

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

家庭用品中の多環芳香族炭化水素類の試験法及びその実態に関する研究

研究分担者 西 以和貴 神奈川県衛生研究所 理化学部 主任研究員
研究協力者 吉富 太一 神奈川県衛生研究所 理化学部 主任研究員

要旨

わが国の家庭用品規制法ではクレオソート油及びその処理木材中の 3 種の多環芳香族炭化水素類（PAHs）を規制している。クレオソート油には数千種もの化合物が含まれており、特定の化合物を分析するためには精製操作が必須である。現行試験法では、試験溶液の精製をシリカゲルカートリッジで行うこととしているが、これのみでは不十分との指摘がある。そこで今年度の検討では、効果の高い精製方法について検討を行った。

まず、クレオソート油にヘキサンを添加すると濁りを生じることから、この性質を利用し、遠心処理により夾雑物を沈殿除去させる方法が有効であることを見出した。

次に、シリカゲルカートリッジからの溶出について、現行試験法よりも高い精製効果が得られるジエチルエーテル/ヘキサンを用いた溶出について検討し、分析対象 PAHs の溶出に十分な溶媒量を決定した。

さらに、SAX カートリッジによるカチオン- π 相互作用を用いた新規精製方法を検討したところ、非常に高い精製効果と回収率が得られることが示された。なお、SAX カートリッジは安価で入手でき、精製操作も簡便というメリットがある。

そして、これまでの検討結果を元に、クレオソート油及びクレオソート油処理された木材の改正試験法案を作成した。これらの試験法で添加回収試験を行ったところ、良好な回収率と精度が得られ、定量下限値も現行基準値を十分に下回っていた。

来年度はこの試験法の多機関バリデーションを行い、その妥当性を確認する予定である。

A. 研究目的

わが国では、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（昭和 48 年 10 月 12 日法律第 102 号、以下「家庭用品規制法」）

により、クレオソート油及びクレオソート油で処理された木材に含まれる 3 種の多環芳香族炭化水素類（PAHs；ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセン、ベン

ゾ[a]ピレン)を規制している。

これらの現行試験法ではジクロロメタンの使用が規定されているが、ジクロロメタンは国際がん研究機関 (IARC) の発がんリスク分類で 2A (ヒトに対しておそらく発がん性を示す) に分類されており、有害性が高い溶媒である。¹⁾さらに、平成 26 年から特定化学物質予防規則 (昭和 47 年 9 月 30 日労働省令第 39 号) の対象物質に追加されたことから、同規則に則った健康障害防止対策をとることが義務付けられた。これらのことから、ジクロロメタンに代わる安全性の高い溶媒を用いた試験法への改正が望まれる。

また、現行試験法は試験溶液の精製をシリカゲルカートリッジで行うこととしているが、これでは精製が不十分であるとの指摘がある。クレオソート油は数千種もの化学物質が含有されており²⁾、さらに、クレオソート油処理された木材は油分等の汚染がある³⁾ため、単一の精製法のみでは夾雑物が十分に除去できない。したがって、より効果的な精製法の検討が必要である。

さらに、欧州連合 (EU) では REACH 規則にて皮膚などに直接接触する成形品中の PAHs 含量を規制しており、わが国で規制対象となっている 3 種に、5 種の PAHs (ベンゾ[e]ピレン、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、クリセン) を加えた合計 8 種を規制対象としている。⁴⁾これらの内、クリセンと規制対象外 PAHs のトリフェニレン、そしてベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテンが GC-MS の分析において分離が困難であることが良く知られている。今後わが国で

PAHs の規制対象の拡大を検討する上で、これらを分離定量できる方法を検討する必要がある。

昨年度までの研究で、GC-MS 測定条件及びジクロロメタン代替溶媒に関する検討が完了している。今年度はクレオソート油の効果的な精製方法について検討を行った。加えて、クレオソート油及びクレオソート油で処理された木材について、改正試験法案を作成し、添加回収試験を行った。

B. 研究方法

B1. 試料

クレオソート油 (容器に「家庭用品規制法に適合」と記載) をインターネット通販にて購入し、試料とした。

また、クレオソート油で処理された枕木 (商品説明に「環境配慮型クレオソート R 注入枕木」と記載) をインターネット通販にて購入し、試料とした。木材表面およそ 1 cm を削り取った後、細かく刻み、以降の検討に用いた。

B2. 試薬等

PAHs の標準溶液として、AccuStandard 社の PAH Standard (Quebec Ministry of Environ. PAH Mix) を用いた。内部標準物質は Chrysene-*d*₁₂ 及び Perylene-*d*₁₂ をトルエンで 10 mg/L に調製し、内部標準溶液として用いた。各種溶媒は富士フィルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用のものを用いた。

試料前処理カラムはウォーターズ社の Sep-pak Silica (1 g)、GL サイエンス社の Inert Sep SAX (500 mg) 及び Inert Sep PRS (1 g)、アジレント・テクノロジー社の Bond Elut SAX (500 mg)、フェノメネクス社の Strata

SAX(500 mg)、メルク社の Supelclean LC-SAX(500 mg)を用いた。

B3. 遠心処理による夾雑物除去

クレオソート油 0.5 g にヘキサン 3 mL を加え、3000 rpm で 5 分間遠心処理を行った。

B4. シリカゲルカートリッジ (Sep-Pak Silica) の溶出パターンの検討

分析対象 PAHs の 500 ng/mL アセトン溶液を 0.5 mL とり、ヘキサン 3 mL を加えた。この溶液を、予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした Sep-Pak Silica に負荷し、溶出液を採取した (Fr.1)。続いて、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)3 mL で 3 回溶出し、それぞれ採取した (Fr.2-4)。得られた Fr. 1-4 は 5 mL に定容後、その 1 mL に対し内部標準溶液を 50 μ L 加えてから GC-MS で分析した。

B5. SAX カートリッジ等 3 種のカートリッジの溶出パターンの検討

測定対象 PAHs の 5000 ng/mL アセトン溶液を 0.5 mL とり、ヘキサン 3 mL を加え、さらにジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL を加えた後、ロータリーエバポレーターで 2 mL 以下まで濃縮し、これをヘキサンで 10 mL に定容して試料とした。この試料 1 mL を予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした InertSep SAX、Sep-Pak Silica、InertSep PRS に負荷し、さらにジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 3 mL で溶出して溶出液を採取した (Fr.1)。続いて、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 3 mL (Fr.2) 及びアセトン/ヘキサン(5/95 v/v)3 mL を 3 回 (Fr.3-5) で溶出し、それぞれの

