衛生化学
EISEI KAGAKU
27 (4) 244-251 (1981)

カーボンブラック中のベンゾ[a]ピレンの簡易定量法

末永泉二,^{1a)} 白石慶子,^{1a)} 白鳥つや子,^{1b)} 萱沼茂子^{1c)}

国立公衆衛生院,^{1a)} 東京家政大学^{1b)}

杉野女子大学短期大学部^{1c)}

A Simple Determination Method of Benzo[a]pyrene in Carbon Blacks

SENJI SUENAGA,^{1a)} YOSHIKO SHIRAISHI,^{1a)}

TSUYAKO SHIROTORI^{1b)} and SHIGEKO KAYANUMA^{1c)}

Department of Public Health Pharmaceutics, the Institute of Public Health,^{1a)}

6-1, Shirokanedai 4 chome, Minatoku, Tokyo Japan, Tokyo Kasei Daigaku,^{1b)}

1-18-1, Kaga, Itabashiku, Tokyo, Japan and Sugino Women's College, Junior

College Division^{1c)} 4-6-19, Kamiōsaki, Shinagawaku, Tokyo, Japan

(Received June 1, 1981)

It is stipulated by the Ministry of Welfare to use carbon blacks of channel type which are free from Benzo[a]pyrene (BaP) as materials for cosmetics. But BaP is absorbed by carbon blacks so securely that it is not extracted easily with usual organic solvents. This paper describes simple determination method of BaP in carbon blacks.

The 100 mg of carbon black was extracted for 5 minutes with hot 1-chloronaphthalene: mono-chlorobenzene (1:1) with shaking. BaP in the filtered solution was determined fluorometrically at 409 ± 3 nm (Ex. 390 nm) by the use of baseline method. Since recovery of BaP added to the carbon blacks was still low because of BaP absorption and coexistent substances, the standard addition method was used to increase the accuracy. The possible intervention of 11 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in this method was studied, which may be coexistent in carbon blacks. As the result it was found that benzo[g,h,i]perylene and benzo[k]fluoranthene were added to the BaP figure if in coexistence, while all the other PAH did not affect the determination. When these two hydrocarbons coexisted, a figure could be drawn according to the ratio of the peaks height of their fluorescence spectrum patterns, which could be used to adjust the measurements and obtain nearly precise BaP values. The BaP content of carbon blacks specimens ranged from ND-5.6 ppm for both types of carbon blacks. It was worth mentioning that 209 ppm of BaP was detected in the soot from burned kerosene.

Keywords—simple determination method of benzo[a]pyrene; simple determination method of 3,4-benzopyrene; benzo[a]pyrene in carbon blacks; 3,4-benzopyrene in carbon blacks; carbon black; spectrophotofluorometry; benzo[g,h,i]perylene; benzo[k]fluoranthene; benzo[a]pyrene

ま え が き

厚生省薬務局安全課²⁾は、化粧品原料のカーボンブラックについて、日本薬学会協定衛生試験法有害性有機化合物試験法³⁾により試験したとき、ベンゾ[a]ピレン(以下 BaP と略す)を検出しないチャンネルブラックタイプを用いるよう、日本化粧品工業会あてに通知している。前記の衛生試験法による方法は、食品試料を対象

にしたもので、抽出溶媒にはヘキサンを用いている。しかし、著者らが前に報告したように、⁴⁾カーボンブラックに対するヘキサン BaP の抽出率は極めて悪く、トルエンによる抽出の方がかなり良好であった。しかし、いずれにしても抽出率はカーボンブラックの種類により、大きく変動している。鎌田⁵⁾らはカーボンブラック16種について、ソクスレー抽出器を用いベンゼンで抽出した

のち、高速液体クロマトグラフィにより BaP を分離定量し、試料10—30 gを用いて定量値不検出—8.3 ppm を得ている。また試料1 gに BaP 100 μ g を添加し、回収率0—105.8 %を得ている。

M. L. Lee⁸⁾ らは、カーボンブラック 2—34 g をソクスレー抽出器を用い、メチレンクロリドで抽出し、多環芳香族炭化水素総量として 0.01—0.2 %の定量値を示し、GC-MS により28種の成分を確認しているが、それぞれの定量値は示していない。

