインジェクション、スプリット比 10 : 1, セプタムパージ 1 mL/min) で、インジェクター温度は 240°C とした。質量分析の条件は、m/z 40-500 のフルスキャンモードおよび SIM モード、イオン化電圧は 70 eV である。

B.3 捕集カートリッジの作製とタバコ主流煙の捕集

アクティブカーボンビーズ粒子 300 mg を充填したカートリッジ (ACB カートリッジ)⁶⁻⁸に、9 mmφ にカットした石英繊維フィルター (QF) を挿入し QF-ACB カートリッジ⁶を作製する。

QF-ACB カートリッジを自動喫煙装置に取り付け、タバコ主流煙を捕集した。QF-ACB カートリッジの作製とタバコ主流煙の捕集の概要を Fig. 1 に示す。

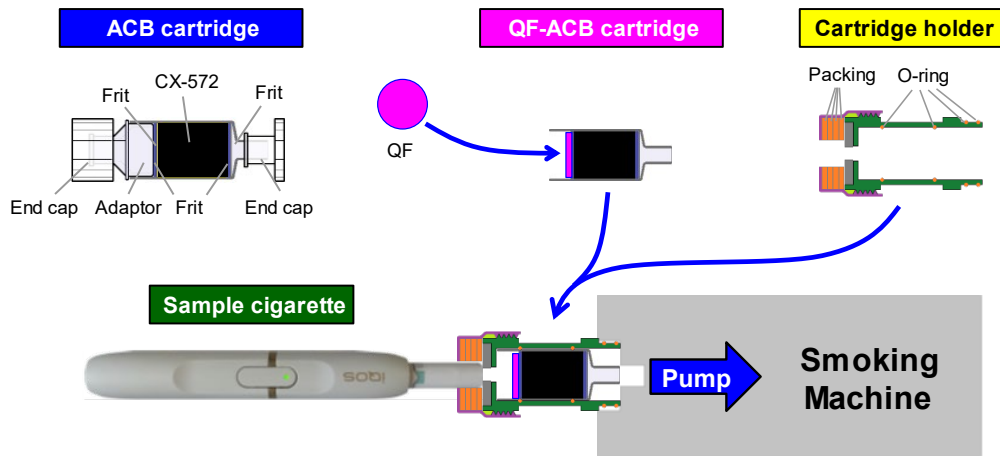


Fig. 1. Schematic of the mainstream smoke collection system using a QF-ACB cartridge.

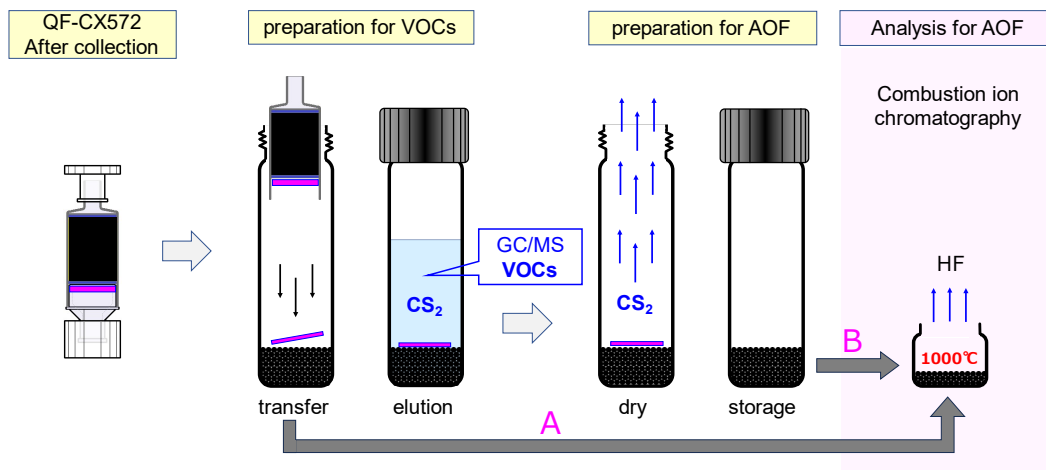


Fig. 2. Schematic diagram of AOF analysis by QF-ACB cartridge using method A and method B.

