

有機顔料中の副生PCB への対応について

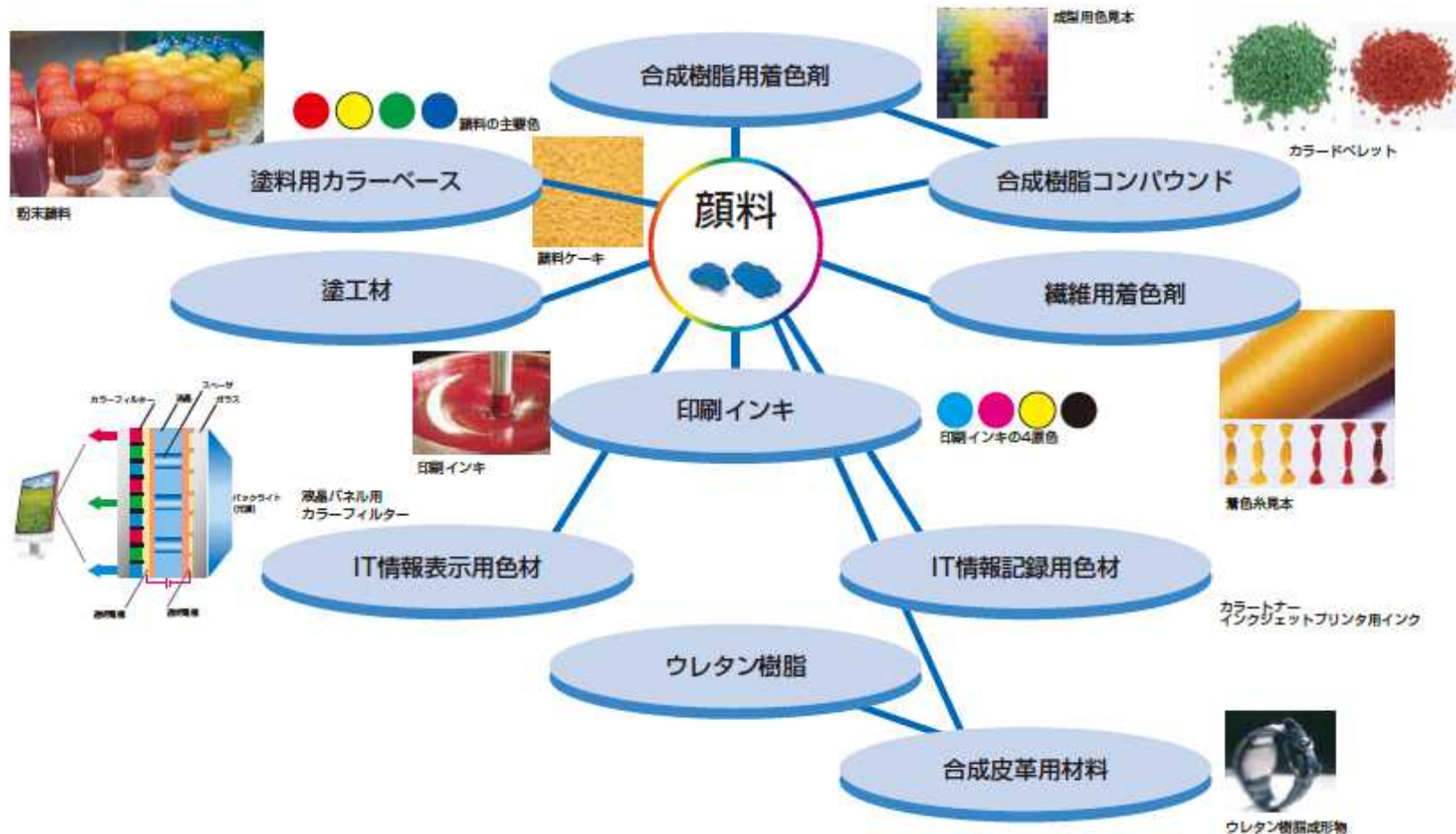
平成25年3月

経済産業省化学物質安全室

有機顔料とは

顔料とは着色に用いる粉末で水や油に不溶のものの総称。
このうち、有機顔料は有機化合物を成分とする顔料で、色彩の種類が多い。
有機顔料の主な用途は、印刷インキ、塗料、樹脂着色等。

