

令和4年度経済産業省委託事業

令和4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5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 5 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. ポリ塩化ビフェニル (PCB) 含有製品の調査

II. ビス (トリブチルスズ) = オキシド (TBTO) 含有製品の調査

I. ポリ塩化ビフェニル (PCB) 含有製品の調査

I. ポリ塩化ビフェニル（PCB）含有製品の調査

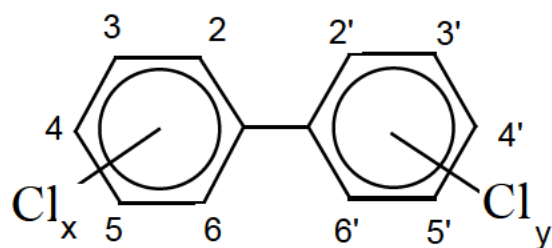
1. 調査内容	1
1.1. 調査対象物質	1
1.2. 調査対象製品	5
2. 調査方法	8
2.1. 標準物質類	8
2.2. 試薬・器具類	9
2.3. 含有試験方法	10
2.4. 機器分析	11
2.5. 検量線	13
2.6. 同定と定量	14
2.7. 定量下限	14
3. 調査結果	15
3.1. 含有試験結果	15
4. 参考文献	18

1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、ポリ塩化ビフェニル（以下、PCB という。）を調査対象とした。PCB は化審法制定当初の昭和 49 年 6 月 10 日に、特定化学物質（現在の第一種特定化学物質）として指定された。

PCB はポリ塩化ビフェニル化合物の総称であり、その分子に保有する塩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。PCB の化学構造式を図 1-1 に、各異性体の IUPAC No.及び塩素置換位置を表 1-1 及び表 1-2 に示す。また、一例として 4 塩素化物の PCB 異性体(IUPAC No.77)に関する基本情報を表 1-3 に示す。



$$(1 \leq X+Y \leq 10)$$

図 1-1 PCB の化学構造式

表 1-1 PCB 異性体一覧-その 1

Monochlorobiphenyls

IUPAC No	塩素置換位置
# 1	2
# 2	3
# 3	4

Dichlorobiphenyls

IUPAC No	塩素置換位置
# 4	2,2'
# 5	2,3
# 6	2,3'
# 7	2,4
# 8	2,4'
# 9	2,5
# 10	2,6
# 11	3,3'
# 12	3,4
# 13	3,4'
# 14	3,5
# 15	4,4'

Trichlorobiphenyls

IUPAC No	塩素置換位置
# 16	2,2',3
# 17	2,2',4
# 18	2,2',5
# 19	2,2',6
# 20	2,3,3'
# 21	2,3,4
# 22	2,3,4'
# 23	2,3,5
# 24	2,3,6
# 25	2,3',4
# 26	2,3',5
# 27	2,3',6
# 28	2,4,4'
# 29	2,4,5
# 30	2,4,6
# 31	2,4',5
# 32	2,4',6
# 33	2',3,4
# 34	2',3,5
# 35	3,3',4
# 36	3,3',5
# 37	3,4,4'
# 38	3,4,5
# 39	3,4',5

Tetrachlorobiphenyls

IUPAC No	塩素置換位置
# 40	2,2',3,3'
# 41	2,2',3,4
# 42	2,2',3,4'
# 43	2,2',3,5
# 44	2,2',3,5'
# 45	2,2',3,6
# 46	2,2',3,6'
# 47	2,2',4,4'
# 48	2,2',4,5
# 49	2,2',4,5'
# 50	2,2',4,6
# 51	2,2',4,6'
# 52	2,2',5,5'
# 53	2,2',5,6'
# 54	2,2',6,6'
# 55	2,3,3',4
# 56	2,3,3',4'
# 57	2,3,3',5
# 58	2,3,3',5'
# 59	2,3,3',6
# 60	2,3,4,4'
# 61	2,3,4,5
# 62	2,3,4,6
# 63	2,3,4',5
# 64	2,3,4',6
# 65	2,3,5,6
# 66	2,3',4,4'
# 67	2,3',4,5
# 68	2,3',4,5'
# 69	2,3',4,6
# 70	2,3',4',5
# 71	2,3,4',6
# 72	2,3',5,5'
# 73	2,3',5',6
# 74	2,4,4',5
# 75	2,4,4',6
# 76	2',3,4,5
# 77	3,3',4,4'
# 78	3,3',4,5
# 79	3,3',4,5'
# 80	3,3',5,5'
# 81	3,4,4',5

Pentachlorobiphenyls

IUPAC No	塩素置換位置
# 82	2,2',3,3',4
# 83	2,2',3,3',5
# 84	2,2',3,3',6
# 85	2,2',3,4,4'
# 86	2,2',3,4,5
# 87	2,2',3,4,5'
# 88	2,2',3,4,6
# 89	2,2',3,4,6'
# 90	2,2',3,4',5
# 91	2,2',3,4',6
# 92	2,2',3,5,5'
# 93	2,2',3,5,6
# 94	2,2',3,5,6'
# 95	2,2',3,5',6
# 96	2,2',3,6,6'
# 97	2,2',3',4,5
# 98	2,2',3,4,6
# 99	2,2',4,4',5
# 100	2,2',4,4',6
# 101	2,2',4,5,5'
# 102	2,2',4,5,6'
# 103	2,2',4,5',6
# 104	2,2',4,6,6'
# 105	2,3,3',4,4'
# 106	2,3,3',4,5
# 107	2,3,3',4',5
# 108	2,3,3',4,5'
# 109	2,3,3',4,6
# 110	2,3,3',4',6
# 111	2,3,3',5,5'
# 112	2,3,3',5,6
# 113	2,3,3',5',6
# 114	2,3,4,4',5
# 115	2,3,4,4',6
# 116	2,3,4,5,6
# 117	2,3,4',5,6
# 118	2,3',4,4',5
# 119	2,3,4,4',6
# 120	2,3',4,5,5'
# 121	2,3',4,5',6
# 122	2',3,3',4,5
# 123	2',3,4,4',5
# 124	2',3,4,5,5'
# 125	2',3,4,5,6'
# 126	3,3',4,4',5
# 127	3,3',4,5,5'