C. 結果と考察

ACB-カートリッジに捕集した AOF を分析する方法として 2通りの方法が考えられる。分析の概要を Fig. 2 に示す。

A 法 タバコ主流煙を捕集後、ACB-カートリッジから一定量の ACB 粒子を分取しセラミックポートに移す。試料燃焼装置により 1000℃程度で燃焼させ、燃焼ガスを吸収液に捕集した後、イオンクロマトグラフィーでフッ素イオンを定量する方法。

B 法 タバコ主流煙を捕集後 ACB-カートリッジから全量の ACB 粒子を 1.5 mL オートサンプラーバイアルに移し 1 mL の二硫化炭素を添加し VOC を溶出させる。GC/MS で溶出液の VOC を分析した後、N₂ パージにより二硫化炭素を完全に気化させる。残渣 (ACB 粒子) をセラミックポートに移し、試料燃焼装置により 1000℃程度で燃焼させ、燃焼ガスを吸収液に捕集した後、イオンクロマトグラフィーでフッ素イオンを定量する方法。

ブランク測定：

ACB-カートリッジの ACB (300 mg) をセラミックポートに移し、燃焼イオンクロマトグラフィーでフッ素イオンの分析を行った。燃焼温度は 1000℃、燃焼時間は 10 分であり、吸収液には 5 mL の純水を用いた。なお、試料燃焼装置は日東精工アナリティック AQF-5000H System、イオンクロマトグラフィーは Dionex Integrion RFIC を使用した。イオンクロマトグラフィーの分離カラムには、Dionex IonPac AG18 + AS18-Fast を用い KOH 3 mM → 65 mM のグラジエント分析を行った。

Fig. 3 にブランク試験のイオンクロマトグラムを示す。フッ素イオン、塩素イオンのピークが検出された。標準溶液との比較から、ACB にはフッ素イオンが 0.04 μg、塩素イオンが 0.43 μg 存在することが分かった。

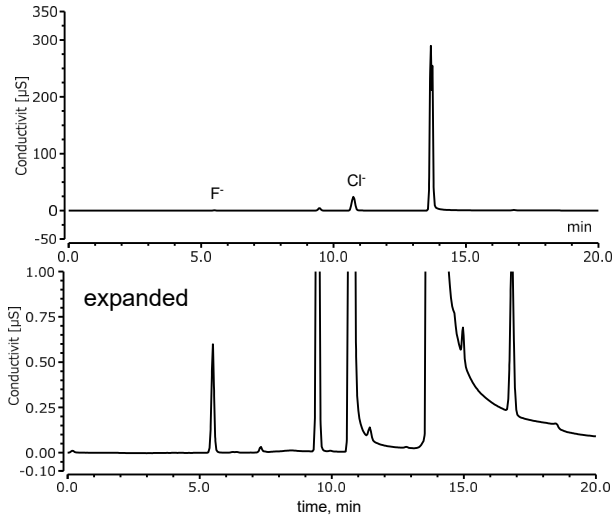


Fig. 3. Ion chromatogram of blank test for ACB.

N₂ パージによる二硫化炭素の除去

VOC を含む二硫化炭素溶液から N₂ パージにより二硫化炭素を揮発させると、VOC も同時に揮発することが予測される。そこで、VOC の揮発試験を行った。有機フッ素化合物（フロン類）を含む TO-14 標準ガス（VOC 39 成分）100 ppb を入れたテドラーバッグ（5 L）に ACB を 1000 mg 入れ、自然拡散により VOC を吸着させる（ACB-A）。A 法に従い、100 mg の ACB を 1.5 mL オートサンプラーバイアルに分取し二硫化炭素を 1 mL 添加して溶出を行い GC/MS で分析を行った（溶液 A）。溶液 A の GC/MS クロマトグラムを Fig. 4 左図に示す。CFC-12 からヘキサクロロ-1,3-ブタジエンまで全ての VOC が ACB に吸着し、二硫化炭素で脱離したことが分かる。この ACB が残る溶出液（二硫化炭素）を N₂ パージし、全て揮発乾

固（ACB-B）させた後、再度、二硫化炭素 1 mL を添加し溶出を行った（溶液 B）。溶液 B の GC/MS クロマトグラムを Fig. 4 右図に示す。リテンションタイムがトルエン未満の物質はあまり回収されていないことが分かる。Table 1 に N₂ パージ後の両者のピーク面積から求めた VOC の回収率を示す。N₂ パージによる VOC の回収率は沸点に大きく依存することが分かった。

ACB-A と ACB-B を燃焼イオンクロマトグラフィーで分析した時のクロマトグラムを Fig. 5 に示す。なお、この時の、試料燃焼装置はアナテック・ヤナコ YHS-11、イオンクロマトグラフィーは Dionex ICS-2100 を使用した。イオンクロマトグラフィーの分離カラムには、Dionex IonPac AG11 + AS11 を用い KOH 2 mM → 35mM のグラジエント分析を行った。Fig. 5 左図からフッ素化合物（フロン類）が燃焼イオンクロマトグラフィーによりフッ素イオンに分解することが分かる。一方、N₂ パージによりフッ素イオンのピークがブランクレベルになったことから、フロン類が全て二硫化炭素と共に揮発したことが推測される（Fig. 5 右図）。