溶出液を採取した。得られた Fr. 1-5 は 5 mL に定容後、その 1 mL に対し内部標準溶液を 50 μ L 加えてから GC-MS で分析した。

B6. クレオソート油への添加回収試験と SAX カートリッジメーカー 4 社の製品間における回収率の比較

クレオソート油 0.5 g を 15 mL PP 製遠沈管にとり、1 μ g/g となるように PAHs 混合標準液を添加し、一晩放置した。これにヘキサン 3 mL を加え、3000 rpm で 5 分間遠心処理した。この上清を、予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした Sep-Pak Silica に負荷し、溶出液を採取した。ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)3 mL で遠沈管を洗いこんで Sep-Pak Silica に流し込み、さらにジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)3 mL で溶出した。溶出液を合わせ、ロータリーエバポレーターで 2 mL 以下まで濃縮した後、ヘキサンで 10 mL に定容した。

この溶液 1 mL を予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした 4 種の SAX カートリッジ (InertSep SAX、Bond Elut SAX、Strata SAX、Supelclean LC-SAX) にそれぞれ負荷した後、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL でカートリッジを洗浄した。続いて、アセトン/ヘキサン(5/95 v/v)またはアセトン/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL で溶出し、この溶出液を窒素気流下で 1 mL 以下に濃縮後、ヘキサンで 1 mL とした。これに内部標準溶液を 50 μ L 加え、GC-MS で分析した。

B7. クレオソート油処理された木材における添加回収試験

試料 1 g に 0.3 µg/g となるように PAHs 混合標準液を加え、一晚放置した。これにアセトン 20 mL を加え、37°C で 24 時間抽出を行った。得られた抽出液をガラスろ過器(細孔記号 2) でろ過後、ロータリーエバポレーター及び窒素気流下で 1 mL 以下に濃縮した。これにヘキサン 3 mL を加えた後、3000 rpm で 5 分間遠心処理した。この上清を予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした Sep-Pak Silica に負荷し、溶出液を採取した。ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)3 mL で遠沈管を洗いこんで Sep-Pak Silica に流し込み、さらにジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)3 mL で溶出した。溶出液を合わせ、ロータリーエバポレーターで 2 mL 以下まで濃縮した後、ヘキサンで 10 mL に定容した。

以上で得られた溶液の 1 mL を予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした InertSep SAX に負荷した後、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL でカートリッジを洗浄した。続いて、アセトン/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL で溶出し、この溶出液を窒素気流下で 1 mL 以下に濃縮後、ヘキサンで 1 mL とした。これに内部標準溶液を 50 µL 加え、GC-MS で分析した。

B8. 定量下限値の算出

クレオソート油及びクレオソート油処理された木材における添加回収試験の結果の 10σ を定量下現値とした。

B9. GC-MS 条件

装置はアジレント・テクノロジー社の 7890B GC/5977B MS を用いた。カラムは DB-17MS (アジレント・テクノロジー社、

Length 30 m, I.D. 0.25 mm, Film thickness 0.25 µm)を用いた。キャリアガスはヘリウムを用い、流量は 1.0 mL/min とした。試験溶液は 1 µL をパルスドスプリットレスモード (25 psi, 1 分) で注入した。カラムオーブンプログラムは 100°C(0.5 分) → 30°C/min → 230°C → 2°C/min → 310°C (5 分)に設定した。トランスファーライン温度は 310°C、注入口温度及びイオン源温度は 300°C に設定した。定量イオン及び定性イオンは表 1 に示した。

B10. GC-FID 条件

装置はアジレント・テクノロジー社の 6890N を用いた。カラムは DB-5MS (アジレント・テクノロジー社、Length 30 m, I.D. 0.25 mm, Film thickness 0.25 µm)を用いた。キャリアガスはヘリウムを用い、流量は 1.0 mL/min とした。試験溶液は 1 µL をスプリットレスモードで注入した。カラムオーブンプログラムは 100°C(1 分) → 15°C/min → 200°C → 8°C/min → 320°C(10 分)に設定した。注入口温度、検出器温度は 300°C に設定した。

C. 結果及び考察

現行公定法では、クレオソート油の精製をシリカゲルカートリッジで行うこととしている。しかし、クレオソート油は数千種もの化学物質が含有されており²⁾、さらにクレオソート油処理された木材は油分等の汚染があるため、現行法では精製が不十分であるとの指摘があった³⁾。そこで今年度の研究では、簡便で効果的なクレオソート油精製法の検討を行った。

C1. 遠心処理による夾雑物除去

クレオソート油にヘキサンを添加すると濁りが生じる。そこで、クレオソート油 0.5 g にヘキサンを 3 mL 加え、遠心処理を行ったところ、図 1 のように夾雑物を沈殿させることができた。

C2. シリカゲルカートリッジ (Sep-Pak Silica) の溶出パターンへの検討

遠心処理により得られた上清をシリカゲルカートリッジで精製するため、シリカゲルカートリッジ (Sep-pak Silica) での PAHs 溶出挙動を調べた。

シリカゲルカートリッジは極性相互作用により化合物を保持する。したがって、極性の低い溶出溶媒を用いることで、夾雑物はカートリッジ内に残留し、高い精製効果が得られる。現行試験法では溶出溶媒にジクロロメタンを用いているが、極性が低いヘキサンを用いることで、高い精製効果が得られると考えられた。ヘキサンのみでは PAHs の溶出は困難であったことから、今回の検討では、ジエチルエーテルとヘキサンの混合溶媒で検討を行った。

シリカゲルカートリッジにおける PAHs の溶出挙動を図 2 に示した。検討結果から、Fr.3 までにすべての分析対象 PAHs が概ね 100% 溶出することが明らかになった。したがって、シリカゲルカートリッジに遠心処理後の上清を負荷した後、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL で溶出することで良好な回収率が得られると考えられた。

C3. InertSep SAX 等 3 種のカートリッジの溶出パターンへの検討

以上で検討した遠心処理及びシリカゲルカートリッジによる精製を行っても多くの

夾雑物が残っており、特にベンゾ[a]ピレンやベンゾ[e]ピレンのピークの近傍に妨害ピークが多く認められた (図 3)。このことから、更なる精製を行う必要があると考えられた。

EU の REACH 規則における石油製品中 PAHs の分析法を示した EN16143:2013 では、シリカゲルカラムによる精製に加えて Sephadex LH20 による精製が規定されている。⁵⁾ Sephadex LH20 はサイズ排除による分離が可能な充填剤であり、シリカゲルと異なる分離モードで精製を行うことから、効果的な精製が可能である。しかし、Sephadex LH20 はカートリッジに充填された状態では販売されておらず、自らカラムに充填する必要がある。また、溶出溶媒量が 1 試料あたり 70 mL と多いのも欠点である。

