

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）
R5 年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び規制基準設定に関する研究

ヘリウム不足に対応した有害物質試験法に関する研究

研究分担者 田原 麻衣子（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官）

研究協力者 河上 強志（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

要旨

近年、世界的なヘリウムガスの供給不足により、ヘリウムをキャリアーガスに用いるガスクロマトグラフィー（GC）では、代替キャリアーガスを用いた分析法開発が求められている。本研究では、家庭用品規制法で有害物質に指定され、その試験法にGCが採用されているクレオソート油を含有する家庭用の木材防腐剤及び木材防虫剤、並びにクレオソート油及びその混合物で処理された家庭用の防腐木材及び防虫木材中のジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセンおよびベンゾ[a]ピレンの3化合物を含む多環芳香族炭化水素類（PAHs）10化合物を対象とし、先行研究で開発された改正試験法（案）に基づいて、代替キャリアーガスとしての水素および窒素の適用性を検討した。その結果、キャリアーガスを変更しても、カラム、ガス流量、オープン昇温条件等は変更することなく、対象化合物が測定できる分析条件を構築できた。そして、添加回収試験の結果、いずれのキャリアーガスを用いても、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセンおよびベンゾ[a]ピレンは、現行基準値（木材防腐剤及び木材防虫剤：10 µg/g、防腐木材及び防虫木材：3 µg/g）を下回る濃度での定量が可能であり、対象製品の基準値の適合判定は可能であった。ただし、いずれの化合物でも窒素使用時の感度が低く、ピーク面積はヘリウム使用時と比べて1/900～1/170であり、窒素ガス使用時の感度低下には注意が必要であった。本研究により、測定対象としたPAHsのGC分析に、ヘリウム代替キャリアーガスとして水素もしくは窒素が利用可能であることが明らかになった。

A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（以下、家庭用品規制法）¹⁻³⁾において有害物質に指定されている21物質群のうち、15物質群で試験法にガスクロ

マトグラフィー（GC）を採用、もしくは採用が予定されている。GCのキャリアーガスとしてヘリウムが汎用されているが、近年、ヘリウムの生産施設トラブルや需要の急増に伴う世界的な供給不安定化が

数年おきに起きており^{4,5)}、今後も安定的な入手が困難となり、価格の高止まりが続く可能性がある。そのため、家庭用品規制法においても、ヘリウム代替キャリアガスを用いた試験法の開発が求められている。このような背景から、本分担研究では家庭用品規制法において分析法にGCを採用している有害物質について、ヘリウム代替キャリアガスを用いた分析法の開発を目的としている。

今年度は、家庭用品規制法において有害物質に指定されている、クレオソート油を含有する家庭用の木材防腐剤及び木材防虫剤、並びにクレオソート油及びその混合物で処理された家庭用の防腐木材及び防虫木材中のジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセンおよびベンゾ[a]ピレンの3化合物を含む多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 10化合物を測定対象物質とした。なお、家庭用品規制法における3化合物の現行の基準値は、クレオソート油を含有する家庭用の木材防腐剤及び木材防虫剤が試料1gあたり10µg以下、クレオソート油及びその混合物で処理された家庭用の防腐木材及び防虫木材が試料1gあたり3µg以下に設定されている。

現行の試験法は、発がん性等の有害性が知られているジクロロメタンを抽出に使用し、精製が不十分であることが懸念されている。このような背景から、先行研究ではクレオソート油の精製にヘキサンによる夾雑物の沈殿除去を、防腐・防虫処理木材からの対象物質の抽出にはアセトンを用い、精製には強アニオン交換 (SAX) カートリッジを用いた分析法 (以

降：改正試験法 (案)) を開発した⁶⁾。本法は、抽出にジクロロメタンを使用しないため安全性が向上し、さらに精製により妨害物質を除去することで精度が向上した優れた方法である。また、注入時の溶媒がジクロロメタンだと、分析時に塩化水素が発生する可能性があるためキャリアガスに水素は適用できないが、改正試験法 (案) ではアセトンヘキサン溶液に変更されたため、キャリアガスの適用を検討することができる。そこで本研究では、改正試験法 (案) において、ヘリウム代替キャリアガスとして水素および窒素が適用できるかについて検討した。

B. 研究方法

B.1 測定対象物質

家庭用品規制法で有害物質に指定されているジベンゾ[a,h]アントラセン (DahA)、ベンゾ[a]アントラセン (BaA) およびベンゾ[a]ピレン (BaP) の3化合物に、欧州連合 (EU) の REACH 規則および米国環境保護局 (EPA) における優先汚染物質で対象となっているベンゾ[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、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレンの7化合物を加えた、計10化合物のPAHsを測定対象とした。化合物情報をTable 1に、構造式をFig. 1に示す。

B.2 試薬および試料

標準物質は AccuStandard 製 PAH Standard (Quebec Ministry of Environ. PAH Mix, 500 µg/mL) を、内部標準物質

は富士フイルム和光純薬工業株式会社製のベンゾ[a]アントラセン- d_{12} およびベンゾ[b]フルオランテン- d_{12} 、並びに Cambridge Isotope Laboratories 製のクリセン- d_{12} およびベンゾ[a]ピレン- d_{12} を用いた。

標準物質の溶解、希釈および抽出には、関東化学株式会社製残留農薬試験・PCB試験用 300 倍濃縮検定品のヘキサン、アセトン、ジエチルエーテル、トルエンを使用した。

B.3 標準溶液の調製

PAHs の標準原液は、PAH Standard 100 μL をとり、ヘキサンで正確に 5 mL に定容して 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とした。標準原液 1 mL を 10 mL 容メスフラスコに移し、ヘキサンで定容した。この 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液をヘキサンで希釈し、各 PAHs が 10、20、50、100、200、500、1000 ng/mL となるように検量線用標準溶液を調製した。

4 種の内部標準物質 (IS) はトルエンに溶解して 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とし、さらにヘキサンで希釈し、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の内部標準混合溶液とした。

B.4 装置

遠心分離には日立工機株式会社製 himac CT6E を、ロータリーエバポレーターは BUCHI Rotavapor R-3000 等を用いた。

GC-MS はアジレント・テクノロジー株式会社製 8890 および 5977B を使用した。代替キャリアガスは窒素ガス (純度 99.9995%以上) および AIR TECH 製超高純度水素ガス発生装置 NM plus を用い

て発生させた水素ガスを用いた。水素ガス発生装置にはミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した精製水を使用した。

B.5 分析方法

ヘリウム使用時の分析条件として、カラムはアジレント・テクノロジー株式会社製 DB-17ms (長さ 30 m \times 内径 0.25 mm, 膜厚 0.15 mm) を、カラムオープン温度は、100°C で 0.5 分間保持後、30°C/min で 230°C まで、230°C から 310°C は 2°C/min で昇温後、310°C で 5 分間保持した。DB-17ms でクリセンが検出された場合は、SLB-ILPAH を用いた下記の条件でクリセンの定量を行う。クリセンの分析には Sigma-aldrich 製 SLB-ILPAH (長さ 20 m \times 内径 0.18 mm, 膜厚 0.05 mm) を 100°C で 5 分間保持後、20°C/min で 200°C まで、200°C から 300°C は 4°C/min で昇温後、300°C で 5 分間保持した。その他、共通の条件として、ガス流量は定流量モードの 1 mL/min に設定し、注入量は 1 μL でパルスドスプリットレスモードにて導入した。注入口温度、トランスファーライン温度およびイオン源温度はそれぞれ 300°C、300°C および 300°C とした。イオン化は電子イオン化法で、電子エネルギーは 70 eV とした。測定はスキャンモード (スキャン範囲: m/z 50-500) および選択イオンモニタリング (SIM) モードで実施した。

B.6 検量線、相対標準偏差および装置定量下限値の算出

検量線は、10、20、50、100、200、500、

1000 ng/mL (クレオソート油濃度換算で 0.2、0.4、1、2、4、10、20 µg/g、クレオソート油処理された木材濃度換算で 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 µg/g) となるよう、標準液を希釈し、調製した。

ヘリウムおよび水素は検量線最下点濃度 (10 ng/mL) の 5 回繰り返し測定、窒素は検量線最下点付近濃度 (20 または 50 ng/mL) の 3 回繰り返し測定における IS との面積比の相対標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) を併行精度とし、5 回もしくは 3 回試行の定量値の標準偏差 (σ) より 10σ を装置定量下限値 (Instrument Quantification Limit, IQL) として、各キャリアーガスで基準値と比較した。

B.7 製品への添加回収試験

各 PAHs が 10 (基準値相当)、5、1 µg/g となるように調製したクレオソート油試料 (OA、OB、OC)、並びに 3 (基準値相当)、1.5、0.3 µg/g となるように調製したクレオソート油処理された木材試料 (WA、WB、WC) により添加回収試験を行った。いずれも各試料 3 回試行し、各キャリアーガスで測定した。

B.8 製品からの抽出方法および試料調製

B.8.1 クレオソート油

クレオソート油 (OA、OB、OC) について、既法⁶⁾に基づき、下記の方法で抽出した。

試料 0.5 g を 15 mL PP 製遠沈管にとり、ヘキサン 3 mL を加え攪拌後、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 およびヘキサン 10

mL でコンディショニングした Sep-Pak Silica に全て負荷し、溶出液を採取した。さらに、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 に流した後、Sep-Pak Silica にジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 3 mL で溶出した。50 または 100 mL ナスフラスコに溶出液を合わせ、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 3 mL およびヘキサン 6 mL でコンディショニングした InertSep SAX (ジーエルサイエンス株式会社製) に負荷した後、ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL を流して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 で試験管に溶出し、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。これに内部標準混合溶液を 50 µL 加えて測定試料とした。

