The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 45, No. 10, pp. 915-920 (1996)

報　文

水熱分解ガスクロマトグラフィーによる道路上たい積粉じん中のフェノール樹脂の定量

西野　亮*, 斎藤　貴®*

Determination of phenolic resin concentration in particulate matter accumulated on roads by hydrothermal decomposition-GC

Ryo NISHINO and Takashi SAITO*

*Kanagawa Institute of Technology, Department of Applied Chemistry, 1030, Shimoogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02

(Received 11 March 1996, Accepted 4 June 1996)

A new type of method for determining concentration of phenolic resin in accumulated particulate matter on roads by hydrothermal decomposition-gas chromatography (GC) with methylation was investigated. After extracting particulate matter samples with tetrahydrofuran in an ultrasonic wave generator, 9 μl of extract was encapsulated in a pyrex glass capsule of 18 mm length and 0.8 mm i.d. with 0.5 μl of tetramethyl ammonium hydroxide as the methylating agent. The capsule was put in a cup of ferromagnetic material having a curie point of 235°C, and hydrothermal decomposition with methylation was done for 9 sec using a curie-point pyrolyzer. The capsule, after the tip was chipped off, was put in a cup of ferromagnetic material having a curie-point of 445°C, and thermal desorption was done for 9 sec in a pyrolyzer. Hydrothermal desorped decompozates were analyzed by GC. A linear relation between the amount of anisole produced and the concentration of phenolic resin was obtained. Reproducibility of the produced amount of anisole was 3.6% at the relative standard deviation when 300 μg of phenolic resin was analyzed with 6 repeated measurements. The concentration of phenolic resin in accumulated particulate matter samples on roads was measured. As a result, phenolic resin of 120～250 μg/g-dust was detected, and the concentration of asbestos estimated from the concentration of the phenolic resin particles was 0.044 to 0.092 wt%.

Keywords : hydrothermal decomposition-GC; curie point pyrolyzer; phenolic resin; anisole; asbestos.

1　緒　　言

これまでポリマーの定性あるいは組成分析を行う際，熱分解ガスクロマトグラフィー（PyGC）が広く用いられてきた[1)～3)]．更に，PyGC 法を環境試料として道路上たい積粉じん中の微量ポリマーの定量分析に応用した報告もなされている[4)～7)]．しかし，PyGC 法は，前処理の簡便化，検出限界量の微量化などの面で優れている

* 神奈川工科大学工学部応用化学科: 243-02　神奈川県厚木市下荻野 1030

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

ものの，一般に 400～800°C という高温での熱分解時に生成物が二次反応を起こし，定性的見地から必ずしも試料の化学構造を反映しない，あるいは定量において微量な指標化合物の判別を困難にするという問題がある．PyGC 法においてこれらを解決する一つの方法として，水素還元法，マトリックス修飾剤法，熱分解同時メチル化法及び水熱分解同時誘導体化法などの様々なオンライン誘導体化法が考案されている[8]．中でも水熱反応を利用した水熱分解同時誘導体化法については，密閉したガラスカプセル内で水熱分解時に同時に誘導体化を完結させることから，ポリマー分解温度の低下が可能であり，熱分解時の二次反応を抑える意味でも注目されている．しかし，水熱分解同時誘導体化 GC に関しては，ポリマーの定性分析の面での報告はあるが[9][10]，定量分析を目的とした報告は見られない．

そこで本研究では，同時メチル化を伴う水熱分解 GC により，アニソールを指標化合物とした微量フェノール樹脂の定量法について検討した．更に道路上たい積粉じんにおいて，車等の交通機関のブレーキ摩擦材を発生源としたフェノール樹脂の定量への応用を試みた．

2 実　　験

2・1 試　薬

フェノール樹脂は，ブレーキ摩擦材の結合剤において主に用いられるノボラック型のもので，大日本インキ製の Plyophen J-363，J-375，BA-5097，5510 及び Varcum TD-2033（現在フェノライトに改名）を使用した．なお，硬化剤としてのヘキサメチレンテトラミンの含有量は 10 wt% であった．

