

TCPA由来その他顔料及びフタロシアニン系顔料中の
副生HCBに係るBATレベルに関する報告書

平成19年4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】

第 部 検討の背景

- 1 . はじめに 3
- 2 . T C P A 由来その他顔料に係る検討の背景 3
- 3 . フタロシアニン系顔料に係る検討の背景 3
- 4 . 副生する特定化学物質に係る考え方 4

第 部 T C P A 由来その他顔料の B A T レベルについて

- 1 . T C P A 由来その他顔料の概要 6
- 2 . B A T レベル検討に当たっての考え方 6
- 3 . H C B 含有量 7
- 4 . T C P A 由来その他顔料の製造工程における H C B の副生 7
- 5 . T C P A に係る B A T レベルを前提とした場合の H C B 含有量 8
- 6 . T C P A 由来その他顔料の製造工程における H C B 低減対策 8
- 7 . T C P A 由来その他顔料中の H C B に係る B A T レベル 9
- 8 . B A T レベルの位置付けと今後の扱い 10
- 9 . T C P A 由来その他顔料の製造工程で除去される H C B の適正処理 10
- 10 . T C P A 由来その他顔料中の H C B 分析技術 11

第 部 フタロシアニン系顔料の B A T レベルについて

- 1 . フタロシアニン系顔料の概要 14
- 2 . H C B 含有量 14
- 3 . フタロシアニン系顔料の製造方法 15
- 4 . フタロシアニン系顔料の製造工程における H C B の副生 16
- 5 . フタロシアニン系顔料の製造工程における H C B 低減対策 17
- 6 . フタロシアニン系顔料中の H C B に係る B A T レベル 21
- 7 . B A T レベルの位置付けと今後の扱い 23
- 8 . フタロシアニン系顔料の製造工程で除去される H C B の適正処理 24
- 9 . フタロシアニン系顔料中の H C B 分析技術 24

- 【別紙 1】本報告書に係る委員会の開催経緯 25

【別紙 2】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 3】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 4】ピグメントエロー 1 1 0 の概要	30
【別紙 5】ピグメントエロー 1 3 8 の概要	31
【別紙 6】事業者から提供のあったピグメントエロー 1 1 0 サンプル中の H C B 含有量 (国による分析結果)	32
【別紙 7】事業者から提供のあったピグメントエロー 1 3 8 サンプル中の H C B 含有量 (国による分析結果)	33
【別紙 8】G C / M S を用いた T C P A 由来その他顔料中 H C B 含有量測定 例	34
【別紙 9】ピグメントグリーン 7 の概要	39
【別紙 10】ピグメントグリーン 3 6 の概要	40
【別紙 11】事業者から提供のあったピグメントグリーン 7 サンプル中の H C B 含 有量 (国による分析結果)	41
【別紙 12】事業者から提供のあったピグメントグリーン 3 6 サンプル中の H C B 含有量 (国による分析結果)	42
【別紙 13】G C / M S を用いたフタロシアニン系顔料中 H C B 含有量測定 例	43

(注：本委員会では、企業に対するヒアリングを通じて、今回の報告書案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案では明らかにしていない。)

第 部 検討の背景

1. はじめに

本報告書は、厚生労働省、経済産業省及び環境省（以下「3省」という。）が設置した「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」（以下単に「委員会」という。）における、平成18年11月以降の検討成果についてまとめたものである。

ヘキサクロロベンゼン（以下「HCB」という。）の副生事案及び委員会の設置等に係る一連の経緯については、平成18年11月9日に公表された「TCPA及びソルベントレッド135中の副生ヘキサクロロベンゼンに係るBATレベルに関する報告書」（以下「第1次報告書」という。）の第 部を参照されたい。また、本報告書に係る委員会の開催経緯及び委員名簿については別紙1のとおりである。

2. TCPA由来その他顔料に係る検討の背景

第1次報告書では、化学物質中の副生HCBに係る技術的・経済的に達成可能なレベル（以下「BATレベル」という。）として、テトラクロロ無水フタル酸（以下「TCPA」という。）について200ppm、TCPAを原料とする染料・顔料のうちソルベントレッド135（以下「SR135」という。）について10ppmを提案している。3省は、この報告を踏まえ、SR135以外のTCPAを原料とする染料・顔料（以下「TCPA由来その他顔料」という。）についても、SR135のBATレベルである「10ppm」を当面BATレベルとみなすことが適当であるとの考えを明らかにするとともに、現状10ppmを超えてHCBを含有することが明らかなTCPA由来その他顔料については、「10ppm」をBATレベルとすることの妥当性について更に検討することとした。

この方針を踏まえ、委員会は第1次報告書とりまとめの後、10ppmを超えてHCBを含有することが確認されているTCPA由来その他顔料の製造・輸入者からヒアリングを行い、当該TCPA由来その他顔料に係るBATレベルを検討した。本報告書の第 部は、その検討結果をまとめたものである。

3. フタロシアニン系顔料に係る検討の背景

一方、平成18年3月に、ピグメントブルー15（官報公示番号5-3299、CAS No.149-14-8）を塩素化して製造される顔料又は染料（以下「フタロシアニン系顔料」という。）についても副生HCBが含まれていることが明らかとなった。

このため3省は、平成18年4月6日付けで、フタロシアニン系顔料の製造者及び輸入者に対し、フタロシアニン系顔料中のHCBに係るBATレベルの設定の

必要性について委員会において検討し、必要と認められる場合は速やかにBATレベルを策定する方針を明らかにした。また、BATレベルの設定・適用がなされるまでの間は、各事業者において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。

委員会は、第1次報告書とりまとめの後、上記2.の検討と並行して、フタロシアニン系顔料の製造・輸入者からもヒアリングを行い、フタロシアニン系顔料に係るBATレベルを検討した。その検討成果について、本報告書の第 部 にまとめている。

4. 副生する特定化学物質に係る考え方

副生する第一種特定化学物質に係る考え方（BATの考え方に基づく対応）については、第1次報告書の第 部 2.等に示しているとおりであるが、本報告書においても検討の前提となるものであるため、以下に再掲する。

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」（BAT：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「BATレベル」という。）まで低減すべきとの考えに立っている（BATに関する考え方の詳細については別紙2及び別紙3参照）。

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。

第 部 T C P A 由来その他顔料の B A T レベルについて

1 . T C P A 由来その他顔料の概要

今回の検討（ヒアリング）の対象となった、10ppm を超えて H C B を含有することが確認されている T C P A 由来その他顔料は、以下の 3 つである。

ピグメントエロー 1 1 0（官報公示番号 5-3185、CAS No.5590-18-1）

ピグメントエロー 1 3 8（官報公示番号 5-5281、CAS No.30125-47-4）

ピグメントレッド 2 5 7（官報公示番号 5-5746、CAS No.117989-29-4、70833-37-3）

しかしながら、については、現在事業者において代替品への転換の取組が進められており、当該顔料の取扱いを止める方針である旨の報告がなされたため、委員会としてその B A T レベルについては検討しなかった。

ピグメントエロー 1 1 0（以下「P Y 1 1 0」という。）及びピグメントエロー 1 3 8（以下「P Y 1 3 8」という。）の構造式及び物理化学性状等については、それぞれ別紙 4 及び別紙 5 のとおりである。また、その国内出荷量は、2005 年度の実績で P Y 1 1 0 が数百トンであり、P Y 1 3 8 が 100 トン程度である。

P Y 1 1 0 及び P Y 1 3 8 は、単独又は他の顔料と混合される形で、プラスチック製品の着色、塗料及びインキに用いられている。この着色樹脂の主な用途としては、プラスチック製品については建築用資材、日用雑貨等、塗料は自動車外装用等である。これら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、事業者においても最終用途をかんがみ、念のため確認を行っている。

一般に染料・顔料については、色相等の兼ね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が多く、当該顔料についても、耐候性等の理由から P Y 1 1 0 や P Y 1 3 8 に匹敵する性能を有する顔料は開発されておらず、代替品はない状況である。

2 . B A T レベル検討に当たっての考え方

第 1 次報告書では、H C B は T C P A の製造工程において副生しており、S R 1 3 5 に含まれる H C B は原料 T C P A の合成過程で副生した H C B が残留したものであること、したがって S R 1 3 5 中の H C B 削減のためには、原料 T C P A 中の H C B を削減することが最も効果的かつ効率的な対策であることを示している。この下で、T C P A の B A T レベル（200ppm）を前提とし、S R 1 3 5 の B A T レベルとして「10ppm」を導いている。

本報告書における T C P A 由来その他顔料の B A T レベルについては、こうした第 1 次報告書の検討結果を踏まえ、

まず、各顔料の製造工程において H C B が副生していないかどうか確認する。その上で、T C P A の B A T レベルを前提とした各種顔料中の H C B 含有量（すなわち、200ppm 以下の T C P A を原料とした場合に T C P A 由来その他顔料中の H C B 含有量がどの程度になるか）を事業者からの情報を基に検討する。

原料 T C P A 中の H C B 含有量の低減以外に効果的な H C B 削減対策があればそれも考慮する。

という方針で検討を行った。

3 . H C B 含有量

P Y 1 1 0 及び P Y 1 3 8 中の H C B 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、これらの在庫を所有する事業者から試料の提供を得て国が行った分析結果が得られている(別紙 6 及び別紙 7 参照)。その結果によれば、P Y 1 1 0 中には 34 ~ 190ppm (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。)、P Y 1 3 8 中には 52 ~ 94ppm の H C B 含有が確認されている。

なお、事業者から提示された H C B 含有量の分析値と国による分析値が異なる場合が見られているが、その原因としては以下が考えられる。

顔料からの H C B 抽出操作の違い

ほとんどの製造事業者や分析機関は、顔料を濃硫酸に溶解後にヘキサンを用いて液-液抽出を行っているが、一部の分析機関では、顔料に直接有機溶媒を加え超音波を行っている。溶媒を用いた超音波抽出の場合、顔料内部の H C B が十分に抽出されないため、硫酸溶解の場合と比較し、低い値となる傾向がある。

検量線の濃度範囲外

検量線の濃度範囲外で定量したことにより、国の分析結果よりも高い分析値が報告されているものもあった。

以上、分析値の誤差の原因を踏まえ、B A T 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統一的な方法を示すことが適当と考えられる(後述 10. 参照)。

4 . T C P A 由来その他顔料の製造工程における H C B の副生

事業者からの報告に基づき検討した結果、P Y 1 1 0 及び P Y 1 3 8 については、S R 1 3 5 の場合と同様、これらの製造工程における H C B の副生の事実は

