

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）
R7 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

未規制物質の分析法開発と実態に関する研究（キノリン）

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

令和 6 年から運用を開始した「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」（家庭用品規制法）における規制に係る「検討対象物質選定スキーム」にて、詳細評価対象物質の一つとして、キノリンが選定されている。本研究は、キノリン及びキノリン誘導体（キノリン類）の分析法を確立し、国内に流通するクレオソート油および防腐・防虫剤中のキノリン類濃度の実態を明らかにすることを目的とした。

本研究では、GC-MS を使用した分析法を確立し、キャリアガスには高速分析が可能な水素を採用した。この方法により、低濃度（0.03 µg/mL）の定量下限値を確保しつつ、GC-MS の分析時間を短縮することに成功した。また、シリカゲルカートリッジによる精製法を検討し、妨害物質を効果的に除去することで正確な定量を実現した。これらの検討結果を基に考案した分析法の回収率試験では、いずれのキノリン類もほぼ 100%の回収率が得られた。

国内に流通するクレオソート油 2 製品とその他の防腐・防虫剤 8 製品を調査した結果、その他の防腐・防虫剤のうち 1 製品から微量のキノリン（3.6 µg/g）が検出された。一方、クレオソート油には約 7%（w/w）の高濃度でキノリンが含まれていることが確認され、既報の濃度と一致する結果が得られた。また、その他の分析対象としたキノリン類についても、クレオソート油から分析対象としたすべてのキノリン類が検出された。

本研究で分析対象としたキノリン類のうち、キノリン及びイソキノリン以外の化合物については、政府による GHS 分類が未実施であるため、今後予定される曝露評価の結果に基づいてこれらの化合物の有害性を検討する必要があると考えられた。

A. 研究目的

キノリンはナフタレンの 1 位の炭素が

窒素に置換した化合物である。キノリンは国際がん研究機関（IARC）による発が

んリスク分類で 1B（ヒトに対して発がん性がある可能性がある）に分類されおり¹⁾、我が国の毒物及び劇物取締法では劇物に指定されている。また、欧州連合（EU）における化学物質の登録、評価、認可及び制限（REACH 規則）の附属書 XVII の Entry 72 において皮膚に接触する繊維製品中の制限値が 50 mg/kg と定められている²⁾。

わが国では令和 6 年に、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」（家庭用品規制法）における規制に係る「検討対象物質選定スキーム」の運用が開始された。キノリンは、当該スキームで選定された詳細評価対象物質の一つであり、国内流通品の実態調査等を行う必要がある。

家庭用品規制法では現在、クレオソート油及びその処理木材に含まれる 3 種の多環芳香族炭化水素類が規制されているところだが、クレオソート油中にはキノリンが約 20,000 mg/kg の高濃度で含有されていることが報告されている³⁾（Wright et al. 1985）。一方で、現在わが国で流通するクレオソート油やその他の防腐・防虫剤に含まれるキノリン濃度の実態は不明であることから、それらを明らかにする必要がある。

本研究では、クレオソート油及びその代替防腐・防虫剤中のキノリン及びキノリン誘導体（キノリン類）の分析法を確立するとともに、その濃度実態を明らかにすることを目的とした。

B. 研究方法

B.1 試薬類

Luongo ら（2016）は繊維製品から抽出したキノリン類を GC-MS により分析し

ている⁴⁾。その研究で分析対象としたキノリン類は表 1 に示した 10 種であったことから、本研究でもこれらを分析対象物質とした。キノリン、イソキノリン、2-メチルキノリン、8-メチルキノリン、1-メチルイソキノリン、6-メチルキノリン、3-メチルキノリン、4-メチルキノリン、2,6-ジメチルキノリン、2,4-ジメチルキノリンはいずれも東京化成工業製の、純度 95%以上のものを用いた。また、内部物質溶液は 1-インダノン（東京化成工業製、純度 98%以上）を酢酸エチルで 1000 µg/mL に調製したものを用いた。各種溶媒は富士フイルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用のものを用いた。

シリカゲルカートリッジは Waters 社の Sep-Pak Silica（1 g）を用いた。

B.2 GC-MS 条件

前述の Luongo ら（2016）の GC-MS による分析では、キャリアガスにヘリウムが用いられている⁴⁾が、本研究ではヘリウムより安価で、かつ高速分析が可能な水素を用いることで分析の効率化を図った。

装置は Agilent Technologies 社の 8890 /7000D を用いた。カラムは DB-17ms（Agilent Technologies 社, Length 30 m, I.D. 0.25 mm, Film thickness 0.15 µm）を用いた。キャリアガスは水素を用い、流量は 1.25 mL/min とした。試験溶液は 2 µL をパルスドスプリットレスモード（25 psi, 1 min）で注入した。カラムオーブンプログラムは 50°C（1 min）→ 15°C/min → 240°C → 30°C/min → 300°C（5 分）に設定した。上記カラム流量及びオーブンプログラムは、Luongo ら（2016）の条件⁴⁾を Agilent

