

令和2年度経済産業省委託事業

令和2年度化学物質安全対策

(第一種特定化学物質含有製品等の安全性に関する調査)

報告書

令和3年3月

一般財団法人化学物質評価研究機構

はじめに

「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（以下「化審法」という。）」は、工業用の化学物質が製造・輸入された後に環境を経由して、人及び動植物に対して長期的な影響を未然に防止することを目的としている。

化審法では難分解性、高蓄積性、人又は高次捕食動植物への毒性のある化学物質である場合に「第一種特定化学物質」に指定し、製造輸入を原則禁止するとともに第一種特定化学物質の特定用途以外での使用禁止、第一種特定化学物質を含有した製品で化審法施行令（政令）で指定した製品の輸入禁止等の措置を講じている。

本事業は第一種特定化学物質等による環境への影響を未然に防止しているかを確認するために、試買検査による製品中における第一種特定化学物質の含有実態等についての調査を実施した。

令和３年３月

一般財団法人化学物質評価研究機構

本調査報告書は、以下の 2 部構成で作成した。

I. 2,4,6-トリ-ターシャリーブチルフェノール含有製品の調査

II. ペンタクロロフェノール又はその塩若しくはエステル含有製品の調査

I. 2,4,6-トリ-ターシャリーブチルフェノール含有製品の調査

I. 2,4,6-トリ-ターシャリーブチルフェノール含有製品の調査

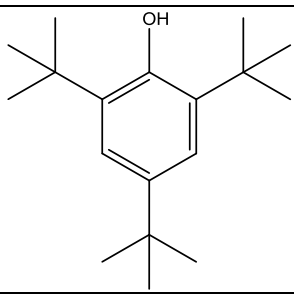
1. 調査内容	1
1.1. 調査対象物質	1
1.2. 調査対象製品	2
2. 調査方法	4
2.1. 標準物質類	4
2.2. 試薬・器具類	4
2.3. 含有試験方法	4
2.4. 機器分析	5
2.5. 検量線	6
2.6. 同定と定量	6
2.7. 定量下限	7
3. 調査結果	7
3.1. 含有試験結果	7
4. 参考文献	9

1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール(以下、「TTBP」という。)を調査対象とした。この物質は平成13年1月6日に化審法の第一種特定化学物質に指定された。

表 1-1 TTBP に関する基本情報 ¹⁾²⁾

政令名称	2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール
名称(英名)	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenol
官報整理番号	3-540
既存名簿 官報公示名称	トリアルキル(又はアルケニル, C = 1 ~ 4)フェノール
CAS.No.	732-26-3
分子式	C ₁₈ H ₃₀ O
化学構造式	
分子量	262.43
沸点	278℃
融点	131℃
蒸気圧	0.000661 mmHg (25℃)
水溶解度	35 mg/L (25℃)

1.2. 調査対象製品

化審法第24条に規定する、化審法施行令第7条で定めるTTBPの対象製品を以下の表1-2に示す。本調査では、市販品として入手可能な表1-2に該当する製品について、計25製品を購入した（表1-3）。

表1-2 TTBPの化審法第24条対象製品一覧
(当該物質が使用されている場合に輸入することができない製品一覧)

番号	対象製品
1	酸化防止剤その他の調製添加剤(潤滑油用又は燃料油用のものに限る。)
2	潤滑油

表 1-3 調査対象製品

試料 No.	用途	製造国又は 販売者の国名
# 1	エンジンオイル添加剤	日本
# 2	エンジンオイル添加剤	米国
# 3	エンジンオイル添加剤	日本
# 4	エンジンオイル添加剤	米国
# 5	エンジンオイル添加剤	米国
# 6	エンジンオイル添加剤	日本
# 7	エンジンオイル添加剤	日本
# 8	エンジンオイル添加剤	米国
# 9	ギアオイル添加剤	日本
# 10	エンジンオイル	日本
# 11	エンジンオイル	米国
# 12	エンジンオイル	日本
# 13	エンジンオイル	イタリア
# 14	エンジンオイル	日本
# 15	自転車用潤滑油	日本
# 16	自転車用潤滑油	ベルギー
# 17	自転車用潤滑油	南アフリカ
# 18	自転車用潤滑油	米国
# 19	ギアオイル	日本
# 20	ギアオイル	日本
# 21	潤滑油	日本
# 22	潤滑油	日本
# 23	コンプレッサー用オイル	米国
# 24	コンプレッサー用オイル	日本
# 25	コンプレッサー用オイル	日本

