

短報

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

西以和貴¹, 吉富太一¹, 河上強志²

Examination of analytical columns for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote oil products

Iwaki NISHI, Taichi YOSHITOMI
and Tsuyoshi KAWAKAMI

はじめに

わが国の「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（以下、有害物質含有家庭用品規制法）」では、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と、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（以下、クレオソート油製品）に含まれる多環芳香族炭化水素類（Polycyclic aromatic hydrocarbons；PAHs）が規制されている。規制対象PAHsはベンゾ[a]ピレン（BaP）、ベンゾ[a]アントラセン（BaA）、ジベンゾ[a,h]アントラセン（DahA）の3種である¹⁾。この規制の導入時に示された試験法は、有害性のある試薬の使用や不十分な精製の面で課題が指摘されていた。そこで我々は以前の研究で、これらの課題を解決した分析法を開発し、報告した^{2,3)}。また、令和8年4月1日よりこの分析法が有害物質含有家庭用品規制法の通知試験法における改正試験法として施行されることとなった⁴⁾。

この試験法は、前処理後の試験溶液をガスクロマトグラフ-質量分析装置（GC-MS）で分析するものであり、使用するカラムについては「内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚0.15 μ mの50%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いる」とされている。一方で、令和4年3月28日付け厚生労働省・生活衛生局医薬品審査管理課長通知「家

庭用品中の有害物質試験法について」⁵⁾では、「本試験法の試験法各条に掲げる各試験法に代わる方法で、それが当該試験法以上の精度である場合には、その試験法を用いることができること」が示されている。そのため、通知試験法に定められたもの以外のカラムを試験に使用することが可能である。過去に分析時の有害物質が問題となった事例⁶⁾が報告されていることから、そのような問題への対応のために、通知試験法のカラム以外についても予め対象化合物等の分離特性や性能を検討しておくことが重要である。

また、有害物質含有家庭用品規制法の対象製品以外に含有されるPAHsの分析法について、それぞれの規制等に対応した分析法やカラムが示されている。例えば、石油製品中PAHs分析についての規格であるEN16143:2013⁷⁾では、12種類のPAHsの分析に対して、5%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするカラムが示されている。ドイツ製品安全委員会の示すポリマー中の15種類のPAHs試験法⁸⁾では、PAHs分析用カラムであるRestek社のRxi-PAHが例として示されている。これらのカラムは、いずれも例示であることから、各試験機関において試験の実施状況に応じたカラムの選択がなされていると考えられる。各規制や規格によって対象とするPAHsの種類や数は異なるため、できるだけ多くの種類のPAHsを同一カラムで分析可能である方が、効率性の観点からは望ましいといえる。

そこで本研究では、試験の効率的な実施に資する情報を提供することを目的に、クレオソート油製品の試験において50%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするカラム以外の分析カラムの分離特性及び性能を調べた。

方法

1 分析対象物質

分析対象物質は有害物質含有家庭用品規制法の対象3種を含む11種とした（表1）。これらはトリフェニレン（TRP）を除き、欧州連合（EU）の化学品の登録、評価、認可及び制限に関する規則（Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals: REACH規則）の制限対象⁹⁾、または欧州食品安全機関（EFSA）のモニタリング推奨対象¹⁰⁾である。なお、TRPはクリセン（CRY）との分離が困難な物質と知られている¹¹⁾ことから、分離の検討のために分析対象物質に加えた。

PAHsの標準溶液は、AccuStandard社のPAH Standard (Quebec Ministry of Environ. PAH Mix)

¹ 神奈川県衛生研究所 理化学部
〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1
nishi.vjb@pref.kanagawa.lg.jp