Technologies 社の Mass Hunter 内にある計算ツールにより変換した値を基に設定した。また、トランスファーライン温度は 300°C、注入口温度及びイオン源温度は 290°C 及び 300°C にそれぞれ設定した。定量イオン及び定性イオンは表 2 に示した。

0.03~10 µg/mL のキノリン類混合標準溶液を分析し、検量線の直線性を確認した。また、0.03 µg/mL の標準溶液を 5 回繰り返し分析し、その標準偏差の 10 倍が 0.03 を超えないこと確認したうえで、検量線の最下点である 0.03 µg/mL を定量下限値とした。

B.3 シリカゲルカートリッジ精製法の検討

環境省の化学物質分析法開発調査報告書(平成 19 年度)の底質中キノリン分析法⁹⁾において、5%含水シリカゲルを用いた精製が示されている。そこで本研究では、シリカゲルカートリッジを用いた精製法の検討を行った。

シリカゲルカートリッジをアセトン 5 mL、ヘキサン 10 mL でコンディショニングし、キノリン類混合標準液(100 µg/mL 酢酸エチル溶液)を 0.1 mL 負荷した。これにヘキサン、酢酸エチル、アセトンの順でそれぞれ 10 mL を通液し、溶媒ごとに溶出液を採取した。これらに内部標準溶液を 100 µL ずつ加え、GC-MS の試験溶液とし、分析した。

B.4 精製の回収率試験と効果の確認

クレオソート油には高濃度のキノリン類が含まれているため、標準溶液を添加

して行う回収率試験は困難であった。したがって、クレオソート油を希釈した試験溶液と、クレオソート油をシリカゲルカートリッジで精製後に希釈した試験溶液中のキノリン類濃度を比較することで回収率試験を行った。

クレオソート油の試料は 2025 年に購入したクレオソート油 R を用いた。クレオソート油の希釈倍率は 1,000 倍または 100,000 倍とし、その 1 mL に内部標準溶液を 10 µL 加え、試験溶液とした。また、シリカゲルカートリッジへの試料負荷後、ヘキサン 10 mL で洗浄、酢酸エチル 10 mL で溶出した試験溶液をクレオソート油の希釈倍率に合わせて希釈し、その 1 mL に内部標準溶液を 10 µL 加え、試験溶液とした。

キノリン及びイソキノリンは 100,000 倍希釈したものを、その他 8 化合物は 1,000 倍希釈したものを比較して回収率を算出した。

また、それぞれの溶液を GC-MS でスキャン分析することで精製の効果を確認した。

B.5 クレオソート油及びその他の防腐・防虫剤中キノリン類濃度の実態調査

国内に流通するクレオソート油 2 製品と、その他の防腐・防虫剤 8 製品を 2025 年に購入し、試料とした(表 3)。

試料を約 0.1 g とり、予めアセトン 5 mL、ヘキサン 10 mL でコンディショニングしたシリカゲルカートリッジに付加した。シリカゲルカートリッジをヘキサン 10 mL で洗浄後、酢酸エチル 10 mL で溶出した。この溶出液を 10 mL に定容した後、

その 1 mL をとり、内部標準溶液を 10 μ L 加えたものを試験溶液とした。クレオソート油については定容後の溶液を 100 倍希釈後にその 1 mL をとり、内部標準溶液を 10 μ L 加えたものを試験溶液とした。

C. 結果及び考察

C.1 GC-MS 条件

GC-MS において水素キャリアガスを用いることで、高速分析が可能となることはよく知られている。キノリン類を水素キャリアガス-GC-MS で分析した結果、Luongo らの分析時間 (41.7 分)⁴⁾より約 20 分短い 20.4 分で分析が可能となった (図 1)。

また、各分析対象物質の検量線を確認したところ、0.03~10 μ g/mL の広い範囲での直線性の確保は困難であったが、低濃度側と高濃度側で検量線を分けることにより、それぞれ良好な直線性が得られた(図 2, 3)。これらはいずれも決定係数 (R^2) が 0.99 以上であった。

さらに、定量下限値算出のため、0.03 μ g/mL の標準溶液を 5 回繰り返し測定し、その算出濃度の標準偏差の 10 倍を算出した。算出された値は 0.001~0.013 であり、いずれも 0.03 を下回った。したがって、0.03 μ g/mL を定量下限値とした。

C.2 シリカゲルカートリッジ精製法の検討

キノリン類混合標準液をシリカゲルカートリッジに負荷後、ヘキサン、酢酸エチル、アセトンの順に溶出し、それぞれに含まれるキノリン類の濃度を確認した。その結果、ほぼすべてのキノリン類が酢酸

エチル分画に溶出することが明らかとなった(図 4)。この結果から、クレオソート油試料をシリカゲルカートリッジに負荷後、ヘキサンで洗浄し、酢酸エチルで溶出することで精製することが可能と考えられた。

