

TCPA及びソルベントレッド135中の副生HCB
に係るBATレベルに関する報告書

平成 18 年 11 月

副生する特定化学物質のBAT削減レベルに関する評価委員会

【目次】

	(ページ)
第Ⅰ部 検討の背景	3
1. H C B 副生事案に係る経緯	3
2. 副生する特定化学物質に係る考え方	4
3. 本委員会の設置	4
第Ⅱ部 T C P A の B A T レベルについて	6
1. T C P A の概要	6
2. H C B 含有量	6
3. T C P A の製造方法	6
4. 製造事業者と H C B 副生量	6
5. T C P A 製造工程における H C B 副生低減化	7
6. T C P A 製造後の後処理による H C B 低減化	8
7. T C P A 中の H C B に係る B A T レベル	11
8. B A T レベルの位置付けと今後の取扱い	14
9. T C P A 製造工程で除去される H C B の適正処理	14
10. T C P A 中の H C B 分析技術	15
第Ⅲ部 ソルベントレッド 1 3 5 の B A T レベルについて	17
1. ソルベントレッド 1 3 5 の概要	17
2. H C B 含有量	17
3. ソルベントレッド 1 3 5 の製造方法	17
4. 製造事業者と H C B 残留量	18
5. ソルベントレッド 1 3 5 製造工程における H C B 低減対策	18
6. 原料 T C P A 及びソルベントレッド 1 3 5 中の H C B 含有量の関係	20
7. ソルベントレッド 1 3 5 中の H C B に係る B A T レベル	22
8. B A T レベルの位置付けと今後の取扱い	23
9. ソルベントレッド 1 3 5 製造工程で除去される H C B の適正処理	24
10. ソルベントレッド 1 3 5 中の H C B 分析技術	24
【別紙 1】 化審法における副生する特定化学物質に係る考え方 (昭和 54 年 4 月 化学品審議会資料より抜粋)	27
【別紙 2】 国際条約・諸外国等における B A T の考え方について	28
【別紙 3】 副生する特定化学物質の B A T 削減レベルに関する評価委員会の設置 について	30

【別紙４】委員会開催経緯	・・・・・・・・・・・・・・・・	32
【別紙５】TCPAの概要	・・・・・・・・・・・・・・・・	33
【別紙６】事業者から提供のあったTCPA検体中のHCB含有量 （国による分析結果）	・・・・・・・・・・・・・・・・	35
【別紙７】GC/MSを用いたTCPA中HCB含有量測定例	・・・・・・・・	36
【別紙８】ソルベントレッド135の概要	・・・・・・・・	39
【別紙９】事業者から提供のあったソルベントレッド135検体中の HCB含有量（国による分析結果）	・・・・・・・・	40
【別紙10】GC/MSを用いたソルベントレッド135中HCB含有量 測定例	・・・・・・・・	41

（注：本委員会では、企業に対するヒアリングを通じて、今回の報告書作成に必要な情報を収集したが、その中に企業秘密に関わる部分も含まれ、それらの具体的情報については本報告書では明らかにしていない。）

第 I 部 検討の背景

1. H C B 副生事案に係る経緯

(1) 製造・輸入の事実の発覚

平成 18 年 2 月 17 日、テトラクロロ無水フタル酸（以下「T C P A」という。官報公示番号 3-1423、CAS No. 117-08-8）を輸入している事業者より、同社が取り扱う T C P A に約 1000～2000ppm（0.1～0.2%）のヘキサクロロベンゼン（以下「H C B」という。第一種特定化学物質¹、官報公示番号 3-76、CAS No. 118-74-1）が含まれていることが判明した旨連絡があった。

これを受け、厚生労働省、経済産業省及び環境省（以下「3 省」という。）が調査したところ、H C B は複数社製の T C P A に含まれており、これらの製品が複数の事業者により輸入されていたことが判明した。

これらの T C P A を取扱う事業者は、H C B 含有の事実を確認するとともに自主的に出荷を停止した。詳細調査の結果、H C B は T C P A の合成過程で副生することが明らかになった。

(2) 使用実態の把握等

2 月 24 日、3 省は T C P A を用いて化学物質の製造等を行っている国内の事業者に対し、T C P A の使用の停止を求めるとともに、製品中の H C B 含有量等を 3 省に報告し、確認を受けるまでの間、当該製品の出荷停止を要請し、併せて使用実態に係る調査への協力を依頼した。

その結果、T C P A の主たる用途は、樹脂等の着色に用いられる染料・顔料や一部の塗料等の原料であり、T C P A を用いて製造されるこれらの染料・顔料等（ソルベントレッド 1 3 5 等）の中にも H C B が含有されている実態が明らかとなった。特にソルベントレッド 1 3 5 については、当該顔料により着色された樹脂等を用いて様々な製品が製造されていることも判明した。これまで把握している T C P A の用途及び不純物である H C B の最終製品中の濃度等から判断して、最終製品の使用により人の健康に直接影響を与えるものではないと考えられるが、各事業者においても最終用途をかんがみ、念のための確認を行ったところである。

なお、3 月 1 日以降、T C P A を用いて製造された製品中の H C B 含有量や当該製品の用途を踏まえた環境放出のおそれについて確認を受けた事業者について、在庫製品の

¹ 化審法に基づく第一種特定化学物質は製造・輸入の許可制（事実上の禁止）、特定用途以外での使用の禁止等の規制の対象。現在 15 物質が指定されている。これらのうち 12 物質は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）においても、原則、製造、輸入、輸出、使用が禁止されている。

出荷等を再開してきたところである。

2. 副生する特定化学物質に係る考え方

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。）の第一種特定化学物質は、自然的作用により環境中では容易に分解せず（難分解性）、生物の体内に蓄積しやすく（高蓄積性）、人又は高次捕食動物に対して長期毒性を有するものであることから、ひとたび環境中に放出されると、環境汚染の進行を管理することが困難となり、人の健康等に被害を生じるおそれがある物質である。

このため、化審法では化学物質を製造する際に副生する第一種特定化学物質についても、可能な限りその生成を抑制するとの観点から、「利用可能な最良の技術」（B A T : Best Available Technology/Techniques）を適用し、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」（以下「B A T レベル」という。）まで低減すべきとの考えに立っている（B A T に関する考え方の詳細については別紙 1 及び別紙 2 参照）。

これは、第一種特定化学物質の開放系への放出を抑制するために細心の注意を払うことは化学工業者に課された最低限の義務であり、たとえ不純物であっても工業技術的・経済的に可能なレベル以上に特定化学物質を含有させているものは、かかる注意義務を懈怠して第一種特定化学物質を製造していると考えられるためである。

通常、工業的に生産される化学品においては、自由競争の中でより高品質な（不純物の少ない）製品を生産しようとするインセンティブが働くことが一般的であり、仮に第一種特定化学物質が副生する場合でも、こうした商品価値を高めるための取組と、上記の注意義務に基づく努力により、第一種特定化学物質の含有量が工業技術的・経済的に可能な削減レベルに収斂されていくことが想定される。

なお、上述した第一種特定化学物質の性質を踏まえれば、ある化学物質の製造に際して第一種特定化学物質の副生が技術的に不可避な場合に、当該化学物質と同等の機能を有しかつ第一種特定化学物質を副生しない等より安全な代替物質が存在するのであれば、代替化を進めることにより第一種特定化学物質の副生を 0 にしていくことが望ましいことは言うまでもない。

3. 本委員会の設置

3 省による調査の結果、本事案のうち、T C P A 合成過程における H C B の副生及びソルベントレッド 1 3 5 における H C B 含有については、注意義務に基づく個々の製造・輸入者の努力に依るだけでは、B A T レベルまでの H C B 含有量低減を実現することが困難であることが判明した。

T C P A については、当該物質の製造が世界的に見て寡占状態（それも一社の規模が他社に比べ非常に大きく一社独占に近い状況）にあり、競争がほとんど起こらないことから、工業技術的・経済的に可能な限り H C B 含有量を低減するための努力は行われず、

現時点においてBATレベルが明らかではない。

ソルベントレッド135については、個々の事業者においてそれぞれHCB含有量を減らす努力は行われていたのかもしれないが、実際のHCB含有量は事業者ごとによりかなりの隔たりがあることから、個々の事業者における努力のみによってはBATレベルへと自然には収斂しないという現実が明らかとなり、現時点においてBATレベルが明らかではない。

また、後述するとおりソルベントレッド135については、最終製品の性能維持等の観点から他に代替物質が無く、代替化を進めることにより副生HCBを削減していくことが当面困難である。

このため、3省は、TCPAとソルベントレッド135については、速やかに専門家からなる評価委員会を設置して検討を行い、「利用可能な最良の技術（BAT）」の考え方に基づく管理を進めていくこととした。また、BATレベルの設定・適用がされるまでの間は、TCPA及びソルベントレッド135の製造・輸入者に対して、HCB含有量の低減に向けた最大限の取組を要請するとともに、当該物質の製造、輸入、販売、保管等に関する厳格な管理及び報告を求めることとした。

3省は、3月17日、こうした対応方針について関係者に通知するとともに、本事案の経緯を含め公表を行った。この公表以降、いくつかのTCPA及びソルベントレッド135の製造・輸入者から、BATレベルの設定・適用がなされるまでの間の自主管理の取組について報告を受け、製品の出荷が再開されているところである。

本委員会は、4月7日に第1回会合が開催され、事務局から本事案に係る経緯等について説明がなされるとともに、その設置、検討の進め方等について了承された（別紙3参照）。その後、計8回にわたり、TCPA及びソルベントレッド135の製造・輸入者等からのヒアリングを実施し、得られた情報を基にBATレベルに関する検討を進めてきた（別紙4参照）。

BATレベルの設定に当たっては、環境保全のための技術及び経済面の双方からの検討が必要である。環境保全のための技術とは、事業者が供給する化学物質（TCPA及びソルベントレッド135）中の副生HCBの含有量を評価の対象とし、その低減を可能とする各種技術を指す。一方、経済面については、通常の経済下において利用可能か否かが判断基準となる。これらについて評価するため、本委員会は、①TCPA及びソルベントレッド135に関する情報（用途、製造者名、製造コスト、実売価格、供給可能量及び他物質による代替可能性等）、②製造技術（原料、プロセス、施設、運転方法、維持管理等）、③供給化学物質中の副生HCBの分析技術と濃度に関する情報について事業者ヒアリング等を通じて把握し、BATレベルについて検討を行った。

本報告書は、その検討成果を取りまとめたものであり、以下、第Ⅱ部でTCPAに係るBATレベル、第Ⅲ部でソルベントレッド135に係るBATレベルについて、それぞれ示す。

第Ⅱ部 TCPAのBATレベルについて

1. TCPAの概要

TCPAの名称、構造式、物理化学性状等については、別紙5のとおりである。また、その国内出荷量は、2005年（平成17年）の実績で約30トンである。²

TCPAは、主にソルベントレッド135等の染料・顔料の原料等として用いられており、様々な樹脂等の着色を通して非常に多岐にわたる製品の製造に関係している。例えばソルベントレッド135については、自動車のテールランプ用赤色染料として世界中で使用されているものであり、屋外使用での耐候性（耐光性）の点において代替するものがない等、直ちに他の物質への代替が難しい場合が多い。一方、塗料原料などに使用されていたTCPAについては、本事案が明らかになった直後に代替物質への転換等がなされており、既にTCPAは使用されていない。

2. HCB含有量

TCPA中の副生HCB含有量については、製造・輸入者及び使用者による分析値のほか、本事案が発覚した後、国においてTCPA在庫を所有する事業者から試料の提供を得て行った分析結果が得られている（別紙6参照）。その結果によれば、国において入手した60検体のTCPA中には110～3000ppm（重量ベースでの百万分の一量（mg/kg）をいう。以下本報告書において同じ。）のHCB含有が確認されている。

同一の製造ロットに係るHCB含有量の分析値が分析実施者によって異なる場合が見られており、BATレベルの設定に当たっては、その確認のための分析法について何らかの統一的方法を併せて示すことが適当と考えられる（後述10.参照）。

3. TCPAの製造方法

TCPAの製造方法は、無水フタル酸と塩素ガスを気相反応させる気相法と発煙硫酸又はクロルスルホン酸を反応溶媒として無水フタル酸と塩素ガスを液相反応させる液相法の二種類に分けられる。気相法による製造では、反応温度が高く反応条件が過酷になり、このために液相法に比べ比較的多くのHCBが副生すると言われている。これまで国内でTCPAを製造していた会社は、数社であることが知られており、主に液相法で製造されている。

4. 製造事業者とHCB副生量

ある事業者製TCPAの平均HCB含有レベルは約2300ppm（n=3）であり、その他の事業者製として約1100ppm（n=25）、約790ppm（n=20）のものが存在する³。

² 今回ヒアリングにおいて報告があった各社の実績を合計。

³ 国による分析。別紙6参照。

なお、同じ製法であっても製造事業者によるバラツキが大きく、また、110ppm程度といった低含有量レベルのものも見られているが、その理由については明確ではない。

製造事業者ごとのTCPA中HCB含有量

製造事業者	HCB含有量
A社	550～2100ppm (n=25) 平均 1123ppm
B社	1800～2800ppm (n=3) 平均 2333ppm
C社	110～1700ppm (n=20) 平均 785ppm
D社	1200～3000ppm (n=2) 平均 2100ppm
E社	300～880ppm (n=5) 平均 630ppm

(出所) 国による分析結果

5. TCPA製造工程におけるHCB副生低減化

TCPA製造時にHCBが副生するメカニズムについては明確になっていないが、無水フタル酸の塩素化による発熱反応により高温化し、それによりTCPA又は原料無水フタル酸が脱炭酸し、さらに塩素化されてHCBが副生すると予想される。