確認されておらず、原料TCPAに含まれているHCB（の一部）がそのまま各顔料中に残存するものと考えられる。

5. TCPAに係るBATレベルを前提とした場合のHCB含有量

(1) PY110

関係事業者からの情報では、HCB含有量がBATレベル（200ppm）以下のTCPAを原料として使用した場合、PY110中のHCB含有量を10ppm以下まで低減させることが可能であることが試験等の結果により明らかになっている。しかし、200ppm以下のTCPAの使用に当たっては、原料変更に伴う製造ラインの見直し等の検討課題があるため、2007年末を目標として実用化に向けた取組を行っていく旨の報告がなされた。

(2) PY138

関係事業者からの情報では、現在原料として使用しているTCPA中のHCB含有量は1000～2000ppmと比較的高く、PY138の各国・各地域への安定供給を維持するため当該HCB含有レベルのTCPAを少なくとも1年分、確保している状況にある。BATレベル以下のTCPAの使用がPY138中のHCB含有量の低減に効果的であると推察されるが、HCB含有量が少ないTCPAを原料として使用した場合の具体的な低減可能性については、今後半年程度を目途にBATレベル以下のTCPAの使用がPY138の製造工程やPY138自体の品質へ及ぼす影響等を確認するための試験等を行って結果を出す予定であり、また、BATレベル以下のTCPAの使用に当たっては、安定した品質の原料が安定して供給されることが最大の課題である旨の報告がなされた。

6. TCPA由来その他顔料の製造工程におけるHCB低減対策

(1) PY110

関係事業者から、PY110製造工程における洗浄の回数を増やすことで、HCBの削減に効果があるとの報告がなされている。しかし、洗浄回数の追加のみでは大幅なHCB量の削減はできないため、HCBの効果的な削減にはまずHCB含有量の低いTCPAを使用することが不可欠で、これに洗浄工程の改善を組み合わせることでより効果的・効率的に削減を図ることが重要となる。

(2) PY138

HCBの削減効果という点では、実験的にPY138を芳香族系有機溶剤やハロゲン系溶剤による洗浄を試みた結果として、10数ppm程度のHCB量の削減が観察されたとの報告がなされている。しかしながら、これらの溶剤を新たに導入することは労働安全、火災防災及び環境への影響の観点から望ましいものではな

い。このため、P Y 1 3 8 については、H C B 含有量の低いT C P A の使用以外に効果的な削減策は報告されていない。

7 . T C P A 由来その他顔料中のH C B に係るB A T レベル

P Y 1 1 0 及びP Y 1 3 8 に係るH C B 削減対策としては、S R 1 3 5 と同様に、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。ヒアリングによると、T C P A のB A T レベルであるH C B 含有量 200ppm 以下のT C P A を原料として用いた場合、P Y 1 1 0 については、H C B 含有量を 10ppm まで低減させることが技術的に可能であることが確認された。さらに、上記5 . (1) に述べたとおり、関係事業者は、2007 年末までに供給するP Y 1 1 0 中のH C B 含有量として「10ppm」を達成するとの目標及びそれが達成可能であるとの見通しを明らかにしていること等から、10ppm が経済的にも可能であると考えられる。

一方、P Y 1 3 8 については、現時点ではB A T レベルを満たすT C P A を使用した場合に達成可能なH C B 含有量が具体的に明らかになっていないものの、少なくともH C B 含有量の少ないT C P A の使用がP Y 1 3 8 中のH C B の削減に効果的であることについては確認されている。関係事業者は今後、B A T レベル以下のT C P A を使用した製造スケールでの試験を重ねた上で、当該T C P A の安定的な調達及びP Y 1 3 8 の品質安定性を確認し、当該T C P A 使用の実用化に向けた検討を行っていくとしている。このように現時点では詳細が明らかではなく、今後の事業者における検討等を見極める必要があるものの、これまでP Y 1 3 8 の原料として使用されているT C P A のH C B 含有量は 1000 ~ 2000ppm と比較的高い濃度のものであることが確認されていることから、これをB A T レベル相当のT C P A に切り替えることにより、P Y 1 3 8 中のH C B 含有量を現状よりも削減することは十分に可能であると推察される。

以上より、P Y 1 1 0 については、S R 1 3 5 や他のT C P A 由来顔料・染料と同様に、10ppm をH C B 含有量に係るB A T レベルとして設定することが妥当である。一方、P Y 1 3 8 については、H C B 低減方策の内容などは基本的に他のT C P A 由来顔料と同じ状況であり、現時点ではそれを結論付けるための十分な情報がないものの10ppm をB A T レベルとして設定することが望ましい。10ppm がB A T として実現可能な水準かどうか見極めるため、今後の事業者の検討内容等を踏まえて更に精査する必要がある。それまでの間は、引き続き事業者が自主管理による継続的な副生H C B の低減化を図り、国においてもその実施状況を適切にフォローしていくことが適当である。

8．B A Tレベルの位置付けと今後の扱い

第1次報告書に示したとおり、B A Tレベルの適用後は、当該B A Tレベルを超えてH C Bを含有するT C P A由来その他顔料を製造・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。上記7．までの検討結果から、T C P A由来その他顔料については、P Y 1 3 8を除き、第1次報告書で提案されたソルベントレッド1 3 5のB A Tレベルである「10ppm」を適用して差し支えないことが明らかとなった。

以上より、第1次報告書の結論と併せて、P Y 1 3 8を除き、全てのT C P A由来顔料について「10ppm」をB A Tレベルとすることを改めて提案する。なお、P Y 1 3 8については、関係事業者は、200ppm以下のH C B含有レベルのT C P Aの利用可能性について早期に検討して国に報告するとともに、3省においては、こうした事業者の検討の状況を逐次把握し、10ppmがB A Tとして実現可能な水準かどうか見極め、必要に応じ再度委員会に諮る等適切に対応することが必要である。

なお、10ppmのH C B含有レベルを達成するためには、200ppm(B A Tレベル)以下のT C P Aが安定的に供給されることが不可欠であることから、S R 1 3 5の場合と同様にB A Tレベルの適用までには一定の周知期間を置くことが適当である。

一方、T C P A由来その他顔料メーカーにおいては、当該B A Tレベルの公表、適用以降も、B A TレベルにかかわらずH C B含有量ができるだけ低いT C P A由来その他顔料が恒常的に供給されるよう、不断の努力を期待する。

国においては、今回のB A Tレベルの施行の後も引き続き関連情報の収集に努めるとともに、必要に応じ、本検討委員会において、新たに得られた情報を踏まえB A Tレベルの検討・見直し等を行うことが適当である。

さらに、T C P A由来その他顔料の使用者(例えば当該顔料を用いて樹脂等を着色する事業者)においては、H C Bが第一種特定化学物質であることを十分に認識し、当該B A Tレベルより更に含有量の少ない顔料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．T C P A由来その他顔料の製造工程で除去されるH C Bの適正処理

T C P A由来その他顔料(今回検討したP Y 1 1 0及びP Y 1 3 8以外のT C P A由来その他顔料も含む)の製造工程で、原料T C P A中に含まれる副生H C Bのうち大部分が反応溶媒(反応後ろ液)中に移行することが想定される。T C P A由来その他顔料製造事業者は、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、反応後のTCPA由来その他顔料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. TCPA由来顔料中のHCB分析技術

第1次報告書においては、SR135が多くの有機溶媒に不溶であること等を踏まえSR135中のHCB分析法を提案している（第1次報告書第10.及び同別紙10参照）。この分析法は、基本的に（SR135以外の）TCPA由来その他顔料についても適用することが適当であると考えられ、上記3.で述べた分析法の違いに起因する分析結果のばらつきの解消にも資するものであるため、改めて「TCPA由来顔料中のHCB分析技術」として以下に示す。

TCPA由来顔料中に含有されるHCB定量分析は、定量限界としてBATレベル(10 ppm)の1/10(1 ppm)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。

TCPA由来顔料は、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や超音波抽出では、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る可能性がある。

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8参照）。

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は第一種特定化学物質であるので、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。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、TCPA由来顔料を硫酸に溶解し、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TCPA由来顔料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の回収率が低下す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。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。内標準物質については、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、 α -HCH(リンデン)等を用いることができる。GC/MS(SIM)分析には $^{13}\text{C}_6$ 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

測定条件の設定

クロマトグラム上でHCB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、HCB以外の化合物も存在するので注意が必要である。HCB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 $^{13}\text{C}_6$ -HCBを使用する場合、低分解能GC/MS分析では、HCB由来の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HCB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、 $^{13}\text{C}_6$ -HCB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。

検量線の作成

あらかじめ調製された検量線作成用HCB標準溶液の一定量をGCに注入し、得られたHCB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、TCPA由来顔料試料量、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。

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。

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。

第 部 フタロシアニン系顔料の B A T レベルについて

1 . フタロシアニン系顔料の概要

今回の検討（ヒアリング）の対象となったフタロシアニン系顔料は、以下の 3 つである。

ピグメントグリーン 7（官報公示番号 5-3315、CAS No.1328-53-6、14832-14-5）

ピグメントグリーン 3 6（官報公示番号 5-3318、CAS No.14302-13-7、68512-13-0）

ピグメントブルー 7 6（官報公示番号 5-6613、CAS No.68987-63-3）

しかしながら、については、事業者から、現在は新規の製造を行っていないこと及び将来的に取扱いを止めることも視野に入れて検討中である旨の報告があったため、委員会としてその B A T レベルについては検討しなかった。

ピグメントグリーン 7（以下「P G 7」という。）及びピグメントグリーン 3 6（以下「P G 3 6」という。）の構造式及び物理化学性状等については、それぞれ別紙 9 及び別紙 10 のとおりである。また、その国内出荷量は、2005 年度の実績で P G 7 について約 1,200 トンであり、P G 3 6 については約 300 トンである。

P G 7 及び P G 3 6 は、ともに塗料、インキ、樹脂製品の着色剤及び液晶用のカラーフィルタ用顔料としての使用や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。これら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、事業者においても最終用途をかんがみ、念のため確認を行っている。

現在、耐候性、耐熱性等の性能面においてこれらの顔料ほど優れているものは無く、その色彩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困難である。

2 . H C B 含有量

P G 7 及び P G 3 6 中の H C B 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、これらの在庫を所有する事業者から試料の提供を得て国が行った分析結果が得られている（別紙 11 及び別紙 12 参照）。その結果によれば、P G 7 中には 0.54 ~ 220ppm、P G 3 6 中には 0.32 ~ 11ppm の H C B 含有が確認されている。

なお、事業者から提示された H C B 含有量の分析値と国による分析値が異なる

場合が見られているが、その原因としては以下が考えられる。

顔料からのH C B抽出操作の違い

ほとんどの製造事業者や分析機関は、顔料を濃硫酸に溶解後にヘキサンを用いて液-液抽出を行っているが、一部の分析機関では、顔料に直接有機溶媒を加え超音波を行っている。溶媒を用いた超音波抽出の場合、顔料内部のH C Bが十分に抽出されないため、硫酸溶解の場合と比較し、低い値となる傾向がある。