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

(1) 対象物質 (TTBP)

2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol 東京化成工業製 >98.0%

(2) 内標準物質(IS)

アセナフテン-d₁₀ 富士フイルム和光純薬製 環境分析用

2.2. 試薬・器具類

- | | | |
|-----------------|------------------------|------------------------------------|
| (1) 超純水 | Milli-Q 超純水装置(メルク製)による | |
| (2) ヘキサン | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (3) アセトニトリル | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (4) 硫酸ナトリウム | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (5) シリカゲルカートリッジ | Waters 製 | Sep-Pak Silica Plus Long Cartridge |

2.3. 含有試験方法

過去の同事業 (第一種特定化学物質含有製品等安全性調査)³⁾で実施した同一対象物質の方法を参考にして実施した。

油性の調査対象製品(試料)は、ヘキサンに適宜溶解して試料液とした。水溶性の試料は、水に適宜溶解して試料液とした。それぞれ試料液を一部分取し、ヘキサン及びヘキサン飽和アセトニトリルを加えて液液振とう抽出した。得られた抽出液(アセトニトリル層)をヘキサンに転溶しシリカゲルカートリッジを用いてクリーンアップした後、内標準物質を添加してガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で測定した。また、試料なしで同様の前処理操作を行い、ブランク試験とした。

TTBP の含有試験フローチャートを図 2-1 に示す。

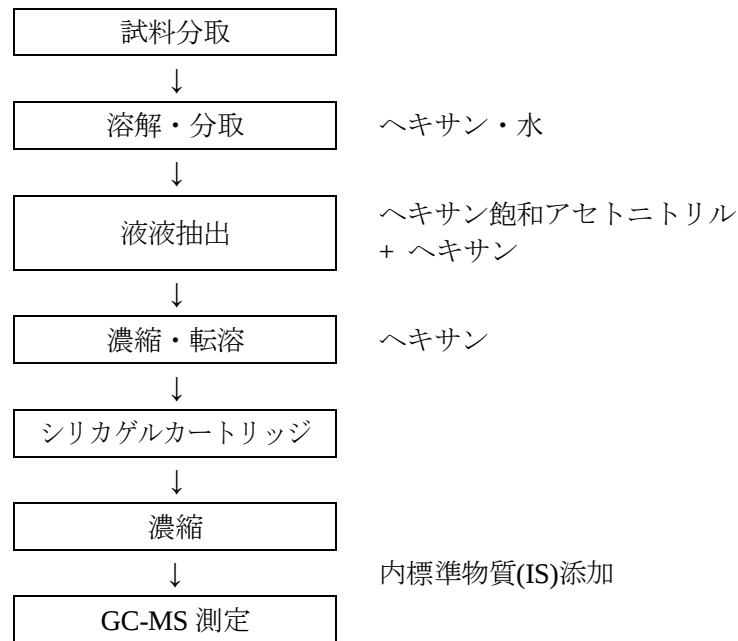


図 2-1 TTBP 含有試験フローチャート

2.4. 機器分析

本調査で用いたガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)の測定条件を以下に示す。

〔GC 条件〕

装 置 : Nexis GC-2030 (島津製作所製)
 カ ラ ム : HP-5ms UI (Agilent Technologies 製)
 長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m
 カ ラ ム 温 度 : 90°C (1 min) $\rightarrow$ (10°C/min) $\rightarrow$ 200°C (0 min) $\rightarrow$ (40°C/min)
 $\rightarrow$ 300°C (5 min)
 注 入 口 温 度 : 280°C
 キャリヤーガス : He 1.2 mL/min
 試料導入方法 : スプリットレス (1 min)
 試 料 注 入 量 : 1 μ L
 インターフェース温度 : 300°C

〔MS 条件〕

装 置 : GCMS-TQ8040NX (島津製作所製)
 イ オ ン 化 法 : 電子イオン化法(EI)
 イオン源温度 : 200°C
 検 出 モ ー ド : 選択イオンモニタリング(SIM)
 モニターイオン : TTBP m/z 247/262 (定量/確認)
 : 内標準物質(IS) m/z 164/80 (定量/確認)