B.8.2 クレオソート油処理された木材

クレオソート油処理された木材 (WA、WB、WC) について、既法⁶⁾に基づき、下記の方法で抽出した。

試料 1 g をとり、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でろ過してナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。これを PP 遠沈管に移し、アセトンでナスフラスコを洗いこんだ後、窒素気流下で 1 mL 以下に濃縮した。以降は B.8.1 クレオソート油と同様に操作した。

C. 結果及び考察

C.1 キャリヤーガスの違いによる GC/MS 分析条件の検討

PAHs の改正試験法 (案) におけるヘリウムガス使用時の測定条件 B.5 を用いて、キャリヤーガスを水素および窒素に変更して測定したところ、カラム、ガス流量、オープン昇温条件等は変更することなく、十分な分離が得られた。また、マススペクトルについて、化合物によってはヘリウムと水素でスペクトルパターンが異なることがある。PAHs および IS のすべての化合物において、多少の強度比の大小はあるものの、フラグメンテーションパターンおよび基準ピークはどちらのキャリヤーガスを用いても同様であった (Fig. 2)。よって、定量イオンおよび定性イオンを変更する必要はなかった。ただし、窒素使用時は後述の注入方法の検討を行っても、感度不足からスキャンモードでの測定では明瞭なマススペクトルは得られなかった。

PAHs の改正試験法 (案) において、ヘリウムガス使用時の注入方法は通常のスプリットレスでも良好な感度が得られたが、パルスドスプリットレスを用いると、さらにピーク面積が増大したため、圧力と加圧時間を検討した。ヘリウムでは、圧力 70 kPa、170 kPa、350 kPa および 520 kPa、加圧時間 0.5、1 および 2 min と加圧注入した結果を Fig. 3 に示す。すべての化合物において 350 kPa 1 min におけるピーク面積が最も大きく、スプリットレスと比較して、BaP で 2.8 倍感度が上昇した。水素および窒素では圧力 70 kPa、170 kPa および 350 kPa、加圧時間 0.5、

1 および 2 min を検討した結果、水素使用時はどの化合物も 170 kPa および 350 kPa でほぼ同等で、スプリットレスと比較して約 2 倍程度だった (Fig. 4 (a))。窒素では化合物によって感度の上昇率が異なっていたが、概ね 350 kPa 1 および 2 min で高く、350 kPa 1 min では最大 7.0 倍 (BaA) 感度が上昇した (Fig. 4 (b))。さらに、4 種の IS についても PAHs と同様の傾向が見られた。これらの結果から、パルスドスプリットレスはどのキャリヤーガスでも感度の上昇が高かった 350 kPa 1 min に設定した。

窒素使用時のピーク面積は、ヘリウムと比較して PAHs および IS の約 1/900~1/170 となり、スキャンモードでの測定では明瞭な TIC クロマトグラムが得られなかった。よって、ヘリウムおよび水素と同じ条件の SIM モードでの測定により各化合物を検出した。

これらの検討より、キャリヤーガスを変更しても、カラム、ガス流量、オープン昇温条件等は変更することなく、対象化合物を測定できる分析条件を構築できた。各対象化合物に使用した IS、定量イオン、定性イオンおよび各キャリヤーガスにおける保持時間は Table 2 に、DB-17ms において得られたクロマトグラムを Fig. 5 に示す。

C.2 検量線および IQL

ヘリウムおよび水素は 10~1000 ng/mL、窒素は 10 または 20~1000 ng/mL の範囲で検量線を作成した。その結果、相関係数はヘリウムで 0.9998~1.000 (Fig. 6)、水素で 0.9999~1.000 (Fig.

7)、窒素で 0.9946~0.9999 (Fig. 8) といずれも 0.99 以上の良好な直線性が得られた。

検量線最下点付近濃度の繰り返し測定における相対標準偏差 (RSD) を算出した。その結果、ヘリウム、水素および窒素の RSD はそれぞれ 2.01~4.52%、0.765~3.15%、2.34~19.5%といずれのキャリアーガスにおいても 20%未満の良好な結果が得られた (Table 3)。また、IQL については、ヘリウムで 1.85~4.74 ng/mL、水素で 0.791~3.13 ng/mL、最も高い窒素で 15.0~98.4 ng/mL となり、窒素はヘリウムと比較して 3.4 倍~35 倍感度が低下した (Table 3)。ただし、窒素の IQL は製品濃度に換算すると、クレオソート油で 0.301~1.97 µg/g、クレオソート油処理された木材で 0.150~0.984 µg/g と基準値 (10 µg/g および 3 µg/g) の約 1/5 および 1/3 を下回る濃度で定量が可能であった。家庭用品規制法で有害物質に指定されている 3 化合物については、BaA の ILQ はクレオソート油および処理木材の両方の基準値の 1/10 未満であったが、BaP および DahA の ILQ はクレオソート油の基準値の 1/10 付近、処理木材の基準値の 1/5 付近であった。

本研究では、水素および窒素においてもヘリウムと同じカラムサイズおよびガス流量で測定したが、水素および窒素の最適条件としては、ガス流量をなるべく少なくする方が真空度や試料成分のイオン化効率の低下が抑えられ、感度はさらに良くなる⁷⁻⁹⁾。よって、必要に応じてガス流量の調整を行うことが望ましいと考えられた。

C.3 SLB IL-PAH におけるクリセンの定量

改正試験法 (案) に用いられるカラム DB-17ms では、クリセンと同 m/z を有するトリフェニレンのと分離ができないため、クリセンが検出された場合にはクリセンとトリフェニレンを分離できるカラム SLB-ILPAH を用いて定量を行う。そこで、DB-17ms と同様、SLB-ILPAH におけるクリセンの各キャリアーガスにおける検量線、検量線最下点濃度の繰り返し測定における RSD、IQL を算出した。その結果、どのキャリアーガスを用いても検量線の直線性は 0.995 以上で良好であった (Fig. 9)。窒素使用時について、DB-17ms による Scan モードでの測定では、感度不足から明瞭なマススペクトルは得られなかったが、SLB IL-PAH では Fig. 10 に示す通り、主なフラグメントイオンを観察することができた。検量線最下点付近濃度の繰り返し測定における RSD については、ヘリウム、水素および窒素それぞれ 1.92%、2.74%、5.65%といずれのキャリアーガスにおいても 10%未満の良好な結果が得られた (Table 3)。また、IQL についてはそれぞれ 2.39 ng/mL、4.08 ng/mL、9.96 ng/mL となり、現行基準値それぞれ 10 µg/g および 3 µg/g の約 1/50 および 1/30 を下回る濃度での定量が可能であった。

C.4 製品への添加回収試験結果

クレオソート油およびクレオソート油処理された木材を用いて添加回収試験を行った結果、ヘリウム、水素および窒素の回収率は、クレオソート油でそれぞれ 72.7~133%、71.4~124%、38.7~114%、

クレオソート油処理された木材で 66.0～169%、75.3～123%、55.4～111%となった (Table 4)。OC および WC の添加濃度は基準値の 1/10 だったので、窒素では LOQ 未満となる化合物が多かったが、ほとんどの結果は 70～130%の範囲に収まっていた。いずれのキャリアーガスを用いても同等の定量結果が得られていることから、キャリアーガスを変更しても、基準値の判定が可能であることが明らかになった。

SLB-ILPAH の分析では試料マトリックス等の影響で保持時間のズレが生じ、IS-1 および IS-2 を用いた保持指標により定性を行っているが、保持時間のズレが各キャリアーガスで異なるか検討した結果、クリセンの標準物質および試料を約 20 回連続でそれぞれ測定した保持時間のズレ (最初と最後の試料の保持時間の差) は、ヘリウムで 0.099 min および 0.043 min、水素で 0.057 min および 0.014 min、窒素で 0.057 min および 0.015 min とヘリウムガス使用時に大きく、いずれも試料より標準物質の方がズレが大きい傾向がみられた。

D. まとめ

家庭用品規制法において有害物質に指定されているクレオソート油を含有する家庭用の木材防腐剤及び木材防虫剤、並びにクレオソート油及びその混合物で処理された家庭用の防腐木材及び防虫木材中のジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセンおよびベンゾ[a]ピレンの改正試験法 (案) に基づき、GC/MS 分析時のヘリウム代替キャリアーガスとし

て、水素および窒素の適用性について検討した。その結果、キャリアーガスを変更しても、カラム、ガス流量、オープン昇温条件等に変更することなく、10 種の対象化合物が測定できることが明らかになった。そして、添加回収試験の結果、いずれのキャリアーガスを用いても、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセンおよびベンゾ[a]ピレンは、現行基準値 (木材防腐剤及び木材防虫剤: 10 $\mu\text{g/g}$ 、防腐木材及び防虫木材: 3 $\mu\text{g/g}$) を下回る濃度での定量が可能であり、対象製品の基準値の適合判定は可能であった。ただし、窒素使用時は感度の低下が著しいため、それぞれ機器の状況に応じた条件設定には注意が必要である。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) Maiko Tahara, Tsuyoshi Kawakami, Yoshiaki Ikarashi: GC-MS analysis of primary aromatic amines originated from azo dyes in commercial textile or leather products using helium alternative carrier gases. *Journal of AOAC INTERNATIONAL* (2023).

