技術報告 2

製品中の化審法第一種特定化学物質の分析

発　表　者：栗原　　勇（環境技術部門）

1.　はじめに

1.1　化審法の第一種特定化学物質について

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とは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をいう。これらは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が規定されている。この第一種特定化学物質は、1974 年にポリ塩化ビフェニル（PCB，図 1）が初めて指定され、以降年々増加し、2022 年 6 月現在、34 物質が対象となっている（図 2）。

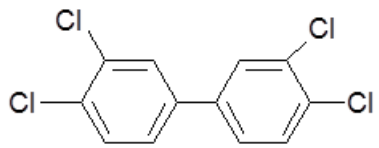


図 1　PCB の構造式の一例
(3, 3', 4, 4'-Tetrachlorobiphenyl)

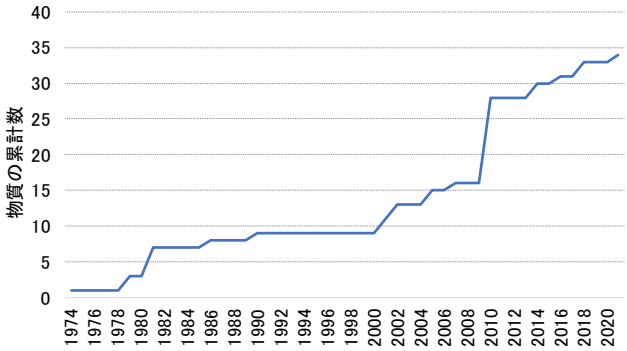


図 2　第一種特定化学物質数の推移

1.2　政令指定製品の輸入制限

1.1 項で述べた輸入制限については、化審法施行令第 7 条の政令指定製品において、第一種特定化学物質が使用されている製品が対象となる。2022 年 6 月現在、第一種特定化学物質 34 物質のうち 18 物質について、この政令指定製品が規定されており（表 1）、例えば PCB の場合、潤滑油、接着剤及び塗料などがあり、対象物質ごとに様々な製品が指定されている。

表 1　政令指定製品の一例

番号	第一種特定化学物質	製品	
1	ポリ塩化ビフェニル	1	潤滑油、切削油及び作動油
		2	接着剤（動植物系のものを除く。）、パテ及 び閉そく用又はシーリング用の充填料
		3	塗料（水系塗料を除く。）、印刷用インキ及び感圧複写紙
		4	液体を熱媒体とする加熱用又は冷却用の機器
		5	油入変圧器並びに紙コンデンサー、油入コンデンサー及び有機皮膜コンデンサー
		6	エアコンディショナー、テレビジョン受信機及び電子レンジ
2	ポリ塩化ナフタレン（塩素数が2以上のも のに限る。）	1	潤滑油及び切削油
		2	木材用の防腐剤、防虫剤及びかび防止剤
		3	塗料（防腐用、防虫用又はかび防止用のものに限る。）
3	アルドリン及びDDT	1	木材用の防腐剤、防虫剤及びかび防止剤
		2	塗料（防腐用、防虫用又はかび防止用のものに限る。）

1.3　第一種特定化学物質の副生

何らかの化学物質や製品を製造する際、非意図的に第一種特定化学物質が副生される場合がある。これまでの事例として、ヘキサクロロベンゼンについてはテトラクロロ無水フタル酸（TPCA）や一部の有機顔料等からの副生が問題となった[1)]。また、PCB については、Pigment Yellow-12 等の一部の有機顔料からの副生が報告されている[1)]。このような副生が確認された場合、利用可能な最良の技術（BAT）の原則に基づき、関係事業者は自主管理が必要となり、この場合、副生する第一種特定化学物質が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場合には、この副生成物を第一種特定化学物質として取り扱われないこととしている[1)]。

以上のことから､1.2 項の政令指定製品及びこの副生に係る自主管理を行う上では、第一種特定化学物質の含有の有無を把握する必要があり、適宜分析による含有の有無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注意点を幾つか挙げる。まず、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。次に、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。また、化審法では特に規制値（基準値）が規定されていないが、他の法規制や条約の基準値を参考にして微量分析が必要となる場合がある。そのため、第一種特定化学物質を正確に定量分析するためには、多くのノウハウが必要となる。本機構は、長年にわたる民間企業からの依頼試験及び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するため、これから二つの分析事例を紹介する。