A. Gold⁷⁾ も類似の報告でカーボンブラック 900 g から12種の成分を確認している。また L. Wallcave⁹⁾ はカーボンブラック 2 kg を用い、11 種の成分の定量値を示している。

著者らは、カーボンブラック中の BaP の簡易定量を目的とし、先ず各種溶媒について抽出率を比較し、最も抽出率の高い1-クロロナフタリンとモノクロルベンゼンの1:1 混液を選び、抽出条件を検討した。しかし、本溶媒は沸点が高く、その後の分離操作が困難なため、抽出液につき一定条件で直接けい光強度を測定して粗 BaP 含量を求め、次に妨害性の強いベンゾ [g, h, i] ペリレン (B[g, h, i]P) およびベンゾ [k] フルオランテン (B(k)F) に対する補正を行う方法を検討した。その結果、本方法は BaP 簡易定量法として品質管理におけるスクリーニングテストの目的に充分に役立つ方法であることを認めた。

なお、以下の実験方法で述べる操作法は、実験結果から得られた知見にもとづき決定したものであり、実験結果の項で若干異なった条件を用いた場合は、それぞれの箇所ですべて。

実験方法

1. 試料 Table I に示すカーボンブラック15種、その他和光純薬活性炭 Darco G-60、日本薬局方薬用炭、および灯油、トルエンおよび大豆油を燃焼し、発生する煙にフラスコの底をあてて沈着させて得た油煙3種を試料とした。

Table I のうち、ファーンズ、サーマル、およびチャンネルはそれぞれカーボンブラック製造方式による分類であり、試料 No. 1—6, 8, 10 はゴム用、その他は顔料用カーボンブラックである。

2. 試薬 抽出溶媒：1-クロロナフタリン（和光純薬、特級）・モノクロルベンゼン（和光純薬、特級）（1 + 1, v/v）混合溶媒（以下 CNCB 溶媒と略す）

標準 BaP 溶液：BaP（和光純薬）500—2000 ng/ml ヘキサン溶液、および CNCB 溶媒溶液

標準 B[g, h, i]P：ベンゾ [g, h, i] ペリレン（和光純薬）1—5 μ g/ml CNCB 溶液

標準 B(k)F 溶液：ベンゾ [k] フルオランテン（和光純薬）1—5 μ g/ml CNCB 溶液

3. 装置 分光けい光光度計：日立 MPF-4 型

超音波洗浄機：日本精機製作所、28 KHz 振とう機、水浴

4. 粗 BaP の定量法 試料約 100 mg を 50 ml の共栓三角フラスコ 2 個にそれぞれ出来るだけ同量に近く秤取する。1 個には標準 BaP ヘキサン溶液を BaP 0.5—2 μ g 程度の一定量を加え一夜暗所に開栓して放置し、自然蒸発させる。次にこれらに CNCB 10.0 ml ずつを加え軽く栓をし、沸とう水浴中に 5 分間加熱した後、ただちに振とう機で 5 分間振り混ぜる。温時フラスコ中の

TABLE I. Carbon Black Samples

Sample number	Brand	Industry type	Particle size (nm)
1	Asahi 50	Semi reinforcing furnace	94
2	Asahi 55	General purpose furnace	77
3	Asahi 60	Fast extruding furnace	51
4	Asahi 60 H	Medium abrasion furnace	35
5	Asahi 70	High abrasion furnace	27
6	Asahi 80 H	Intermediate super abrasion furnace	23
7	Peerless 155	Furnace	22
8	Asahi Thermal	Fine thermal	90
9	Special Black 4	Regular colour channel	25
10	Micronex W-6	Easy processing channel	22
11	Colour Black S170	Medium colour channel	17
12	Neo Spectramark IV	High colour channel	15
13	Neo Spectramark 11	Medium to high colour channel	13
14	Colour Black FW2V	High colour channel	13
15	Colour DG-100	—	—

液をそれぞれ、ろ紙 No. 5C 11 cm を用いて共栓試験管中にろ過し、試料および標準添加試料の測定用抽出液とする。これらの液を分光けい光光度計を用い $E_m. 409 \pm 3 \text{ nm}$ (Ex. 390 nm) の3点のけい光強度を測定し、ベースライン法により算出したけい光強度 F_A (試料) および F_B (BaP を標準添加した試料) から試料中の粗 BaP 濃度を次式により求めた。