表 1-2 PCB 異性体一覧-その 2

Hexachlorobiphenyls

IUPAC No. 塩素置換位置

# 128	2,2',3,3',4,4'
# 129	2,2',3,3',4,5
# 130	2,2',3,3',4,5'
# 131	2,2',3,3',4,6
# 132	2,2',3,3',4,6'
# 133	2,2',3,3',5,5'
# 134	2,2',3,3',5,6
# 135	2,2',3,3',5,6'
# 136	2,2',3,3',6,6'
# 137	2,2',3,4,4',5
# 138	2,2',3,4,4',5'
# 139	2,2',3,4,4',6
# 140	2,2',3,4,4',6'
# 141	2,2',3,4,5,5'
# 142	2,2',3,4,5,6
# 143	2,2',3,4,5,6'
# 144	2,2',3,4,5',6
# 145	2,2',3,4,6,6'
# 146	2,2',3,4',5,5'
# 147	2,2',3,4',5,6
# 148	2,2',3,4',5,6'
# 149	2,2',3,4',5',6
# 150	2,2',3,4',6,6'
# 151	2,2',3,5,5',6
# 152	2,2',3,5,6,6
# 153	2,2',4,4',5,5'
# 154	2,2',4,4',5,6'
# 155	2,2',4,4',6,6'
# 156	2,3,3',4,4',5
# 157	2,3,3',4,4',5'
# 158	2,3,3',4,4',6
# 159	2,3,3',4,5,5'
# 160	2,3,4',4,5,6
# 161	2,3,3',4,5',6
# 162	2,3,3',4',5,5'
# 163	2,3,3',4',5,6
# 164	2,3,3',4',5',6
# 165	2,3,3',5,5',6
# 166	2,3,4,4',5,6
# 167	2,3',4,4',5,5'
# 168	2,3',4,4',5',6
# 169	3,3',4,4',5,5'

Heptachlorobiphenyls

IUPAC No. 塩素置換位置

# 170	2,2',3,3',4,4',5
# 171	2,2',3,3',4,4',6
# 172	2,2',3,3',4,5,5'
# 173	2,2',3,3',4,5,6
# 174	2,2',3,3',4,5,6'
# 175	2,2',3,3',4,5',6
# 176	2,2',3,3',4,6,6'
# 177	2,2',3,3',4',5,6
# 178	2,2',3,3',5,5',6
# 179	2,2',3,3',5,6,6'
# 180	2,2',3,4,4',5,5'
# 181	2,2',3,4,4',5,6
# 182	2,2',3,4,4',5,6'
# 183	2,2',3,4,4',5',6
# 184	2,2',3,4,4',6,6'
# 185	2,2',3,4,5,5',6
# 186	2,2',3,4,5,6,6'
# 187	2,2',3,4',5,5',6
# 188	2,2',3,4',5,6,6'
# 189	2,3,3',4,4',5,5'
# 190	2,3,3',4,4',5,6
# 191	2,3,3',4,4',5',6
# 192	2,3,3',4,5,5',6
# 193	2,3,3',4',5,5',6

Octachlorobiphenyls

IUPAC No. 塩素置換位置

# 194	2,2',3,3',4,4',5,5'
# 195	2,2',3,3',4,4',5,6
# 196	2,2',3,3',4,4',5',
# 197	2,2',3,3',4,4',6,6'
# 198	2,2',3,3',4,5,5',6
# 199	2,2,3,3',4',5,5',6
# 200	2,2',3,3',4,5,6,6'
# 201	2,2',3,3',4,5',6,6'
# 202	2,2',3,3',5,5',6,6'
# 203	2,2',3,4,4',5,5',6
# 204	2,2',3,4,4',5,6,6'
# 205	2,3,3',4,4',5,5',6'

Nonachlorobiphenyls

IUPAC No. 塩素置換位置

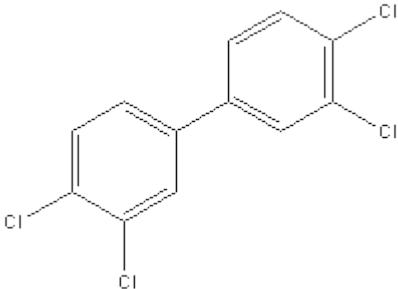
# 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
# 207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
# 208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'