また、メルク社が PAHs 分析に特化した SupelMIP PAHs や Supelclean EZ-POP NP を販売している。前者は分子鑄型ポリマーを用いた製品で、PAHs を特異的に保持するように設計されており、高い精製効果が期待できる。⁶⁾ しかし、ベンゾ[a]アントラセンの回収率が低いという欠点がある。後者はフロリジル、ジルコニアコート化シリカゲル、C18 の 3 種を積層したカートリッジである。⁷⁾ こちらは食品中の脂質除去を主な目的としたものであり、鉱油由来であるクレオソート油へ適用しても効果は薄いと考えられた。

本研究では、シリカゲルと異なる分離モードという観点から、カチオン- π 相互作用に着目した簡便かつ効果的な精製法を検討した。カチオン- π 相互作用は、 π 電子を多く有する化合物とカチオンとの間に働く分子間相互作用として知られている。PAHs は

その構造に π 電子が豊富なベンゼン環を複数有しており、この相互作用が強く働くと予想される。PAHsのカチオン- π 相互作用は、生体内のリン脂質のプロトン化したアミン⁸⁾や土壌⁹⁾との相互作用において報告されているが、機器分析の試料の精製に応用したという報告は未だ無い。そこで本研究では、官能基にカチオンを有する陰イオン交換カラム(SAXカートリッジ)を利用した精製法の検討を行った。

まず、カチオン- π 相互作用が精製に応用可能か検証するため、性質の異なるカートリッジと溶出パターンを比較した。比較対象として、SAXカートリッジのベースゲルであるシリカゲル、そしてSAXカートリッジとは逆にアニオンを有するPRSカートリッジを選択した。

比較した3種のカートリッジの溶出パターンを図4に示した。シリカゲル及びPRSカートリッジではFr.2までにほとんどのPAHsが溶出したが、SAXカートリッジはFr.1-2ではほぼ溶出が認められなかった(図4)。今回用いたSAXカートリッジは充填剤量がシリカゲル及びPRSカートリッジの半分であったにも関わらず、最も強くPAHsを保持していることが分かった。この実験から、SAXカートリッジはカチオン- π 相互作用によりPAHsを保持している可能性が高いと考えられた。

以上の検討結果から、SAXカートリッジを用いて試料中のPAHsを保持し、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)を用いた洗浄工程を行うことで、試料中夾雑物を効果的に除去できると考えられた。

C4. クレオソート油への添加回収試験と

SAXカートリッジメーカー4社の製品間による回収率の比較

C1~3までの検討結果の妥当性を評価するため、クレオソート油への添加回収試験を行った。また、SAXカートリッジについては、メーカー間の差の有無を確認するため、4社の製品を用いた。

SAXカートリッジからの溶出にアセトン/ヘキサン(5/95 v/v)を用いた場合、Bond Elut SAX及びStrata SAXではジベンゾ[a,h]アントラセンの回収率が低かった(図5)。Bond Elut SAX及びStrata SAXは他の2社の製品に比べてジベンゾ[a,h]アントラセンを強く保持していることが原因として考えられた。そこで、アセトンの含有率を上げたアセトン/ヘキサン(1/9 v/v)で溶出を行ったところ、いずれのSAXカートリッジでも良好な回収率が得られた(図5)。

SAXカートリッジからの溶出にアセトン/ヘキサン(1/9 v/v)を用いた場合における、全分析対象PAHsの回収率を図6に示した。81.4-101.8%の良好な回収率が得られ、相対標準偏差(%RSD)も1.0-4.1%の良好な結果が得られた。

また、GC/FIDを用いて精製効果の確認を行った。図7、8のように、SAXカートリッジによる精製を加えることで、遠心処理・シリカゲルカートリッジ精製のみでは除去できなかった成分が大幅に除去できていることが分かった。また、GC-MSにおいては、m/z252における妨害ピークがSAXカートリッジにより減少していることが確認できた(図9)。さらに、SAXカートリッジによる精製前後で窒素気流下における溶媒蒸発後の残留物を確認したところ、精製前は液状の物質が残留するのに対し、精製後はそ

れがなかった（図 10）。

以上のことから、今回の検討で開発した精製法は、効果的かつ簡便に妨害物質を除去することができ、さらに良好な回収率が得られる方法であることが示された。

C5. クレオソート油処理された木材における添加回収試験

前年度の検討により、クレオソート油処理された木材からの PAHs の抽出に、アセトンが有効であることが分かっている。したがって、アセトン抽出後、クレオソート油と同様に精製操作を行い、添加回収試験を行った。

図 11 に添加回収試験の結果を示した。回収率は 83.5-108.3%、%RSD は 0.2-4.4%という良好な結果が得られた。

C6. 定量下限値の算出

C4 及び C5 で得られた結果を元に定量下限値を算出したところ、表 2 のようになった。いずれも現行基準値である 10 µg/g 及び 3 µg/g の 1/10 を大きく下回っていた。また、REACH 規則におけるゴム・プラスチック製品の制限値³⁾は 1 µg/g（玩具等は 0.5 µg/g）であり、この値も十分に下回っていたことから、今回の検討で開発した試験法は良好な性能を有していることが示された。

D. まとめ

わが国の家庭用品規制法ではクレオソート油及びその処理木材中の 3 種の PAHs を規制している。クレオソート油には数千種類の化合物が含まれており、特定の化合物の分析には精製操作が必須である。現行試

験法では、試験溶液の精製をシリカゲルカートリッジで行うこととしているが、これのみでは不十分との指摘がある。そこで今年度の検討では、効果の高い精製方法について検討を行った。

まず、クレオソート油にヘキサンを添加すると濁りを生じることから、この性質を利用し、遠心処理により夾雑物を沈殿除去させる方法が有効であることを見出した。

次に、シリカゲルカートリッジからの溶出について、現行試験法よりも高い精製効果が得られるジエチルエーテル/ヘキサンをを用いた溶出について検討し、分析対象 PAHs の溶出に十分な溶媒量を決定した。

さらに、SAX カートリッジによるカチオン-π相互作用を用いた新規精製方法を検討したところ、高い精製効果と回収率が得られることが示された。

これまでの検討結果を元にクレオソート油及びクレオソート油処理された木材中 PAHs の改正試験法案を考案し、その概要を図 12 に示した。これらの試験法の添加回収試験を行ったところ、良好な回収率と精度が得られ、定量下限値も現行基準値を十分に下回っていた。

この試験法で用いられるシリカゲル及び SAX カートリッジは汎用カートリッジのため、安価で入手できる。また、操作が簡便で溶出溶媒量も少量で済むことがメリットとして挙げられることから、改正試験法にその使用を規定しても試験研究機関への負担は少ないと考えられた。

来年度はこの試験法の多機関バリデーションを行い、その妥当性を確認する予定である。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) 西 以和貴, 上村 仁, 大嶋 智子, 菅谷 なえ子, 印南 佳織, 田畑 佳世, 河上 強志, 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (有害物質含有家庭用品規制法) における繊維製品中防虫加工剤試験法改定に係る検討, 薬学雑誌 141(8) 1031-1040 (2021).