E2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明: 家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対応した繊維製品中のディルドリンおよび DTTB の試験法に関する検討. 第 60 回全国衛生化学技術協議会年会, 福島 (2023.11)

- 2) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明: 繊維製品中のディルドリンおよび DTTB の GC-MS 分析におけるヘリウム代替キャリアガスの利用. 日本薬学会第 144 年会, 神奈川 (2024.3)
- 5) 小泉善樹: ヘリウムの世界需給と日本の調達見通し, 2019年度ISSPワークショップ「ヘリウム危機の現状と今後の課題」, <https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/koizumipp.pdf>

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) 昭和四十八年法律第百十二号: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- 2) 昭和四十九年厚生省令第三十四号: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則別表第1 (第1条関係)
- 3) 厚生労働省医薬・生活衛生局 医薬品審査管理課: 家庭用品中の有害物質試験法について, 薬生薬審発0328第5号 (令和4年3月28日)
- 4) 大家泉: ヘリウム需要の見通し, 高圧力の科学と技術, 22, 185-190, 2012.
- 5) Iwaki Nishi, Taichi Yoshitomi, Fumi Nakano, Hitoshi Uemura, Maiko Tahara, Tsuyoshi Kawakami: Development of a safer and improved analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote products. *Journal of Chromatography A*, 1698, 464007 (2023).
- 6) 窒素をキャリアーガスとする低圧GC/MSによる水道水中のハロ酢酸類, およびホルムアルデヒド及びフェノール類の定量, *BUNSEKI KAGAKU*, 64(9), 705-
- 7) 家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究, ヘリウム不足に対応した有害物質試験法に関する研究, 令和 2 年度 分担研究報告書 (20KD2001).
- 8) 家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究, ヘリウム不足に対応した有害物質試験法に関する研究, 令和 3年度 分担研究報告書 (20KD2001).

Table 1 対象化合物の概要

	PAHs	abbr.	CAS No.	Molecular mass	Molecular formula	Regulated PAHs		
						Japan* ¹	EU* ²	EPA* ³
1	Benz[a]anthracene	BaA	56-55-3	228.29	C ₁₈ H ₁₂	○	○	○
2	Chrysene	CRY	218-01-9	228.29	C ₁₈ H ₁₂		○	○
3	Benzo[b]fluoranthene	BbF	205-99-2	252.31	C ₂₀ H ₁₂		○	○
4	Benzo[k]fluoranthene	BkF	207-08-9	252.31	C ₂₀ H ₁₂		○	○
5	Benzo[j]fluoranthene	BjF	205-82-3	252.31	C ₂₀ H ₁₂		○	
6	Benzo[e]pyrene	BeP	192-97-2	252.31	C ₂₀ H ₁₂		○	
7	Benzo[a]pyrene	BaP	50-32-8	252.31	C ₂₀ H ₁₂	○	○	○
8	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	193-39-5	276.33	C ₂₂ H ₁₂			○
9	Dibenz[a,h]anthracene	DahA	53-70-3	278.35	C ₂₂ H ₁₄	○	○	○
10	Benzo[ghi]perylene	BghiP	191-24-2	276.33	C ₂₂ H ₁₂			○
IS-1	Benz[a]anthracene- <i>d</i> ₁₂	BaA- <i>d</i> ₁₂	1718-53-2	240.36	C ₁₈ D ₁₂			
IS-2	Chrysene- <i>d</i> ₁₂	CRY- <i>d</i> ₁₂	1719-03-5	240.36	C ₁₈ D ₁₂			
IS-3	Benzo[b]fluoranthene- <i>d</i> ₁₂	BbF- <i>d</i> ₁₂	93951-98-5	264.38	C ₂₀ D ₁₂			
IS-4	Benzo[a]pyrene- <i>d</i> ₁₂	BaP- <i>d</i> ₁₂	63466-71-7	264.38	C ₂₀ D ₁₂			

*¹: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律

*²: EUにおけるREACH規則の付属書XVII (制限物質)

*³: EPAにおける優先汚染物質

Table 2 対象化合物の定量パラメーターおよび
DB-17ms を用いた各キャリアーガスにおける保持時間

PAHs	IS	Quantitative ion (m/z)	Qualification ion (m/z)	Retention time (min)		
				He	H ₂	N ₂
1 BaA	BaA- d_{12}	228	226	15.09	12.25	14.82
2 CRY	BaA- d_{12}	228	226	15.58	12.66	15.31
3 BbF	BbF- d_{12}	252	250	22.82	18.88	22.48
4 BkF	BbF- d_{12}	252	250	23.02	19.07	22.68
5 BjF	BbF- d_{12}	252	250	23.26	19.26	22.91
6 BeP	BaP- d_{12}	252	250	25.64	21.39	25.29
7 BaP	BaP- d_{12}	252	250	26.04	21.76	25.68
8 IcdP	BaP- d_{12}	276	274	34.85	29.99	34.47
9 DahA	BaP- d_{12}	278	139	35.15	30.33	34.76
10 BghiP	BaP- d_{12}	276	274	37.40	32.38	37.01
IS-1 BaA- d_{12}	—	240	236	14.93	12.12	14.67
IS-2 CRY- d_{12}	—	240	236	15.40	12.51	15.14
IS-3 BbF- d_{12}	—	264	260	22.61	18.70	22.27
IS-4 BaP- d_{12}	—	264	260	25.82	21.56	25.46

Table 3 各キャリアガスにおける RSD および IQL の比較

PAHs	He		H ₂			N ₂		
	RSD ^{a)} (%)	IQL ^{b)} (ng/mL)	RSD (%)	IQL (ng/mL)	Ratio ^{c)}	RSD (%)	IQL (ng/mL)	Ratio
1 BaA	4.52	4.41	0.983	0.904	0.21	2.34	15.0	3.4
2 CRY	4.46	4.15	2.36	2.36	0.57	13.1	40.5	9.8
3 BbF	3.71	3.72	1.28	1.22	0.33	16.4	98.4	26
4 BkF	2.01	1.85	1.50	1.42	0.77	15.2	65.5	35
5 BjF	3.58	3.11	2.09	1.92	0.62	11.4	67.9	22
6 BeP	2.46	2.39	1.75	1.88	0.79	14.0	41.3	17
7 BaP	2.46	3.19	3.15	3.13	0.98	14.7	53.1	17
8 IcdP	3.40	3.73	2.19	2.21	0.59	8.22	59.1	16
9 DahA	2.54	2.58	1.69	1.48	0.57	19.5	44.1	17
10 BghiP	4.34	4.74	0.765	0.791	0.17	14.1	62.2	13
2 ^{d)} CRY	1.92	2.39	2.74	4.08	1.71	5.65	9.96	4.2

^{a)} RSD: Relative standard deviation (%)

^{b)} IQL: Instrument Quantification Limit (μg/g)

^{c)} Ratio of He IQL to 1

^{d)} Results of analysis using SLB-ILPAH

Table 4 (a) クレオソート油および (b) クレオソート油処理された木材を用いた添加回収試験結果

	BaA	CRY ^{a)}	BbF	BkF	BjF	BeP	BaP	IcdP	DahA	BghiP
He	OA	82.8	97.3	83.4	81.1	72.7	83.6	76.9	88.7	81.5
	OB	88.6	99.4	91.6	89.4	79.3	88.7	81.1	94.4	87.8
	OC	120	111	126	126	107	105	96.4	130	124
	OA	1.3	0.81	1.7	2.2	1.8	0.94	1.4	0.74	1.9
	OB	1.2	1.2	1.3	1.1	0.63	1.5	1.9	1.3	1.7
	OC	3.0	1.8	6.9	8.3	6.9	12	4.8	3.6	4.7
	OA	85.4	95.8	82.7	83.5	80.6	72.0	81.0	73.6	73.3
	OB	92.6	94.2	87.7	89.7	86.9	75.9	88.7	79.9	77.5
	OC	124	108	103	114	108	87.9	115	97.2	87.6
	OA	1.4	3.6	0.99	0.60	0.25	0.23	1.2	2.8	2.7
	OB	1.3	3.6	1.4	1.2	1.7	1.9	2.0	3.2	3.8
	OC	0.51	5.6	1.3	0.54	0.52	1.0	0.37	0.98	1.0
N₂	OA	1.0	0.98	0.99	1.0	1.1	0.86	1.1	0.83	0.90
	OB	1.0	0.95	0.96	1.0	1.1	0.86	1.1	0.85	0.88
	OC	1.0	0.97	0.82	0.91	1.0	0.84	1.2	0.75	0.71
	OA	72.7	94.2	73.3	81.3	64.6	87.5	79.2	63.0	66.1
	OB	74.3	105	68.9	85.9	69.2	82.8	69.3	56.1	47.2
	OC	71.3	114	—	—	—	91.1	—	—	38.7
	OA	6.8	0.41	2.8	3.3	2.2	7.2	11	6.0	14
	OB	1.4	0.94	4.9	6.2	7.4	8.3	28	9.1	32
	OC	8.3	3.0	—	—	—	37	—	—	36
	OA	0.88	0.97	0.88	1.0	0.89	1.0	1.0	0.71	0.81
	OB	0.84	1.1	0.75	0.96	0.87	0.93	0.85	0.59	0.54

^{a)} Results of analysis using SLB-ILPAH

^{b)} Additive concentration, OA: 10 µg/g, OB: 5 µg/g, OC: 1 µg/g

^{c)} RSD: Relative standard deviation (%; n=3)

—: Not calculated (below the lower limit of quantitation)

