

令和3年度経済産業省委託事業

令和3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4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、人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息・生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質による環境の汚染を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4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 3 部構成で作成した。

- I. 1,1'-オキシビス (2,3,4,5,6 -ペンタブロモベンゼン) (別名デカブロモジフェニルエーテル) 及びポリブロモジフェニルエーテル (臭素数 4 ～ 7) 含有製品の調査
- II. ポリ塩化直鎖パラフィン (炭素数が 10 から 13 までのものであって、塩素の含有量が全重量の 48 パーセントを超えるものに限る。) 含有製品の調査
- III. ヘキサクロロベンゼン含有製品の調査

- I. 1,1'-オキシビス (2,3,4,5,6 -ペンタブロモベンゼン) (別名デカ
ブロモジフェニルエーテル) 及びポリブロモジフェニルエーテル (臭
素数4～7) 含有製品の調査

I. 1,1'-オキシビス (2,3,4,5,6 -ペンタブロモベンゼン) (別名デカ ブロモジフェニルエーテル) 及びポリブロモジフェニルエーテル (臭 素数4～7) 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	6
2. 調査方法	8
2.1. 標準物質類	8
2.2. 試薬・器具類	8
2.3. 含有試験方法	9
2.4. 機器分析	10
2.5. 検量線	12
2.6. 同定と定量	13
2.7. 定量下限	13
3. 調査結果	14
3.1. 含有試験結果	14
4. 参考文献	15

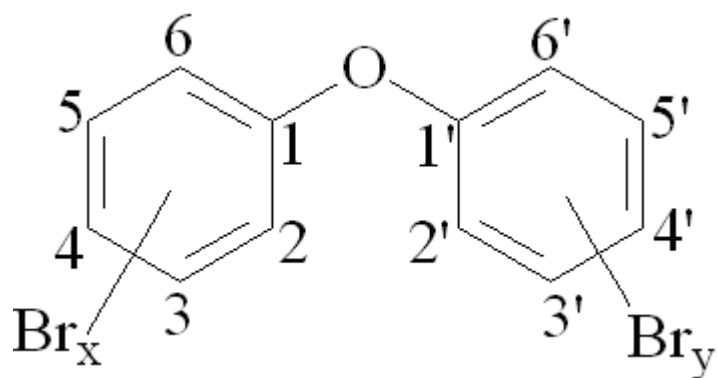
1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、ポリブロモジフェニルエーテル（以下、「PBDE」という。）のうち、臭素数 4～7 及び 10 の PBDE を調査対象とした。化審法の第一種特定化学物質として、臭素数 4～7 の PBDE（以下、臭素数ごとに「TetraBDE」「PentaBDE」「HexaBDE」「HeptaBDE」という。）は平成 22 年 4 月 1 日に、臭素数 10 の PBDE（以下、「DecaBDE」という。）は平成 30 年 4 月 1 日にそれぞれ指定された。

PBDE は、その分子に保有する臭素の数やその位置の違いにより理論的に 209 種類の異性体が存在する。図 1-1 に PBDE の化学構造式を示した（図中の数字は臭素の置換位置である）。各異性体を表 1-1～表 1-3 に示す（参考に調査対象外の臭素数 1～3、8 及び 9 の PBDE も含む）。異性体の番号と名称は米国環境保護庁 (U.S.EPA) の Method 1614A¹⁾ から抜粋して示した。

また、DecaBDE に関する基本情報を表 1-4 に示す。



$$(1 \leq X+Y \leq 10) \quad *^1$$

図 1-1 PBDE の化学構造式

*¹ 今回の調査対象物質は $X+Y$ が 4～7 及び 10 となる。

表 1-1 PBDE 異性体一覧-その 1

MonoBDE Monobromodiphenylether		TetraBDE Tetrabromodiphenylether	
BDE-No.	異性体名	BDE-No.	異性体名
BDE-1	2-MonoBDE	BDE-40	2,2',3,3'-TetraBDE
BDE-2	3-MonoBDE	BDE-41	2,2',3,4'-TetraBDE
BDE-3	4-MonoBDE	BDE-42	2,2',3,4'-TetraBDE
		BDE-43	2,2',3,5'-TetraBDE
		BDE-44	2,2',3,5'-TetraBDE
		BDE-45	2,2',3,6'-TetraBDE
		BDE-46	2,2',3,6'-TetraBDE
		BDE-47	2,2',4,4'-TetraBDE
		BDE-48	2,2',4,5'-TetraBDE
		BDE-49	2,2',4,5'-TetraBDE
		BDE-50	2,2',4,6'-TetraBDE
		BDE-51	2,2',4,6'-TetraBDE
		BDE-52	2,2',5,5'-TetraBDE
		BDE-53	2,2',5,6'-TetraBDE
		BDE-54	2,2',6,6'-TetraBDE
		BDE-55	2,3,3',4'-TetraBDE
		BDE-56	2,3,3',4'-TetraBDE
		BDE-57	2,3,3',5'-TetraBDE
		BDE-58	2,3,3',5'-TetraBDE
		BDE-59	2,3,3',6'-TetraBDE
		BDE-60	2,3,4,4'-TetraBDE
		BDE-61	2,3,4,5'-TetraBDE
		BDE-62	2,3,4,6'-TetraBDE
		BDE-63	2,3,4',5'-TetraBDE
		BDE-64	2,3,4',6'-TetraBDE
		BDE-65	2,3,5,6'-TetraBDE
		BDE-66	2,3',4,4'-TetraBDE
		BDE-67	2,3',4,5'-TetraBDE
		BDE-68	2,3',4,5'-TetraBDE
		BDE-69	2,3',4,6'-TetraBDE
		BDE-70	2,3',4',5'-TetraBDE
		BDE-71	2,3',4',6'-TetraBDE
		BDE-72	2,3',5,5'-TetraBDE
		BDE-73	2,3',5',6'-TetraBDE
		BDE-74	2,4,4',5'-TetraBDE
		BDE-75	2,4,4',6'-TetraBDE
		BDE-76	2',3,4,5'-TetraBDE
		BDE-77	3,3',4,4'-TetraBDE
		BDE-78	3,3',4,5'-TetraBDE
		BDE-79	3,3',4,5'-TetraBDE
		BDE-80	3,3',5,5'-TetraBDE
		BDE-81	3,4,4',5'-TetraBDE