E.2 学会発表

- 1) 西 以和貴, 吉富 太一, 上村 仁, 河上 強志, クレオソート油及びその処理木材中多環芳香族炭化水素類試験法の検討—GC 分析条件及び抽出法—, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, 2021.11.25-26 (名古屋市) .

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

G. 引用文献

- 1) IARC, list of classifications
<<https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>> (2022/2/8 閲覧)
- 2) World Health Organization (WHO) (2004), Concise International Chemical Assessment Document 62 Coal Tar Creosote.
- 3) 味村ら, クレオソート油を使用した市販中古枕木の違反事例-法規制されている 3 種の多環芳香族炭化水素の検出-,

- 第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (大分県) , 平成 26 年 11 月 20~21 日
- 4) ECHA, ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction, Entry 50, <<https://echa.europa.eu/documents/10162/4f099937-658f-8b86-2f62-5e767fab4d6e>> (2022.2.8 閲覧)
- 5) European Standard, EN 16143:2013 Petroleum products – Determination of content of Benzo(a)pyrene (BaP) and selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in extender oils – Procedure using double LC cleaning and GC/MS analysis.
- 6) Geiss, O., Senaldi, C., Bianchi, I., Lucena, A., Tirendi, S., Barrero-Moreno, J. (2018). A fast and selective method for the determination of 8 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in rubber and plastic materials. Journal of chromatography A, 1566, 13-22.
- 7) Chung, S. W., Lau, J. S. (2015). Single laboratory validation of an environmentally friendly single extraction and cleanup method for quantitative determination of four priority polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fats. Analytical Methods, 7(18), 7631-7638.
- 8) Qu, X., Wang, X., Zhu, D. (2007). The partitioning of PAHs to egg phospholipids facilitated by copper and proton binding via cation- π interactions. Environmental science & technology, 41(24), 8321-8327.
- 9) Keiluweit, M., Kleber, M. (2009). Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic π -systems.

Environmental science & technology,
43(10), 3421-3429.

表 1 本研究で検討を行った PAHs 及び GC-MS 分析における定量イオン及び定性イオン

No.	Compound	Abbreviation	Restricted in Japan ^a	REACH ^b	Quantifying ion (m/z)	Qualifying ion (m/z)
1	Benz[a]anthracene	BaA	✓	✓	228	226
2	Triphenylene	TRP			228	226
3	Chrysene	CRY		✓	228	226
4	Benzo[b]fluoranthene	BbF		✓	252	250
5	Benzo[j]fluoranthene	BjF		✓	252	250
6	Benzo[k]fluoranthene	BkF		✓	252	250
7	Benzo[e]pyrene	BeP		✓	252	250
8	Benzo[a]pyrene	BaP	✓	✓	252	250
9	Indeno[1,2,3- cd]pyrene	INP			276	274
10	Dibenz[a,h]anthracene	DahA	✓	✓	278	279
11	Benzo[ghi]perylene	BghiP			276	274
IS1	Chrysene- <i>d</i> ₁₂				240	236
IS2	Perylene- <i>d</i> ₁₂				264	260

^a Regulated by Act on the Control of Household Products Containing Harmful Substances

^b Restricted in entry 50 of Annex XVII to REACH

表 2 クレオソート油及びクレオソート油処理された木材における分析対象 PAHs
の定量下限値

	Creosote ($\mu\text{g/g}$)	Creosote treated wood ($\mu\text{g/g}$)
Benz[a]anthracene	0.17	0.02
Chrysene	0.22	0.06
Benzo[b]fluoranthene	0.14	0.03
Benzo[j]fluoranthene	0.27	0.06
Benzo[k]fluorathene	0.24	0.03
Benzo[e]pyrene	0.21	0.10
Benzo[a]pyrene	0.21	0.11
Dibenz[a,h]anthracene	0.29	0.06



図1 クレオソート油にヘキサンを添加後、遠心処理した時の沈殿物

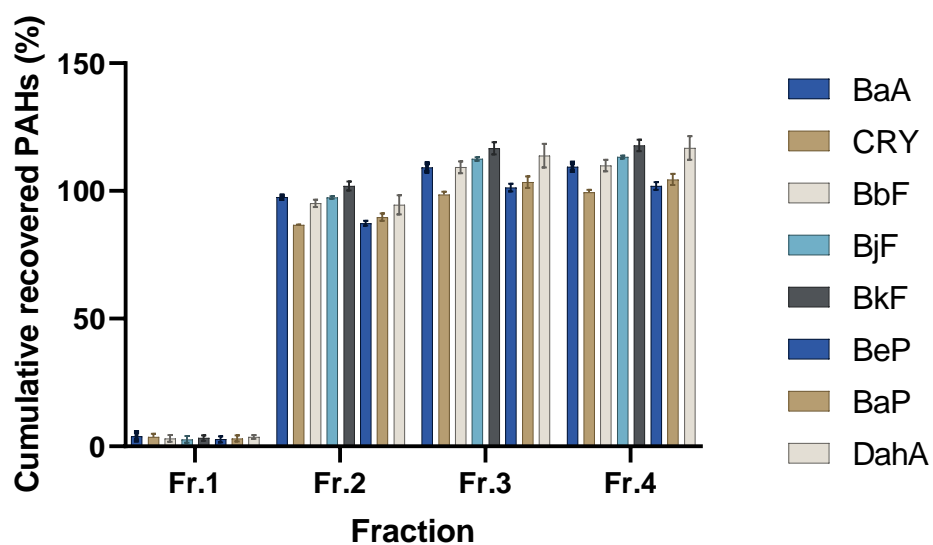


図2 シリカゲルカートリッジからの PAHs の溶出挙動 (溶出溶媒: ジエチルエーテル/ヘキサン (1/9 v/v))