試料中 BaP (ppm) = 添加標準 BaP (μg)

$$\times \frac{F_A}{F_B - F_A \times \frac{\text{標準添加試料採取量 (g)}}{\text{試料採取量 (g)}}} \times \frac{1}{\text{試料採取量 (g)}}$$

なお、カーボンブラック中に多量に存在する B(g, h, i) P の補正のため、別に試料測定用抽出液について、 $E_m. 422 \text{ nm}$ (Ex. 390 nm) のけい光強度を測定し、以下の補正を行なう。

5. 粗 BaP 濃度に対する B[g, h, i] P の補正 BaP と B[g, h, i] P の各種濃度比の CNCB 溶液を調製する。ただし BaP の濃度は最適定量濃度範囲、たとえば 0.5—5.0 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ にする。

BaP と B(g, h, i) P の混合溶液について、 $E_m. 409 \text{ nm}$ および 422 nm (Ex. 390 nm) のけい光強度を測定し、両者の比 $E_m. 422 \text{ nm}/409 \text{ nm}$ を算出する。これと両者の混合比から半対数グラフ Fig. 1 を作製し、 f を求め、粗 BaP ppm $\times f$ を求め、粗 BaP に含まれる B(g, h, i) P の量を補正する。

実験結果および考察

1. 各種溶媒による抽出率の比較

試料 50—60 mg を秤取し、BaP 1—1.5 μg を加え、一夜放置して溶媒を飛ばした後、各溶媒 10 ml を加え、10分間振とうし、ろ過した後 BaP を測定し、標準溶液の値と比較計算し回収率を求めた。その結果を Table II-1 および II-2 に示した。ただし、Table II-1 においては、比較的沸点の低い溶媒の場合は、ろ液 5 ml をとり減圧濃縮後、あらためてヘキサンに溶かし、全量を 4.0 ml とし、けい光を測定した。DMSO, DMF およびピリジンの場合は、同量の水でうすめた後、ヘキサンに転溶して 4.0 ml とした後測定した。Table II-2 においては、ろ液について直接けい光を測定した。標準溶液は試料と同じ溶媒を用いて測定した。

Table II-1 において、抽出に用いた溶媒中ではピリジンが最も抽出率が良かったが、定量用としては、なお不適當であった。Table II-2 における抽出溶媒では、1-クロロナフタリン・モノクロルベンゼン (1+1, v/v) が最も良い抽出率を示し、熱時振とう抽出によりさらによい値を示し、定量用として適當であると認めた。そこ

Fig. 1. The Curve for Correction of Raw BaP Measurements including B [g, h, i] P to obtain Factor (f)

で、さらに以下のような検討を行なった。

2. 抽出に及ぼす温度、振とう時間および溶媒量の影響

カーボンブラック中の BaP を抽出するときの条件として、温度、振とう時間および溶媒量の最適値を定めるため、試料 No. 10 の 60—100 mg に BaP 約 0.8 μg を添加し実験した。実験条件および結果を Table III に示した。

温度は抽出率に影響し、沸騰水浴中 5 分間加温した場合最もよい値を示した。

振とう時間は、抽出率に大きな影響は認められなかった。また、溶媒量もこの実験条件では差が認められなかった。超音波抽出もよい結果ではなかった。以上の結果から、以後の抽出方法は、試料量 50—100 mg のとき、溶媒量 10 ml、沸騰水浴中 5 分間加温し、さらに試料が顆粒状の場合も考慮し、振とう抽出を 5 分間行なうという条件を採用することにした。

3. 試料採取量の影響

カーボンブラック秤取量を変化させ、それぞれ試料 1 mg 当り、BaP 10—20 ng の一定量を添加し、粗 BaP 量を測定して、添加標準 BaP の回収率および無添加試料中の粗 BaP 検出量の変化をみた。

試料のカーボンブラックは粒径の大きく異なる No. 10 (22 nm), No. 4 (35 nm) および No. 8 (90 nm) を用いた。

3 種のいずれの試料についても試料採取量が増加するに従い、添加標準 BaP の回収率および無添加試料中の粗 BaP 検出量が減少した。

TABLE II-1. Recovery of BaP extracted with Various Solvents from Carbon Blacks^{a)}