いずれの製造事業者もTCPA中のHCB含有量にのみ着目し、製造プロセス中のHCB含有状況を把握していないが、ある社の特許出願において低減化のポイント及びある程度の定量的実験データが示されている。当該出願については、容易想到との理由で拒絶査定を受けていること、当該出願の内容が公開されていることから、以下の技術は出願人に限らず広く適用可能なものである。また、当該出願においては実際の製造プラントに近いスケールで副生HCBの低減技術が検証されている。その出願公開情報によれば、HCBの副生を低減化させる方法として以下の3点が挙げられている。

- ①反応温度が上がらないようコントロールする（冷却をしているが温度を下げすぎると反応が進まない）
- ②塩素の投入が過剰とならないようにコントロールする
- ③TCPAとHCBの反応溶媒（クロロスルホン酸）に対する温度による溶解度の差を利用し、反応後溶媒を40℃前後まで冷却し、晶析させることによりTCPAを優位に析出させる。（さらに、ろ液は0～25℃まで冷却することによりHCBを析出させ、反応溶媒として再利用する。）

出願公開情報によれば、①及び②の反応制御によりHCB含有量は、「通常数百 ppm

程度、好適には 300ppm 以下、より好適には 200ppm 以下」に低減され、また③を含めると 200ppm 以下（出願公開情報中に示された実験結果によれば 115ppm 程度）」が確保されるところとしている。

しかしながら、いずれも T C P A の生産性と純度の低下が起こるため、H C B 副生量の低減化は、T C P A 製造収率の低下、コスト上昇を招く。

同社においては、H C B 副生を低減化させるため 1996 年（平成 8 年）に以下の管理を開始している（③の反応溶媒の晶析は実施せず）。

①規定上は反応温度が 120℃±10℃となっていたものを実際には 120℃±≒ 5℃となるように温度管理を強化した。

②規定上は T C P A が 99.0% 以上生成で反応終了となっていたが、以前は T C P A の分析を 99.9% に近いところで行い反応終了としていた。これを 99.0% 付近で分析し、反応終了とすることとした。

これにより、1996 年以前は約 1200ppm～約 2100ppm（n = 9）だった H C B 副生量が、1996 年 6 月から 1997 年 12 月まで、約 500ppm～約 900ppm（n = 17）まで大幅に低下している⁴。

6. T C P A 製造後の後処理による H C B 低減化

（1）溶媒による再結晶精製

事業者によっては、H C B 含有量が 500ppm 以下の T C P A を商品（高純度品グレード）として取り扱っており、これについては、再結晶精製で対応されている。

具体的には、ある重量比で有機溶媒と粗 T C P A を混合し、加熱、溶解させた後、冷却温度及び再結晶回数を管理することにより、H C B 含有量の少ない T C P A を再結晶精製している。

ある事業者の生産状況は、500ppm 以下のレベルではまだ商業ベースではないものの、パイロットでの生産実績があるものもある。また、別の事業者でも、同じく溶媒による再結晶精製を行っているが、100ppm 以下のレベルのものでも注文生産の実績がある（下表参照）。このように、現状の各社の対応状況にはばらつきが見られるが、この方法は有効な H C B 削減方法として認識されていると考えられる。

製造事業者 2 社における T C P A（H C B 含有量に応じたグレード）

①ある社の場合

H C B 含有 グレード	1000ppm 以下	500ppm 以下	50ppm 以下	2～5 ppm
生産（商品）	量産中	商業ベースでは	パイロットでの	パイロットプラ

⁴ 同社による分析。

状況		生産なし	生産実績あり	ントで試験中
精製方法	精製なし	再結晶	再結晶 + α (何らかの精製)	不明 (左の再結晶ではない精製法)
50ppm 以下品のサンプル分析値	<ul style="list-style-type: none"> パイロット品 : 3.6ppm、3.3ppm、6.2ppm ラボ品 1 : 42.9ppm ラボ品 2 : 37.1ppm 			

②別の社の場合

H C B 含有グレード	1000ppm 以下	100ppm 以下	50ppm 以下	5 ppm 以下?
生産 (商品) 状況	量産中	注文生産の実績あり	少量の生産実績あり	不明
精製方法	精製なし	再結晶を 2 回繰り返す	再結晶を 3 回繰り返す	不明
	<ul style="list-style-type: none"> 1 回の再結晶で H C B の 80% の削減が可能。1 回目で約 200ppm まで、2 回目で約 80ppm まで、3 回目で約 40ppm まで低減される。 			
100ppm 以下品のサンプル分析値	<ul style="list-style-type: none"> 注文生産品 : 70ppm、160ppm、69ppm 			

(出所) 委員会におけるヒアリング等から事務局作成

(2) (1) の溶媒を用いた再結晶精製実験

委員会で得られた情報を基に、財団法人化学物質評価研究機構において、上記 (1) の溶媒を用いた T C P A の再結晶精製実験を行った。その条件及び結果は以下のとおりである。

- ・実験に使用した T C P A の H C B 濃度 : 461ppm と 960ppm の 2 種
- ・T C P A 50 g に溶媒を加え、加熱しながら溶解させた後、冷却し、再結晶化。結晶をろ過後、洗浄、乾燥し、重量測定、分析。
- ・上記再結晶精製を 3 回繰り返した。

① H C B 濃度 461ppm のサンプルを使用した場合の再結晶による T C P A の歩留まり及び H C B 削減率 (n = 3 の平均値)

精製回数	1 回目	2 回目		3 回目	
T C P A の歩	69.9%	2 回目単独	85.0%	3 回目単独	82.6%

留まり		1回目+2回目	59.4%	1回目+2回目+3回目	49.1%
H C B 削減率 (H C B 濃度)	63.7% (167ppm)	2回目単独	60.9% (65ppm)	3回目単独	67.9% (21ppm)
		1回目+2回目	85.5% (65ppm)	1回目+2回目+3回目	95.4% (21ppm)

② H C B 濃度 960ppm のサンプルを使用した場合の再結晶による T C P A の歩留まり及び H C B 削減率 (n = 3 の平均値)

精製回数	1回目	2回目		3回目	
T C P A の歩留まり	80.0%	2回目単独	87.0%	3回目単独	85.3%
		1回目+2回目	69.6%	1回目+2回目+3回目	59.3%
H C B 削減率 (H C B 濃度)	65.5% (331ppm)	2回目単独	66.5% (110ppm)	3回目単独	64.3% (39ppm)
		1回目+2回目	88.6% (110ppm)	1回目+2回目+3回目	95.9% (39ppm)

以上の結果から、(1)の溶媒での再結晶により、T C P A 中の H C B 含有量を低減化できることが裏付けられた。

1回の再結晶精製で T C P A の歩留まりは 70~80%程度、H C B 削減率は 65%程度(2/3程度)となった。さらに、再結晶精製を3回繰り返すことにより、95%程度の H C B 削減が可能ではあるが、その際の T C P A の歩留まりは 50~60%程度となった。また、上記①のサンプル(再測定した H C B 濃度は 426ppm)について、T C P A に対する重量割合を上記の 1/2にした溶媒を加え、以後上記と同様の手順で再結晶精製を1回行ったところ、H C B 削減率は 57.4%と若干下がったものの、T C P A の歩留まりは 80.6%と大きく向上することが確認できた。

(3) その他の溶媒による再結晶

その他、複数社において上記の溶媒以外の溶媒での再結晶実験が行われている。その結果は以下のとおりである。

① ビーカースケールでの実験例

- ・ 実験に使用した T C P A の H C B 濃度 : 1074ppm
- ・ T C P A 10g 又は 20g に溶媒を加え加熱し、溶解を目視確認後、冷却し結晶化。結晶をろ過後、洗浄、乾燥し、重量測定、分析。

再結晶溶媒	A	B	C	D
T C P A の	① T C P A 20g	① T C P A 10g	T C P A 10g 溶	T C P A 10g 溶

歩留まり	溶媒 100ml で 87% ② T C P A 20g 溶媒 50ml で 91%	溶媒 60ml で 73% ② T C P A 20g 溶媒 120ml で 68%	溶媒 170ml で 93%	溶媒 50ml で 81%
H C B 削減率 (H C B 濃度)	① 85% (161ppm) ② 84% (168ppm)	① 81% (207ppm) ② 83% (176ppm)	85% (156ppm)	37% (674ppm)

(出所) 委員会におけるヒアリング等から事務局作成

②試験管スケールでの実験例

- ・実験に使用した T C P A の H C B 濃度 : 886ppm
- ・蓋付試験管に T C P A 2 g と溶媒 18 g を入れ加熱し、溶解を目視確認後、冷却し結晶化。結晶をろ過後、洗浄、乾燥し、重量測定、分析。

再結晶溶媒	E	F	G	H
T C P A の歩留まり	67.5%	34%	66.5%	35.0%
H C B 削減率 (H C B 濃度)	96.5% (31ppm)	95.1% (43ppm)	95.0% (44ppm)	98.0% (18ppm)

(出所) 委員会におけるヒアリング等から事務局作成

7. T C P A 中の H C B に係る B A T レベル

(1) B A T レベル設定の前提

T C P A 製造工程において H C B が副生することについては、ある社では 1995 年頃から知られており、反応温度のコントロール等により、約 10 年前には、H C B 副生レベルは約 500ppm～約 900ppm まで低減化された。

しかしながら、設備の老朽化等により徐々に副生レベルが上昇し、2003 年頃には恒常的に 1000ppm を超えるような副生レベルとなっていた。

現在、主要な製造事業者 2 社の製品について比較してみると、一方の社の製品の平均 H C B 含有レベルについては 2000ppm を超えているが、その販売価格はもう一方の社の H C B 含有レベルの低い製品よりも高くなっており、この点からも約 2000ppm の H C B 含有レベルは、経済的にも B A T レベルと考えることは困難である。

次に、T C P A 量中の H C B 含有量に係る B A T レベルの設定に当たって考慮すべき技術的なポイントとしては、上記 5. 及び 6. より、現状、①反応温度等の反応制御、②反応後溶媒からの T C P A 晶析温度の制御、③反応により得られた T C P A の再結晶

精製が考えられる。

①反応制御

上記5. に示した特許出願公開情報の中で、反応温度及び塩素化度の管理により数百ppmに低減できる旨示されている。実際に、約10年前の時点で約500ppm～約900ppmに抑制できていたことから、現時点での技術の状況を考えれば、製造工程において温度管理等を十分に行えばこれと同等程度のHCB含有量の抑制は十分に可能と考えられる。

また、現在、HCB含有量の少ないグレード商品（1000ppm未満で規格管理）を製造・販売している他の社は、その製造方法として、「(再結晶精製ではなく) 合成条件の変更で対応」としている。

②反応後溶媒からの晶析

上記①と同じ特許出願公開情報によれば、TCPAとHCBの反応溶媒に対する温度による溶解度の差を利用し、反応後溶媒を40℃前後まで冷却し、晶析させることによりTCPAを優位に析出させ、最終TCPA中のHCB含有量を200ppm以下（実験では115ppm程度）まで低減できることが示されている。

ただし、実際には、出願人はこの方法を採用せず、①の反応制御のみで対応してきている。また、製造プロセスについてはその詳細が明確ではない別の社については、反応後溶媒からのTCPA晶析温度のコントロール等は技術的にさほど困難なものではなく、かつコスト的にも過重な負担を伴うことなく導入し得る対策であると考えられる。

③TCPAの再結晶精製

製造工程以降の精製については、6.(1)の溶媒による再結晶精製により、既に複数の社がHCB低含有（TCPA高純度）グレード商品を出荷した事例がある。

その精製方法の詳細は不明であるが、サンプル入手したTCPAの分析では、10ppm以下及び100ppm程度の含有を確認している。

また、ある社からの情報によれば、この溶媒での再結晶は1回でHCBの80%の削減が可能であり、1回目で約200ppmまで、2回目で約80ppmまで、3回目で約40ppmまで低減されるとされている。

財団法人化学物質評価研究機構で行ったこれらの再結晶精製実験では、1回の再結晶精製で65%程度のHCB削減（TCPAの歩留まりは70～80%）、また、3回の再結晶精製で95%程度のHCB削減（TCPAの歩留まりは50～60%）を確認している。この実験結果はヒアリング等によって得られた情報と多少異なる点があるが、これは再結晶の操作条件を正確に把握できていないこと及び実験スケールの違いによるものと考えられる。しかし、最適化されていない本実験条件下においても、再結晶精製では最低でもTCPAの歩留まりが70-80%で削減率が65%という効果が得られるということが確認で

きた。

これらの再結晶精製にかかるコストは、現状のそれぞれのグレードの商品価格差から、未精製品に対して、1回の精製で約25～40%のコスト上昇と考えられる。

ちなみに、約50ppm以下のグレード品の予定販売価格についてはこれらよりも高く、この場合、ある社は3回の再結晶、別の社は再結晶+ α （何らかの精製）を行うとされている。

一方、別の溶媒による再結晶についても、HCB低減化は期待できる。例えば、ビーカースケールの実験では、溶媒Aで歩留まり約89%、HCB削減率約85%、溶媒Bで歩留まり約71%、HCB削減率約82%となっている（6.（3）①参照）。しかしながら、これらの溶媒を大量に用いることは、火災防災や労働安全衛生上の観点からは好ましいものではないと考えられる。

（2）TCPAのBATレベル

以上を踏まえると、BATレベルの考え方については、まず、再結晶精製を採用するか、しないかで大きく異なってくる。

当然、再結晶を行えば溶媒費、処理費、人件費等コスト上昇の要因となるが、6.（1）の溶媒を用いた1回の再結晶でTCPA価格は25～40%程度上昇するものの65～80%のHCB削減が可能ということであれば、1回は再結晶を行って削減することが環境汚染防止の点からは、重要と考えられる。