フロン類は製造、使用が禁止された後も、地球の対流圏にバックグラウンドレベルで残留している。日本におけるフロン類の大気濃度（2020 年）は、CFC-11, 1300 ng/m³; CFC-12, 2500 ng/m³ であり、全てのバックグラウンドレベルで存在するフロン類を合算すると 5600 ng/m³ となる。これらのフロン類が AOF として検出されてしまう恐れがある。しかし、ACB に吸着した VOC を二硫化炭素で溶出した後、N₂ パージにより二硫化炭素を揮発させると CFC-12, CFC-114, CFC11, CFC-113 は全て二硫化炭素と共に気化して ACB には留まらない。一方、

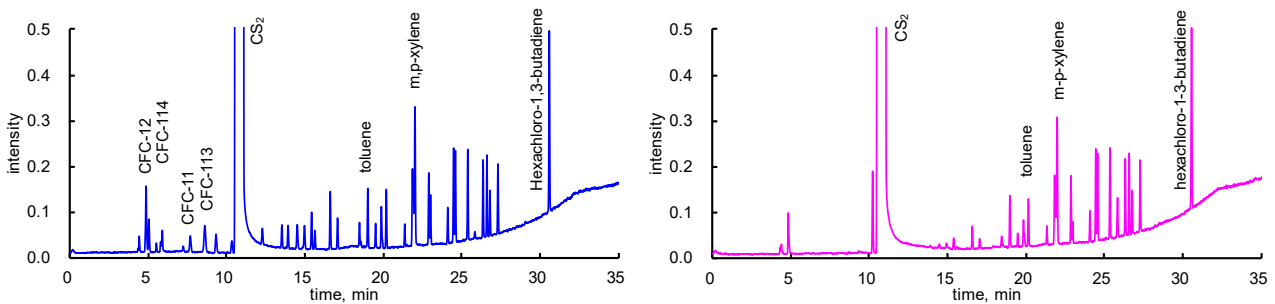


Fig. 4. GC/MS chromatograms of eluate A (left) and B (right).

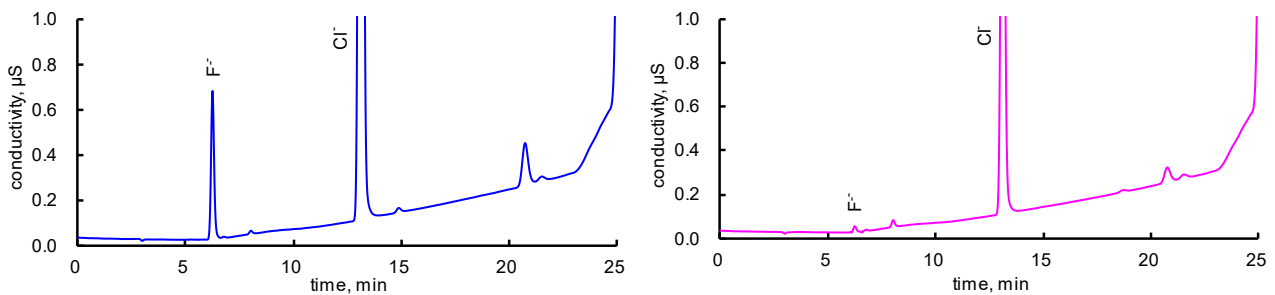


Fig. 5. Ion chromatograms obtained from ACB-A and ACB-B by combustion ion chromatography.

Table 1. Recovery rate of VOCs remaining in ACB after dry purging carbon disulfide.

