

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報告書

(案)

平成 27 年4月14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

目 次

第 I 部	検討の経緯・背景	1
1	はじめに	1
2	PCB 副生事案の経緯	1
2.1	PCB 含有実態の把握	2
2.2	再分析の実施	2
3	副生する第一種特定化学物質に係る考え方	5
3.1	副生する第一種特定化学物質の過去の事例	5
4	副生 PCB のリスク評価	7
4.1	有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会	7
第 II 部	有機顔料中に副生する PCB の実態と適切な管理	8
1	有機顔料の製法、PCB 副生の原理及び低減策	8
1.1	有機顔料の分類	8
1.2	アゾ顔料(溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、 β ナフトール顔料、ナフトールAS顔料、縮合アゾ顔料)	9
1.3	フタロシアニン顔料	11
1.4	多環式顔料(ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料)	13
1.5	副生 PCB の低減策	15
2	副生 PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルと適切な管理	16
第 III 部	分析方法	18
1	概要	18
2	分析法検討の経緯	18
3	適切な分析法の検討	18
3.1	前処理方法(試料調製方法)	18
3.2	測定操作	21
4	分析方法のまとめ	22

- 【別紙 1】 「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」について
- 【別紙 2】 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等の開催状況
- 【別紙 3】 諸外国における非意図的 PCB 含有製品の規制について
- 【別紙 4】 (化学物質(顔料)名)の製造・輸入等について(行政指導)
- 【別紙 5】 副生ポリ塩化ビフェニルを含有する有機顔料の製造・輸入等について(行政指導)
- 【別紙 6】 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の運用について(抜粋)
- 【別紙 7】 副生 PCB を含有する有機顔料を使用した製品の健康リスクの評価の結果について
- 【別紙 8】 有機顔料中に副生する PCB による環境の汚染を通じた人や生態系への影響に関するリスク評価の結果
- 【別紙 9】 有機顔料中に非意図的に副生する PCB 再分析の方法に関する検討について(中間とりまとめ)
- 【別紙 10】 有機顔料中に副生する PCB の分析方法

第 1 部 検討の経緯・背景

1 はじめに

PCB はポリ塩化ビフェニル化合物の総称であり、その分子に保有する塩素の数や位置の違いにより理論的に約 200 種類の異性体が存在する。水に極めて溶けにくく、化学的にも安定であり、電気絶縁性が高いなどの性質を有することから、電気機器の絶縁油、感圧複写紙、潤滑油など様々な用途に使用されてきたが、昭和 40 年代初期に発生した PCB による環境汚染問題の発生を契機として、「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。)」が昭和 48 年に制定された。

化審法において PCB 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(第一種特定化学物質)として指定され、その製造・輸入・使用について事実上禁止されている。

平成 23 年 1 月、非意図的に生成した微量の PCB がある種の顔料に含まれる可能性があることが国際団体により公表され、これを受けて製造・輸入事業者が有機顔料の分析調査を行い、平成 24 年 2 月以降、厚生労働省・経済産業省・環境省(以下「3 省」という。)によりその結果が公表されてきた。

この過程で、平成 24 年 3 月に、一部の有機顔料に含まれる非意図的に生成した PCB について環境の汚染を通じた人や生態系への影響や当該顔料が使用された製品の使用を継続することによる消費者の健康への影響等について、専門家による議論を行うことを目的として、「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会」において検討が開始され、平成 25 年 3 月にとりまとめられた。

一方、平成 24 年 7 月に、工業技術的・経済的に低減可能なレベルを検討することを目的として、「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」(別紙 1)において検討が開始され、PCB 副生の原理、分析方法等について検討を行った。本報告書は、非公開で実施した計 7 回のヒアリングなどを含め合計 10 回の会合(別紙 2)における検討結果をまとめたものである。

2 PCB 副生事案の経緯

平成 23 年 1 月、ETAD(染料・有機顔料製造者生態毒性学協会、有機顔料メーカー等の国際団体)から、ある種の顔料が非意図的に生成した微量の PCB を含みうることを認める旨の報告書が公表された。

平成 23 年 6 月、当該情報を受けて、化成品工業協会が主要な加盟社(有機顔料の製造・輸入事業者)に分析調査を依頼し、その結果が平成 24 年 2 月、化成品工業協会から経済産業省に対して報告された。これを受け、3 省は、一部の有機顔料の製造工程において非意図的に副生成した PCB(以下「副生 PCB」という。)を含有することが判明した旨公表するとともに、

国際的な動向を踏まえ(別紙3)、化審法に基づき、緊急的かつ暫定的な措置として、50ppmを超えてPCBを含有することが判明した有機顔料の製造・輸入の中止、製造等の場所や出荷先事業者等の報告、出荷先からの回収などの行政指導を各社に対して行った(別紙4)。

2.1 PCB含有実態の把握

平成24年2月、経済産業省は、化成品工業協会からの報告中、0.5ppm超のPCBが検出された有機顔料と同種の顔料を製造輸入している事業者(41社)及び化審法に基づき製造数量等の届出のあった全事業者(約1,400社)に対して、副生PCBの有無等について確認するよう要請した(別紙5)。これを踏まえ、3省は、0.5ppmを超えてPCBを含有することが判明した23種の有機顔料について平成24年5月に第一次実態調査を、同種の顔料については平成24年8月に第二次実態調査を、それぞれ公表した(表I-1)。