Decachlorobiphenyl

IUPAC No. 塩素置換位置

# 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
-------	--------------------------

表 1-3 4 塩素化物の PCB 異性体 (IUPAC No.77)に関する基本情報 ¹⁾²⁾

政令名称	ポリ塩化ビフェニル
名称(英名)	3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル (3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl)
官報整理番号	—
既存名簿 官報公示名称	—
CAS.No.	32598-13-3
分子式	C ₁₂ H ₆ Cl ₄
化学構造式	
分子量	291.99
沸点	—
融点	180℃
蒸気圧	0.00037 mmHg (35℃) * ¹
水溶解度	0.042 ppm (室温) * ¹

*¹ カネクロール 400 のデータを示す

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PCBの対象製品を以下の表1-4に示す。本調査では、市販品として入手可能な表1-4に該当する製品及び新聞・雑誌等の印刷物等について、計50製品を購入し、PCBの含有試験を行った（表1-5～表1-7）。

表1-4 PCB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	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

表 1-5 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（新聞紙）	日本
# 3	印刷物（新聞紙）	日本
# 4	印刷物（新聞紙）	日本
# 5	印刷物（雑誌）	英国
# 6	印刷物（雑誌）	日本
# 7	印刷物（雑誌）	米国
# 8	印刷物（雑誌）	日本

表 1-6 調査対象製品 (続き)

試料 No.	用途	製造国又は 販売者の国名
# 9	潤滑油	ドイツ
# 10	潤滑油	フランス
# 11	潤滑油	南アフリカ
# 12	潤滑油	日本
# 13	潤滑油	日本
# 14	潤滑油	日本
# 15	接着剤	米国
# 16	接着剤	米国
# 17	接着剤	米国
# 18	接着剤	日本
# 19	接着剤	日本
# 20	接着剤	日本
# 21	シーリング用の充填料	米国
# 22	シーリング用の充填料	米国
# 23	シーリング用の充填料	ドイツ
# 24	シーリング用の充填料	日本
# 25	シーリング用の充填料	日本
# 26	シーリング用の充填料	日本
# 27	油性塗料	ドイツ
# 28	油性塗料	ドイツ
# 29	油性塗料	英国
# 30	油性塗料	日本
# 31	油性塗料	日本
# 32	油性塗料	日本

表 1-7 調査対象製品 (続き)

試料 No.	用途	製造国又は 販売者の国名
# 33	印刷用インキ	米国
# 34	印刷用インキ	米国
# 35	印刷用インキ	中国
# 36	印刷用インキ	中国
# 37	印刷用インキ	オーストリア
# 38	印刷用インキ	オーストリア
# 39	印刷用インキ	日本
# 40	印刷用インキ	日本
# 41	印刷用インキ	日本
# 42	印刷用インキ	日本
# 43	感圧複写紙	英国
# 44	感圧複写紙	メキシコ
# 45	感圧複写紙	メキシコ
# 46	感圧複写紙	日本
# 47	感圧複写紙	日本
# 48	感圧複写紙	日本
# 49	感圧複写紙	日本
# 50	感圧複写紙	日本

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

(1) PCB 標準物質 (検量線作成用標準液)

TPCB-CVS-A (TPCB-CSL, CS1, CS2, CS3, CS4, CS5-A)

Wellington Laboratories 製

表 2-1 TPCB-CVS-A 中の対象異性体 (計 64 物質)

同族体	IUPAC No.
一塩素化物 (MoCBs)	#1, #3
二塩素化物 (DiCBs)	#4, #8, #10, #11, #12, #15
三塩素化物 (TrCBs)	#18, #19, #28, #31, #33, #35, #37, #38
四塩素化物 (TrCBs)	#44, #47, #49, #52, #54, #57, #66, #70, #74, #77, #78, #79, #81
五塩素化物 (PeCBs)	#87, #95, #99, #101, #104, #105, #110, #114, #118, #123, #126
六塩素化物 (HxCBs)	#138, #149, #153, #155, #156, #157, #162, #167, #169
七塩素化物 (HpCBs)	#170, #174, #180, #187, #188, #189
八塩素化物 (OCBs)	#194, #195, #199, #202, #203, #205
九塩素化物 (NCBs)	#206, #208
十塩素化物 (DeCB)	#209

(2) クリーンアップスパイク用内標準物質*2

TPCB-LCS-A100

Wellington Laboratories 製

表 2-2 TPCB-LCS-A100 中の対象異性体 (計 26 物質)

同族体	IUPAC No.
一塩素化物 (MoCBs)	#3L
二塩素化物 (DiCBs)	#8L, #11L
三塩素化物 (TrCBs)	#28L, #31L
四塩素化物 (TrCBs)	#52L, #77L, #81L
五塩素化物 (PeCBs)	#101L, #105L, #114L, #118L, #123L, #126L
六塩素化物 (HxCBs)	#138L, #153L, #156L, #157L, #167L, #169L
七塩素化物 (HpCBs)	#170L, #180L, #189L
八塩素化物 (OCBs)	#194L
九塩素化物 (NCBs)	#206L
十塩素化物 (DeCB)	#209L

(3) シリンジスパイク用内標準物質*3

TPCB-IS-A100

Wellington Laboratories 製

表 2-3 TPCB-IS-A100 中の対象異性体 (計 7 物質)

同族体	IUPAC No.
二塩素化物 (DiCBs)	#9L
三塩素化物 (TrCBs)	#19L
四塩素化物 (TtCBs)	#70L
五塩素化物 (PeCBs)	#111L
六塩素化物 (HxCBs)	#162L
七塩素化物 (HpCBs)	#178L
八塩素化物 (OCBs)	#205L