顔料使用製品体系図



これまでの経緯(1)

- 昨年2月、化成品工業協会(「化成協」)から、一部の有機顔料に非意図的に副生したPCBが微量含有するという報告があった。
- これを受け、同年2月にPCBを副生する可能性のある有機顔料を製造又は輸入している事業者に対し、PCBの有無等について分析し、3省へ報告するよう要請(実態調査)。5月と8月に結果を取りまとめ公表(下表参照)。

品目数	PCB濃度 (ppm)									合計
	0.5以下	0.5超~1	1~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~50	50超	
第一次実態調査(23種:注)	58	25	50	16	6	4	9	9	7	184
第二次実態調査(23種以外)	320	23	15	4	3	1	2	1	0	369
合計	378	48	65	20	9	5	11	10	7	553

※8月30日付けプレスリリース資料より

- これらのうち、副生するPCBの含有量が国際的な基準(50ppm)を超えることが判明した有機顔料については、製造・輸入・出荷の停止、出荷先及び用途等についての報告、出荷先からの回収を直ちに指導(合計7件)。
- 並行して、「有機顔料中に副生するPCBに関するリスク評価検討会」を開催し、副生PCBを含有する有機顔料を使用した製品等に係るリスク評価を実施。現時点では当該製品の追加回収を行う必要はないと結論(5月)。
- その後、新たに、これまでと異なる方法でPCB濃度の再分析を行ったところ、1つの有機顔料について、国際的な基準値を超える値(最大1500ppm)が得られる場合があるとの報告があり、直ちに当該有機顔料の出荷の停止及び回収を指導(9月)。主な用途が化粧品原料だったことから、厚労省において、製品リスク評価を実施。回収等の特段の措置は必要ないと結論(10月)。

これまでの経緯(2): 分析方法に関する検討と再分析の要請

- 昨年9月に報告のあったピグメントイエロー12(最大1,500 ppm)については、当初の報告値は50 ppm以下であったが、これまでと異なる方法でPCB濃度の再分析を行ったところ、最大1,500 ppmという値が得られたもの。
- これを受け関係省は、有識者からなる検討会において、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提出された分析結果のうち再分析が必要なものについて検討を行い、11月に以下の結論をとりまとめた。
 - (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
 - ① 測定機器にGC-ECDを用いた場合には、有機顔料に含まれる他の化学物質との判別が難しく、PCBの正確な定量が困難である。
 - ② PCBのうち塩素数1~2のPCBについては硫酸によってスルホン化されやすいため、分析の前処理において試料に直接硫酸を添加した場合これらのPCBの一部が他の化学物質に変化し、分析値が低く出る場合がある。
 - (2) 再分析が必要と考えられるもの
 - ① 分析の際、GC/ECDで測定を行ったもの。
 - ② 塩素数1~2のPCBが副生する可能性が高い有機顔料について、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。
- これを踏まえ、11月30日付で、経産省から関係事業者に対し、分析方法について留意すべき点を明確にした上で、再分析の要請を行った。
- 再分析の結果、新たに6品目の有機顔料について50ppm超の副生PCBを含有しているとの報告があったところ。

50ppmを超える副生するPCB含有の報告があった有機顔料(1)