定量方法の違い

絶対検量線法の場合、内標準物質を添加し内標準法で定量している場合と比較し低めの値となる傾向が見受けられた。H C Bの回収率がよければ、特に問題は無いが、内標準物質を使用しない場合、回収率の補正ができないことが理由として挙げられる。また、内標準物質として、 $^{13}\text{C}_6$ -H C Bを使用している場合、低分解能GC/MS分析では、H C B由来のイオンが干渉するため測定質量数の設定には注意が必要である。 $^{13}\text{C}_6$ -H C Bを使用した場合、高分解能GC/MSを用いた国の分析結果との差が大きくなる傾向がある。これは、先述のイオンの干渉による影響によるものであると考えられる。

試料濃度が低いこと

試料濃度が低い場合、国の分析結果との差が大きくなる傾向がある。これは、検量線の切片の処理の仕方や、機器の感度により、安定して分析ができていないためと考えられる。抽出液が、検量線の一番低い濃度に近い場合、あるいは、それ以下の場合、試料量や、途中の分取量などを見直す必要があると思われる。

以上、分析値の誤差の原因を踏まえ、B A T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統一的な方法を示すことが適当と考えられる(後述9. 参照)。

3. フタロシアニン系顔料の製造方法

(1) 製造方法の概要

まず「ブルークルード(銅フタロシアニククルード)」と呼ばれる青色顔料の粗原料を製造し、これを塩素化することによりP G 7が、塩素化及び臭素化することによりP G 3 6が、それぞれ製造される。事業者によって、ブルークルードの製造からP G 7又はP G 3 6の顔料化までを自社で行う場合と、他社から購入したブルークルードを原料としてP G 7又はP G 3 6の製造を行う場合等がある。

(2) ブルークルードの製造

ブルークルードについては、大別して以下の二つの製法がある。

尿素法

無水フタル酸に尿素及び塩化銅を加えて反応させてブルークルードを製

造する方法。反応の過程で、無水フタル酸からフタルイミド等の中間体を経てブルークルードが製造される。

フタロジニトリル合成法

フタロジニトリルに塩化銅を反応させてブルークルードを製造する方法。

(3) ブルークルードの塩素化等

塩化アルミニウム及び塩化ナトリウム等に混合・加熱溶解したブルークルードを、加熱条件下で塩素化することによりPG7が、塩素化及び臭素化することによりPG36が、それぞれ得られる。通常、得られたPG7又はPG36は、粒度調整等のいわゆる顔料化工程を経て最終的にPG7顔料及びPG36顔料となる。以上の塩素化(PG36については塩素化及び臭素化)及び顔料化の工程の詳細(反応温度、時間等)は、事業者により様々である。

4. フタロシアニン系顔料の製造工程におけるHCBの副生

PG7又はPG36の原料として用いられるブルークルードについて、PG7等製造事業者から提供された試料を国において分析し、HCB含有状況を確認した。その結果によれば、分析された49検体中44検体においてHCBは非検出(検出下限値:0.02ppm又は0.01ppm)であり、それ以外の5検体についてもすべて定量下限未満のレベルであった。

また、ヒアリングの結果によれば、PG7及びPG36の生成後の状態と、その後の顔料化工程を経た後のPG7顔料及びPG36顔料の間にHCB含有量の差はほとんど見られないことが数社のデータから明らかとなっている。

以上より、PG7及びPG36に含有されるHCBは、ブルークルードの塩素化の際に副生しているものと考えられる。さらに、各事業者からのヒアリング結果を総合すると、ブルークルードの塩素化工程におけるHCB副生の原因としては以下の二つが考えられる。

ブルークルード中に含まれる不純物の塩素化

ブルークルード中に含まれるブルークルード製造時の残留溶媒(アルキルベンゼン等)及び未反応原料(無水フタル酸、フタルイミド等の芳香族環を持つ化学物質)が塩素化されることによってHCBが生成する。

PG7及びPG36の過塩素化

生成したPG7及びPG36の一部が過塩素化されて分解し、最終的にHCBが生成する。

複数の事業者が塩素導入量の経時的な変化とHCB生成量の関係を解析した

結果によれば、塩素導入量 0 の段階（すなわち、ブルークルードに塩化アルミニウム等を混合し、加熱溶解した状態）において既に若干量の H C B 生成が確認されることから、 による H C B 副生（ブルークルード中の不純物が、加熱溶解した状態において塩化アルミニウム等によっても塩素化され H C B が発生していること）が示唆される。さらに、原料ブルークルード中の不純物（残留溶媒）の種類によって、P G 7 中の H C B 含有量に違いが出るのが報告されている（詳細は後述 5 .(1) 参照。）ことも、H C B 副生にブルークルード中の不純物が関係していることを裏付けている。

については、同じ解析結果により、塩素化反応の終点付近において H C B が急激に生成する事実が確認されていることから示唆される。

しかしながら、各社の P G 7 又は P G 3 6 製造工程において上記 、 のどちらがより H C B 副生に寄与しているかについては、それを確認できる十分なデータが無いため定かではない。

なお、国内において一般には P G 7 と比べ P G 3 6 の H C B 含有量が低い傾向にあるが、これは P G 3 6 が塩素化に加え臭素化も行っており、P G 7 と比べて P G 3 6 製造に係る塩素導入量が少ないこと、また臭素化の後に塩素化を行う場合には、残留溶媒等の不純物が始めに臭素化され、その後の塩素化によって H C B に変化し得る不純物の絶対量が減少すること等が主な要因ではないかと推測されるが、その詳細は明らかではない。

また、顔料中の H C B 含有量（国による試料分析結果より）を、原料となるブルークルードの製法の違い（上記 3 .(2) 参照）に着目して比較すると、P G 7 については、尿素法によるブルークルードを用いて製造された場合では数 ppm から 200ppm 程度と幅広いが、フタロジニトリル合成法による原料の場合では最大でも数 ppm 程度となっている。一方、P G 3 6 については、いずれの製法のブルークルードを使用しても 10ppm 程度以下となっている。すなわち、P G 7 については、フタロジニトリル合成法により製造されたブルークルードを原料として用いる方が、尿素法によるブルークルードを用いる場合と比べ H C B 含有量の低減の観点からより効果的であることが分かる。一方、P G 3 6 については、このようなブルークルードの製法の違いによる H C B 含有量の違いは明確でない。

5 . フタロシアニン系顔料の製造工程における H C B 低減対策

上記 4 . の副生メカニズムを踏まえた P G 7 及び P G 3 6 中の H C B 削減方策としては、大きく分けて、原料ブルークルードに係る対策と、P G 7 及び P G 3

6の製造工程における対策が考えられる。P G 7に関しては、ブルークルードの製造方法に応じてH C B量に顕著な違いが見られる(上記4.参照)ことから、最適なブルークルード製造法の選択も前者の対策の一つに位置付けられるかもしれない。また、後者には、塩素化工程におけるH C Bの副生抑制技術と、塩素化工程後の副生H C B除去技術がある。

(1) 原料ブルークルードに係る対策

不純物の量の低減

H C B副生の原因の一つとしてブルークルード中の不純物が挙げられるため、不純物の少ない(純度の高い)ブルークルードの使用が、まず低減策として考えられる。通常、ブルークルードの純度は96~98%程度であり、その不純物としては、ブルークルード合成時の反応溶媒や未反応原料等の残留が想定されている。

複数の製造者から、原料ブルークルード中の残留溶媒量の減少(ブルークルードの純度の向上)に応じて、塩素化工程後のH C B副生量が減少することを裏付ける情報が提出されている。また、実際に、不純物の低減あるいは高純度ブルークルードの調達・使用を副生H C B対策の一つとして位置付け、取り組んでいる事業者もある。

一方、別の社からは、実験室スケールでの検証の結果、ブルークルードの純度の高低と副生H C B量の間には明確な対応が見られていないとの報告もある。さらに、高純度ブルークルードの使用が顔料化工程におけるトラブルや色相の変動を招くという報告もあるため、製品品質への影響等についても考慮する必要がある。

溶媒の種類を選択

また、純度の他に、ブルークルード中の残留溶媒の種類によって、P G 7中の副生H C B量に差があることが報告されている(下表参照)。この理由については定かでないが、可能な限りH C B副生を最小化できる溶媒を用いて製造されたブルークルードの選択もH C B削減策として効果的であると考えられる。

表. 原料ブルークルード中残留溶媒の種類に応じたH C B含有量

原料ブルークルード		塩素化後のH C B含有量 (ppm)
残留溶媒の種類	ブルークルードの純度 (%)	
溶媒 A	96.7	25

溶媒 B	97.8	27
溶媒 C	97.5	30
溶媒 D	97.7	70
溶媒 E	97.7	96

事業者の実験（実験室スケール）の情報に基づき事務局作成

上記及びのブルークルード中不純物に係る対応には、高純度あるいは最適の溶媒を用いて製造されたブルークルードを調達するか、調達したブルークルードを洗浄等の処理により純度を高めた上で原料として用いることが考えられるが、ブルークルードの調達方法は事業者により異なるため、実際の対応可能性についても各社により様々である。

このように、ブルークルード中不純物に係る対策は、基本的には P G 7 及び P G 3 6 の副生 H C B 低減に資する技術であると考えられるものの、各社の顔料製造工程の違い等に応じてその効果の程度にも違いがあると考えられ、また、ブルークルードの調達方法や顔料の品質等の事情から、場合によっては一律に適用できないケースもあることに留意が必要である。

ブルークルード製法の変更

上記 4 . に示したとおり、P G 7 については、フタロジニトリル合成法によるブルークルードを原料として用いた場合の H C B 含有量は最大でも数 ppm のオーダーであり、尿素法によるブルークルードを用いた場合と比べ P G 7 中の H C B 含有量が相当低く抑えられることが明らかとなっている。この理由としては、ブルークルード中不純物の量又は種類が関係していることがまず想定される（一般に、フタロジニトリル合成法は尿素法と比べ比較的純度の高いブルークルードを製造することができると言われていた。）が、それを裏付ける具体的なデータ（両法によって作られたブルークルード中の不純物の量や種類を比較する定量的データ）はこれまでのところ得られていない。また、フタロジニトリル合成法によるブルークルードを原料とする P G 7 製造者からは、塩素化工程の反応温度の違い（後述（ 2 ） 参照）が主な要因との指摘もある。このように、ブルークルード製法の違いが P G 7 中 H C B 含有量の多寡にどのように関係しているのか必ずしも定かではないが、P G 7 の H C B 削減対策に係る工業技術的な観点からは、ブルークルード製法の最適化（フタロジニトリル合成法で製造されるブルークルードの使用）は有力な対策と考えられる。

