

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）

R2～R4 年度年度終了報告書

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 PAHs を規制している。現行試験法ではジクロロメタンを用いることが規定されているが、ジクロロメタンは特定化学物質予防規則対象の有害な試薬であることから、使用しないことが望ましい。また、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。さらに、欧州連合（EU）ではわが国の規制対象 3 種に 5 種を加えた 8 種の PAHs を制限対象としている。これら 8 種の PAHs の中には GC-MS 分析において分離定量が困難なものが含まれており、これらを正確に定量する方法を検討する必要がある。

そこで現行試験法に関し、次の観点から改良を試み、新たな試験法を構築した。

- ① 分析対象 PAHs は EU の REACH 規則対象の 8 種の PAHs とした
- ② 抽出等の操作にジクロロメタンを使用しないものとした
- ③ 試料の精製を効果的に行えるよう、新たな精製法を開発した

①に関しては、分析対象の 8 種の PAHs のうち、クリセンと妨害物質の分離が困難なことが課題であった。検討の結果、まず汎用 GC カラムの一つである DB-17MS で分析を行った後、クリセンが検出された試料については、さらに PAHs 分析用カラムである SLB-ILPAH で分析を行うことで正確な定量が可能と考えられた。SLB-ILPAH に関しては、試料中夾雑物等の影響で保持時間がずれることがあるため、その欠点を補う方法も考案し、その有効性を確認した。

②に関してはクレオソート油処理木材からの抽出についてジクロロメタン代替溶媒を検討した。その結果、アセトンが代替溶媒として有効であることが明らかとなった。

③については、遠心処理、シリカゲルカートリッジ、SAX カートリッジによる精製法を検討した。特に SAX カートリッジによる精製は効果的であり、従来のシリカゲルカートリッジでの精製では除去できなかった成分の除去が可能であることを初めて明らかにした。

また、これらの検討結果から新たな試験法を構築し、添加回収試験を実施したところ、良好な真度（81.4-108.3%）及び精度(<6.8%)が得られた。また、定量下限値は現行基準値の 1/10 を十分に下回っていたため、改正試験法として十分なパフォーマンスを有していると考えられた。

さらに、構築した試験法を用いて市場に流通するクレオソート製品の実態調査を行った。クレオソート油に関しては、6 検体中 2 検体から分析対象 PAHs が検出された。その内、ベンゾ[a]アントラセン及びクリセンが比較的高濃度であった。検出濃度は 0.204-1.944 µg/g であり、現行基準値を超えるものはなかった。クレオソート油で処理された木材については、分析した 5 検体すべてで分析対象 PAHs が検出された。ベンゾ[a]アントラセンはすべての検体で検出されたが、その濃度は 0.023-0.338 µg/g であり、現行基準値（3µg/g または 10 µg/g）を超えるものはなかった。

## 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 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。<sup>1)</sup>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、現行の方法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<sup>2)</sup>、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<sup>3)</sup>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。<sup>4)</sup>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。

本研究ではこれらの問題を解決するために、①REACH 規則制限対象の 8 種 PAHs の GC 分離条件、②ジクロロメタン以外の溶媒による抽出法、③効果的な精製方法を検討した。

## B. 研究方法

### B1. 試料

クレオソート油 (X) 及び A~F 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 (WX、WY、WZ) 及び杭 (WA~WE) 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。なお、枕木 WX 及び WY は「業務用」として販売されていたものである。

### B2. 試薬類

PAHs の標準溶液として、AccuStandard 社の PAH Standard (Quebec Ministry of Environ. PAH Mix) と、トリフェニレン (東京化成工業製) をトルエンに溶解したものを用いた。内部標準物質は Chrysene-*d*<sub>12</sub> 及び Perylene-*d*<sub>12</sub> 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。また、SLB-ILPAH を用いた分析におけるクリセンの保持指標算出用に Benzo[a]anthracene-*d*<sub>12</sub> を内部標準溶液に 10 mg/L になるように混ぜて用いた。直鎖炭化水素混合標準液は GL サイエンス社の炭化水素混合試料 ヘキサン溶液 (各 50 µg/mL、C10,20,30,40 は 100 µg/mL) を用いた。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. GC-MS の分析における試料夾雑物の影響の検討

試料 WX 1 g をジクロロメタン 20 mL で 37°C・24 時間静置して抽出し、抽出液をろ過・濃縮後、10 mL に定容した。これを 100 倍希釈したものを各種カラムで分析した (カラムの詳細は B13 参照)。

### B4. 抽出溶媒の検討

試料 WX 1 g を 20 mL のジクロロメタン、アセトン、アセトン/ヘキサン (8/2 v/v)、アセトン/ヘキサン (5/5 v/v)、アセトン/ヘキサン (2/8 v/v)、ヘキサンでそれぞれ 37°C・24 時間抽出した。抽出液をろ過し、ロータリーエバポレーター及び窒素気流下で濃縮後、10 mL に定容した。さらに、この溶液を 100 倍に希釈したものを試験溶液とした。GC-MS 分析は、試験溶液 1 mL に対し内部標準溶液を 50 µL 加えてから行った。

試料 WY は、ジクロロメタン及びアセトンで試料 WX と同様に前処理し、GC-MS で分析した。

### B5. 遠心処理による夾雑物除去

クレオソート油 X 0.5 g を 15 mL PP 製遠沈管にとり、1 µg/g となるように PAHs 混合

標準液を添加し、一晚放置した。これにヘキサン 3 mL を加え、3000 rpm で 5 分間遠心処理を行った。上清をヘキサンで 5 mL に定容後、その 1 mL に対し内部標準溶液を 50  $\mu$ L 加えてから GC-MS で分析した。

#### **B6. 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  $\mu$ L 加えてから GC-MS で分析した。

#### **B7. 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  $\mu$ L 加えてから GC-MS で分析した。

#### **B8. 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 X 0.5 g を 15 mL PP 製遠沈管にとり、1  $\mu$ g/g となるように PAHs 混合標準液を添加し、一晚放置した。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  $\mu$ L 加え、GC-MS で分析した。

定量下限値は SAX カートリッジで行った添加回収試験の結果の 10  $\sigma$  で算出した。

#### **B9. 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 WZ 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 時間静置して抽出を行った。得られた抽出液をガラス過器（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、ヘキサンの 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。

定量下限値は添加回収試験の結果の 10σ で算出した。

## B10. SLB-ILPAH の保持時間のずれに関する検討

直鎖炭化水素混合標準液は 10 µg/mL (C10,20,30,40 は 20 µg/mL) になるように調製し、SLB-ILPAH を装着した GC-MS で分析した。

また、枕木 WX の抽出液をアセトンで 10 mL に定容後、100 倍に希釈した試験溶液を SLB-ILPAH を装着した GC-MS で分析した。さらに、PAHs の混合標準液 (30~1000 ng/mL) を同様に分析した。これらの分析に際しては、試験溶液 1 mL に対して内部標準溶液を 50 µL 加えた。

## B11. SLB-ILPAH を用いた時のクリセンの添加回収試験と定量下限値の算出

B8、9 と同様に操作して試験溶液を調製後、SLB-ILPAH を装着した GC-MS で分析した。なお、クレオソート油試料における SAX カートリッジからの溶出溶媒はアセトン/ヘキサン(1/9 v/v) 6 mL とした。

定量下限値は添加回収試験の結果の 10σ で算出した。

## B12. 国内で流通するクレオソート製品の実態調査

クレオソート油 6 検体 (A~F) 及びクレオソート油で処理された木材 5 検体 (WA~WE) について、B4 と同様の操作で抽出・精製を行った。

得られた試験溶液はまず DB-17MS を装着した GC-MS で分析した。この分析でクリセンが検出された試験溶液については、SLB-ILPAH を装着した GC-MS でさらに分析し、クリセンを定量した。

## B13. GC-MS 測定条件

装置は Agilent Technology 社の 7890B GC/5977B MS を用いた。カラムは DB-1MS UI、DB-5MS UI (Agilent Technology 社、Length 30 m, I.D. 0.25 mm, Film thickness 0.25 µm)、DB-17MS (Agilent Technology 社、Length

30 m, I.D. 0.25 mm, Film thickness 0.15  $\mu\text{m}$ )、Rtx-200 (Restek 社, Length 30 m, I.D. 0.25 mm, Film thickness 0.25  $\mu\text{m}$ )、SLB-ILPAH (Merck 社, 20 m, 0.18mm, 0.05  $\mu\text{m}$ )、Rxi-PAH (Restek 社, 40 m, 0.18mm, 0.07  $\mu\text{m}$ )の6種を用いた。キャリアガスはヘリウムを用い、流量は Rxi-PAH のみ 1.2 mL/min、それ以外のカラムでは 1.0 mL/min とした。試験溶液は 1  $\mu\text{L}$  をスプリットレスモードで注入した。B3 におけるカラムオーブンプログラムは DB-1MS UI、DB-5MS UI、DB-17MS、Rtx-200MS の4種については、100°C(0.5分)→30°C/min→230°C(2分)→3°C/min→310°C(5分)に設定した。また、SLB-ILPAH は 100°C(5分)→20°C/min→200°C(0分)→4°C/min→300°C(5分)、Rxi-PAH は 100°C(1分)→30°C/min→210°C(0分)→2°C/min→270°C(0分)→15°C/min→320°C(5分)とした。B4~9、12 の検討については、カラムは DB-17MS を用い、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。B10、11 の検討については、SLB-ILPAH を用い、カラムオーブンプログラムは 100°C(5分)→20°C/min→200°C(0分)→4°C/min→300°C(5分)、Rxi-PAH は 100°C(1分)→30°C/min→210°C(0分)→2°C/min→270°C(0分)→15°C/min→320°C(5分)に設定した。トランスファーライン温度はカラムオーブンプログラムの最終温度と同一にした。注入口温度、イオン源温度はいずれのカラムにおいても 300°C に設定した。また、定量イオン及び定性イオンは表 1 に示した。

#### B11. 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  $\mu\text{m}$ )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  $\mu\text{L}$  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

#### C1. GC-MS 分析条件の検討

分析対象 PAHs は、REACH 規則<sup>1)</sup>の制限対象である 8 種[ベンゾ[a]ピレン(BaP)、ベンゾ[a]アントラセン(BaA)、クリセン(CRY)、ベンゾ[b]フルオランテン(BbF)、ベンゾ[k]フルオランテン(BkF)、ジベンゾ[a,h]アントラセン(DahA)、ベンゾ[j]フルオランテン(BjF)、ベンゾ[e]ピレン(BeP)]とし、さらに妨害となり得る 3 種の PAHs も併せて分析した(表 1)。GC-MS 分析における課題として、CRY がトリフェニレン(TRP)と分離が困難であり、さらに BbF・BkF・BjF においても互いの分離が困難であることがよく知られている。そこで、保持特性の異なる 6 種のカラムを用いて、分析対象 PAHs の分離を調べた。

汎用カラムで液相情報が公開されている 4 種のカラム (DB-1MS、DB-5MS、DB-17MS、及び Rtx-200) の検討結果は図 1~4 に示した。DB-1MS、DB-5MS 及び Rtx-200 では CRY と TRP、そして BbF・BkF・BjF の分離が困難であることが分かった。一方、DB-17MS は、BbF・BkF・BjF の分離が可能であり、汎用カラムの中では最も良好な

結果が得られた。しかし、CRY と TRP の完全な分離は困難であった。

続いて、PAHs の分離に特化した SLB-ILPAH 及び Rxi-PAH を検討した (図 5、6)。SLB-ILPAH は、測定した全 PAHs の分離が実現できたものの、実際の試料 (試料 WX) の分析で保持時間のずれが生じた (図 7)。SLB-ILPAH では TRP と CRY、BeP と BaP がそれぞれ近接した保持時間に溶出されることから、このようなずれにより、ピークを誤認するおそれがある。この保持時間のずれは他の 5 種のカラムでは認められなかった (図 7)。SLB-ILPAH は膜厚が 0.05  $\mu\text{m}$  と非常に薄いため、カラムが保持することのできる物質量が少ない可能性がある。この保持時間のずれは、試験溶液中の夾雑物がカラム保持容量を超えて含まれていたためと考えられた。

