

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～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

改正試験法の妥当性評価に関する研究
未規制物質の分析法開発と実態に関する研究

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

本研究では、「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）における改正試験法の妥当性評価、未規制物質の分析法開発と実態調査を目的に検討を行った。具体的には、①クレオソート油中に含まれる多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の改正試験法の妥当性評価、②ゴム・プラスチック製品中の PAHs の分析法の開発と実態調査、③クレオソート油およびその他の防腐・防虫剤中のキノリン類分析法の開発と実態調査を行った。

改正試験法の妥当性評価では、クレオソート油およびそれらで処理された木材中の PAHs 分析法について、7 機関によるバリデーションを実施した。その結果、現行の規制対象である 3 種の PAHs については基準値の 1/10 濃度であっても良好な分析結果が得られた。また、他の未規制の 7 種の PAHs については、一部の低濃度試料では夾雑物質による影響が認められたが、全体としては良好な結果が得られたことから、これら 7 種の PAHs のモニタリングにも活用できる分析法であると考えられた。

ゴム・プラスチック製品中の PAHs の分析法では、SAX カートリッジを用いた簡便で効率的な精製法を開発した。この方法は従来法と比較して労力や使用溶媒量を削減できるメリットがあることが示された。実態調査では国内市場から収集した 47 製品を分析し、一部製品から EU の REACH 規則の制限値を超える PAHs が検出されたが、用途や曝露量から健康影響は限定的と考えられた。

キノリン類については、水素キャリアガスを使用した GC-MS による短時間高精度の分析条件を確立し、シリカゲルカートリッジを利用した精製法により妨害物質の効果的な除去を実現した。開発した分析法を国内市場に流通するクレオソート油やその他の防腐・防虫剤へ適用した結果、クレオソート油から高濃度のキノリン類が検出された。また、分析対象物質のうち、キノリン及びイソキノリン以外は政府による GHS 分類が未実施であるため、今後の曝露評価結果に基づき有害性を検討する必要があると考えられた。

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 年法律第 112 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）が規制されている。一方で、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 種の他に、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。¹⁾

改正試験法の妥当性評価については、令和 4 年度までの研究で開発した、クレオソート油製品中 PAHs 分析法について、7 機関によるバリデーションを実施した。

また、前述の REACH 規則ではゴム・プラスチック中の PAHs が制限されているが、わが国において、これらの製品中の PAHs の含有量の実態は明らかになっていない。そこで本研究では、家庭用品規制法における未規制物質の分析法開発と実態に関する研究として、ゴム・プラスチック製品中の PAHs の分析法を開発するとともに、実態調査を行った。

さらに、令和 6 年に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、キノリンが詳細評価対象物質の一つとして選定された。そこで本研究では、家庭用品規制法における未規制物質であるキノリン及びキノ

リン誘導体（キノリン類）の分析法を確立するとともに、実態調査を行った。

B. 研究方法

B.1 クレオソート油製品中 PAHs 分析法の妥当性評価

国立医薬品食品衛生研究所、北海道立衛生研究所、東京都健康安全研究センター、神奈川県衛生研究所、川崎市健康安全研究所、名古屋市衛生研究所、大阪健康安全基盤研究所の 7 機関が参加し、妥当性評価を実施した。

家庭用品規制法では、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]ピレンに対し、基準値をクレオソート油で 10 µg/g、処理木材で 3 µg/g に設定している。今回の妥当性評価では、市販のクレオソート油及び処理木材に、基準値、基準値の 1/2、基準値の 1/10 の分析対象物質を添加した試料を調製した（クレオソート油：OA、OB、OC、処理木材：WA、WB、WC）。分析対象物質は表 1 に示した。添加前の試料を n=3 で分析し、検出された PAHs については添加濃度に加算したものを設定濃度とした。試料は各濃度につき 3 回繰り返すことのできる量を配付した。

配付試料の均一性を確認するため、クレオソート油では調製した各濃度の試料を分注する際に、最初・中間・最後の試料を採り、それぞれ分析を行った。処理木材については、調製した各濃度の試料からランダムに 3 つずつを採り、それらを分析した。

分析操作のフローチャートを図 1 に示した。以下にその詳細を記載する。

クレオソート油：

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 及びヘキサン 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 に流し込んだ後、Sep-Pak Silica にジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v)3 mL を流して溶出した。ガラス試験管に溶出液を合わせ、窒素気流下で 2 mL 以下まで濃縮した後、メスフラスコに移し、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 及びヘキサン 6 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 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 でガラス試験管に溶出し、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。これに内部標準溶液を 50 µL 加え、攪拌した。クリセン以外は DB-17ms を装着した GC-MS で分析し、クリセンはカラムを SLB-ILPAH に交換後に分析した。