すなわち、まず、製造プロセスの温度管理等で数百ppm（ある社の実績で500～900ppm）程度まで低下が可能であり、さらに、その後の再結晶精製により低減化を行うことにより、少なくとも200ppm以下は達成可能と考えられる。

また、現状における採用可能性については明らかでないものの、TCPAの晶析温度を一定の温度にコントロールすることにより、TCPAの再結晶精製を行わなくともやはり200ppm程度以下の達成が可能であることが、出願公開情報（当該出願は容易想到理由で拒絶査定）から示唆されている。

なお、経済面からは、既に高純度品をサンプル出荷等している社の販売（予定）価格とHCB含有量の関係について見れば、200ppmを下回るレベルにおいてその価格が急上昇している。

したがって、現状においてはBATレベルとして「200ppm」を採用することが適当と考えられる。

今回のBATレベルの検討に対して根拠となった6.（1）の溶媒による再結晶精製に関しては、いくつかの事業者に関する情報に基づくものであるが、現在、我が国で利用されるTCPAの多くがこれらの社で製造されていることを勘案すれば、これらの情報を参考にBATレベルを設定することは妥当と考えられる。しかしながら、国において

は、今後、さらに情報収集等を行い、その裏付け・確認作業を鋭意進める必要がある。

なお、既にこのBATレベル（200ppm）を大きく下回る低HCB含有TCPAの製造の検討が進められ、実際に供給が始まりつつあるとの情報もあるが、これに関しては、現時点で安定的な供給可能性及びその技術的な詳細について不明な点が多いため、直ちにそれを前提としたBATレベルの設定を検討することは困難である。

8. BATレベルの位置付けと今後の取扱い

既に述べたとおり、副生する化審法の第一種特定化学物質については、工業技術的かつ経済的に可能な限り低減すべきことが必要である。従って、今回提案されたBATレベルの施行後は、当該BATレベルを超えてHCBを含有するTCPAを製造・輸入又は使用することは、化審法上認められないこととなる。

今回のBATレベル（200ppm）は、実際の製造及び再結晶精製の開始までに必要な時間、また、TCPAが全量海外輸入品で賄われていることを踏まえれば、その適用までに一定の周知期間を置くことが適当と考えられる。

従って、国は、速やかに当該BATレベル及びその設定に当たっての考え方について公表し、関連する事業者等の迅速な対応を促進する必要がある。

一方、TCPAメーカーにおいては、当該BATレベルの公表、適用以降も、既に一部において、これを大きく下回るTCPA（50ppm以下）も既にサンプル出荷等されていることを踏まえ、今回のBATレベル（200ppm）にかかわらずHCB含有量ができるだけ低いTCPAが恒常的に供給されるよう、不断の努力を期待する。

このように、BATレベルはあくまでも現時点におけるものであって、今後もTCPAメーカーの不断の努力によって低減化を進めていくべきものである。このため、TCPAメーカーは、新たな技術開発や経営努力により、日々低減化に向かうべきものであることを認識する必要がある。特に、既に一部の社において検討が進められている、今回のBATレベルを大きく下回る低HCB含有TCPAについては、今後その安定供給の可能性等について評価を行い、その結果によっては、将来的にこれを基本としたBATレベルの設定も想定し得ることに留意する必要がある。このため国においては、今回のBATレベルを施行の後も引き続き関連情報の収集に努めるとともに、本検討委員会において定期的（例えば施行後半年程度を目途）に、新たに得られた情報を踏まえ再度BATレベルの検討・見直しを行うことが適当である。

さらに、TCPA使用者（例えば、染料・顔料メーカー等）においては、HCBが第一種特定化学物質であることを十分に認識し、当該BATレベルよりさらに含有量の少ないTCPAの調達及び使用に努めるよう強く期待するものである。

9. TCPA製造工程で除去されるHCBの適正処理

今回のBATレベル設定により、今後、TCPA製造工程で非意図的に生成された微量のHCBについて、その製品中に含まれての出荷及び使用が技術的・経済的に可能な限り削減されることが期待されるが、一方において、そのHCBがTCPAメーカーの廃水等に含まれて環境中に排出される可能性が懸念される。

特に、現時点でのBATレベル技術として想定されているTCPAの再結晶精製を実施すれば、その溶媒中に高濃度のHCBが含有されることとなる。また、反応後の反応溶媒（クロロスルホン酸）中にも相当量のHCBが含有されている。TCPAメーカーにおいては、こうした事実をよく認識し、反応終了後の反応溶媒及び再結晶精製処理後の溶媒を適正に管理・処理するとともに、作業従事者へのばく露防止対策等厳正な取扱いをすることが必須である。

また、その他の廃水についても、定期的な廃水分析等により排出実態の把握に努め、必要に応じて、HCBの環境への排出を抑制するための適切な廃水処理等を行い、HCBによる環境汚染の未然防止に努めることが必要である。

10. TCPA中のHCB分析技術

TCPA中に含有するHCBの定量分析は、定量限界としてBATレベル(200ppm)の1/10(20ppm)以下の濃度が安定して測定できる方法を採用すべきと考えられる。

このため、分析の方法としては以下に記載されるように、試料を精密に量り取り、アセトンなどの溶媒に溶解し定容した後、ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器(GC/ECD)やガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)等で定量する方法が簡便で適切と考えられる(別紙7参照)。測定方法の精度を確保するため、あらかじめ、回収率測定試験や、空試験(ブランク試験)を実施し、測定方法に問題が無いか確認しておく。なお、試料のサンプリングにおいては、できる限り、試料の代表性の確保に努める。

(1) 試料調製方法

試料を精密に量り取り、TCPAが可溶である溶媒(アセトン等)に溶解し、良く混合する。これをメスフラスコに移し入れ溶媒でメスフラスコの標線まで入れ定容とし、測定用試料とする。目視でTCPAの結晶が完全に溶解していることを確認する。試料液を必要に応じて精製し、測定用試料とする。精製や濃縮を行う場合は、HCBの回収率が悪くなることが考えられるので、調製方法はあらかじめHCBが十分に回収できる方法を検討しておくことが必要である。HCBは揮発性があるため、濃縮操作には、特に注意が必要である。窒素吹き付けなどによる濃縮時に試料液を乾固させた場合は、著しく回収率が低下することが確認されている。また、分析に用いる試薬は、空試験などによって測定に支障のないことをあらかじめ確認しておく。HCBは非常に有害性が高いので、吸入、誤飲、直接皮膚への接触などを避け、前処理室及び分析室の換気並びに廃液や廃棄物の管理は十分に行う。また、その他の薬品、溶媒などでも、吸入、誤飲によって測定者の健康を損なうものがあるので、取り扱いにはできるだ

け慎重に行い、実験室の換気に十分注意する。

(2)測定操作

①測定条件の設定

クロマトグラム上でのH C Bのピークが他の化合物と良好な分離が得られ、安定した応答が得られるように、機器の条件を設定する。特に、測定用試料中には、精製を行わない場合には、H C Bと比較して多量のT C P Aが存在するので注意が必要である。この際、H C Bが、T C P Aやその他の不純物（テトラクロロベンゼンなど）の干渉を受けていないことをGC/MSの全イオン検出等により確認しておくことが必要である。干渉を受ける場合は、分析条件（使用分析カラムや昇温条件など）の変更が必要である。また、前処理による精製（シリカゲルカートリッジなど）も効果がある。

精製する場合は、あらかじめH C Bが十分に回収できる方法を採用する。

②検量線の作成

あらかじめ調製された検量線作成用H C B標準溶液の一定量をGCに注入し、得られたH C Bのピーク面積と濃度の関係から検量線を作成する。この際の標準溶液濃度は、T C P A試料量及び溶媒希釈量から算出される試料濃度がB A Tレベルを含み、かつ、3濃度以上の標準溶液を用いた検量線の直線性が確保されていることが必要である。

③定量限界

定量限界はH C Bの濃度がB A Tレベルの1 / 10 よりも十分に小さな最低濃度の検量線作製用標準溶液を用いて見積もる。即ち最低濃度の検量線作成用標準溶液を少なくとも5回以上繰り返し分析し、得られた測定値から標準偏差を求め、10倍を定量限界とする。定量限界から算出される試料中H C B濃度がB A Tレベルの1 / 10 以下の値となるように、試料量、定容量等を設定することが必要である。

④H C Bの定量

測定用試料をGCに注入し、クロマトグラムを得る。クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであれば、H C Bとして定量する。

第Ⅲ部 ソルベントレッド135のBATレベルについて

1. ソルベントレッド135の概要

ソルベントレッド135の名称、構造式、物理化学性状等については別紙8のとおりである。また、その国内出荷量（製造及び輸入量）は、2005年度の実績で約60トン⁵である。

ソルベントレッド135は、単独又は他の顔料と混合される形で、アクリル、ポリカーボネート、ポリスチレン等の樹脂の着色に用いられている。この着色樹脂の主な用途としては、自動車部品（テールランプカバー、内装部品等）、電気機器製品（OA機器、家電製品）の外装等である。

一般に染料・顔料については、色相等の兼合い及びその耐久性から直ちに他の物質への代替が難しい場合も多い。特に自動車用テールランプに関しては、耐候性等の理由から現状ソルベントレッド135で着色された樹脂以外に製品規格を満足するものが無い状況であるとされている。こうした用途に関しては、ソルベントレッド135の供給を制限し、直ちに他の物質への代替を進めることは、少なくとも現状においては困難と考えられる。

2. HCB含有量

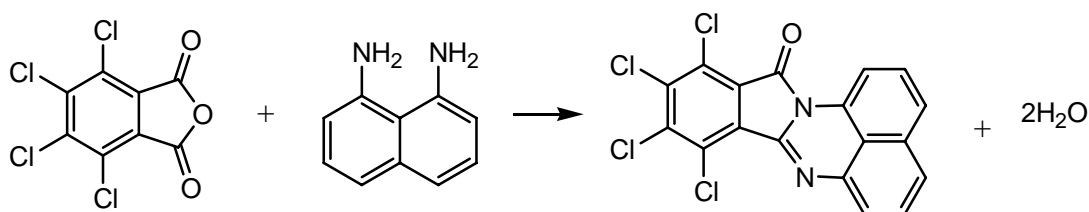
ソルベントレッド135中に残留する副生HCB含有量については、製造・輸入者による分析値のほか、本事案が発覚した後、ソルベントレッド135を所有する事業者から試料の提供を得て、国において行った分析結果が得られている（別紙9参照）。

別紙9にあるように、TCPAの場合と同様、同一の製造ロットに係るHCB含有量の分析値が分析実施者によって異なる場合が見られている。BATレベルの設定に当たっては、その確認のための分析法について何らかの統一的な方法を併せて示すことが適当と考えられる（後述10.参照）。

3. ソルベントレッド135の製造方法

ソルベントレッド135の製造方法は、TCPA及び1,8-ジアミノナフタレンを反応溶媒にそれぞれ溶解、混合させた後、昇温し反応させ（反応式は下記）、反応液を冷却してソルベントレッド135を析出させた後、洗浄及び乾燥工程等を経て最終生成物を得る。用いる反応溶媒の種類や、反応温度・時間及び反応後の洗浄方法等はメーカーによって異なっている。

⁵ 今回ヒアリングにおいて製造・輸入実績の報告があった6社の実績を合計。



4. 製造事業者とH C B 残留量

ソルベントレッド135の製造工程においては新たな塩素化工程は存在せず、その化学反応式からもH C Bが新たに副生することは想定されないことから、原料T C P A中に含有されていたH C Bの一部が反応生成物（ソルベントレッド135）中に残留したものと考えられる。

国において実施したソルベントレッド135中のH C B含有量分析結果を製造事業者ごとにまとめると、ソルベントレッド135中の残留H C B量は各社ごとに異なっており、0.084ppmから310ppmまで幅広く分布している（下表参照）。

製造事業者ごとのソルベントレッド135中のH C B含有量

製造事業者	H C B 含有量
a 社	10～21ppm (n = 15) 平均 16ppm
b 社	0.084～2.1ppm (n = 5) 平均 0.74ppm
c 社	5.3～61ppm (n = 6) 平均 29ppm
d 社	4.8～7.5ppm (n = 4) 平均 6.3ppm
e 社	4.5～10ppm (n = 2) 平均 7.3ppm
f 社	160～310ppm (n = 3) 平均 220ppm

5. ソルベントレッド135製造工程におけるH C B低減対策

(1) 各社における製造方法とH C B含有量

製造事業者によって使用する反応溶媒に違いが見られる。大きくは水系と有機系の溶媒に分けられ、上記表のa～e社は有機系溶媒を、f社は水系溶媒を反応に用いている。

ソルベントレッド135製造工程の各段階におけるH C B含有量の変化について確認するため、ある社から実際の製造プロセス途中で採取した試料の提供を得て、国において分析を行った。具体的には、①原料T C P A、②反応終了後（ろ過した直後のもの）、

③洗浄工程途中及び④最終製品の4点についてサンプルを採取し含有H C B量の分析を行ったところ、結果は下表のとおりであった。

ソルベントレッド135製造工程各段階におけるH C B含有状況
(国による分析結果)

分析結果 (国による)	H C B含有量 (ppm)		
①原料T C P A中	1100	600	1400
②反応・ろ過後	20	12	25
③洗浄後	17	10	22
④最終製品中	17	10	21