Fr.1: 試料負荷時の溶出液、Fr.2-4: ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 3mL で3回溶出したときに得られた画分

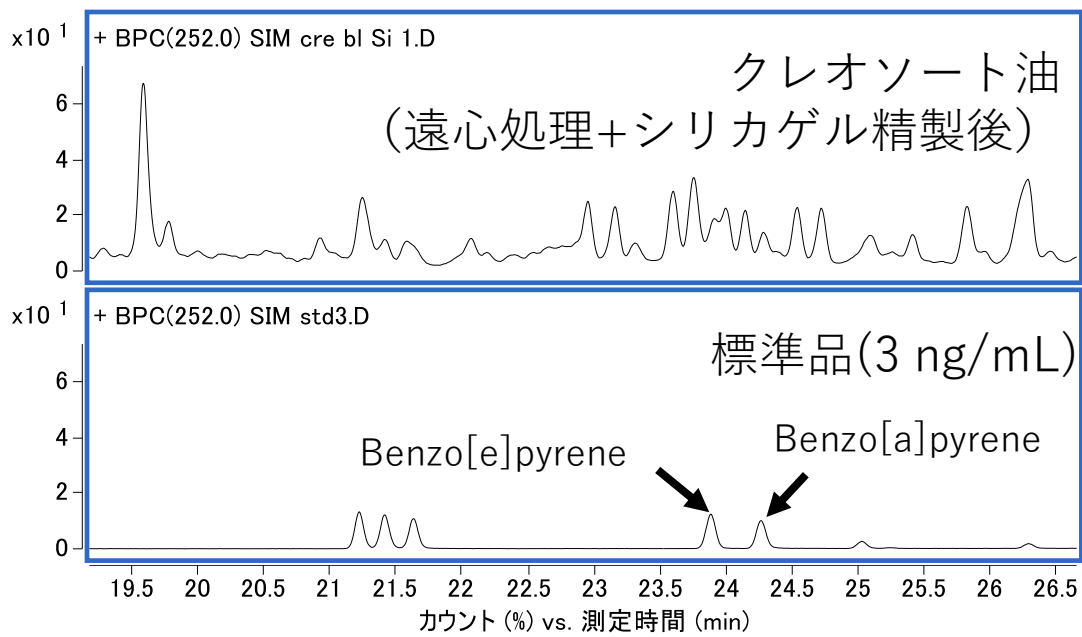


図 3 遠心処理・シリカゲルカートリッジ精製後のクレオソート油試料の GC-MS クロマトグラム (m/z 252、下段は 3 ng/mL 標準液のクロマトグラム)

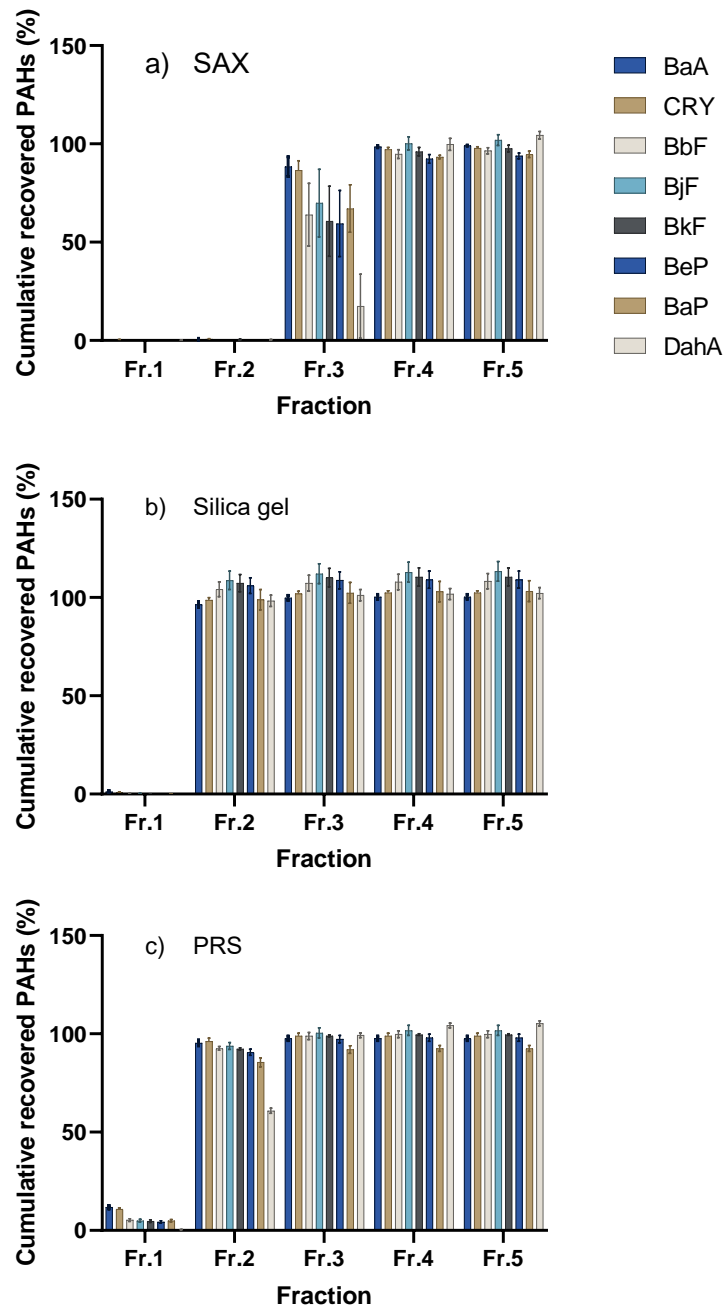


図4 SAX(a)、シリカゲル(b)、PRS(c)カートリッジにおけるPAHsの溶出挙動（充填剤量はSAXが500 mg、シリカゲルが1 g、PRSが1 g）

Fr.1-2：ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 3mLで2回溶出したときに得られた画分、