しかしながら、各社からのヒアリングの結果、フタロジニトリル合成法を一律に採用することには以下のとおり様々な面で問題があり、これを現時点にお

ける B A T と見なすことは困難であると判断される。

第一に、大部分の P G 7 又は P G 3 6 製造事業者は、尿素法によるブルークルードを使用している。関係事業者によると、ブルークルードメーカーにおける供給可能量の観点から、全ての製造者がフタロジニトリル合成法によるブルークルードを入手することは事実上不可能である。

第二に、両法に必要な設備等は大きく異なるため、製法の変更には多大な設備投資が必要となり、経済的な観点からも製法の変更は適用可能であるとは言いがたい。

第三に、フタロジニトリルは化審法の第二種監視化学物質（高濃縮性は有さないものの、難分解性及び人への長期毒性の疑いを有する物質）として指定されており、これをブルークルードの原料として新たに大量導入することについては慎重に検討することが重要である。

（２）塩素化工程における H C B 副生の低減化

ブルークルードを塩素化する際に、反応温度条件や塩素導入量の変更によって、過度な塩素化を抑制することにより、H C B の副生量を低減できることが複数の事業者により確認されている。

温度の管理

複数の事業者から、塩素化工程における温度（熔融温度又は反応温度）を下げる又は適正に管理することにより H C B 副生量が低減できるとの報告があり、実際に、これらを H C B 低減対策として位置付けている社もある。

一方で、温度条件を変えた生成実験の結果、反応温度と H C B 副生量との間に明確な相関は無いとする報告もある。また、反応温度を低く抑えることは、一般に反応時間の長化につながるため、コスト増加や工程管理上の問題が生じるとの指摘もある。

塩素導入量の管理

温度に加え、塩素導入量を適正に管理すること（必要最小限の塩素導入量とすること）も、過度な塩素化を抑える意味で効果的であることが複数社の情報から明らかとなっている。実際に、複数社において塩素導入量の管理が取り組まれている。

一方で、ある社においては、塩素化度に応じて異なる色合いの P G 7 を製造しているが、P G 7 に相当する塩素置換度 13～15 個程度の範囲内では、色合いによる H C B 含有量の違いは見られないとされている。また、導入量を減らすのではなく、単位時間当たりの導入量を増やすことにより、塩素化終点に至る

までの時間を短縮することがH C B 副生量の低減に効果的であったとの報告もある。

このように、各社の工程の詳細（設備のスケール等）に応じて事情は異なると考えられるものの、いずれにしてもH C B の副生を抑制するために最適な塩素導入量を検討し採用することが重要と考えられる。

（ 3 ） 塩素化工程後の削減対策

いくつかの事業者が、塩素化終了後のP G 7 又はP G 3 6 の洗浄による副生H C B の除去について、各種溶媒を用いた実験室スケールで検証している。その結果によれば、ある種の有機溶剤による洗浄により一定のH C B 削減効果が示されているが、大量の有機溶媒を新たに導入することは、労働安全、火災防災及び環境への影響の観点から好ましいものではないため、その採用に当たっては慎重な検討が必要である。

なお、粒度調整等の顔料化工程において、洗浄等H C B 低減を目的とした処理工程を追加することについては、技術的に導入困難な上に、顔料の品質に大きく影響するため、いずれの社においても実用化は検討されていない。

6 . フタロシアニン系顔料中のH C B に係るB A T レベル

（ 1 ） B A T レベル設定の重要性

第 部 3 . に述べたとおり、3 省は平成 18 年 4 月の時点で、フタロシアニン系顔料に関してはB A T レベル設定の必要性を含めて検討することとしていた。委員会においてヒアリングにより得られた情報を踏まえ検討した結果、以下の理由から、工業技術的・経済的に利用可能なレベルが存在すれば、P G 7 及びP G 3 6 についてはB A T レベルを設定することにより関係事業者における対応を促していくことが適当であると判断される。

現状、製造・輸入事業者によってH C B の含有量にばらつきがあること

T C P A 由来顔料とは異なり、これらフタロシアニン系顔料の製造の過程でH C B が副生しており、その製造工程におけるH C B を削減することが重要であること（すなわち、H C B の副生という観点からは、フタロシアニン系顔料は（S R 1 3 5 等のT C P A 由来顔料ではなく）T C P A と同じ位置付けにある。）

P G 7 及びP G 3 6 は、S R 1 3 5 等のT C P A 由来顔料と比べても製造・輸入量が非常に大きく、かつその用途も多岐にわたっていることから、P G 7 及びP G 3 6 製造工程における副生H C B をできる限り削減していくこと

が必要と考えられること

(2) P G 7 の B A T レベル

P G 7 について原料ブルークルードの製法の違いが H C B 含有量の違いに関係していることが明らかとなっており、フタロジニトリル合成法によるブルークルードを用いた場合の H C B 含有量は数 ppm のオーダーであるのに対し、尿素法による場合は通常数十 ppm のオーダー（検体によっては 100ppm 超のものもある。）となっている。しかしながら、より H C B 含有量の低いフタロジニトリル合成法による原料の採用を B A T（利用可能な最良の技術）と見なすことは、上記 4 . (1) に述べた事情から適当ではない。

それ以外の P G 7 中の副生 H C B 削減対策としては、上記 4 . より、()原料ブルークルード中の不純物に係る対策（不純物の量の低減又は種類の最適化）、()塩素化工程における対策（温度又は塩素導入量の適正管理）が効果的であることが示された。ただし、それぞれ個別の対策について見ると、その対策内容の詳細及び効果の程度は各社により様々である。

尿素法によるブルークルードを原料として用いている製造者においては、上記 ()及び()のそれぞれについて最適な条件等を各社で鋭意検討し、H C B 低減効果が認められた技術（多くの場合、いくつかの対策技術の組合せ）により自主的な H C B 低減対策を進めている状況にある。検討の進展状況は各社により異なっており、未だ今後検討すべき課題を有している社も多いものの、こうした努力の結果、国内に供給されている P G 7 中の H C B 含有量は、現時点において、大部分は 50ppm 以下に抑えられている。さらに、ヒアリングで得られた情報からは、大半の事業者においてこれを 30ppm 程度までには抑えられる可能性が示されており、一部の事業者においては、それ以上の低減（例えば 20ppm あるいは 15ppm）が事実上可能な状況である。

以上の状況を踏まえると、現時点での B A T レベルとしては、尿素法によるブルークルードを原料として P G 7 を製造する際に上記()及び()（のうち各社ごとに最適な方法）を組み合わせることを前提として、当面 50ppm、長期的には 30ppm 以下の数値を目安に設定することが望ましいものの、未だ検討が進展中の事業者もあること等に留意し、これらの数値のうちいずれを P G 7 の B A T レベルとして設定するかについては、今後の事業者における検討状況等を踏まえて更に精査する必要がある。それまでの間は、引き続き P G 7 の製造者及び輸入者が、自主管理による継続的な副生 H C B の低減化を図り、国においてもその実施状況を適切にフォローしていくことが適当である。

(3) PG36のBATレベル

PG36については、国による分析値のデータを踏まえると、使用するブルーグロードの製法の違いによる顔料中HCB含有量には大きな違いがないことが報告されている。PG36に係るHCB低減対策については基本的にPG7と同様であり、上記(2)に示した二つの対策(の組み合わせ)が重要となる。

また、その製造工程に塩素化のみならず臭素化を含むこと等の理由から、PG36中のHCB含有量はPG7と比べ低いレベルに抑えられている。それに加え、この二つの対策を含むこれまでの各社の努力により、現在はPG36中のHCB副生量は相当程度低い水準に抑えられている。以上を踏まえ、各事業者が現時点で利用できるHCB削減方法(上記(2)()及び()に示した対策)を採ることにより達成可能な水準である10ppmをPG36に係るBATレベルとして設定することが適当である。なお、10ppmは第1次報告書でまとめられたSR135、及び本報告書第 部で提案されたTCPA由来その他顔料(PY138を除く。)のBATレベルと同じである。

7. BATレベルの位置付けと今後の扱い

副生する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、BATレベルの適用後は、当該BATレベルを超えてHCBを含有するPG7又はPG36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レベルは、不純物の少ない原料の調達(原料メーカーとの調整)等の対策に必要な時間を踏まえれば、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レベル及びその適用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、PG7に係るBATレベルについては、上記6.(2)にあるとおり現時点では一つの数値を結論付けていないが、3省において今後も引き続きPG7製造者における検討の状況を逐次把握し、必要に応じ再度委員会に諮る等適切に対応することが必要である。

一方、PG7又はPG36の製造・輸入者においては、BATレベルの有無に関わらずHCB含有量ができるだけ低いPG7及びPG36を恒常的に供給するよう、不断の努力を期待する。特に、PG7及びPG36は、ソルベントレッド135等のTCPA由来顔料と比べても製造・輸入量が非常に大きく、かつ用途が多岐にわたっているため、できる限り副生HCBを削減すべきことが重要であることに留意すべきある。

国においては、今回のBATレベルの施行の後も引き続き関連情報の収集に努

めるとともに、必要に応じ、本検討委員会において、新たに得られた情報を踏まえBATレベルの検討・見直し等を行うことが適当である。

さらに、PG7又はPG36の使用者（例えば当該顔料を用いて樹脂等を着色する事業者）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、極力HCB含有量の少ない顔料の調達及び使用に努めるよう強く期待するものである。

8．フタロシアニン系顔料の製造工程で除去されるHCBの適正処理

PG7又はPG36の製造工程において、塩素化後のPG7又はPG36の洗浄等のHCB削減対策を追加する場合は、微量HCBが洗浄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。また、反応後の残渣物や反応後ろ液等にもHCBが含有されている可能性がある。従って、PG7又はPG36の製造事業者は、この事実をよく認識し、反応後ろ液を含む廃水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重要である。

9．フタロシアニン系顔料中のHCB分析技術

フタロシアニン系顔料に含有されるHCB定量分析は、定量限界としてBATレベル(PG36について10 ppm)の1/10(1 ppm)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。

フタロシアニン系顔料は、SR135等TCPA由来顔料と同様、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、内部のHCBが十分に抽出されないために、HCB含有量を低く見積もる可能性がある。

以上を踏まえると、フタロシアニン系顔料（特にPG7及びPG36）中のHCB含有量の分析に当たっては、第10部で示された「TCPA由来顔料中のHCB分析技術」に従ってこれを行うことが適当である（フタロシアニン系顔料中HCB含有量の分析の例を別紙13に示す。）。

本報告書に係る委員会の開催経緯

日程	会議名	検討事項
10月12日(木)	第13回委員会 (第5回全体会合)	TCPA及びソルベントレッド以外のHCB副生 案件に係る今後の検討方針について
11月10日(金)	第14回委員会 (第9回WG)	TCPA由来その他顔料及びフタロシアニン系 顔料の製造・輸入者のヒアリング
11月24日(金)	第15回委員会 (第10回WG)	
12月 1日(金)	第16回委員会 (第11回WG)	
12月 8日(金)	第17回委員会 (第12回WG)	
12月15日(金)	第18回委員会 (第13回WG)	
12月21日(木)	第19回委員会 (第14回WG)	
2月2日(金)	第20回委員会 (第6回全体会合)	報告書(案)について