一方、Rxi-PAH は、対象とした全 PAHs の分離が実現できた (図 6)。さらに、Rxi-PAH は SLB-ILPAH と同様に膜厚が非常に薄い (0.07  $\mu\text{m}$ ) もの、SLB-ILPAH で認められた保持時間のずれは起きなかった (図 7)。このカラムは Restek 社独自の液相を使用しており、それが SLB-ILPAH のような保持時間のずれを防いでいると考えられた。

なお、図 8 に示したとおり、クレオソート油木材から CRY の分析を妨害する TRP が検出された。また、図 6 に示した様に、標準溶液では DB-5MS 及び DB-17MS で TRP と CRY のピークトップの分離ができたが、実際の試料 (WX) の分析ではピークトップの分離ができず、TRP の存在の有無が判別できなかった。これは、CRY の濃度に対して、TRP の濃度が低いため、CRY の

ピークの下部と TRP のピークトップが重なってしまったためと考えられた (図 8)。このようなケースでは、CRY の正確な定量は非常に困難と考えられた。一方、SLB-ILPAH や Rxi-PAH ではこれらが十分に分離でき、抽出液中に TRP が存在していることが判別できた (図 8)。このことから、これら 2 つのカラムを用いれば、CRY の定量が正確に行えることが示めされた。

以上のことから、本研究の分析対象物質の分析において、Rxi-PAH が最も良好な結果を与えることが分かった。しかし、このカラムは組成非公開の独自液相を使用したカラムであることから、公定法でその使用を規定できない可能性がある。一方で、その他 5 種のカラムは液相が公表されているため、公定法での規定に問題はないが、分析においてはそれぞれに欠点がある (表 2)。今回の検討結果から、Rxi-PAH を用いることができない場合は、まず汎用カラムである DB-17MS で定量を行い、CRY が検出された場合は SLB-ILPAH を用いてクリセンを定量する方法が有効と考えられた。

## C2. 抽出方法の検討

現試験法では、クレオソート油処理木材からの抽出溶媒はジクロロメタンが規定されている。上述のとおり、ジクロロメタンは有害性が高く、他の有機溶媒よりも厳密な健康障害防止対策をとることが法令で義務付けられている。したがって、今年度の研究では、ジクロロメタンより安全な溶媒での抽出法を検討した。

固体試料からの PAHs 抽出溶媒としては、欧米等の公定法等では、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、n-ペンタン、トルエン、

アセトン/ヘキサン混合溶媒、トルエン/メタノール混合溶媒<sup>4)</sup>、食品分析ではトルエン、n-ヘキサン、シクロヘキサン/酢酸エチル混合溶媒等<sup>5)</sup>が用いられている。近年、わが国では、ジクロロメタン使用における義務付けの強化に伴い、水道水中の農薬類の分析法で使用されるジクロロメタンを、アセトン/ヘキサンで代替する検討がなされている。<sup>6)</sup>そこで今年度の検討では、ジクロロメタンよりも毒性が低く、ジクロロメタンの代替溶媒として検討された実績のあるアセトン、ヘキサン及びその混合溶媒にて実際の試料（試料 WX）を抽出し、その効率を現行法と比較した。その結果、ヘキサンでは明らかに現行法より抽出効率が低かったが、アセトン及びアセトン/ヘキサン混合溶媒では良好な抽出効率が得られることが分かった（図 9）。アセトン及びアセトン/ヘキサン混合溶媒の間では抽出効率に大きな差は認められなかったため、作業効率の観点からアセトンがジクロロメタンを代替する抽出溶媒として適していると考えられた。

さらに確認のため、別の試料（試料 WY）でもアセトンとジクロロメタンにおける抽出効率の差を確認したところ、溶媒間で抽出効率に差は認められなかった（図 10）。以上の検討結果から、アセトンがジクロロメタンの代替溶媒として利用可能であることがわかった。

### C3. 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、夾雑物を沈殿させることができた。さらに、添加回収試験を行ったところ、

良好な真度（90.1-109.4%）及び精度（3.8-8.1%）が得られた（表 3）。

### C4. シリカゲルカートリッジ（Sep-Pak Silica）の溶出パターンの検討

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 11 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。

### C5. InertSep SAX 等 3 種のカートリッジの溶出パターンの検討

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 BaP や BeP のピークの近傍に妨害ピークが多く認められた（図 12）。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。<sup>7)</sup> 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。<sup>8)</sup> しかし、BaA 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。<sup>9)</sup> 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- $\pi$ 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- $\pi$ 相互作用は、 $\pi$ 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  $\pi$ 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- $\pi$ 相互作用は、生体内のリン脂質のプロトン化したアミン<sup>10)</sup>や土壌<sup>11)</sup>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- $\pi$ 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 13 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 13)。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- $\pi$ 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。

## C6. 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

C3~5 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 14)。Bond Elut SAX 及び Strata SAX は他の2社の製品に比べて DahA 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 14)。

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 の回収率を表 4 に示した。81.4-102.7%の良好な回収率が得られ、相対標準偏差(%RSD)も 0.6-6.8%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 15、16 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 17)。

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。

## C7. 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。

表 5 に添加回収試験の結果を示した。回収率は 83.5-108.3%、%RSD は 0.2-4.0%という良好な結果が得られた。

## C8. 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 5 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<sup>3)</sup>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。

## C9. SLB-ILPAH の保持時間のずれに関する検討

PAHs 分析用カラムである Rxi-PAH 及び SLB-ILPAH が CRY と妨害物質を良好に分離できることを明らかにした。しかし、Rxi-PAH は組成非公開の独自液相を使用したカラムであることから、公定法でその使用を規定できない可能性がある。一方、SLB-ILPAH は液相が公開されている。ただし、SLB-ILPAH による分析では、試料中夾雑物の影響等により、保持時間のずれが起きることがあり、定性に支障をきたす欠点が認められた。そこで本年度は、この SLB-ILPAH の欠点を補うため、保持指標を用いた定性法を検討した。

保持指標は通常、直鎖炭化水素の保持時間を基準として算出する。そこでまず、C9 から 40 の直鎖炭化水素混合標準液を用いる方法を検討した。その結果、最も沸点の高い C40 でも CRY よりも保持時間が短かった (図 18)。保持指標を算出するためには、目的物質のピークが 2 つの基準物質のピークの間にある必要がある。したがって、C9~40 の直鎖炭化水素混合標準液では保持指標を算出することができないことが分かった。この要因として、SLB-ILPAH は PAHs 分析に特化したカラムのため、直鎖アルカンの保持が弱い可能性が考えられた。

次に、内部標準物質としても用いられる BaA-*d*<sub>12</sub> 及び CRY-*d*<sub>12</sub> を基準として用いる方法を検討した。その結果、CRY の保持時間は BaA-*d*<sub>12</sub> 及び CRY-*d*<sub>12</sub> の間であることがわかった (図 19)。そこで、CRY の濃度や夾雑物の有無等、条件を変えて分析したところ、CRY の保持時間は必ず BaA-*d*<sub>12</sub> 及び CRY-*d*<sub>12</sub> の間であった (表 7)。下記の数式で算出した保持指標 (RI) は 0.179~0.250 であり、同じオープンプログラムであれば RI は概ねこの範囲内の値になると考えられた。一方、この一連の分析で保持時間のずれは 0.07 分以上であった (表 7)。このようなずれはピークを誤認する原因となりうるため、SLB-ILPAH を用いた CRY の分析では、保持時間ではなく RI を用いた定性が有効と考えられた。

$$RI = \frac{(RTc - RTbd)}{(RTcd - RTbd)}$$

RI: CRYの保持指標

RTc: CRYの保持時間(min)

RTbd: BaA-*d*<sub>12</sub>の保持時間(min)

RTcd:CRY-*d*<sub>12</sub>の保持時間(min)

### C10. SLB-ILPAH を用いた時の CRY の添加回収試験

SLB-ILPAH を用いた場合の CRY の定量性を確認するため、クレオソート油及び処理木材への添加回収試験を行った。その結果、クレオソート油で回収率 87.9% (RSD:1.5%)、処理木材で 88.4% (RSD:4.1%) であった。さらに、SLB-ILPAH を用いた場合の CRY の定量下限値を求めたところ、クレオソート油で 0.10 µg/g、処理木材で 0.08 µg/g であり、現行の BaA 等のクレオソート油の基準値 10 µg/g 及び処理木材の基準値 3 µg/g を大きく下回った。これらのことから、本研究で開発した試験法は、SLB-ILPAH を用いた場合でも良好なパフォーマンスを示すことがわかった。

### C11. 国内で流通するクレオソート製品の実態調査

これまでの研究で確立した分析法 (図 20) を用い、市場に流通するクレオソート製品の実態調査を行った。

クレオソート油に関しては、6 検体中 2 検体から分析対象 PAHs が検出された (表 8)。その内、BaA 及び CRY が比較的高濃度であった。検出濃度は 0.204~1.944 µg/g であり、現行基準値を

超えるものはなかった。

クレオソート油で処理された木材については、分析した 5 検体すべてで分析対象 PAHs が検出された (表 9)。BaA はすべての検体で検出されたが、その濃度は 0.023~0.338  $\mu\text{g/g}$  であり、現行基準値を超えるものはなかった。また、BaA の最大検出濃度である 0.338  $\mu\text{g/g}$  を検出した検体からは分析対象とした 8 種の PAHs がすべて検出された。

クレオソート油は平成 16 年の家庭用品規制法による規制導入に際し、規制対象 PAHs を除去した製品が開発されている<sup>12)</sup>。今回の研究で調査したクレオソート油製品はいずれも規制対象 PAHs の検出濃度が低く、これらが除去されたクレオソート製品だと考えられた。

#### 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。この規制に係る試験法に関し、次の観点から改良を試み、新たな試験法を構築した。

- ① 分析対象 PAHs は EU の REACH 規則対象の 8 種の PAHs とした
- ② 抽出等の操作にジクロロメタンを使用しないものとした
- ③ 試料の精製を効果的に行えるよう、新たな精製法を開発した

①に関しては、分析対象の 8 種の PAHs のうち、CRY と妨害物質の分離が困難なことが課題であった。検討の結果、汎用 GC カラムの一つである DB-17MS で分析を行った後、CRY が検出された試料については、さらに PAHs 分析用カラムである

SLB-ILPAH で分析を行うことで正確な定量が可能と考えられた。SLB-ILPAH に関しては、試料中夾雑物等の影響で保持時間がずれることがあるため、その欠点を補う方法を考案し、その有効性を確認した。

②に関してはクレオソート油処理木材からの抽出についてジクロロメタン代替溶媒を検討した。その結果、アセトンが代替溶媒として有効であることが明らかとなった。

③については、遠心処理、シリカゲルカートリッジ、SAX カートリッジによる精製法を検討した。特に SAX カートリッジによる精製は効果的であり、従来のシリカゲルカートリッジでの精製では除去できなかった成分の除去が可能であることを初めて明らかとした。

また、これらの検討結果から新たな試験法を構築したところ、良好な真度 (81.4-108.3%) 及び精度 (<6.8%) が得られた。また、定量下限値は現行基準値の 1/10 を十分に下回っていたため、改正試験法として十分なパフォーマンスを有していると考えられた。

さらに、構築した試験法を用いて市場に流通するクレオソート製品の実態調査を行った。クレオソート油に関しては、6 検体中 2 検体から分析対象 PAHs が検出された。その内、BaA 及び CRY が比較的高濃度であった。検出濃度は 0.204~1.944  $\mu\text{g/g}$  であり、現行基準値を超えるものはなかった。クレオソート油で処理された木材については、分析した 5 検体すべてで分析対象 PAHs が検出された。BaA はすべての検体で検出されたが、その濃度は 0.023~0.338  $\mu\text{g/g}$  であり、現行基準値を超えるものはなかった。

## E. 研究発表

### E1. 論文発表

- 1) 西以和貴, 佐藤 学, 仲野 富美, 辻 清美, 上村 仁, 河上 強志, 繊維製品中のディルドリン及び DTTB 分析法の開発, 薬学雑誌 140(6) 809-818 (2020).
- 2) 西以和貴, 上村 仁, 河上 強志, ヘリウムガス不足に対応した繊維製品中防虫加工剤の分析法, 神奈川県衛生研究所報告 50 15-20 (2020).
- 3) 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).
- 4) I. Nishi · T. Kawakami · S. Sakai · T. Obama · R. Kubota · K. Inoue · Y. Ikarashi: Characterization of synthetic turf rubber granule infill in Japan: Polyaromatic hydrocarbons and related compounds., Science of The Total Environment, 842, 156684, 2022.