Fr.3-5：アセトン/ヘキサン(5/95 v/v) 3mLで3回溶出したときに得られた画分

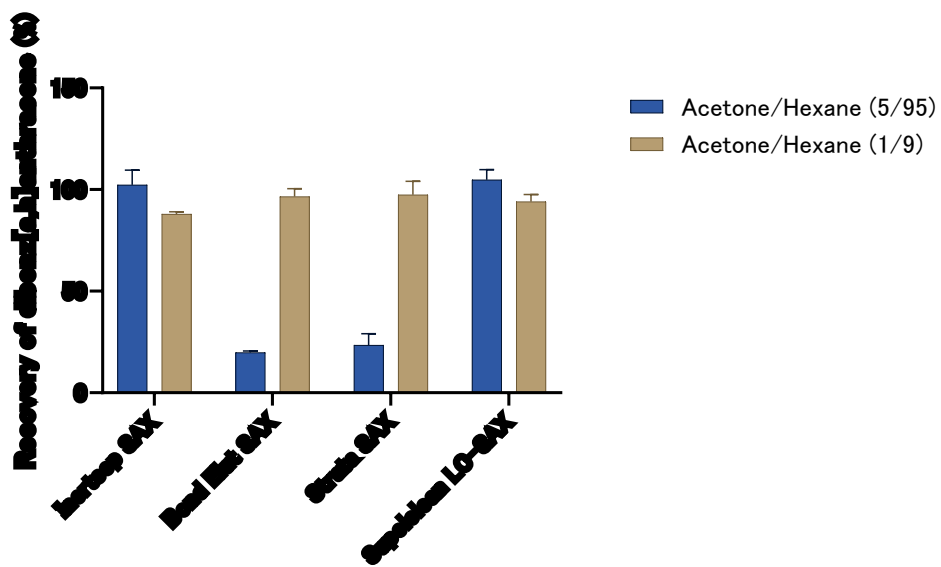


図5 SAXカートリッジメーカー4社の製品間及び溶出溶媒のアセトン含有率の違いにおけるジベンゾ[a,h]アントラセンの回収率の比較

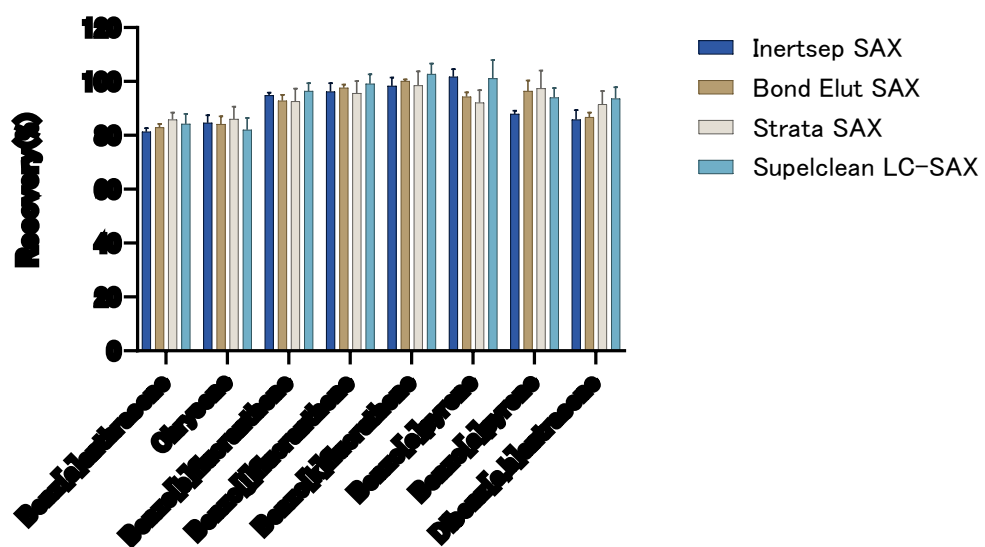


図6 クレオソート油における PAHs の添加回収率

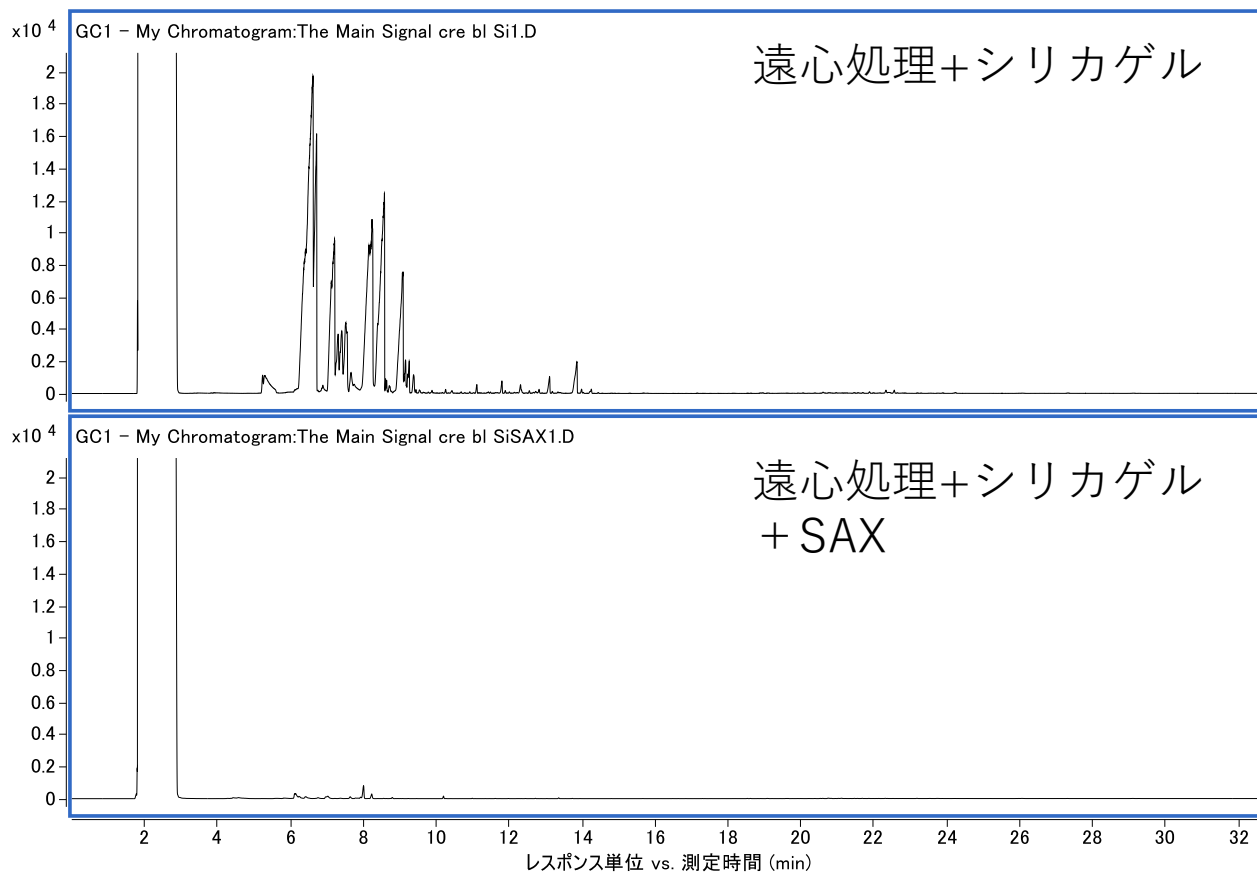


図7 クレオソート油のGC/FIDクロマトグラム