Solvent	Recovery %
<i>n</i> -Hexane, Acetone, Ethyl acetate, Cyclohexane, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxide, Methylenechloride, Dichloroethane, Chloroform	<0.1
Tetrachloroethylene, Benzene	3—5
Ethanol : HCl : Toluene (1+0.1+1), Ethanol : Toluene (1+1), Acetylacetone, Butanol : Toluene (1 : 1), Ethanol : Toluene (1+1), Acetone : Toluene (1+1), THF : Toluene (1+1)	6—10
Chloroform : Toluene (1+1), Xylene, Methylisobutylketone : Toluene (1+1)	12—13
Toluene, DMSO : Toluene (1+1), Pyridine, Dimethylformamide : Toluene (1+1)	20—28

a) Standard BaP 1—1.5 μ g solution was added to each 50—60 mg carbon blacks (Sample No. 10) and extracted with 10 ml of the mixed solvents.

TABLE II-2. Recovery of BaP extracted with Various Solvents from Carbon Blacks^{a)}

Solvents	Temperature before shaking	Recovery %
Monochlorobenzene	Room temp.	41
Monochlorobenzene	5 min. 95—100°C	44
Naphthalene : Toluene (1+5)	Room temp.	58
1-Chloronaphthalene : Toluene (1+5)	Room temp.	66
Naphthalene : 1-Chloronaphthalene : Toluene (1+1+3)	Room temp.	67
1-Chloronaphthalene : Toluene (1+1)	Room temp.	80
1-Chloronaphthalene	Room temp.	77
Naphthalene : Monochlorobenzene (1+5)	5 min. 95—100°C	84
1-Chloronaphthalene : Monochlorobenzene (1+1)	Room temp.	87
1-Chloronaphthalene : Monochlorobenzene (1+1)	5 min. 95—100°C	92

a) Footnote of Table II-1.

TABLE III. Effect of Temperature, Solvent Volume and Shaking Time on BaP Extraction from the Carbon Blacks by 1-Chloronaphthalene : Monochlorobenzene (1 : 1) (Carbon Black Sample No. 10)^{a)}

Extraction temperature °C	Shaking time min	Ultrasonic 28 KHz min	Solvent volume ml	Recovery of BaP %
10	10	—	10	72
90—100	4	—	10	89
90—100	10	—	10	97
90—100	25	—	10	87
90—100	10	—	7	104
90—100	10	—	15	105
90—100	10	—	33	101
90—100	—	—	10	94
Room temp.	—	10	10	79

a) Standard BaP 790 ng were added to 60—69 mg of carbon blacks and 10 ml of the solvent was added.

Fig. 2 に試料に No. 8 についての実験結果を示した。

なお、粒径と吸着量の間には、相関係数 $r=0.65$ 、危険率 5 % で有意の相関が見られた。

すなわち、カーボンブラックの粒径が小さい程、吸着

による損失が大きいようである。

また試料に標準 BaP を添加し、抽出、測定を行なったときの添加標準 BaP の回収率を 100 として、無添加試料中の粗 BaP 検出量を計算すると、粗 BaP 含量は試

TABLE IV. Fluorescence Intensity of Aromatic Hydrocarbons at 409 ± 3 nm (Ex. 390 nm)

	PAH	Fluorescence intensity vs BaP	Peak at 409 nm	Peak wavelength at Ex. 390 nm
1	Benzo [a] pyrene	100	+	409, 432 nm
2	Benzo [g, h, i] perylene	57	+	409, 422 nm
3	Benzo [k] fluoranthene	30	—	412, 438 nm
4	Anthanthrene	7.7	—	—
5	Fluoranthene	0.97	—	—
6	Anthracene	0.57	—	—
7	Coronene	0.56	—	—
8	Benzo [b] fluoranthene	0.49	—	—
9	Pyrene	0.42	—	—
10	Phenanthrene	0.42	—	—
11	Benzo [e] pyrene	0.26	—	—
12	Perylene	0.17	—	450

Fig. 2. Effect of the Sample Amounts on Recovery of BaP from the Carbon Blacks and Corrected Amounts of BaP in Original Carbon Black by Standard Addition Method

- A: Determined amounts of BaP from carbon sample No. 8 by standard addition method.
 B: Recoveries of BaP added to sample No. 8. (20 ng/carbon mg)
 C: Determined amounts of BaP from No. 8 without standard addition.