### E.2 学会発表

- 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: 家庭用品試験法における防虫剤改正試験法の妥当性評価, 第 57 回全国衛生化学技術協議会年会 (2020.11)
- 2) 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) .

- 3) 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—精製法及び改正試験法の添加回収試験—, 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会, 2022.10.31-11.1 (川崎市)

## 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/>> (2021/3/19 閲覧)
- 2) 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
- 3) ECHA, ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction, Entry 50,  
<<https://echa.europa.eu/documents/10162/176064a8-0896-4124-87e1-75cdf2008d59>> (2021.3.19 閲覧)
- 4) イー・アール・エム日本株式会社: 化学物質安全対策「諸外国における多環芳香族炭化水素規制に関する動向調

- 査」報告書（平成 26 年度経済産業省委託事業）, 2015.
- 5) Zelinkova, Z., & Wenzl, T. (2015). The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food - A Review. *Polycyclic aromatic compounds*, 35(2-4), 248–284.
- 6) 森口泰男, 平林達也 (2021). ヘキサン-アセトン混合溶媒を用いた固相抽出-GC-MS 法による農薬類の一斉分析. *水道協会雑誌*, 90(2), 3-12.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) Qu, X., Wang, X., Zhu, D. (2007). The partitioning of PAHs to egg phospholipids facilitated by copper and proton binding via cation- $\pi$  interactions. *Environmental science & technology*, 41(24), 8321-8327.
- 11) Keiluweit, M., Kleber, M. (2009). Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic  $\pi$ -systems. *Environmental science & technology*, 43(10), 3421-3429.
- 12) 佐伯義将. (2018). クレオソート油代替木材保存剤の耐久性. *木材保存*, 44(3), 136-137.

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 <sup>a</sup>	REACH <sup>b</sup>	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> <sub>12</sub>	CRY- <i>d</i> <sub>12</sub>			240	236
IS2	Perylene- <i>d</i> <sub>12</sub>				264	260
IS3	Benz[a]anthracene - <i>d</i> <sub>12</sub>	BaA- <i>d</i> <sub>12</sub>			240	236

<sup>a</sup> Regulated by Act on the Control of Household Products Containing Harmful Substances

<sup>b</sup> Restricted in entry 50 of Annex XVII to REACH

表 2 本研究で用いた GC カラムの検討結果

Name	Separation <sup>a</sup>	Retention time drift <sup>b</sup>	Phase
DB-1MS	×	○	100% dimethylpolysiloxane
DB-5MS	×	○	(5%-phenyl)-methylpolysiloxane
DB-17MS	×	○	(50%-phenyl)-methylpolysiloxane
Rtx-200	×	○	trifluoropropylmethyl polysiloxane
SLB-ILPAH	○	×	1,12-Di(tripropylphosphonium)dodecane bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
Rxi-PAH	○	○	proprietary

<sup>a</sup> "○" means 11 PAHs can be separated.

<sup>b</sup> "○" means no drift in the retention time was observed.



表3 遠心処理における添加回収試験の結果 (RSD: 相対標準偏差)

Compound	Recovery (%)	RSD (%)	Compound	Recovery (%)	RSD (%)
BaA	92.3	7.6	BjF	102.0	7.6
CRY	90.1	6.9	BeP	90.2	8.1
BbF	101.8	6.5	BaP	101.0	3.8
BkF	105.4	8.0	DahA	104.5	6.1

表 4 クレオソート油における PAHs の添加回収率

Compound	Inertsep SAX (n=5)		Bond Elut SAX (n=3)		Strata SAX (n=3)		Supelclean LC-SAX (n=3)	
	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BaA	81.4	1.2	83.0	1.3	85.9	2.6	84.2	3.7
CRY	84.6	2.9	84.2	2.8	86.1	4.6	82.1	4.4
BbF	94.8	1.0	92.9	2.1	92.7	4.6	96.4	3.0
BkF	96.2	3.1	97.6	1.2	95.6	4.5	99.2	3.4
BjF	98.3	3.1	100.2	0.6	98.6	5.1	102.7	3.9
BeP	101.8	2.8	94.3	1.6	92.2	4.5	101.2	6.8
BaP	87.9	1.2	96.5	3.9	97.4	6.6	94.1	3.5
DahA	85.9	3.5	86.8	1.7	91.6	4.8	93.7	4.2

表 5 クレオソート処理された木材における PAHs の添加回収率

Compound	Recovery (%)	RSD (%)	Compound	Recovery (%)	RSD (%)
BaA	83.5	0.2	BjF	91.8	0.3
CRY	108.3	2.2	BeP	99.6	4.0
BbF	99.1	0.3	BaP	84.5	3.8
BkF	93.5	1.7	DahA	92.1	1.9

表 6 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

Compound	LOQ ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Creosote	Creosote-treated wood
BaA	0.17	0.02
CRY	0.22	0.06
BbF	0.14	0.03
BkF	0.27	0.06
BjF	0.24	0.03
BeP	0.21	0.10
BaP	0.21	0.11
DahA	0.29	0.06

表7 ベンゾ[a]アントラセン- $d_{12}$ 、クリセン- $d_{12}$ 及びクリセンの保持時間及び算出した保持指標 (RI)

Sample (CRY concentration)	Retention time			RI
	BaA- $d_{12}$	CRY- $d_{12}$	CRY	
Creosote-treated wood 1 Rail Sleeper Y	21.636	21.748	21.660	0.214
Creosote-treated wood 2 Rail Sleeper Y	21.628	21.740	21.652	0.214
Creosote-treated wood 3 Rail Sleeper Y	21.618	21.735	21.643	0.214
Creosote-treated wood 4 Rail Sleeper Y	21.597	21.714	21.626	0.248
Creosote-treated wood 5 Rail Sleeper Y	21.609	21.720	21.633	0.216
30 $\mu\text{g/mL}$ 1	21.589	21.705	21.613	0.207
30 $\mu\text{g/mL}$ 2	21.579	21.691	21.604	0.223
30 $\mu\text{g/mL}$ 3	21.565	21.682	21.589	0.205
100 $\mu\text{g/mL}$ 1	21.589	21.700	21.613	0.216
100 $\mu\text{g/mL}$ 2	21.573	21.689	21.602	0.250
100 $\mu\text{g/mL}$ 3	21.566	21.678	21.590	0.214
300 $\mu\text{g/mL}$ 1	21.589	21.701	21.609	0.179
300 $\mu\text{g/mL}$ 2	21.576	21.687	21.600	0.216
300 $\mu\text{g/mL}$ 3	21.560	21.677	21.584	0.205
1000 $\mu\text{g/mL}$ 1	21.580	21.696	21.604	0.207
1000 $\mu\text{g/mL}$ 2	21.574	21.686	21.599	0.223
1000 $\mu\text{g/mL}$ 3	21.560	21.677	21.585	0.214
Max	21.636	21.748	21.660	0.250
Min.	21.560	21.677	21.584	0.179
Max-Min.	0.076	0.071	0.076	

表 8 クレオソート油 6 製品の分析結果

Compound	A		B		C	
	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	SD	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	SD	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	SD
BaA	0.206	0.006	1.944	0.070	<LOQ	-
CRY	0.204	0.003	1.514	0.046	<LOQ	-
BbF	<LOQ	-	0.401	0.023	<LOQ	-
BkF	<LOQ	-	0.267	0.008	<LOQ	-
BjF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BeP	<LOQ	-	0.257	0.045	<LOQ	-
BaP	<LOQ	-	0.223	0.022	<LOQ	-
DahA	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-

Compound	D		E		F	
	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	SD	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	SD	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	SD
BaA	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
CRY	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BbF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BkF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BjF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BeP	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BaP	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
DahA	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-

Compound	LOQ
BaA	0.170
CRY	0.100
BbF	0.140
BkF	0.270
BjF	0.240
BeP	0.210
BaP	0.210
DahA	0.290

表9 クレオソート油処理木材5製品の分析結果

Compound	WA		WB		WC	
	Concentration (µg/g)	SD	Concentration (µg/g)	SD	Concentration (µg/g)	SD
BaA	0.029	0.004	0.043	0.005	0.023	0.003
CRY	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BbF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BkF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BjF	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BeP	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
BaP	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
DahA	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-

Compound	WD		WE		LOQ
	Concentration (µg/g)	SD	Concentration (µg/g)	SD	
BaA	0.034	0.003	0.338	0.009	0.020
CRY	<LOQ	-	0.354	0.007	0.080
BbF	<LOQ	-	0.244	0.008	0.030
BkF	<LOQ	-	0.135	0.005	0.060
BjF	<LOQ	-	0.127	0.005	0.030
BeP	<LOQ	-	0.190	0.005	0.100
BaP	<LOQ	-	0.167	0.005	0.110
DahA	<LOQ	-	0.070	0.003	0.060

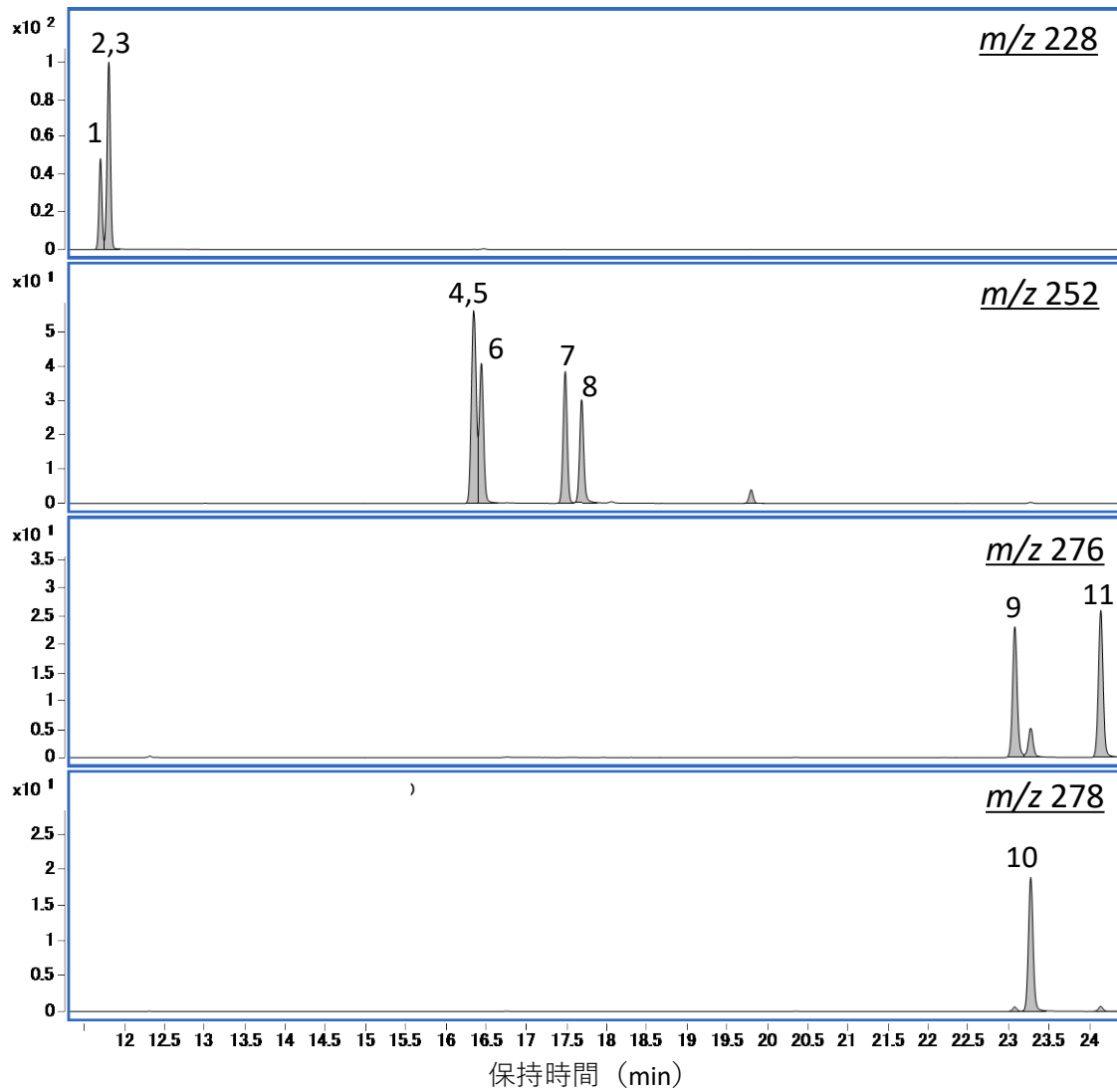


図1 PAHs 11種のクロマトグラム (DB-1MS, 番号は表1に対応)