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)

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にあり、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ろう。

(以下略)“

国際条約・諸外国等における B A T 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）。

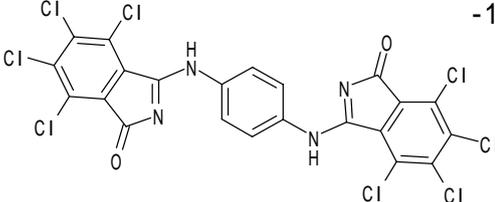
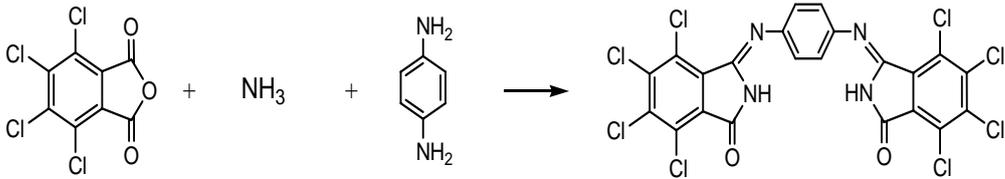
なお IPPC では、対象施設への B A T の適用が義務付けられている。EU では、許可を発行する管轄当局へ指針を提供することを目的に、BAT Reference Document (BREF) を作成している。BREF には、現時点で B A T 基準を満たすと考えられる技術に関する情報が掲載されており、加盟国の国内当局は、施設の操業許可を与える場合に参考として用いている。

3 . 米国

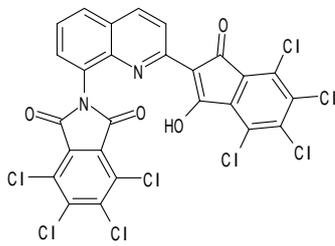
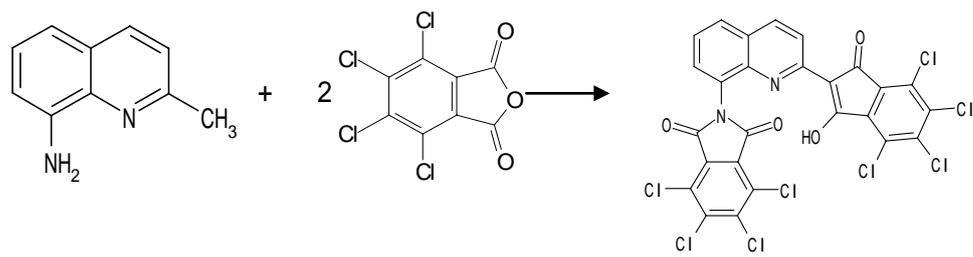
米国では、大気汚染防止、水質汚濁防止等の分野において、より良い技術の導入を通じた環境負荷低減の仕組みが構築されている。いずれの分野とも、より良い技術の導入の観点から、各種汚染物質の排出基準を設定している点が特徴的である。

（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)

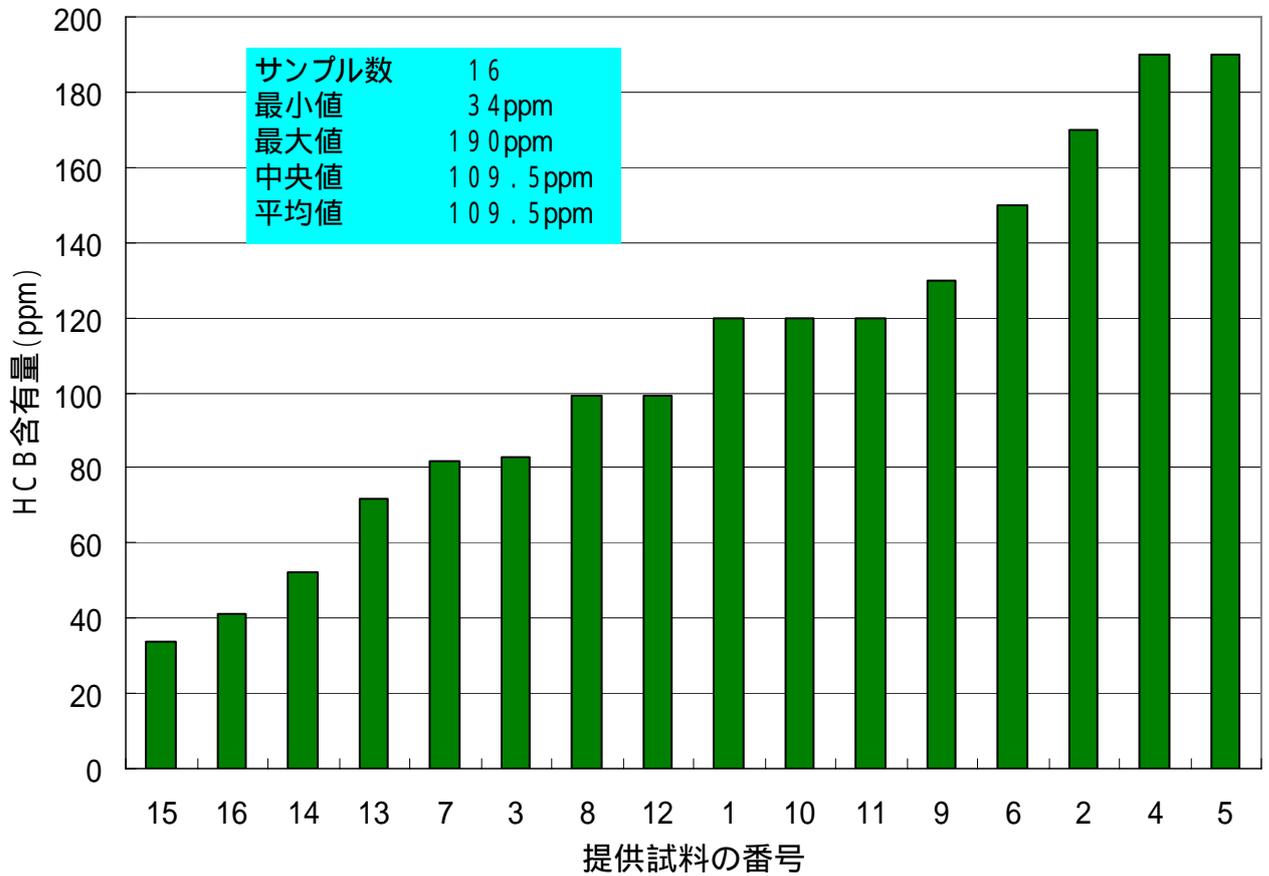
ピグメントエロー 110 の概要

1 構造式		英語名: 3,3'-(1,4-phenylenediimino)bis[4,5,6,7-tetrachloro-1H-isoindol-1-one]	
		CAS登録番号: 5590-18-1 EINECS番号: 226-999-5	
2 組成式	$C_{22}H_6Cl_8N_4O_2$		
3 分子量	641.93		
4 化審法			
分類	既存		
官報公示整理番号	5-3185		
既存名簿 官報公示名称	ピグメント エロー - 110		
5 物理化学性状			
外観	黄色の粉末(製造メーカーMSDSより)		
密度	-		
融点	400 (Beilstein)		
沸点	-		
蒸気圧	-		
対水溶解度	-		
LogPow	-		
6 有機溶媒への溶解度(製造メーカーのMSDSより)			
メタノール、トルエン	不溶		
7 製造方法			
			

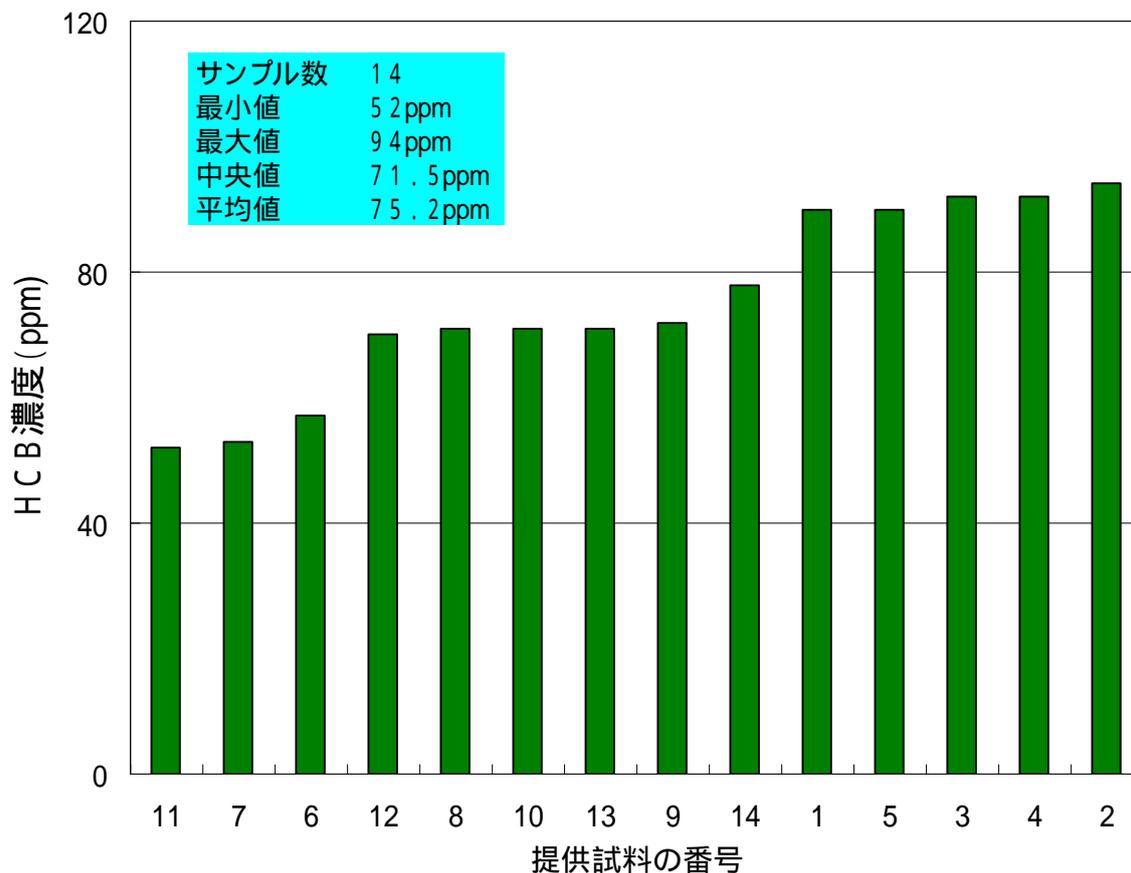
ピグメントエロー 138 の概要

1 構造式	
	<p>英語名: 3,4,5,6-tetrachloro-N-[2-(4,5,6,7-tetrachloro-2,3-dihydro-1,3-dioxo-1H-inden-2-yl)-8-quinolyl]phthalimide</p> <p>CAS登録番号: 30125-47-4 EINECS番号: 250-063-5</p>
2 組成式	C ₂₆ H ₆ Cl ₈ N ₂ O ₄
3 分子量	693.97
4 化審法	
分類	
官報公示整理番号	5-5281
既存名簿 官報公示名称	2-(3-ヒドロキシ-1-オキソ-4,5,6,7-テトラクロロ-2-インデニル)-8-(3,4,5,6-テトラクロロフタルイミド)キノリン
5 物理化学性状	
外観	黄色の粉末(製造メーカーMSDSより)
密度	-
融点	>200 (製造メーカーMSDSより)
沸点	-
蒸気圧	-
対水溶解度	-
LogPow	-
6 有機溶媒への溶解度	
-	-
7 製造方法	
8-アミノキノリンにテトラクロロ無水フタル酸を反応させ、ろ過・洗浄し、製品を得る。	
	

