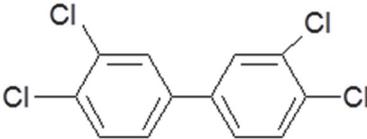
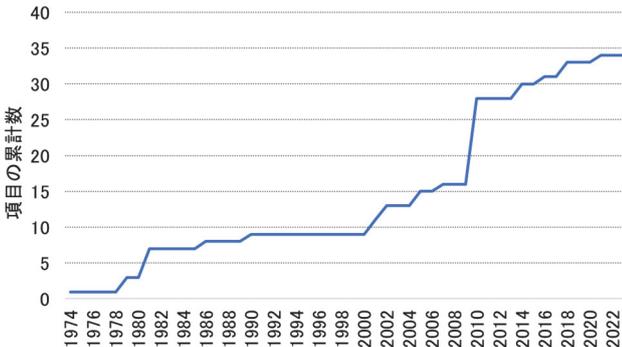


製品中の化審法第一種特定化学物質の分析

発表者：霜島 雅明（環境技術部門）

1. はじめに

1.1 化審法第一種特定化学物質

難分解性かつ高濃縮性で、人又は高次捕食動物に対する長期毒性を有するおそれがある物質は、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）において第一種特定化学物質に指定され、製造又は輸入の許可（原則禁止）、使用の制限、政令指定製品の輸入制限等の各種規制の対象となる。1974年にポリ塩化ビフェニル（PCB，) が初めて第一種特定化学物質として指定され、以降年々増加しており、2023年6月現在、34項目が対象となっている（）。

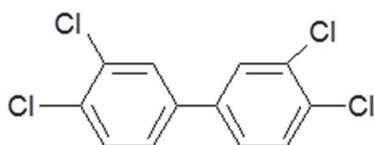


図1 PCBの構造式の一例
(3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)

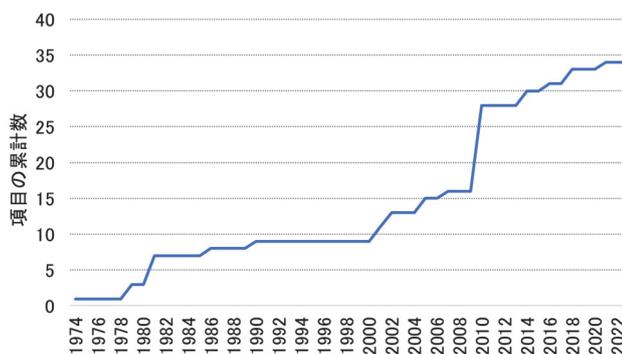


図2 第一種特定化学物質の累計数

1.2 政令指定製品の輸入制限

化審法施行令第7条において、第一種特定化学物質が使用されている場合に輸入できない製品として政令指定製品が指定されている。2023年6月現在、第一種特定化学物質34項目のうち18項目について、この政令指定製品が規定されている。例えばPCBにおいては潤滑油、接着剤、塗料などがあり、対象項目ごとに様々な製品が指定されている。これらの製品を輸入する際には、必要に応じて化学分析等により該当する対象物質について含有の有無の確認が求められる。

表1 政令指定製品の一例

第一種特定化学物質	製品
ポリ塩化ビフェニル(PCB)	潤滑油、切削油、接着剤、塗料など
ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)	防災生地・添加剤、防災カーテンなど
ペルフルオロオクタン酸(PFOA)	耐水・耐油紙、洗浄剤、床用ワックスなど

1.3 非意図的な副生第一種特定化学物質への対応

化審法では、他の化学物質を製造する際に副生される第一種特定化学物質について、「利用可能な最良の技術 (BAT : Best Available Technology/ Techniques)」の原則、すなわち第一種特定化学物質を「工業技術的・経済的に可能なレベル」まで低減すべきとの考え方に立ち、副生される第一種特定化学物質による環境汚染を通じた人の健康を損なうおそれ等がなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物を第一種特定化学物質として取り扱わないとされている¹⁾。これまでの事例として、ヘキサクロロベンゼンではテトラクロロ無水フタル酸 (TPCA)、一部の有機顔料等からの副生、PCB については Pigment Yellow-12 等の一部の有機顔料からの副生が問題となった¹⁾。このような副生が確認された場合、BAT の原則に基づき、関係事業者は低減対策とともに自主管理に基づいた自主管理基準値を設定し、対象製品中の含有量がこの基準値を超えないことを証明するため、定期的に化学分析等により副生第一種特定化学物質の正確な含有量の確認が求められる。

