

有機顔料中に非意図的に副生する PCB の再分析の方法に関する検討について (中間とりまとめ案)

平成24年11月28日

有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・
経済的に低減可能なレベルに関する検討会

有機顔料中に副生する PCB の濃度について、分析方法によって大きく異なる値が得られる場合があったことを受け、本検討会は、有機顔料中の PCB 濃度を分析する際に留意すべき事項、及び、これまで関係省に提出された分析結果のうち再分析が必要なものがあるか検討を行った。有機顔料の製造・輸入事業者及び分析事業者からの報告を踏まえて検討した結果、以下のように取り扱うべきと結論する。

1. 分析方法によって大きく異なる値が得られる主な原因

分析方法によって、PCB 濃度が大きく異なる値が得られる主な原因は以下の2つがあると考えられる。

- (1) 測定機器に GC/ECD (ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器) を用いた場合は、有機顔料に含まれる他の化学物質と PCB との判別が難しく、PCB の正確な定量は困難である。(ただし、PCB のうちデカクロロビフェニルについては、GC/ECD でも他の化学物質と混同する可能性は低く定量に支障はないと考えられる。なお、デカクロロビフェニルについては、アルカリ処理で分解される可能性があることにも配慮が必要である。)
- (2) PCB のうち、モノクロロビフェニル及びジクロロビフェニルについては、分析の前処理において用いる硫酸によってスルホン化されやすく、前処理において試料に直接硫酸を添加した場合は PCB の一部が他の化学物質に変化し、実際よりも分析値が低くなる場合がある。したがって、特にこれらの PCB が主に副生する可能性のある有機顔料について、その PCB 含有量を正確に定量するためには、サロゲート物質を添加し、回収率を適切に補正して分析を行う等、前処理の手順や条件を適切に管理する必要がある。

2. これまでの報告のうち再分析が必要と考えられるものについて

上記1. を踏まえると、以下の(1)、(2)及び(3)に該当する分析方法に

より、有機顔料中の PCB の有無及びその含有量の確認を行ったものについては、その値が正確でない可能性がある。したがって、以下 3. で示す方法で再分析を行うことが適当である。

- (1) 分析の際、GC/ECD で測定を行ったもの（ただし、PCB のうちデカクロロビフェニルが主に副生すると考えられる有機顔料（別紙 1 参照）について、アルカリ処理を行わずに GC/ECD で測定を実施したものは除く。）。
- (2) モノクロロビフェニル及びジクロロビフェニルが副生する可能性が高い有機顔料（別紙 2 参照）の分析の際、前処理において試料に硫酸を直接添加して分析を行ったもの（但し、分析の際、サロゲート物質を添加し、回収率を適切に補正していると確認したものは除く。）。
- (3) 別紙 2 に記載されているもの以外の有機顔料で、溶媒や原料から推測してモノクロロビフェニル、ジクロロビフェニルが副生している可能性があるもののうち、分析の際、前処理において試料に硫酸を直接添加して分析を行ったもの（但し、分析の際、サロゲート物質を添加し、回収率を適切に補正していると確認したものは除く。）。

3. 再分析において留意すべき事項

有機顔料中の PCB の有無及びその含有量の再分析については早急に実施する必要があるため、当面の分析方法として以下の点に留意して分析を行うこととする。

- (1) 測定の際には、GC/LRMS（ガスクロマトグラフ／低分解能質量分析計）又は GC/HRMS（ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計）を用いて分析を行うこと（但し、PCB のうちデカクロロビフェニルが主に副生すると考えられる有機顔料（別紙 1 参照）については、アルカリ処理をしない場合には、GC/ECD で測定を実施する場合も許容する）。なお、LRMS を用いる場合は、有機顔料の構造等の情報を元に、非意図的に副生する PCB の異性体の種類（塩素化数）を想定し、あらかじめ該当する異性体の使用する装置における保持時間を確認した上で、分析を行うことが望ましい。
- (2) モノクロロビフェニル、ジクロロビフェニルが副生する可能性のある有機顔料（別紙 2 参照）の分析を行う場合には、前処理の際、あらかじめヘキサン等の有機溶媒を加えてから硫酸を加えること。分析操作の際、温度

上昇に注意すること。また、試料を溶解する際、5分以上振とうすることを目安とし、試料が完全に溶解したことを確認した上で、次の手順に進むこと。

なお、有機顔料中に副生する PCB の分析に当たっては、塩素置換数ごとの濃度を測定すること。また、分析結果の報告に当たっては以下の事項を明記すること。

<再分析結果の報告事項>

- PCB 総濃度及び塩素置換数ごとの濃度（可能であれば異性体ごとの濃度を記載すること）
- 前処理の手順を示すフロー図（再分析において留意すべき事項に関する手順については特に詳細に記載すること）
- 回収率の補正を行った場合は、サロゲート物質の種類、回収率、回収率の補正方法。なお、回収率が 20%を下回る場合は、再分析を実施すること。
- 定量に用いた標準物質の種類と検量線
- 検出器及びカラムの種類と測定条件