C.3 精製の回収率試験と効果の確認

添加回収試験については、本来はクレオソート油試料にキノリン類標準液を添加して実施することが望ましいが、クレオソート油には非常に高濃度のキノリン類がすでに含まれているため困難であった。したがって、本研究ではクレオソート油試料を希釈したものと、クレオソート油試料をシリカゲルカートリッジ精製したものを分析し、それぞれのキノリン類濃度を比較することで、精製における回収率の評価を試みた。その結果、表 4 のとおり 6-メチルキノリンを除きほぼ 100%の回収率であった。6-メチルキノリンは 172.1%という回収率であり、精製後の方が濃度が高くなるという現象が認められた。原因を調べるため、希釈のみのサンプルのスキャン分析結果を確認したところ、6-メチルキノリンと同じ保持時間にビフェニルと思われるピークが重なっていた(図 5a,b)。一方で、シリカゲルカートリッジ精製後のサンプルからはビフェニルのピークが大幅に減少していることがわかった (図 5c)。このことから、大量のビフェニルの存在により 6-メチルキノリンの分析が妨害されていたと考えられた。シリカゲルカートリッジで精製することでこの妨害の影響を除去できたため、精製後の方が正確な濃度で分析できたと考

えられた。

クレオソート油試料の精製前後の分析結果を比較したところ、精製前に見られた大きなピークのいくつかが除去されていることがわかった（図 6）。このことから、本研究で用いたシリカゲルカートリッジによる精製は非常に高い効果を示すことが分かった。

C.4 クレオソート油及びその他の防腐・防虫剤中キノリン類濃度の実態調査

国内に流通するクレオソート油 2 製品及びその他の防腐・防虫剤 8 製品、合計 10 製品を購入し、実態調査を行った。その結果、その他の防腐・防虫剤からは 1 製品を除きキノリン類が検出されなかったが、クレオソート油(No.9,10)からは高濃度で検出された（表 5）。

その他の防腐・防虫剤のうち、1 製品から 3.6 µg/g のキノリンが検出された。しかし、REACH 規則による繊維製品中に含有されるキノリン濃度の制限値が 50 µg/g²⁾であることを考慮すると、その健康影響は非常に小さいと考えられた。

クレオソート油 2 製品については、キノリンが約 7% (w/w) で検出された。吉田製油所社が公表しているクレオソート油 R の安全データシート⁷⁾では、キノリンの濃度が 6.8%と記載されており、本研究での結果と概ね同等であった。その他 9 種の分析対象物質についてもすべてのものが検出された。

冒頭で述べた「検討対象物質選定スキーム」の母集団は、政府による GHS 分類実施済みの物質であるが、本研究で分析対象としたキノリン、イソキノリン以外

はこの GHS 分類が実施済みではない⁸⁾。

そのため、今後実施する予定の曝露評価の結果に応じてそれらの有害性についても検討する必要があると考えられた。

D. まとめ

本研究では、クレオソート油中のキノリン類分析法における GC-MS 分析条件や効果的な精製法を検討し、分析法を開発した。この分析法を用いて、国内に流通するクレオソート油及びその他の防腐・防虫剤に含有されるキノリン類濃度の実態調査を行った。

分析条件の検討では、GC-MS のキャリアガスに水素を用いることで高速分析が可能となり、分析を効率化できた。精製の検討では、シリカゲルカートリッジを用いた精製により、分析妨害物質が効果的に除去できることを明らかにした。また、これらの検討の結果を用いて考案した分析法での回収率試験を実施したところ、結果は良好であった。さらに、この分析法を用いて国内に流通するクレオソート油 2 製品及びその他の防腐・防虫剤 8 製品、合計 10 製品を購入し、実態調査を行った。その結果、クレオソート油以外の防腐・防虫剤からはキノリン類が検出されないか、検出されたとしても非常に低濃度であった。クレオソート油中のキノリン濃度は約 7%であり、既報と同程度であった。クレオソート油からはその他 9 種の分析対象物質が検出された。この 9 種のうち、イソキノリン以外は GHS 分類が実施済みでないため、今後実施する予定の曝露評価の結果に応じてそれらの有害性についても検討する必要があると考え

られた。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) 西以和貴・吉富太一・千葉真弘・塩田寛子・味村真弓・吉田俊明・高木総吉・高居久義・櫻木大志・大野浩之・田原麻衣子・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) におけるクレオソート油関連製品中多環芳香族炭化水素類試験法改定に係る検討, 薬学雑誌, 145, 645-655, 2025.
- 2) 西以和貴・吉富太一・河上強志: クレオソート油製品中多環芳香族炭化水素類分析に係る分析カラムの検討, 神奈川県衛生研究所報告, 17-20, 2026.