2.　分析事例①　PFOA 又はその塩

一つ目の分析事例はペルフルオロオクタン酸（PFOA, 図3）又はその塩で、2021年10月に第一種特定化学物質に指定されている。この物質は有機フッ素化合物の一つで、主な用途として撥水・撥油加工生地、洗浄剤及び消化薬剤などがあり、対象製品が多種多様である。化審法としての基準値は設定されていないが、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、PFOA関連物質（分解してPFOAを生成しうる物質の総称）についても今後56物質程度が第一種特定化学物質に追加される予定であり、留意していく必要がある。

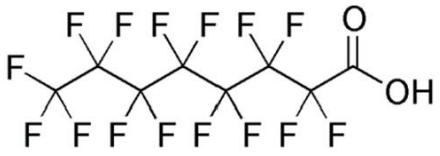


図 3　PFOA の構造式

PFOA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、ゴム等の固体試料であれば適宜粉砕操作を行う。そして固体試料であれば超音波抽出等を行い、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0.001～0.010 mg/kg程度の定量下限で分析可能としている。

また、PFOA又はその塩を分析する上で重要となるゴム製品の試料調製の例を図4に示す。上のオレンジ色のフローは凍結粉砕した粉体試料であり、試料内部までPFOAを十分抽出できるため、上のクロマトグラムのようにピークが大きくなり、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、試料表面のみ抽出されてPFOAが十分抽出できないため、ピークが小さくなり、含有濃度が過小評価になる可能性がある。そのため、正確な定量のためには、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。

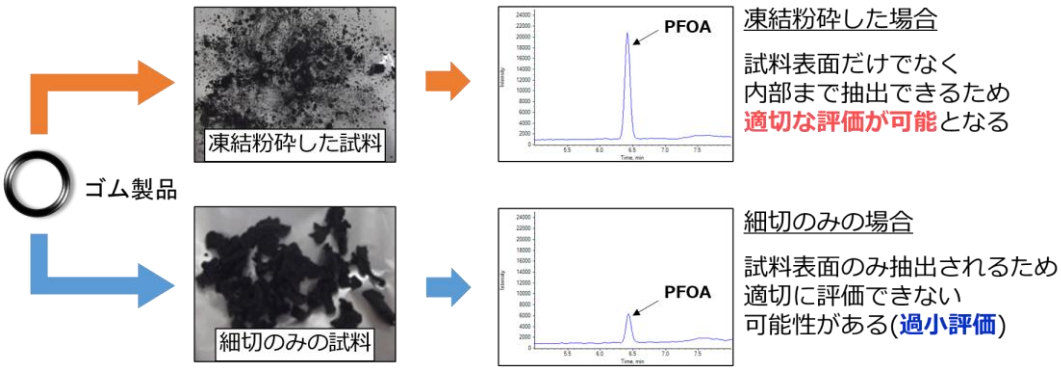


図 4　PFOA 又はその塩の分析におけるゴム製品の試料調製例

3.　分析事例②　ポリ塩化直鎖パラフィン

二つ目の分析事例は、2018年4月に第一種特定化学物質に指定されたポリ塩化直鎖パラフィンで、直鎖状の炭化水素に塩素が置換した化合物のうち、炭素数が10から13までのものであって、塩素含有量が全重量の48%を超える化合物の総称である。短鎖塩素化パラフィン（SCCP）とも呼ばれ、これまでに潤滑油、可塑剤及び難燃剤等として使用されている。SCCPの構造式の一例を図5に示したが、炭素及び塩素の数、またその置換位置の違いにより、数多くの異性体（同族体）が存在するため、正確な定量分析が難しい物質の一つである。