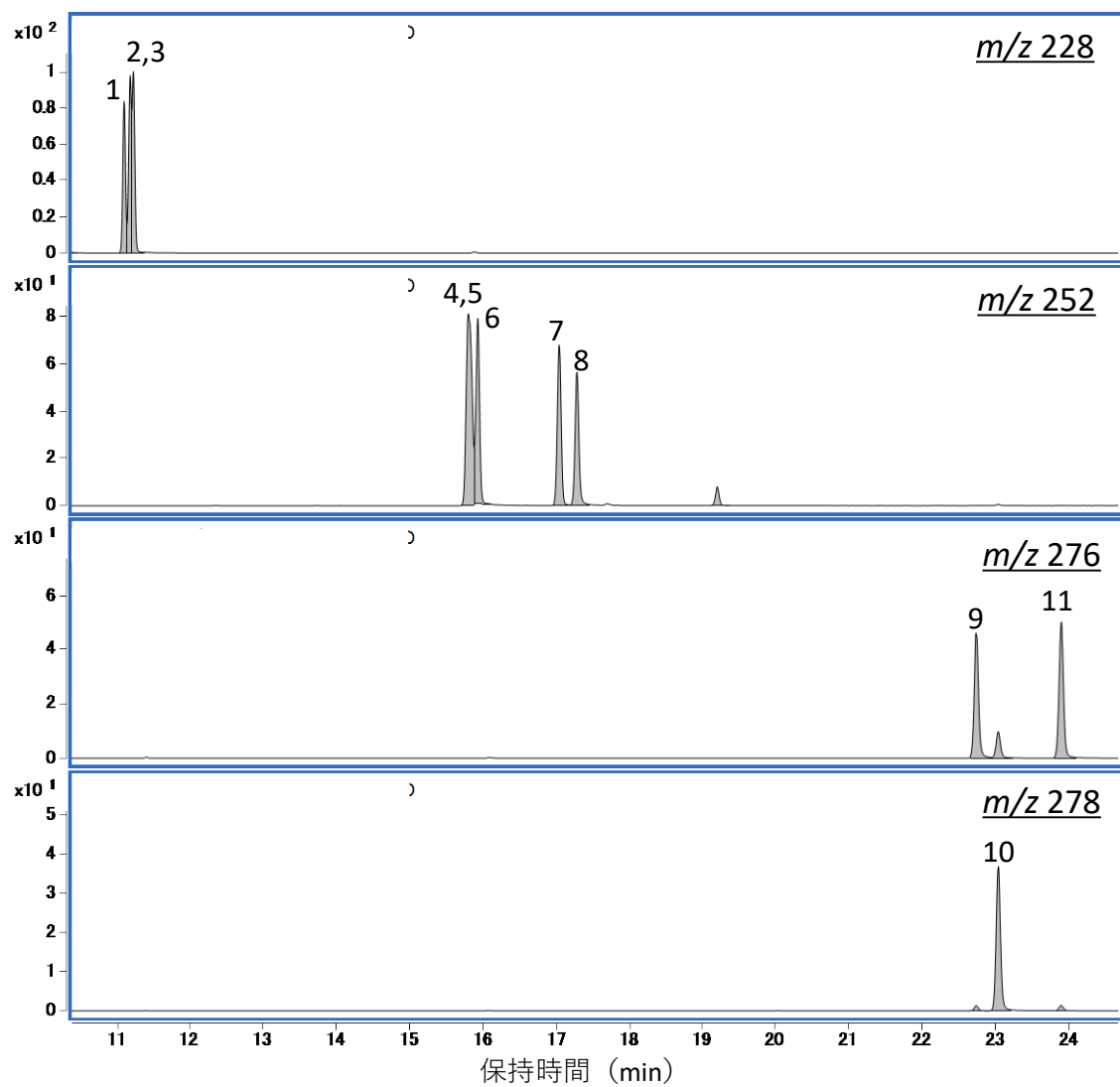


図2 PAHs 11種のクロマトグラム (DB-5MS, 番号は表1に対応)

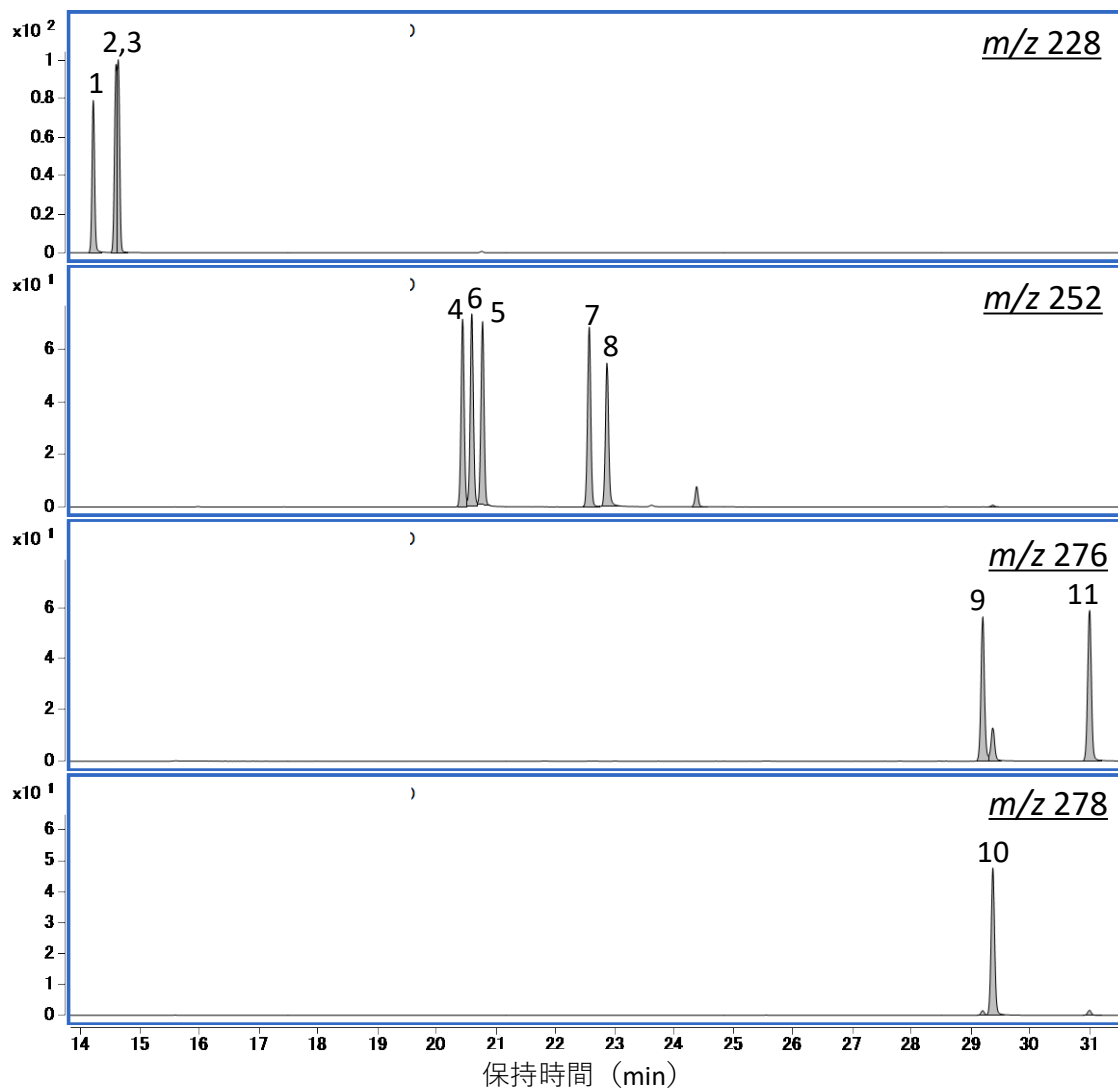


図3 PAHs 11種のクロマトグラム (DB-17MS, 番号は表1に対応)

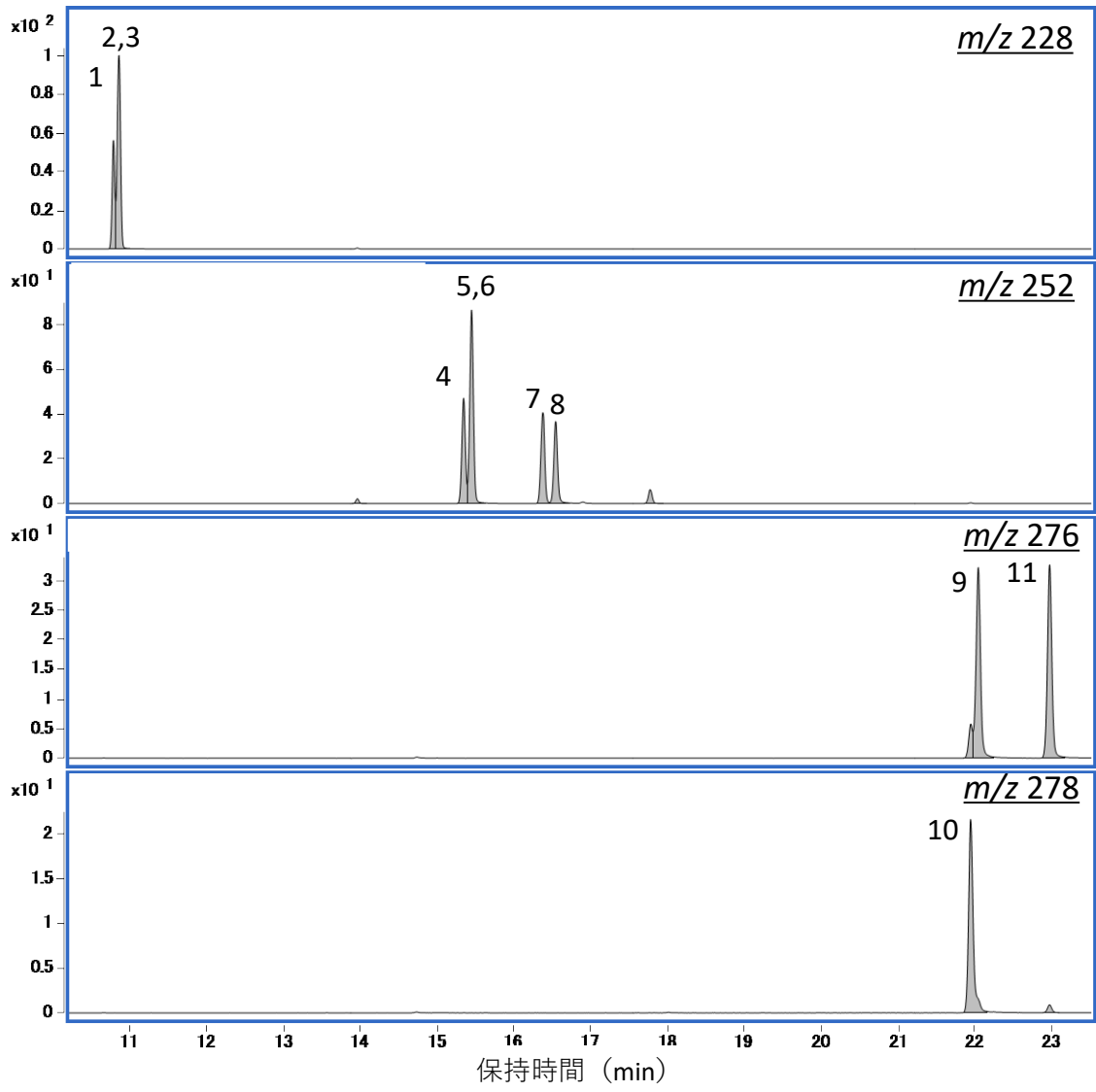


図4 PAHs 11種のクロマトグラム (Rtx-200, 番号は表1に対応)