E.2 学会発表

- 1) 西以和貴・吉富太一・河上強志: 市販ゴム・プラスチック製品中の多環芳香族炭化水素類の分析-SAX カートリッジによる精製法の開発と実態調査-, 第4回環境化学物質合同大会, 山形, 2025年7月15-18日
- 2) 内田悠・西以和貴・吉富太一・河上強志: 繊維製品中発がん性・アレルギー性染料及びその関連染料の分析, フォーラム 2025: 衛生薬学・環境トキシコロジー, 名古屋, 2025年9月9-10日
- 3) 西以和貴・吉富太一・河上強志: ゴム・プラスチック製品中多環芳香族炭化水素の分析法検討と実態調査, 第61回全国衛生化学技術協議会年会, 高崎, 2025年11月6-7日

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) International Agency for Research on Cancer. List of Classifications.
<https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/> (2026.3.12 閲覧)
- 2) ECHA, ANNEX XVII TO REACH - Conditions of restriction, Entry 72,
<https://www.echa.europa.eu/documents/10162/8db10905-d535-0a04-0af5-7628a210dc28> (2026.3.12 閲覧)
- 3) Wright, C. W., Later, D. W., & Wilson, B. W. (1985). Comparative chemical analysis of commercial creosotes and solvent refined coal-II materials by high resolution gas chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography*, 8(6), 283-289.
- 4) Luongo, G., Iadaresta, F., Moccia, E., Östman, C., & Crescenzi, C. (2016). Determination of aniline and quinoline compounds in textiles. *Journal of Chromatography A*, 1471, 11-18.
- 5) National Institutes of Health (NIH). PubChem
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (2026.3.12 閲覧)

- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課. 化学物質と環境 平成 19 年度 化学物質分析法開発調査報告書.
https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2007/adoc2007_v3.pdf (2026.3.12 閲覧)
- 7) 吉田製油所. 環境配慮型クレオソート油及び R 安全データシート
https://www.ysds.co.jp/dcms_media/other/環境配慮型クレオソート油 R SDS.pdf
(2026.3.12 閲覧)
- 8) 独立行政法人製品評価技術基盤機構.
NITE-Gmiccs,
https://www.ghs.nite.go.jp/link/ja/gmiccs_Registered.html (2026.3.12 閲覧)

表 1 本研究における分析対象物質

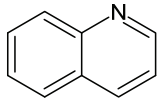
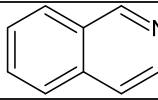
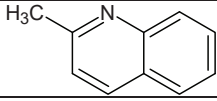
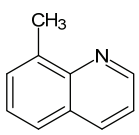
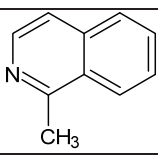
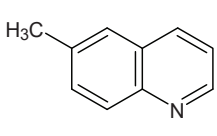
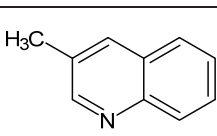
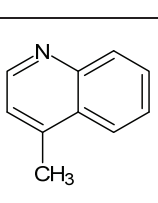
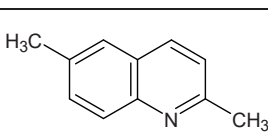
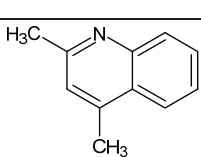
No.	Name	CAS RN.	Structure	LogPow ⁵⁾	pKa ⁵⁾
1	Quinoline	91-22-5		2.03	4.90
2	Isoquinoline	119-65-3		2.08	5.42
3	2-Methylquinoline	91-63-4		2.59	5.65-5.83
4	8-Methylquinoline	611-32-5		-	4.60-5.05
5	1-Methylisoquinoline	1721-93-3		-	-
6	6-Methylquinoline	91-62-3		2.57	4.92-5.22
7	3-Methylquinoline	612-58-8		-	4.54-5.17
8	4-Methylquinoline	491-35-0		2.61	5.20-5.67
9	2,6-Dimethylquinoline	877-43-0		-	5.46-6.10
10	2,4-Dimethylquinoline	1198-37-4		-	5.12

表 2 キノリン類の定量イオン及び定性イオン

Compound	Quantifying ion	Qualifying ion
	m/z	m/z
Quinoline	129	102
Isoquinoline	129	102
2-Methylquinoline	143	115
8-Methylquinoline	143	142
1-Methylisoquinoline	143	115
6-Methylquinoline	143	115
3-Methylquinoline	143	115
4-Methylquinoline	143	115
2,6-Dimethylquinoline	157	142
2,4-Dimethylquinoline	157	142
1-Indanone	132	104

表 3 実態調査で購入した試料

No.	サンプルの種類	色
1	その他の防腐・防虫剤※	茶
2	その他の防腐・防虫剤	透明
3	その他の防腐・防虫剤	茶
4	その他の防腐・防虫剤	茶
5	その他の防腐・防虫剤	茶
6	その他の防腐・防虫剤	茶
7	その他の防腐・防虫剤	茶
8	その他の防腐・防虫剤	茶
9	クレオソート油	茶
10	クレオソート油	茶