処理木材：

試料 1 g を 50 mL 容ネジロガラス遠心管にとり、アセトン 20 mL を加えて蓋をし、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メスフラスコに移し、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、窒素気流下で 1 mL 以下に濃縮した。以降は上記クレオソート油と同様に操作した。

真度は設定値に対する、報告値の平均値の割合により算出した。併行精度 (RSD_r) 及び室間精度 (RSD_R) は厚生労働省の「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」²⁾ (以下、妥当性評価ガイドライン) に示された方法により算出した。なお、ガイドライン中の「室内精度」は「室間精度」に読み替えた。精度を算出する際は Microsoft 社の Excel 2016 を用い、一元配置分散分析を行った。一元配置分散分析で算出される「グループ内分散」及び「グループ間分散」から、以下の式により併行標準偏差 (σ_r) 及び室間標準偏差 (σ_R) を算出した。

$$\sigma_r = \sqrt{\text{グループ内分散}}$$

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\text{グループ間分散} - \text{グループ内分散}}{3}}$$

RSD_r 及び RSD_R は σ_r 及び σ_R とデータの総平均 ($\bar{x}$) を用いて以下のように求めた。

$$RSD_r(\%) = \frac{\sigma_r}{\bar{x}} \times 100$$

$$RSD_R(\%) = \frac{\sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_R^2}}{\bar{x}} \times 100$$

GC-MS 装置は Agilent Technologies 社の 7890B /5977B 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) または SLB-ILPAH (Merck 社, Length 20 m, I.D. 0.18 mm, Film thickness 0.05 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, 1min)

で注入した。DB-17MS を用いた際のカラムオープンプログラムは 100° C (0.5min) → 30° C/min → 230° C → 2° C/min → 310° C (5min) に設定した。また、SLB-ILPAH を用いた際のカラムオープンプログラムは 100° C (5min) → 20° C/min → 200° C → 4° C/min → 300° C (5min) に設定した。トランスファーライン温度はカラムオープンプログラムの最終温度と同一にした。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 3 に示した。

妥当性評価時の手順書ではカラム流量を 0.8 mL/min、その他は上記と同様のものを条件として示したが、各機関の状況に応じて条件変更を可能とした。また、マトリックス効果の対策として Polyethylene glycol 300 (PEG) の共注入を行えることとした。なお、分析に必要なカラムは各機関に配付した。

B.2 ゴム・プラスチック製品中 PAHs の分析法開発及び実態調査

分析対象物質は表 1 に示した 10 種の PAHs とした。

試料の抽出は REACH 規則付属書 XVII の推奨分析法として示されている AfPS GS 2019:01 PAK³⁾の方法を一部変更して実施した。具体的には、試料 0.5 g にトルエン 20 mL 及び 100 µg/mL サロゲート物質溶液 80 µL を添加し、60° C で超音波抽出した。抽出液は別の容器に移し、放冷後、精製操作を行った。

精製法の検討においては、我々が以前に報告したクレオソート油製品中 PAHs 分析法で用いた精製法を基に検討を行っ

た。SAX カートリッジはアセトン 6 mL、ヘキサン 6 mL を順次流してコンディショニングした。これに前述の抽出液 100 µL を負荷した。

続く固相の洗浄操作については、以下の 2 つの条件を検討した。

① ジエチルエーテル/ヘキサン (1/9, v/v) 6 mL

② ヘキサン 6 mL、ジエチルエーテル/ヘキサン (1/9, v/v) 6 mL

添加回収試験、実態調査試料の分析での洗浄操作は②の条件を使用した。

洗浄操作後の目的物質の溶出については、いずれもアセトン/ヘキサン (1/9, v/v) 6 mL で行った。溶出液を窒素気流下で乾固後、10 µL の内部標準溶液及び 100 µL のトルエンを加えて再溶解し、これを試験溶液とした。

なお、本研究で分析対象としたサンプルのうちの一つで、SAX カートリッジによる精製後も分析に影響を及ぼす妨害物質の存在が認められた。それらを除くために 1 M 水酸化カリウム/メタノール溶液を用いたアルカリ分解を検討した。その方法を以下に記述する。