料採取量にほとんど関係なく、ほぼ一定した値が得られることを認めた。すなわち、標準添加法によって測定すれば、試料の秤取量による分析値への影響はほとんど消去される。

添加標準 BaP の回収率は、試料カーボンブラック量が多い程低下するが、これは試料への BaP の吸着量の

増加と、抽出液中に溶出された共存物質の増加による影響と考えられる。

試料 No. 4 それぞれ約 200 mg を用い、A: 標準添加試料 (BaP 4 μ g) 抽出液、B: 試料抽出液に標準添加 (BaP 4 μ g)、C: 試料抽出液、D: 標準 BaP 4 μ g/10 ml 溶液についてけい光強度を測定し粗 BaP 量を求め、つぎの結果を得た。(A-C)/D=0.52, (B-C)/D=0.74, すなわち、この試料 200 mg に添加した BaP の回収率は、試料への吸着により 22% ($0.74 - 0.52 = 0.22$), 抽出液中の共存物質により 26% ($1.00 - 0.74 = 0.26$) 程度低下していることになる。

この実験例からも、カーボンブラック中の BaP を抽出液から直接けい光測定するためには標準添加法が必要であることがわかる。

4. 各種の多環芳香族炭化水素 (PAH) の BaP 測定値に及ぼす影響

従来カーボンブラック中に検出されている主な PAH 11 種について、BaP 測定値に対する影響をみた。結果を Table IV に示した。

BaP の E_m 409 ± 3 nm (Ex. 390 nm) におけるけい光強度 (ベースライン法による) を 100 とした場合の他の PAH 11 種の測定値を示したものである。

PAH 11 種中、B(g, h, i)P と B(k)F の影響は無視できないが、他の 9 種の PAH の共存は、粗 BaP の測定値にはほとんど影響しないことを認めた。

B(g, h, i)P および B(k)F は励起スペクトルのピークがそれぞれ 390 nm および 383 nm, けい光スペクトルのピークがそれぞれ 409 nm, 422 nm, および 412 nm, 438 nm を示し、これらが共存すると見かけ上 BaP として加算されることを認めた。

TABLE V. Raw and Corrected Amount of BaP in the Mixed Solution of BaP, B [g, h, i] P and B [k] F

No.	Mixed ratio of the PAH : BaP 1.23 μ g/10 ml CNCB solution				Raw BaP μ g	f^a	BaP μ g corrected	Recovery %
	BaP	B [g, h, i] P	B [k] F	BaP/Total PAH				
A	1	0.81	0.76	0.39	2.46	0.53	1.30	106
B	1	1.60	0.76	0.30	3.05	0.42	1.28	104
C	1	3.20	0.76	0.20	4.06	0.29	1.18	96
D	1	3.20	1.53	0.17	3.31	0.31	1.03	83
E	1	0.81	3.06	0.34	3.30	0.45	1.49	121

a) Factor for correction of raw BaP from Fig. 1.

5. B[g, h, i]P および B[k]F の影響に対する粗 BaP 測定値の補正

B[g, h, i]P は E_m . 409 nm と 422 nm にけい光スペクトルのピークがあり、両者のピーク高はほぼ同程度である。これに反し BaP では、409 nm のピークに対し 422 nm 附近はスペクトルカーブの極小値に近い。従って、BaP と B[g, h, i]P の種々の混合割合の溶液を作り、それぞれにつき Ex. 390 nm における 409 nm と 422 nm のけい光を測り、その比 422/409 nm を求めて両者の混合割合との関係を作図し、これから試料溶液における BaP と B[g, h, i]P との混合比を求めることができる。その関係図は Fig. 1 に示した。

B[k]F は E_m . 412 nm にけい光スペクトルのピークを示し、 412 ± 3 nm でベースライン法で求めたけい光強度は、BaP の測定条件の E_m . 409 ± 3 nm (Ex. 390 nm) で求めたけい光強度の値にはほぼ一致している。しかしながら BaP の E_m . 412 ± 3 nm (Ex. 383 nm) で求めたけい光強度の値は、 E_m . 409 ± 3 nm (Ex. 390 nm) のけい光強度値に比べて非常に小さく、1/10 以下である。従って BaP と B[k]F の種々の混合割合の溶液を作り、それぞれにつき E_m . 409 ± 3 nm および E_m . 412 ± 3 nm (Ex. 383 nm) におけるけい光強度を測定し、ベースライン法で得た値の比 E_m . 409 ± 3 nm (Ex. 390 nm) / E_m . 412 ± 3 nm (Ex. 383 nm) を求め、両者の混合割合との関係を作図し、これから両者の混合比を求めることができる。しかし、カーボンブラック中に B[k]F が殆んど検出されておらず、B[g, h, i]P の存在量が非常に大きいため、上記の方法に準じた補正法は誤差が大きくなり、実用性が無いと考えられる。