また、ある社がビーカースケールで製造工程を再現しH C Bに係るマテリアルバランスを調べたところ、当初反応液中に含まれていたH C Bの約96%が反応溶媒を用いた1回目の洗浄までに抽出・除去され、さらに約2.6%が別の溶媒による洗浄で抽出・除去されること、それに対しその後さらに別の溶媒による2回の洗浄ではほとんど除去されず、最終的に当初量の1.3%のH C Bがソルベントレッド135中に残留したことが確認されている。

さらに、別の社の情報によれば、「過去において用いていた反応溶媒をより極性の低い別の溶媒に転換することにより、生成物中のH C B含有量を大幅に削減できた」とのことであった。

先に述べたとおり、製造事業者ごとにソルベントレッド中のH C B残留量が異なる傾向が見られるが、これには各社が製造に用いている反応溶媒の種類が関係していると考えられる。特に、溶媒の極性の有無がH C Bの分配に大きく寄与すると考えられる。溶媒が無極性であれば、過飽和度の減少により晶析速度が遅くなり、晶析物(ソルベントレッド135)のH C Bの取り込みも少なくなると予想される。さらに、疎水性の高いH C Bの溶媒への溶解性も高くなり、結果としてH C Bの溶媒への分配性が高くなると考えられる。すなわち、原料T C P A中に含まれるH C Bのうちかなりの部分は反応溶媒へ分配され、晶析後のろ過工程で晶析物(ソルベントレッド135)中から除去される。一方、水系の溶媒を用いている社は他社と比べ1オーダーあるいはそれ以上H C B含有量が高い。これは、過飽和度が非常に高くなることによって製品中にH C Bが大量に取り込まれ易くなるだけでなく、疎水性の高いH C Bが水系の溶媒中に溶解されないことから、H C Bがソルベントレッド135中により高濃度で残留すると説明付けられる。

また、有機系の溶媒について見ても、今回の調査では、H C B含有量の多さの順は、反応溶媒の極性の順と一致している。極性の低い溶媒を反応溶媒として使用した場合の方がソルベントレッド135によるH C Bの取り込みが少なく、より反応溶媒中にH C

Bが移行（分配）する結果、ソルベントレッド135中のHCB含有量が少なくなったものと考えられる。

（2）製造工程におけるHCB削減対策

ある社は、本事案の発覚後、残留HCBを低減するための対策として洗浄工程の強化を検討している。しかしながら、（1）の表にあるとおり、国による分析結果によれば反応・ろ過後の段階と洗浄後の段階の間のHCB量の変化は小さく、洗浄による削減効果は見られていない。

さらに同社は、反応溶媒を用いた追洗浄も試行しているが、上記の追洗浄と同程度の効果しか得られていない。また、別の社においても、ソルベントレッド135を洗浄しHCBを削減する実験（ビーカースケール）を行っているが、より削減効果が大きいと考えられる極性の低い溶媒を利用した場合でも18%程度の除去率（HCB330ppmが270ppmに低減）とさほど大きな低減効果は得られておらず、コスト等を勘案すると、追洗浄は実用的でない判断される。

以上のように、製造後のソルベントレッド135を洗浄してもさほど効果的に低減できていないことから、反応後の洗浄では表面のHCBしか除去できず、結晶中に取り込まれたHCBを低減させることは困難であると推察される。

6. 原料TCPA及びソルベントレッド135中のHCB含有量の関係

図1及び図2は、原料として用いたTCPAと、それにより得られたソルベントレッド135双方のHCB含有量が分析により確認されているものについて、原料と生成物中のHCB含有量の関係、及び原料中のHCB含有量と残存率（原料TCPAとソルベントレッド135中のHCB含有量の比をパーセントで表したもの）の関係を、それぞれ製造事業者ごとに異なるプロットで図示したものである。なお、分析値については、国による分析結果があればそれを採用し、無い場合は事業者による分析結果等で代用している。

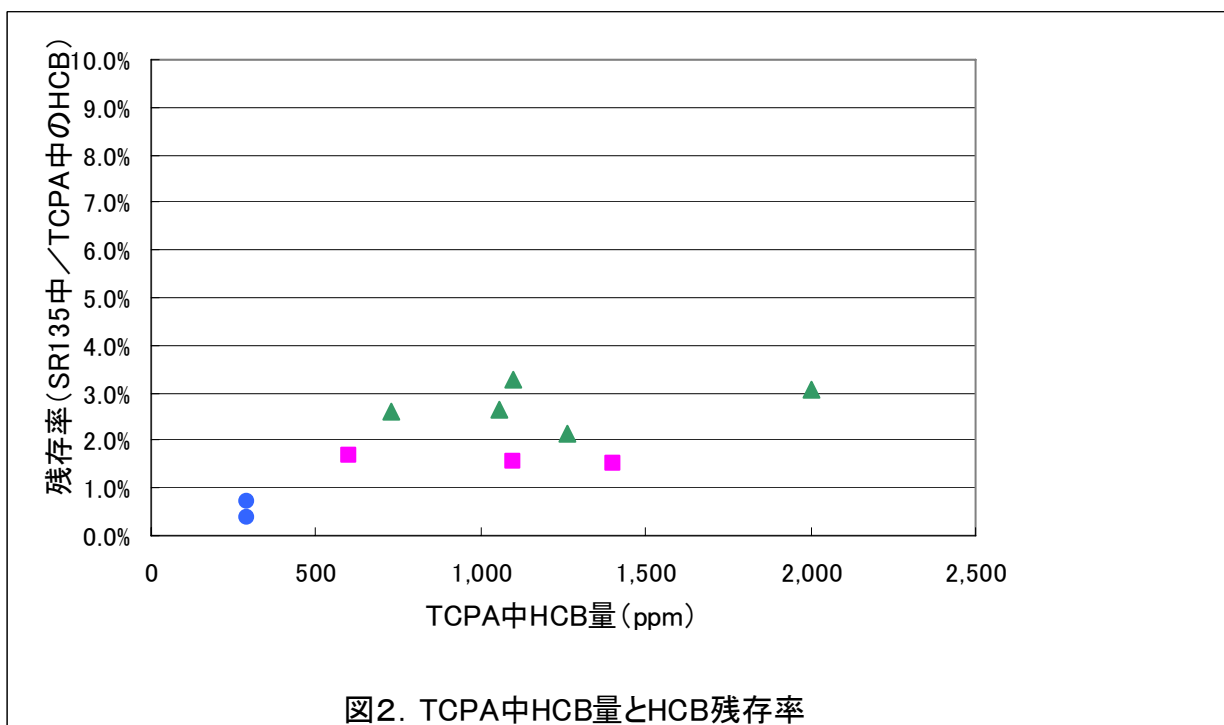
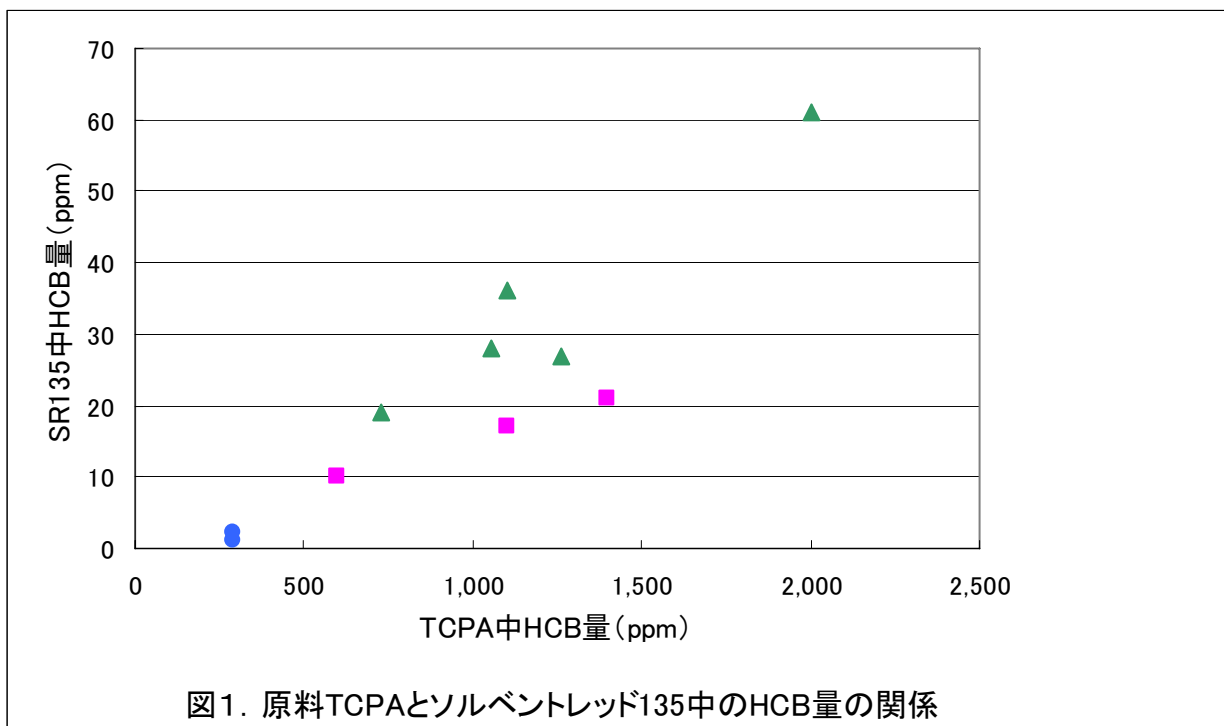


図1から、各社ごとに、原料（TCPA）中のHCB含有量が増加すれば、生成物（ソルベントレッド135）中のHCB含有量もおおむね増加する傾向にあることが見てとれる。

また、図2からその残存率は、製造事業者ごとに違いがあるものの、いずれも数%（最大でも3.3%）の範囲にある。一方、詳細なデータは無いものの、委員会でのヒアリングにおいても、原料と製品中のHCB量には対応関係があり、おおよそ原料TCPAに

含まれるH C Bの1 / 50 ~ 1 / 40 (2 ~ 2.5%) がソルベントレッド1 3 5中に残留することが複数の社から報告されている。

なお、図2のうち、ある社のデータからは、T C P A中H C B含有量が小さくなるに従い残存率がわずかに増加する傾向が見てとれるが、別の社のデータからはこうした関係は定かではなく、むしろ残存率はT C P A中H C B含有量にかかわらずある一定の幅(約2 ~ 3%)の範囲内にあるように見てとれる。

理論的にはH C Bの残存率は製造プロセスにより決まり、プロセスの違いに応じて大きな幅を持つものと予想されるが、有機系の溶媒を用いた社の結果によれば、ソルベントレッド1 3 5におけるH C Bの残存率は若干の差は見られるもののいずれも数%の範囲内にあった。残存率がほぼ一定であるから、図1に示されたようにT C P A中のH C B含有量に依存してソルベントレッド1 3 5中のH C B残存量がほぼ決まっていると考えられる。

7. ソルベントレッド1 3 5中のH C Bに係るB A Tレベル

ソルベントレッド1 3 5中に含有されるH C Bは、ソルベントレッド1 3 5の製造工程における副生ではなく、原料T C P Aに既に含有されているものの一部がそのままソルベントレッド1 3 5中に残留しているものと考えられる。さらに、6. にまとめたとおり、原料T C P Aとソルベントレッド1 3 5中のH C B含有量には明確な対応関係が示唆されている。したがって、ソルベントレッド1 3 5に係るH C B削減対策としては、そもそも原料T C P A中に含まれるH C Bを低減することが最も重要かつ効果的であると考えられる。

一方、既に多くの製造事業者が採用している、有機系の反応溶媒を用いるソルベントレッド1 3 5製造方法は、相当量のH C Bが反応溶媒(あるいは洗浄溶媒)中に抽出される結果、原料T C P Aと比べソルベントレッド1 3 5中のH C B含有量が非常に少ない(残存率にして最大でも3.3%程度の)ソルベントレッド1 3 5を得ていることから、ソルベントレッド1 3 5中のH C Bを削減するとの観点からは、この製造工程自体が効果的な対策となっていると考えることができる。

その他、一部の事業者においては、反応後の洗浄工程の強化によりH C Bを低減する試みも行われているが、いったん結晶化してしまったソルベントレッド1 3 5中に取り込まれたH C Bを除去することは容易ではないと考えられ、このような反応後の処理は費用対効果の観点からも適当とは考えにくい。

以上のことから、製造工程をさらに精緻化していくよりも、まずは第II部でまとめたT C P AのB A Tレベルを達成することによってソルベントレッド1 3 5中のH C B含有量についても一層の削減が期待できる。特に、国内の製造事業者に関しては、T C P AのB A Tレベルの施行後はこれを上回るH C B含有T C P Aは供給されなくなるため、

現状よりも確実にH C B含有量の低いソルベントレッド1 3 5の製造が可能となる。

6. で述べたとおり、ソルベントレッド1 3 5製造に係るH C Bの残存率は、有機系の反応溶媒を用いた場合、数%（最大でも3.3%）である。これとT C P Aに係るB A Tレベル（200ppm）を勘案すれば、ソルベントレッド1 3 5中のH C B含有量は数ppmのオーダー（少なくとも10ppm未満）に収まることが想定される。なお、実際にB A TレベルクラスのT C P A（H C B含有量が200ppmあるいはそれ以下のもの）を用いてソルベントレッド1 3 5を製造した場合に、この残存率がどの程度になるかを裏付けるデータは得られていないが、図2を見る限り、残存率が極端に高くなること（例えば5%を超えること）はまず想定しにくい。以上を踏まえ、当面のソルベントレッド1 3 5に係るB A Tレベルとして「10ppm」とし、T C P AのB A Tレベルと連動させて適用することが適当と考えられる。