² 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

表1 本研究で検討した PAHs

No.	名称	略号	CASRN ^a	有害物質含有 家庭用品規制法 ^b	REACH ^c	EFSA ^d
1	ベンゾ[a]アン トラセン	BaA	56-55-3	✓	✓	✓
2	トリフェニレン	TRP	217-59-4			
3	クリセン	CRY	218-01-9		✓	✓
4	ベンゾ[b]フル オランテン	BbF	205-99-2		✓	✓
5	ベンゾ[j]フルオ ランテン	BjF	205-82-3		✓	
6	ベンゾ[k]フル オランテン	BkF	207-08-9		✓	✓
7	ベンゾ[e]ピレン	BeP	192-97-2		✓	
8	ベンゾ[a]ピレン	BaP	50-32-8	✓	✓	✓
9	インデノ [1,2,3-cd]ピ レン	IcdP	193-39-5			✓
10	[a,h]アントラ セン	DahA	53-70-3	✓	✓	✓
11	ベンゾ[ghi] ペリレン	BghiP	191-24-2			✓

a ケミカルアブストラクト登録番号

b 有害物質含有家庭用品規制法の対象¹⁾c REACH 規則付属書 XVII entry 50 の制限対象⁹⁾d EFSA によるモニタリング推奨対象¹⁰⁾

と、TRP 以外の 10 種の PAHs の単品標準溶液を用いた。TRP については東京化成工業製の原体をトルエン（富士フィルム和光純薬製、残留農薬・PCB 試験用）に溶解したものをを用いた。

2 カラムの検討

一般に汎用されているカラム（汎用カラム）3 種と、PAHs 分析用カラムとして販売されている 2 種の、合計 5 種のカラムを検討した。検討した 5 種のカラム及び対応する GC オープン条件は表 2 に示した。分析装置はアジレント・テクノロジー社の 7890B GC/5977B MS を用いた。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、イオン源温度はいずれのカラム

表2 検討したカラムとその液相及び GC オープン条件

名称 メーカー名 サイズ	液相	オープン条件
汎用カラム		
DB-1MS Agilent Technologies 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm	100% ジメチル ポリシロキサン	
DB-5MS Agilent Technologies 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm	5% フェニル メチルポリシロキサン	100°C(0.5分)→30°C/分→ 230°C(2分)→3°C/分→310°C(5分)
DB-17MS Agilent Technologies 30 m, 0.25 mm, 0.15 µm	50% フェニル メチルポリシロキサン	
PAHs分析用カラム		
SLB-ILPAH Merck 20 m, 0.18 mm, 0.05 µm	1,12-ジ(トリプロピル ホスホニウム)ドデカン ビス(トリフルオロメタ ンスルホニル)イミド	100°C(5分)→20°C/分→200°C(0分) →4°C/分→300°C(5分)
Rxi-PAH Restek 40 m, 0.18 mm, 0.07 µm	非公開	100°C(1分)→30°C/分→210°C(0分) →2°C/分→270°C(0分)→15°C/分→ 320°C(5分)

においても 300°C に設定した。キャリアガスはヘリウムとし、カラム流量は Rxi-PAH のみ 1.2 mL/分、その他の 4 種のカラムは 1.0 mL/分の定流量モードに設定した。MS の測定モードは Scan モード (m/z 50~350) とし、1 µg/mL の PAHs 標準溶液 1 µL を注入して分析した。分離度は第十八改正日本薬局方¹²⁾ の定義に従って算出した。

結果および考察

検討した 5 種のカラムでの分析結果を図 1 に示した。有害物質含有家庭用品規制法の対象 3 種 BaA, BaP, DahA に関しては、いずれのカラムでも近傍に溶出する他の PAHs と、少なくともピーク間の谷が識別可能な分離ができていた。汎用カラムのうち、DB-17MS に関しては 3 種の PAHs のいずれも近傍のピークと分離度 1.5 以上 [BaA と TRP・CRY : 1.9, ベンゾ[e]ピレン (BeP) と BaP : 2.9, インデノ [1,2,3-cd]ピレン (IcdP) と DahA : 1.5] の完全分離を達成しており、良好な結果が得られた。なお、PAHs 分析用カラムである SLB-ILPAH では BeP と BaP の分離度が 0.7 で完全分離ではなかったが、BaA 及び DahA は近傍のピークと 1.5 以上の分離度があった。同じく PAHs 分析用カラムである Rxi-PAH は IcdP と DahA の分離度が 1.4 であったが、BaA 及び BaP は近傍のピークと 1.5 以上の分離度があった。