2.5. 検量線

(1) 標準液の測定

表 2-1 に示した濃度範囲の検量線作成用標準液を調製した後、GC-MS に一定量注入して SIM 測定を行い、全濃度領域でデータを得た。

表 2-1 検量線作成用標準液濃度 単位：μg/mL

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
TTBP	0.0005	0.001	0.0025	0.005	0.025	0.050
IS	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

(2) 検量線の作成

上記測定で得られたデータから、それぞれ対象物質及び内標準物質(IS)のピーク面積を求め、横軸に対象物質の濃度(μg/mL)、縦軸に対象物質の IS に対するピーク面積の比をプロットし、検量線を作成した。

本調査で用いた TTBP 検量線の一例を図 2-2 に示す。

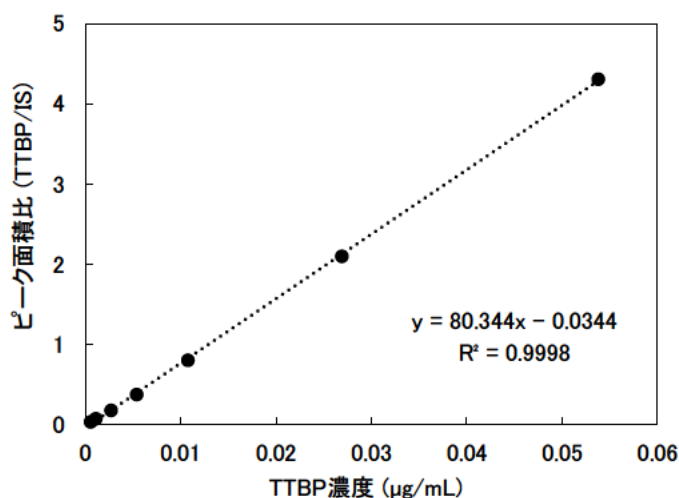


図 2-2 TTBP 検量線

2.6. 同定と定量

(1) 同定

分析試料液の GC-MS 測定で得られた SIM クロマトグラム上のピーク保持時間が標準液とほぼ同一であり、さらに定量イオンと確認イオンのピーク面積比が標準液と同等であれば対象物質として同定した。

(2) 定量

それぞれ同定された対象物質及び IS のピーク面積比を検量線に代入して分析試料液中の対象物質の量を算出し、以下の式によって試料(調査対象製品)中の対象物質濃度を算出した。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \div W$$

C_i : 試料中の対象物質濃度 ($\mu\text{g/g}$)

Q_i : 分析試料液全量中の対象物質の量 (μg)

Q_t : ブランク試験での対象物質の量 (μg)

W : 分析試料量 (g)

2.7. 定量下限

本調査の含有試験における定量下限は、検量線の最低濃度 $0.0005 \mu\text{g/mL}$ とし、含有試験の前処理時における分析試料量、分取量及び最終定容量等から、試料の定量下限は $0.05 \mu\text{g/g}$ となった。

3. 調査結果

3.1. 含有試験結果

TTBP の含有試験結果を、以下の表 3-1 に示す。今回の調査対象製品 25 試料は、いずれも不検出 (定量下限未満)となり、TTBP の含有は認められなかった。

表 3-1 各試料の TTBP 含有試験結果

試料 No.	用途	TTBP 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 1	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 2	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 3	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 4	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 5	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 6	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 7	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 8	エンジンオイル添加剤	N.D.	0.05
# 9	ギアオイル添加剤	N.D.	0.05
# 10	エンジンオイル	N.D.	0.05
# 11	エンジンオイル	N.D.	0.05
# 12	エンジンオイル	N.D.	0.05
# 13	エンジンオイル	N.D.	0.05
# 14	エンジンオイル	N.D.	0.05
# 15	自転車用潤滑油	N.D.	0.05
# 16	自転車用潤滑油	N.D.	0.05
# 17	自転車用潤滑油	N.D.	0.05
# 18	自転車用潤滑油	N.D.	0.05
# 19	ギアオイル	N.D.	0.05
# 20	ギアオイル	N.D.	0.05
# 21	潤滑油	N.D.	0.05
# 22	潤滑油	N.D.	0.05
# 23	コンプレッサー用オイル	N.D.	0.05
# 24	コンプレッサー用オイル	N.D.	0.05
# 25	コンプレッサー用オイル	N.D.	0.05