なお、H C Bと同様の極めて極性の低い反応溶媒を用いて製造することにより、ppmオーダー以下の低H C B含有ソルベントレッド1 3 5の製造も可能ではないかと予想される。しかしながら、これらの溶媒は労働安全上及び火災防災上好ましいものではなく、我が国においては工場全体が脱有機溶媒化を促進している状況等を踏まえれば、一概にこれを推進することは困難である。

8. B A Tレベルの位置付けと今後の取扱い

既に述べたとおり、副生する化審法の第一種特定化学物質については、工業技術的かつ経済的に可能な限り低減すべきことが必要である。従って、今回提案されたB A Tレベルの施行後は、当該B A Tレベルを超えてH C Bを含有するソルベントレッド1 3 5を輸入又は使用することは、化審法上認められないこととなる。

なお、上述のとおりソルベントレッド1 3 5の製造工程でH C Bは副生せず、原料T C P A中のH C Bが残留するのみと考えられることから、化審法における「製造」の解釈に照らせば、ソルベントレッド1 3 5の製造行為はH C Bの製造（副生）には当たらないこととなる。しかしながら、実態として輸入され流通しているソルベントレッド1 3 5が存在すること、ソルベントレッド1 3 5を使用して各種製品が製造されていることから、ソルベントレッド1 3 5のB A Tレベルを定める必要がある。

今回のソルベントレッド1 3 5に係るB A Tレベル（10ppm）は、第Ⅱ部で述べたT C P AのB A Tレベル（200ppm）と同様に、その適用までに周知期間を置くことが適当と考えられる。国は、速やかに当該B A Tレベル及びその設定に当たっての考え方について公表し、関連する事業者等の迅速な対応を促進する必要がある。なお、B A Tレベルに相当するT C P Aが供給開始された後、それを用いたソルベントレッド1 3 5が製造・出荷開始されるまでに一定のタイムラグが生じる可能性がある、このため、必要に応じ、T C P AのB A Tレベル施行開始から、ソルベントレッド1 3 5のB A Tレベル施行開始まで、さらに一定の時間差を設けることも想定される。

一方、ソルベントレッド135メーカーにおいては、既に一部においてBATレベル(200ppm)を大きく下回るTCPAも供給されつつあることを踏まえ、当該BATレベルの公表、適用以降も、今回のBATレベルにかかわらず、よりHCB含有量の少ない原料TCPAを求め、HCB含有量ができるだけ低いソルベントレッド135が恒常的に供給されるよう、不断の努力を期待する。

BATレベルはあくまでも現時点におけるものであって、今後もTCPAメーカー及びソルベントレッド135メーカーの不断の努力によって低減化を進めていくべきものである。このため、各メーカーは、新たな技術開発や経営努力により、日々低減化に向かうべきものであることを認識する必要がある。特に、第II部でも述べたとおり、TCPA製造技術の進展に応じて今後TCPAのBATレベルの見直しも想定されうることを踏まえ、当該TCPAのBATレベル見直しの際にはソルベントレッド135のBATレベルについても併せて検討することが適当である。このため国においては、今回のBATレベルを施行の後も引き続き関連情報の収集に努めるとともに、本検討委員会において定期的(例えば施行後半年程度を目途)に、新たに得られた情報を踏まえ再度BATレベルの検討・見直しを行うことが適当である。

さらに、ソルベントレッド135の使用者(例えば、樹脂メーカー等)においても、HCBが第一種特定化学物質であることを十分に認識し、当該BATレベルよりさらに含有量の少ないソルベントレッド135の調達及び使用に努めるよう強く期待するものである。

9. ソルベントレッド135製造工程で除去されるHCBの適正処理

最後に、ソルベントレッド135の製造工程で、原料TCPA中に含まれる副生HCBのうち大部分(95%程度以上)が反応溶媒(反応後ろ液)中に移行することが明らかとなっている。ソルベントレッド135製造事業者は、この事実をよく認識し、反応後ろ液の適正処理の徹底や作業従事者へのばく露防止対策等厳正な取扱いをすることが必須である。

また、反応後晶析させたソルベントレッド135の洗浄等の工程においても、反応溶媒と比べると量的には少ないと考えられるものの若干のHCBが洗浄廃水等の中に含有されている可能性がある。このため、定期的な廃水分析等により排出実態の把握に努め、必要に応じてHCBの環境排出の抑制を行うための適切な廃水処理等を行い、HCBによる環境汚染の未然防止に努めることが必要である。

10. ソルベントレッド135中のHCB分析技術

ソルベントレッド135中に含有するHCB定量分析は、定量限界としてBATレベル(10ppm)の1/10(1ppm)以下の濃度が安定して測定できる方法を採用すべきと考えられる。

ソルベントレッド135は、多くの有機溶媒に不溶であり、トルエンなどによるソックスレー抽出では、顔料が溶けず、内部のHCBが抽出されないために、HCB含有量を低く見積もってしまう可能性があるため、実際にはBATレベル以上のHCBを含有する製品が出荷されてしまうおそれがある。

このため、分析の方法としては以下に記載されるように、試料を精密に量り取り、硫酸に溶解し定容とした後、ヘキサン、トルエン等の溶媒でHCBの抽出を行い、その抽出液中のHCBをガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器 (GC/ECD)やガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 等で定量する方法が適当であると考えられる (別紙10参照)。測定方法の精度を確保するため、あらかじめ、回収率測定試験や、空試験 (ブランク試験) を実施し、測定方法に問題が無いか確認しておく。HCBは非常に有害性が高いので、吸入、誤飲、直接皮膚への接触などを避け、前処理室及び分析室の換気並びに廃液や廃棄物の管理は十分に行う。また、その他の薬品、溶媒などでも、吸入、誤飲によって測定者の健康を損なうものがあるので、取り扱いはできるだけ慎重に行い、実験室の換気に十分注意する。なお、試料のサンプリングにおいては、できる限り、試料の代表性の確保に努める。

(1) 試料調製

試料を精密に量り取り、ソルベントレッド135を硫酸に溶解し、良く混合する。これをメスフラスコに移し入れ硫酸でメスフラスコの標線まで入れ定容とする。目視でソルベントレッド135が完全に溶解していることを確認する。必要であれば、機器の感度等を考慮して一部を分取し、内標準物質を既知量添加する。硫酸溶液中のHCBをヘキサン、トルエン等を用いて抽出する。抽出液を必要に応じて精製し、測定用試料とする。精製方法としては、更に硫酸処理や水洗等を行う方法、シリカゲルカートリッジによる方法、また、それらの併用等がある。精製を行わない場合は、GCの注入口や分析カラムを劣化させてしまうおそれがあるため、注意が必要である。また、抽出操作や、精製操作により、HCBの回収率が悪くなることが考えられるので、調製方法はあらかじめHCBが十分に回収できる方法を検討しておくことが必要である。HCBは揮発性があるため、濃縮操作には、特に注意が必要である。窒素吹き付けなどによる濃縮時に試料液を乾固させた場合は、著しく回収率が低下することが確認されている。可能であれば、内標準物質を添加し、回収率の補正をする方法を採用する。内標準物質としては、試料調製において、HCBと同じ条件で分析可能な物質を採用する。GC/ECDを測定機器として選択する場合、HCBと溶出時間が異なる物質を採用する必要がある。これには、 γ -HCH (リンデン) 等を用いることができる。GC/MS (SIM) 分析には ^{13}C でラベル化された内標準物質である $^{13}\text{C}_6$ -HCBを使用することができる。分析に用いる試薬は、空試験などによって測定に支障のないことをあらかじめ確認しておく。

(2) 測定操作

①測定条件の設定

クロマトグラム上でH C Bのピークが他の化合物と良好な分離が得られ、安定した応答が得られるように、機器の条件を設定する。特に、測定用試料中には、H C B以外の化合物も存在するので注意が必要である。H C Bが、その他の不純物の干渉を受けていないことを GC/MS の全イオン検出等により確認しておくことが必要である。干渉を受ける場合は、測定試料の更なる精製や分析条件（使用分析カラムや昇温条件等）の変更が必要である。また、内標準物質として $^{13}\text{C}_6\text{-H C B}$ を使用する場合、低分解能 GC/MS 分析では、H C Bのフラグメントイオンが干渉するため、測定質量数の設定に注意が必要である。通常、M+2、M+4のイオンを測定するが、内標準に試料中のH C Bが干渉しないためには、分解能 10000 以上が必要となる。低分解能 GC/MS を使用する場合は、M+6、M+8のイオンなどを測定することや、 $^{13}\text{C}_6\text{-H C B}$ 以外の内標準物質を使用することで対応する必要がある。

② 検量線の作成

あらかじめ調製された検量線作成用H C B標準溶液の一定量を GC に注入し、得られたH C Bのピーク面積と濃度の関係から検量線を作成する。この際の標準溶液濃度は、ソルベントレッド135試料量、溶媒希釈量等から算出される試料中H C B濃度がB A Tレベルを含み、かつ、3濃度以上の標準溶液を用いた検量線の直線性が確保されていることが必要である。内標準物質を使用する場合には、感度係数法(RF)又は内標準を用いた検量線でH C Bを定量する。

③ 定量限界

定量限界はH C Bの濃度がB A Tレベルの1/10よりも十分に小さな最低濃度の検量線作製用標準溶液を用いて見積もる。即ち最低濃度の検量線作成用標準溶液を少なくとも5回以上繰り返し分析し得られた測定値から標準偏差を求め、10倍を定量限界とする。定量限界から算出される試料中H C B濃度がB A Tレベルの1/10以下の値となるように、試料量及び定容量などを設定することが必要である。

④ H C Bの定量

測定用試料を GC に注入し、クロマトグラムを得る。クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであれば、H C Bとして定量する。

化審法における副生する特定化学物質に係る考え方
(昭和 54 年 4 月 化学品審議会資料より抜粋)

(1) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の解釈・運用について

“(略) ところで本法における特定化学物質規制は、あくまでも特定化学物質として表示された物質毎に規制を行う趣旨であり、これが「一定の成分を有する物質」と表示された他の物質中に業界が不純物と称するオーダーで含有された場合であっても規制できるのが本旨である。

本法の立法趣旨は、特定化学物質が製品として環境系に放出されることによる汚染を防止することであり、本法はいずれも意図的に合成され、販売されることを念頭において制定されている。このため意図的に合成されているとはいいがたいものについては、本法規制は及ばないとの考え方もありうる。

しかしながら、特定化学物質の開放形への放出を抑制するために細心の注意を払うことは化学工業者に課された最低限の義務であり、たとえいわゆる不純物であっても工業技術的・経済的に可能なレベル以上に特定化学物質を含有させているものについては、かかる注意義務を懈怠してまで当該特定化学物質を含むものを製造していると考えられ、これを特定化学物質の製造と見なして本法による規制を行うこととする。

ただし、極微量の不純物について、全て製造で観念することについては、社会通念上問題があり、純粹技術的に追求できるオーダーとは自ら異なる。また需要との対概念であるから、需要があると見なしうるオーダーか否かからも吟味されることとなる。

(以下略) “

国際条約・諸外国等におけるBATの考え方について

1. 国際条約

○残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(2000)

Best available techniques(BAT)は、“the most effective and advanced stage in the development of activities and their methods of operation which indicate the practical suitability of particular techniques for providing in principle the basis for release limitations designed to prevent and, where that is not practicable, generally to reduce releases of chemicals listed in Part I of Annex C and their impact on the environment as a whole”（活動及びその操作の方法に関して最も効果的かつ先端的な技術であって、個別の技術が、同附属書C第一部に掲げる化学物質の放出及びその環境に対する影響を全般的に防止するか、又はこれが実行可能でない場合には一般的に削減するための基礎となることについて実用上の適性を示しているもの）（条約第5条(f)(i)）を意味する。

（注）**Techniques**： 使用される技術並びに設備が設計され、建設され、維持され、操作され及び廃止される方法の双方を含む

Available： 費用及び利点を考慮して、操作する者が利用可能な、かつ、経済的及び技術的に実行可能な条件の下で関係する産業分野において実施することのできる規模で開発されること

Best： 環境全体の保護を全般的に高い水準で達成するに当たり最も効果的であること

○国境を越えた水域及び国際湖沼の保護及び利用に関する条約(1992)

Best available technology(BAT)は、負荷、排出、廃棄物を一定限度以下に抑えるための実用的な特別の手段を利用したプロセスや設備、運転方法に関する最新の開発技術を意味する。

2. 欧州連合（EU）

○統合的汚染防止管理指令（IPPC）

Best available techniques(BAT)は、“活動及びその操作の方法に関して最も効果的かつ先端的な技術であって、個別の技術が、同附属書C第一部に掲げる化学物質の放出及びその環境に対する影響を全般的に防止するか、又はこれが実行可能でない場合には一般的に削減するための基礎となることについて実用上の適性を示しているもの”を意味する（上記1.のストックホルム条約第5条(f)(i)の規定と同じ）。

なお IPPC では、対象施設への B A T の適用が義務付けられている。EU では、許可を発行する管轄当局へ指針を提供することを目的に、**BAT Reference Document (BREF)** を作成している。BREF には、現時点で B A T 基準を満たすと考えられる技術に関する情報が掲載されており、加盟国の国内当局は、施設の操業許可を与える場合に参考として用いている。

3. 米国

米国では、大気汚染防止、水質汚濁防止等の分野において、より良い技術の導入を通じた環境負荷低減の仕組みが構築されている。いずれの分野とも、より良い技術の導入の観点から、各種汚染物質の排出基準を設定している点が特徴的である。

(例) 水質汚濁防止分野 BAT (Best Available Technology)

大気汚染防止分野 MACT (Maximum Achievable Control Technology)

BACT (Best Available Control Technology)

廃棄物処理分野 BDAT (Best Demonstrated Available Technology)