*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(Merck 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) ジクロロメタン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(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) アセトン	関東化学製	ダイオキシン類分析用
(7) 硫酸	関東化学製	金属分析用
(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	Merck 製	Supelclean LC-Si (1 g/6 mL)

2.3. 含有試験方法

「排出ガス中の POPs（ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン）測定方法マニュアル」³⁾、「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法（第5版）」⁴⁾及び「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル（第3版）」⁵⁾等の方法を参考にして実施した。

紙製の製品は、ヘキサン洗浄した硫酸で溶解した後、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。

PCB の含有試験フローチャートを図 2-1 に示す。

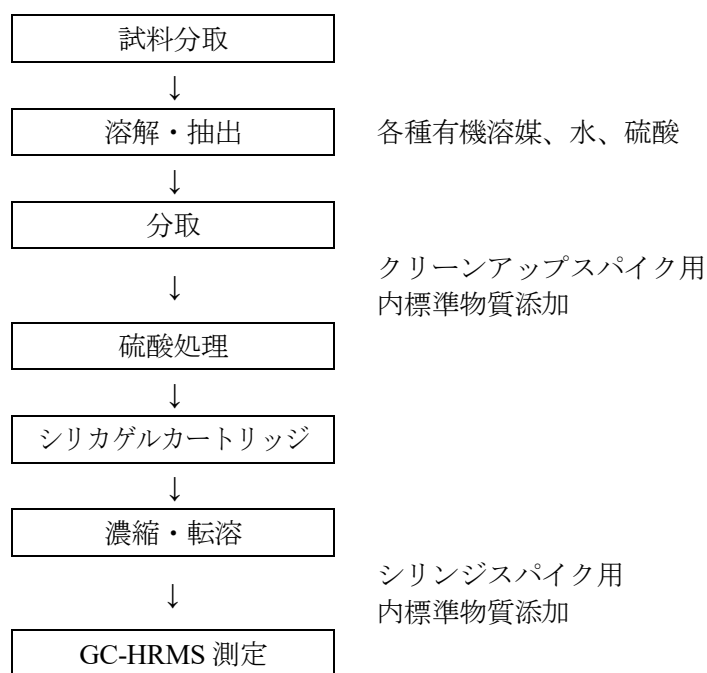


図 2-1 PCB 含有試験フローチャート

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 : 120°C 1.0 分間保持

↓(20°C/分)

180°C

↓(2°C/分)

260°C

↓(5°C/分)

300°C 4 分間保持

試料導入部温度 : 290°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 : 300°C

イオン加速電圧 : 8 kV

分解能(10%valley) : 10000

モニターイオン : 表 2-4 に示した

表 2-4 PCB モニターイオン (m/z)

Monitor Ions	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$	$(M+8)^+$
MoCBs	<u>188.0393</u>	<u>190.0363</u>			
Isotope ratio	100	33.25			
DiCBs	<u>222.0003</u>	<u>223.9974</u>	225.9949		
Isotope ratio	100	65.64	11.05		
TrCBs	<u>255.9613</u>	<u>257.9584</u>	259.9557	261.9532	
Isotope ratio	100	98.04	32.31	3.67	
TeCBs	<u>289.9224</u>	<u>291.9194</u>	293.9166	295.9139	297.9115
Isotope ratio	76.67	100	49.11	10.83	0.93
PeCBs	323.8834	<u>325.8804</u>	<u>327.8776</u>	329.8748	331.8721
Isotope ratio	61.42	100	65.29	21.42	3.56
HxCBs	357.8444	<u>359.8415</u>	<u>361.8385</u>	363.8358	365.8329
Isotope ratio	51.22	100	81.48	35.51	8.75
HpCBs	391.8054	<u>393.8025</u>	<u>395.7995</u>	397.7967	399.7939
Isotope ratio	43.93	100	97.67	53.09	17.38
OCBs	425.7665	<u>427.7635</u>	<u>429.7606</u>	431.7578	433.7549
Isotope ratio	33.78	87.83	100	65.15	26.58
NCBs	459.7275	<u>461.7246</u>	<u>463.7216</u>	465.7188	467.7159
Isotope ratio	26.3	76.89	100	75.94	37.13
DeCB	493.6885	495.6856	<u>497.6826</u>	<u>499.6797</u>	501.6769
Isotope ratio	21.05	68.38	100	86.73	49.42
$^{13}\text{C}_{12}$ -MoCB	<u>200.0795</u>	<u>202.0766</u>			
Isotope ratio	100	31.98			
$^{13}\text{C}_{12}$ -DiCB	<u>234.0406</u>	<u>236.0376</u>	238.0347		
Isotope ratio	100	64.80	10.50		
$^{13}\text{C}_{12}$ -TrCB	<u>268.0016</u>	<u>269.9986</u>	271.9957	273.9928	
Isotope ratio	100	97.19	31.49	3.40	
$^{13}\text{C}_{12}$ -TeCB	<u>301.9626</u>	<u>303.9597</u>	305.9567	307.9538	309.9508
Isotope ratio	77.17	100	48.60	10.50	0.85
$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCB	335.9237	<u>337.9207</u>	<u>339.9187</u>	341.9148	343.9119
Isotope ratio	61.73	100	64.80	20.99	3.40
$^{13}\text{C}_{12}$ -HxCB	369.8847	<u>371.8817</u>	<u>373.8788</u>	375.8758	377.8729
Isotope ratio	51.44	100	80.99	34.99	8.50
$^{13}\text{C}_{12}$ -HpCB	403.8457	<u>405.8428</u>	<u>407.8398</u>	409.8369	411.8339
Isotope ratio	44.09	100	97.19	52.48	17.00
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCB	437.8067	<u>439.8038</u>	<u>441.8008</u>	443.7979	445.7949
Isotope ratio	34.03	88.19	100	64.8	26.24
$^{13}\text{C}_{12}$ -NCB	471.7678	<u>473.7648</u>	<u>475.7619</u>	477.7589	479.756
Isotope ratio	26.46	77.17	100	75.59	36.74
$^{13}\text{C}_{12}$ -DeCB	505.7288	507.7258	<u>509.7229</u>	<u>511.7199</u>	513.7170
Isotope ratio	21.17	68.59	100	86.39	48.98