注 1) 定量下限未満のものは「N.D.」と記載

4. 参考文献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質管理センター：「化学物質総合情報提供システム (CHRIIP)」 (アクセス日 令和 3 年 3 月 16 日)
- 2) 厚生労働省 職場のあんぜんサイト 安全データシート：2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/732-26-3.html> (アクセス日令和 3 年 3 月 22 日)
- 3) 経済産業省委託事業 平成 22 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

Ⅱ. ペンタクロロフェノール又はその塩若しくはエステル含有製品の調査

Ⅱ. ペンタクロロフェノール又はその塩若しくはエステル含有製品の調査

1. 調査内容	1
1.1. 調査対象物質	1
1.2. 調査対象製品	2
2. 調査方法	4
2.1. 標準物質類	4
2.2. 試薬・器具類	4
2.3. 含有試験方法	4
2.4. 溶出試験	7
2.5. 機器分析	7
2.6. 検量線	7
2.7. 同定と定量	8
2.8. 定量下限	9
3. 調査結果	9
3.1. 含有試験結果	9
3.2. 溶出試験結果	11
4. 参考文献	11

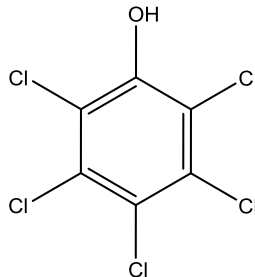
1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、ペンタクロロフェノール(以下、「PCP」という。)又はその塩若しくはエステルを調査対象とした。この物質は、平成 28 年 4 月 1 日に化審法の第一種特定化学物質に指定された。

なお、ペンタクロロフェノールのエステルについては、標準物質の入手が困難であることから調査対象外とし、本調査では PCP 及び PCP として同時分析可能なその塩を対象とした (調査結果は PCP として報告)。

表 1-1 PCP に関する基本情報 ^{1) 2)}

政令名称	ペンタクロロフェノール又はその塩若しくはエステル
名称(英名)	Pentachlorophenol
官報整理番号	3-2850
既存名簿 官報公示名称	ペンタクロロフェノール
CAS.No.	87-86-5
分子式	C ₆ HCl ₅ O
化学構造式	
分子量	266.34
沸点	309℃ (分解)
融点	190～191℃
蒸気圧	0.02 Pa (20℃)
水溶解度	14 mg/L (20℃)

1.2. 調査対象製品

化審法第24条に規定する、化審法施行令第7条で定めるPCPの対象製品を以下の表1-2に示す。本調査では、市販品として入手可能な表1-2に該当する製品について、計25製品を購入した（表1-3）。

表1-2 PCPの化審法第24条対象製品一覧
(当該物質が使用されている場合に輸入することができない製品一覧)

番号	対象製品
1	木材用の防腐剤、防虫剤及びかび防止剤
2	防腐木材、防虫木材及びかび防止木材
3	防腐合板、防虫合板及びかび防止合板
4	にかわ

表 1-3 調査対象製品

試料 No.	用途	製造国又は 販売者の国名
# 1	木材保護塗料	日本
# 2	木材保護塗料	日本
# 3	木材保護塗料	日本
# 4	木材保護塗料	日本
# 5	木材保護塗料	ドイツ
# 6	木材保護塗料	ドイツ
# 7	木材保護塗料	ベルギー
# 8	木材保護塗料	イギリス
# 9	木材保護塗料	日本
# 10	木材保護塗料	日本
# 11	木材保護塗料	日本
# 12	木材保護塗料	日本
# 13	木材保護塗料	日本
# 14	木材保護塗料	日本
# 15	木材保護塗料	日本
# 16	木材保護塗料	日本
# 17	木材保護塗料	日本
# 18	防腐木材	日本
# 19	防腐木材	日本
# 20	防腐木材	日本
# 21	にかわ	日本
# 22	にかわ	日本
# 23	にかわ	日本
# 24	にかわ	米国
# 25	にかわ	日本

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

(1) 対象物質(PCP)