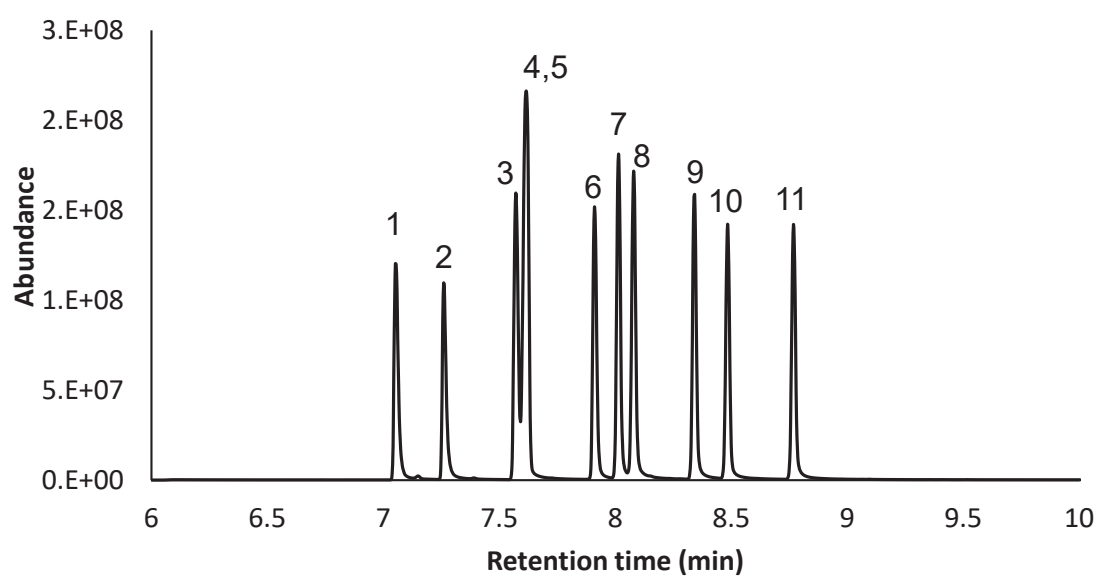
※ クレオソート油ではない木材用防腐・防虫剤

表 4 精製前後のクレオソート油試料中キノリン類濃度の比較(n=3)

Compound	Recovery (%)	RSD (%)
Quinoline	101.4	2.8
Isoquinoline	100.7	0.6
2-Methylquinoline	101.1	2.9
8-Methylquinoline	112.4	0.8
1-Methylisoquinoline	105.8	1.3
6-Methylquinoline	172.1	3.6
3-Methylquinoline	104.0	1.3
4-Methylquinoline	103.5	1.8
2,6-Dimethylquinoline	98.5	1.8
2,4-Dimethylquinoline	101.0	2.2

表5 クレオソート油及びその他の防腐・防虫剤中キノリン類濃度の実態調査の結果(n=3)

Sample No.	Concentration (µg/g)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quinoline	3.6±0.3								70551.4±1449.3	75416.3±1529.7
Isoquinoline									16698.9±117	16723.8±308.9
2-Methylquinoline									9181.1±137.1	8824.4±156.7
8-Methylquinoline									1462.5±59.5	1452.4±7.4
1-Methylisoquinoline									682.8±11.4	627.6±35.5
6-Methylquinoline									4743±142.9	4335.2±108
3-Methylquinoline									1768.6±133.5	1605.2±55.7
4-Methylquinoline									2235.4±73.9	2000.4±72.1
2,6-Dimethyl-quinoline									1740.3±32.7	1568.4±68.2
2,4-Dimethyl-quinoline									833.3±17.1	705.6±26



1: Quinoline, 2: Isoquinoline, 3: 2-Methylquinoline, 4: 8-Methylquinoline,
 5: 1-Indanone, 6: 1-Methylisoquinoline, 7: 6-Methylquinoline,
 8: 3-Methylquinoline, 9: 4-Methylquinoline, 10: 2,6-Dimethylquinoline,
 11: 2,4-Dimethylquinoline

図1 キノリン類 10 種及び内部標準物質の TIC クロマトグラム (10 µg/mL)