BaP, B[g, h, i]P および B[k]F の混合溶液における粗 BaP 測定値と B[g, h, i]P 補正による BaP の測定値 種々の三者混合溶液について粗 BaP 含量を求め、これに Fig. 1 に得られた f の値を乗じて B[g, h, i]P による増加分を補正した BaP 値について Table V に示

Fig. 3. Fluorescence Spectra of BaP (B), B [g, h, i] P (A) and B (k) F (C) in 1-Chloronaphthalene : Monochlorobenzene (1 : 1), excited at 390 nm

した。

Table V によれば、B(k)F の共存量が増すと、誤差は次第に大きくなる傾向があるが、簡易分析法として問題はないと考える。なお、Fig. 3 に BaP, B[g, h, i]P および B[k]F の CNCB 溶液の Ex. 390 nm におけるけい光スペクトルを示した。

種々の PAH が大量に共存する場合の BaP 定量値への影響 Wallcave⁸⁾ らが報告したカーボンブラック中の PAH の定量値を参考とし、Table VI に示す PAH 混合溶液を作り、標準添加法により粗 BaP 値を求め、さらに f を用いて B[g, h, i]P の値を補正した BaP 値を算出した。その結果、粗 BaP 検出量は 51 μ g で、添加 BaP 2.5 μ g の 20 倍量を示し、B[g, h, i]P の補正用 f の 0.12 から補正した BaP としては 6.1 μ g となり、実際の 2.4 倍量を示した。しかし、この PAH 混合比は約 1/100 という極端に小さい場合であり、Wallcave らによる分析値から見ても、本簡易定量法では検出限界附近の BaP 含量に相当するため、誤差が大きくなるのもし

Fig. 4. Calibration Curves of Standard BaP

A: Calibration curve obtained by standard addition method. (carbon sample No. 8 130 mg).
B: Calibration curve of standard BaP solution.

けられないものとする。

6. 粗 BaP 測定における検量線と測定誤差

粗 BaP 測定における標準添加法による検量線と、直接の BaP 標準溶液による検量線を Fig. 4 に示した。

また、同一のカーボンブラック試料（試料 No. 8）について、標準 BaP 溶液を添加したもの、無添加のもの、それぞれ5個の試料につき、抽出した粗 BaP を測定し、測定値のばらつきを検討した。その結果を Table VII に示した。

Table 中、A, B, B-A はベースライン法により求めたけい光強度についてのばらつき（標準偏差と変動係数）を示し、最下欄はけい光強度から標準添加法によって計算した試料中、粗 BaP 値についてのばらつきを示した。測定けい光強度についてはA, Bのばらつきは小さいが、B-Aおよび粗 BaP ppm 値については、A, B二つのばらつきが加算されるので、ばらつきは変動係

TABLE VI. Raw and Corrected Amount of BaP in the Mixed Solution of PAH.

PAH	Added μg in 10 ml CNCB
Pyrene	165
Fluoranthene	13.3
Benzo [g, h, i] perylene	33.2
Benzo [a] pyrene	2.5
Anthrathene	8.5
Acenaphthene	5.0
Benzo [e] pyrene	2.2
Coronene	75.0
BaP/total PAH	0.8%
BaP/BaP+B [g, h, i] P	7.0%
Determined raw BaP	51 μg
Corrected BaP	6.1 μg

TABLE VII. Variation of Determined Values of Fluorescence Intensity and BaP Content in Carbon Black by Standard Addition Method (No. 8 Sample)

Sample mg	BaP added ng	Fluorescence		
		$\bar{X}$	σ_{n-1}	cv % ^{a)}
A 122 $\pm$ 5	0	17.4	0.598	3.43
B 121 $\pm$ 3	984	30.6	1.02	3.35
B-A	-	13.2	1.46	11.1
BaP ppm = 984 $\times$ (A/B-A)				
$\times 1/\text{sample}$		10.0 (ppm)	1.16 (ppm)	11.6 (%)

a) Coefficient of variation.