2.2 再分析の実施

平成24年9月に、従来の方法ではPCBが検出されなかった有機顔料について、これまでと異なる方法で再分析を行った場合、最大で1,500ppmのPCBが検出された事例が示され、分析の前処理方法等により測定結果に差が出るようになった。このため、本検討会での検討を踏まえ(詳細は第Ⅲ部参照)、経済産業省は、平成24年11月に一定の条件に該当する場合について有機顔料の製造・輸入事業者に再分析を依頼した。3省は、この再分析の結果を平成25年5月に公表した(表I-2)。

これらの実態把握の結果、17製品について50ppmを超えるPCB含有が確認され、当該製品の製造・輸入は中止された(表I-3)。

表I-1 PCB含有実態調査結果の概要

PCB濃度 (ppm)	PCB濃度									合計
	0.5以下	0.5超 ~1	1~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~50	50超	
品目数										
第一次実態調査 (23種)	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

表 I -2 再分析の結果の概要

PCB 濃度 (ppm) 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	
再分析の結果	141	22	41	11	4	5	4	5	9	242
これまでとの合計	359	51	89	29	13	7	10	13	17	588

(注) 事業者が追加で測定した品目があるため、表 I -2 の合計品目数と一致しない。

表 I -3 副生する PCB 含有量が 50ppmを超えることが判明した有機顔料

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	
平成25年 2月21日	御国色素(株)	ピグメントオレンジ-13	オレンジB0-01	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-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-14	SUIMEI YELLOW GGNB	810ppm	製造 0.05t (2010年)	印刷インキ
		ピグメントエロー-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
			SUIMEI YELLOW 7GKT	1000ppm	製造 0.65t (2012年)	樹脂用着色剤
		ピグメントエロー-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
平成25年 4月5日	山水色素工業(株)	ピグメントエロー-81	SUIMEI YELLOW F10G	79ppm	製造 0.03t (2012年)	樹脂用着色剤
平成25年 4月5日	ムラロン(株)	ピグメントエロー-12	Disazo Yellow G 178-4	110ppm	輸入 0.22t (2012年)	樹脂用着色剤、建材
		ピグメントエロー-83	Permanent Yellow HR-1183-2	59ppm	輸入 0.5t (2012年)	

注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)において流通させるべきでないとされている50ppmを超える品目については、既に製造、輸入及び出荷を停止するとともに、出荷先にある未使用のものを回収するよう表中の「発出日」に指導文書を発出済み。

3 副生する第一種特定化学物質に係る考え方

化審法においては、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について第一種特定化学物質として指定し、その製造・輸入・使用について制限を行っている。

また、他の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は、「利用可能な最良の技術(BAT: Best Available Technology)」を適用し、副生する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」まで低減すべきとの考え方に基づく運用を行っている(別紙6)。

PCBについても同様に、「副生ポリ塩化ビフェニルを含有する有機顔料の製造・輸入等について(行政指導)」(平成24年2月13日付け経済産業省製造産業局長。別紙5参照)において「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、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)を適用し、第一種特定化学物質が副生成物として微量含まれる場合であって、当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないものとしている」という考え方を踏襲し、運用を行っている。

3.1 副生する第一種特定化学物質の過去の事例

副生する第一種特定化学物質の事例としては、「テトラクロロ無水フタル酸(以下「TCPA」という。)」等の製造工程において副生する「ヘキサクロロベンゼン(以下「HCB」という。)」の例がある。この事例について、3省は、事案が判明した平成18年以降に実態把握及び行政指導を行っており、平成20年12月に、副生する第一種特定化学物質を含む化学物質の取扱いについて整理している。

具体的には、製造又は輸入する化学物質中に、副生する第一種特定化学物質が微量含まれている事実を認識した場合には、事業者は、BATの原則に基づき、副生する第一種特定化学物質の含有量の上限値(自主管理上限値)を設定し、含有量の低減方策とあわせて、あらかじめ3省に文書を提出し、妥当性を説明することとされている。さらに、文書の提出を行った事業者は、含有量が自主管理上限値を超えていないことを常に確認するとともに、引き続き含有量の低減に取り組むこととし、3省からの要請に応じて管理状況を報告すること等が求められている。

TCPA、TCPA由来顔料及びフタロシアニン系顔料については、事業者はHCB含有量の常時確認と3省への定期報告を求めているが、TCPA、TCPA由来顔料(ピグメントエロー138を除く。)及びピグメントグリーン36(フタロシアニン系顔料の一種)については、

特別な事例を除き、副生する HCB の含有量が個別に定めた基準値を超えることはないと考えられることから、3 省への定期的な報告を不要としている。

なお、HCB が副生する TCPA 等の事例は、化学物質中に副生する第一種特定化学物質の問題に対処した事例として参考となるものの、PCB が副生する有機顔料の種類や製造・輸入事業者が、HCB が副生する TCPA 等と比して多いことや、事業者や製品ごとに製法が異なる点に留意が必要である。

4 副生 PCB のリスク評価

4.1 有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会

有機顔料中に副生する PCB による環境の汚染を通じた人や生態系への影響や当該顔料が使用された製品の使用を継続することによる消費者の健康への影響等について専門的な議論を行うため、平成 24 年 3 月に 3 省は「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会」を設置し、次のとおり、平成 25 年 3 月にリスク評価結果をとりまとめている。