Pentachloro phenol Cambridge Isotope Laboratories 製

(2) クリーンアップスパイク用内標準物質*1

Pentachloro phenol ($^{13}\text{C}_6$, 99%) Cambridge Isotope Laboratories 製

(以下、「PCP- $^{13}\text{C}_6$ 」という。)

*1 クリーンアップスパイクは、試料の前処理及び測定操作における回収率の確認及び補正のために添加された ^{13}C で標識した安定同位体標識化合物

2.2. 試薬・器具類

(1) 超純水

Milli-Q 超純水装置(メルク製)による

(2) ヘキサン 300

関東化学製 残留農薬試験・PCB 試験用

(3) ジクロロメタン 300

関東化学製 残留農薬試験・PCB 試験用

(4) アセトン 300

関東化学製 残留農薬試験・PCB 試験用

(5) 1 mol/L 塩酸

関東化学製 容量分析用滴定液

(6) 硫酸ナトリウム(無水)

関東化学製 残留農薬試験・PCB 試験用

(7) N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (以下、「BSTFA」いう。)

富士フイルム和光純薬製 環境分析用

2.3. 含有試験方法

過去の同事業 (第一種特定化学物質含有製品等の安全性に関する調査)³⁾で実施した同一対象物質の方法を参考にして実施した。

調査対象製品のうち、水性の木材保護塗料は、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、ヘキサン層を分取した後、誘導体化してガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS)で測定した。油性の木材保護塗料は、ヘキサンを加えて溶解し、無水硫酸ナトリウムによる脱水を行った後、誘導体化して GC-MS/MS で測定した。

防腐木材は、凍結粉碎後にアセトンを加えて超音波抽出を行った後、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、誘導体化して GC-MS/MS で測定した。にかわは水を加えて 70℃に加温して溶解し、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、誘導体化して GC-MS/MS で測定した。また、それぞれ試料なしで同様の前処理操作を行い、ブランク試験とした。

PCP の含有試験フローチャートを図 2-1～図 2-4 に示す。

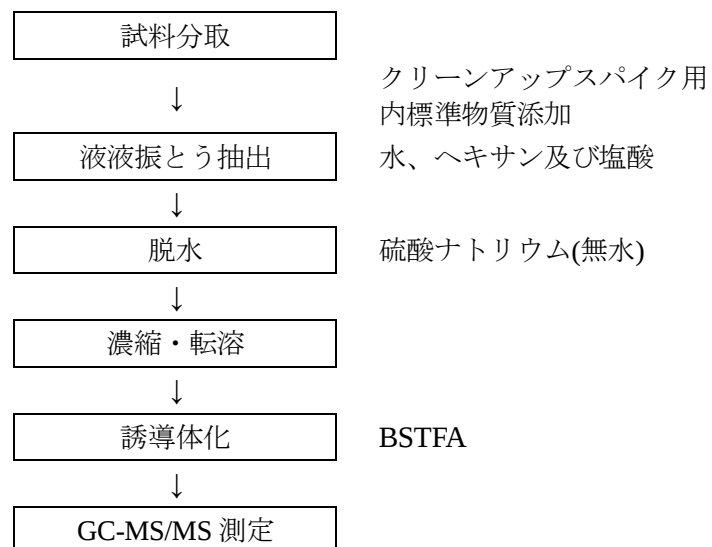


図 2-1 PCP 含有試験フローチャート(水性木材保護塗料)

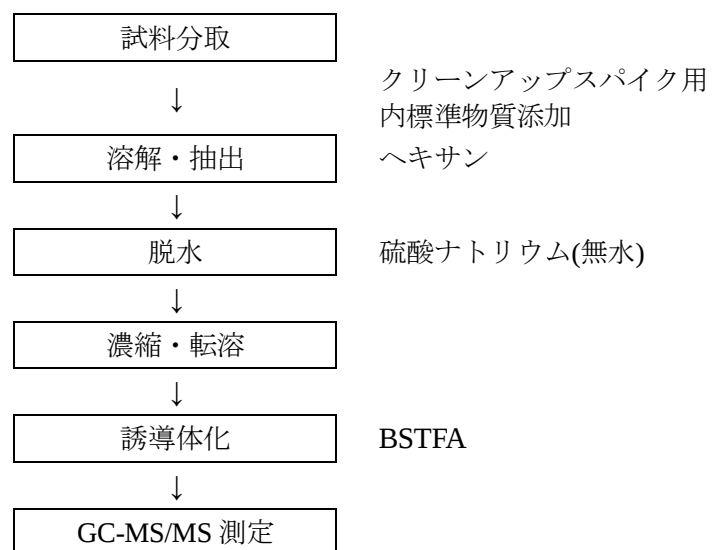


図 2-2 PCP 含有試験フローチャート(油性木材保護塗料)