事業者から提供のあったピグメントエロー 110 サンプル中の H C B 含有量
 (国による分析結果)



事業者から提供のあったピグメントエロー 138 サンプル中の H C B 含有量
 (国による分析結果)



結果及び考察

1. 分析条件の検討

TCPA 由来顔料試料(ピグメントイエロー-138の例)におけるHCB分析SIMクロマトグラムを図1に示す。

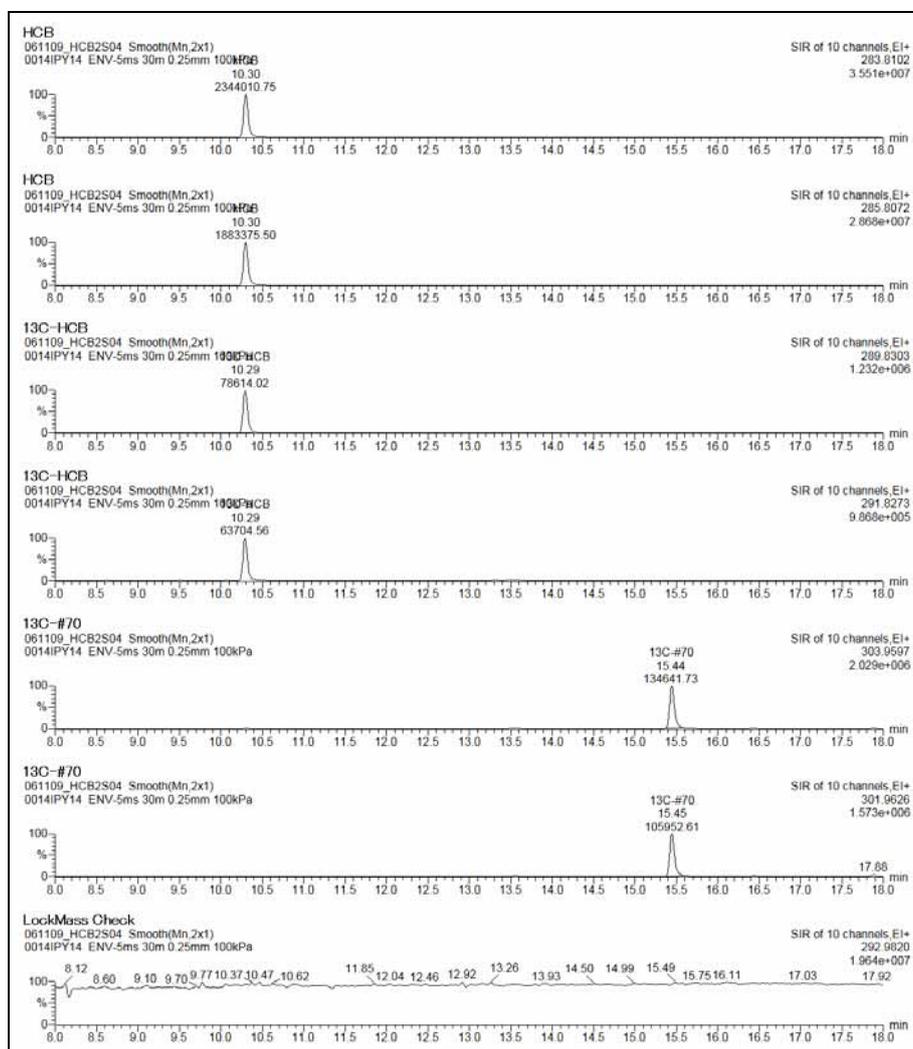


図1 ピグメントイエロー-138試料中のHCB分析SIMクロマトグラム

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
 Qcs：標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量（ng）
 Qs：標準液中の測定対象物質の量（ng）
 As：標準液中の測定対象物質のピーク面積
 Acs：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。

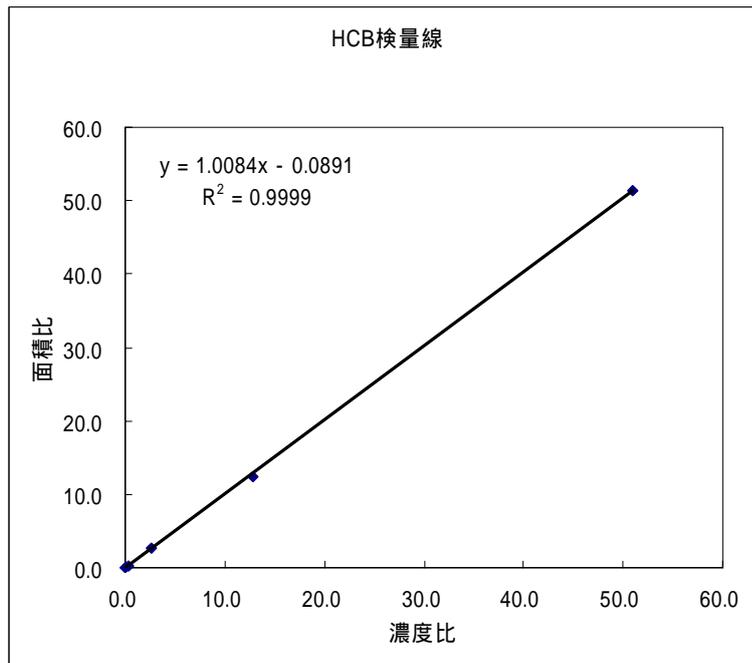


図 2 H C B 検量線

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 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 μ g/g であった。定量限界は B A T 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出来る。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。

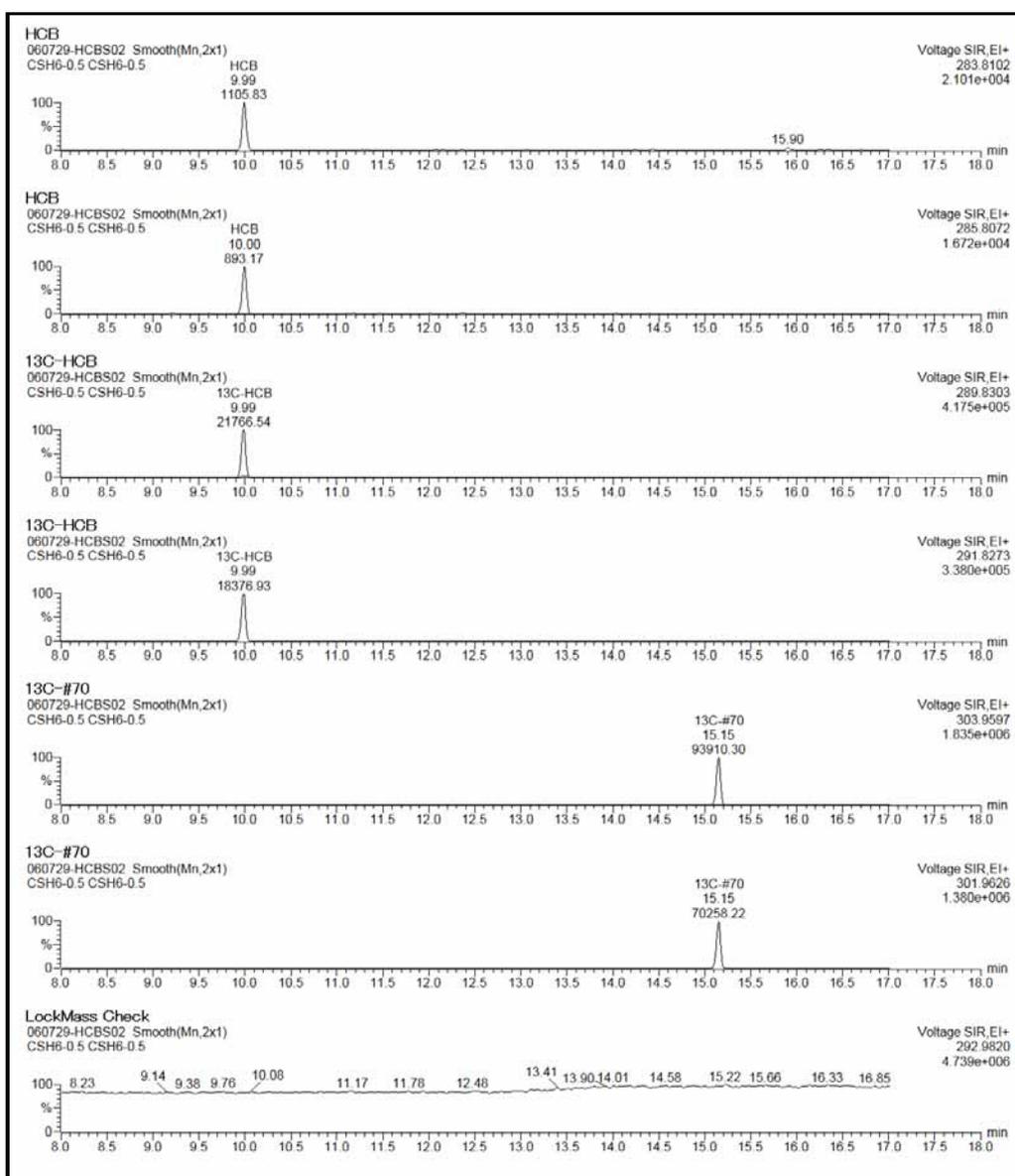


図 3 最低濃度の検量線用試験溶液 (0.5ng/mL) の SIM クロマトグラム

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。

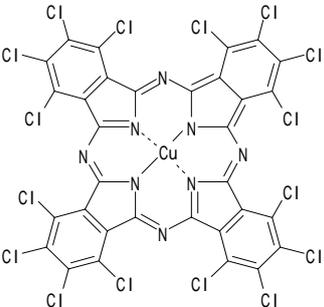
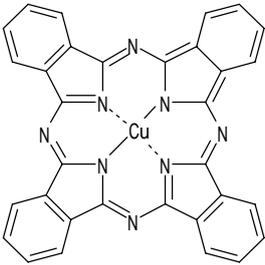
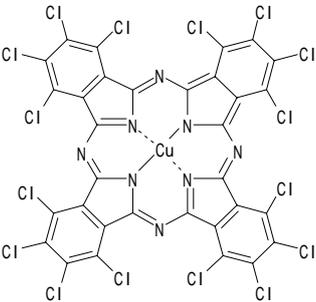
$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W} \times 10^{-6} \dots \dots \dots (3)$$