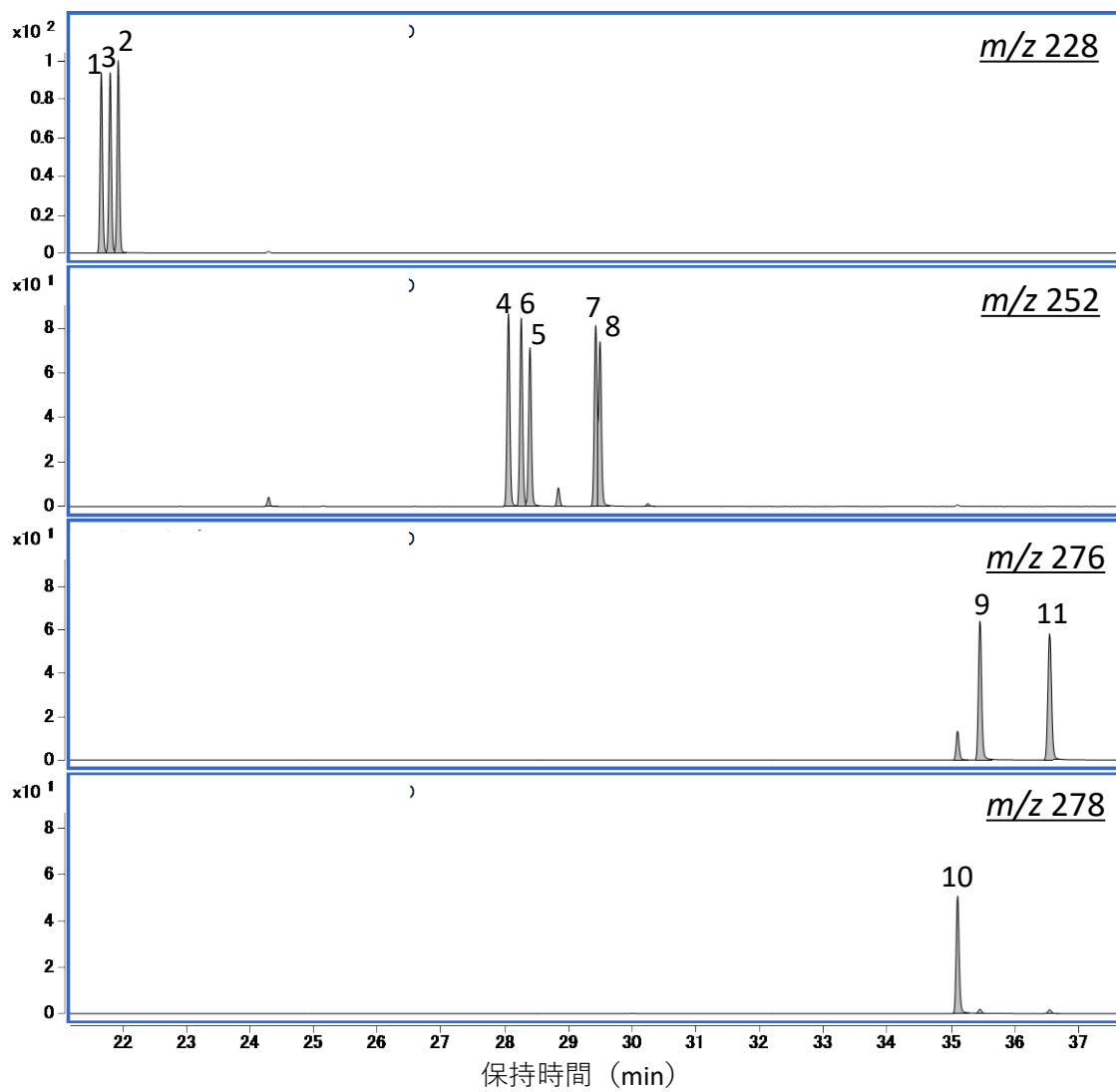


図5 PAHs 11種のクロマトグラム (SLB-ILPAH, 番号は表1に対応)

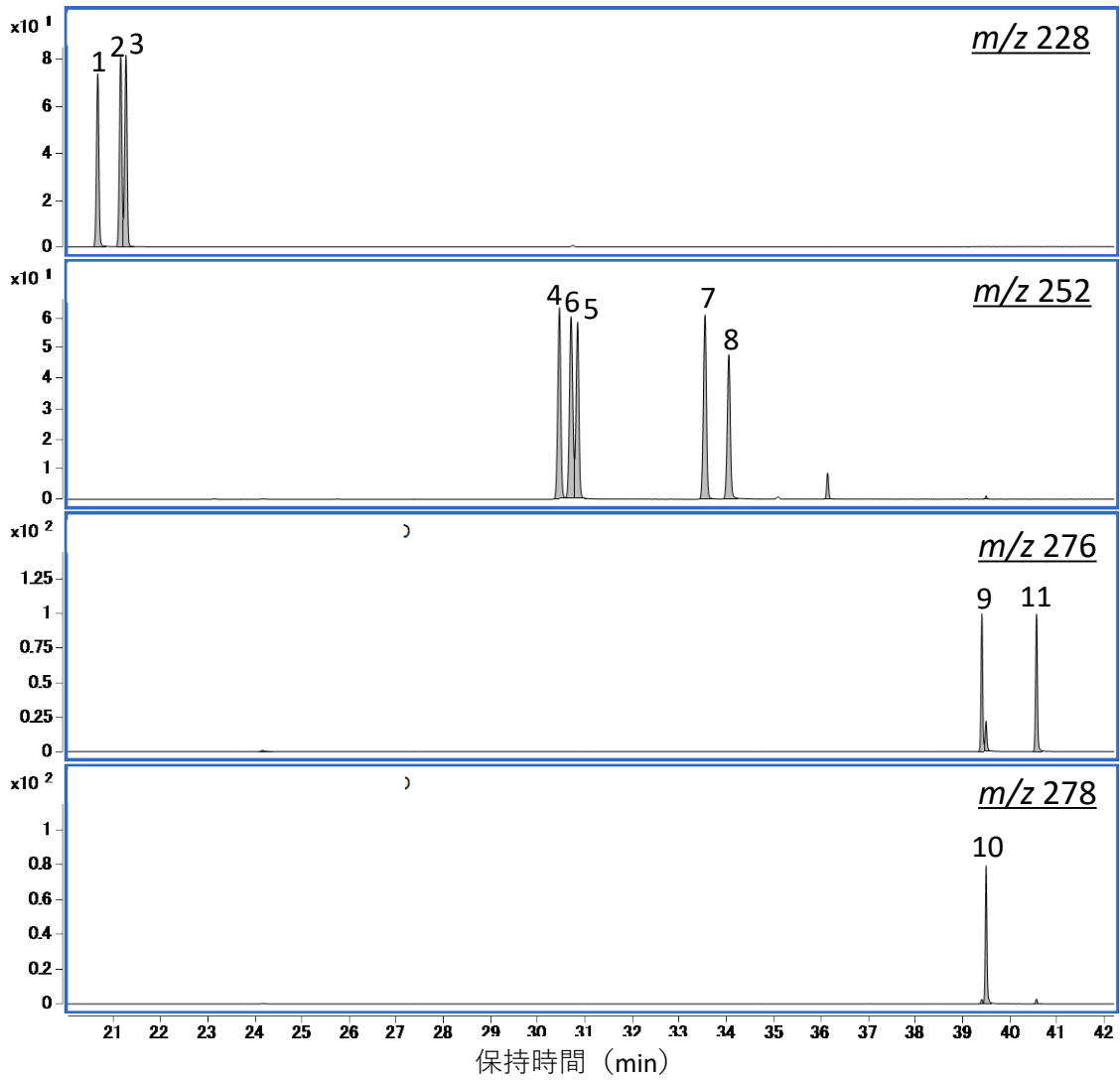


図6 PAHs 11種のクロマトグラム (Rxi-PAH, 番号は表1に対応)

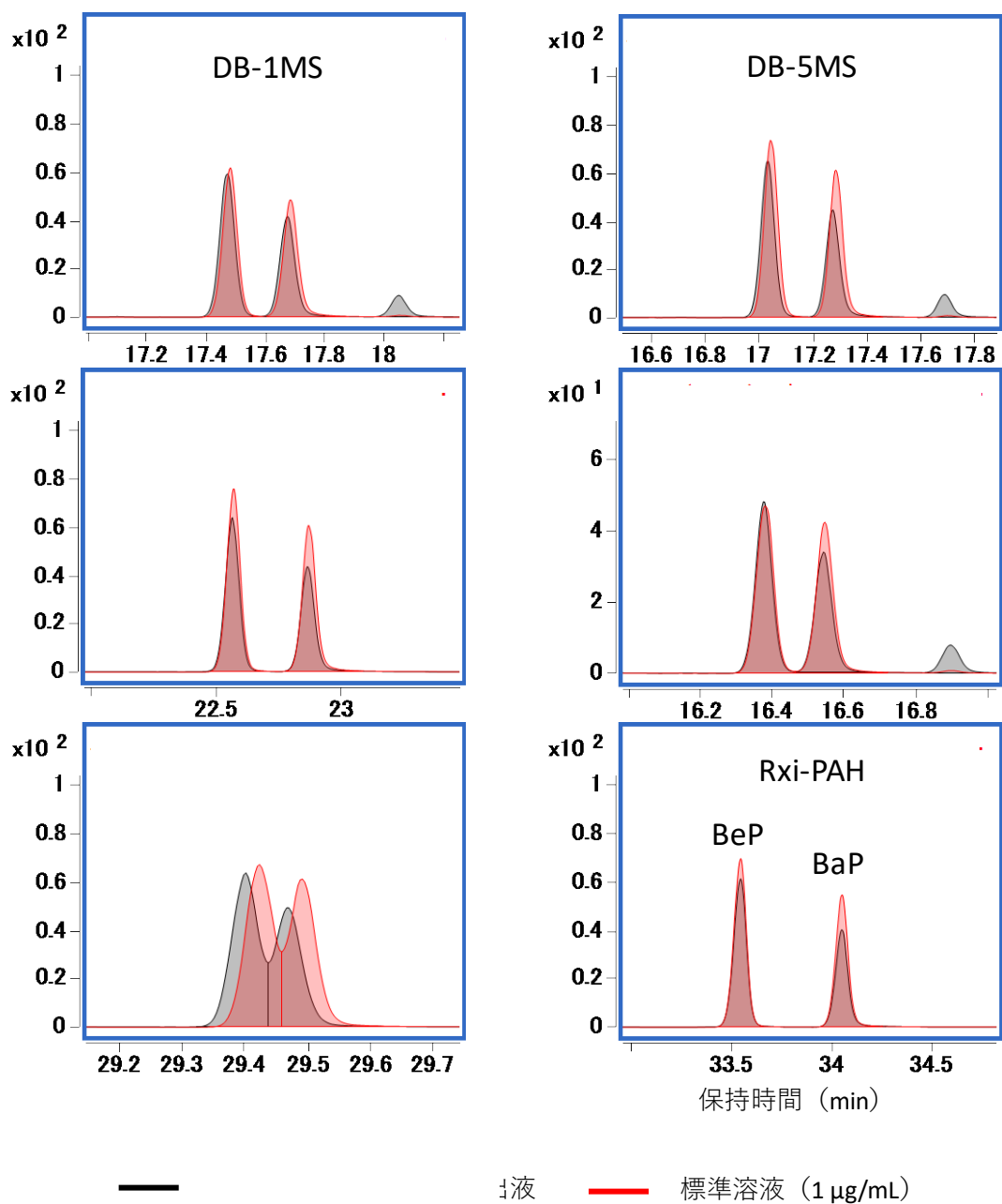


図7 各種カラムでクレオソート油処理木材抽出液及び標準液を分析した際の保持時間の比較 (例として BeP 及び BaP のクロマトグラムを示した)