Table 4 (続き) (a) クレオソート油および (b) クレオソート油処理された木材を用いた添加回収試験結果

	BaA	CRY ^{a)}	BbF	BkF	BjF	BeP	BaP	IcdP	DahA	BghiP	
He	WA	81.4	94.3	78.1	73.7	66.0	114	77.0	92.0	93.8	98.7
	WB	86.2	96.1	86.6	85.0	77.1	102	80.5	86.0	88.6	92.0
	WC	126	94.7	133	151	140	119	114	144	149	169
RSD (%) ^{b)}	WA	3.3	2.3	3.9	1.4	4.2	20	4.2	9.0	19	10
	WB	1.6	0.69	0.84	2.0	1.5	2.6	1.9	6.4	5.4	6.4
	WC	1.1	8.9	1.7	2.1	3.7	5.9	0.75	5.3	5.1	4.7
H₂	WA	84.7	83.4	83.6	81.7	77.7	89.8	78.3	75.3	81.2	83.5
	WB	88.0	83.8	84.7	83.5	79.8	85.6	82.2	78.0	81.2	82.3
	WC	123	104	107	111	109	98.9	109	109	106	107
RSD (%)	WA	1.5	1.4	2.1	2.9	3.7	1.5	2.1	1.5	1.6	3.1
	WB	1.1	10	2.4	3.4	3.1	3.2	3.0	1.3	1.5	0.98
	WC	0.72	2.8	0.82	1.8	2.4	1.7	0.59	1.0	1.9	4.2
Ratio	WA	1.0	0.89	1.1	1.1	1.2	0.79	1.0	0.82	0.87	0.85
	WB	1.0	0.87	0.98	0.98	1.0	0.84	1.0	0.91	0.92	0.89
	WC	0.97	1.1	0.80	0.73	0.78	0.83	0.95	0.76	0.71	0.63
N₂	WA	84.6	91.2	96.7	91.6	77.0	92.2	83.7	83.6	91.1	85.1
	WB	104	97.0	111	83.3	68.7	108	97.8	101	91.8	94.6
	WC	104	81.1	—	—	—	—	—	—	—	—
RSD (%)	WA	18.1	0.74	18	16	32	11	3.7	23	9.8	19
	WB	4.1	2.1	6.8	14	19	12	18	12	12	13
	WC	6.2	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—
Ratio	WA	1.0	0.97	1.2	1.2	1.2	0.81	1.1	0.91	0.97	0.86
	WB	1.2	1.0	1.3	0.98	0.89	1.1	1.2	1.2	1.0	1.0

^{a)} Results of analysis using SLB-ILPAH

^{b)} Additive concentration, WA: 3 µg/g, WB: 1.5 µg/g, WC: 0.3 µg/g

^{c)} RSD: Relative standard deviation (% , n=3)

—: Not calculated (below the lower limit of quantitation)

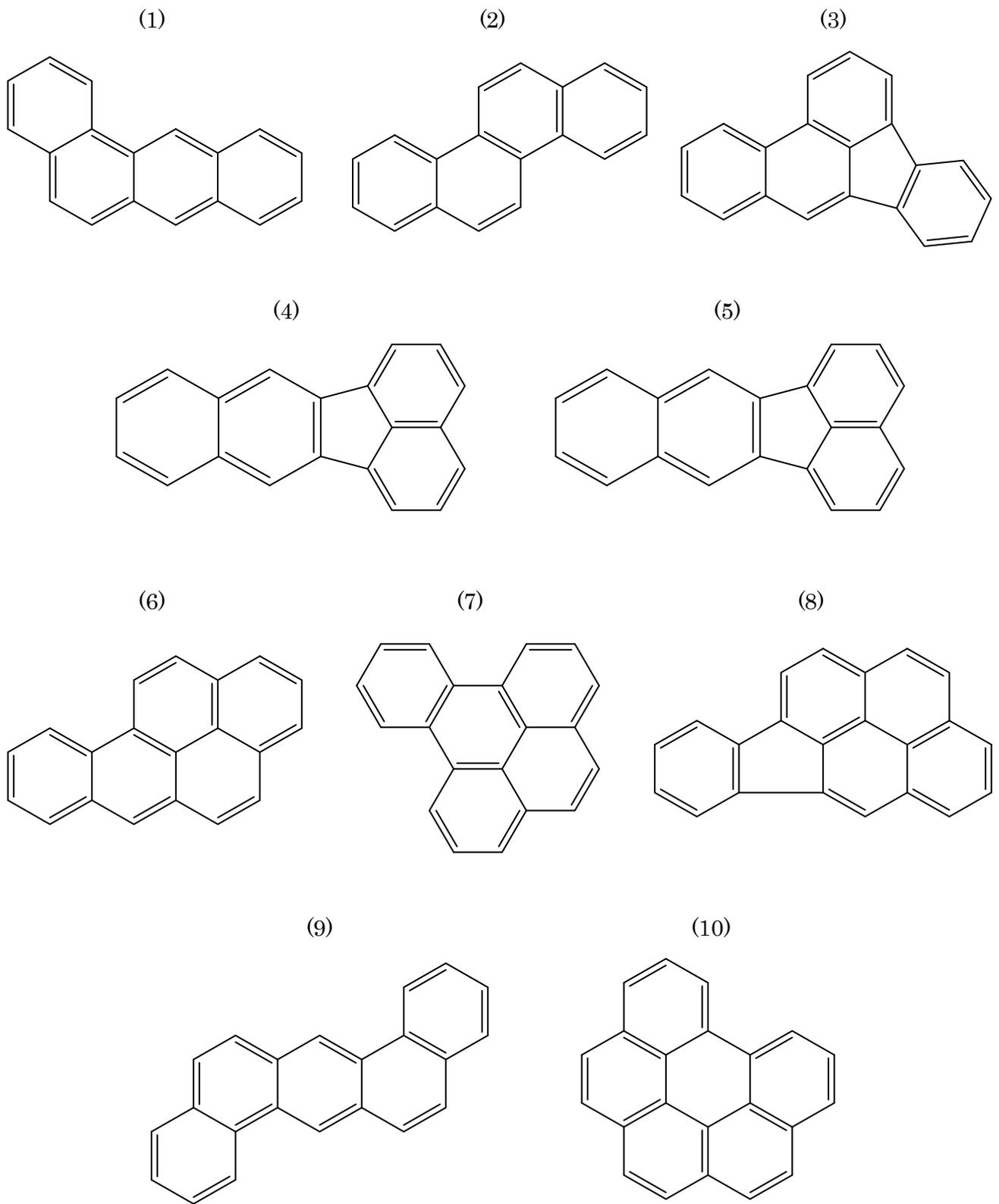


Fig. 1 PAHs の構造式 (番号は Table 1 に対応)

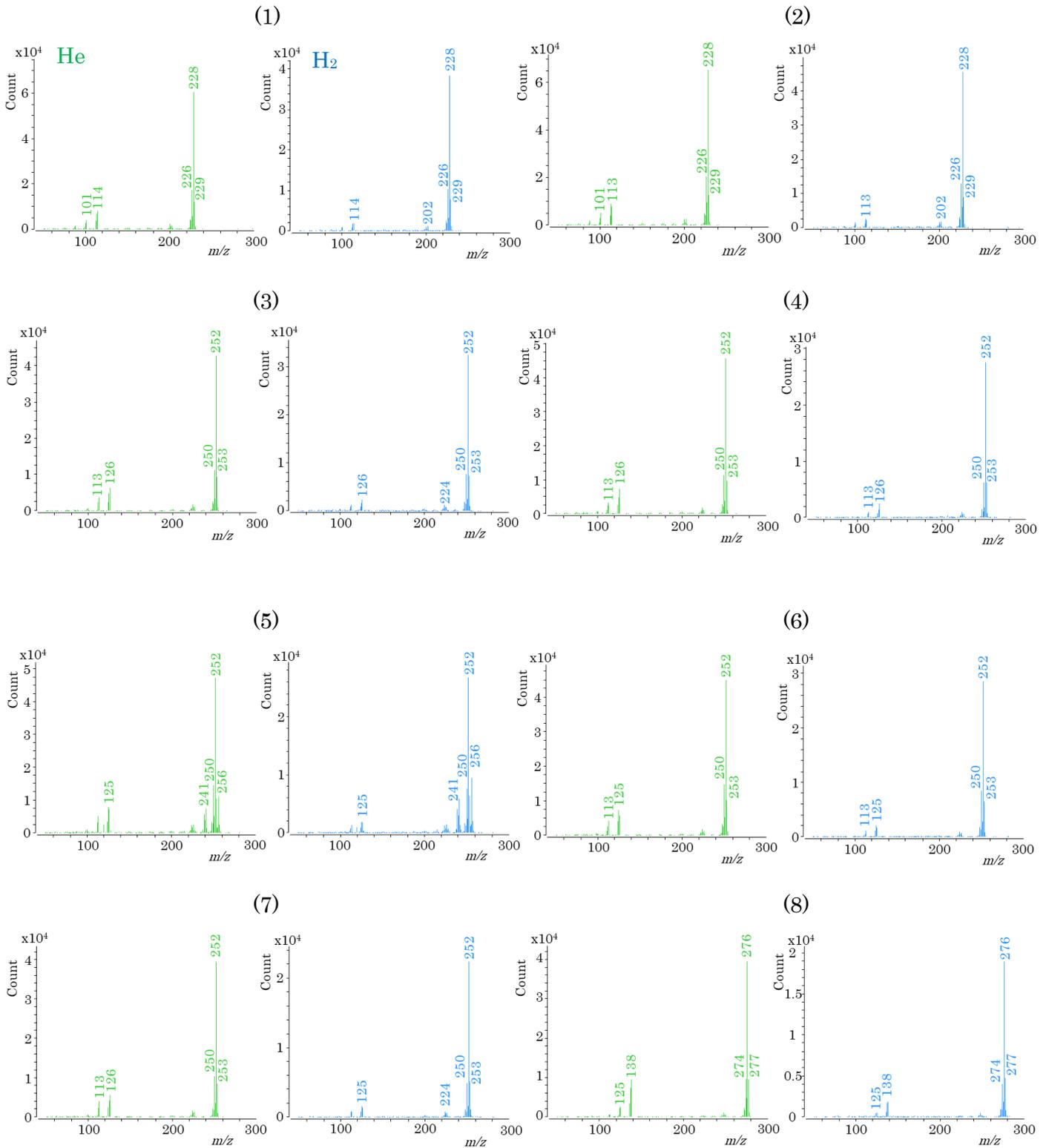


Fig. 2 ヘリウム (左) および水素 (右) における測定対象化合物のマススペクトルの比較 (番号は Table 1 に対応、各 PAHs 濃度: 1000 ng/mL)