4.1.1 副生 PCB を含有する有機顔料を使用した製品の健康リスク評価

これまでに得られている有機顔料の用途を踏まえ、印刷インキ、塗料、合成樹脂、繊維(捺染)、クレヨン等を対象として製品の健康リスク評価を実施している。製品に応じて摂取経路とその代表的な暴露シナリオを作成し、顔料中 PCB 濃度として当時確認された最高濃度(2,000ppm)を適用してリスク評価を行った結果、これらの製品の使用に伴う重大な健康リスクは想定されないと評価している。

その際、製品回収措置を含む追加的措置の必要性についても併せて検討が行われたが、これらの製品による重大な健康リスクは想定しないと評価され、非意図的に PCB を含有する有機顔料を使用した製品については、回収等の特段の措置を取る必要はないと結論づけられた(別紙7)。

4.1.2 環境汚染を通じた人や生態系への影響に関するリスク評価

有機顔料に含まれる PCB が各種用途・ライフサイクルステージを通じて環境中に排出されることによる人健康及び生態影響に係るリスク評価も行っている。副生 PCB を含有する有機顔料の用途ごとに排出係数を設定して環境中への排出量を網羅的に推計して、排出量の推計結果のうち優先的に検討すべき暴露シナリオを抽出しリスク評価を実施した結果、環境経由での人健康及び生態へのリスクは低いと評価されている(別紙8)。

第 II 部 有機顔料中に副生する PCB の実態と適切な管理

1 有機顔料の製法、PCB 副生の原理及び低減策

1.1 有機顔料の分類

有機顔料は、19 世紀末頃から開発が始まったといわれており、2004 年に出版された Color Index International 4th edition には、676 の有機顔料が登録されている。有機顔料については、その基本構造等に基づきアゾ顔料、フタロシアニン顔料、多環式顔料、染料レーキ顔料に大きく分類され、それらは更に細かく分類されている。一般的な分類について図 II - 1 に示す。

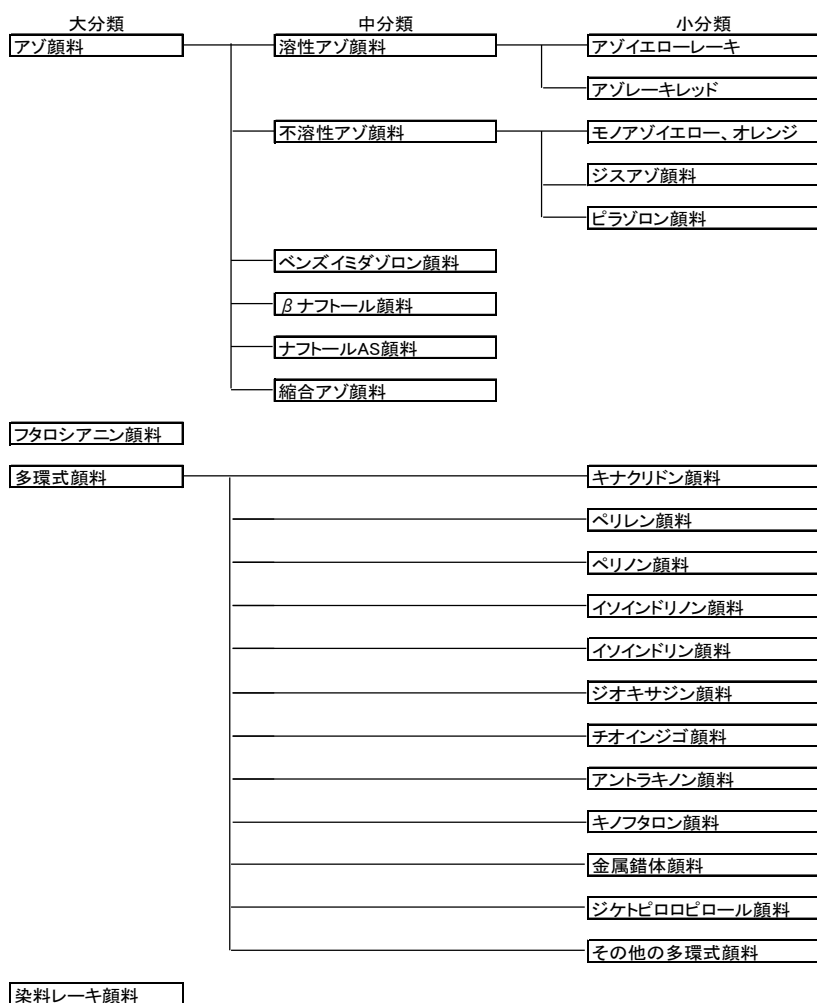


図 II - 1 有機顔料の分類¹⁾

¹⁾ 第1回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「資料4 有機顔料の市場、用途、製造方法等について(平成24年7月10日)」をもとに作成

1.2 アゾ顔料(溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、βナフトール顔料、ナフトールAS顔料、縮合アゾ顔料)

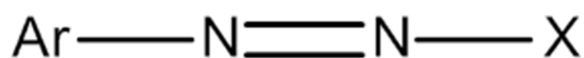
アゾ顔料は古くから使用されている顔料であり、カラーインデックスに登録され構造が開示されている顔料のうち半数近くを占めているといわれ、有機顔料に限れば半数以上がアゾ顔料であるとされる。