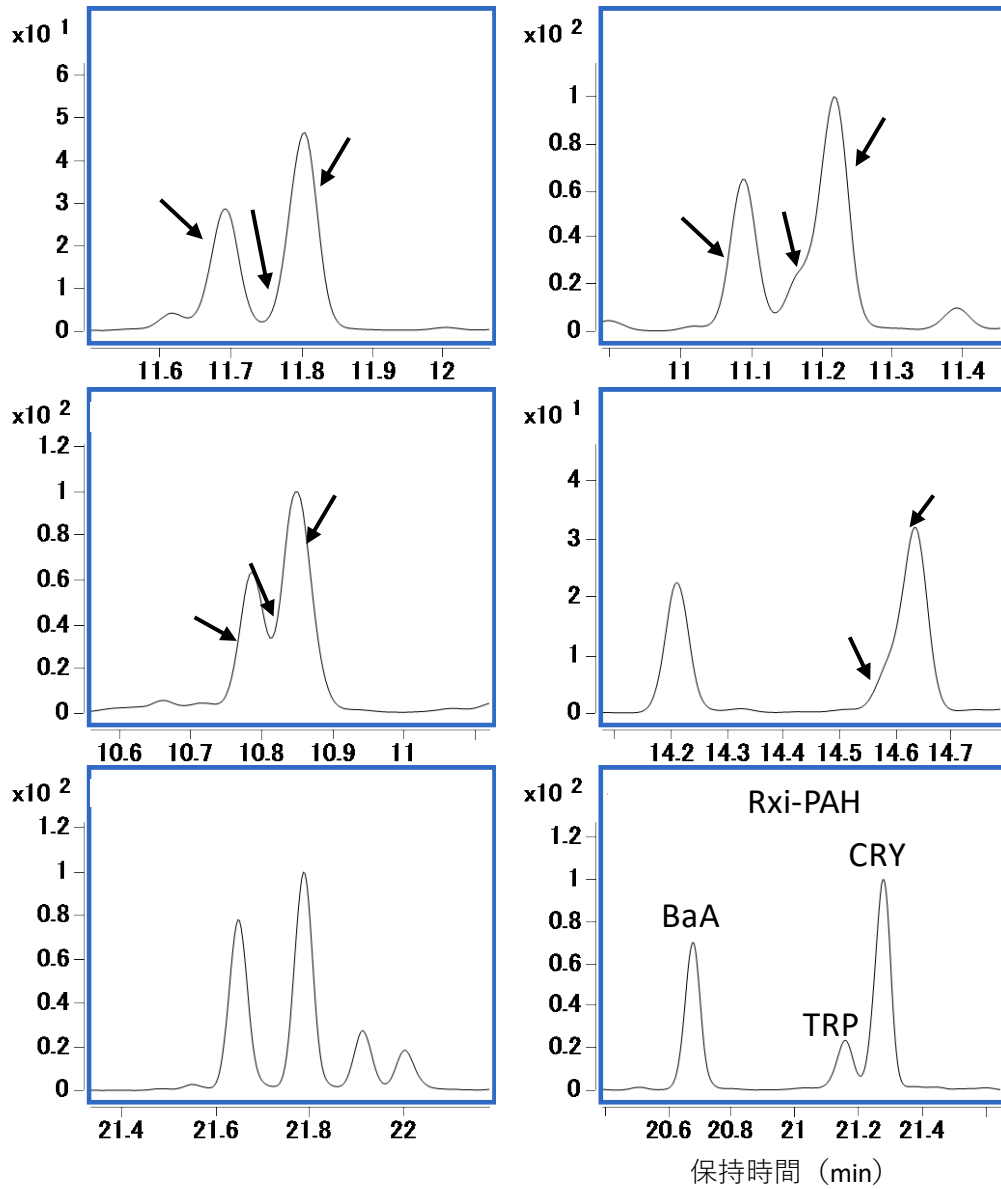


図8 各種カラムでのTRP（規制対象外）及びCRY（REACH 規制対象）の分析（試料：クレオソート油処理木材抽出液）

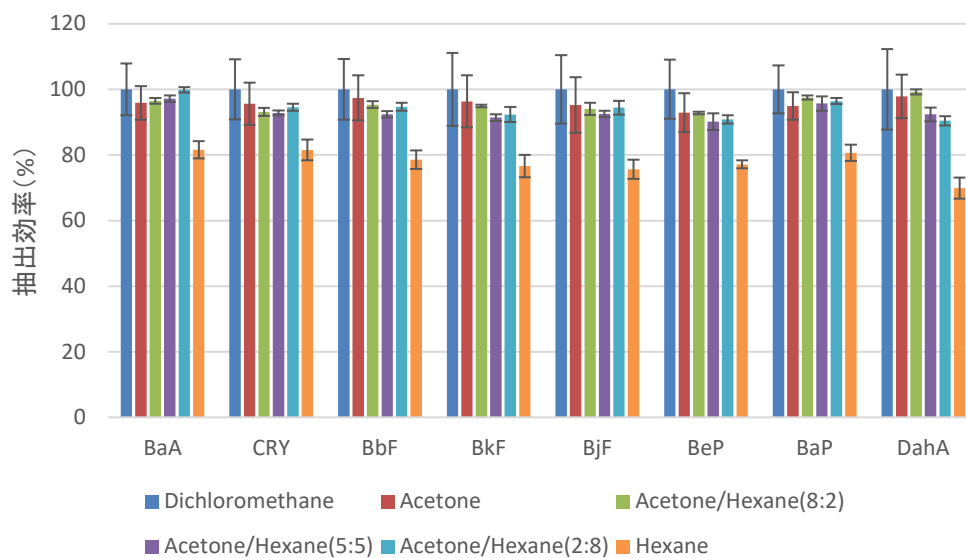


図9 各種溶媒によるクレオソート油処理木材（試料 WX）からの PAHs 抽出効率（ジクロロメタンで抽出した場合を 100%とした）



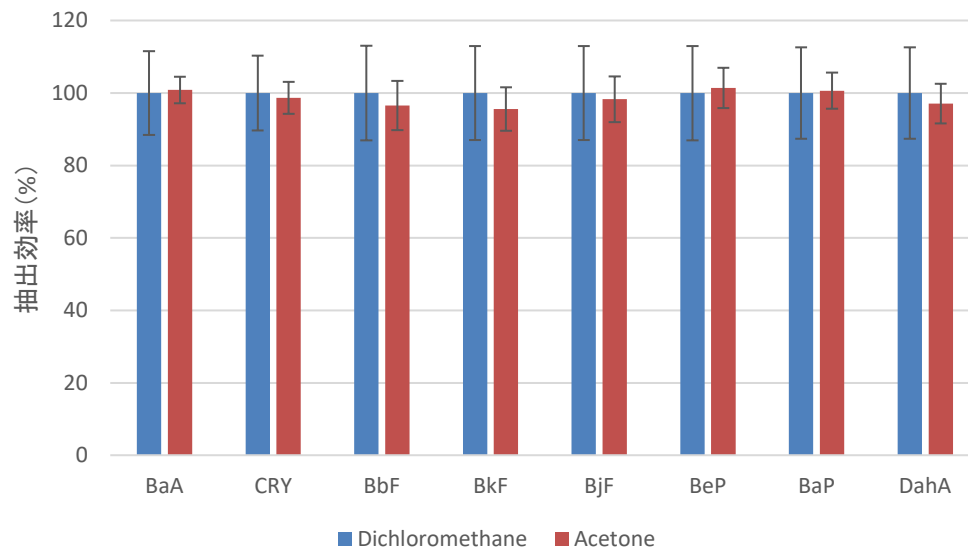


図 10 ジクロロメタンとアセトンによるクレオソート油処理木材（試料 WY）からの PAHs 抽出効率の比較(ジクロロメタンで抽出した場合を 100% とした)

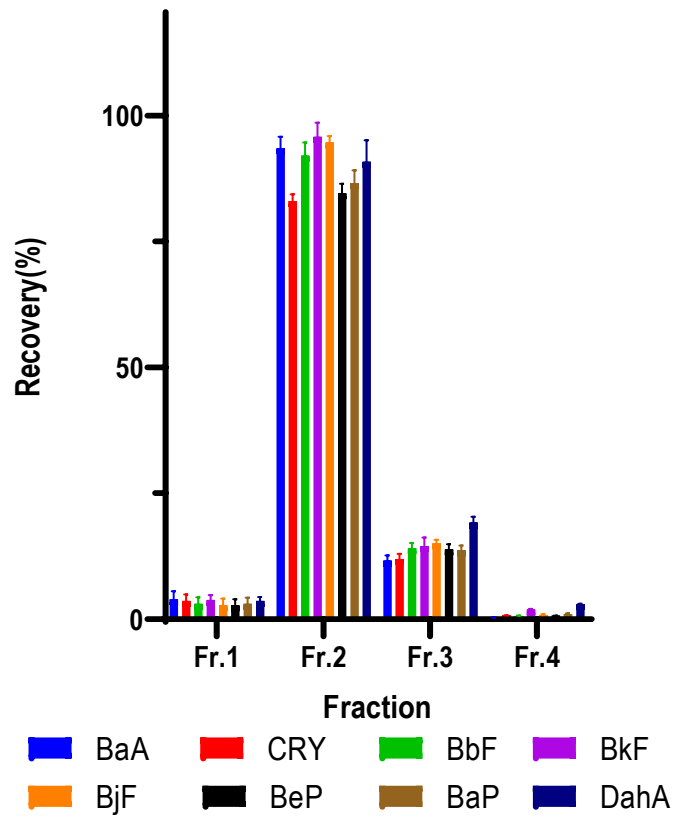


図 11 シリカゲルカートリッジからの PAHs の溶出挙動 (溶出溶媒：ジエチルエーテル/ヘキサン(1/9 v/v))

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

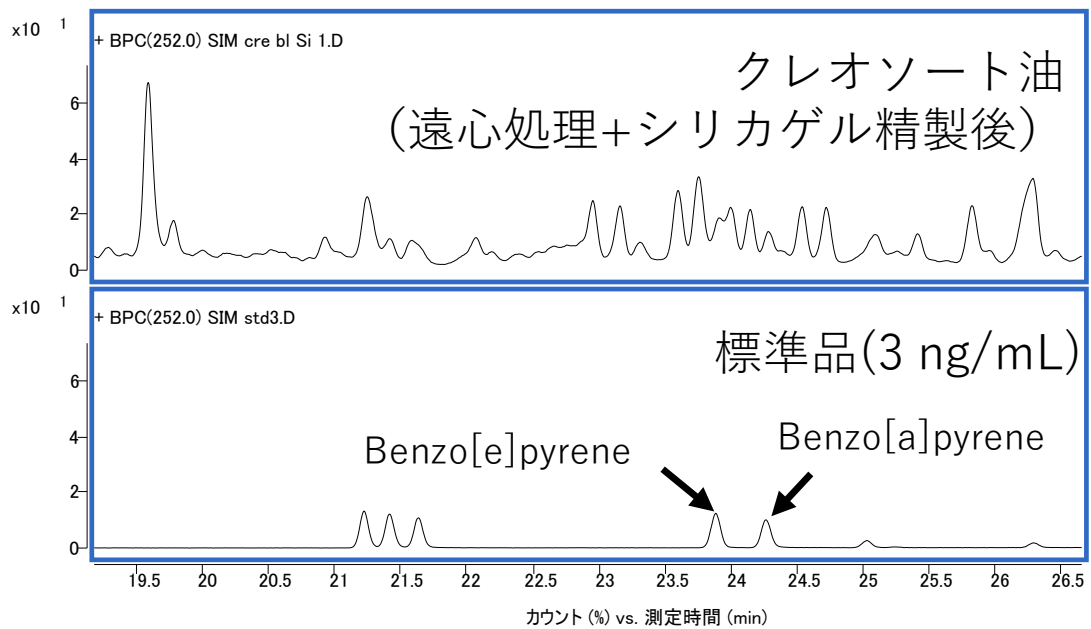


図 12 遠心処理・シリカゲルカートリッジ精製後のクレオソート油試料の GC-MS クロマトグラム (m/z 252、下段は 3 ng/mL 標準液のクロマトグラム)