上段：クレオソート油を遠心処理及びシリカゲルカートリッジにより精製したもの

下段：上記にSAXカートリッジによる精製を加えたもの

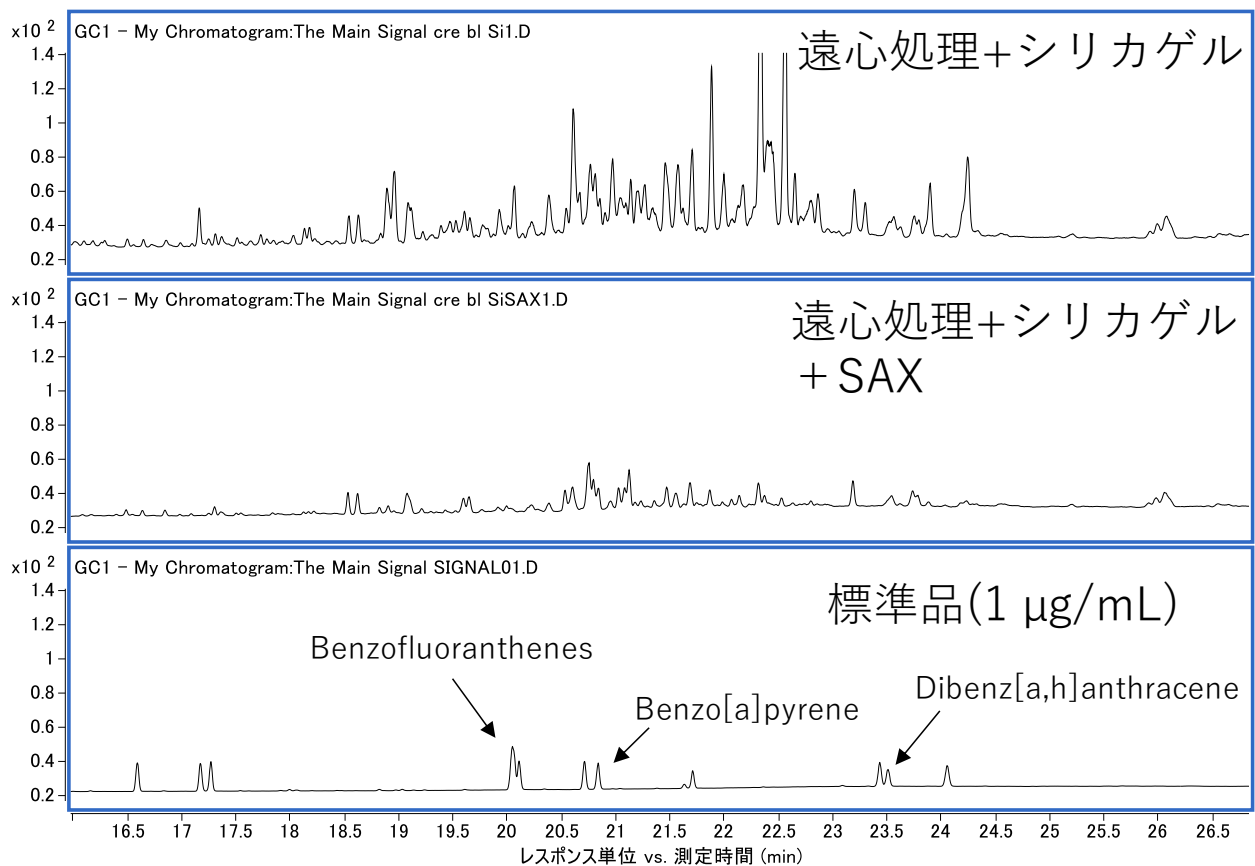


図 8 クレオソート油の GC/FID クロマトグラム (分析対象物質の保持時間付近を拡大表示したもの)

上段：クレオソート油を遠心処理及びシリカゲルカートリッジにより精製したもの

中段：上記に SAX カートリッジによる精製を加えたもの

下段：標準品 (1µg/mL)

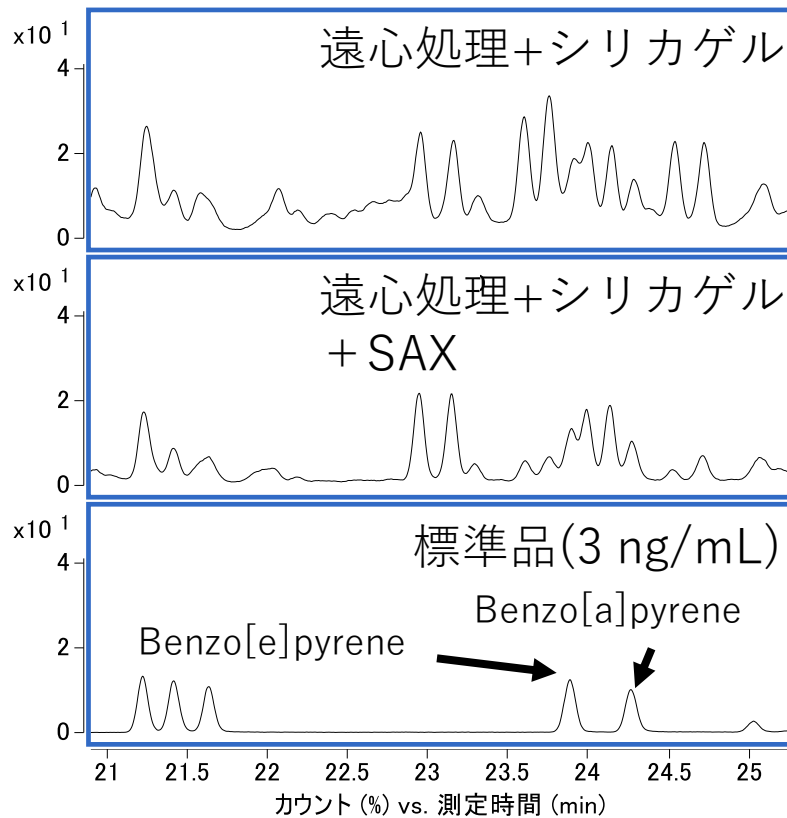


図9 クレオソート油の GC-MS クロマトグラム (m/z 252)