次に、その他 8 種の PAHs の分離について検討した。CRY と TRP については、PAHs 分析用カラムとして販売されている SLB-ILPAH 及び Rxi-PAH でのみ分離できることが確認された (図 1)。また、ベンゾ[b]フルオランテン (BbF), ベンゾ[j]フルオランテン (BjF), ベンゾ[k]フルオランテン (BkF) については、DB-17MS, SLB-ILPAH, Rxi-PAH で分離できることが確認された (図 1)。なお、CRY 及び TRP, そして BjF 及び BkF は使用するカラムによって溶出順が入れ替わることが分かった。CRY 及び TRP と、BjF 及び BkF はマススペクトルでは判別ができないため、使用するカラムの種類を変更する際は溶出順に注意する必要があると考えられた。なお、SLB-ILPAH は他のカラムと IcdP と DahA の溶出順が異なるが、両者のマススペクトルが異なるため、判別が可能である。

以上の結果から、通知試験法で示された「50% フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラム」以外のカラムでも有害物質含有家庭用品規制法の対象 3 種の分析が可能であることが示唆された。また、SLB-ILPAH や Rxi-PAH のような PAHs 分析

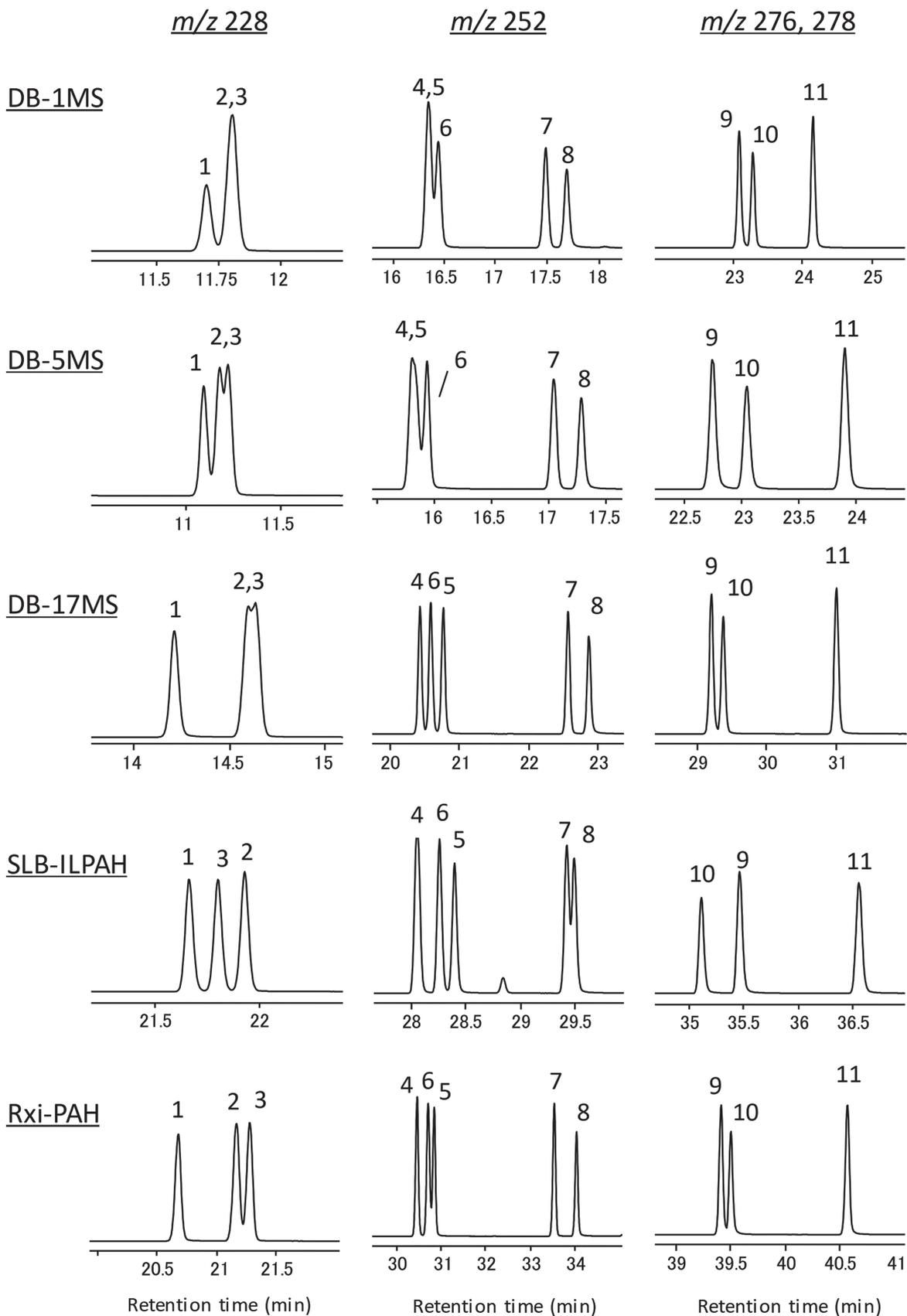


図1 各カラムで分析した際の抽出クロマトグラム
 (抽出した m/z は図の上部に記載, 各ピークの番号は表1のNo.に対応)

用カラムを用いることで、REACH規則の制限対象やEFSAのモニタリング推奨対象となっているPAHsについても分析可能であることが分かった。はじめに述べたように、多くのPAHsを同一のカラムで分析可能であることは、効率性の観点から望ましい。通知試験法で定められたもの以外のカラムを使用して試験を行うには、機関ごとに検証する必要があると考えられるが、PAHs分析用カラムを用いることでクレオソート油製品中の幅広いPAHsが効率よく分析可能であり、実態把握に有効であると考えられた。

(令和7年7月1日受理)

文献

- 1) 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
- 2) Nishi, I., Yoshitomi, T., Nakano, F., Uemura, H., Tahara, M., and Kawakami, T.: Development of a safer and improved analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote products. *J. Chromatogr. A*, **1698**, 464007 (2023)