発出日	事業者名	顔料名	商品名	報告のあった測定値	当該商品の製造輸入量		主な用途
平成24年 2月10日	大日精化工業(株)	ピグメントレッド-2	ZA-855 レッド	37~58ppm	製造	2.9t (2011年)	紙用着色剤、繊維用着色剤
		ピグメントレッド-112	・ZA-862 レッド ・パーマネントレッドGY	16~121ppm	製造	1.0t (2011年)	紙用着色剤、塗料、印刷インキ
平成24年 2月16日	山陽色素(株)	ピグメントレッド-2	PERMANENT RED G-87	52ppm	輸入	1.0t (2010年度)	塗工紙、スタンプ印肉
平成24年 2月16日	山水色素工業(株)	α -(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-2- α -アセチルアセトアミド-6-エトキシベンゾチアゾール (汎用名称:ピグメントエロー-165)	FAST YELLOW F5G	208ppm	製造	2.2t (2010年度)	塗料、輸出
平成24年 2月28日	住化カラー(株)	ピグメントエロー-13	・DISAZO YELLOW 3GR-M ・DISAZO YELLOW 3GR-M-5	220ppm	輸入	0.4t (2011年度)	樹脂用着色剤、ゴム用着色剤
平成24年 3月16日	住化カラー(株)	ピグメントエロー-83	・SUMIKAPRINT FAST YELLOW HR-M ・SUMITONE FAST YELLOW HR-M-5 ・SUMIKAPRINT FAST YELLOW HR-T-2 ・SUMIKAPRINT FAST YELLOW HR-SP ・PY-2GN	52~280ppm	輸入	2.3t (2011年度)	印刷インキ、塗料、樹脂用着色剤
平成24年 4月16日	御国色素(株)	ピグメントレッド-2	FAST RED F2R (PR-2) POWDER	61ppm	輸入	0.9t (2010年度)	紙用着色剤、繊維用着色剤
平成24年 9月4日	山水色素工業(株)	ピグメントエロー-12	Pigment Yellow 1207	1,500ppm	製造	0.3t (2011年度)	化粧品原材料
	山陽色素(株)				販売		

50ppmを超えてPCBを含有するこれらの有機顔料については、当該有機顔料を製造輸入する事業者に対して、製造等の中止、製造等の場所や出荷先事業者等の報告、出荷先からの回収を指導した。

50ppmを超える副生するPCB含有の報告があった有機顔料(2)

発出日	事業者名	顔料名	商品名	報告のあった測定値	当該商品の製造輸入量	主な用途	
平成25年 2月21日	御国色素(株)	ピグメントオレンジー13	オレンジBO-01	1,000ppm	製造 0.07t (2012年度)	筆記具	
平成25年 3月11日	山水色素工業(株)	ピグメントエローー55	・SUIMEI YELLOW DRO-10	1,500ppm	製造	1.1t (2012年)	画材
	DIC(株)		・SYMULER Fast Yellow 4539		販売		
平成25年 3月14日	山水色素工業(株)	ピグメントエローー14	SUIMEI YELLOW GGNB	810ppm	製造	0.05t (2010年)	印刷インキ
		ピグメントエローー17	SUIMEI YELLOW 7G	700ppm	製造	0.08t (2012年)	インテリアファブリック用着色剤
		ピグメントエローー83	・SUIMEI YELLOW ERT ・SUIMEI YELLOW 5RT	2,000ppm	製造	0.2t (2012年)	印刷インキ、建材、樹脂用着色剤
		ピグメントオレンジー34	SUIMEI PYRAZOLONE ORANGE GR-N	190ppm	製造	0.01t (2012年)	画材

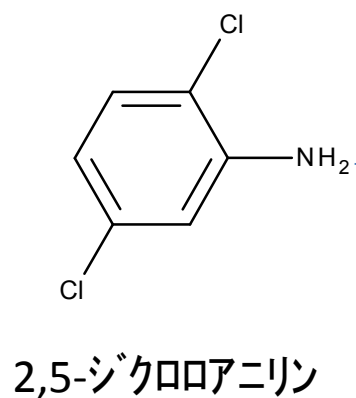
50ppmを超えてPCBを含有するこれらの有機顔料については、当該有機顔料を製造輸入する事業者に対して、製造等の中止、製造等の場所や出荷先事業者等の報告、出荷先からの回収を指導した。