上段：クレオソート油を遠心処理及びシリカゲルカートリッジにより精製したもの

中段：上記に SAX カートリッジによる精製を加えたもの

下段：標準品 (3 ng/mL)

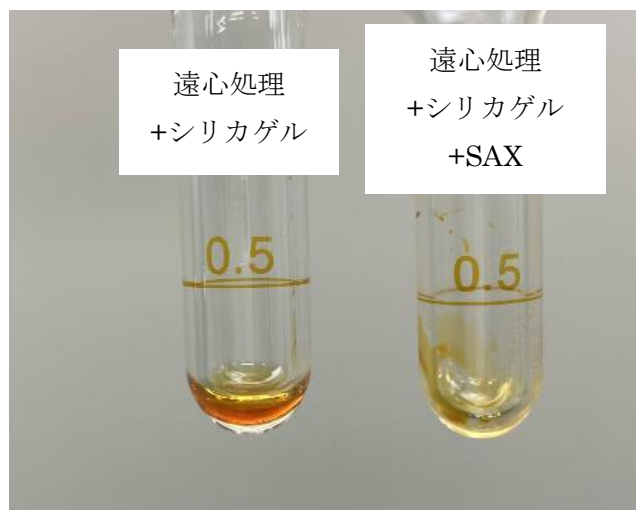


図 10 精製後のクレオソート油試料の溶媒を窒素気流下で除去したときの残留物
左：クレオソート油を遠心処理及びシリカゲルカートリッジにより精製したもの
右：上記に SAX カートリッジによる精製を加えたもの

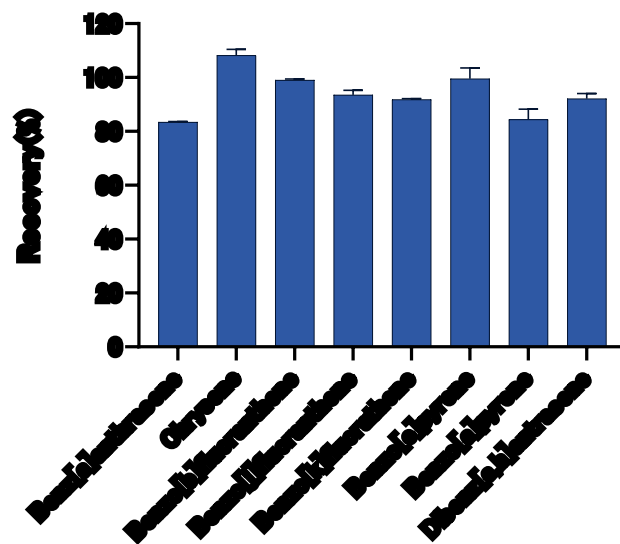


図 11 クレオソート処理された木材における PAHs の添加回収率

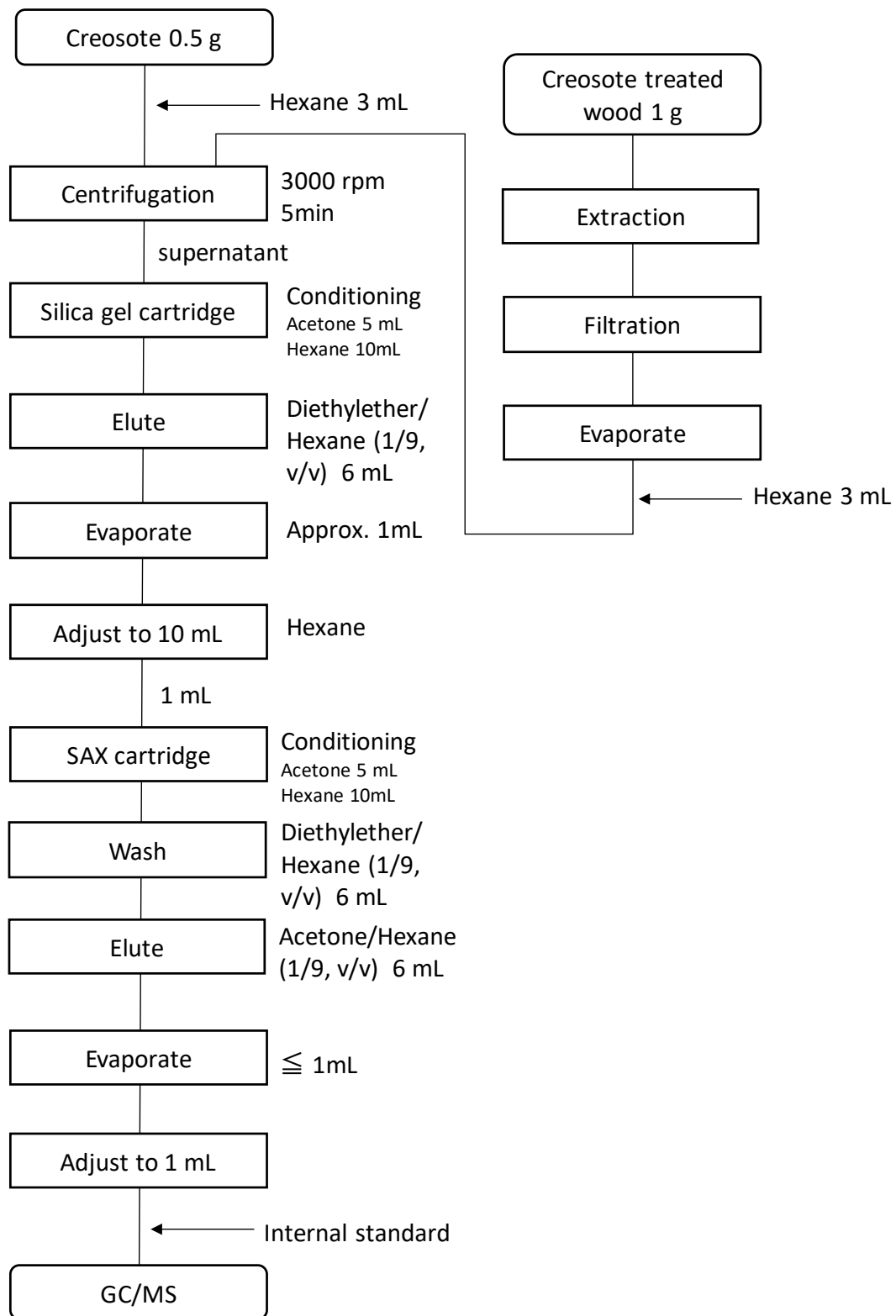


図 12 クレオソート油及びクレオソート油処理された木材中 PAHs の改正試験法案