なお、以下の事項については、必要に応じ提出を求めることがあるため、記録を保持しておくこと。

- クロマトグラム（データ提出時には PCB の同定ピークを明示すること）
- 試料の組成（顔料の含有量、不純物量等）

4. 分析方法に関する今後の検討

今後、工業技術的・経済的に低減可能なレベルを定めた後に当該レベル以下に管理するため、事業者が継続的に実施可能な分析方法の検討を行う。

(別表1)デカクロロビフェニルが主に副生すると考えられる有機顔料

C.I.No	原料・構造等
Pigment Green7	構造:フタロシアニン
Pigment Blue76	構造:フタロシアニン

(別表2)モノクロロフェニル、ジクロロフェニルが副生する可能性の高い顔料

C.I.No	原料・構造等
Pigment Yellow12	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow13	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow14	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow17	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow55	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow83	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow87	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow124	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow152	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow170	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow172	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow176	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Orange13	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ(ピラゾロン)
Pigment Orange34	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ(ピラゾロン)
Pigment Orange72	原料:ジクロロベンジジン 構造:ベンズイミダゾロン
Pigment Red38	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ
Pigment Yellow3	原料:4-メチル-2-ニトロアニリン、o-クロロアニリン 構造:モノアゾイエロー
Pigment Yellow93	原料:メチル基、カルボニル基のついたクロロアニリン 構造:縮合アゾ
Pigment Yellow95	原料:メチル基、カルボニル基のついたクロロアニリン 構造:縮合アゾ
Pigment Yellow97	原料:4-クロロ-2,5-ジメトキシアニリン 構造:モノアゾイエロー
Pigment Yellow98	原料:4-クロロ-2-ニトロアニリン、4-クロロ-2-メチルアニリン 構造:モノアゾイエロー
Pigment Yellow128	原料:トリフルオロメチル基、カルボニル基等のついたクロロアニリン 構造:縮合アゾ
Pigment Yellow168	原料:o-クロロアニリン 構造:アゾイエローレーキ
Pigment Yellow191	原料:スルフォニル基、メチル基のついたクロロアニリン 構造:アゾイエローレーキ
Pigment Yellow191:1	構造:アゾイエローレーキ
Pigment Yellow214	原料:カルボニル基がついたクロロアニリン 構造:ジスアゾ
Pigment Orange36	原料:4-クロロ-2-ニトロアニリン 構造:ベンズイミダゾロン
Pigment Orange38	原料:カルボニル基がついたクロロアニリン 構造:ナフトールAS

ジクロロベンジジンを原料とするもの

それ以外

C.I.No	原料・構造等
Pigment Red4	原料:2-クロロ-4-ニトロアニリン 構造: β ナフトール
Pigment Red5	原料:4-クロロ-2,4-ジメトキシアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red8	原料:p-クロロアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red48:1	原料:4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 構造:アゾレーキレッド(モノアゾ)
Pigment Red48:2	原料:4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 構造:アゾレーキレッド(モノアゾ)
Pigment Red48:3	原料:4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸 構造:アゾレーキレッド(モノアゾ)
Pigment Red48:4	原料:(5-クロロ-4-メチル-2-スルホニルアニリン) 構造:アゾレーキレッド
Pigment Red53:1	原料:5-アミノ-2-クロロトルエン-4-スルホン酸 構造:アゾレーキレッド(モノアゾ)
Pigment Red58:2	原料:4-クロロ-3-スルフォニルアニリン 構造:アゾレーキレッド
Pigment Red58:4	原料:4-クロロ-3-スルフォニルアニリン 構造:アゾレーキレッド
Pigment Red144	原料:2,5-ジクロロアニリン 構造:縮合アゾ
Pigment Red146	原料:4-クロロ-2,5-ジメトキシアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red147	原料:5-クロロ-2-メチルアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red184	原料:メチル基、メトキシ基がついたクロロアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red187	原料:メトキシ基のついたクロロアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red202	原料:p-クロロアニリン 構造:キナクリドン
Pigment Red207	原料:o-クロロアニリン 構造:キナクリドン
Pigment Red209	原料:p-クロロアニリン 構造:キナクリドン
Pigment Red211	原料:メチル基、スルフォニル基のついたアニリン 構造:アゾレーキレッド
Pigment Red221	原料:カルボニル基がついたアニリン、2,5-ジクロロフェニレンジアミン 構造:縮合アゾ
Pigment Red238	原料:3-クロロ-5-メトキシアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Red242	原料:トリフルオロメチル基がついたアニリン、2,5-ジクロロフェニレンジアミン 構造:縮合アゾ
Pigment Red254	構造:ジケトピロロピロール
Pigment Red269	原料:3-クロロ-5-メトキシアニリン 構造:ナフトールAS
Pigment Violet23	構造:ジオキサジン
Pigment Blue15:1	構造:フタロシアニン
Pigment Blue15:2	構造:フタロシアニン
Pigment Blue15:4	構造:フタロシアニン
Pigment Green36	構造:フタロシアニン
Pigment Brown23	原料:4-クロロ-2-ニトロアニリン、2-クロロフェニレンジアミン 構造:縮合アゾ

それ以外