アゾ顔料については、その構造等に基づき溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、βナフトール顔料、ナフトールAS顔料、縮合アゾ顔料に分類される。これらのうち、PCBが副生することが明らかとなった顔料はモノアゾイエロー、オレンジ顔料、ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料、ナフトールAS顔料である。

1.2.1 主な構造

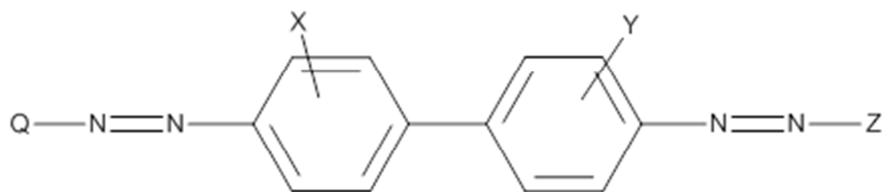
アゾ顔料はアゾ基をその構造に持つ有機顔料である。PCBの副生が明らかとなったモノアゾイエロー、オレンジ顔料、ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料、ナフトールAS顔料の一般構造及び代表的な顔料の構造は図II-2のとおりである。

<モノアゾイエロー、オレンジ顔料、ナフトールAS顔料の一般構造>



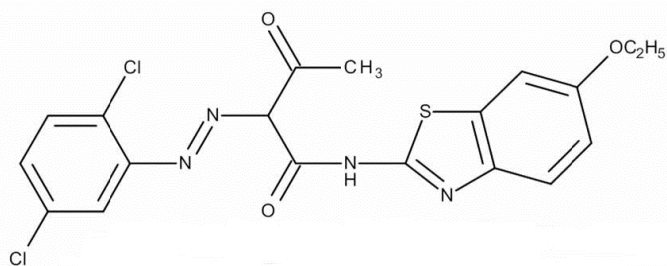
※構造中に1つのアゾ基を有する。

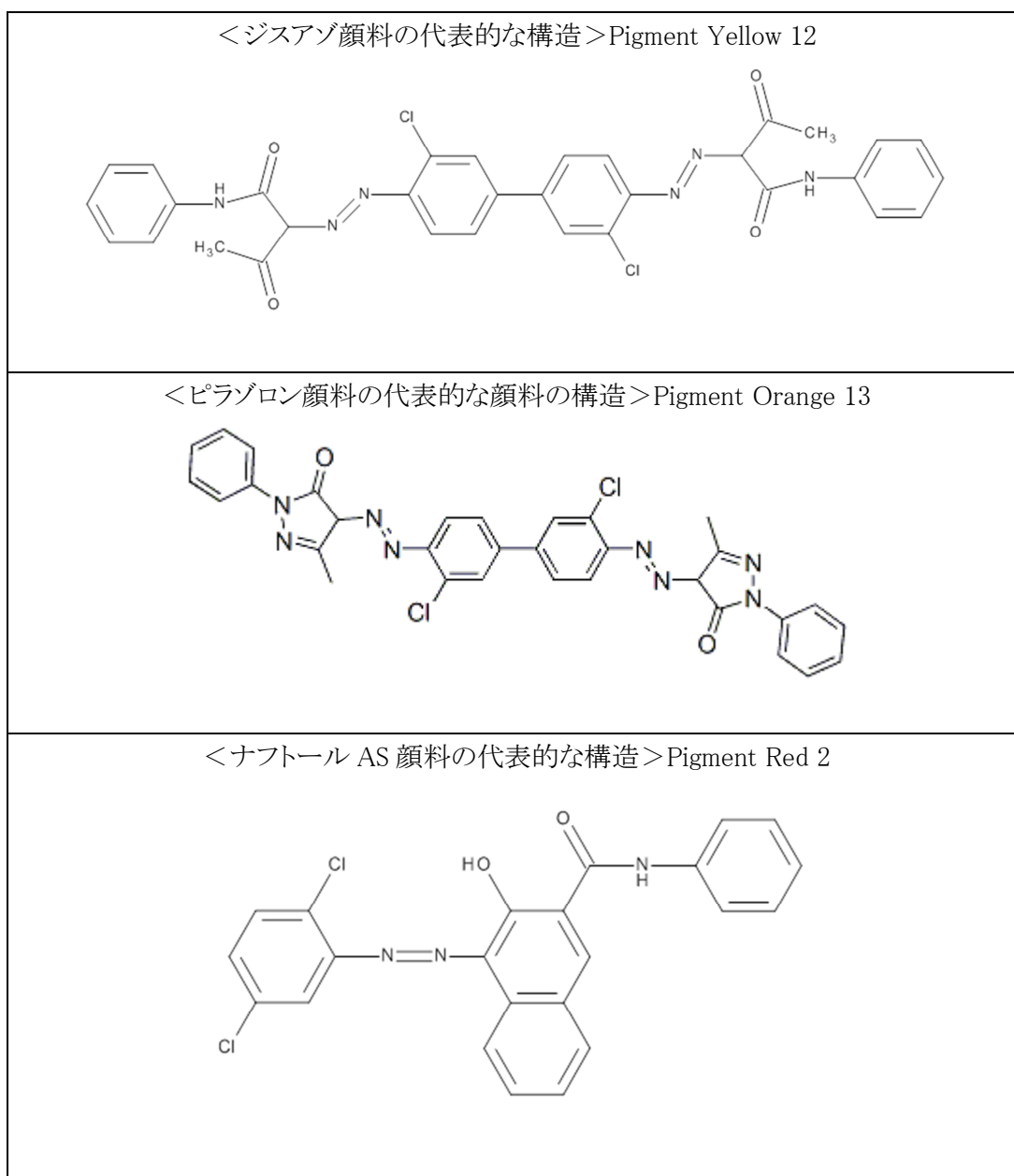
<ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料の一般構造>