TABLE VIII. Analytical Results of BaP in the Carbon Blacks on the Market

Sample No.	Type	Particle size (nm)	Raw BaP ppm (uncorrected)	Subtraction of B [g, h, i] P	
				Correction factor	Correction BaP ppm
1	Furnace	94	19	0.10	1.9
2	Furnace	77	12	0.13	1.6
3	Furnace	51	9	0.10	0.9
4	Furnace	35	35	0.16	5.6
5	Furnace	27	2	0.10	0.2
6	Furnace	23	1	0.16	0.2
7	Furnace	22	0.5	0.01	ND
8	Channel	90	10	0.01	0.1
9	Channel	25	0.3	0.01	2.4
10	Channel	22	1.7	0.12	0.2
11	Channel	17	24	0.10	2.4
12	Channel	15	1.3	0.4	0.5
13	Channel	13	0.1	0.25	ND
14	Channel	13	0.1	0.01	ND
15	Channel	-	0.1	0.17	ND

TABLE IX. BaP Amounts in Various Lampsoots and Activated Carbons

Sample	Sample weight (mg)	BaP content (ppm)
Lampsoot obtained from kerosene	50.9	209
Lampsoot obtained from firewood	58.1	ND
Lampsoot obtained from soybean oil	40.2	206
Activated carbon (WAKO Darco G-60)	62.9	0.97
Medicinal Charcoal	111.9	ND

数として11%を超える大きさになる。しかし、簡易微量定量法としては、この程度は十分許される程度のものであると考えられる。

7. 市販カーボンブラック試料および、その他の試料について標準添加法による粗 BaP および補正 BaP の分析結果

Table VIII に市販カーボンブラック試料について、Table IX にその他の試料についての分析結果を示した。

市販カーボンブラック中から粗 BaP として 0.1—35 ppm を検出したが、この値の大部分は B (g, h, i) P によることがわかった。B(k)F は何れの試料においても 412 nm にスペクトルのピークを検出し得なかったため、カーボンブラック中に B(k)F はそれ程多く含まれていない様である。

15種のカーボンブラック試料について補正 BaP 含有量は不検出—5.6 ppm であって、ファーネス型に比べ、

チャンネル型の方が BaP 含量は概して小さい様である。

なお、若干のその他のカーボン試料と油煙について分析したが、和光純薬活性炭 Darco G-60 および日本薬局方薬用炭中の粗 BaP 含量は少なかった。薪、灯油および植物油の燃焼で得られた煤および油煙試料の場合は、CNCB 抽出液は強い着色のため、けい光測定不能となるので、トルエン抽出後、1%含水アルミナカラムによる分離⁴⁾を行なったのち、ヘキサン溶液として測定したものである。油煙試料2種に、意外に高濃度の BaP が含まれていたことは環境衛生上の問題として注目に価する。

謝辞 本研究に当り、各種試料および資料をご提供いただいた上、ご助言、ご指導を賜りました、昭和ゴム株式会社研究部・河野政美氏、帝人パピリオ研究所・能崎章輔氏、東京都立衛生研究所・原田裕文氏に深謝いたします。

引用文献

- 1) Location : a) 6-1, Shirokanedai 4 chome, Minatoku, Tokyo, Japan ; b) 1-18-1, Kaga, Itabashiku, Tokyo, Japan ; c) 4-6-19, Kamiōsaki, Shinagawaku, Tokyo, Japan.
- 2) 厚生省薬務局安全課, 薬安第71号 昭和51年11月1日.
- 3) 日本薬学会編, 衛生試験法注解 (1980) p. 444.
- 4) 白石慶子, 末永泉二, 白鳥つや子, 衛生化学, **25**, 262 (1979).
- 5) 鎌田国広, 山添律子, 原田裕文, 東京衛研年報, **29-1**, 124 (1978).
- 6) M. L. Lee, Ronald A. Hites, *Anal. Chem.*, **48**, 1890 (1976).
- 7) A. Gold, *Anal. Chem.*, **47**, 1469 (1975).
- 8) L. Wallcave, D. L. Nagel, J. W. Smith, R. D. Waniska, *Environmental Science and Technology*, **9**, 143 (1975).