溶剤であるテトラヒドロフラン（THF）は関東化学製分光分析用を，フェノールは和光純薬製特級を用いた．アニソール，*o*- 及び *p*-メトキシトルエン，メチル化剤である水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）25% 水溶液はいずれも東京化成製のものを使用した．

2・2 水熱分解ガスクロマトグラフの操作条件

水熱分解ガスクロマトグラフの操作条件を Table 1 に示した．キューリーポイント型熱分解装置をガスクロマトグラフとオンラインに接続し，試料は 235°C で 9.0 秒間水熱分解し，その後 445°C で熱脱着して GC 分析した．分離カラムには 5% メチルフェニルシリコーンを液相とした溶融シリカキャピラリーカラムを用い，温度及びキャリヤーガス流量などの各条件は指標化合物の検出に最良となるよう調整した．

Table 1 Operating conditions for hydrothermal decomposition gas chromatograph

Gas chromatograph	GC-8APF (Shimadzu)
Detector	FID
Carrier gas	He
Column	CBP5-M25-025 (Shimadzu) 5% phenylmethyl silicone, fused silica capillary column, length 25 m, i.d. 0.25 μm
Temperature	
Column temperature	70～160°C (4°C/min)
Injection and detector temperature	220°C and 220°C
Pyrolyzer	JHP-22 (Japan Analytical Ind.)
Temperature	
Pipe temperature	170°C
Oven temperature	170°C
Hydrothermal decomposition temperature and time	235°C and 9.0 s
Thermal desorption temperature and time	445°C and 9.0 s

2・3 分析手順

採集した道路上たい積粉じんを乾燥後，40 メッシュのふるいで粗大粒子を除去した．得られた粉じん試料 10 g に THF 10 ml を加え，超音波（150 W，10 min）によってフェノール樹脂を抽出した後，遠心分離（2000 rpm，4 min）して抽出液を回収した．この抽出操作による粉じん中のフェノール樹脂の回収率は 1 回の抽出操作で 80.2～88.7%（平均 85.0%），2 回の繰り返しの抽出によって 93.7～100%（平均 98.9%）に達した．更に 3 回目の抽出時の抽出溶液中には，微量のフェノール樹脂が検出され，更に抽出後の粉じんを乾燥し PyGC 分析したところ，フェノールの検出量はほとんど無視できる程度であった[5]．そこで本研究では抽出操作を 2 回行い，回収した抽出液を減圧乾固し，残留物に THF 1 ml を加えて溶解した．濃縮した抽出液をマイクロシリンジで 9 μl 採取して，一端を封じたパイレックスガラス管（内径 0.8 mm，長さ 18 mm）に注入し，減圧下で THF を揮発させた後，TMAH 水溶液 0.5 μl を添加し，バーナーでカプセルの開口部を密閉した．この試料カプセルをキューリー点が 235°C の強磁性体のカップに入れ，PyGC の熱分解装置内で 9.0 秒間の水熱分解を行い，カプセルを開封後，キューリー点が 445°C の強磁性体のカップに入れ替えて熱脱着し，水熱分解生成物をガスクロマトグラフにより分析した．生成したアニソール量より，検量線を用いて粉じん中のフェノール樹脂濃