注 1) Isotope ratio は塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比を示す

注 2) 下線のモニターイオンを測定した

MoCBs : Monochlorobiphenyls

TrCBs : Trichlorobiphenyls

PeCBs : Pentachlorobiphenyls

HpCBs : Heptachlorobiphenyls

NCBs : Nonachlorobiphenyls

DiCBs : Dichlorobiphenyls

TeCBs : Tetrachlorobiphenyls

HxCBs : Hexachlorobiphenyls

OCBs : Octachlorobiphenyls

DeCB : Decachlorobiphenyl

2.5. 検量線

(1) 標準液の測定

表 2-5 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 2-5 検量線作成用標準液濃度

単位：(ng/mL)

測定対象物質	CSL	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
PCB 標準物質 (表 2-1)	0.2	1.0	5.0	20	100	500
クリーンアップスパイク用 内標準物質 (表 2-2)	20	20	20	20	20	20
シリンジスパイク用 内標準物質 (表 2-3)	20	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。

$$C = \frac{As \times Is}{Ais \times RR} \times \frac{1}{W}$$

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)

As : 対象物質のピーク面積値

Ais : As に対応する内標準物質のピーク面積値

Is : 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試料量、分取量及び最終定容量等から算出し、試料の定量下限は塩素数 1～10 の PCB 合計として、0.1 μg/g (ppm)とした。

3. 調査結果

3.1. 含有試験結果

ポリ塩化ビフェニル(PCB)の含有試験結果を、以下の表 3-1～表 3-3 に示す。

今回の調査対象製品 50 試料は、いずれも不検出(定量下限未満)となり、PCB の含有は認められなかった。

表 3-1 各試料の PCB 含有試験結果

試料 No.	用途	PCB 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.	0.1
# 2	印刷物 (新聞紙)	N.D.	
# 3	印刷物 (新聞紙)	N.D.	
# 4	印刷物 (新聞紙)	N.D.	
# 5	印刷物 (雑誌)	N.D.	
# 6	印刷物 (雑誌)	N.D.	
# 7	印刷物 (雑誌)	N.D.	
# 8	印刷物 (雑誌)	N.D.	
# 9	潤滑油	N.D.	
# 10	潤滑油	N.D.	
# 11	潤滑油	N.D.	
# 12	潤滑油	N.D.	
# 13	潤滑油	N.D.	
# 14	潤滑油	N.D.	

注 1) PCB 含有濃度：試料中の塩素数 1～10 の PCB 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

表 3-2 各試料の PCB 含有試験結果 (続き)

試料 No.	用途	PCB 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 15	接着剤	N.D.	0.1
# 16	接着剤	N.D.	
# 17	接着剤	N.D.	
# 18	接着剤	N.D.	
# 19	接着剤	N.D.	
# 20	接着剤	N.D.	
# 21	シーリング用の充填料	N.D.	
# 22	シーリング用の充填料	N.D.	
# 23	シーリング用の充填料	N.D.	
# 24	シーリング用の充填料	N.D.	
# 25	シーリング用の充填料	N.D.	
# 26	シーリング用の充填料	N.D.	
# 27	油性塗料	N.D.	
# 28	油性塗料	N.D.	
# 29	油性塗料	N.D.	
# 30	油性塗料	N.D.	
# 31	油性塗料	N.D.	
# 32	油性塗料	N.D.	

注 1) PCB 含有濃度：試料中の塩素数 1～10 の PCB 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

表 3-3 各試料の PCB 含有試験結果 (続き)

試料 No.	用途	PCB 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 33	印刷用インキ	N.D.	0.1
# 34	印刷用インキ	N.D.	
# 35	印刷用インキ	N.D.	
# 36	印刷用インキ	N.D.	
# 37	印刷用インキ	N.D.	
# 38	印刷用インキ	N.D.	
# 39	印刷用インキ	N.D.	
# 40	印刷用インキ	N.D.	
# 41	印刷用インキ	N.D.	
# 42	印刷用インキ	N.D.	
# 43	感圧複写紙	N.D.	
# 44	感圧複写紙	N.D.	
# 45	感圧複写紙	N.D.	
# 46	感圧複写紙	N.D.	
# 47	感圧複写紙	N.D.	
# 48	感圧複写紙	N.D.	
# 49	感圧複写紙	N.D.	
# 50	感圧複写紙	N.D.	