(平成25年3月22日現在)

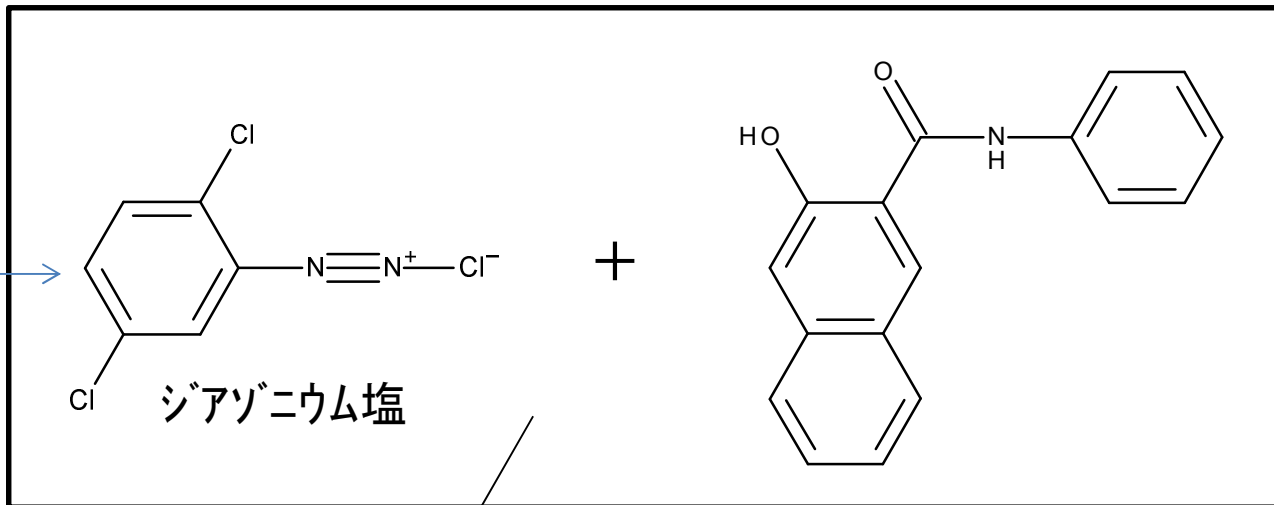
[参考]有機顔料の製造方法(1)

モノアゾ、ナフトールAS

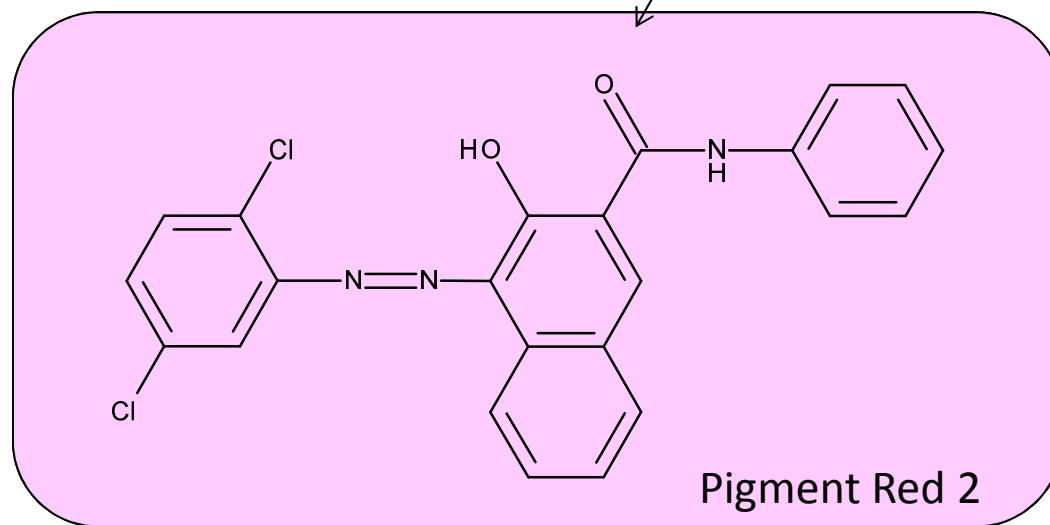
代表例
(Pigment Red 2)