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

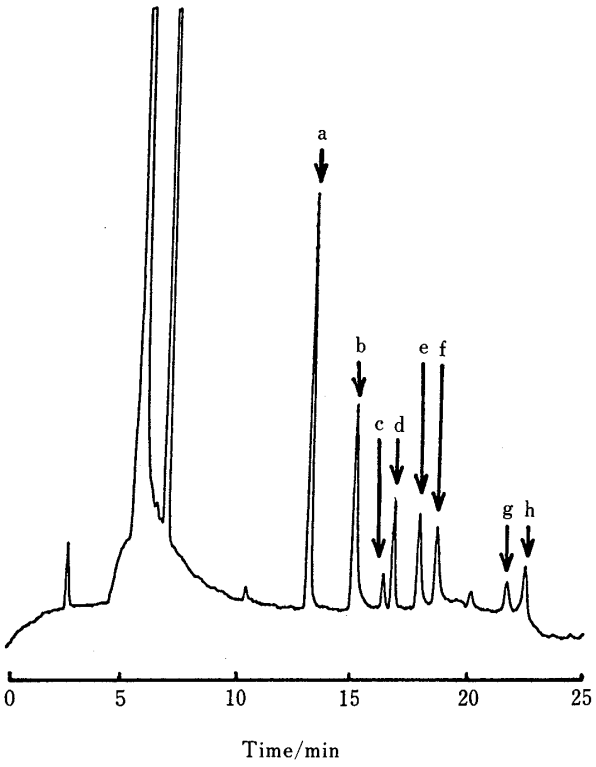

Fig. 1 Typical pyrogram of novolak type phenolic resin

a: anisole; b: phenol; c: *o*-methoxy toluene; d: *p*-methoxy toluene; e: *o*-cresol; f: *p*-cresol; g: 2,6-xylenol; h: 2,4-xylenol

度を算出した．

3　結果及び検討

3・1　フェノール樹脂の水熱分解生成物

ノボラック型フェノール樹脂（Plyophen J-363）を 300 μg 水熱分解して得られたクロマトグラムが Fig. 1 である．フェノール樹脂の分解主生成物であるフェノール及び TMAH の添加によって生じたそのメチル化体であるアニソールが検出された．

一般に水共存下での水熱分解では，ポリマーが分解して発生した反応中間体は水素引き抜き反応を伴い水熱分解生成物を生じる．しかし本研究では TMAH 水溶液共存下であるため，水熱分解で生じた反応中間体はメチル基と結合してメチル誘導体を生ずる．Fig. 1 でフェノールが生成していることから，水素引き抜き反応も同時に生ずると考えられるが，アニソールはそれを上回って多量に生成しており，メチル基との反応が優先的に進行していることが分かる．フェノール樹脂が水熱分解されてメチル誘導体となるまでの概略的な過程を Fig. 2 に示す．

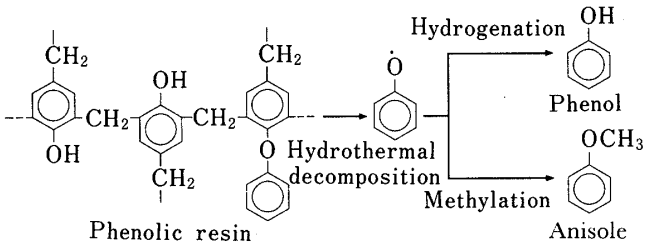

Fig. 2 Model of hydrothermal decomposition and methylation for phenolic resin

アニソールの生成量は，フェノール樹脂 1 g 当たり 14.5 mg（$n=6$，相対標準偏差 3.6%）であった．又，フェノール樹脂の分子鎖がオルト位あるいはパラ位の結合をとっていることに起因して，*o*- 及び *p*-クレゾール，2,4- 及び 2,6-キシレノール，そしてそれらのメチル誘導体である *o*- 及び *p*- メトキシトルエンが検出された．

3・2　TMAH 水溶液添加量とアニソール生成量との関係

フェノール樹脂（Plyophen J-363）からのアニソール生成量に対する TMAH 添加量の影響を Fig. 3 に示した．フェノール樹脂試料量は 300 μg とし，TMAH 添加量は 0～2.5 μl とした．図中にはフェノールの生成量変化も同時に示した．

アニソールの生成量は，TMAH 水溶液添加量 0.5 μl のときに 5.0 μg/(300 μg フェノール樹脂）と最高になり，その後添加量の増加とともに減少した．このとき TMAH 水溶液添加量が 0～1.0 μl に増加するとともに，フェノールの生成量は 9.4～0.26 μg/(300 μg フェノール樹脂）に激減し，添加量 2.0 μl 以上ではフェノールは検出されなかった．このことから，TMAH 水溶液添加量が 0.5 μl 以下では添加剤の増加が水熱分解生成物のメチル化を促進するため，アニソール生成量の増加及びフェノール生成量の急激な減少を招いている．そして，TMAH 水溶液添加量が 0.5 μl を超えると，添加剤の増加による水熱分解時のカプセル内圧の上昇に伴い，生成物の二次的分解反応が進んでアニソールが分解するものと考えられる．従って本法では，アニソールの高い生成量を与えた TMAH 水溶液添加量 0.5 μl を最適添加量とした．