注 1) PCB 含有濃度：試料中の塩素数 1～10 の PCB 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) 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 5 年 3 月 17 日)
- 2) 中西準子・小倉勇(共著), NEDO 技術開発機構 産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター(共編), 丸善株式会社(発行):「詳細リスク評価書シリーズ 16 コプラナーPCB」(平成 20 年 3 月 25 日)
- 3) 環境省 水・大気環境局大気環境課：「排出ガス中の POPs (ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン) 測定方法マニュアル」(平成 23 年 3 月)
- 4) 環境省 環境再生・資源循環局 廃棄物規制課 ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理推進室：「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法 (第 5 版)」(令和 2 年 10 月)
- 5) 環境省 大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル (第 3 版)」(平成 23 年 5 月)

Ⅱ. ビス（トリブチルスズ）＝オキシド（TBTO）含有製品の調査

II. ビス（トリブチルスズ）＝オキシド（TBTO）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	5
2.1. 標準物質類	5
2.2. 試薬・器具類	5
2.3. 含有試験方法	5
2.4. 機器分析	6
2.5. 検量線	7
2.6. 同定と定量	8
2.7. 定量下限	8
3. 調査結果	9
4. 参考文献	12

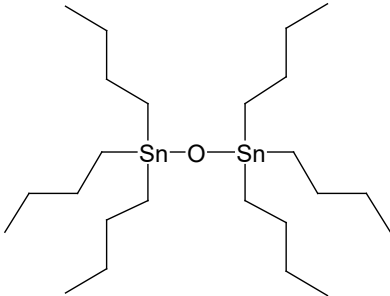
1. 調査内容

1.1. 調査対象物質

本調査では、ビス（トリブチルスズ）＝オキシド（以下、「TBTO」という。）を調査対象とした。TBTO は、平成 2 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。

TBTO に関する基本情報を表 1-1 に示す。

表 1-1 TBTO に関する基本情報^{1) 2)}

政令名称	ビス（トリブチルスズ）＝オキシド
名称(英名)	1,1,1,3,3,3-ヘキサブタン-1-イルジスタannoキサン (1,1,1,3,3,3-Hexabutyl-distannoxane)
官報公示整理番号	2-2027
既存名簿 官報公示名称	ビストリブチルスズオキサイド
CAS.No.	56-35-9
分子式	$C_{24}H_{54}OSn_2$
化学構造式	
分子量	596.07
沸点	180℃
融点	< -45℃
密度(比重)	1.17 (20℃)
蒸気圧	0.001 Pa (20℃)
水溶解度	71.2 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TBTO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に該当する製品等について、計50製品を購入し、TBTOの含有試験を行った（表1-3～表1-5）。

表1-2 TBTO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	防腐剤及びかび防止剤
2	塗料（貝類、藻類その他の水中の生物の付着防止用のものに限る。） 及び印刷用インキ
3	漁網

表 1-3 調査対象製品

試料 No.	用途	製造国
# 1	印刷用インキ	米国
# 2	印刷用インキ	米国
# 3	印刷用インキ	中国
# 4	印刷用インキ	中国
# 5	印刷用インキ	オーストリア
# 6	印刷用インキ	オーストリア
# 7	印刷用インキ	日本
# 8	印刷用インキ	日本
# 9	印刷用インキ	日本
# 10	印刷用インキ	日本

表 1-4 調査対象製品 (続き)

試料 No.	用途	製造国
# 11	防腐剤及びかび防止剤	ドイツ
# 12	防腐剤及びかび防止剤	デンマーク
# 13	防腐剤及びかび防止剤	英国
# 14	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 15	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 16	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 17	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 18	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 19	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 20	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 21	防腐剤及びかび防止剤	英国
# 22	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 23	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 24	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 25	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 26	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 27	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 28	防腐剤及びかび防止剤	日本
# 29	防腐剤及びかび防止剤	日本

表 1-5 調査対象製品 (続き)

試料 No.	用途	製造国
# 30	漁網	中国
# 31	漁網	中国
# 32	漁網	日本
# 33	漁網	日本
# 34	漁網	中国
# 35	漁網	中国
# 36	漁網	中国
# 37	漁網	中国
# 38	漁網	中国
# 39	漁網	中国
# 40	漁網	中国
# 41	漁網	中国
# 42	漁網	中国
# 43	船艇塗料	日本
# 44	船艇塗料	日本
# 45	船艇塗料	日本
# 46	船艇塗料	日本
# 47	船艇塗料	日本
# 48	船艇塗料	日本
# 49	船艇塗料	日本
# 50	船艇塗料	米国

2. 調査方法

2.1. 標準物質類

- | | | |
|---|-------------|-------|
| (1) 対象物質 | | |
| 塩化トリブチルスズ(IV)標準品
(以下、「TBT」という。) | 富士フイルム和光純薬製 | 環境分析用 |
| (2) サロゲート物質 | | |
| 塩化トリブチルスズ(IV)- <i>d</i> ₂₇ 標準品
(以下、「TBT- <i>d</i> ₂₇ 」という。) | 富士フイルム和光純薬製 | 環境分析用 |
| (3) 内標準物質 | | |
| テトラブチルスズ(IV) - <i>d</i> ₃₆ 標準品
(以下、「TeBT- <i>d</i> ₃₆ 」という。) | 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(Merck 製)により製造 | |
| (2) ヘキサン | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (3) エタノール | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (4) 塩酸 | 関東化学製 | 金属分析用 |
| (5) 硫酸ナトリウム | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (6) 酢酸 | 関東化学製 | 金属分析用 |
| (7) 酢酸ナトリウム | 関東化学製 | 残留農薬試験・PCB 試験用 |
| (8) テトラエチルホウ酸ナトリウム | 富士フイルム和光純薬製 | |
| (9) シリカゲルカートリッジ | Waters 製 | Sep-Pak Plus Silica (690 mg) |