RT min	Name	M.W.	b.p.	Area	Area	Recovery %
				CS2 eluate	N2 purge	
4.8	CFC-12	120.9	-29.8	89437	0	0.0
5.0	CFC-114	170.9	3.5	75637	0	0.0
5.5	chloromethane	50.5	-24.2	48938	271	0.6
5.8	chloroethene	62.5	-13.4	50265	14443	28.7
7.2	chloroethane	64.5	12.3	31020	381	1.2
7.7	CFC-11	137.4	23.8	102744	0	0.0
8.6	CFC-113	187.4	47.5	80811	0	0.0
9.3	1,1-dichloroethene	96.9	32.0	53725	148	0.3
10.3	3-chloro-1-propene	76.5	44.0	26708	101	0.4
11.0	carbon disulfide	76.1	46.3			
12.3	1,1-dichloroethane	97.0	57.2	29202	256	0.9
13.5	1,2-dichloroethene	97.0	55.0	51439	1623	3.2
13.9	trichloromethane	119.4	61.2	90302	5483	6.1
14.5	1,1,1-trichloroethane	133.4	74.1	87817	12237	13.9
15.0	tetrachloromethane	153.8	76.7	80739	17583	21.8
15.4	benzene	78.1	80.1	171121	51517	30.1
15.6	1,2-dichloroethane	99.0	83.5	65760	8218	12.5
16.6	trichloroethylene	131.4	87.2	93792	36220	38.6
17.1	1,2-dichloropropane	113.0	95.5	64545	21135	32.7
18.5	cis-1,3-dichloropropene	111.0	104.0	80414	36025	44.8
18.9	toluene-d8	100.2	110.0	353395	243358	68.9
19.0	toluene	92.1	110.6	209431	182104	87.0
19.5	trans-1,3-dichloropropene	111.0	112.0	77839	42088	54.1
19.9	1,1,2-trichloroethane	133.4	113.9	61339	37653	61.4
20.2	tetrachloroethylene	165.8	121.1	85088	68815	80.9
21.4	1,2-dibromoethane	187.9	131.0	70785	58065	82.0
21.9	ethylbenzene	106.2	136.0	266069	236101	88.7
21.9	chlorobenzene	112.6	131.0	159983	139611	87.3
22.0	m,p-xylene	106.2	139.0	426015	397313	93.3
22.9	o-xylene	106.2	144.0	209285	200013	95.6
23.0	styrene	104.2	145.0	120943	51631	42.7
24.1	1,1,2,2-tetrachloroethane	167.8	146.7	90531	77940	86.1
24.5	4-ethyltoluene	120.2	161.0	301980	296613	98.2
24.6	1,3,5-trimethylbenzene	120.2	164.7	249659	241317	96.7
25.4	1,2,4-trimethylbenzene	120.2	169.0	250098	245748	98.3
26.4	1,3-dichlorobenzene	147.0	173.0	148785	153377	103.1
26.6	1,4-dichlorobenzene	147.0	174.0	153707	156656	101.9
26.8	benzylchloride	126.6	179.0	159955	156841	98.1
27.3	1,2-dichlorobenzene	147.0	180.5	138717	142659	102.8
30.6	hexachloro-1,3-butadiene	260.8	212.0	108254	107287	99.1

有害な PFAS であるペルフルオロカルボン酸 (PFCA) の前駆体とされるフルオロテルミノールアルコール (FTOH) の沸点は、4:2 FTOH, 90~110°C; 6:2 FTOH, 140~160°C; 8:2 FTOH, 170~190°C; 10:2 FTOH, 200~220°C なので、N₂ パージを行っても ACB にとどまる可能性がある。従って、N₂ パージ後の ACB を燃焼イオンクロマトグラフィーで分析することにより、精度の高い空气中 AOF 分析が期待される。また、B 法には PSD-ACB を用いて VOC を分析した後、溶出液の二硫化炭素を N₂ パージして残渣の ACB を保管しておけば、いつでも AOF を分析できる利点がある。

タバコ主流煙に含まれる AOF の分析

加熱式タバコ (IQOS) と標準紙巻タバコ (1R6F) の主流煙を B 法により分析を行った。イオンクロマトグラムを Fig. 6 に、定量結果を Table 2 に示す。フッ素イオン (F⁻)

Table 2. AOF in mainstream cigarette smoke. (µg/cig)

cigarette	AOF	AOCI	acetic acid	formic acid
IQOS	0.17	5.2	0.38	0.53
1R6F	1.5	17	1.7	1.8

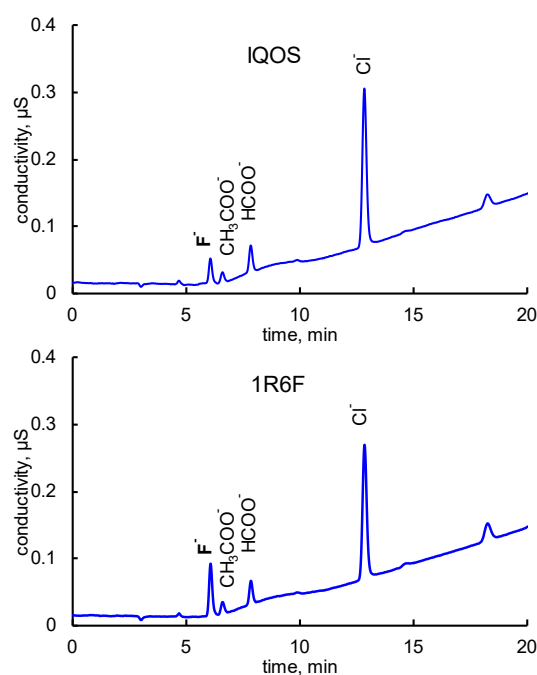


Fig. 6. Ion chromatograms obtained from ACB-B by combustion ion chromatography.