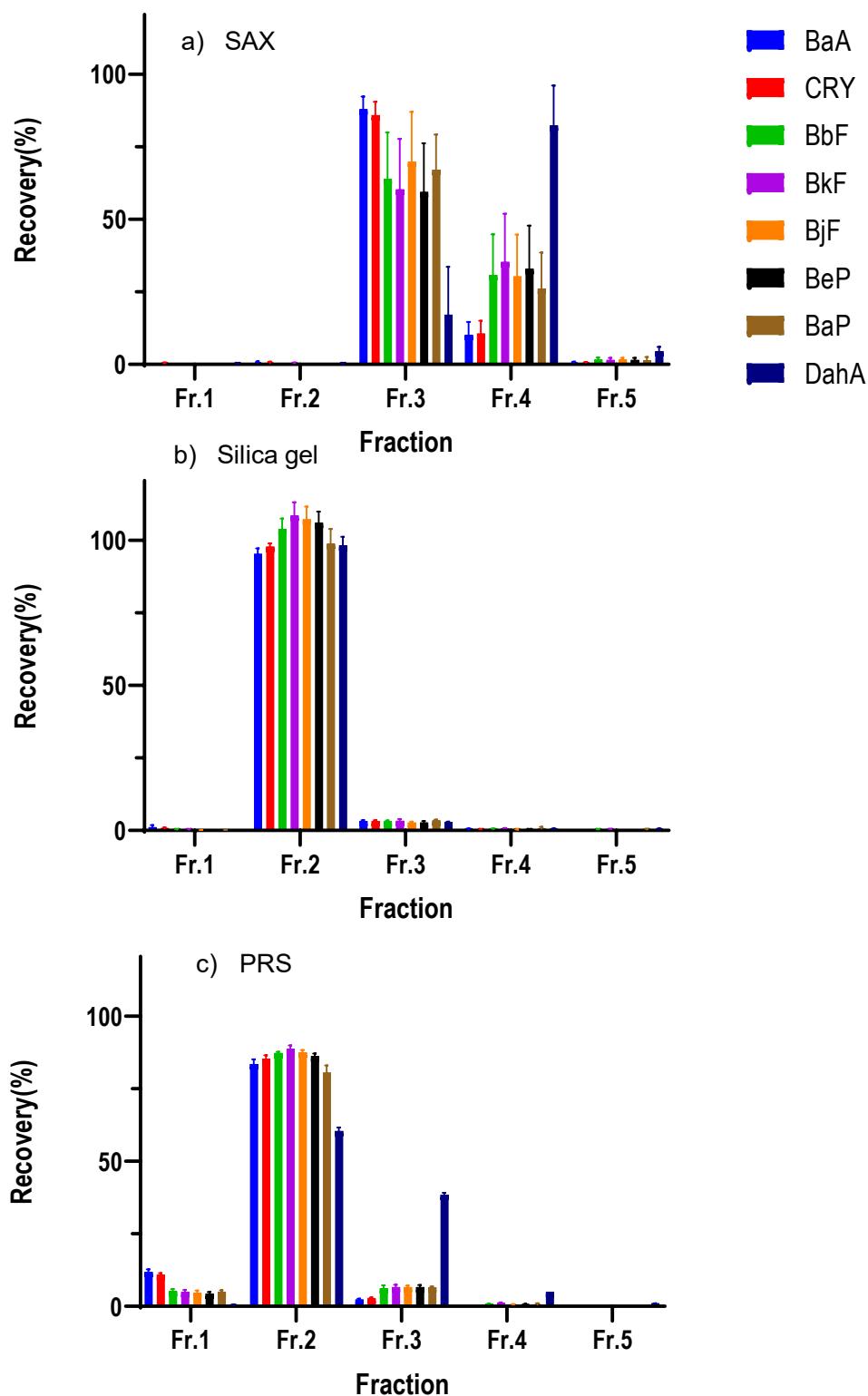


図 13 SAX(a)、シリカゲル(b)、PRS(c)カートリッジにおける PAHs の溶出挙動 (充填剤量は SAX が 500 mg、シリカゲルが 1 g、PRS が 1 g)