DiBDE Dibromodiphenylether	
BDE-No.	異性体名
BDE-4	2,2'-DiBDE
BDE-5	2,3-DiBDE
BDE-6	2,3'-DiBDE
BDE-7	2,4-DiBDE
BDE-8	2,4'-DiBDE
BDE-9	2,5-DiBDE
BDE-10	2,6-DiBDE
BDE-11	3,3'-DiBDE
BDE-12	3,4-DiBDE
BDE-13	3,4'-DiBDE
BDE-14	3,5-DiBDE
BDE-15	4,4'-DiBDE

TriBDE Tribromodiphenylether	
BDE-No.	異性体名
BDE-16	2,2',3-TriBDE
BDE-17	2,2',4-TriBDE
BDE-18	2,2',5-TriBDE
BDE-19	2,2',6-TriBDE
BDE-20	2,3,3'-TriBDE
BDE-21	2,3,4-TriBDE
BDE-22	2,3,4'-TriBDE
BDE-23	2,3,5-TriBDE
BDE-24	2,3,6-TriBDE
BDE-25	2,3',4-TriBDE
BDE-26	2,3',5-TriBDE
BDE-27	2,3',6-TriBDE
BDE-28	2,4,4'-TriBDE
BDE-29	2,4,5-TriBDE
BDE-30	2,4,6-TriBDE
BDE-31	2,4',5-TriBDE
BDE-32	2,4',6-TriBDE
BDE-33	2',3,4-TriBDE
BDE-34	2',3,5-TriBDE
BDE-35	3,3',4-TriBDE
BDE-36	3,3',5-TriBDE
BDE-37	3,4,4'-TriBDE
BDE-38	3,4,5-TriBDE
BDE-39	3,4',5-TriBDE

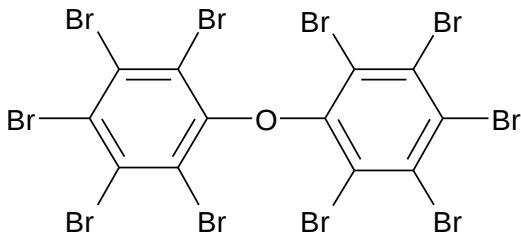
表 1-2 PBDE 異性体一覧-その 2

PentaBDE Pentabromodiphenylether		HexaBDE Hexabromodiphenylether	
BDE-No.	異性体名	BDE-No.	異性体名
BDE-82	2,2',3,3',4-PentaBDE	BDE-128	2,2',3,3',4,4'-HexaBDE
BDE-83	2,2',3,3',5-PentaBDE	BDE-129	2,2',3,3',4,5-HexaBDE
BDE-84	2,2',3,3',6-PentaBDE	BDE-130	2,2',3,3',4,5'-HexaBDE
BDE-85	2,2',3,4,4'-PentaBDE	BDE-131	2,2',3,3',4,6-HexaBDE
BDE-86	2,2',3,4,5-PentaBDE	BDE-132	2,2',3,3',4,6'-HexaBDE
BDE-87	2,2',3,4,5'-PentaBDE	BDE-133	2,2',3,3',5,5'-HexaBDE
BDE-88	2,2',3,4,6-PentaBDE	BDE-134	2,2',3,3',5,6-HexaBDE
BDE-89	2,2',3,4,6'-PentaBDE	BDE-135	2,2',3,3',5,6'-HexaBDE
BDE-90	2,2',3,4',5-PentaBDE	BDE-136	2,2',3,3',6,6'-HexaBDE
BDE-91	2,2',3,4',6-PentaBDE	BDE-137	2,2',3,4,4',5-HexaBDE
BDE-92	2,2',3,5,5'-PentaBDE	BDE-138	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE
BDE-93	2,2',3,5,6-PentaBDE	BDE-139	2,2',3,4,4',6-HexaBDE
BDE-94	2,2',3,5,6'-PentaBDE	BDE-140	2,2',3,4,4',6'-HexaBDE
BDE-95	2,2',3,5',6-PentaBDE	BDE-141	2,2',3,4,5,5'-HexaBDE
BDE-96	2,2',3,6,6'-PentaBDE	BDE-142	2,2',3,4,5,6-HexaBDE
BDE-97	2,2',3',4,5-PentaBDE	BDE-143	2,2',3,4,5,6'-HexaBDE
BDE-98	2,2',3',4,6-PentaBDE	BDE-144	2,2',3,4,5',6-HexaBDE
BDE-99	2,2',4,4',5-PentaBDE	BDE-145	2,2',3,4,6,6'-HexaBDE
BDE-100	2,2',4,4',6-PentaBDE	BDE-146	2,2',3,4',5,5'-HexaBDE
BDE-101	2,2',4,5,5'-PentaBDE	BDE-147	2,2',3,4',5,6-HexaBDE
BDE-102	2,2',4,5,6'-PentaBDE	BDE-148	2,2',3,4',5,6'-HexaBDE
BDE-103	2,2',4,5',6-PentaBDE	BDE-149	2,2',3,4',5',6-HexaBDE
BDE-104	2,2',4,6,6'-PentaBDE	BDE-150	2,2',3,4',6,6'-HexaBDE
BDE-105	2,3,3',4,4'-PentaBDE	BDE-151	2,2',3,5,5',6-HexaBDE
BDE-106	2,3,3',4,5-PentaBDE	BDE-152	2,2',3,5,6,6'-HexaBDE
BDE-107	2,3,3',4',5-PentaBDE	BDE-153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE
BDE-108	2,3,3',4,5'-PentaBDE	BDE-154	2,2',4,4',5',6-HexaBDE
BDE-109	2,3,3',4,6-PentaBDE	BDE-155	2,2',4,4',6,6'-HexaBDE
BDE-110	2,3,3',4',6-PentaBDE	BDE-156	2,3,3',4,4',5-HexaBDE
BDE-111	2,3,3',5,5'-PentaBDE	BDE-157	2,3,3',4,4',5'-HexaBDE
BDE-112	2,3,3',5,6-PentaBDE	BDE-158	2,3,3',4,4',6-HexaBDE
BDE-113	2,3,3',5',6-PentaBDE	BDE-159	2,3,3',4,5,5'-HexaBDE
BDE-114	2,3,4,4',5-PentaBDE	BDE-160	2,3,3',4,5,6-HexaBDE
BDE-115	2,3,4,4',6-PentaBDE	BDE-161	2,3,3',4,5',6-HexaBDE
BDE-116	2,3,4,5,6-PentaBDE	BDE-162	2,3,3',4',5,5'-HexaBDE
BDE-117	2,3,4',5,6-PentaBDE	BDE-163	2,3,3',4',5,6-HexaBDE
BDE-118	2,3',4,4',5-PentaBDE	BDE-164	2,3,3',4',5',6-HexaBDE
BDE-119	2,3',4,4',6-PentaBDE	BDE-165	2,3,3',5,5',6-HexaBDE
BDE-120	2,3',4,5,5'-PentaBDE	BDE-166	2,3,4,4',5,6-HexaBDE
BDE-121	2,3',4,5',6-PentaBDE	BDE-167	2,3',4,4',5,5'-HexaBDE
BDE-122	2',3,3',4,5-PentaBDE	BDE-168	2,3',4,4',5',6-HexaBDE
BDE-123	2',3,4,4',5-PentaBDE	BDE-169	3,3',4,4',5,5'-HexaBDE
BDE-124	2',3,4,5,5'-PentaBDE		
BDE-125	2',3,4,5,6'-PentaBDE		
BDE-126	3,3',4,4',5-PentaBDE		
BDE-127	3,3',4,5,5'-PentaBDE		