3・3　水熱分解時間とアニソール生成量との関係

フェノール樹脂（Plyophen J-363）を Table 1 の水熱

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

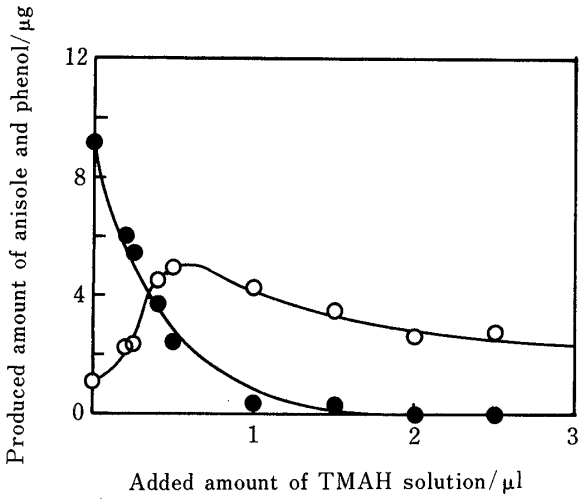

Fig. 3 Relationship between the added amount of TMAH and the produced amount of anisole and phenol
○: anisole; ●: phenol

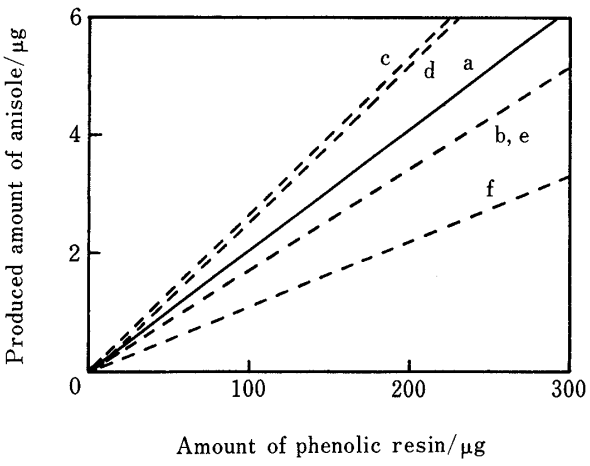

Fig. 5 Calibration curves for novolac type phenolic resins
a: average; b: plyophen J-363; c: plyophen J-375; d: plyophen BA-5097; e: plyophen 5510; f: varcum TD-2033

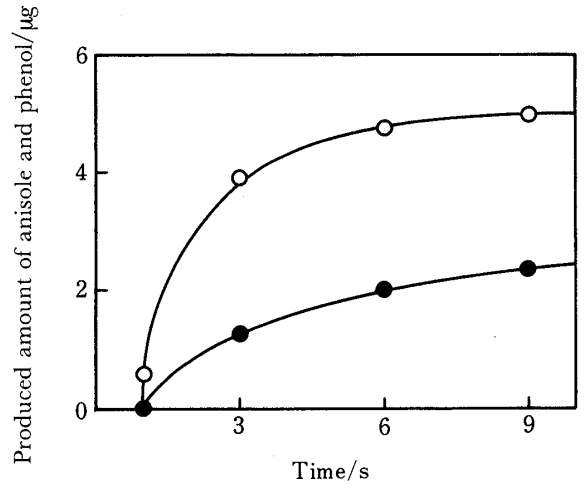

Fig. 4 Relationship between the hydrothermal decomposition time and the produced amount of anisole and phenol
○: anisole; ●: phenol

分解条件で分析する際の，水熱分解時間とアニソール及びフェノール生成量の関係を Fig. 4 に示した．但し，樹脂量 300 μg，TMAH 水溶液添加量 0.5 μl とし，水熱分解時間は 1.0～9.0 秒間とした．

水熱分解時間の増加に伴い，アニソール及びフェノール生成量はともに増加する傾向が見られた．特に水熱分解時間が 1.0～3.0 秒間ではアニソール生成量が 0.5～3.9 μg/(300 μg フェノール樹脂) と急激に増加したのに対し，6.0～9.0 秒間では 4.7～5.0 μg/(300 μg フェノール樹脂) とほぼ一定となった．従って，最も高いアニソール生成量を与えた 9.0 秒間を最適水熱分解時間とした．