SAX カートリッジでの精製後、乾固した試料に 1 M 水酸化カリウム/メタノール溶液を 1 mL 加え、75° C に設定したヒートブロックで 1 時間加熱した。その後、超純水 5 mL 及びヘキサン 2 mL を加え、1 分間振とう抽出した。ヘキサン相を別の試験管にとり、再度ヘキサン 2 mL を加えて 1 分間振とう抽出した。ヘキサン相を先の試験管に合わせ、これを窒素気流下で乾固した。これに 10 µL の内部標準溶液及び 100 µL のトルエンを加えて再溶解

し、試験溶液とした。

分析法の添加回収試験では、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)、高密度ポリエチレン (HDPE) の試料はスタンダードテストピース社の樹脂ペレットを用いた。スチレンブタジエンゴム (SBR)、クロロプレンゴム (CR)、ニトリルゴム (NBR) の試料はスタンダードテストピース社の標準試験片を 2 mm 角に刻んで用いた。PS、PP、HDPE は 0.2 µg/g、SBR、CR、NBR は 1 µg/g となるようにそれぞれに PAHs 標準溶液を添加し、一晩風乾した。SBR、CR、NBR については、添加前の試料にいくつかの PAHs が検出されたため、それらの影響を受けないよう、添加濃度を高く設定した。PS に関しては 5 つ、その他についてはそれぞれ 3 つずつの試料を調製した。

実態調査の試料は 2024～2025 年に店舗やインターネット通販で購入したゴム・プラスチック製の 47 製品とした。このうち、11 製品は 6 歳以上を対象とした玩具である。

分析装置は Agilent Technologies 社の 8890/7000D を用いた。カラムは Rxi-PAH (Restek 社, Length 40 m, I.D. 0.18 mm, Film thickness 0.07 µm) を用いた。キャリアガスは水素を用い、流量は 0.8 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 (50 psi, 0.7 min) で注入した。カラムオーブンプログラムは 100° C (1 min) → 50° C/min → 210° C → 3° C/min → 270° C → 25° C/min → 340° C (10 分) に設定した。トランスファーライン温度は 340°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。検出は MRM モードで行った。

B.3 クレオソート油及びその他防腐・防虫剤中キノリン類の分析法開発及び実態調査

分析対象物質は表 2 に示した 10 種のキノリン類とした。

GC-MS の分析条件の検討では、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。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。検出は SIM モードで行った。

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。

精製法の検討では、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⁴⁾を参考に、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、アセトンそれぞれ 10 mL、この順に通液し、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。

続いて、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の確認を行った。

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。

以上の検討を踏まえた分析法を開発し、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。

分析法は次のとおり行った。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。この溶出液を酢酸エチルで 10 mL に定容した後、その 1 mL をとり、内部標準溶液を 10 µL 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 µL 加えたものを試験溶液とした。

C. 結果及び考察

C.1 クレオソート油製品中 PAHs 分析法の妥当性評価

配付試料を調製後、均一性を確認したところ、クレオソート油で設定値に対する回収率が 78.2~112.7%、RSD が 1.0~7.4% であった。クレオソート油処理された木材では回収率が 79.6~111.7%、RSD が 0.3~6.0% であった。RSD はいずれも 10% 未満であり、均一な試料が調製できたと考えられた。

妥当性評価ガイドラインによる真度の目標値は 70~120%²⁾ であるが、いずれの結果もこれを満足する良好な結果が得られた。

妥当性評価ガイドラインでは併行精度の目標値を 10% 未満²⁾ としているが、今回の結果はそれをすべて満足した。RSD_R については、妥当性評価ガイドラインに目標値が設定されていない。しかし、室内精度の目標値は 15% 未満²⁾ と設定されており、一般に室内精度 < RSD_R である³⁾ ことから、本研究では RSD_R の目標値を 15% 未満として評価した。RSD_R については、クレオソート油の試料 (OC) 中の BjF 及び BeP 以外は、すべてで目標値である

15%を下回る良好な結果であった。

本研究で実施した妥当性評価では、基準値 (OA、WA) 及び基準値の 1/2 (OB、WB) のレベルで良好な結果が得られることを確認できた。したがって、先行研究で開発した分析法が改正試験法として有効だと考えられた。