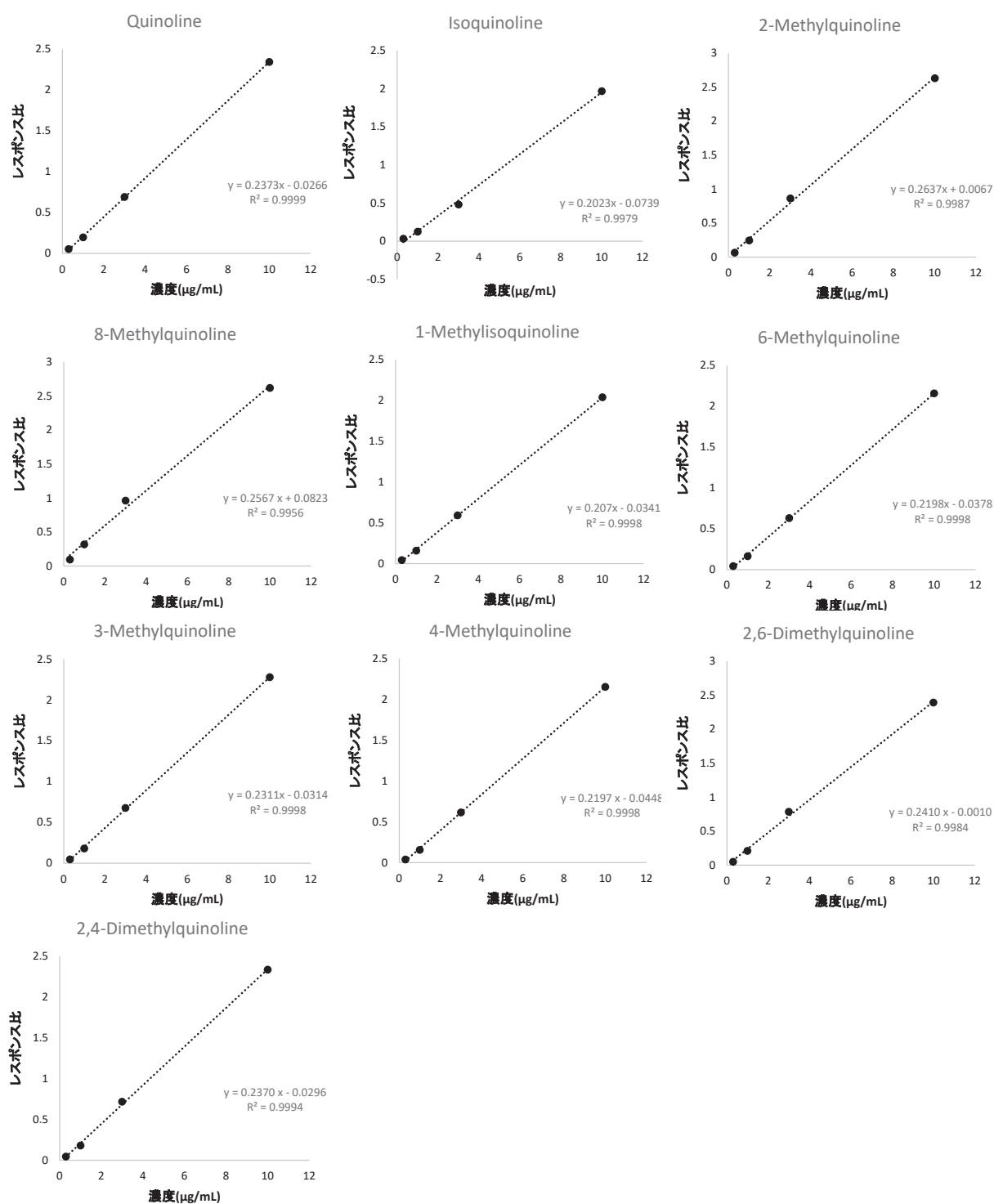


図2 高濃度側の検量線 (0.3~10 $\mu\text{g/mL}$)