副生する特定化学物質の B A T 削減レベルに関する評価委員会の設置について

1. 目 的

本委員会は、化学物質の合成過程で副生する化審法の特定化学物質について、技術的・経済的に実現可能な削減可能レベル（B A T 削減レベル）を検討、評価することを目的とする。

2. 形 式

本委員会は、3省（厚生労働省、経済産業省、環境省）の合同委員会として設置され、それぞれの省から委嘱を受けた、化学・材料、工業プロセス、分析、経済、環境及び統計学・品質管理等の分野の専門家で構成される。

3. 検討の進め方

（1）事業者からの提出資料に基づく検討

3省は、製造・輸入される化学物質に副生物として含まれる特定化学物質について技術的・経済的に削減可能なレベルを検討する必要があると認められる場合は、関係事業者に対し必要な情報提供を求める。

評価対象となる物質を取り扱う事業者は、3省からの求めに応じて、当該製品の名称、製造方法、構成成分、副生する特定化学物質の含有量等に関する情報を、本委員会における検討材料として3省に提出する。

（2）事業者に対するヒアリング

委員会は、（1）の資料に基づき検討を行うに当たり、必要に応じ関係事業者に対し会議への出席・説明を求める。

（3）行政における調査結果に基づく検討

3省は、必要に応じ以下に係る調査を実施し、その結果を本委員会に提出する。

- ・特定化学物質を含む化学物質の用途の把握
- ・化学物質中に副生成する特定化学物質の濃度の把握

（4）B A T 削減レベルの評価

上記の検討を踏まえ、技術的・経済的に実現可能な削減可能レベルを評価する。

なお、上記検討を短期間のうちに効率的・重点的に行うために必要があると認められる場合は、出席委員を限定した形での委員会を開催して事業者ヒアリングを行うなど、機動的な対応を図ることとする。

4. 会議及びその結果等の取り扱い

- ・ 本委員会は、企業秘密に該当する事項を審議することから、原則として非公開で行う。各委員は、本委員会を通じて知り得た企業秘密に該当する事項に関して守秘義務を負う。
- ・ 会議資料についても原則非公開とし、特に、各企業から提出された資料など企業秘密が記載された資料に関しては、会議終了後回収する。ただし、行政が実施した調査結果など非公開とすべき特段の理由が無い資料については、公表扱いとする。

委員名簿

有村 隆志	産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門主任研究員
内山 一美	首都大学東京都市環境学部材料化学コース助教授
奥田 晴宏	国立医薬品食品衛生研究所有機化学部長
尾島 善一	東京理科大学理工学部教授
亀屋 隆志	横浜国立大学大学院環境情報研究院助教授
岸本 充生	産業技術総合研究所化学物質リスク管理センター研究員
倉持 秀敏	独立行政法人国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センター循環技術システム研究室主任研究員
酒井 伸一	京都大学環境保全センター教授
白石 寛明	独立行政法人国立環境研究所環境リスク研究センター長
鈴木 知道	東京理科大学理工学部助教授
御園生 誠	東京大学名誉教授（独立行政法人製品評価技術基盤機構理事長）

（五十音順、敬称略）

委員会の開催経緯

日程	会議名	検討事項
4月 7日 (金)	第1回委員会 (第1回全体会合)	・副生する特定化学物質のBAT削減レベルに関する評価委員会の設置について ・ヘキサクロロベンゼンの副生について ・今後の検討の進め方について
4月 21日 (金)	第2回委員会 (第1回WG)	ヒアリング (TCPA 製造・輸入者)
5月 12日 (金)	第3回委員会 (第2回WG)	
5月 26日 (金)	第4回委員会 (第3回WG)	
6月 2日 (金)	第5回委員会 (第4回WG)	ヒアリング (ソルベントレッド135 製造・輸入者)
6月 9日 (金)	第6回委員会 (第5回WG)	
6月 16日 (金)	第7回委員会 (第6回WG)	
6月 30日 (金)	第8回委員会 (第7回WG)	
7月 3日 (月)	第9回委員会 (第8回WG)	ヒアリング (分析機関)
7月 12日 (水)	第10回委員会 (第2回全体会合)	TCPA報告書(案)について
7月 20日 (木)	第11回委員会 (第3回全体会合)	TCPA報告書(修正案)、SR135報告書(案)について
8月 3日 (木)	第12回委員会 (第4回全体会合)	報告書(案)について
10月 12日 (木)	第13回委員会 (第5回全体会合)	パブリックコメントを踏まえた報告書の修正について

T C P A の概要

1 構造式		英語名: Phthalic anhydride, tetrachloro-	
		CAS登録番号: 117-08-8 RTECS番号: TI3450000 ICSC番号: 1374 EC番号: 607-242-00-1	
2	組成式	C ₈ Cl ₄ O ₃	
3	分子量	285.90	
4 化審法			
分類		既存	
官報公示整理番号		3-1423	官報公示整理番号 3-62
既存名簿 官報公示名称		四塩素化無水フタル酸	モノ(～テトラ)ブロモ(又はクロロ)ベンゼンモノ(又はジ)カルボン酸(又はクロライド, 無水物)
5 物理化学性状			
外観		白色粉末(ICSC)	
密度		1.49g/cm ³	
融点		255°C(ICSC)	
沸点		371°C(ICSC)	
蒸気圧		1.29 × 10 ⁻⁷ mmHg (推定値、25°C) (SRC MPBPWIN)	
対水溶解度		0.4g/100mL(20°C) (ICSC)	
LogPow		4.65 (推定値) (SRC KOWWIN)	
6 有機溶媒への溶解度 (g/100g-Solvent)			
acetone		3.1(25°C)、5.6(49°C) Beilstein	
benzene		4.0(25°C)、11.9(76°C) Beilstein	
chlorobenzene		2.7(25°C)、8.6(76°C) Beilstein	
o-dichlorobenzene		4.0mg(25°C)、9.1mg(76°C) Beilstein	
tetrachlorobenzene		0.15(24°C)、0.68(76°C) Beilstein	

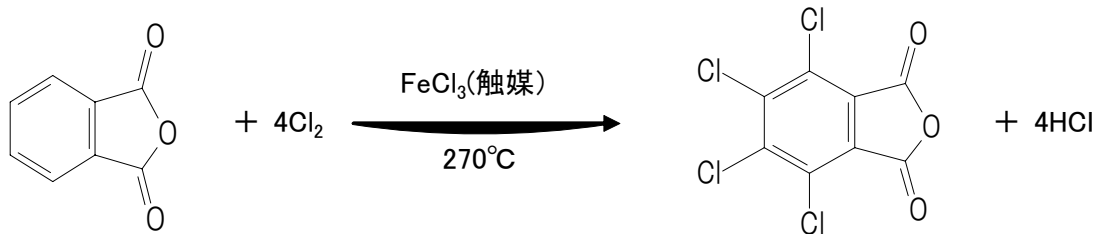
7 国内出荷量: 約 107 t (平成 8～17 年の平均)

約 30 t (平成 17 年の実績)

TCPAの製造方法

1 無水フタル酸を270°Cに加熱して熔融状態にし、無溶媒で触媒の鉄又は塩化第二鉄の存在下に塩素ガスを導入して反応させる方法 (気相法)

2 270°Cで塩化第二鉄触媒の存在下に無水フタル酸と塩素ガスを気相反応させる方法 (気相法)

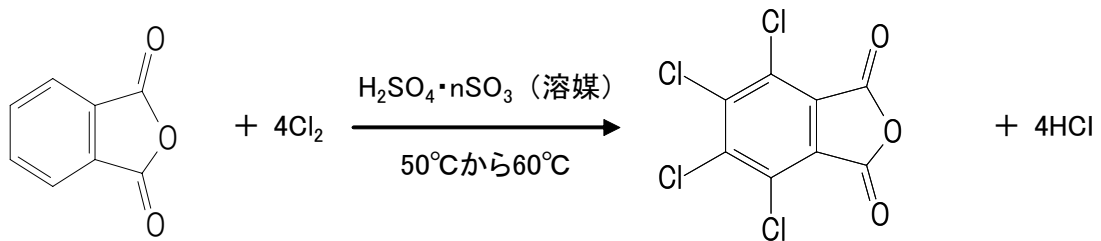


3 溶媒として発煙硫酸を使用し、50°C~60°Cで無水フタル酸と塩素ガスを液相反応させる方法 (液相法)

例)

主原料: 無水フタル酸、塩素

副原料: 発煙硫酸



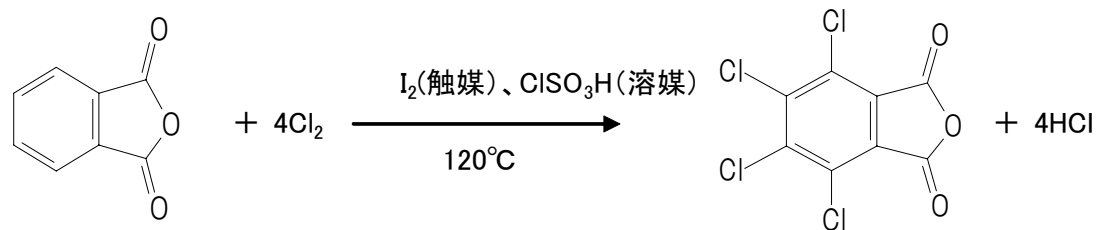
4

溶媒として塩素ガスや生成する塩化水素ガスに不活性なクロルスルホン酸を使用し、無水フタル酸と塩素ガスを液相反応させる方法 (液相法)

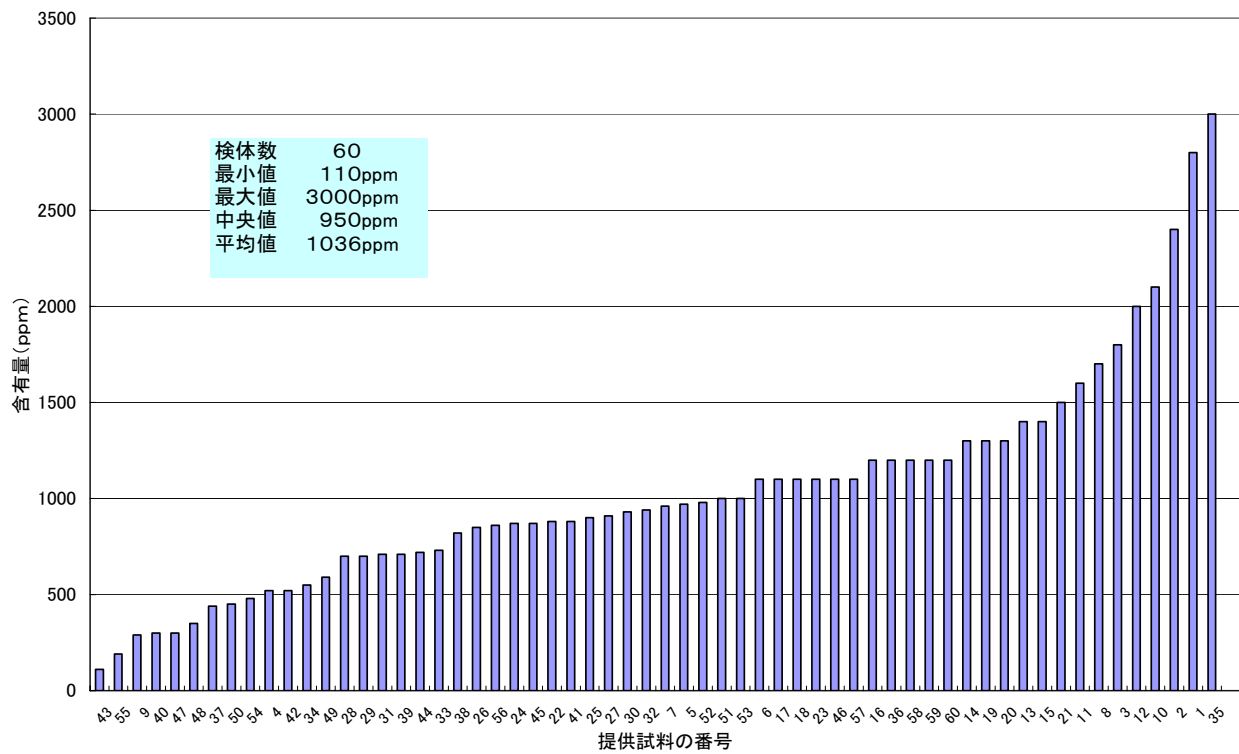
例)

主原料: 無水フタル酸、塩素

副原料: クロルスルホン酸、ヨウ素など



事業者から提供のあったTCPA検体中のHCB含有量（国による分析結果）



GC/MS を用いた TCPA 中 HCB 含有量測定例

I. GC/MS 測定条件

カラム：DB-5（内径 0.32mm，長さ 30 m，膜厚 0.25 μ m，J & W Scientific 社製）
 オープン温度：80 $^{\circ}$ C（1 min） \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 160 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C \rightarrow 40 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C
 注入口温度：280 $^{\circ}$ C
 トランスファーライン温度：280 $^{\circ}$ C
 イオン化電圧：70V（EI モード）
 測定モード：選択イオン検出（SIM）
 SIM 条件：モニターイオン（下線が定量用，他は定性用） m/z 283.8，285.8
 キャリアーガス：ヘリウム（1.5 mL/min で定流量モード）
 注入量：1 μ L（スプリットレス）

II. 試験溶液調製法

試料 0.01 g を 100mL のメスフラスコにとり，アセトンで 100 mL とし試験溶液とした。

III. 検量線の作成

HCB 標準溶液を段階的にアセトンで調製した濃度範囲は、0.5 ~ 1000ng/mL とした。

IV. 定量及び確認

定量は GC/MS (SIM) 測定により HCB のピーク面積を求めて行った。確認は SIM 測定では定性用イオンの相対強度比を，標準品と比較することにより行った。