基準値の 1/10 のレベルでは、処理木材の試料 (WC) は良好な結果が得られたが、クレオソート油の試料 (OC) では BjF 及び BeP のみ室間精度目標値を満たせなかった。クレオソート油は数百から数千の化学物質が含まれる、非常に夾雑成分の多い鉱油である⁶⁾。今回、クレオソート油試料の低濃度域で良好な結果が得られなかった原因として、このような夾雑成分の影響が低濃度の分析では大きかったことが考えられた。

C.2 ゴム・プラスチック製品中 PAHs の分析法開発及び実態調査

AfPS GS 2019:01 PAK では、抽出操作で溶解するポリマーについて、精製が必要であることが記述されている³⁾。AfPS GS 2019:01 PAK に示された精製法は、シリカゲル 4 g を活性化処理後にクロマト管に充填する必要があることや、有機溶媒 80 mL を使用するため³⁾、労力や人体・環境への負荷の面で課題がある。

我々が以前に開発したクレオソート油製品中 PAHs 分析法で用いた精製法は、SAX カートリッジが PAHs を強く保持するという性質を利用したものである⁷⁾。SAX カートリッジは充填済みのものが市販されており、操作が簡便である。また、充填剤の量は 500 mg で十分な精製効果が

得られるため、それに伴って使用溶媒量も少なく済むというメリットがある。クレオソート油製品中 PAHs の分析法で検討した際は、シリカゲルカートリッジで精製した後にさらに SAX カートリッジで精製を行った。今回の検討では、分析の簡便性や溶媒使用量の削減を主眼に置き、SAX カートリッジのみで精製を行う方法を検討した。

トルエンによる抽出で、PS はほぼ完全に溶解する。この溶液を GC-MS でスキャン分析したところ、複数の大きな妨害ピークが認められた。これらのピークは、分析対象物質であるベンゾ[a]アントラセン及びクリセンの保持時間に重なって検出され、これらの定量を妨害した。当該ピークと同様のマススペクトルを示すものとして、環状スチレントリマーの一種が報告されている⁸⁾ことから、PS 製品の分析を行う上でこの問題は常に生じると考えられた。

PS 樹脂ペレットの抽出液を SAX カートリッジにより精製したところ、妨害物質影響のほとんどを除去することができた。しかし、わずかに残存した妨害物質のピークは REACH 規則の玩具中 PAHs の制限値である 0.5 µg/g に対して無視できない大きさであった。そこで、カートリッジの洗浄にヘキサン 6 mL を追加して検討を行ったところ、妨害物質のピークをさらに低減することができたことから、0.5 µg/g を良好な精度で分析することができると考えられた。

AfPS GS 2019:01 PAK の抽出法と、検討した精製法を組み合わせた分析法を図 2 に示した。この分析法の添加回収試験を

PS、PP、HDPE、SBR、CR、NBR の 6 種の材質で行った。その結果、回収率は 75～110%、相対標準偏差はすべてのデータで 10%未満という、良好な結果を得ることができた。また、特に、PS、PP、HDPE の添加濃度は REACH 規則の玩具中 PAHs の制限値である 0.5 µg/g より低い 0.2 µg/g で良好な結果が得られたことから、本研究で考案した分析法は、ゴム・プラスチック製品中 PAHs の実態調査に必要な性能を十分に有していると考えられた。

しかし、サンプルのうち一つについては、SAX カートリッジの精製後も非常に多くの妨害物質が存在し、それらが分析を妨害した。このサンプルの抽出液を GC-MS でスキャン分析したところ、これらの妨害物質はフタル酸エステル類の一種と考えられた。そこでこのサンプルについては、SAX カートリッジでの精製後にさらにアルカリ分解の操作を行うこととした。その結果、妨害物質のほとんどを除去することに成功した。

なお、このアルカリ分解操作による添加回収試験の結果、回収率は 75～110%、相対標準偏差は 10%未満の良好な結果が得られた。したがって、アルカリ分解操作を追加しても正確な定量結果が得られると考えられた。

次に、店舗及びインターネット通販で購入したゴム・プラスチック製の 47 製品の実態調査を行った。その結果、3 製品から REACH 規則の制限値である 1 µg/g を超える PAHs が検出された。この内の 1 つ、ハンマーの持ち手からは制限値をわずかに超える 1.24 µg/g の BeP が検出された。一般家庭ではハンマーの使用機会は