※構造中に2つのアゾ基を有する。

<モノアゾイエロー、オレンジ顔料の代表的な構造> Pigment Yellow 165



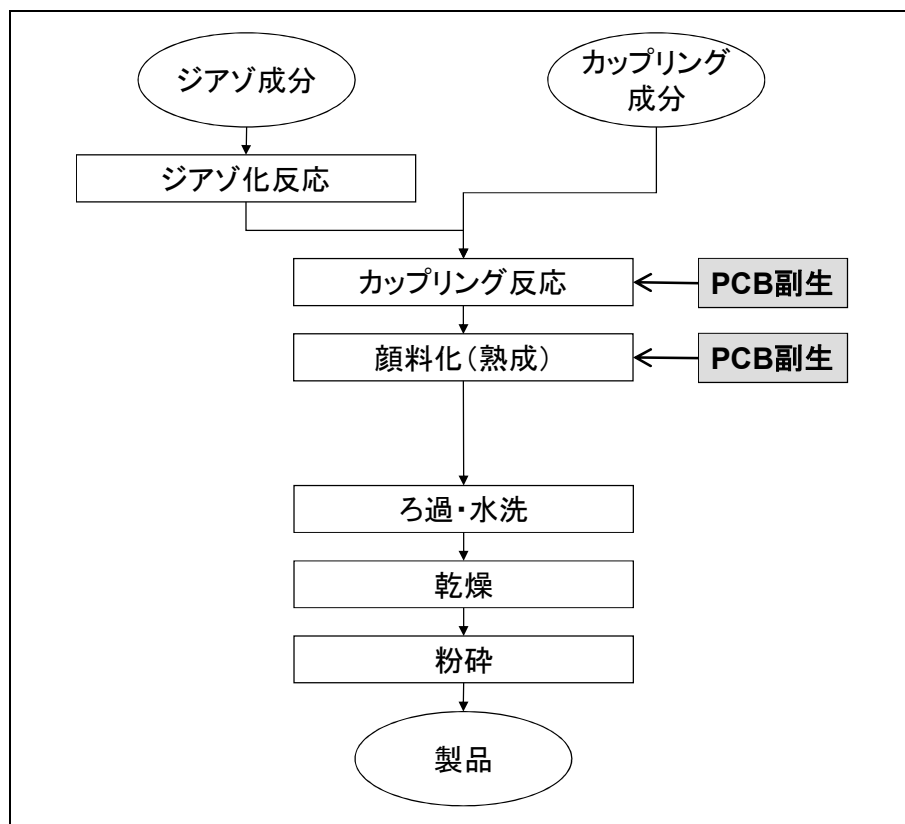


図Ⅱ-2 アゾ顔料の構造(モノアゾイエロー、オレンジ顔料、ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料、ナフトール AS 顔料)

1.2.2 一般的な製法と副生 PCB の生成過程

アゾ顔料は、原料をジアゾ化し、その生成物にカップリング成分を反応させ、更に熟成して顔料化し、ろ過・水洗、乾燥、粉碎を経て製造されている。図Ⅱ-3 にアゾ顔料の製造プロセスを示す。

PCB の副生は、主にカップリング反応及び熟成の過程において生じていると考えられる。具体的には、反応時に添加される化学物質や、未反応の化学物質が PCB 副生の原因になっていると推察される。