HCl, NaNO₂
(ジアゾ化)

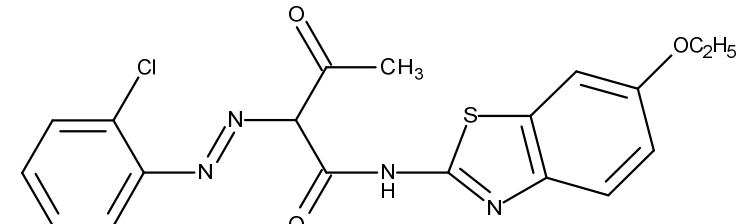
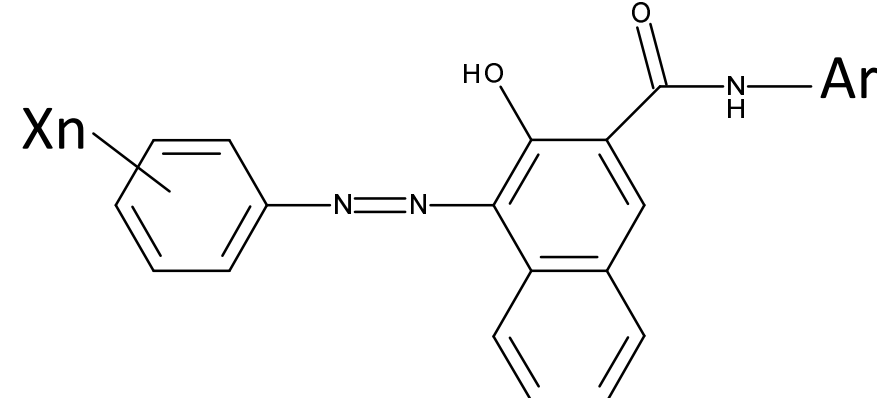
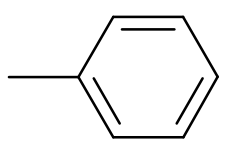
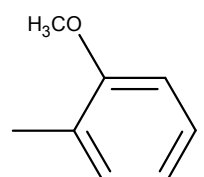
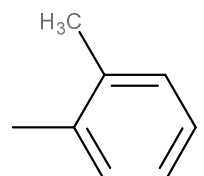


NaOH カップリング反応



[参考]有機顔料の製造方法(2)

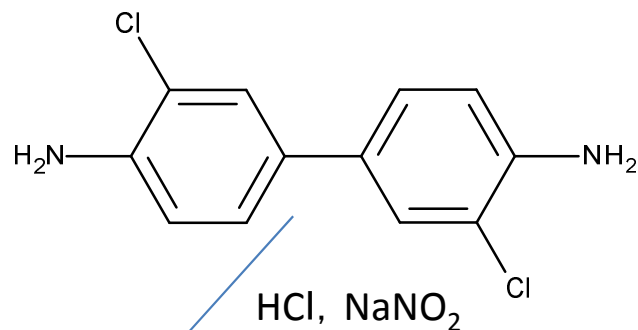
モノアゾ、ナフトールAS系(2)

構造式	C.I. Number	Xn	Ar
 <p>α-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-2-α-アセチルアセトアミド-6-エトキシベンゾチアゾール</p>	Pigment Yellow 165 (PY165)		
	Pigment Red 2 (PR2)	2,5-di Cl	
	Pigment Red 9 (PR9)	2,5-di Cl	
	Pigment Red 112 (PR112)	2,4,5-tri Cl	