表 1-3 PBDE 異性体一覧-その 3

HeptaBDE Heptabromodiphenylether		OctaBDE Octabromodiphenylether	
BDE-No.	異性体名	BDE-No.	異性体名
BDE-170	2,2',3,3',4,4',5-HeptaBDE	BDE-194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaBDE
BDE-171	2,2',3,3',4,4',6-HeptaBDE	BDE-195	2,2',3,3',4,4',5,6-OctaBDE
BDE-172	2,2',3,3',4,5,5'-HeptaBDE	BDE-196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE
BDE-173	2,2',3,3',4,5,6-HeptaBDE	BDE-197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE
BDE-174	2,2',3,3',4,5,6'-HeptaBDE	BDE-198	2,2',3,3',4,5,5',6-OctaBDE
BDE-175	2,2',3,3',4,5',6-HeptaBDE	BDE-199	2,2',3,3',4,5,5',6'-OctaBDE
BDE-176	2,2',3,3',4,6,6'-HeptaBDE	BDE-200	2,2',3,3',4,5,6,6'-OctaBDE
BDE-177	2,2',3,3',4',5,6-HeptaBDE	BDE-201	2,2',3,3',4,5',6,6'-OctaBDE
BDE-178	2,2',3,3',5,5',6-HeptaBDE	BDE-202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OctaBDE
BDE-179	2,2',3,3',5,6,6'-HeptaBDE	BDE-203	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE
BDE-180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBDE	BDE-204	2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE
BDE-181	2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE	BDE-205	2,3,3',4,4',5,5',6-OctaBDE
BDE-182	2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE		
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE		
BDE-184	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE		
BDE-185	2,2',3,4,5,5',6-HeptaBDE		
BDE-186	2,2',3,4,5,6,6'-HeptaBDE		
BDE-187	2,2',3,4',5,5',6-HeptaBDE		
BDE-188	2,2',3,4',5,6,6'-HeptaBDE		
BDE-189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaBDE		
BDE-190	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE		
BDE-191	2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE		
BDE-192	2,3,3',4,5,5',6-HeptaBDE		
BDE-193	2,3,3',4',5,5',6-HeptaBDE		
		NonaBDE Nonabromodiphenylether	
		BDE-No.	異性体名
		BDE-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE
		BDE-207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE
		BDE-208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaBDE
		DecaBDE Decabromodiphenylether	
		BDE-No.	異性体名
		BDE-209	DecaBDE

表 1-4 DecaBDE に関する基本情報 ^{2) 3)}

政令名称	1,1'-オキシビス (2,3,4,5,6-ペンタブロモベンゼン) (別名デカブロモジフェニルエーテル。)
名称(英名)	1,1'-Oxybis(2,3,4,5,6-pentabromobenzene) (synonym: Decabromodiphenyl ether)
官報整理番号	3-2846
既存名簿 官報公示名称	デカブロモジフェニルエーテル
CAS.No.	1163-19-5
分子式	C ₁₂ Br ₁₀ O
化学構造式	
分子量	959.2
沸点	320℃以上で分解
融点	300～310℃
蒸気圧	4.63×10 ⁻⁶ Pa (21℃)
水溶解度	< 0.1 µg/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TetraBDE、PentaBDE及びDecaBDEの対象製品を以下の表1-5及び表1-6に示す。本調査では、市販品として入手可能な表1-6に該当する製品について、計15製品を購入し、臭素数4～7及び10のPBDEの含有試験を行った（表1-7）。

表1-5 TetraBDE及びPentaBDEの化審法第24条対象製品一覧（共通）
（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	塗料
2	接着剤

表1-6 DecaBDE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	防災性能を与えるための処理をした生地
2	生地、樹脂又はゴムに防災性能を与えるための調整添加剤
3	接着剤及びシーリング用の充填料
4	防災性能を与えるための処理をした床敷物
5	防災性能を与えるための処理をしたカーテン
6	防災性能を与えるための処理をした旗及びのぼり

表 1-7 調査対象製品

試料 No.	用途	製造国又は 販売者の国名
# 1	防災カーテン	中国
# 2	防災カーテン	中国
# 3	防災カーテン	中国
# 4	防災生地	中国
# 5	防災生地	中国
# 6	防災シート	中国
# 7	防災カバー	日本
# 8	防災加工剤	日本
# 9	防災加工剤	米国
# 10	防災加工剤	日本
# 11	防災加工剤	日本
# 12	シーリング用充填料	米国
# 13	シーリング用充填料	米国
# 14	シーリング用充填料	米国
# 15	シーリング用充填料	日本

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

(1) PBDE 標準物質 (検量線作成用標準液)

BDE-CVS-G (BDE-CS1,CS2,CS3,CS4 and CS5-G) Wellington Laboratories 製

<対象異性体>

四臭素化体	BDE-49, BDE-71, BDE-47, BDE-66, BDE-77
五臭素化体	BDE-100, BDE-119, BDE-99, BDE-85, BDE-126
六臭素化体	BDE-154, BDE-153, BDE-138, BDE-156
七臭素化体	BDE-184, BDE-183, BDE-191
十臭素化体	BDE-209

(2) クリーンアップスパイク用内標準物質*2

MBDE-MXG Wellington Laboratories 製

<対象異性体>

四臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-47
五臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-99, $^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-100, $^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-26
六臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-154, $^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-153
七臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-183
十臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-209

(3) シリンジスパイク用内標準物質*3

MBDE-ISS-G Wellington Laboratories 製

<対象異性体>

四臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-79
六臭素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-138
九臭素化体	$^{13}\text{C}_{12}$ - BDE-206

*2 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等ために添加された ^{13}C で標識した安定同位体標識化合物

*3 シリンジスパイクは、クリーンアップスパイクの回収率を確認するために添加された ^{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	関東化学製 ダイオキシン類分析用
(3) テトラヒドロフラン	関東化学製 高速液体クロマトグラフィー用