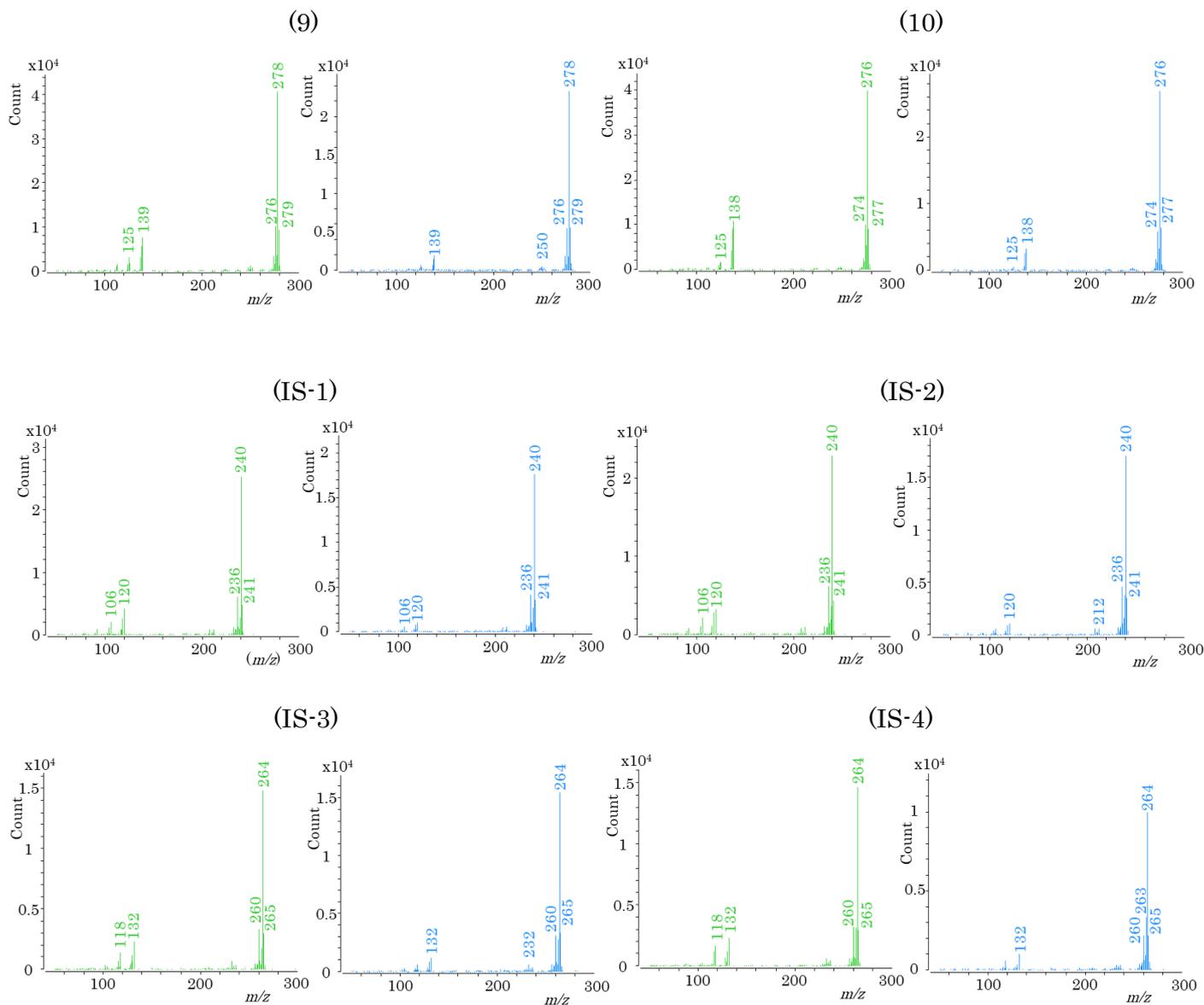


Fig. 2 (続き) ヘリウム (左) および水素 (右) における測定対象化合物のマススペクトルの比較 (番号は Table 1 に対応、各 PAHs 濃度: 1000 ng/mL)

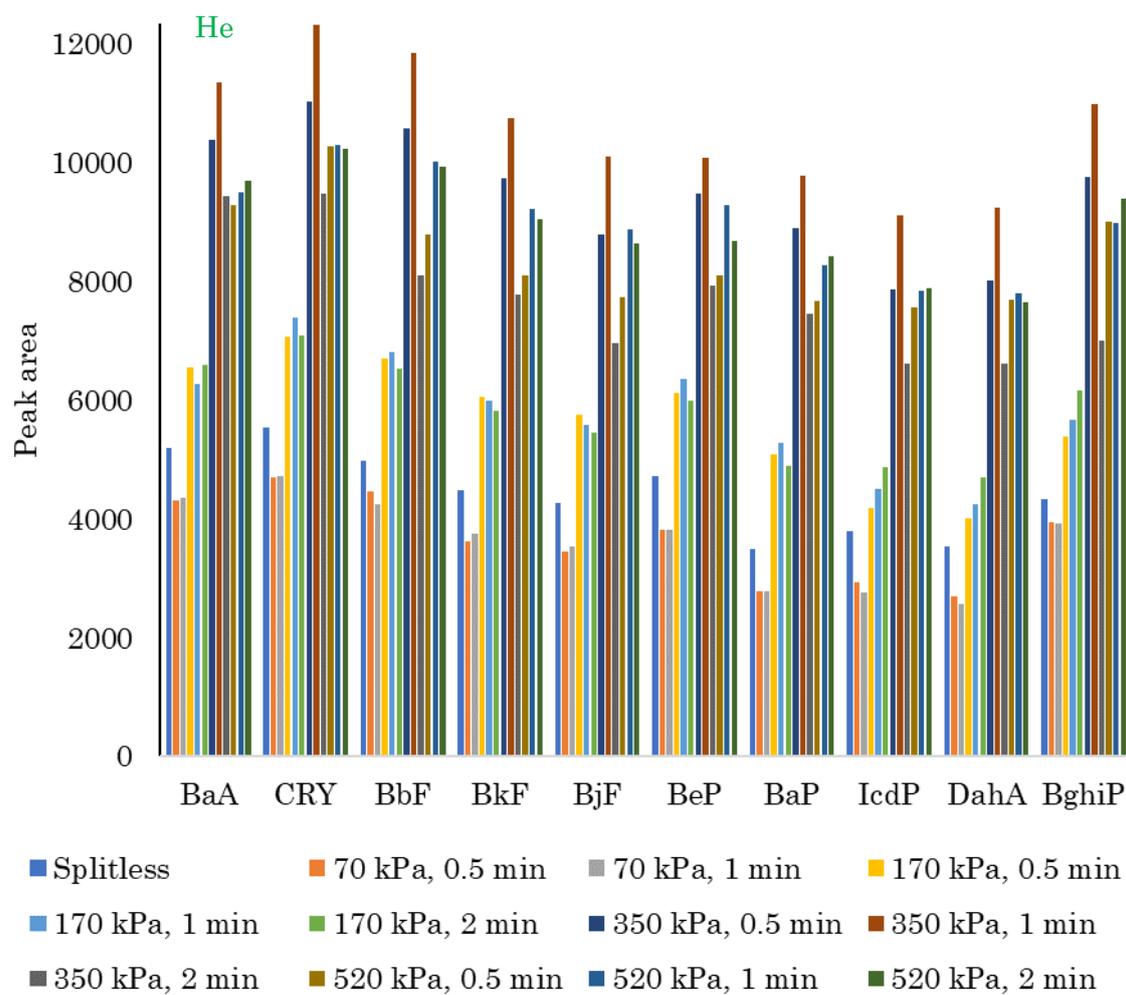


Fig. 3 ヘリウム使用時のパルスドスプリットレスの検討におけるピーク面積の比較 (PAHs 濃度各 20 ng/mL)