限られることや、工具使用時は手袋を着用する可能性があることを考慮すると、当該製品からの曝露量は多くないと考えられた。一方、別の 2 製品からは高濃度の PAHs が検出された。これらはいずれも包装にタイヤチューブを再利用したものである旨が記載されていた。REACH 規則では制限対象の製品について、「通常または合理的に予見可能な使用条件下で、ヒトの皮膚または口腔に直接、または長時間または短期間反復的に接触する」ものが対象と記載されている^リ。これら 2 製品はいずれも屋外で自転車カバーや荷物の抑えとしての使用が想定されているため、これらの要件に該当せず、当該製品からの曝露量は限定的であると考えられた。

C.3 クレオソート油及びその他防腐・防虫剤中キノリン類の分析法開発及び実態調査

キノリン類分析法の開発では、まず、GC-MS の分析条件を検討した。検討の結果、キャリアガスに水素を用いることで、短時間でキノリン類の分離が可能となる条件を見出すことができた。また、この条件で検量線の確認を行ったところ、いずれも良好な直線性が得られた。

精製法の検討では、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。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。

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、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。このことについて検討した結果、精製前の試験溶液には大量のビフェニルが存在し、6-メチルキノリンの分析が妨害されていたことがわかった。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。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。

以上の検討結果をもとに分析法を開発(図 3)し、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 製品について、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 2 製品からは高濃度で検出された。

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/g⁹⁾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。株式会社吉田製油所が公表しているクレオソート油 R の安全データシート¹⁰⁾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¹¹⁾。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、改正試験法の妥当性評価に関する研究として、クレオソート油中 PAHs 分析法の多機関バリデーションを実施した。また、家庭用品規制法における未規制物質の分析法開発及びその実態に関する研究として、ゴム・プラスチック製品中 PAHs の分析法開発及び実態調査や、クレオソート油及びその他防腐・防虫剤中のキノリン類分析法開発及び実態調査

を行った。

クレオソート油製品中 PAHs 分析法の多機関バリデーションでは、現行規制対象である 3 種の PAHs については基準値の 1/10 の濃度であっても良好な結果が得られ、当該分析法は改正試験法として妥当だと考えられた。その他 7 種の PAHs についても、一部を除いて妥当性評価ガイドラインの目標値を満たす良好な結果が得られたことから、これらの PAHs のモニタリングにも活用可能な分析法だと考えられた。

ゴム・プラスチック製品中 PAHs の分析法開発及び実態調査では、SAX カートリッジを用いた効率的な精製法を組み入れた分析法を開発した。この分析法では、ポリスチレン試料由来の妨害ピークを簡便に除くことが可能である。この分析法を用いて実態調査を行ったところ、一部の製品から EU の REACH 規則の制限値を超える PAHs が検出されたが、その用途等から曝露量は限定的であり、健康影響は小さいと考えられた。

クレオソート油及びその他防腐・防虫剤中のキノリン類分析法の開発及び実態調査では、水素キャリアガスを用いた分析の短時間化や、シリカゲルカートリッジを用いた精製による効果的な妨害物質の除去が可能な分析法を開発した。開発した分析法を用いて実態調査を行ったところ、クレオソート油中に高濃度のキノリン類が検出された。分析対象としたもののうち、キノリンとイソキノリン以外は政府による 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) Nishi I, Yoshitomi T, Nakano F, Uemura H, Tahara M, Kawakami T: Development of a Safer and Improved Analytical Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Creosote Products., J. Chromatogr. A, 1698, 464007, 2023.
- 2) 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.
- 3) 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・田原麻衣子・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ー精製法及び改正試験法の添加回収試験ー, 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会, (2022.10)
- 2) 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・河上強志 クレ

オソート油製品中の多環芳香族炭化水素類試験法改定に係る検討, 第 61 国衛生化学技術協議会年会, (2024.11)

- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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) ECHA, ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction, Entry 50, <https://echa.europa.eu/documents/10162/4f099937-658f-8b86-2f62-5e767fab4d6e> (2026.3.17 閲覧)

- 2) Ministry of Health, Labour and Welfare, “Syokuanhatsu 1224 Dai 1 Gou, 2010”: https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tb6662&dataType=1&pageNo=1 (2026.3.17 閲覧)
- 3) Federal Institute for Occupational Safety and Health. AfPS GS 2019:01 PAK
- 4) 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)
- 5) Ministry of Health, Labour and Welfare, “Syokuankihatsu 1208 Dai 1 Gou, 2011”: <https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/111208-1.pdf> (2026.3.17 閲覧)
- 6) World Health Organization (WHO), Coal tar creosote, Concise Int. Chem. Assess. Doc. 62. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42943/9241530626.pdf> (2026.3.17 閲覧)
- 7) Nishi, I., Yoshitomi, T., Nakano, F., Uemura, H., Tahara, M., & Kawakami, T. (2023). Development of a safer and improved analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote products. *Journal of Chromatography A*, 1698, 464007.
- 8) 河村葉子, 杉本直樹, 武田由比子, & 山田隆. (1998). 食品用ポリスチレン製品に残存する未知物質の同定. *食品衛生学雑誌*, 39(2), 110-119_1.

- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) 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 バリデーション及びゴム・プラスチック製品における分析対象物質

No.	Compound	Abbreviation	CASRN ^a	Japanese law ^b	REACH ^c	EFSA ^d
1	Benz[a]anthracene	BaA	56-55-3	✓	✓	✓
2	Chrysene	CRY	218-01-9		✓	✓
3	Benzo[b]fluoranthene	BbF	205-99-2		✓	✓
4	Benzo[k]fluoranthene	BkF	207-08-9		✓	✓
5	Benzo[j]fluoranthene	BjF	205-82-3		✓	
6	Benzo[e]pyrene	BeP	192-97-2		✓	
7	Benzo[a]pyrene	BaP	50-32-8	✓	✓	✓
8	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	193-39-5			✓
9	Dibenz[a,h]anthracene	DahA	53-70-3	✓	✓	✓
10	Benzo[ghi]perylene	BghiP	191-24-2			✓

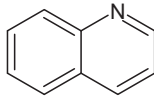
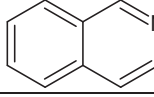
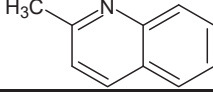
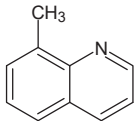
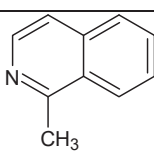
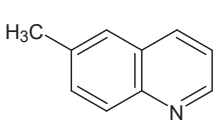
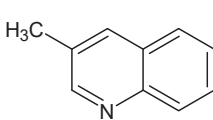
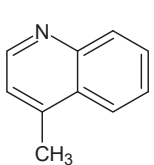
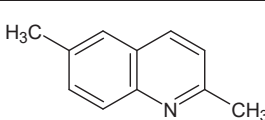
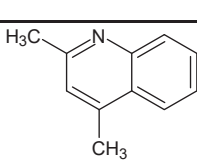
a Chemical abstract service registry number.

b Three PAHs restricted by Japanese law (Act on Control of Household Products Containing Harmful Substances).

c Eight PAHs restricted by REACH regulation Annex XVII entry ¹⁾

d Eight PAHs that EFSA has identified as suitable indicators for occurrence of PAHs in food.²⁾