2.3. 含有試験方法

調査対象物質である TBTO は、通常直接分析することは困難なため、トリブチルスズ化合物(TBT)として分析し、得られた TBT 分析値を TBTO に換算して評価した。TBT の含有試験は、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」³⁾、及び過去の同事業「平成 27 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」⁴⁾を参考にして実施した。

液状の試料(印刷用インキ、防腐剤及びかび防止剤及び船艇塗料)は、アセトン、超純水又はヘキサンに溶解(分散)した後、塩酸酸性下で溶媒抽出し、シリカゲルカートリッジで精製した。固形試料(漁網)は細切した後、アセトン及びヘキサンを加えて塩酸酸性下で溶媒抽出し、シリカゲルカートリッジで精製した。

精製後の各試料液にテトラエチルホウ酸ナトリウムを加えて TBT をエチル誘導体化し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で測定した。

TBTO の含有試験フローチャートを図 2-1 に示す。

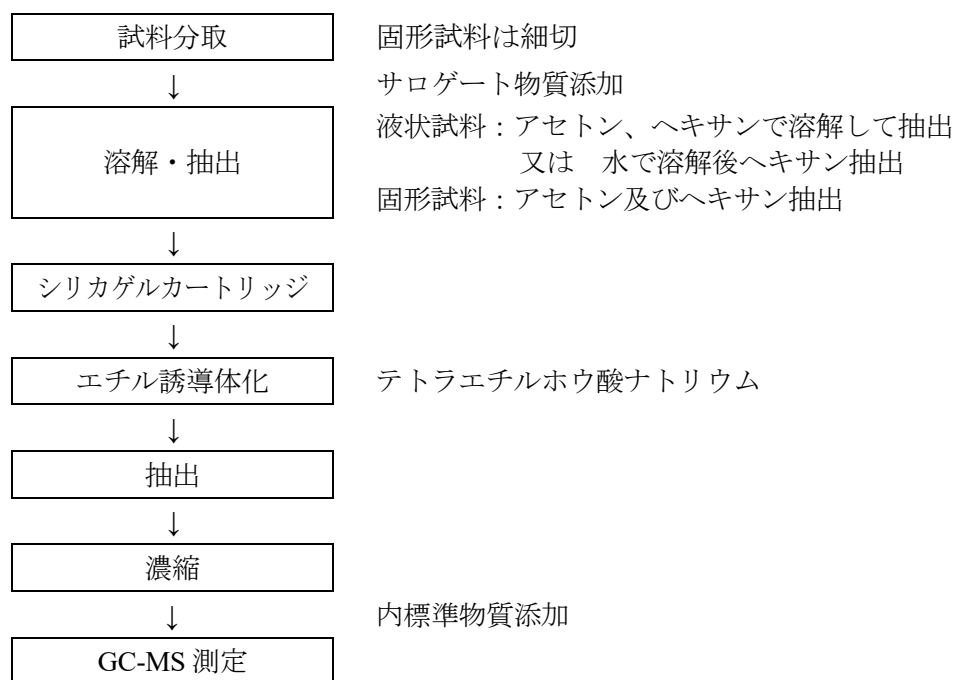


図 2-1 TBTO 含有試験フローチャート

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)測定条件を以下に示す。

【GC-MS 測定条件】

装 置 : Agilent 7890 Series (Agilent Technologies)
 Agilent 5977 MSD (Agilent Technologies)
 カ ラ ム : HP-5MS UI (Agilent Technologies)
 長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm

カ ラ ム 温 度 : 70°C(2 min)→20°C/min→130°C→5°C/min→180°C→20°C/min
 →280°C(5 min)

注 入 口 温 度 : 270°C

トランスファーライン温度 : 280°C

キャ リ ア ー ガ ス : He 定流量 1.0 mL/min

注 入 法 : パルスドスプリットレス法 (1.0 min)

注 入 量 : 2 μL

イ オ ン 化 電 圧 : 70 V

イ オ ン 化 法 : 電子イオン化法 (EI)

測 定 モ ー ド : Selected Ion Monitoring (SIM)

測定イオン：

		定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
対象物質	TBT-エチル化体	261	263
サロゲート物質	TBT- d_{27} -エチル化体	318	(316)
内標準物質	TeBT- d_{36}	318	(316)

2.5. 検量線

1) 標準液の測定

表 2-1 に示した各濃度の検量線作成用標準液をヘキサンで調製した後、試料と同様にエチル化誘導体化を行った。これを GC-MS に一定量注入し、SIM 測定操作を行って、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：(ng/mL)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
TBT	5	10	20	50	100
TBT- d_{27}	100	100	100	100	100
TeBT- d_{36}	100	100	100	100	100

2) 検量線の作成

上記測定で得られたデータから TBT(対象物質)及び TBT- d_{27} (サロゲート物質)のピーク面積を求め、横軸に対象物質の濃度(ng/mL)、縦軸に対象物質のサロゲート物質に対するピーク面積比をプロットし、検量線を作成した。本調査で用いた検量線の一例を図 2-2 に示す。