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)

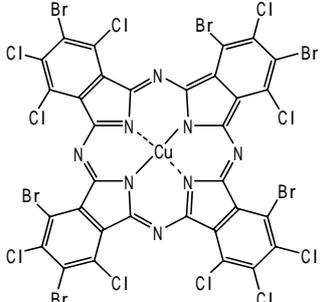
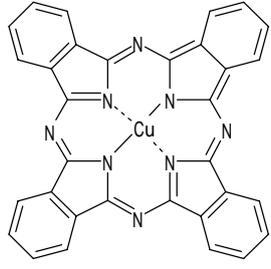
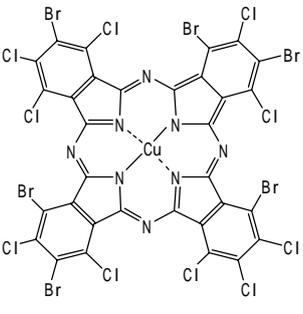
・まとめ

- 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。

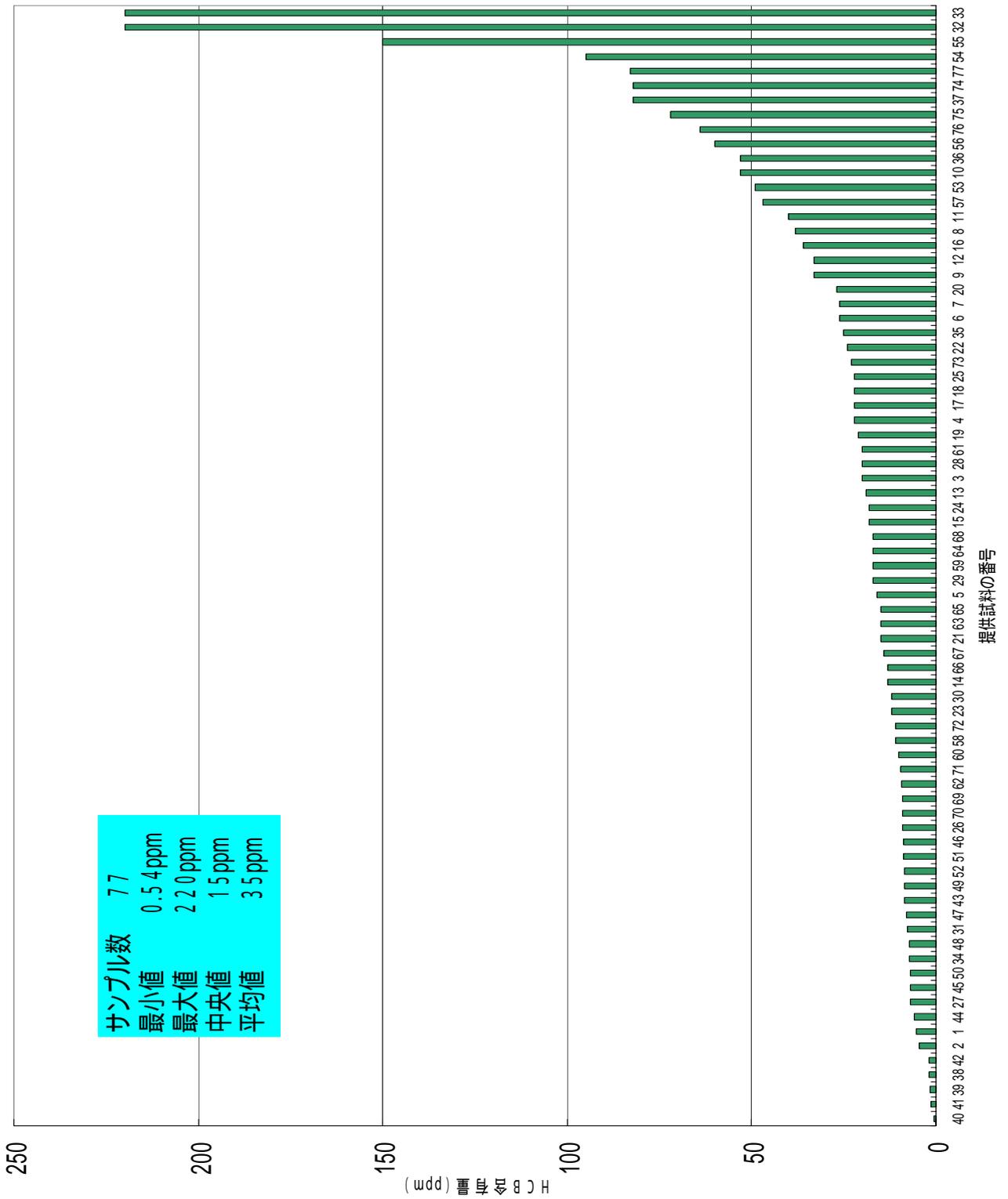
ピグメントグリーン 7 の概要

1 構造式		英語名: C.I. Pigment Green 7
(代表例)		CAS登録番号: 1328-53-6, 14832-14-5 EINECS番号: 215-524-7
2 組成式	C ₃₂ Cl ₁₆ CuN ₈ (代表例)	
3 分子量	1127.19 (代表例)	
4 化審法		
分類	既存	
官報公示整理番号	5-3315	
既存名簿 官報公示名称	ピグメント グリーン - 7	
5 物理化学性状		
外観	緑色の粉末 (製造メーカーのMSDSより)	
密度	2.10 ± 0.20g/cm ³ (製造メーカーのMSDSより)	
融点	>350 (CHRIP)	
沸点	-	
蒸気圧	-	
対水溶解度	<0.1g/L (20) (CHRIP)	
LogPow	-	
6 有機溶媒への溶解度 (製造メーカーのMSDSより)		
メタノール、ブタノール、MEK、キシレン	ほとんど溶けない	
7 製造方法		
ブルークロードを溶融し塩素ガスにより塩素化、析出槽で析出させる過・水洗し製品を得る。		
	塩素ガス → 加熱・溶融	
ピグメントブルー-15		ピグメントグリーン-7

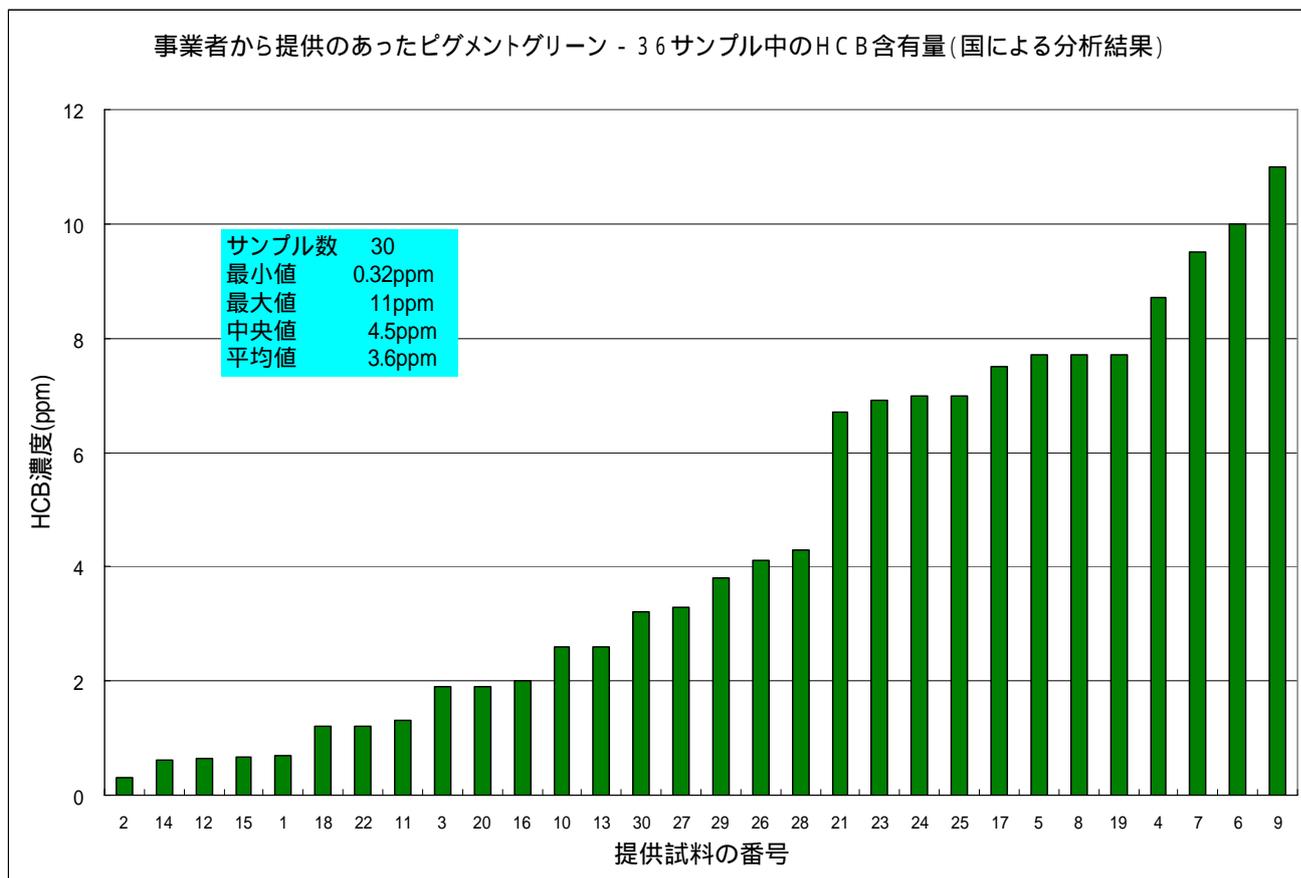
ピグメントグリーン 36 の概要

1	構造式	英語名: Pigment Green 36
	(代表例) 	CAS登録番号: 14302-13-7、 68512-13-0 EINECS番号: 238-238-4
2	組成式	$C_{32}Br_6Cl_{10}CuN_8$ (代表例)
3	分子量	1393.9 (代表例)
4	化審法	
	分類	既存
	官報公示整理番号	5-3318
	既存名簿 官報公示名称	ピグメント グリーン - 36
5	物理化学性状 (製造メーカーのMSDSより)	
	外観	緑色の粉末
	密度	$2.70 \pm 0.30g/cm^3$
	融点	-
	沸点	-
	蒸気圧	-
	対水溶解度	ほとんど溶けない
	LogPow	-
6	有機溶媒への溶解度 (製造メーカーのMSDSより)	
	メタノール、ブタノール、MEK、キシレン	ほとんど溶けない
	トルエン	不溶
7	製造方法	
	<p>ブルークルードを溶融し臭素ガス及び塩素ガスにより臭素化・塩素化し、析出槽で析出させる過・水洗し製品を得る。</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>ピグメントブルー-15</p> </div> <div style="margin: 0 20px; text-align: center;"> <p>臭素ガス 塩素ガス</p> <p>→</p> <p>加熱・溶融</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>ピグメントグリーン-36</p> </div> </div>	