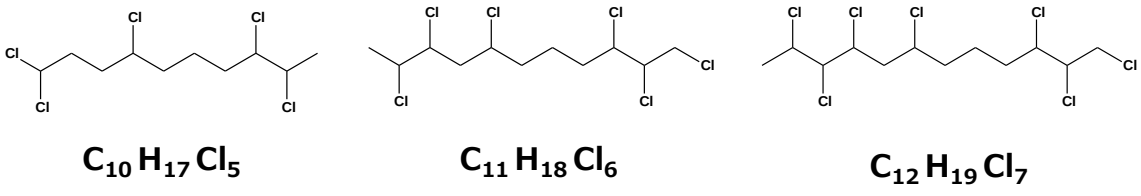


図 5　SCCP の構造式の一例

SCCPの分析の流れとしては、基本的な流れはPFOA又はその塩と同様で、まず試料調製して溶解・抽出操作を行い、硫酸処理及びシリカゲルカラム等のクリーンアップ操作を実施する。そして、LC-MS/MSで定量分析を行うことになるが、数多くの異性体（同族体）が存在するため、これまで分析上の課題が幾つかあった。しかしながら、近年報告されたSCCPとMCCPを分離可能で汎用的な分析法[2]を参考にすることにより、本機構としても比較的簡便な分析法を確立した[3]。図6にその分析法を用いて標準品を分析したSCCP同族体ごとのクロマトグラムを示す。SCCPも化審法としての基準値はないが、目安となる有害廃棄物の国境移動等に関する国際条約であるバーゼル条約で提案されているLPC（Low POP Content）基準値の100 mg/kg又は10000 mg/kgに対して、本機構では様々な製品に対して定量下限20 mg/kg程度での含有分析を可能としている。

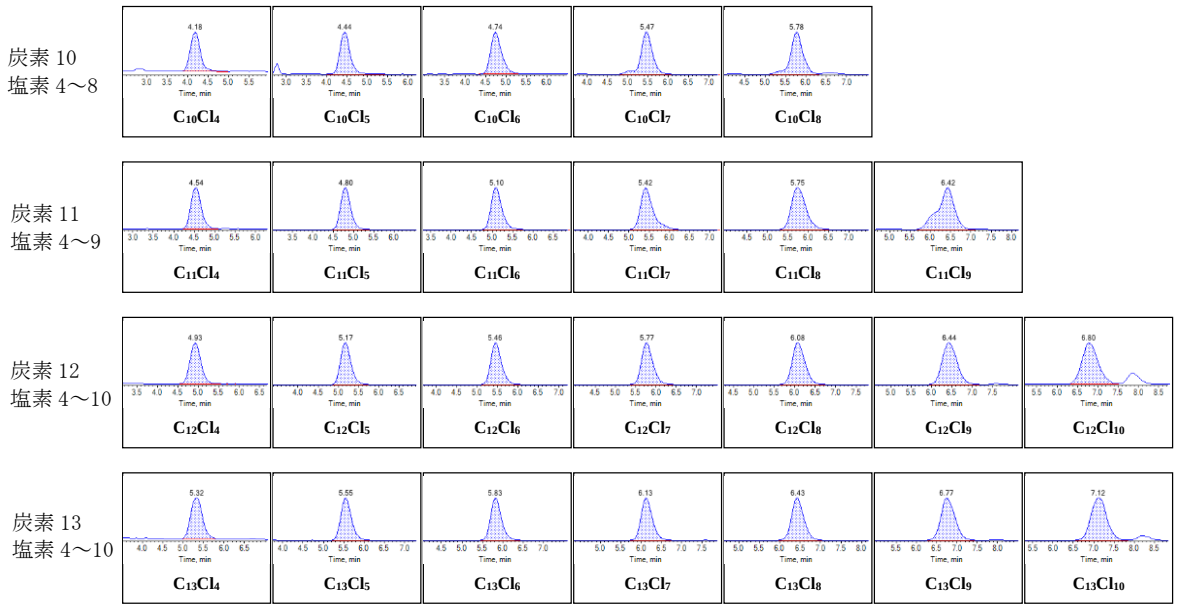


図 6　各 SCCP 同族体の SRM クロマトグラム [3]

4.　おわりに

化審法の第一種特定化学物質は、政令指定製品や副生等の観点から製品中の含有の有無を適宜分析により確認することが求められる。本分析においては対象物質・製品ごとに独自に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.　参考資料

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）
2) Matsukami H. et al. (2020). Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes. Chemosphere 244, 125531
3) 経済産業省委託事業「令和 3 年度環境対応技術開発等(第一種特定化学物質含有製品等安全性調査)報告書（令和 4 年 3 月　一般財団法人化学物質評価研究機構)」