V. 結果及び考察

1. 分析条件の検討

TCPA と HCB の分離は良好であった。TCPA 調製試料におけるクロマトグラムを図 1 に示す。

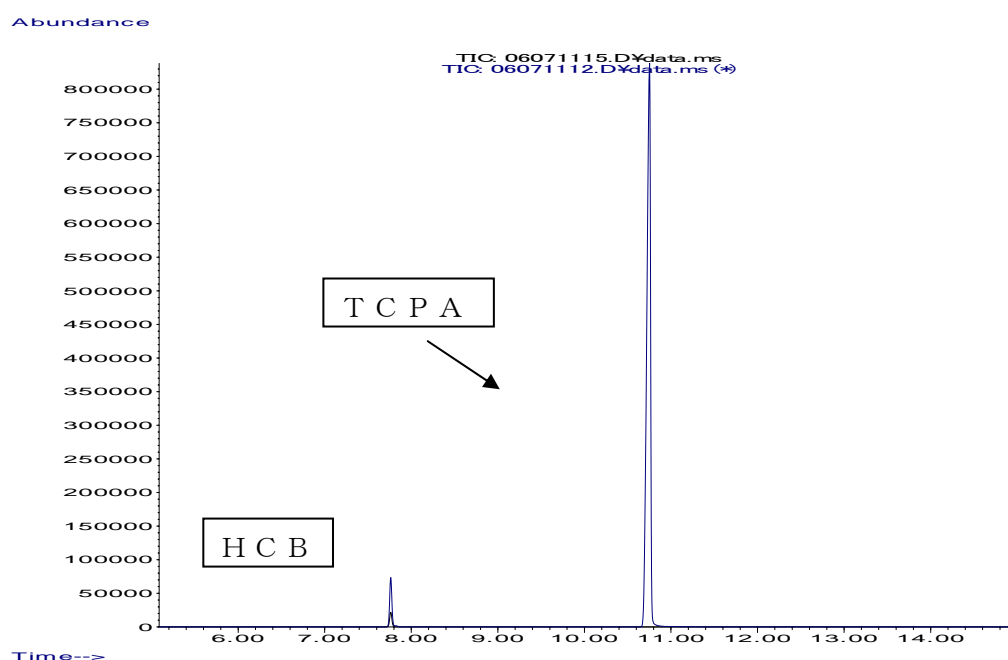
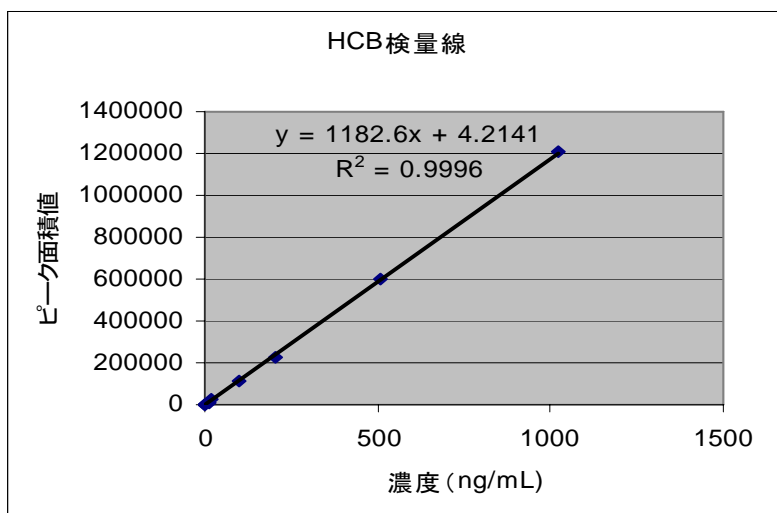


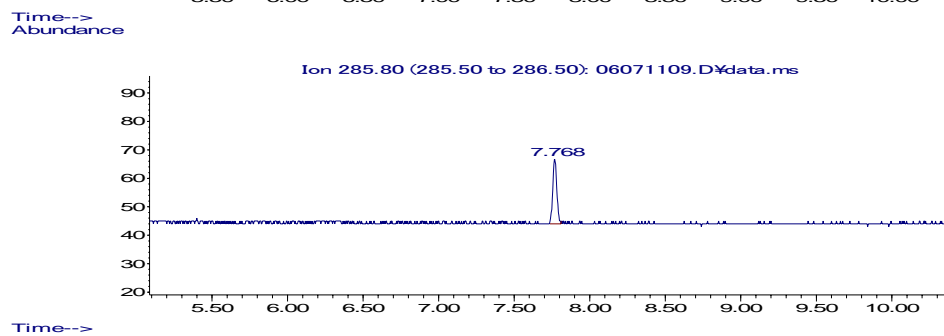
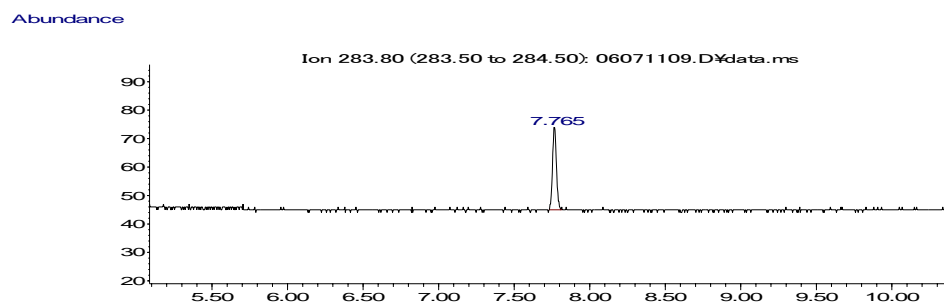
図 1 TCPA 試料のクロマトグラム

2. 検量線及び検出限界

検量線は、実験方法の6. 検量線の作成の項に従い、検量線用試験溶液を調製し、GC/MS(SIM)測定で得られたクロマトグラムのピーク面積を用いて作成した。図2に示したように、0.5ng/mL~1000ng/mLの範囲で、良好な直線性が得られた。



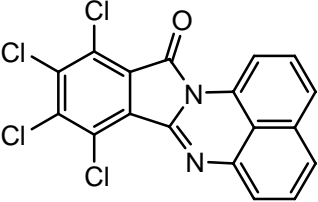
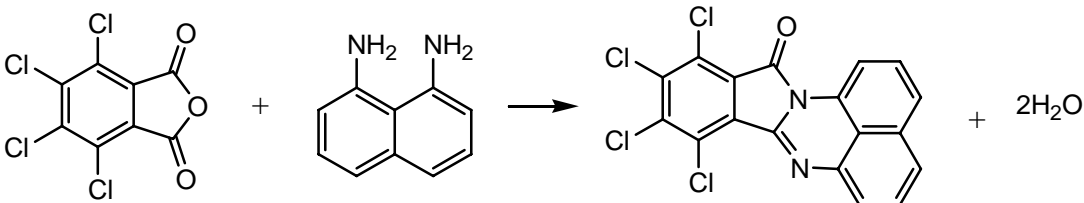
定量限界は、HCBの濃度がBATレベルの1/10よりも十分に小さな最低濃度の検量線作製用標準溶液を用いて見積もった。定量限界は、最低濃度の検量線用試験溶液(0.5ng/mL: n=5)の測定結果から、得られたピーク面積の標準偏差の10倍として求めた。その結果、試料濃度に換算(試料量0.01g 定容量100mL)すると定量限界は2.8ppmであった。定量限界はBATレベル(200ppm)のおよそ1/70となるので、濃度の評価は十分に行うことができる。図3に最低濃度の検量線用試験溶液(0.5ng/mL)のSIMクロマトグラムを示す。



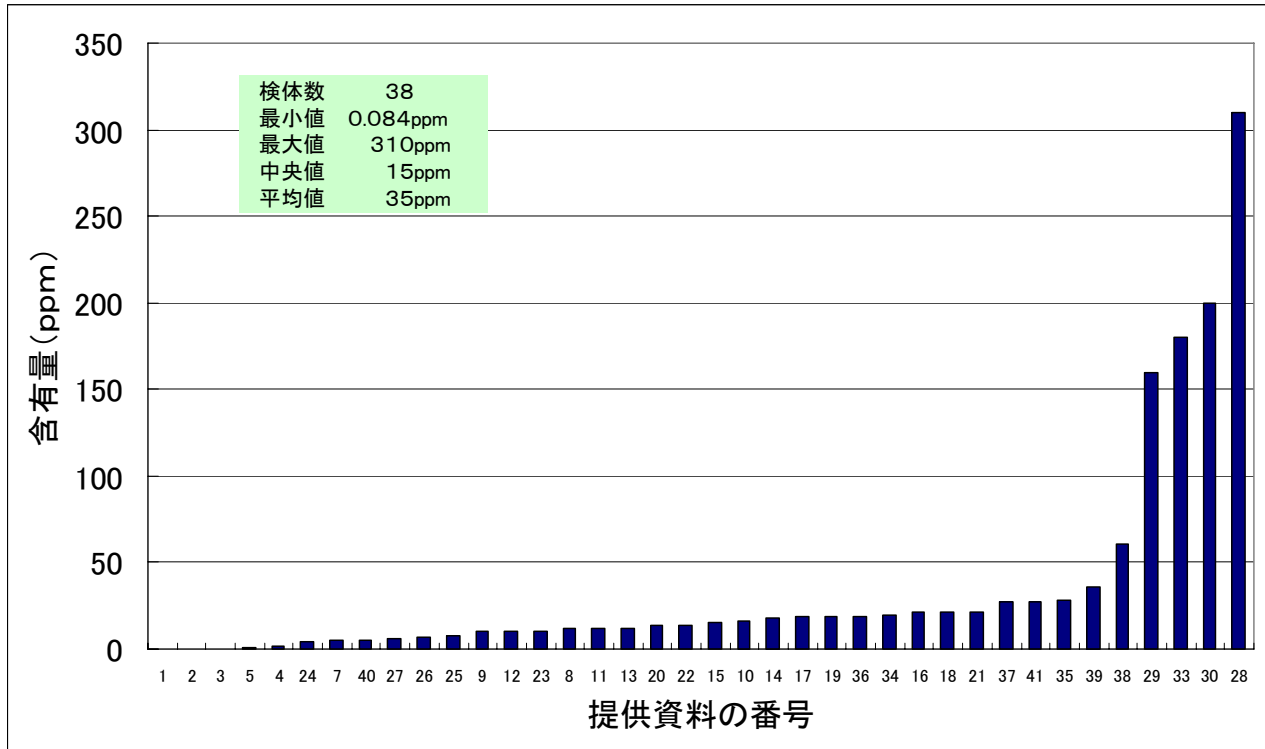
VI. まとめ

- 1) 試料をアセトンで溶解したものをそのまま分析したところ、TCPAとHCBの分離は良く、HCBが精製せずとも十分に分析できることが分かった。
- 2) 本分析法の定量限界は2.8ppmであった。

ソルベントレッド 135 の概要

1 構造式		英語名: 8,9,10,11-tetrachloro-12H-phthaloperin-12-one CAS登録番号: 20749-68-2
		
2 組成式	C ₁₈ H ₆ Cl ₄ N ₂ O	
3 分子量	408.06	
4 化審法		
分類	既存	
官報公示整理番号	5-3098	
既存名簿 官報公示名称	ソルベント レッド-135	
5 物理化学性状(製造メーカーのMSDSより)		
外観	赤色微粉末	
密度	約1.1~1.8g/cm ³	
融点	306~318°C	
沸点	-	
蒸気圧	-	
対水溶解度	水に不溶	
6 有機溶媒への融解度 (g/100g-Solvent) (製造メーカーのMSDSより)		
メタノール	ほとんど溶けない	
ブタノール	ほとんど溶けない	
MEK	0.2%	
キシレン	0.2%	
7 製造方法		
<p>① テトラクロロ無水フタル酸に1,8-ナフタレンジアミンを加え、有機溶媒に溶解させて、昇温し、反応させる。</p> <p>② 冷却後、析出する結晶物を有機溶媒で洗浄する。</p> <p>③ 湯分散させ、洗浄した後、乾燥させて製品を得る。</p>		
		

事業者から提供のあったソルベントレッド135検体中のHCB含有量
 (国による分析結果)



GC/MS を用いたソルベントレッド 1 3 5 中 H C B 含有量測定例

I. GC/MS 測定条件

ガスクロマトグラフ (GC) : HP6890 (Agilent 社製)
 質量分析計 (MS) : Autospec-Ultima (Micromass 社製)
 カラム : ENV-5 MS (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m, 関東化学株式会社製)
 オープン温度 : 80 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 160 $^{\circ}$ C \rightarrow
 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C \rightarrow 40 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C
 注入口温度 : 280 $^{\circ}$ C
 キャリアーガス : ヘリウム (1.5 mL/min, 定流量モード)
 注入量 : 1 μ L (スプリットレス)
 トランスファーライン温度 : 280 $^{\circ}$ C
 イオン化方法 : 電子衝撃イオン化法
 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 $^{\circ}$ C
 イオン加速電圧 : 8 kV
 分解能 (10% valley) : 10000
 加速電圧スイッチング周期 : 0.59 秒
 設定質量数 : 表-1 に示す測定質量数を設定した。

表-1 設定質量数

測定対象化合物	m/z
HCB	283.8102 , 285.8072
$^{13}\text{C}_6$ -HCB	289.8303 , 291.8273
$^{13}\text{C}_{12}$ -TeCB	301.9626 , 303.9597