- 3) 西 以和貴, 吉富 太一, 千葉 真弘, 塩田 寛子, 味村 真弓, 吉田 俊明ほか: 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定に係る検討, *薬学雑誌*, in press (2025)
- 4) 厚生労働省医薬局医薬品審査管理課長, 「家庭用品中の有害物質試験法について」の一部改正について, 医薬薬審発 0321 第4号, 令和7年3月21日.
- 5) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課長, 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.
- 6) 味村 真弓, 小泉 義彦, 吉田 仁, 中島 晴信: 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, *大阪府立公衆衛生研究所研究報告*, **54**, 77-82 (2016)
- 7) European Committee for Standardization: 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, EN16143: 2013.
- 8) Product Safety Commission (AfPS): Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS marks section 3, AfPS GS 2019:01 PAK.
- 9) European Chemicals Agency: ANNEX XVII TO REACH-Conditions of restriction, Entry 50. <<https://echa.europa.eu/documents/10162/4f099937-658f-8b86-2f62-5e767fab4d6e>> (2025/4/17 アクセス)
- 10) European Food Safety Authority: Polycyclic aromatic hydrocarbons in food - scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain, *EFSA J.*, **6**, 1-114 (2008)
- 11) アジレント・テクノロジー株式会社: 食品中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の分析, <https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5994-2016JAJp.pdf> (2025/4/17 アクセス)
- 12) 第十八改正日本薬局方, 厚生労働省告示第220号, 令和3年6月7日