1.4 第一種特定化学物質を分析する上での注意点

製品中の第一種特定化学物質を分析する上での主な注意点を以下に挙げる。

- ①分析方法が規定・規格化されていないため、対象製品の前処理（抽出・精製等）及び機器分析法についてそれぞれ事前検討が必要となる。
- ②対象物質ごとに対象製品が多種多様であるため、それぞれ性状（液体・固体等）、材質（樹脂・生地等）などを考慮して前処理条件を設定する必要がある。
- ③化審法では特に規制値（基準値）が規定されていないが、他の法規制や条約における低濃度の基準値を参考とした微量分析が必要となる場合がある。

以上より、第一種特定化学物質を正確に定量分析するためには、これら注意点を解決するための多くのノウハウが必要となる。本機構では、長年にわたる民間企業からの依頼試験、経済産業省の委託事業等の受注により数多くの実績を有しており、次項より実際の分析事例を紹介する。

2. 分析事例① PFOA 又はその塩、PFHxS 又はその塩

ペルフルオロオクタン酸 (PFOA, 図 3) 又はその塩は、2021 年 10 月に第一種特定化学物質に指定された有機フッ素化合物 (PFAS) の一種で、撥水・撥油加工生地、洗浄剤、消化薬剤など、多種多様な製品で使用されてきた。化審法としての基準値は設定

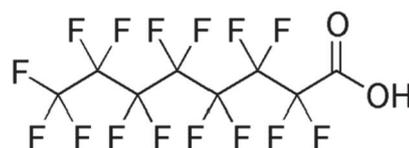


図 3 PFOA の構造式

されていないが、目安となる欧州 POPs 規則では基準値が 0.025 mg/kg (ppm) と非常に低濃度に設定されている。また、同じ PFAS の一種であるペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS, 図 4) 又はその塩は、2022 年 6 月に残留性有機汚染物質に関するストック

ホルム条約 (POPs 条約) の付属書 A (廃絶) へ追加され、化審法においても 2024 年春以降に第一種特定化学物質に指定される予定である。

PFHxS 又はその塩については、現在のところ参考となる基準値は設定されていないが、PFOA 又はその塩と同様の方法で分析可能であり、同じ基準値 (定量下限) で分析する人が多い状況である。

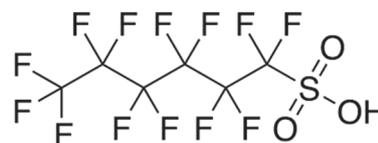


図 4 PFHxS の構造式

PFOA 又はその塩 (PFHxS 又はその塩) の分析の流れとしては、通常、まず試料調製において液体試料であれば有機溶剤等を用いた溶解 (希釈)、不溶の固体試料であれば細切又は粉碎操作を行う。そして固体試料については有機溶媒を用いて超音波抽出を行い、陰イオン交換カラム等を用いたクリーンアップ操作を行った後、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いて定量分析を行う。これにより、目安となる基準値 0.025 mg/kg に対して、本機構では両物質とも 0.001~0.01 mg/kg 程度の定量下限で分析可能としている。

一例として、抽出操作で用いる有機溶媒が含侵しにくいゴム製品において PFOA 又はその塩を正確に定量分析する上で重要となる試料調製の例を図 5 に示す。上のオレンジ色のフローは凍結粉碎した粉体試料であり、比表面積が非常に大きくなるため、PFOA が十分抽出でき、実際の含有濃度となる適切な評価が可能となる。一方、下の青色のフローでは細切のみの試料であり、この場合、凍結粉碎した粉体試料に比べて比表面積が非常に小さいため、PFOA が十分抽出できないおそれがあり、含有濃度が過小評価になる可能性がある。そのため、正確な定量には、各製品に適した試料調製が必要となり、本機構では試料ごとに最適な試料調製を提案している。