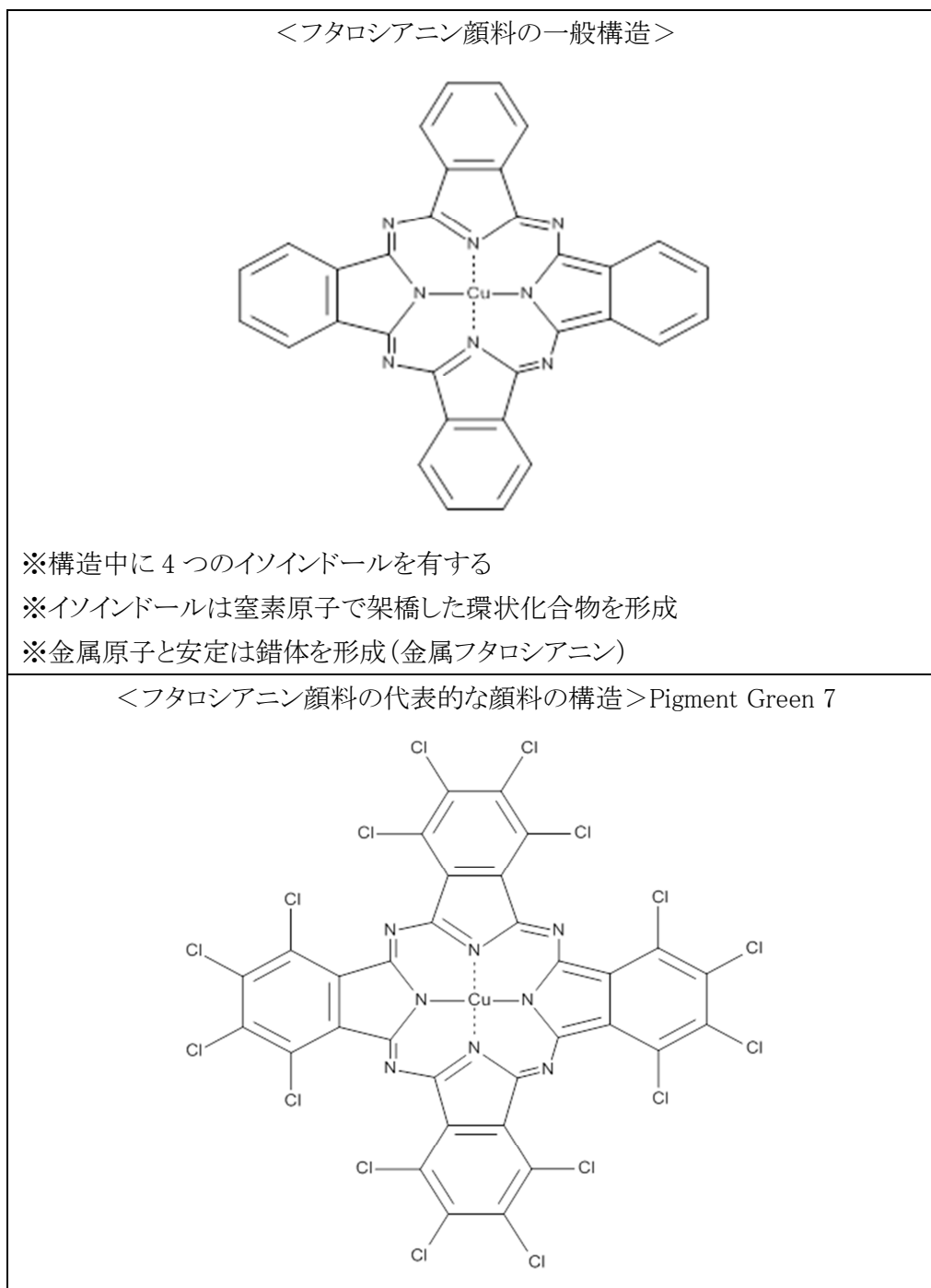
図Ⅱ-3 アゾ顔料の製造プロセス
(モノアゾイエロー、オレンジ顔料、ジスアゾ顔料、ピラゾロン顔料、ナフトール AS 顔料)

1.3 フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料はフタル酸とアンモニアを反応させてフタル酸イミドを合成しようとして偶然得られた顔料である。その構造上の特殊性等により、様々な機能を示すことが明らかとなっており、顔料としてのみならず、触媒や素子の材料としても研究が進められている。

1.3.1 主な構造

フタロシアニン顔料は4つの複素環化合物であるイソインドールが窒素原子で架橋した環状化合物の構造を持つ有機顔料である。金属原子と安定な錯体を形成することが知られており、金属原子との錯体を形成したものは金属フタロシアニン顔料と呼ばれている。フタロシアニン顔料の一般構造及び代表的な顔料の構造は図Ⅱ-4のとおりである。