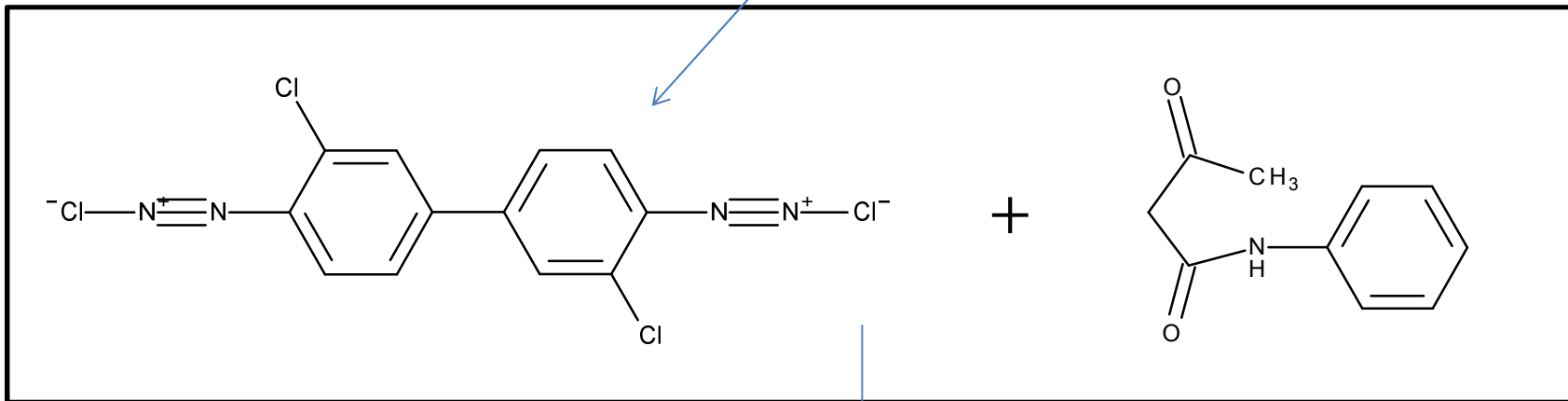
[参考]有機顔料の製造方法(3)

ジスアゾ、ピラゾロン系

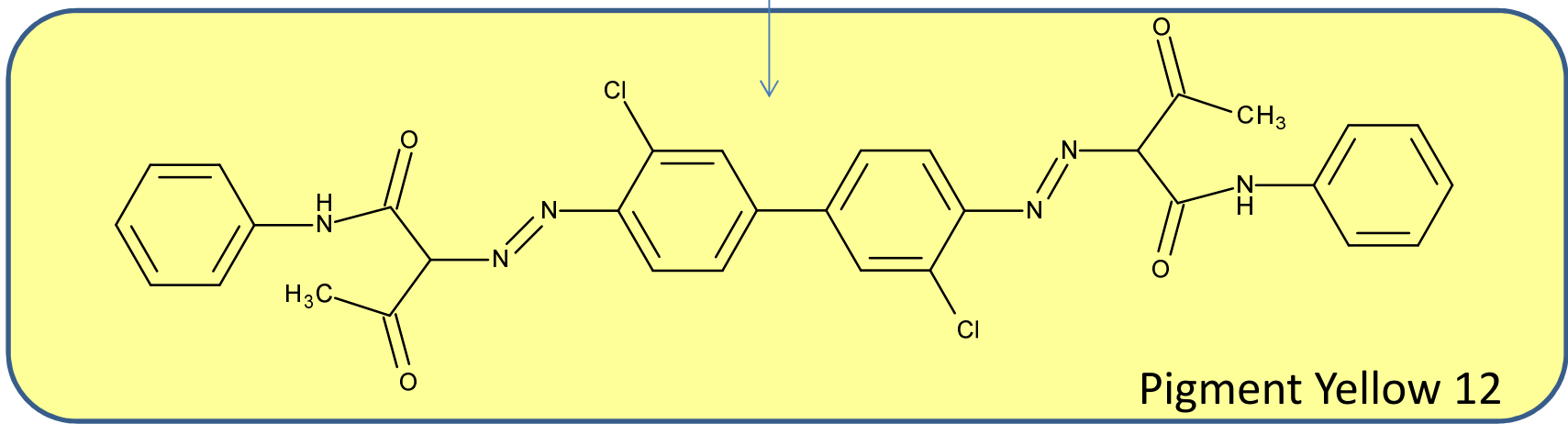
代表例
(Pigment Yellow 12)