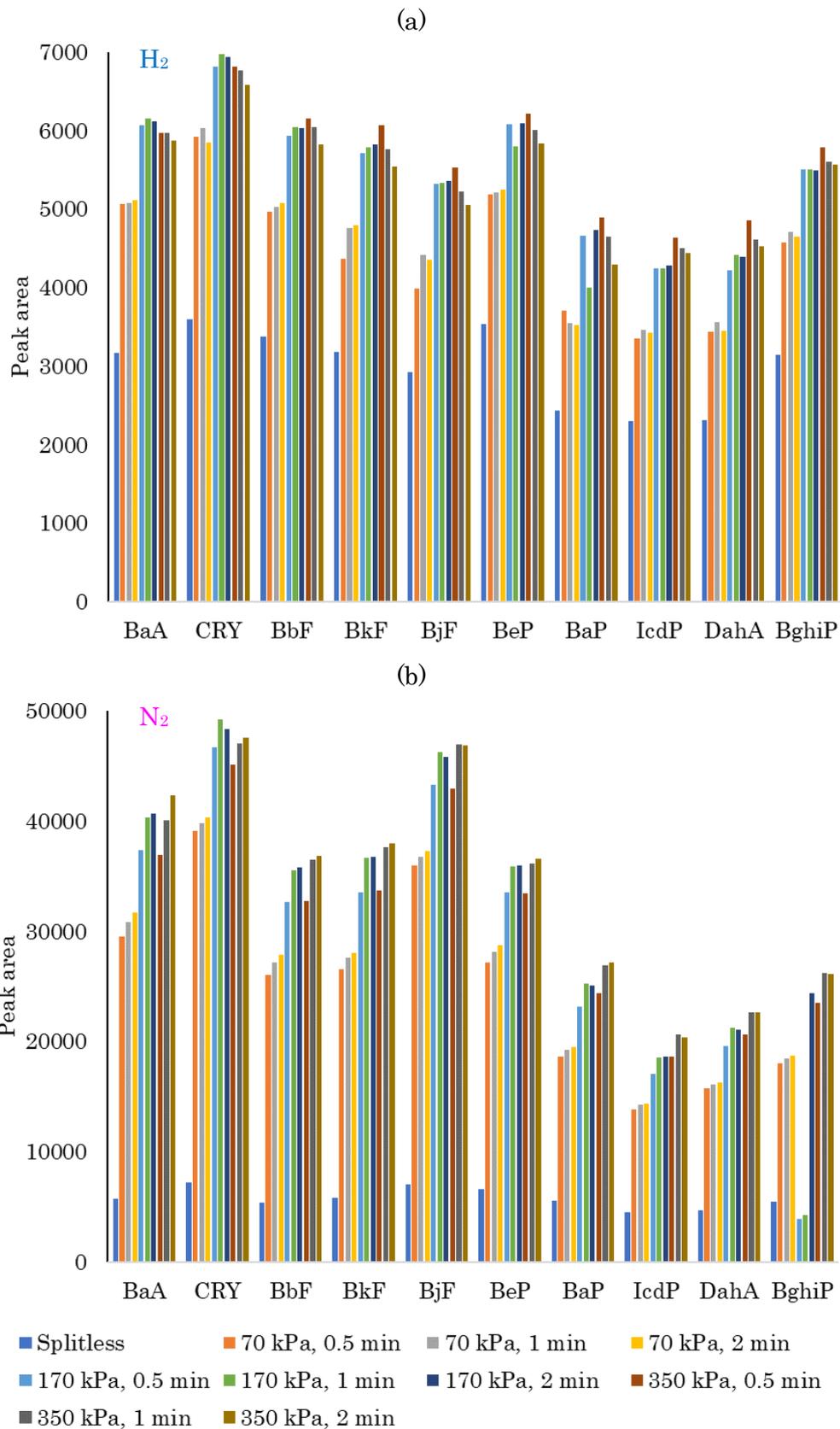


Fig. 4 (a) 水素および (b) 窒素使用時のパルスドスプリットレスの検討におけるピーク面積の比較 (凡例共通、PAHs 濃度各 (a) 20 ng/mL、(b) 10 µg/mL)

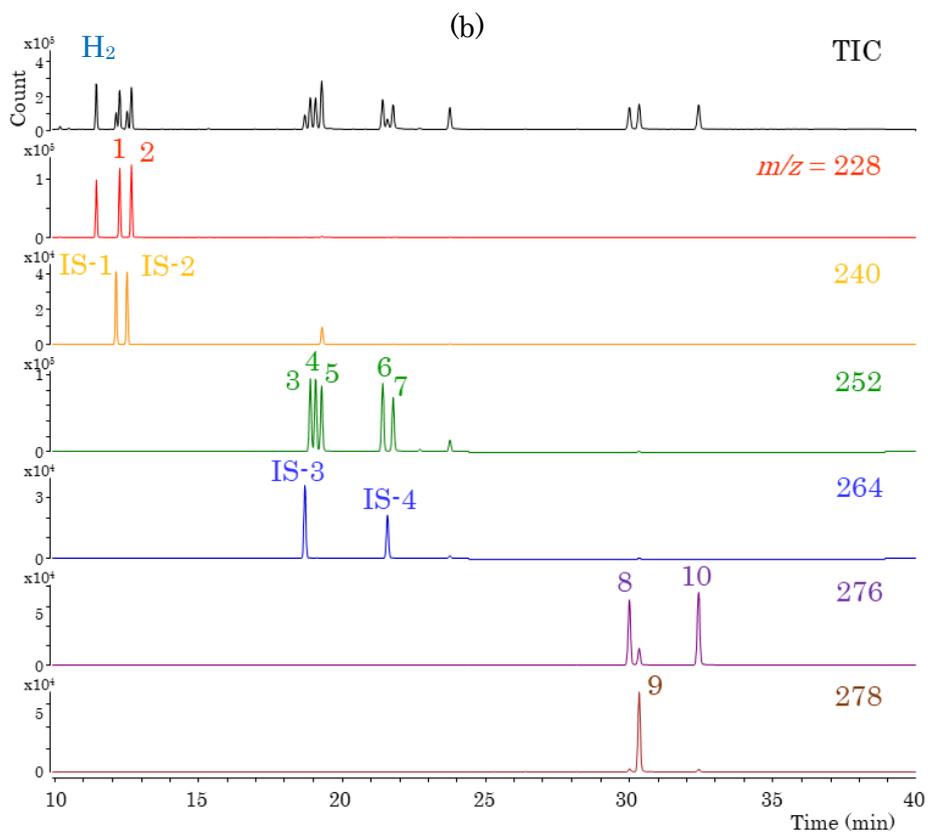
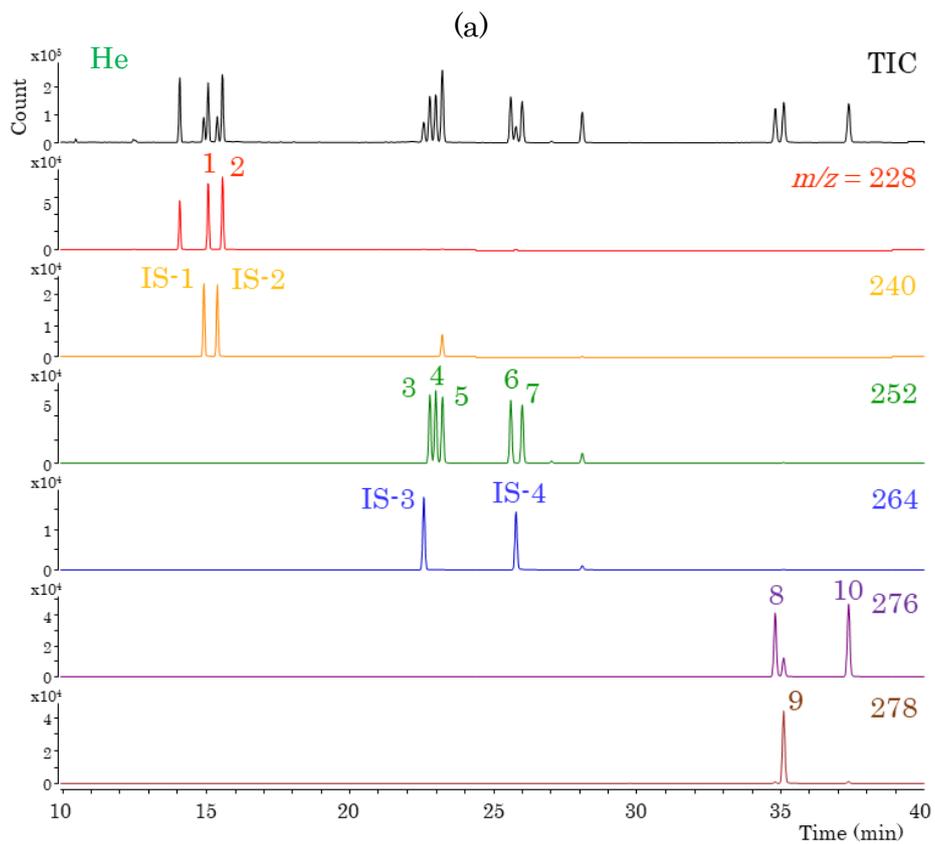


Fig. 5 各キャリアガスにおけるクロマトグラム (a) ヘリウム、(b) 水素および (c) 窒素上から順に、スキャンモードの TIC、SIM モードの各定量イオン (番号は Table 1 に対応)