(4) ノナン	関東化学製	特級
(5) トルエン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(6) ヘキサフルオロイソプロパノール	旭硝子製	
(7) アセトン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(8) 硫酸	富士フイルム和光純薬製	精密分析用
(9) 硫酸ナトリウム	関東化学製	残留農薬試験・PCB 試験用
(10) シリカゲルカートリッジ	Sigma-Aldrich 製	Supelclean LC-Si (1 g/6 mL)

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）⁴⁾で実施した同一対象物質の方法を参考にして実施した。

ポリエステル製の製品は、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)で溶解した後、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、ヘキサン層を試料液とした。水溶性の製品は、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、ヘキサン層を試料液とした。塩化ビニル製の製品は、テトラヒドロフランで溶解した後、ヘキサンで適宜希釈したものを試料液とした。その他の製品についても、アセトン等で溶解した後、ヘキサンで適宜希釈し、ヘキサン試料液を調製した。

各試料液の一部を分取し、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加した後、硫酸処理及びシリカゲルカートリッジを用いてクリーンアップした。濃縮転溶後、シリンジスパイク用内標準物質を添加し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-HRMS)で測定した。

PBDE の含有試験フローチャートを図 2-1 に示す。

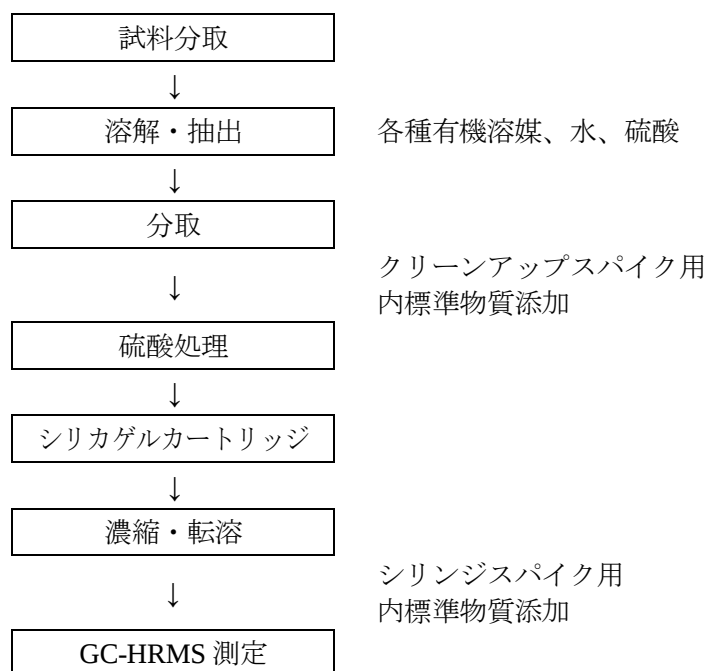


図 2-1 PBDE 含有試験フローチャート

2.4. 機器分析

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

(1) 使用機器

- ・ガスクロマトグラフ : Agilent 6890 (Agilent Technologies 製)
- ・質量分析計 : AutoSpec-Ultima NT (Waters 製)

(2) 操 作 条 件

- ・ガスクロマトグラフ

①4～7 臭素化体

カラム : DB-5ht (Agilent Technologies 製)
内径 ; 0.25 mm 長さ ; 30 m 膜厚 ; 0.1 μm
カラム温度 : 120°C 1 分間保持
↓(20°C/分)
180°C
↓(5°C/分)
320°C 5 分間保持
試料導入部温度 : 270°C
試料導入方式 : スプリットレス注入
試料注入量 : 2 μL
キャリアーガス : ヘリウム (1.0 mL/min 定流量)
トランスファーライン温度 : 290°C

②10 臭素化体

カラム : DB-5ht (Agilent Technologies 製)
内径 ; 0.25 mm 長さ ; 5 m 膜厚 ; 0.1 μm
カラム温度 : 120°C 1 分間保持
↓(20°C/分)
180°C
↓(8°C/分)
320°C 1.5 分間保持
試料導入部温度 : 270°C
試料導入方式 : スプリットレス注入
試料注入量 : 2 μL
キャリアーガス : ヘリウム (1.0 mL/min 定流量)
トランスファーライン温度 : 290°C

・質量分析計

イオン化方法：電子イオン化法

イオン検出方法：ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

電子加速電圧：36 V

イオン化電流：500 μ A

イオン源温度：290°C

イオン加速電圧：8 kV

分解能(10%vallay)：10000

モニターイオン：表 2-1 に示した

表 2-1 PBDE モニターイオン

測定項目	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
TetraBDE	485.7111	483.7132
PentaBDE	563.6216	565.6196
HexaBDE	643.5301	641.5321
HeptaBDE (M-2Br)	561.6060	563.6039
DecaBDE (M-2Br)	799.3334	797.3355
$^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE	497.7514	495.7534
$^{13}\text{C}_{12}$ -PentaBDE	575.6619	577.6599
$^{13}\text{C}_{12}$ -HexaBDE	655.5704	653.5724
$^{13}\text{C}_{12}$ -HeptaBDE (M-2Br)	573.6462	575.6442
$^{13}\text{C}_{12}$ -NonaBDE (M-2Br)	731.4652	733.4632
$^{13}\text{C}_{12}$ -DecaBDE (M-2Br)	811.3737	809.3757

2.5. 検量線

(1) 標準液の測定

表 2-2 に示した濃度範囲の検量線作成用標準液を GC-HRMS 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 2-2 検量線作成用標準液濃度 単位：(ng/mL)

測定対象物質	異性体 No.	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,2',4,5'-TetraBDE	BDE-49	1.0	5.0	20	100	400
2,3',4',6-TetraBDE	BDE-71	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4'-TetraBDE	BDE-47	1.0	5.0	20	100	400
2,3',4,4'-TetraBDE	BDE-66	1.0	5.0	20	100	400
3,3',4,4'-TetraBDE	BDE-77	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4',6-PentaBDE	BDE-100	1.0	5.0	20	100	400
2,3',4,4',6-PentaBDE	BDE-119	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4',5-PentaBDE	BDE-99	1.0	5.0	20	100	400
2,2',3,4,4'-PentaBDE	BDE-85	1.0	5.0	20	100	400
3,3',4,4',5-PentaBDE	BDE-126	1.0	5.0	20	100	400
2,2',4,4',5',6-HexaBDE	BDE-154	2.0	10	40	200	800
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	BDE-153	2.0	10	40	200	800
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	BDE-138	2.0	10	40	200	800
2,3,3',4,4',5-HexaBDE	BDE-156	2.0	10	40	200	800
2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE	BDE-184	2.0	10	40	200	800
2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	BDE-183	2.0	10	40	200	800
2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE	BDE-191	2.0	10	40	200	800
DecaBDE	BDE-209	5.0	25	100	500	2000
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TetraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-47	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-99	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',6-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PentaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-126	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-154	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-153	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-183	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -DecaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-209	500	500	500	500	500
¹³ C ₁₂ -3,3',4,5'-TetraBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-79	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-138	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	¹³ C ₁₂ -BDE-206	500	500	500	500	500