事業者から提供のあったピグメントグリーン7サンプル中のH C B含有量
(国による分析結果)



事業者から提供のあったピグメントグリーン 3 6 サンプル中の H C B 含有量
 (国による分析結果)



結果及び考察

1. 分析条件の検討

フタロシアニン系顔料試料(ピグメントグリーン36の例)におけるHCB分析SIMクロマトグラムを図1に示す。

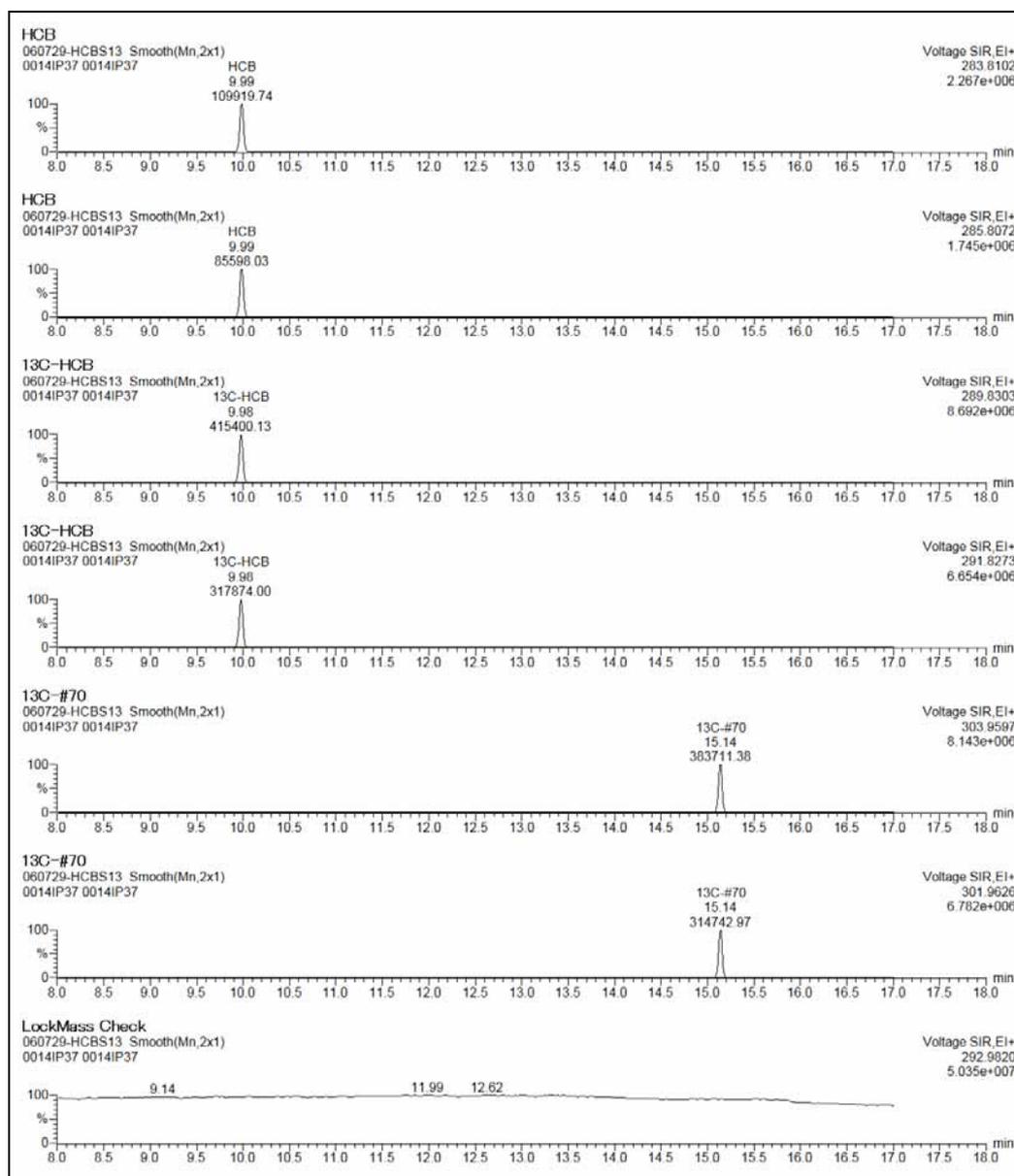


図1 ピグメントグリーン36試料中のHCB分析SIMクロマトグラム

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
 Qcs：標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量（ng）
 Qs：標準液中の測定対象物質の量（ng）
 As：標準液中の測定対象物質のピーク面積
 Acs：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。

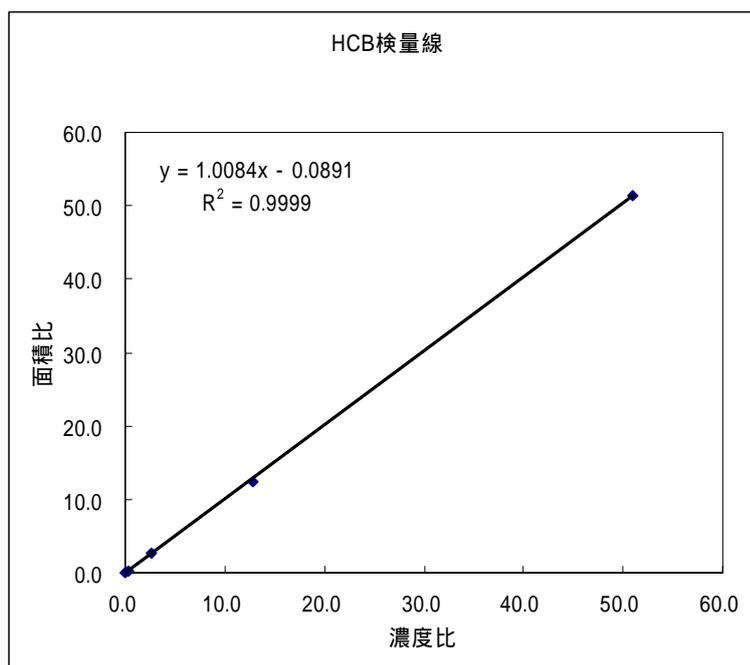


図 2 H C B 検量線

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用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出来る。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。

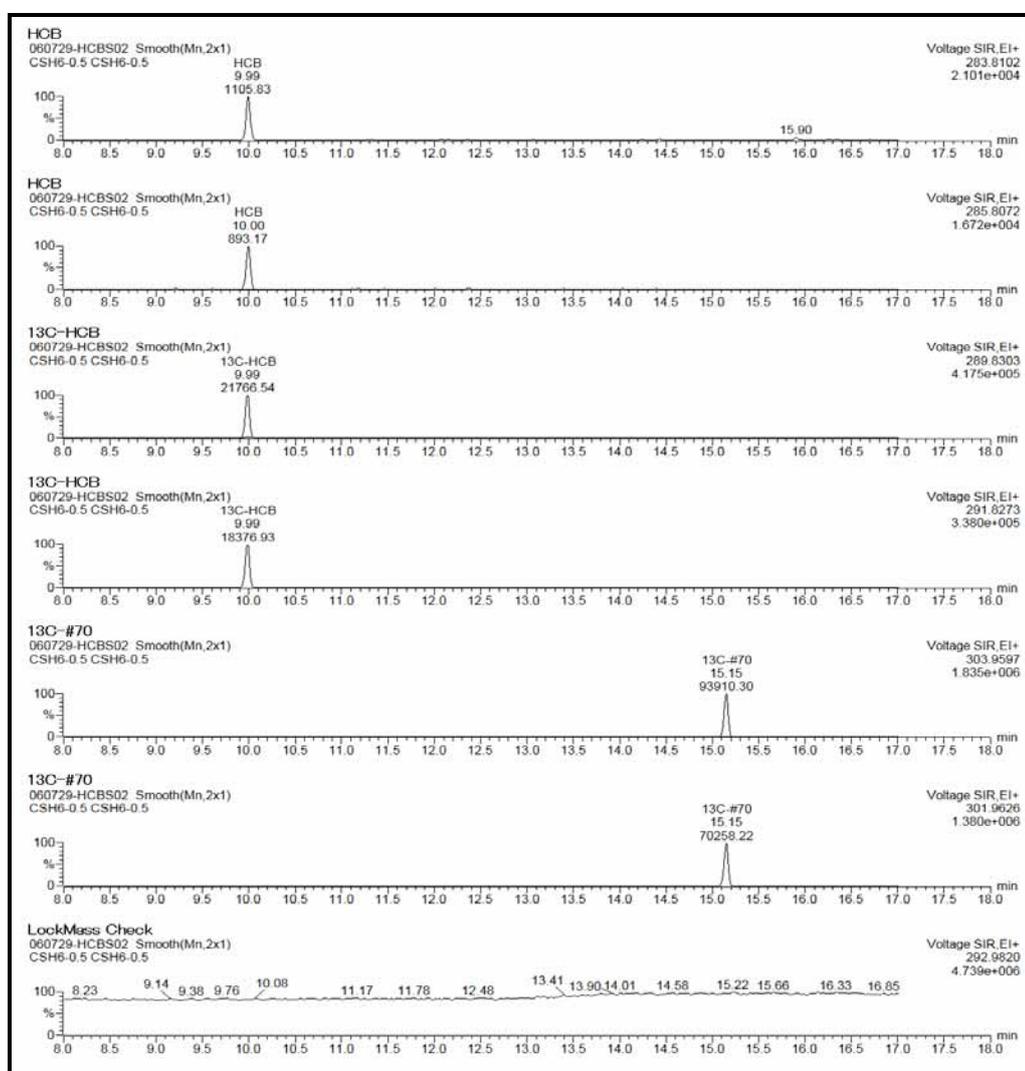


図3 最低濃度の検量線用試験溶液(0.5ng/mL)のSIMクロマトグラム

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)

・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。