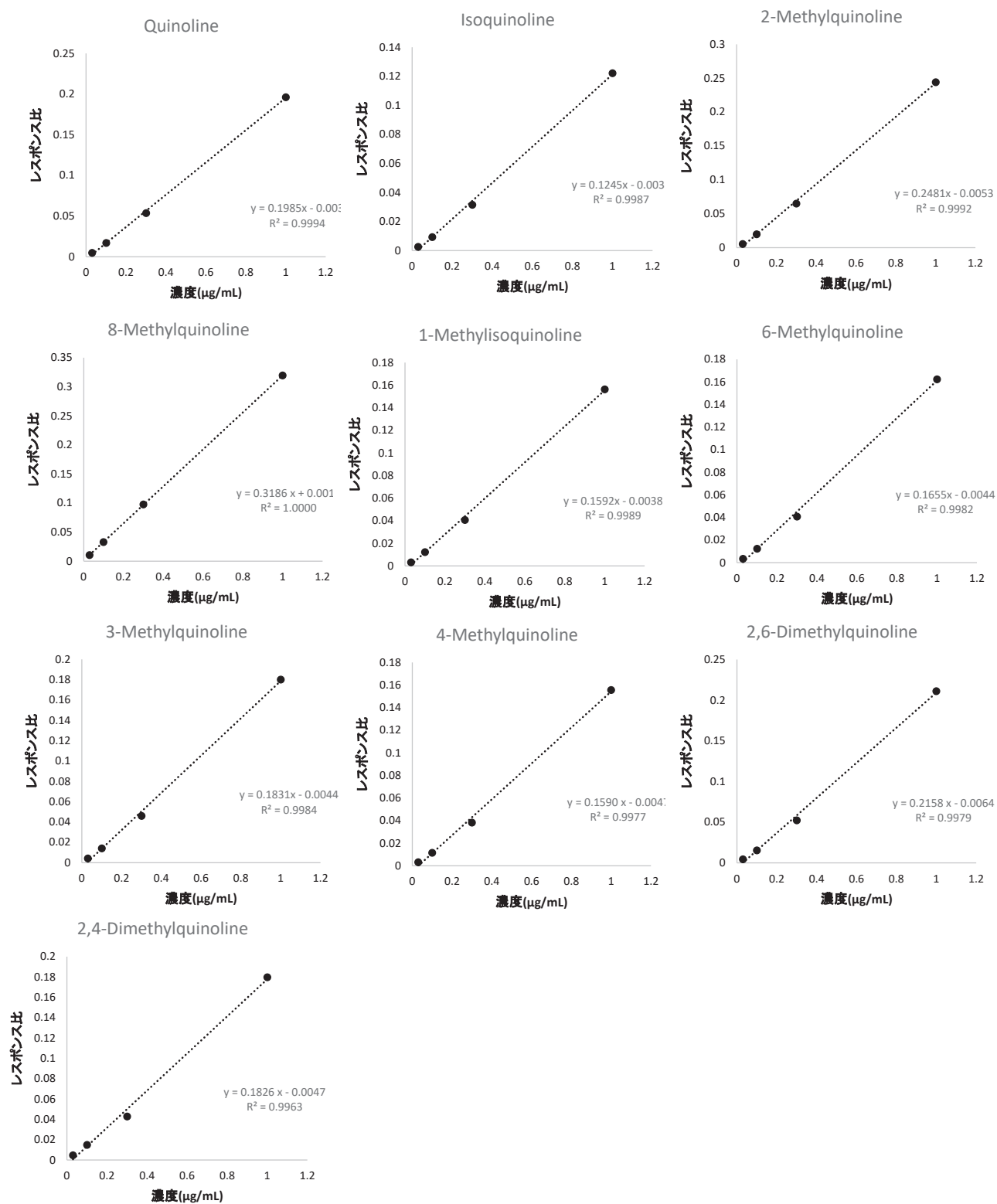


図3 低濃度側の検量線 (0.03~1 $\mu\text{g/mL}$)