(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(異性体)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(ng/mL)、縦軸に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。
また、各対象物質の相対感度(RR)を、次式によって算出した。

$$RR = Q_{cs} / Q_s \times A_s / A_{cs}$$

RR : 対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度
Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (ng)
Q_s : 標準液中の対象物質の量 (ng)
A_s : 標準液中の対象物質のピーク面積
A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

2.6. 同定と定量

(1) 同定

試料の GC-HRMS 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物質とほぼ同一であり、さらに定量イオンと確認イオンのピーク面積比が臭素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と同等であれば対象物質として同定した。

(2) 定量

対象物質の定量は、クリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして、RR 法を用いて次式によって試料中の濃度として求めた。

$$C = \frac{A_s \times I_s}{A_{is} \times RR} \times \frac{1}{W}$$

C : 試料中の対象物質の濃度 (μg/g)
(操作ブランク値を差し引いた値)
A_s : 対象物質のピーク面積値
A_{is} : A_s に対応する内標準物質のピーク面積値
I_s : 試料中の内標準物質の量(μg)
RR : 相対感度
W : 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、各対象物質の検量線の最低濃度及び操作ブランク値を考慮し、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 PBDE の臭素数ごとに 0.03~0.1 μg/g (ppm)となった。

3. 調査結果

3.1. 含有試験結果

ポリブロモジフェニルエーテル(臭素数 4～7 及び 10 の PBDE)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 15 試料は、いずれも不検出 (定量下限未満)となり、臭素数 4～7 及び 10 の PBDE の含有は認められなかった。

表 3-1 各試料の PBDE 含有試験結果 (合計値)

試料 No.	用途	PBDE 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 1	防災カーテン	N.D.	[臭素数 4,5] 0.03 [臭素数 6,7] 0.05 [臭素数 10] 0.1
# 2	防災カーテン	N.D.	
# 3	防災カーテン	N.D.	
# 4	防災生地	N.D.	
# 5	防災生地	N.D.	
# 6	防災シート	N.D.	
# 7	防災カバー	N.D.	
# 8	防災加工剤	N.D.	
# 9	防災加工剤	N.D.	
# 10	防災加工剤	N.D.	
# 11	防災加工剤	N.D.	
# 12	シーリング用充填料	N.D.	
# 13	シーリング用充填料	N.D.	
# 14	シーリング用充填料	N.D.	
# 15	シーリング用充填料	N.D.	

注 1) PBDE 含有濃度：試料中の臭素数 4～7 及び 10 の PBDE 合計濃度 ($\mu\text{g/g}$)

注 2) 定量下限未満のものは「N.D.」と記載

4. 参考文献

- 1) U.S.EPA Method 1614A 「Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil,Sediment and Tissue by HRGC/HRMS」 May 2010.
- 2) 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 4 年 3 月 18 日)
- 3) POPRC, Persistent Organic Review Committee : Risk profile on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE), UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 (2014)
- 4) 経済産業省委託事業 平成 26 年度化学物質安全対策 (第一種特定化学物質含有製品等安全性調査) 報告書

Ⅱ. ポリ塩化直鎖パラフィン（炭素数が 10 から 13 までのものであって、
塩素の含有量が全重量の 48%を超えるものに限る。）含有製品の調査

Ⅱ. ポリ塩化直鎖パラフィン(炭素数が 10 から 13 までのものであって、 塩素の含有量が全重量の 48%を超えるものに限る。) 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	3
2.1. 標準物質類	3
2.2. 試薬・器具類	3
2.3. 含有試験方法	3
2.4. 機器分析	4
2.5. 検量線	6
2.6. 同定と定量	7
2.7. 定量下限	7
3. 調査結果	8
3.1. 含有試験結果	8
4. 参考文献	9

1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、ポリ塩化直鎖パラフィン（炭素数が 10 から 13 までのものであって、塩素の含有量が全重量の 48%を超えるものに限る。）（以下、「SCCP」という。）を調査対象とした。SCCP は代表的な難燃剤の一つで、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、塩素の含有量が全重量の 48%を超える化合物の総称である。この物質は平成 30 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。

表 1-1 SCCP に関する基本情報 ¹⁾²⁾

政令名称	ポリ塩化直鎖パラフィン(炭素数が 10 から 13 までのものであって、塩素の含有量が全重量の 48%を超えるものに限る。)
名称(英名)	Polychlorinated normal paraffin (It is limited that the number of carbon is 10 to 13 and the content of chlorine is more than 48% of the total weight.)
官報整理番号	2-68
既存名簿 官報公示名称	塩化ノルマルパラフィン（C8～22）
CAS.No.	18993-26-5、36312-81-9、219697-10-6 等
分子式	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅ 、C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉ 、C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆ 等
化学構造式 (一例)	The image displays three chemical structures of polychlorinated normal paraffins (SCCP). Each structure represents a straight-chain alkane with varying numbers of carbon atoms (10, 11, and 13) and chlorine atoms substituted at different positions along the chain. The top structure is a 10-carbon chain with chlorine atoms at positions 1, 3, 5, 7, 9, and 10. The middle structure is an 11-carbon chain with chlorine atoms at positions 1, 4, 7, and 11. The bottom structure is a 13-carbon chain with chlorine atoms at positions 2, 5, 6, 9, and 13.