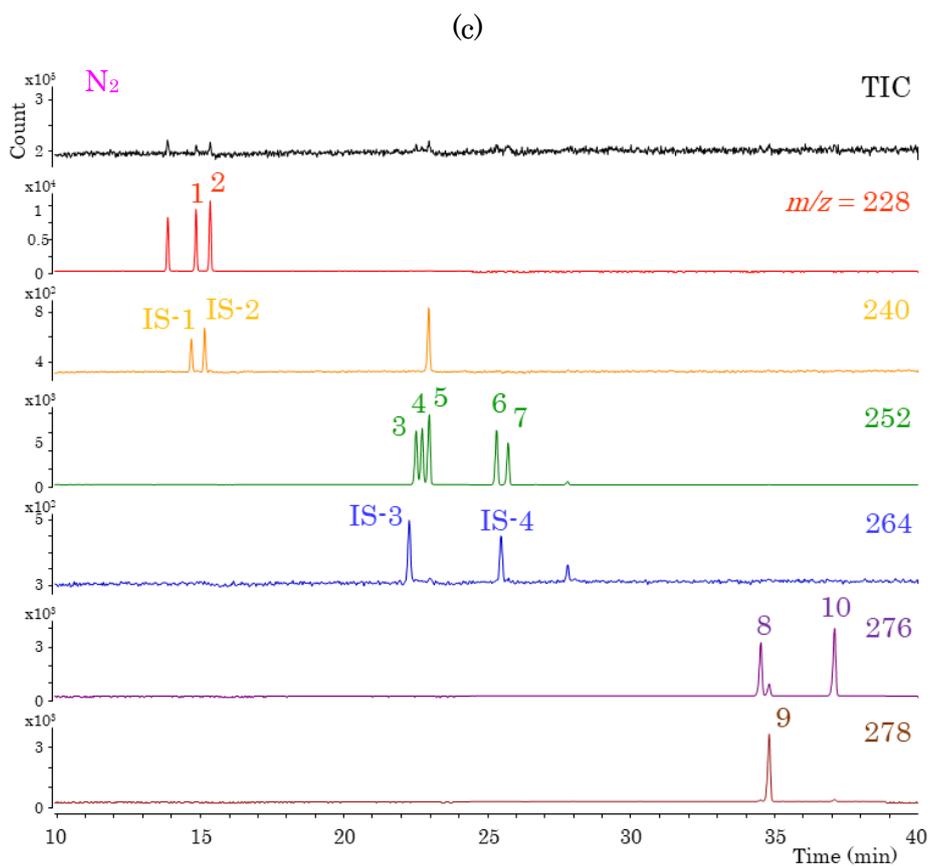


Fig. 5 (続き) 各キャリアガスにおけるクロマトグラム (a) ヘリウム、(b) 水素および (c) 窒素
上から順に、スキャンモードの TIC、SIM モードの各定量イオン (番号は Table 1 に対応)

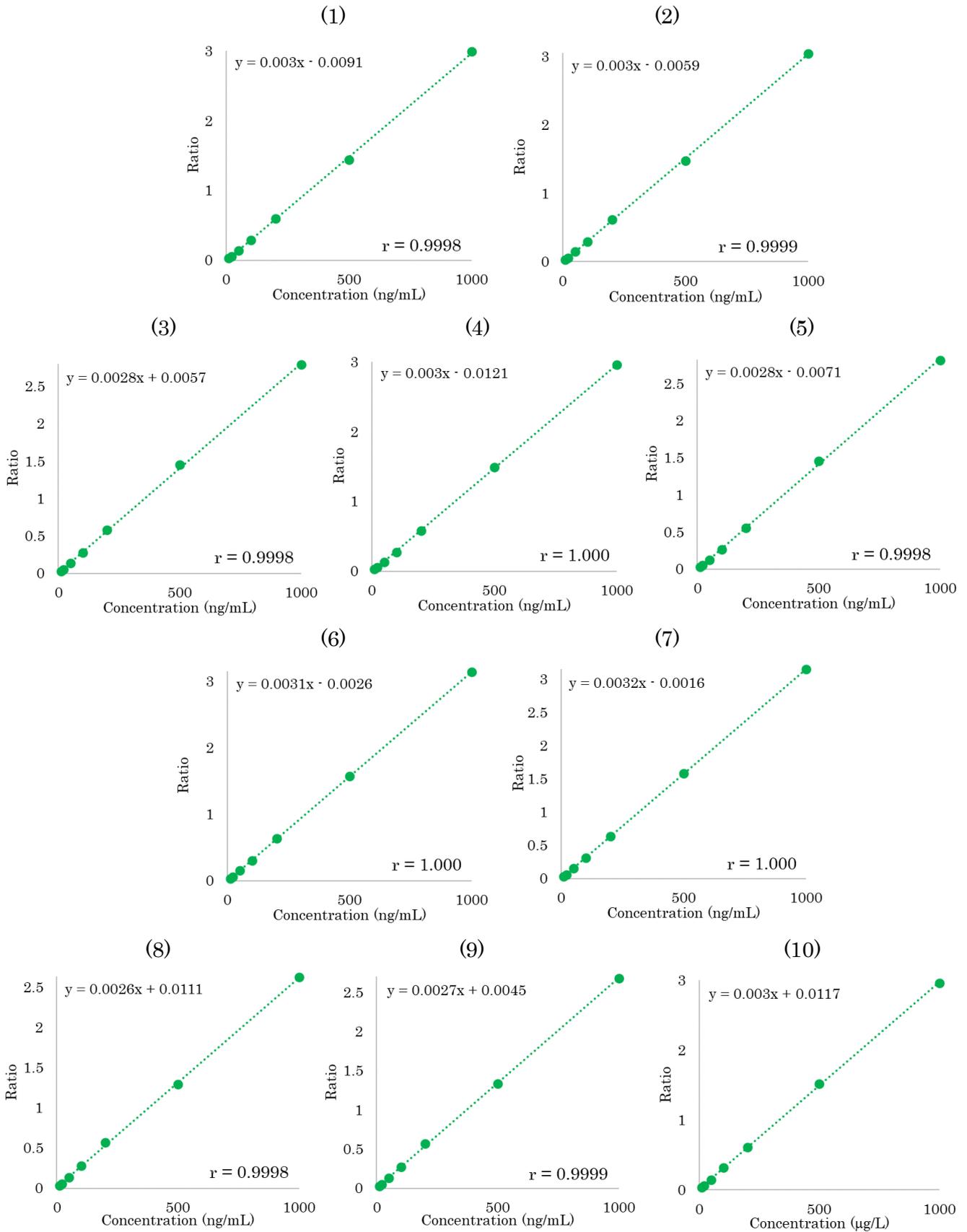


Fig. 6 DB-17ms によるヘリウム使用時の測定対象化合物の検量線および相関係数
(番号は Table 1 に対応、範囲: 10~1000 ng/mL)

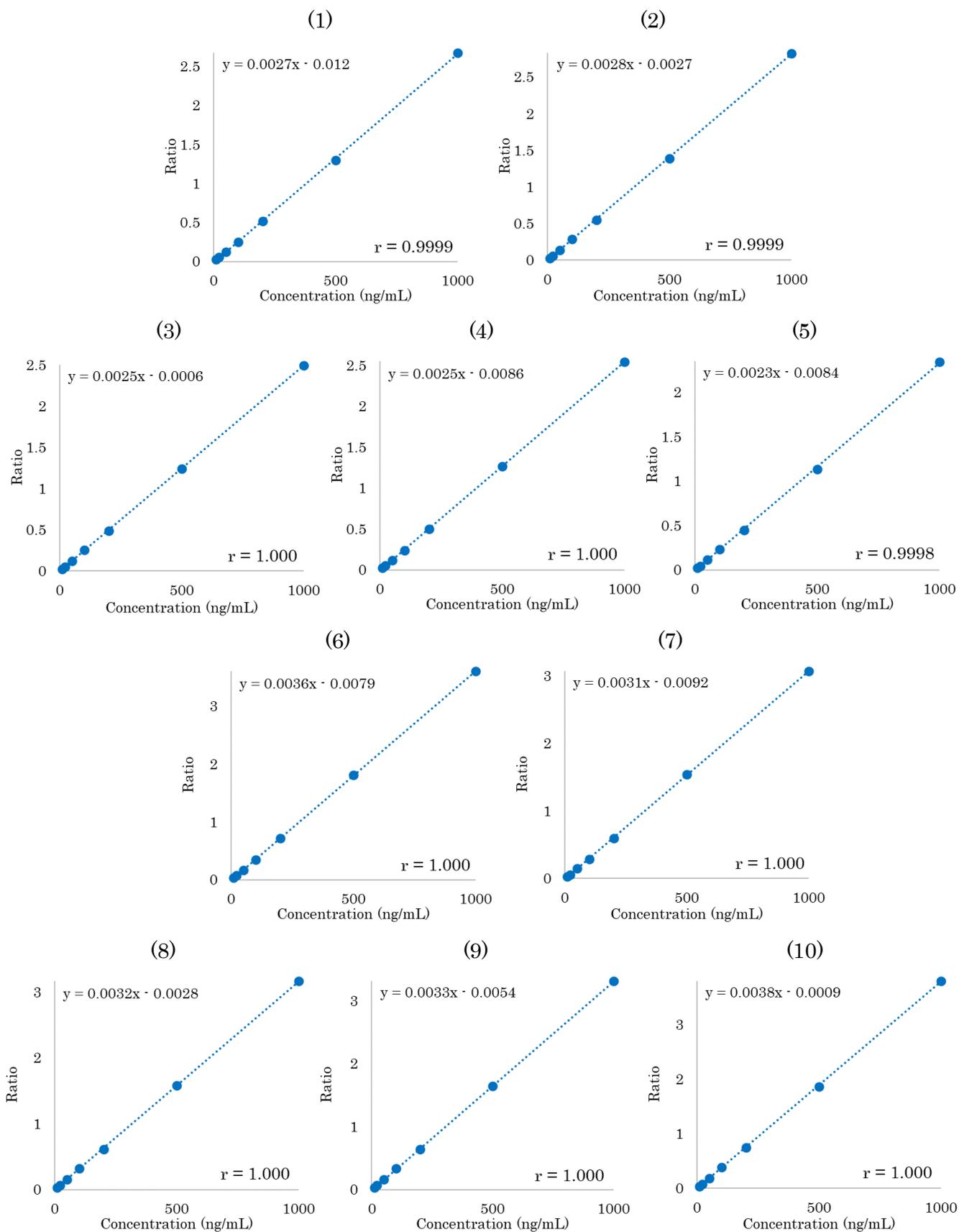


Fig. 7 DB-17ms による水素使用時の測定対象化合物の検量線および相関係数
(番号は Table 1 に対応、範囲: 10~1000 ng/mL)