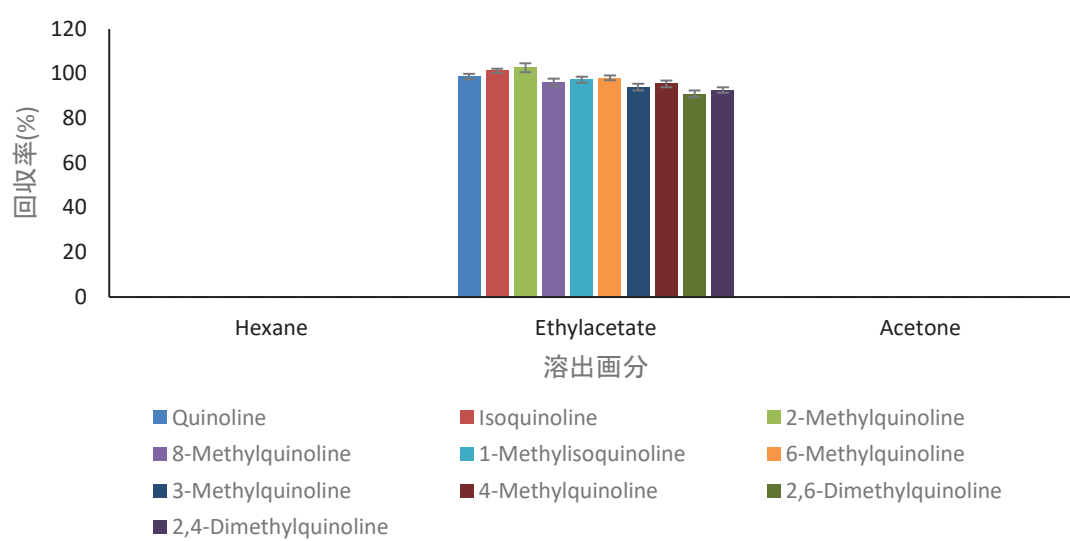


図4 シリカゲルカートリッジを用いた精製におけるキノリン類の溶出挙動

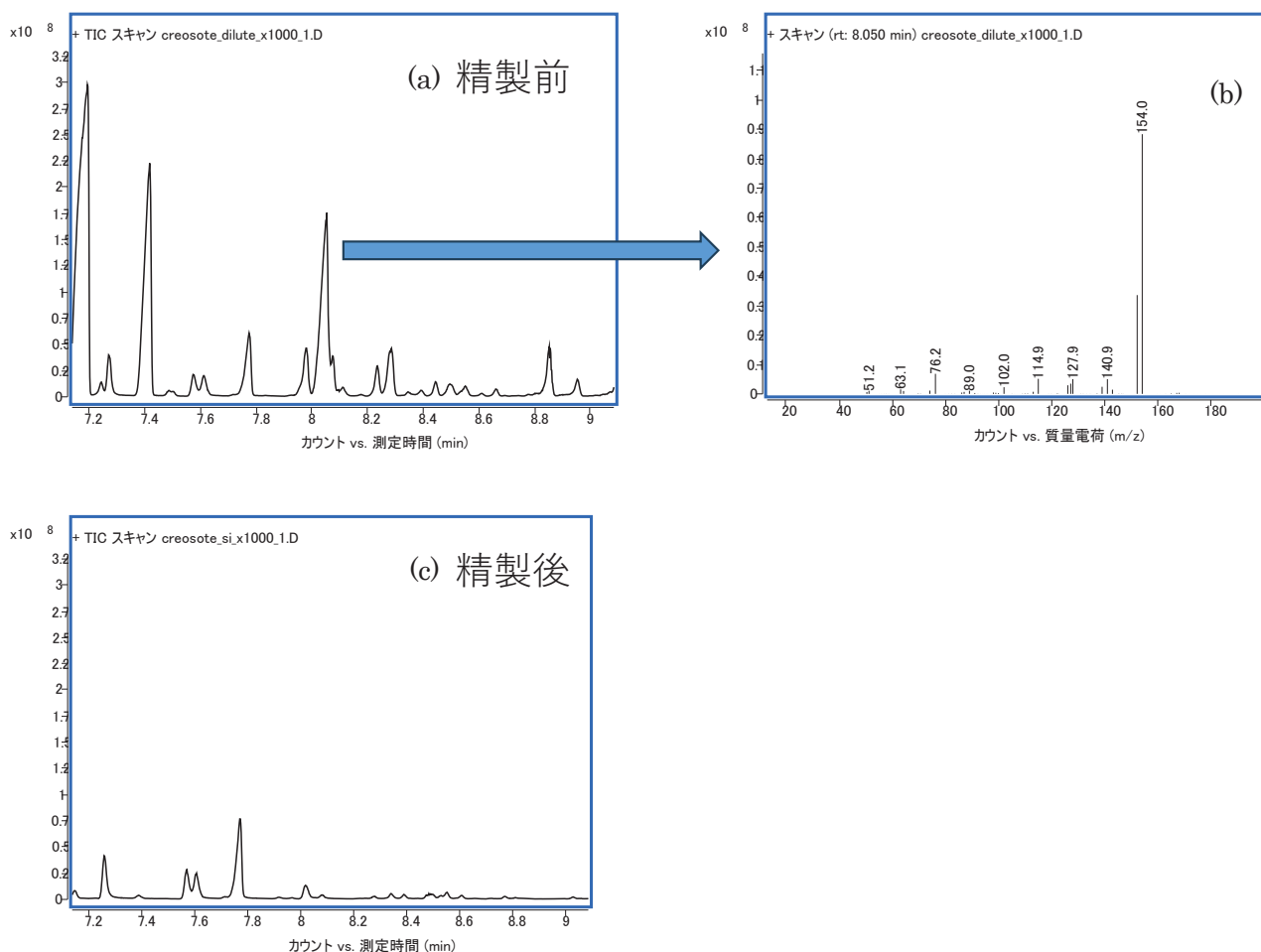


図 5 6-メチルキノリンの保持時間付近のスキャンクロマトグラム及び妨害物質のマススペクトル
 (a) 精製前のクロマトグラム、(b) 6-メチルキノリンのピークに重なる物質のマススペクトル、(c) 精製後のクロマトグラム

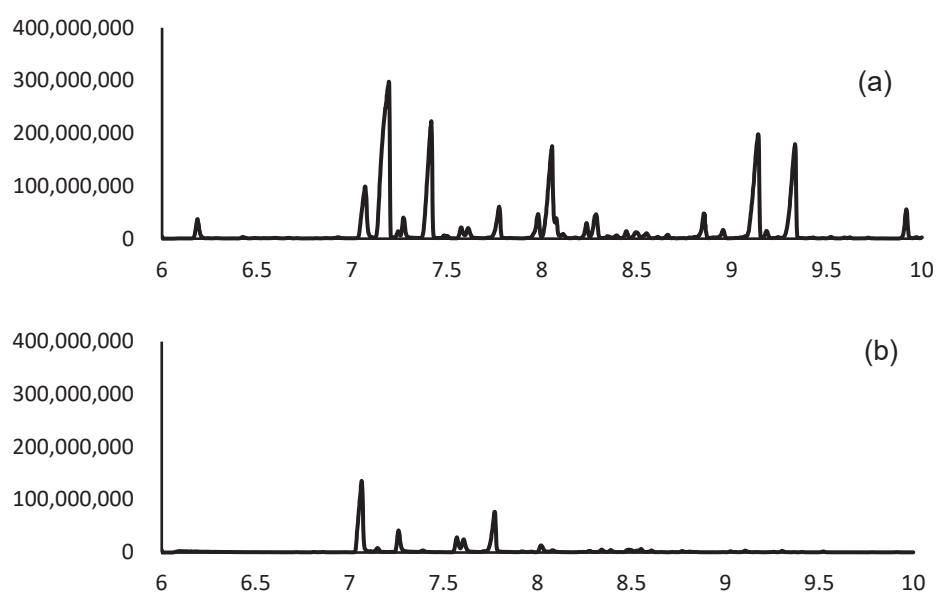


図6 クレオソート油試料の精製前(a)及び精製後(b)のスキャンクロマトグラム