3・4 フェノール樹脂水熱分解量とアニソール生成量との関係及び検出限界濃度

ブレーキ摩擦材の結合剤として使用されるノボラック型のフェノール樹脂，Plyophen J-363，J-375，5510，BA-5097 及び Varcum TD-2033 について，水熱分解樹脂量 (10～300 μg) とアニソール生成量との関係を求め，5 種類のフェノール樹脂の平均的な検量線を作成した．5 種類のフェノール樹脂の検量線の平均は，アニソール生成量を C_A (μg) 及びフェノール樹脂量を C_P (μg) とすると，次の関係が得られた．なお検量線を Fig. 5 に示した．

$$C_A = 0.020 \times C_P \qquad (1)$$

フェノール樹脂の種類により，水熱分解量に対するアニソールの生成量はわずかに異なるが，平均した検量線によって環境試料中のフェノール樹脂の概算的な濃度を迅速に算出することができる．

又，本法のフェノール樹脂の定量における検出限界濃度は，パイログラム上でのアニソール検出量が $S/N=3$ の条件の下で，粉じん 1 g 当たり 100 μg であった．PyGC 法を用いたフェノール樹脂の測定に関する報告[4]によると，$S/N=5$ において粉じん 1 g 当たり 23 μg が

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

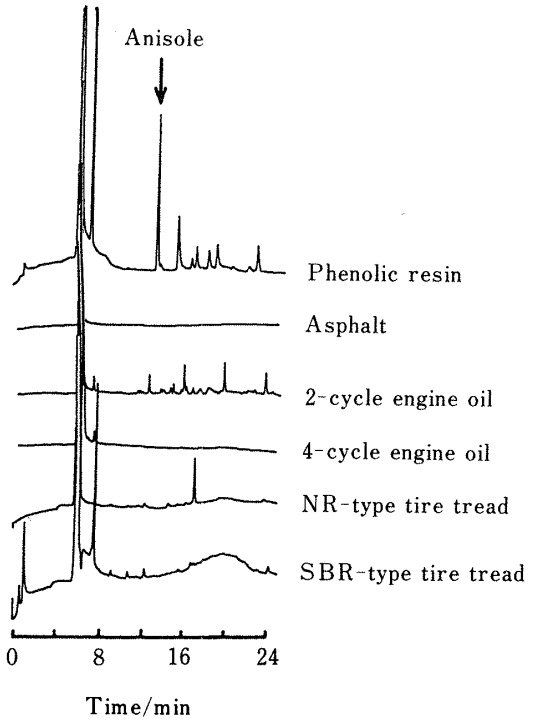

Fig. 6 Pyrograms of brake friction material, asphalt, engine oils and tire tread particles

検出限界濃度であることから，本法での検出限界はやや高い傾向にある．これは，PyGC 法と比較して 1 回の測定に用いた試料量が少ない（数十～数百 μg）ことに加えて，生成したフェノールのメチル化という誘導体化の過程も含まれるため，従来のフェノール生成量を指標とする場合よりも検出量が低下し，結果として感度の低下をもたらすものと考えられる．

3・5　共存物質の影響

道路上たい積粉じん中のフェノール樹脂を分析する際，粉じん中に共存する物質によって，指標化合物であるアニソールの検出が妨害されるおそれがある．そこで交通機関に起因し，粉じん中に共存すると予想されるアスファルト，2 サイクル及び 4 サイクルエンジンオイル，NR 系及び SBR 系タイヤトレッドの粉じんについて，水熱分解分析を行った．上記の試料少量を，TMAH 水溶液 0.5 μl とともにガラスカプセルに封入して Table 1 の条件で分析した．その結果，Fig. 6 に示したようにアニソールと同一の保持時間を有する水熱分解生成物は生じなかった．従って，本法によるフェノール樹脂の定量において，これらの共存物質による影響はないことが分かった．

Table 2　Detected amounts of anisole and phenolic resin in particulate matter accumulated on roads around Shin-morobuchi tunnel