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

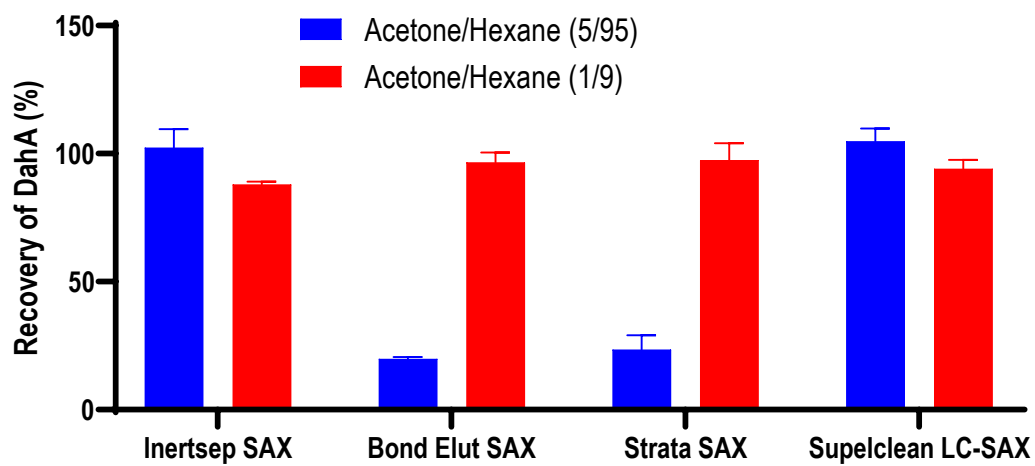


図 14 SAX カートリッジメーカー4 社の製品間及び溶出溶媒のアセトン含有率の違いにおけるジベンゾ[a,h]アントラセンの回収率の比較

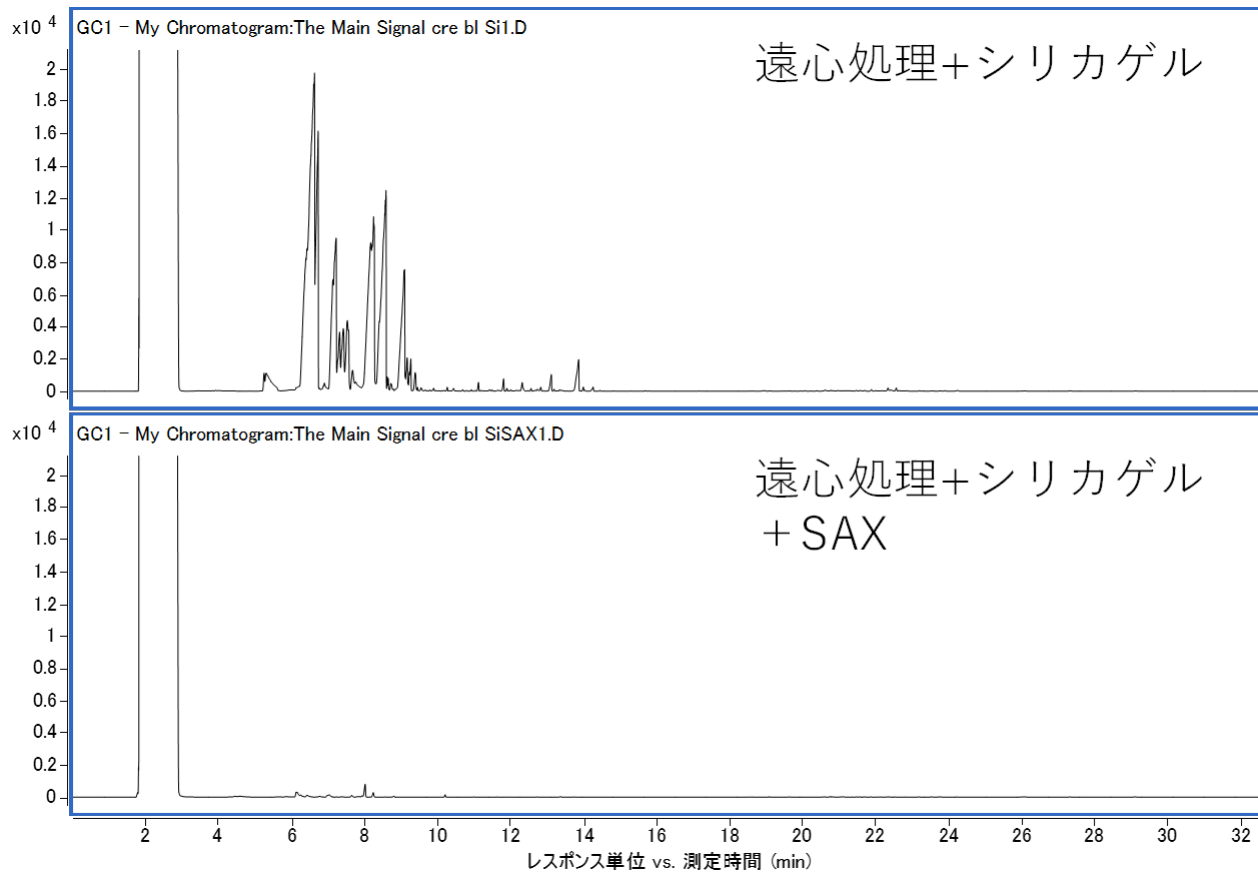


図 15 クレオソート油の GC/FID クロマトグラム

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

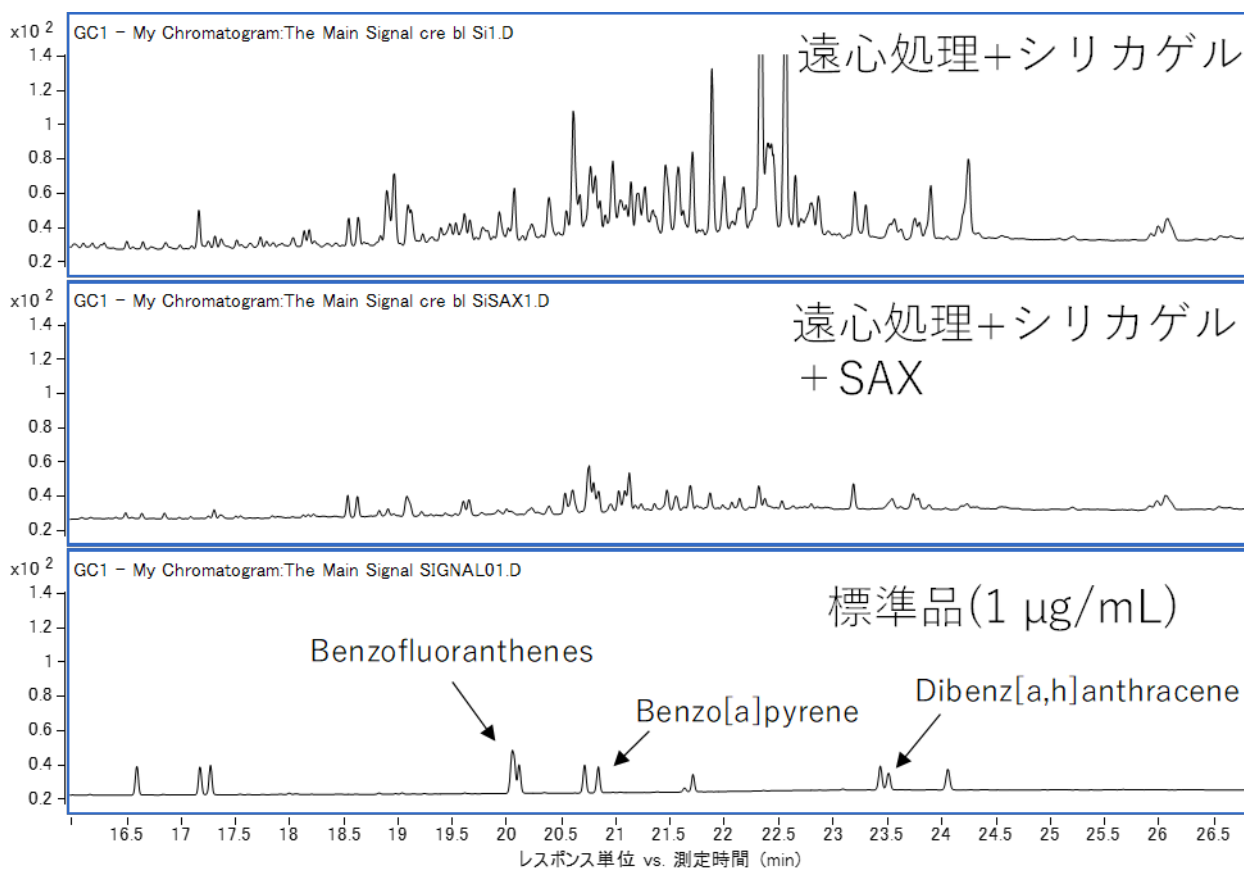


図 16 クレオソート油の GC/FID クロマトグラム（分析対象物質の保持時間付近を拡大表示したもの）

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（ $1\mu\text{g/mL}$ ）

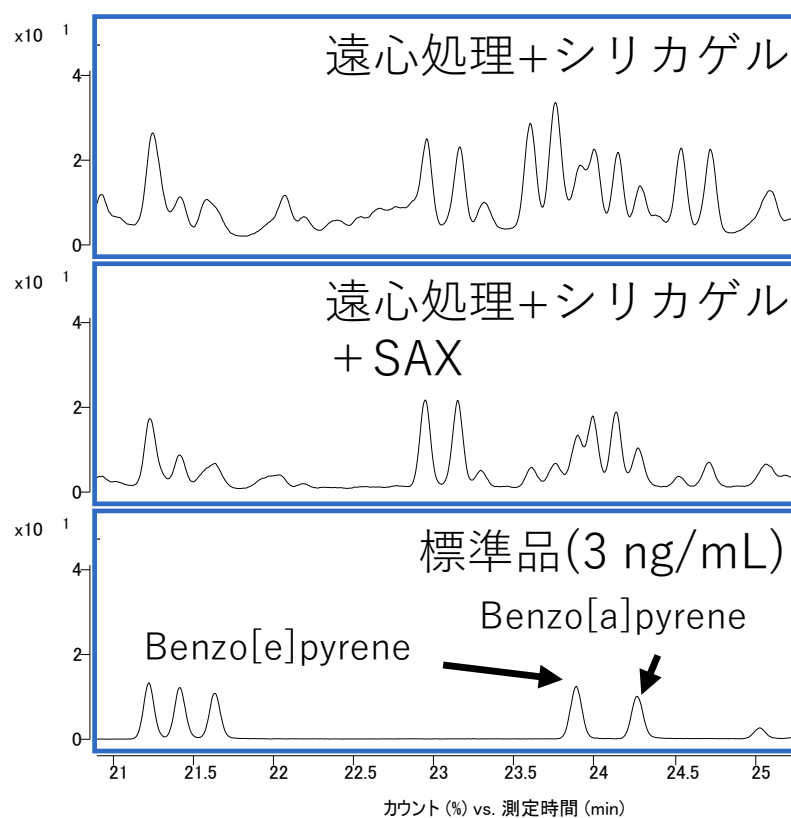


図 17 クレオソート油の GC-MS クロマトグラム ( $m/z$  252)

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)



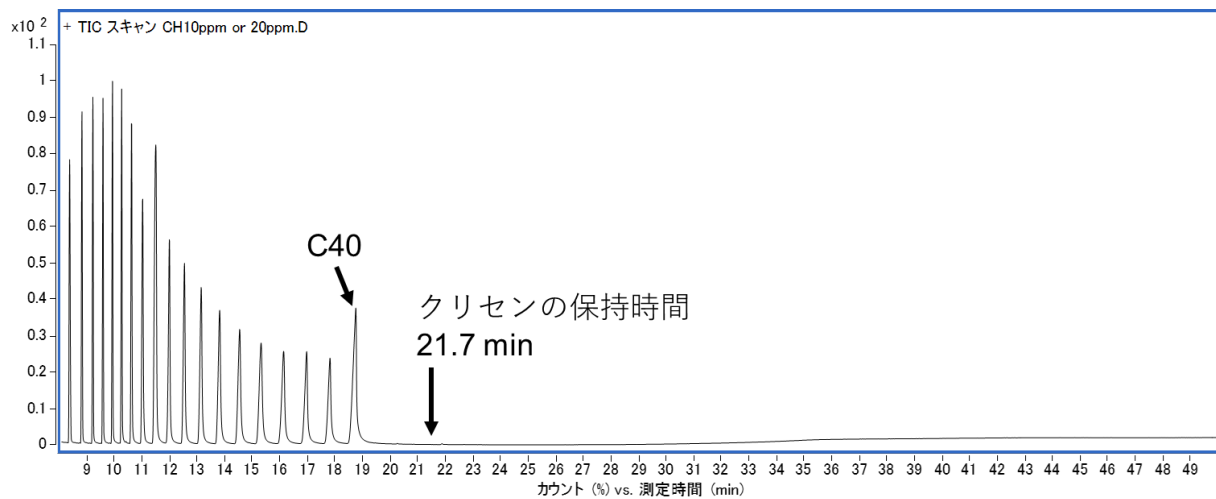


図 18 直鎖炭化水素混合標準液を SLB-ILPAH で分析した結果

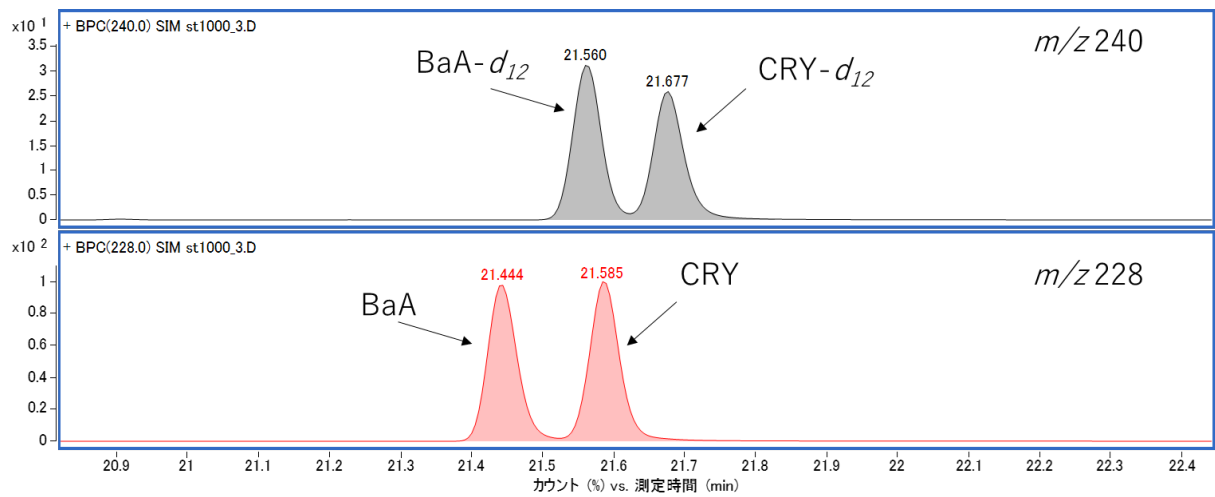


図 19 ベンゾ[a]アントラセン- $d_{12}$ 、クリセン- $d_{12}$ 及びクリセンを  
SLB-ILPAH で分析した結果

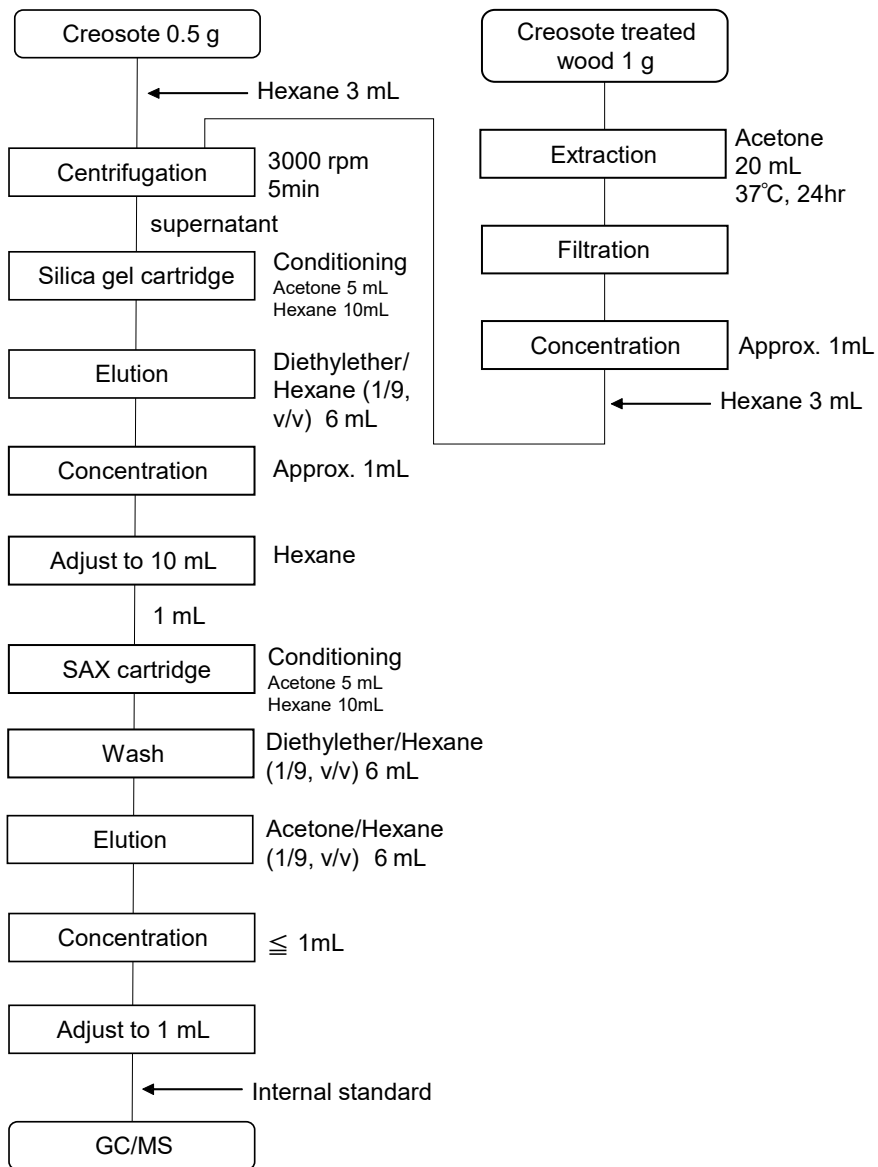


図 20 本研究で構築した試験法のスキーム