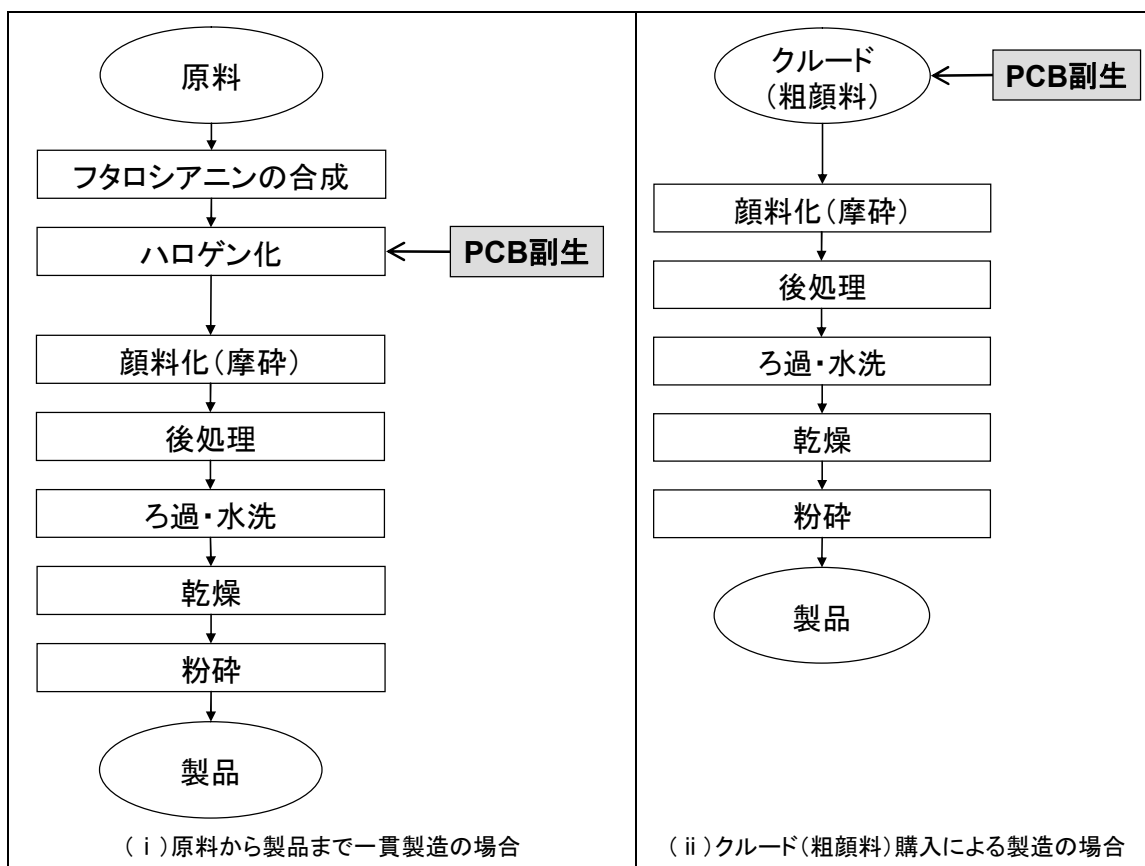


図Ⅱ-4 フタロシアニン顔料の構造

1.3.2 一般的な製法と副生 PCB の生成要因

フタロシアニン顔料の製造プロセスについては、図Ⅱ-5に示すとおり、(i)原料から製品まで一貫して製造する場合と(ii)クルード(粗顔料)を購入して製造する場合がある。

(i)の場合は、無水フタル酸等を原料としてフタロシアニンを合成し、生成したフタロシアニンをハロゲン化することにより顔料化し、後処理、ろ過・水洗、乾燥、粉碎を経て製造されている。(ii)の場合は、外国企業等からクルード(粗顔料)を購入し、その後、顔料化(摩砕)、後処理、ろ過・水洗、乾燥、粉碎を経て、製品化される。PCBは、フタロシアニンの合成を行う際のハロゲン化工程等において副生すると考えられる。従って、(ii)の場合はクルード(粗顔料)が製造された時点で副生していると考えられる。



図Ⅱ-5 フタロシアニン顔料の製造プロセス

1.4 多環式顔料(ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料)

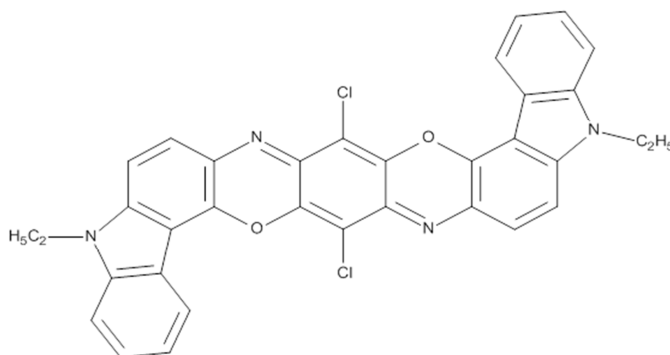
多環式顔料には様々な構造のものがあり、その定義は必ずしも明確ではないとの指摘もあるが、アゾ系顔料やフタロシアニン顔料、染料レーキを除いた有機顔料のうち、環状構造を持つ顔料である。

多環式顔料については、その構造等に基づき分類されているが、PCB が副生することが明らかとなった顔料はジオキサジン顔料とジケトピロロピロール顔料である。

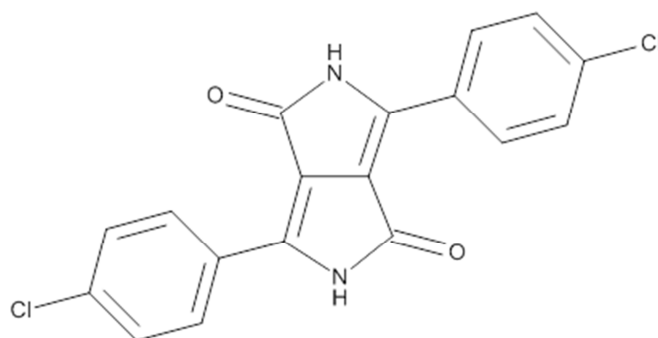
1.4.1 主な構造

ジオキサジン顔料は構造中に 2 つのオキサジン環とカルバゾールを有しており、ジケトピロロピロール系 (DPP) は、構造中に 5 員環複素環化合物ピロールが 2 つとカルボニル基が 2 つ結合した構造を有している。これらの代表的な構造は図 II-6 のとおりである。