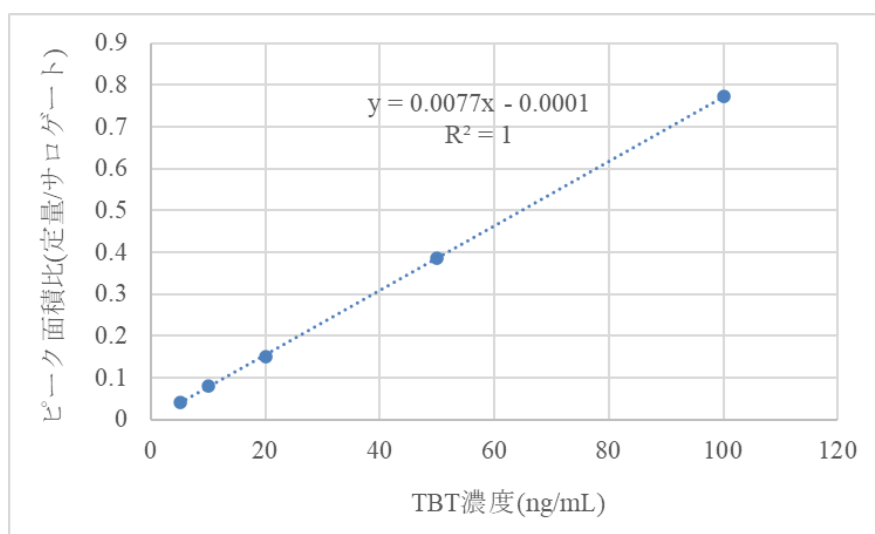


図 2-2 TBT 検量線の一例

2.6. 同定と定量

1) 同定

試料の 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 (リテンションタイム) 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のものとほぼ同じ ($\pm 20\%$ 以下を目安) 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 (TBT) とサロゲート物質 (TBT- d_{27}) のピーク面積比を検量線に代入して分析試料液中の TBT の量を算出し、以下の式によって試料中の TBTO 濃度を換算した。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W} \times 0.916$$

C_i	: 試料中の TBTO 濃度 ($\mu\text{g/g}$)
Q_i	: 分析試料液全量中の TBT の量 (μg)
Q_t	: 空試験での TBT の量 (μg)
W	: 試料量 (g)
0.916	: TBT から TBTO 濃度への補正係数 (分子量換算)

また、標準液と各試料におけるサロゲート物質と内標準物質のピーク面積比から、各試料のサロゲート回収率を算出・確認した。

2.7. 定量下限

本調査の定量下限は、検量線作成用標準液の最低濃度 5 ng/mL とし、試料前処理時における試料量、分取量及び最終定容量等から、試料の定量下限は $0.1 \mu\text{g/g}$ (ppm) とした。

3. 調査結果

ビス（トリブチルスズ）＝オキシド（TBTO）の含有試験結果を、以下の表 3-1～表 3-3 に示す。今回の調査対象製品 50 試料は、いずれも不検出（定量下限未満）であった。

表 3-1 各試料の TBTO 含有試験結果

試料 No.	用途	TBTO 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 1	印刷用インキ	N.D.	0.1
# 2	印刷用インキ	N.D.	
# 3	印刷用インキ	N.D.	
# 4	印刷用インキ	N.D.	
# 5	印刷用インキ	N.D.	
# 6	印刷用インキ	N.D.	
# 7	印刷用インキ	N.D.	
# 8	印刷用インキ	N.D.	
# 9	印刷用インキ	N.D.	
# 10	印刷用インキ	N.D.	

注 1) 定量下限未満のものは「N.D.」と記載

表 3-2 各試料の TBTO 含有試験結果 (続き)

試料 No.	用途	TBTO 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 11	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	0.1
# 12	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 13	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 14	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 15	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 16	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 17	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 18	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 19	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 20	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 21	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 22	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 23	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 24	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 25	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 26	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 27	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 28	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	
# 29	防腐剤及びかび防止剤	N.D.	

注 1) 定量下限未満のものは「N.D.」と記載

表 3-3 各試料の TBTO 含有試験結果 (続き)

試料 No.	用途	TBTO 含有濃度 ($\mu\text{g/g}$)	試料の定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
# 30	漁網	N.D.	0.1
# 31	漁網	N.D.	
# 32	漁網	N.D.	
# 33	漁網	N.D.	
# 34	漁網	N.D.	
# 35	漁網	N.D.	
# 36	漁網	N.D.	
# 37	漁網	N.D.	
# 38	漁網	N.D.	
# 39	漁網	N.D.	
# 40	漁網	N.D.	
# 41	漁網	N.D.	
# 42	漁網	N.D.	
# 43	船艇塗料	N.D.	
# 44	船艇塗料	N.D.	
# 45	船艇塗料	N.D.	
# 46	船艇塗料	N.D.	
# 47	船艇塗料	N.D.	
# 48	船艇塗料	N.D.	
# 49	船艇塗料	N.D.	
# 50	船艇塗料	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 5 年 3 月 17 日)
- 2) ICSC : 1282 トリブチルスズオキシド
https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ja&p_card_id=1282&p_version=2
(アクセス日 : 令和 5 年 3 月 17 日)
- 3) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (昭和 48 年 10 月 12 日法律第百十二号)
- 4) 経済産業省委託事業 平成 27 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