表 2 分析対象物質としたキノリン類

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

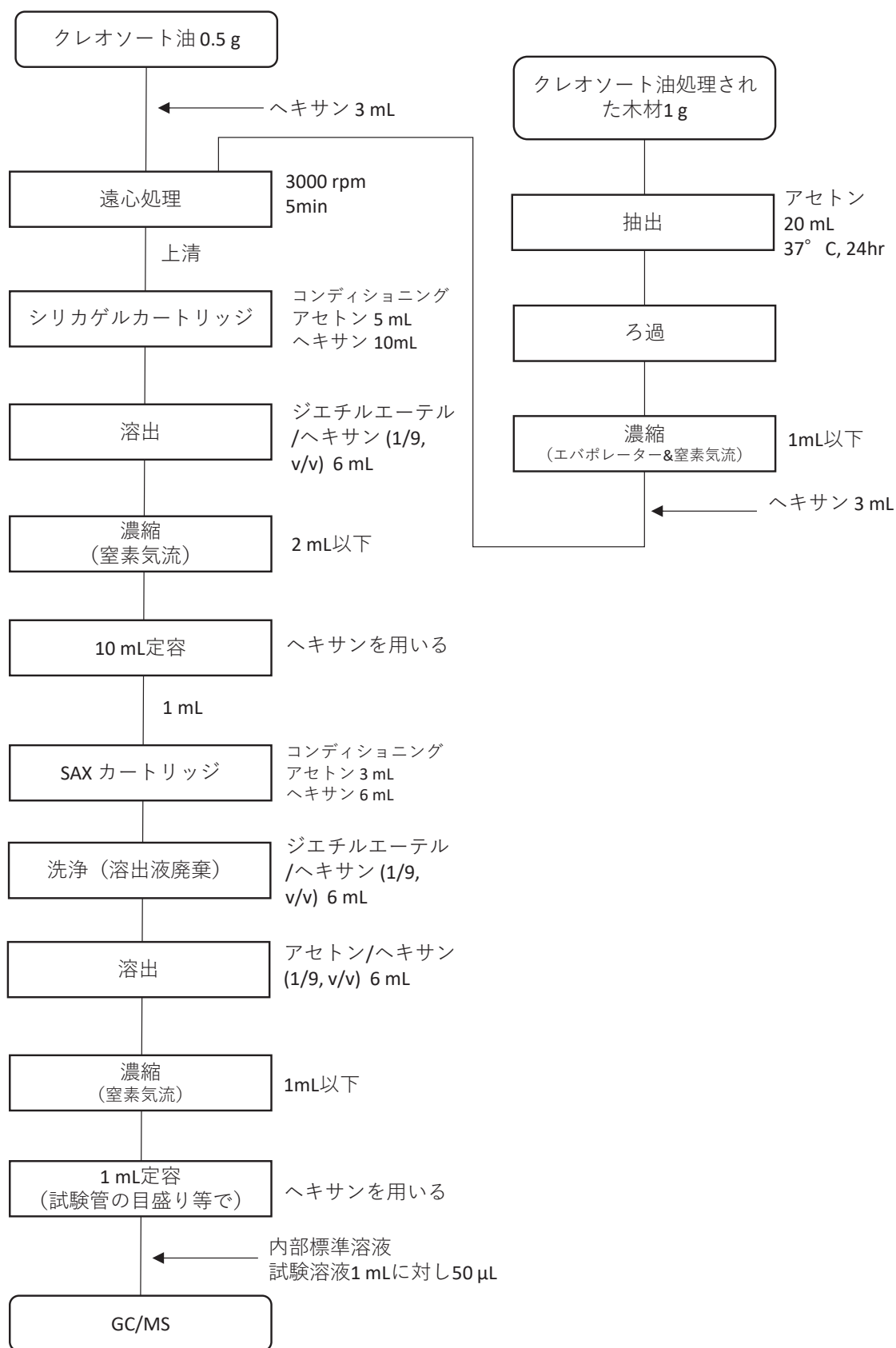


図1 バリデーションにおける分析操作のフローチャート