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SCCP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15製品を購入した（表1-3）。

表1-2 SCCP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	潤滑油、切削油及び作動油
2	生地に防炎性能を与えるための調整添加剤
3	樹脂又はゴム用の可塑剤
4	塗料（防水性かつ難燃性のものに限る。）
5	接着剤及びシーリング用の充填料
6	皮革用の加脂剤

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	防炎加工剤	日本
# 2	防炎加工剤	米国
# 3	防炎加工剤	日本
# 4	防炎加工剤	日本
# 5	シーリング用充填料	米国
# 6	シーリング用充填料	米国
# 7	シーリング用充填料	米国
# 8	シーリング用充填料	日本
# 9	塗料	米国
# 10	塗料	日本
# 11	塗料	米国
# 12	塗料	日本
# 13	加脂剤	米国
# 14	加脂剤	フランス
# 15	加脂剤	日本

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

(1) 対象物質

塩化パラフィン C10-C13	55.5%Cl	100 mg/L 標準液	Dr.Ehrenstorfer GmbH 製
塩化パラフィン C10-C13	63%Cl	100 mg/L 標準液	Dr.Ehrenstorfer GmbH 製

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	ダイオキシン類分析用
(3) メタノール	関東化学製	LC/MS 用
(4) ジクロロメタン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(5) アセトン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(6) 硫酸	富士フイルム和光純薬製	精密分析用
(7) 塩化ナトリウム	関東化学製	残留農薬試験・PCB 試験用
(8) 硫酸ナトリウム	関東化学製	残留農薬試験・PCB 試験用
(9) シリカゲルカートリッジ	Sigma-Aldrich 製	Supelclean LC-Si (1 g/6 mL)

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。

水溶性の製品は、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、ヘキサン層を試料液とした。その他の製品についても、アセトン等で溶解した後、ヘキサンで適宜希釈し、ヘキサン試料液を調製した。

各試料液の一部を分取し、硫酸処理及び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、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS)で測定した。

SCCP の含有試験フローチャートを図 2-1 に示す。

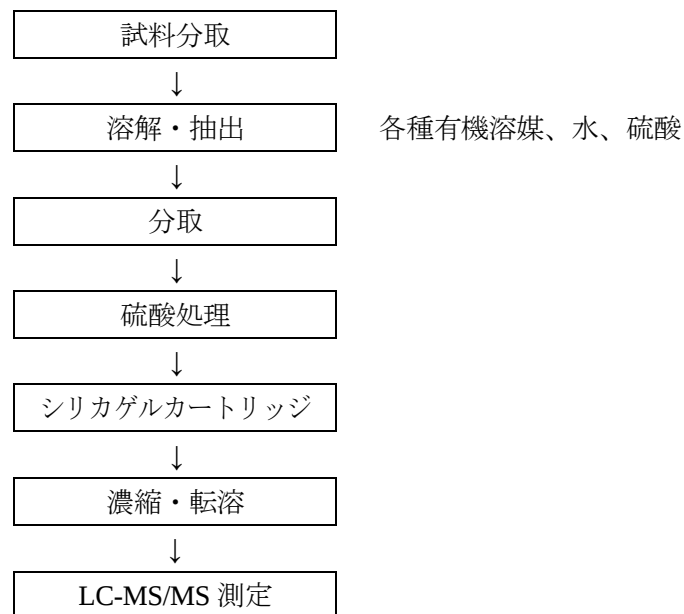


図 2-1 SCCP 含有試験フローチャート

2.4. 機器分析

SCCP は理論的に 6 千以上の異性体からなる混合物で、まだ測定時の課題が残されており、現状では完全に確立された測定方法は示されていない。SCCP を定量する上での主な課題を次に挙げる。

- ①SCCP 標準品は同族体等の組成情報が不明で、実際の含有製品の組成とも異なる可能性がある。
- ②SCCP 異性体により質量分析の際のモニターイオンの測定感度が異なる場合がある。
- ③MCCP(炭素数が 14 から 17 のポリ塩化直鎖パラフィン)を含有していた場合、SCCP 定量時に干渉する可能性がある。

本調査では、近年報告された、比較的汎用性があり SCCP と MCCP を分離可能な LC-MS/MS 法⁴⁶⁾を参考にして測定を行った。本調査で用いた LC-MS/MS の測定条件を以下に示す。

〔LC 条件〕

装	置	: ExionLC (エービー・サイエックス製)
カ	ラ	ム : Poroshell 120, EC-CN (Agilent Technologies 製)
		長さ 100 mm、内径 2.1 mm、粒子径 2.7 μm
カ	ラ	ム 温 度 : 40℃
移	動	相 : A : 5mmol/L 酢酸アンモニウム溶液
		B : アセトニトリル

グラジエント条件 : A 50% B 50% 0 min
 A 40% B 60% 5 min
 A 1% B 99% 20 min
 A 1% B 99% 22 min
 A 50% B 50% 22.1 min
 A 50% B 50% 30 min

試料注入量 : 5 μ L

[MS 条件]

装置 : TQ5500+ (エービー・サイエックス製)
 イオン化法 : エレクトロスプレー法-負イオンモード (ESI-Negative)
 ターボガス温度 : 300°C
 検出モード : 選択反応モニタリング(SRM)
 モニターイオン : 下表の通り

対象物質	定量イオン	確認イオン
C10Cl4	339>59	337>59
C10Cl5	373>59	371>59
C10Cl6	409>59	407>59
C10Cl7	439>59	441>59
C10Cl8	475>59	475>415
C11Cl4	351>59	353>59
C11Cl5	387>59	385>59
C11Cl6	421>59	423>59
C11Cl7	455>59	455>395
C11Cl8	491>431	489>429
C11Cl9	523>463	523>59
C12Cl4	367>59	365>59
C12Cl5	401>59	403>59
C12Cl6	435>59	437>59
C12Cl7	469>59	471>59
C12Cl8	505>445	505>59
C12Cl9	539>479	537>477
C12Cl10	573>513	575>515
C13Cl4	381>59	379>59
C13Cl5	415>59	413>59
C13Cl6	449>59	451>59
C13Cl7	485>59	483>59
C13Cl8	519>459	519>59
C13Cl9	553>493	551>491
C13Cl10	587>527	585>525

2.5. 検量線

(1) 標準液の測定

測定条件を参考にした文献に準じて、表 2-1 に示した検量線作成用標準液 (塩化パラフィン C10-C13 55.5%及び 63%Cl の等量混合液)を調製した後、LC-MS/MS に一定量注入して SRM 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
SCCP	0.2	0.5	1	2	5

(2) 検量線の作成

上記測定で得られたデータから、対象物質のピーク面積(同族体合計値)を求め、横軸に対象物質の標準液濃度(μg/mL)、縦軸に対象物質のピーク面積比をプロットし、検量線を作成した。