3,3'-ジクロロベンジジン

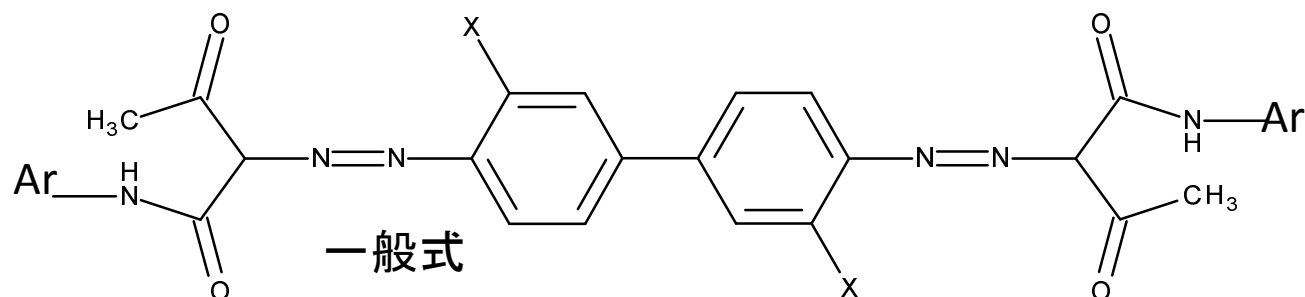


NaOH



[参考]有機顔料の製造方法(4)

ジスアゾ、ピラゾロン系



C.I. Number	X	Ar
Pigment Yellow 12 (PY12)	Cl	
Pigment Yellow 13 (PY13)	Cl	
Pigment Yellow 83 (PY83)	Cl	

[参考]有機顔料中に含まれるPCBの組成 (ピグメントイエロー55の例)