図 2-3 PCP 含有試験フローチャート(防腐木材)

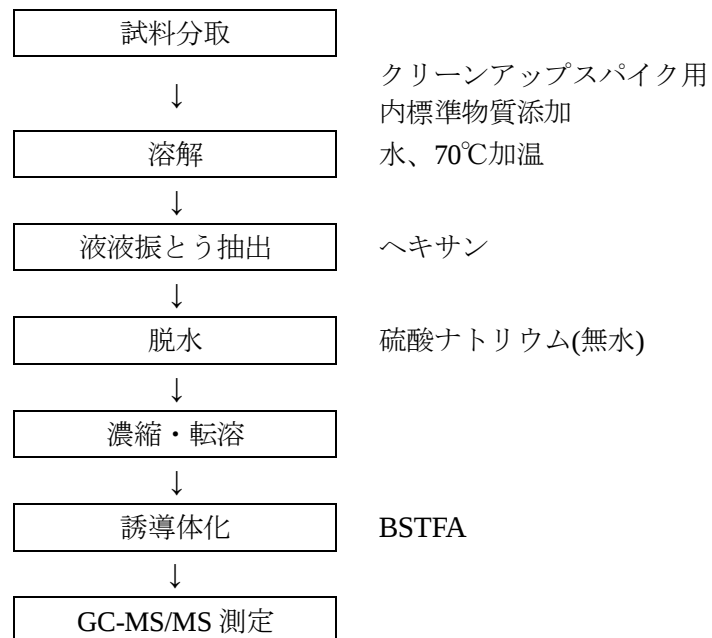


図 2-4 PCP 含有試験フローチャート(にかわ)

2.4. 溶出試験

今回の含有試験において試料#23 から PCP が検出されたが、試料#23 は水に溶解して昭和 48 年環境庁告示 13 号⁴⁾に基づく溶出試験は実施困難(不適)なため、取り止めた。

2.5. 機器分析

本調査で用いたガスクロマトグラフタンデム質量分析計(GC-HRMS)の測定条件を以下に示す。

〔GC 条件〕

装置 : Agilent 7890B (Agilent Technologies 製)
カラム : HP-5ms UI (Agilent Technologies 製)
長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m
カラム温度 : 35°C (1 min) $\rightarrow$ (20°C/min) $\rightarrow$ 320°C (5.5 min)
注入口温度 : 280°C
キャリアーガス : He 1 mL/min
試料導入方法 : パルスドスプリットレス (1 min)
試料注入量 : 1 μ L
インターフェース温度 : 300°C

〔MS 条件〕

装置 : Agilent 7010B (Agilent Technologies 製)
イオン化法 : 電子イオン化法 (EI)
イオン源温度 : 280°C
検出モード : 選択反応モニタリング(SRM)
モニターイオン : PCP m/z 323 > 93 / 338 > 323 (定量/確認)
PCP-¹³C₆ m/z 329 > 93 / 344 > 329 (定量/確認)

2.6. 検量線

(1) 標準液の測定

表 2-1 に示した濃度範囲の検量線作成用標準液を調製した後、GC-MS/MS に注入して SRM 測定操作を行い、全濃度領域でデータを得た。

表 2-1 検量線作成用標準液濃度 単位 : (μ g/mL)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
PCP	0.002	0.005	0.01	0.025	0.05	0.2	0.4
PCP- ¹³ C ₆	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

(2) 検量線の作成

上記測定で得られたデータから対象物質及びクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積を求め、横軸に対象物質の濃度($\mu\text{g/mL}$)、縦軸に対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比をプロットし、検量線を作成した。