本調査で用いた SCCP 検量線の一例を図 2-2 に示す。

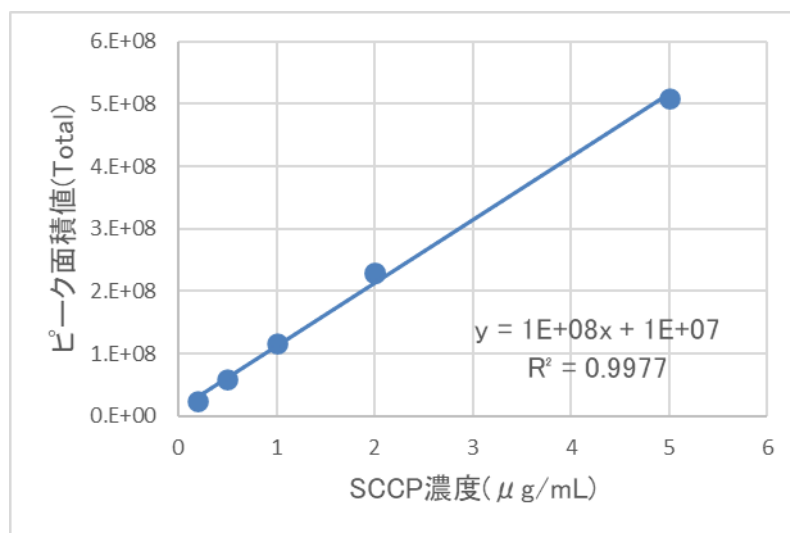


図 2-2 SCCP 検量線 (同族体合計値)

2.6. 同定と定量

(1) 同定

試料のLC-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範囲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

同定された対象物質のピーク面積(同族体合計値)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 : 試料中の対象物質の濃度 ($\mu\text{g/g}$)

Q_i : 分析試料液全量中の対象物質の量 (μg)

Q_t : 操作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

本調査の測定時の定量下限は検量線の最低濃度($0.2 \mu\text{g/mL}$)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、試料の定量下限値は $20 \mu\text{g/g}$ (ppm) となった。

3. 調査結果

3.1. 含有試験結果

SCCP 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 15 試料は、いずれも不検出 (定量下限未満) で SCCP の含有は認められなかった。

表 3-1 各試料の SCCP 含有試験結果

試料 No.	用途	SCCP 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 1	防炎加工剤	N.D.	20
# 2	防炎加工剤	N.D.	20
# 3	防炎加工剤	N.D.	20
# 4	防炎加工剤	N.D.	20
# 5	シーリング用の充填料	N.D.	20
# 6	シーリング用の充填料	N.D.	20
# 7	シーリング用の充填料	N.D.	20
# 8	シーリング用の充填料	N.D.	20
# 9	塗料	N.D.	20
# 10	塗料	N.D.	20
# 11	塗料	N.D.	20
# 12	塗料	N.D.	20
# 13	加脂剤	N.D.	20
# 14	加脂剤	N.D.	20
# 15	加脂剤	N.D.	20

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4年3月18日)
- 2) POPRC, Persistent Organic Review Committee : Risk profile on short-chained chlorinated paraffins, UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.2 (2015)
- 3) 経済産業省委託事業 令和元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の安全性に関する調査) 報告書
- 4) 松神秀徳ら：液体クロマトグラフィータンデム質量分析法によるプラスチック廃棄物中短鎖塩素化パラフィンの同族体分析, 環境と測定技術 47, 12, 6-11 (2020)
- 5) Hidenori Matsukami *et al.* : Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes, Chemosphere 244, 125531 (2020)
- 6) Thomas J. McGrath *et al.* : Short- and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinylchloride and rubber consumer products and toys purchased on the Belgian market, International Journal of Environmental research and Public Health 18, 1069 (2021)

Ⅲ. ヘキサクロロベンゼン含有製品の調査

Ⅲ. ヘキサクロロベンゼン含有製品の調査

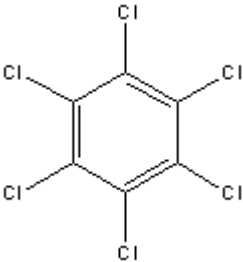
1. 調査内容	1
1.1. 調査対象物質	1
1.2. 調査対象製品	2
2. 調査方法	3
2.1. 標準物質類	3
2.2. 試薬・器具類	3
2.3. 含有試験方法	3
2.4. 機器分析	4
2.5. 検量線	5
2.6. 同定と定量	6
2.7. 定量下限	6
3. 調査結果	7
3.1. 含有試験結果	7
4. 参考文献	8

1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、ヘキサクロロベンゼン（以下、「HCB」という。）を調査対象とした。この物質は1979年8月14日に化審法の第一種特定化学物質に指定された。

表 1-1 HCB に関する基本情報 ¹⁾²⁾

政令名称	ヘキサクロロベンゼン
名称(英名)	Hexachlorobenzene
官報整理番号	3-76
既存名簿 官報公示名称	ポリ（4～6）クロロベンゼン
CAS.No.	118-74-1
分子式	C ₆ Cl ₆
化学構造式	
分子量	284.78
沸点	323-326℃
融点	231℃
蒸気圧	0.001 Pa (20℃)
水溶解度	0.0047 mg/L (25℃)

1.2. 調査対象製品

本調査では、市販品として入手可能な新聞・雑誌等の印刷物、塗料及び着色紙を HCB の調査対象製品とした。購入した 15 製品を以下の表 1-2 に示す。

表 1-2 調査対象製品

試料 No.	用途	製造国又は 販売者の国名
# 1	印刷物（新聞紙）	日本
# 2	印刷物（印刷紙）	日本
# 3	印刷物（印刷紙）	日本
# 4	印刷物（カレンダー）	日本
# 5	印刷物（カレンダー）	日本
# 6	印刷物（雑誌）	日本
# 7	印刷物（雑誌）	日本
# 8	着色紙	米国
# 9	着色紙	日本
# 10	着色紙	日本
# 11	着色紙	日本
# 12	塗料	米国
# 13	塗料	日本
# 14	塗料	米国
# 15	塗料	日本

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

(1) 対象物質

Hexachlorobenzene (HCB) Cambridge Isotope Laboratories 製

(2) クリーンアップスパイク用内標準物質*¹

¹³C₁₂-Hexachlorobenzene (¹³C₁₂-HCB) Cambridge Isotope Laboratories 製

(3) シリンジスパイク用内標準物質*²

¹³C₁₂-α-Hexachlorocyclohexane (¹³C₁₂-α-HCH) Cambridge Isotope Laboratories 製

*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等ために添加された ¹³C で標識した安定同位体標識化合物

*² シリンジスパイクは、クリーンアップスパイクの回収率を確認するために添加された ¹³C 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	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(3) ノナン	関東化学製	特級
(4) トルエン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(5) アセトン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(6) 硫酸	富士フイルム和光純薬製	精密分析用
(7) 硫酸ナトリウム	関東化学製	残留農薬試験・PCB 試験用
(8) シリカゲルカートリッジ	Sigma-Aldrich 製	Supelclean LC-Si (1 g/6 mL)