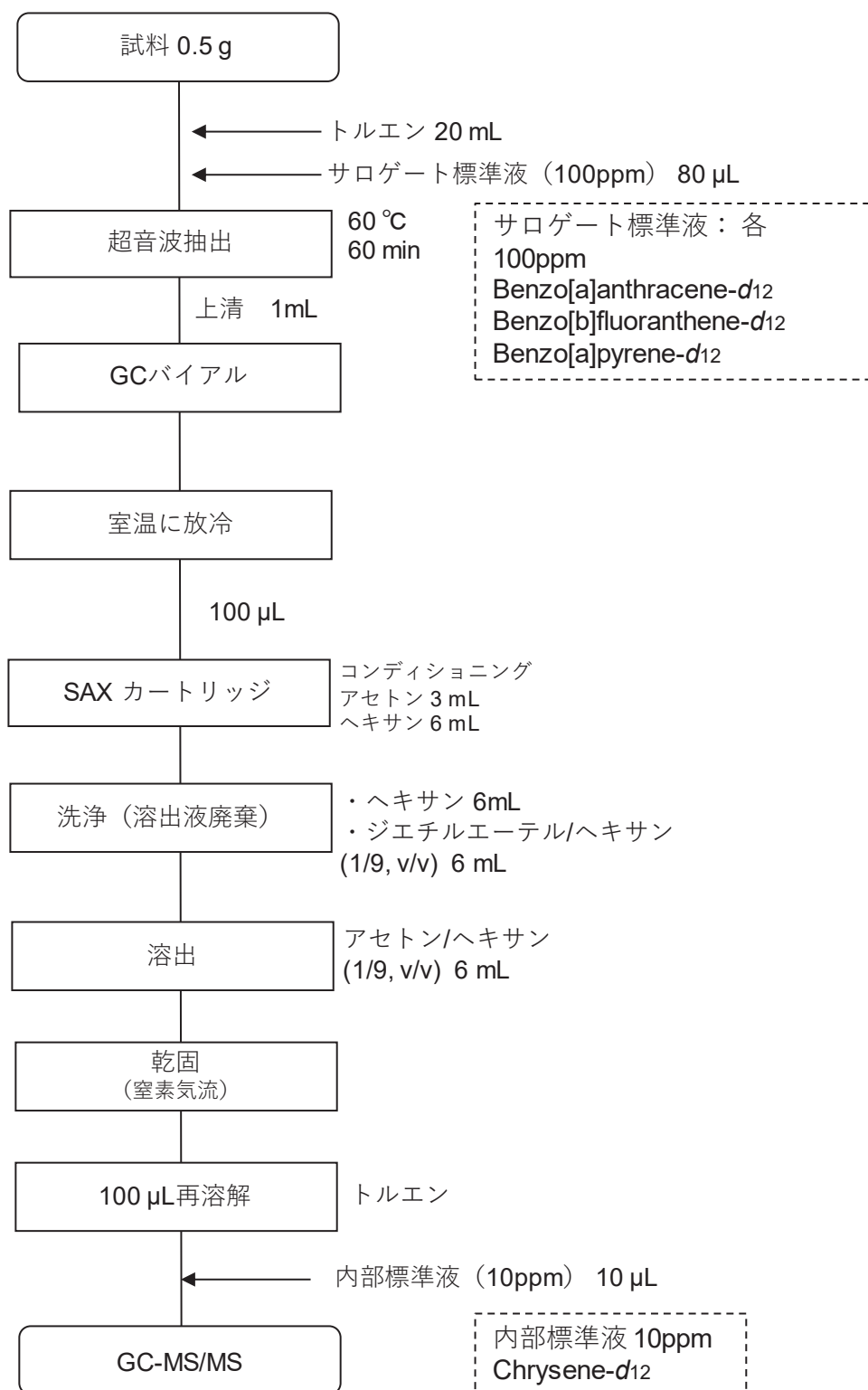


図2 ゴム・プラスチック製品分析における操作のフローチャート

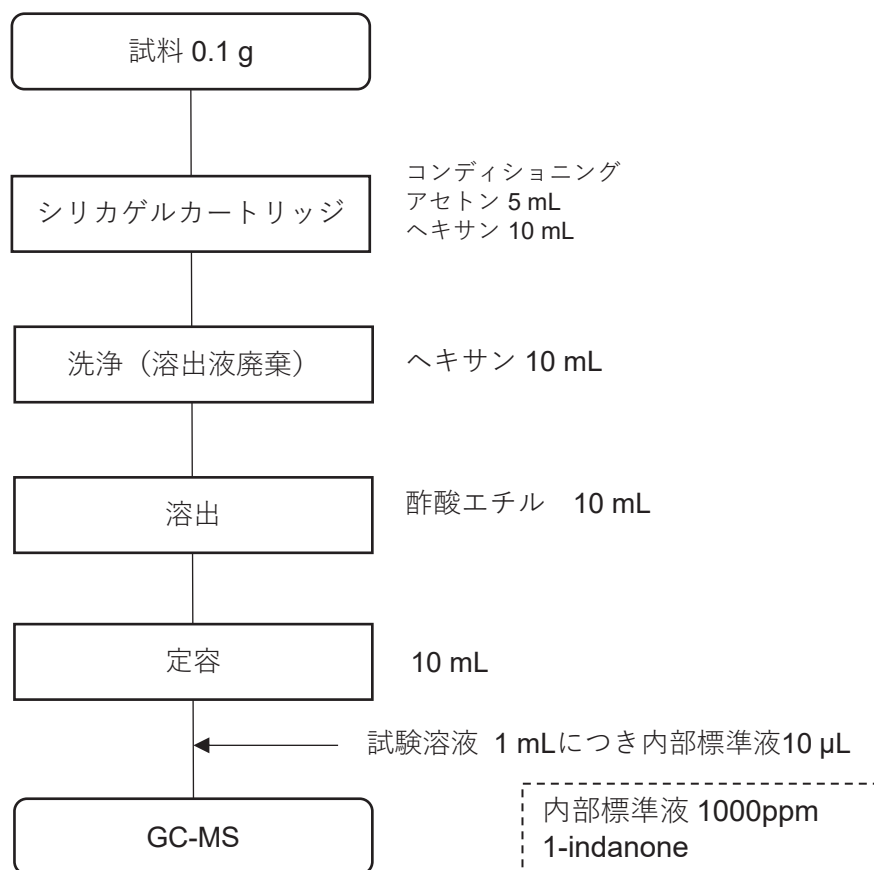


図 3 クレオソート油及びその他防腐・防虫剤中キノリン類分析における操作のフローチャート