本調査で用いた PCP 検量線の一例を図 2-5 に示す。

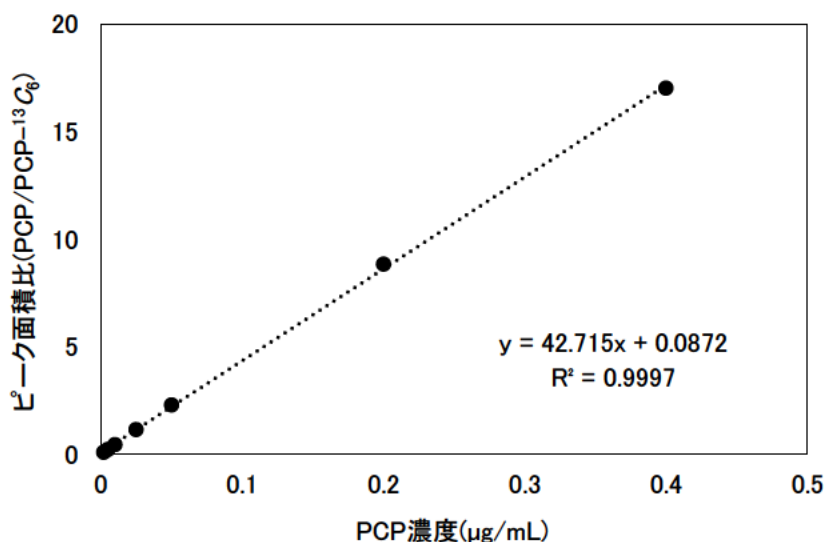


図 2-5 PCP 検量線

2.7. 同定と定量

(1) 同定

試料の GC-MS/MS 測定で得られた SRM クロマトグラム上のピーク保持時間が標準液とほぼ同一であり、さらに定量イオンと確認イオンのピーク面積比が標準液と同等であれば対象物質として同定した。

(2) 定量

それぞれ同定された対象物質及びクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積比を検量線に代入して分析試料中の対象物質量を算出し、以下の式によって試料(調査対象製品)中の対象物質濃度を算出した。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \div W$$

C_i : 試料中の対象物質濃度 ($\mu\text{g/g}$)

Q_i : 分析試料液全量中の対象物質の量 (μg)

Q_t : ブランク試験での対象物質の量 (μg)

W : 分析試料量 (g)

2.8. 定量下限

本調査の含有試験における定量下限は、検量線の最低濃度 0.002 µg/mL とし、含有試験の前処理時における分析試料量、分取量及び最終定容量等から、試料の定量下限値は 0.02 µg/g となった。

3. 調査結果

3.1. 含有試験結果

PCP の含有試験結果を、以下の表 3-1 に示す。今回の調査対象製品 25 試料のうち、試料#23 の 1 試料から PCP が定量下限以上検出された。

表 3-1 各試料の PCP の含有試験結果

試料 No.	用途	PCP 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 1	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 2	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 3	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 4	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 5	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 6	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 7	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 8	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 9	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 10	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 11	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 12	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 13	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 14	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 15	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 16	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 17	木材保護塗料	N.D.	0.02
# 18	防腐木材	N.D.	0.02
# 19	防腐木材	N.D.	0.02
# 20	防腐木材	N.D.	0.02
# 21	にかわ	N.D.	0.02
# 22	にかわ	N.D.	0.02
# 23	にかわ	2.7 (n=1)	0.02
		2.6 (n=2)	
		2.7 (平均)	
# 24	にかわ	N.D.	0.02
# 25	にかわ	N.D.	0.02

注 1) 定量下限未満のものは「N.D.」と記載

注 2) 試料#23 は二重測定(n=2 分析)を実施した(本試験法の再現性や試料均一性の確認)

3.2. 溶出試験結果

PCP の含有が確認された試料#23 は、2.4 項より溶出試験を実施しなかったが、このにかわ製品は水に溶解するため、製品中 PCP の水への溶出率は 100%になると想定される。

4. 参考文献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質管理センター：「化学物質総合情報提供システム (CHRIP)」 (アクセス日 令和 2 年 3 月 18 日)
- 2) 厚生労働省 職場のあんぜんサイト 安全データシート：ペンタクロロフェノール
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0067.html> (アクセス日令和 3 年 3 月 22 日)
- 3) 経済産業省委託事業 平成 29 年度化学物質安全対策(難水溶性物質の対水溶解度測定のある方及び第一種特定化学物質含有製品等の安全性に関する調査) 報告書
- 4) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (昭和 48 年環境庁告示第 13 号)