Distance from road/ m	Amount		
	Anisole/ μg	Phenolic resin/	
		μg	wt%
0 (tunnel entrance)	0.15	15.0	0.017
8	0.30	22.3	0.025
15	0.06	10.5	0.012
50	0	0	0

3・6　道路上たい積粉じんの分析例

神奈川県の北西部で，静岡県との県境にある新諸渕トンネル付近の道路上たい積粉じんを採集し，本法により粉じん中のフェノール樹脂濃度の測定を試みた．粉じん試料は，トンネル入り口及び道路端より 8，15 及び 50 m 離れた各地点で採集したものを用いた．採集地点の周囲は山間部であることから，得られた道路上粉じんは，主に交通機関に起因するものと判断される試料である．各地点における粉じん中のフェノール樹脂濃度を Table 2 に示した．トンネル入り口，8，15 及び 50 m 地点でのフェノール樹脂濃度は，それぞれ 0.017，0.025，0.012 及び 0 wt% であった．この結果から，交通機関に起因するフェノール樹脂粉じんは基本的に発生地点の近辺にたい積するが，実際にはむしろ発生地点より数 m 離れたところにたい積する傾向にあるといえる．これは，交通機関の走行に伴いトンネル入り口付近の大気が流動し，発生した粉じんが飛散してたい積することによるものと考えられる．又，道路から離れるに従ってフェノール樹脂濃度は低下しており，交通機関から放出されたフェノール樹脂は少なくとも発生源から 15 m の地点まで飛散していることが明らかとなった．ところで，ブレーキ摩擦材に結合剤として含まれるフェノール樹脂の濃度及び基材として含まれるアスベストの含有量は，それぞれ平均 8.2% 及び 30% であることから[7]，検出したフェノール樹脂濃度に基づき，粉じん中に含有するアスベストの濃度は 0.044～0.091 wt% であると推算した．

文　献

1) 大栗直毅：日本ゴム協会誌，**67**，768 (1994)．
2) C. N. Cascaval, D. Rosu: *Rev. Roum. Chim.*, **36**, 1331 (1991)．
3) C. N. Cascaval: *Eur. Polym. J.*, **30**, 969 (1994)．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

4) 斎藤 貴, 高品 徹, 東 俊作, 柳沢三郎, 白井恒雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 276 (1984).
5) T. Saito: *Anal. Chim. Acta.*, **276**, 295 (1993).
6) 斎藤 貴: 資源環境対策, **2**, 173 (1992).
7) T. Saito: *Anal. Sci.*, **7**, 901 (1991).
8) 大栗直毅: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 903.
9) A. Onishi, S. Uchino, N. Oguri, X. Jin: *Anal. Sci.*, **10**, 271 (1994).
10) N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi, N. Yamasaki, X. Jin: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 597 (1993).

要 旨

メチル化を伴う水熱分解 GC により，アニソールを指標化合物とした道路上たい積粉じん中のフェノール樹脂濃度の定量法を検討した．粉じんをテトラヒドロフランを用いて超音波抽出して得られた抽出液 9 μl を，メチル化剤である水酸化テトラメチルアンモニウム 0.5 μl と共に，長さ 18 mm，内径 0.8 mm のガラスカプセル中に封入し，カプセルをキューリー点が 235°C の強磁性体のカップに入れた後，キューリーポイント型熱分解装置で 9 秒間水熱分解した．次に，カプセルを取り出し一端を開封後，再びキューリー点が 445°C の強磁性体のカップに入れて熱分解装置で 9 秒間熱脱着を行う．熱脱着された水熱分解生成物はオンラインに接続した GC により分離分析を行った．生成したアニソールの生成量とフェノール樹脂濃度との間には比例関係が得られ，アニソール生成量の再現性も 300 μg の樹脂を分析したときに相対標準偏差で 3.6% ($n=6$) と良好であった．本法により道路上たい積粉じん中のフェノール樹脂濃度を分析したところ，120～250 μg/g-dust が検出され，更にそのフェノール樹脂粉じんに起因するアスベストの濃度は 0.044～0.092 wt% であると推定された．

NII-Electronic Library Service