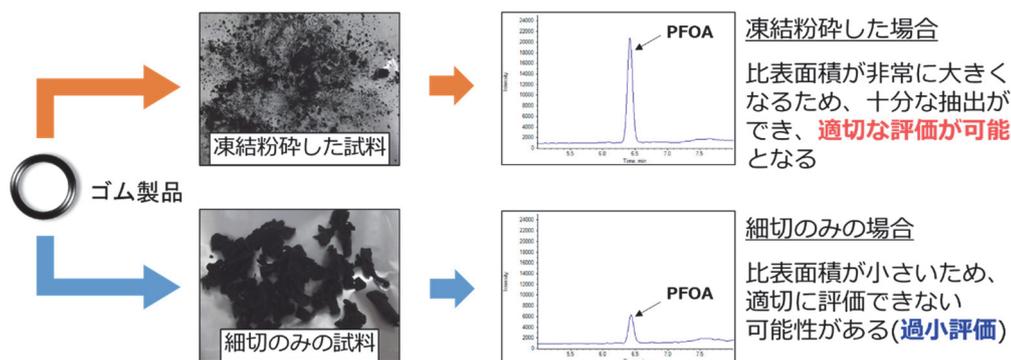


図 5 PFOA 又はその塩の分析におけるゴム製品の試料調製例

なお、PFOA 又はその塩については、POPs 条約において PFOA 関連物質 (分解して PFOA を生成しうる物質の総称) も規制されており、化審法においても対象 56 物質程度が第一種特定化学物質として今後追加される予定である (PFHxS 又はその塩についても POPs 条約で PFHxS 関連物質が規制されており、将来的に同様に追加される見込みである)。

3. 分析事例② UV-328、デクロランプラス

UV-328 は 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol の略称であり、これまで主にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、プラスチック製品等の紫外線による劣化を防ぐために使用されてきた。また、デクロランプラス (Dechlorane Plus) は *syn*-体と *anti*-体の 2 異性体が存在し、有機塩素系難燃剤として、プラスチック、ゴム製品等に使用されてきた。これら 2 物質は殺虫剤のメトシキクロルとともに、2023 年 5 月に開催された POPs 条約の第 11 回締約国会議において、同条約の付属書 A (廃絶) への追加が決定されたことから、今後、PFHxS 又はその塩と同様に化審法の第一種特定化学物質に追加される予定である。

本機構では、これら 2 物質についても製品中の分析法をすでに検討しており、UV-328 については底質等の環境試料の分析法を応用し、LC-MS/MS を用いた微量分析法を確立した (定量下限 0.01 mg/kg 程度)。また、この分析法を用いてその他の紫外線吸収剤 5 物質程度 (化審法第一種特定化学物の UV-320 等) についても、同時に分析可能としている。デクロランプラスにおいては、同様に環境試料の分析法を応用し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-HRMS) を用いた微量分析法を確立し (図 6, 定量下限 0.005 mg/kg 程度)、2 異性体を分離して異性体ごとに定量可能である (図 7)。



図 6 デクロランプラス分析フロー例

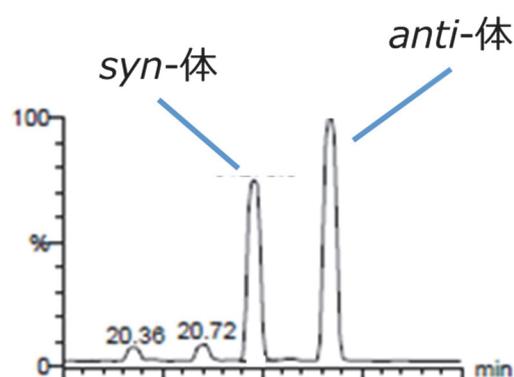


図 7 デクロランプラスのクロマトグラム

4. おわりに

化審法の第一種特定化学物質は、政令指定製品、副生等の観点から製品中の含有の有無を化学分析等により適宜確認することが求められる。本分析においては対象物質・製品ごとに各々検討する必要があり、多くのノウハウが必要となる。本機構は経済産業省の委託事業等を通じて多くの実績があり、様々な分析のご要望に対応可能である。

5. 参考文献

- 1) 経済産業省等 (平成 31 年 3 月 29 日) 副生第一種特定化学物質を含有する化学物質の取扱いについて (お知らせ)