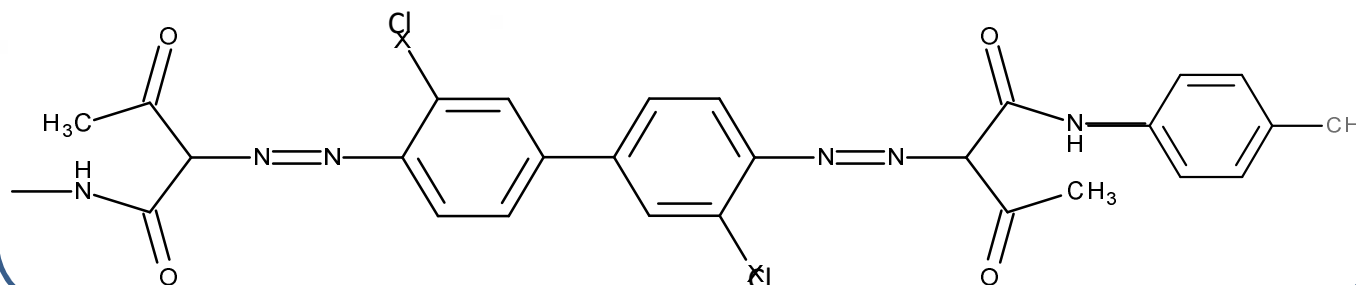
Pigment Yellow 55 SUIMEI YELLOW DRO-10

		実測濃度 ($\mu\text{g/g}$)	定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
ポリ塩化ビフェニル	MCBs	1.8	0.01
	DiCBs	1500	0.01
	TrCBs	0.09	0.01
	TeCBs	0.04	0.01
	PeCBs	N.D.	0.01
	HxCBs	N.D.	0.01
	HpCBs	N.D.	0.01
	OCBs	N.D.	0.01
	NCBs	N.D.	0.01
	DeCB	N.D.	0.01
	Total PCBs	1500	—
参考	DiCB #11	1500	0.01
	TrCB #35	0.07	0.01
	TeCB #52/#69	0.04	0.01

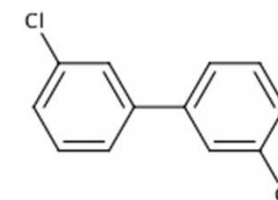
検出されたPCBの大部分がジクロロビフェニル

- 備考 1 ポリ塩化ビフェニルの実測濃度は定量下限未満の濃度はN.D.と記載した。
 2 確認された主要な PCB 異性体名とその濃度を、参考として示した。

Pigment Yellow-55



PCB#11



[参考]有機顔料中に含まれるPCBの組成 (ピグメントイエロー83の例)

Pig.Yellow 83 SUIMEI YELLOW ERT Lot No.21107(パウダー)

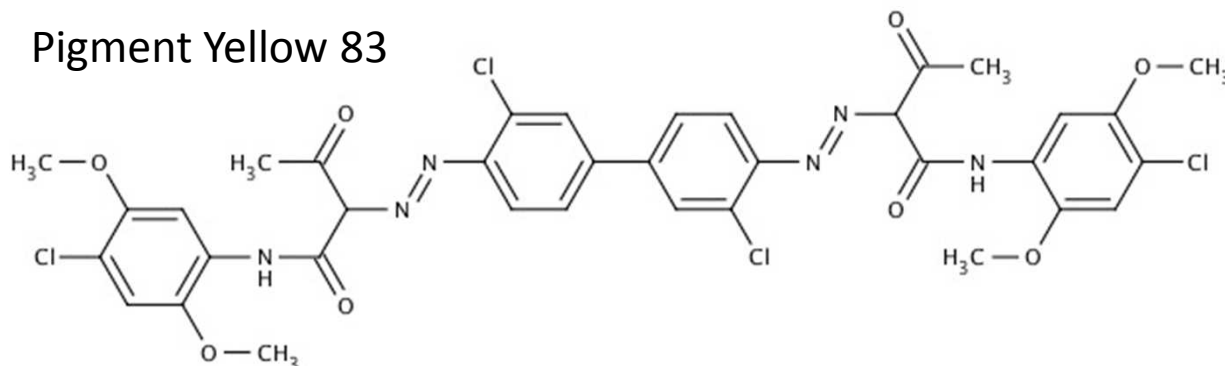
		実測濃度 ($\mu\text{g/g}$)	定量下限 ($\mu\text{g/g}$)
ポリ塩化ビフェニル	MCBs	0.35	0.01
	DiCBs	2000	0.01
	TrCBs	0.48	0.01
	TeCBs	0.05	0.01
	PeCBs	N.D.	0.01
	HxCBs	N.D.	0.01
	HpCBs	N.D.	0.01
	OCBs	N.D.	0.01
	NCBs	N.D.	0.01
	DeCB	0.02	0.01
Total PCBs		2000	—
参考	DiCB #11	2000	0.01
	TrCB #18	0.02	0.01
	TrCB #35	0.28	0.01
	TeCB #52/#69	0.05	0.01
	DeCB #209	0.02	0.01

検出されたPCBの大部分がジクロロビフェニル

備考 1 ポリ塩化ビフェニルの実測濃度は定量下限未満の濃度はN.D.と記載した。

2 確認された主要な PCB 異性体名とその濃度を、参考として示した。

Pigment Yellow 83



PCB#11