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)⁴⁾等で実施した類似物質の方法を参考にして実施した。

紙製品は、硫酸で適宜溶解した後、ヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、ヘキサン層を試料液とした。水溶性の製品は、水及びヘキサンを加えて液液振とう抽出を行い、ヘキサン層を試料液とした。その他の製品についても、アセトン等で溶解した後、ヘキサンで適宜希釈し、ヘキサン試料液を調製した。

各試料液の一部を分取し、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加した後、硫酸処理及びシリカゲルカートリッジを用いてクリーンアップした。濃縮転溶後、シリンジスパイク用内標準物質を添加し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-HRMS)で測定した。

HCB の含有試験フローチャートを図 2-1 に示す。

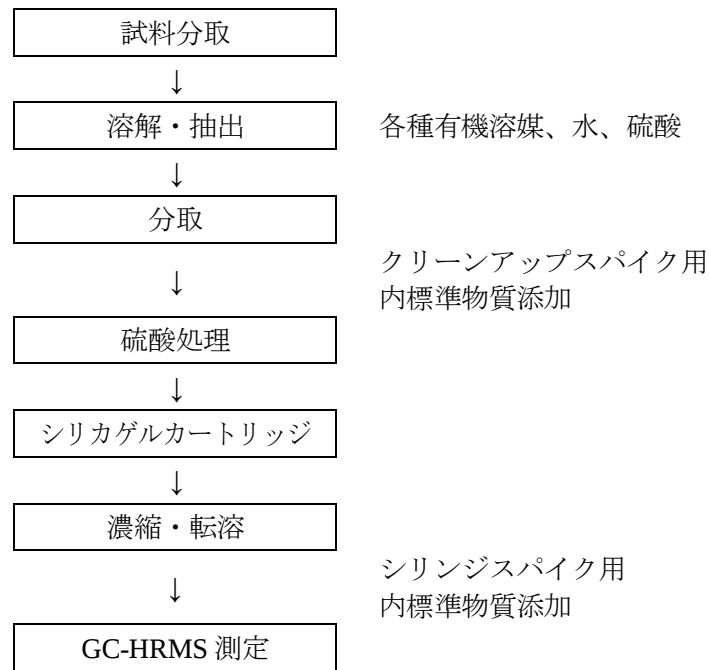


図 2-1 HCB 含有試験フローチャート

2.4. 機器分析

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

(1) 使用機器

- ・ガスクロマトグラフ : Agilent 6890 (Agilent Technologies 製)
- ・質量分析計 : AutoSpec-Ultima NT (Waters 製)

(2) 操作条件

- ・ガスクロマトグラフ

カラム : HT8-PCB (SGE 製)

内径 ; 0.25 mm 長さ ; 60 m

カラム温度 : 130°C 1 分間保持

↓(20°C/分)

180°C

↓(2.5°C/分)

210°C

↓(20°C/分)

300°C 7 分間保持

試料導入部温度 : 270°C

試料導入方式 : スプリットレス注入

試料注入量 : 2 μ L

キャリアガス：ヘリウム (1.0 mL/min 定流量)

トランスファーライン温度：290℃

・質量分析計

イオン化方法：電子イオン化法

イオン検出方法：ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

電子加速電圧：36 V

イオン化電流：500 μ A

イオン源温度：280℃

イオン加速電圧：8 kV

分解能(10% valley)：10000

モニターイオン：表 2-1 に示した

表 2-1 モニターイオン

測定項目	定量イオン (<i>m/z</i>)	確認イオン (<i>m/z</i>)
HCB	283.8102	285.8072
¹³ C ₁₂ -HCB	289.8303	291.8273
¹³ C ₁₂ - α -HCH	224.9317	222.9347

2.5. 検量線

(1) 標準液の測定

表 2-2 に示した濃度範囲の検量線作成用標準液を GC-HRMS 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 2-2 検量線作成用標準液濃度 単位：(ng/mL)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
HCB	0.1	0.5	2	5	20
¹³ C ₁₂ -HCB	20	20	20	20	20
¹³ C ₁₂ - α -HCH	20	20	20	20	20

(2) 検量線の作成

上記測定で得られたデータから、それぞれ対象異性体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(ng/mL)、縦軸に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。

また、各対象物質(異性体)の相対感度(RR)を、次式によって算出した。

$$RR = Q_{Cs} / Q_s \times A_s / A_{Cs}$$

RR : 対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度
 Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (ng)
 Q_s : 標準液中の対象物質の量 (ng)
 A_s : 標準液中の対象物質のピーク面積
 A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

2.6. 同定と定量

(1) 同定

試料の GC-HRMS 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物質とほぼ同一であり、さらに定量イオンと確認イオンのピーク面積比が塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と同等であれば対象物質として同定した。

(2) 定量

対象物質の定量は、クリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして、RR 法を用いて次式によって試料中の濃度として求めた。

$$C = \frac{A_s \times I_s}{A_{is} \times RR} \times \frac{1}{W}$$

C : 試料中の対象物質の濃度 (μg/g)
 (操作ブランク値を差し引いた値)

A_s : 対象物質のピーク面積値

A_{is} : A_s に対応する内標準物質のピーク面積値

I_s : 試料中の内標準物質の量(μg)

RR : 相対感度

W : 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、検量線の最低濃度及び操作ブランク値を考慮し、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 0.01 μg/g (ppm)となった。

3. 調査結果

3.1. 含有試験結果

HCB 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 15 試料は、いずれも不検出 (定量下限未満)となり、HCB の含有は認められなかった。

表 3-1 各試料の HCB 含有試験結果

試料 No.	用途	HCB 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 1	印刷物 (新聞紙)	N.D.	0.01
# 2	印刷物 (印刷紙)	N.D.	
# 3	印刷物 (印刷紙)	N.D.	
# 4	印刷物 (カレンダー)	N.D.	
# 5	印刷物 (カレンダー)	N.D.	
# 6	印刷物 (雑誌)	N.D.	
# 7	印刷物 (雑誌)	N.D.	
# 8	着色紙	N.D.	
# 9	着色紙	N.D.	
# 10	着色紙	N.D.	
# 11	着色紙	N.D.	
# 12	塗料	N.D.	
# 13	塗料	N.D.	
# 14	塗料	N.D.	
# 15	塗料	N.D.	

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 (CHRIP)」 (アクセス日 令和 4 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：2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/118-74-1.html> (アクセス日令和 4 年 3 月 18 日)
- 3) 経済産業省委託事業 令和元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の安全性に関する調査) 報告書