II. 試験溶液調製法

試料 0.01 g を硫酸で溶解し 50mL 定容とした。1 mL を分取しヘキサン 4 mL およびクリーンアップスパイク ($^{13}\text{C}_6$ -HCB) を既知量添加後液/液抽出を行いヘキサン層を分取した。この操作を 2 回繰り返す、得られたヘキサン層を約 1 mL に濃縮後、シリカゲルカートリッジ (スペルコ社製スペルクリン LC-Si 6 mL Glass Tube, 1 g) を用いてクリーンアップした。得られたヘキサン溶出液 10mL を濃縮した後、シリンジスパイク内標準物質 ($^{13}\text{C}_{12}$ -TeCB (#70)、ノナン溶液) を添加して 50 μ L とし、分析試験溶液とした。

III. 検量線の作成

HCB 標準溶液を段階的にノナンで調製した濃度範囲は、0.5 ng/mL-1000 ng/mL とした。検量線作成用標準溶液中の内標準の濃度は、全て $^{13}\text{C}_6$ -HCB が 10 ng/mL、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCB が 25 ng/mL とした。

IV. 定量及び確認

分析試験液から 1 μ L 分取して GC/MS に注入し、SIM クロマトグラムを描かせ、得られた SIM クロマトグラム上のピークの保持時間が同じであり、2 つのモニターイオンのピーク面積比が同位体の面積比に対して同等であれば HCB と同定し、定量した。

V. 結果及び考察

1. 分析条件の検討

ソルベントレッド 1 3 5 試料における H C B 分析 SIM クロマトグラムを図 1 に示す。

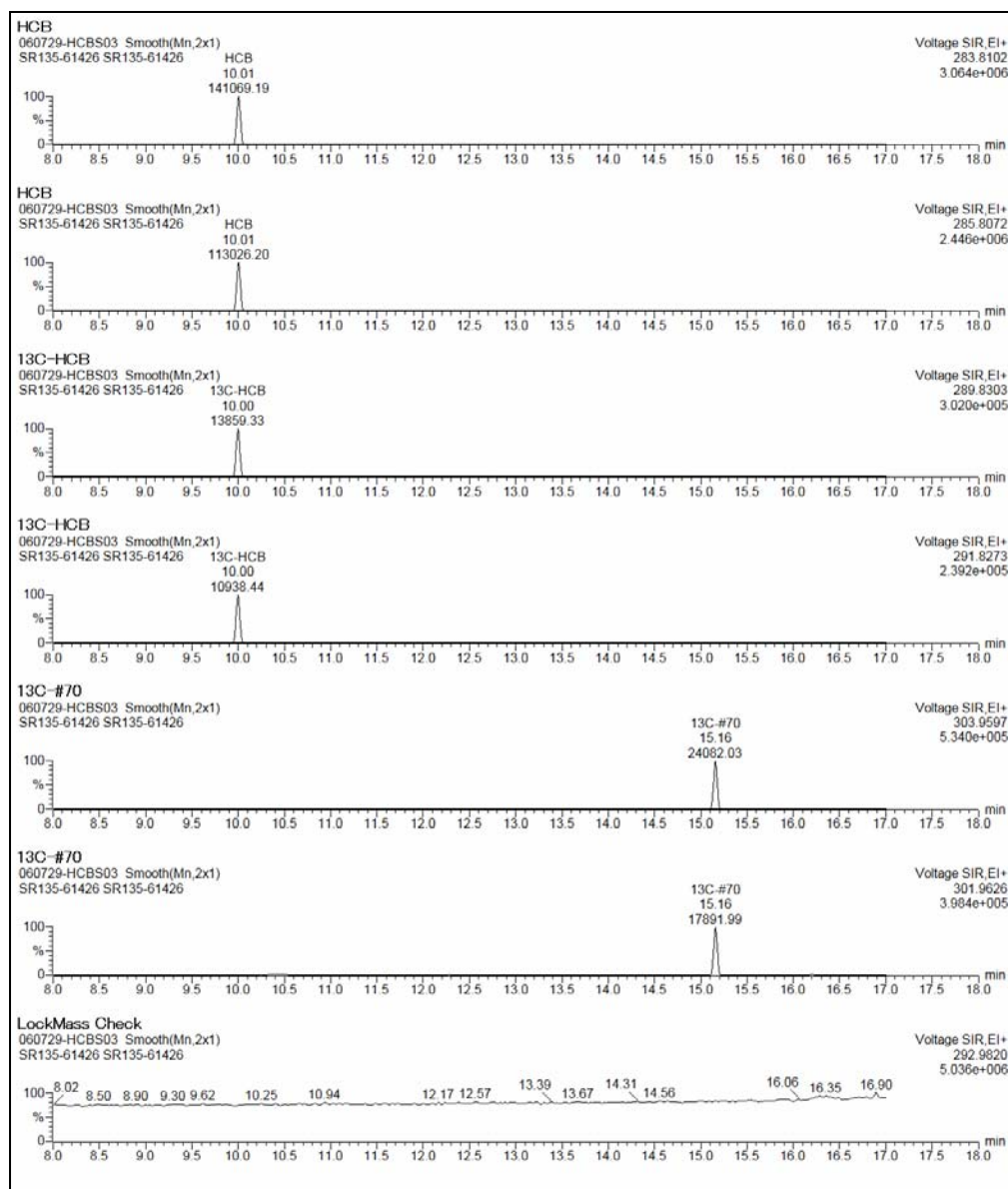


図 1 ソルベントレッド 1 3 5 試料中の H C B 分析 SIM クロマトグラム

図 1 における最下段のロックマスの変動チャートは、安定しておりクリーンアップ操作により試験液が良く精製できていることを示唆している。

2. 検量線及び定量限界

標準物質及びクリーンアップ内標準物質のピーク面積を求め、クリーンアップスパイク内標準物質に対する標準物質のピーク面積の比を算出した。このピーク面積比と注入した標準溶液中の標準物質とクリーンアップ内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度係数 (RRF) を算出した。RRF 値は検量線の全ての濃度について次の式 (1) によって算出した。

$$\text{RRF} = \frac{Q_{cs}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{cs}} \dots \dots \dots (1)$$

ここに，RRF：測定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：標準液中の測定対象物質の量（ng）
 A_s：標準液中の測定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

面積比対濃度比のプロットを図2に示す。

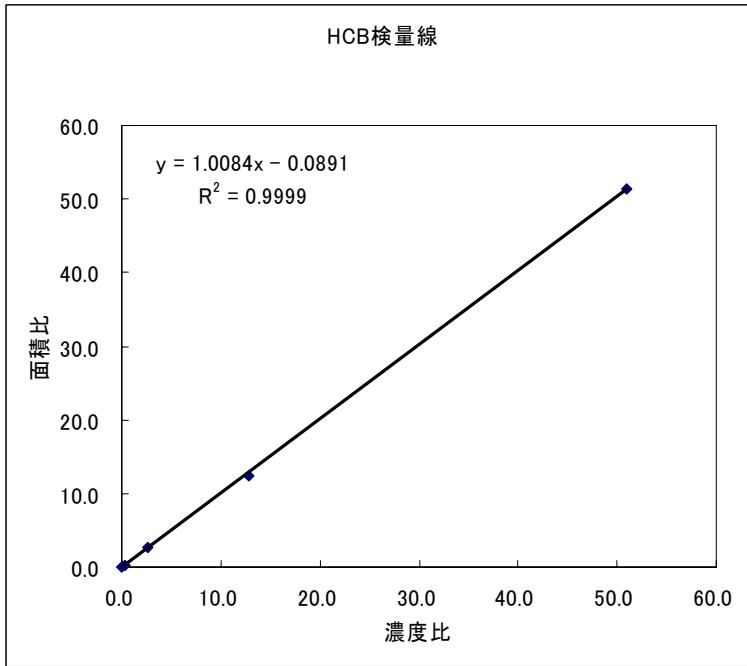


図2 HCB検量線

RRFの算出結果を表-2に示す。

表-2 RRF算出結果

検量線濃度 (ng/mL)	RRF
1020	0.907
255	0.876
51	0.905
5.1	0.939
0.51	0.872
RRF 平均値	0.89980
標準偏差	0.02718
CV(%)	3.0

図2に示したように、0.5 ng/mL~1000 ng/mLの範囲で、良好な直線性が得られた。また、RRFの変動係数も3%であり、低濃度から高濃度まで精度良く検量線が作成できていると考えられる。

定量限界は、HCBの濃度がBATレベルの1/10よりも十分に小さな最低濃度の検量線作製用標準溶液を用いて見積もった。定量限界は、最低濃度の検量線用試験溶液(0.5 ng/mL : n=5)の測定結果から、得られたピーク面積の標準偏差の10倍として求めた。その結果、試料濃度に換算(試料量0.01 g 定容量50 mL)すると定量限界は0.08 μg/gであった。定量限界はBATレベル(10 ppm)のおよそ1/125となるので、濃度の評価は十分に行うことができる。図3に最低濃度の検量線用試験溶液(0.5ng/mL)のSIMクロマトグラムを示す。

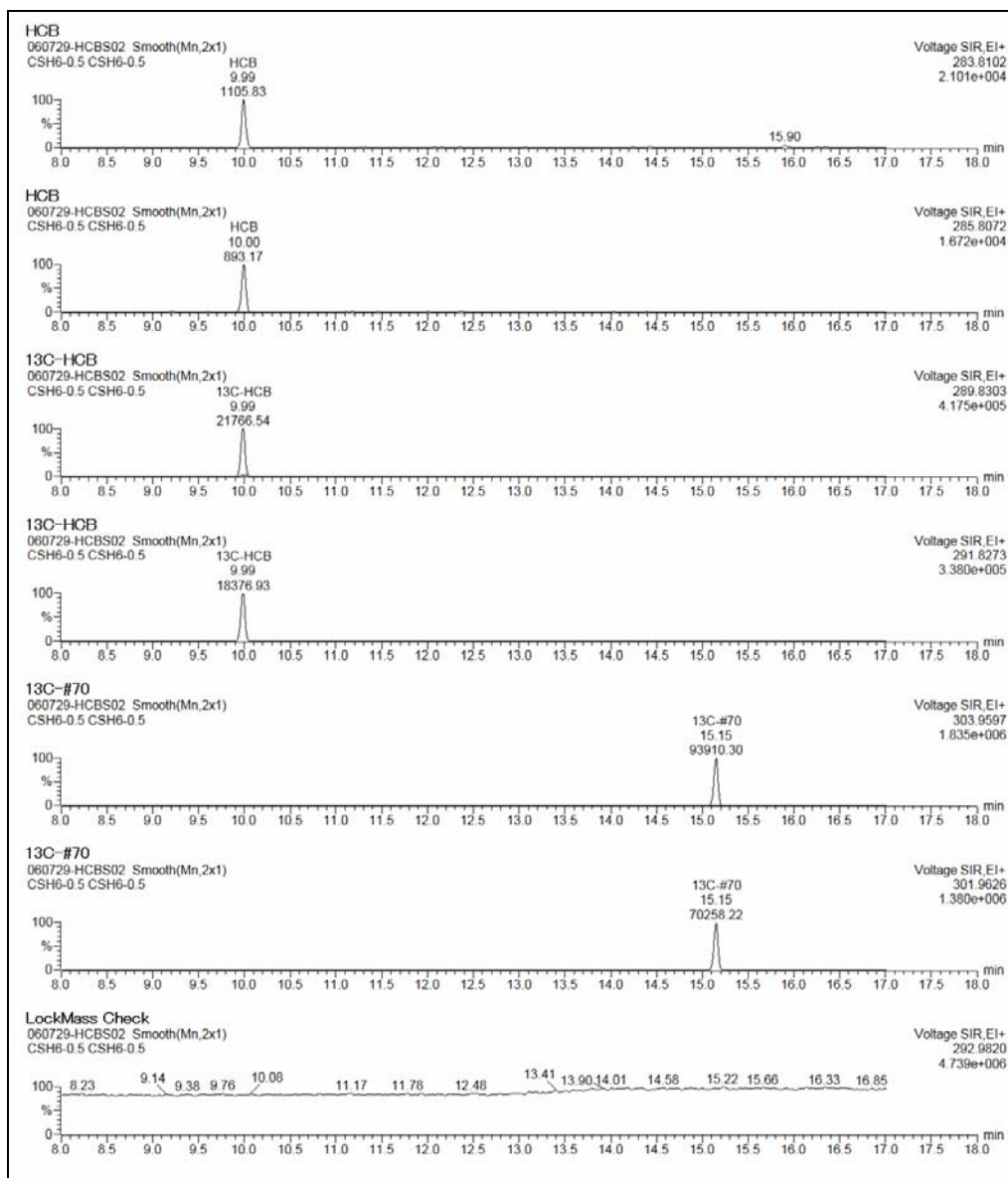


図3 最低濃度の検量線用試験溶液(0.5ng/mL)のSIMクロマトグラム

3. 定量方法

抽出液全量中の同定されたH C Bの量 (Q_i) は、それに対応する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内標準法で以下の式(2)によって求めた。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF} \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 Q_i : 抽出液全量中のH C Bの量 (pg)
 A_i : クロマト上のH C Bのピーク面積
 A_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積
 Q_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (pg)
 RRF : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度

得られたH C Bの量から、試料中の濃度を以下の式(3)によって算出した。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W} \times 10^{-6} \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 C_i : 試料中のH C Bの濃度 (ppm)
 Q_i : 抽出液全量中のH C Bの量 (pg)
 Q_t : 空試験でのH C Bの量 (pg)
 W : 試料量 (g)

VI. まとめ

1) 試料を硫酸に溶解し、内標準を用いて回収率補正を行う方法では、高感度に分析できることが分かった。

2) 本分析法の定量限界は 0.08ppm であった。