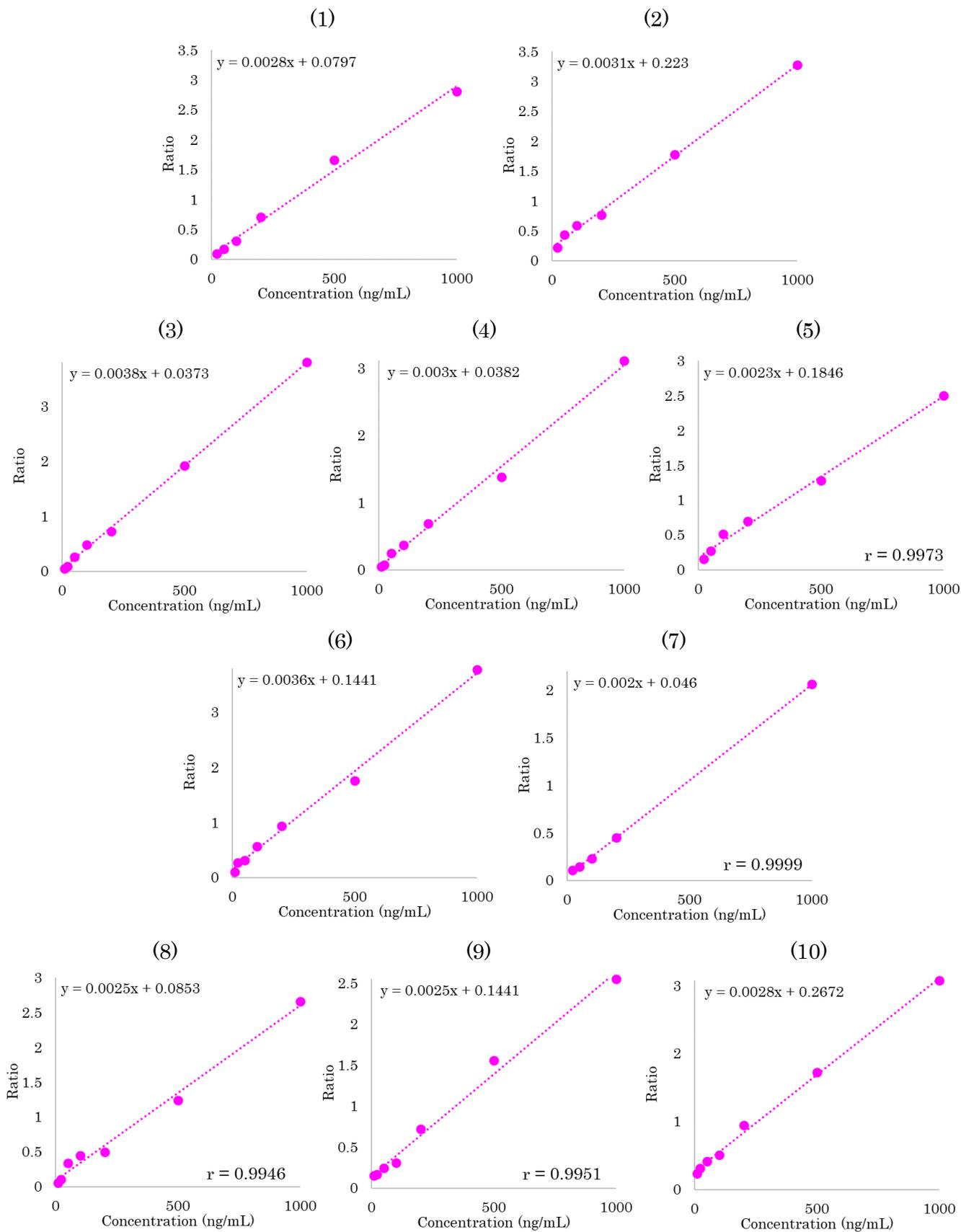


Fig. 8 DB-17ms による窒素使用時の測定対象化合物の検量線および相関係数
(番号は Table 1 に対応、範囲: 10 または 20~1000 ng/mL)

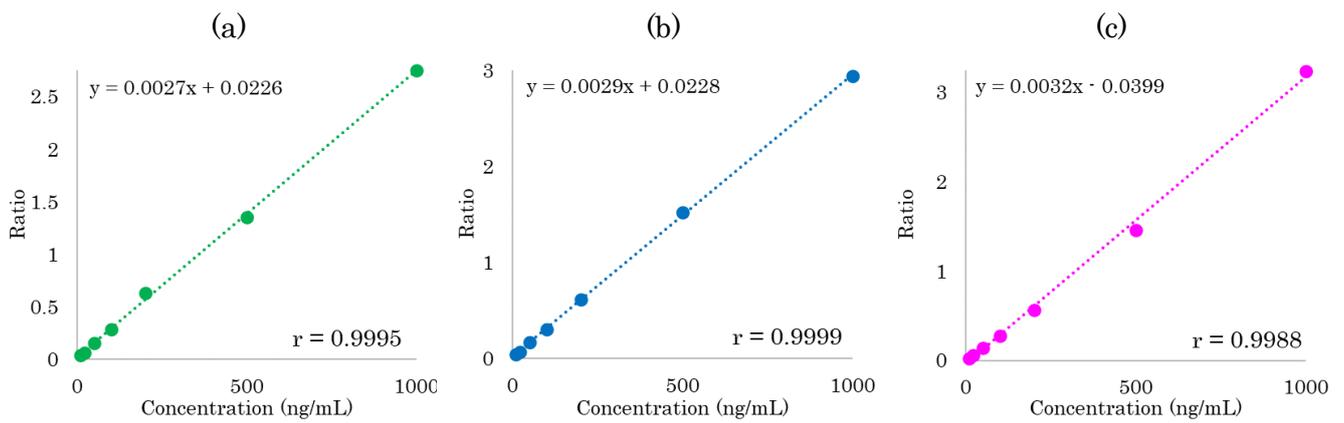


Fig. 9 SLB-ILPAH によるクリセンの検量線および相関係数
(a) ヘリウム、(b) 水素および (c) 窒素 (範囲: 10~1000 ng/mL)

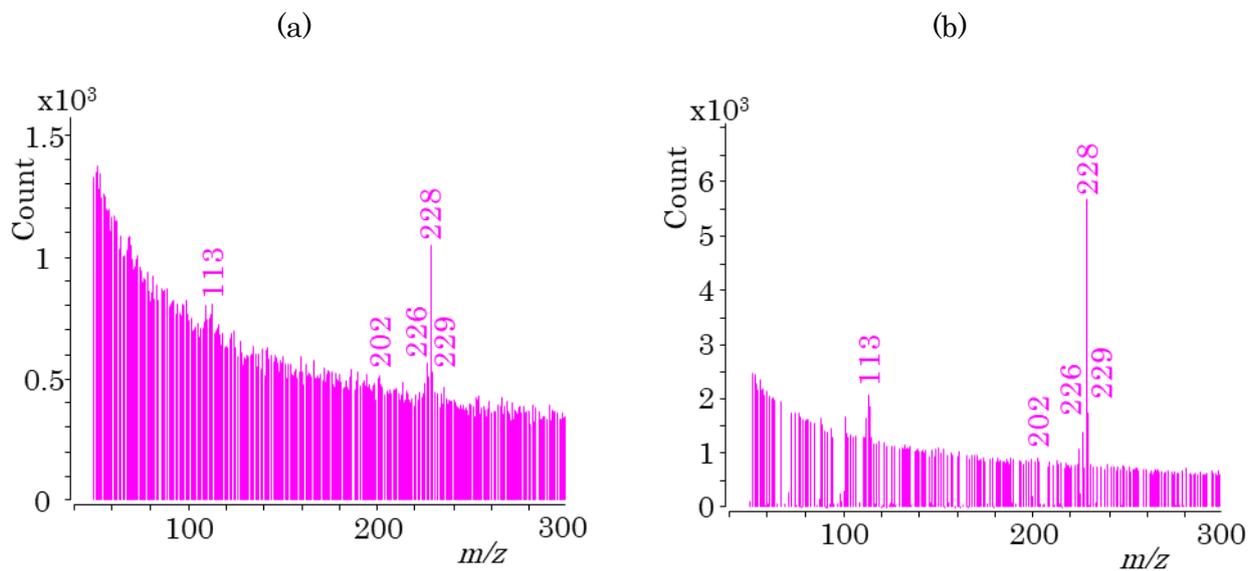


Fig. 10 窒素使用時のカラムの違いによるクリセンのマススペクトルの比較
(a) DB-17ms および (b) SLB-ILPAH (濃度: 1000 ng/mL)