は非常に小さく、水和半径が大きいため、他の陰イオンに比べて親和性が低い陰イオン交換樹脂にあまり保持されない。そのため、酢酸イオン、ギ酸との分離が困難であるがイオンクロマトの分離カラムに AS11-HC を用い KOH グラジェント分析することにより完全に分離されている (Fig. 6)。

D. まとめ

本研究で開発した N₂ パージ法を用いることで、空気中の沸点の異なる AOF を選択的に分離・定量できることが示唆された。

IQOS から発生する AOF, AOCl を分析したところ、AOF が 0.12 µg/cig, AOCl が 5.2 µg/cig 検出された。また、紙巻きタバコ (1R6F) からは、AOF が 1.5 µg/cig, AOCl が 17 µg/cig 検出された。

文献

1. Buck RC, Franklin J, Berger U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag.* Oct 2011;7(4):513-41. doi:10.1002/ieam.258
2. Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* Mar 2019;29(2):131-147. doi:10.1038/s41370-018-0094-1
3. Fromme H, Tittlemier SA, Völkel W, Wilhelm M, Twardella D. Perfluorinated compounds--exposure assessment for the general population in Western countries. *Int J Hyg Environ Health.* May 2009;212(3):239-70. doi:10.1016/j.ijheh.2008.04.007
4. Kubica P, Majchrzak T, Vakh C. Unveiling per- and polyfluoroalkyl substances contamination in e-cigarette refill liquids: A comprehensive analytical assessment. *Science of The Total Environment.* 2025/01/15/2025;960:178297. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.178297>
5. EPA U. Method 1621 Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC), January 2024 2024;
6. Uchiyama S, Noguchi M, Takagi N, et al. Simple Determination of Gaseous and Particulate Compounds Generated from Heated Tobacco Products. *Chem Res Toxicol.* 2018/07/16 2018;31(7):585-593. doi:10.1021/acs.chemrestox.8b00024
7. Uchiyama S, Tomizawa T, Inaba Y, Kunugita N. Simultaneous determination of volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a sorbent cartridge followed by two-step elution. *Journal of Chromatography A.* 2013;1314(0):31-37. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.019>

8. Uchiyama S, Hayashida H, Izu R, Inaba Y, Nakagome H, Kunugita N. Determination of nicotine, tar, volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a glass filter and a sorbent cartridge followed by the two-phase/one-pot elution method with carbon disulfide and methanol. *Journal of Chromatography A.* 2015;1426:48-55.

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.058>

本研究に関する研究発表

学会発表

内山茂久; 稲葉洋平; 牛山明 電子タバコから発生する熱分解物質 (アルデヒド類) の発生メカニズム 第 83 回日本公衆衛生学会総会 2024 年 10 月 29 日~31 日, 札幌コンベンションセンター

稲葉洋平; 磯部秀太; 飯島健太郎; 楠瀬翔一; 戸次加奈江; 内山茂久; 牛山明 加熱式たばこ IQOS 互換機から発生する主流煙芳香族アミン類の分析 分析化学会第 73 年会, 2024 年 9 月 11 日~13 日, 名古屋

稲葉洋平、戸次加奈江、内山茂久、牛山明 加熱式たばこ主流煙に含まれるアクリルアミドの実態調査 第 61 回全国衛生化学協議会年会, 2024 年 11 月 21~22 日, 堺市

稲葉洋平; 戸次加奈江; 内山茂久; 牛山明 紙巻たばこ・加熱式たばこ主流煙に含まれるアクリルアミドの分析と比較 2024 年室内環境学会学術大会 2024 年 11 月 29 日~12 月 2 日, 北海道大学

稲葉洋平, 戸次加奈江, 楠瀬翔一, 内山茂久, 牛山明 加熱式たばこ主流煙の分析 一有害化学物質 90%削減は本当なのか?— 第 95 回日本衛生学会学術総会 2025 年 3 月 19~21 日, さいたま市