＜ジオキサジン顔料の代表的な構造＞ Pigment Violet 23

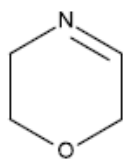


＜ジケトピロロピロール顔料の代表的な顔料の構造＞ Pigment Red 254

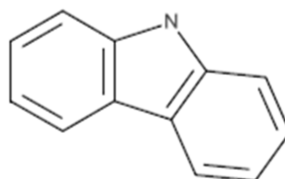


＜参考＞ジオキサジン系の化学構造

・構造中に 2 つのオキサジン環とカルバゾールを有する



オキサジン



カルバゾール

<参考>ジケトピロロピロール系の化学構造

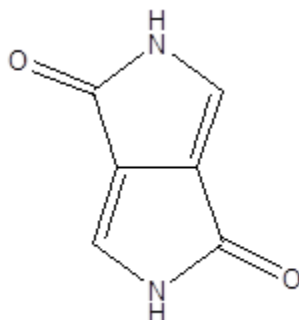


図 II-6 多環式顔料の構造(ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料)

1.4.2 一般的な製法と副生 PCB の生成要因

多環式顔料については、多くの事業者が、クルード(粗顔料)を外国より輸入し、顔料化の後にろ過・水洗、乾燥、粉砕を経て、製品化している(図 II-7)。

PCB はクルード(粗顔料)を輸入した時点で、既にクルード(粗顔料)に含有していることが原因であると考えられる。

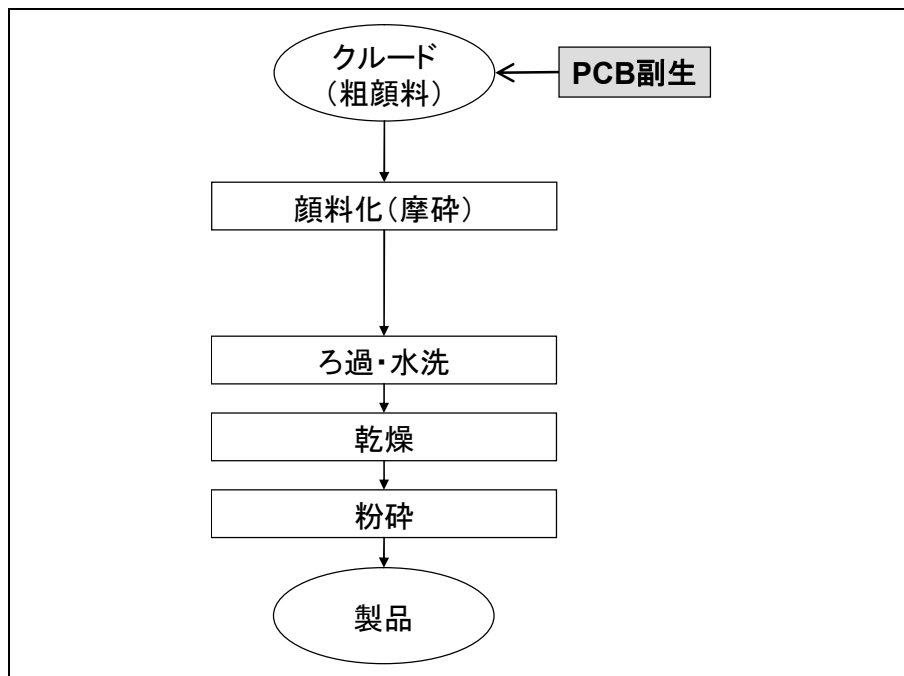


図 II-7 多環式顔料の製造プロセス
(ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料)

1.5 副生 PCB の低減策

事業者が実施している副生 PCB の低減策としては、顔料を製造している場合は、反

応時に添加される化学物質について工夫すること、反応条件を見直すこと、不純物を除去すること等が挙げられる。また、クルード(粗顔料)や顔料を輸入する場合には、購入するクルード(粗顔料)や顔料の品質管理を徹底すること、購入の際に可能な限り PCB 含有量の少ないものを購入すること、輸入したクルード(粗顔料)を洗浄して使用すること等が挙げられる。

一方で、工業技術的・経済的に可能な低減策は取り扱う製品や事業者によって異なることが明らかとなった。製法を変えると色の属性(色相、明度、彩度)や透過性が変化することから、技術的な制約がある。また、厳しい国際競争の中、様々な規模の事業者も存在することから、事業継続の観点からの経済的な制約も存在する。

2 副生 PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルと適切な管理

これまで化審法の運用では、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、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)を適用し、第一種特定化学物質が副生成物として微量含まれる場合であって、当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないものとしてきたところである(別紙6)。

第 I 部で示したとおり、平成 24 年 2 月に、非意図的に PCB を含有する可能性がある有機顔料の存在が明らかとなって以降、50ppm を超えて PCB を含有する有機顔料については、製造・輸入等中止する行政指導を実施し、当該顔料の製造等は中止されている。

また、「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会」における検討結果では、50ppm よりも高い濃度においても、製品による健康リスクや、環境汚染を通じた人健康や生態系へのリスクは低いとされている。

一方、有機顔料中に副生する PCB については、対象となる有機顔料の種類や製造・輸入事業者が多いという特徴があり、製造事業者や製品ごとに製法が異なり、個々に工業技術的・経済的に低減可能なレベルが異なっていることが明らかとなった。このため、TCPA 等の製造工程において副生する HCB について、「副生第一種特定化学物質を含有する化学物質の取扱いについて(お知らせ)(平成 20 年 12 月 26 日)」で定めた「基準値」に該当するような水準を示すことは、困難であると考えられる。

以上を踏まえ、国際的な取組状況(別紙3)やこれまでの暫定的な運用の状況等から、副生 PCB 含有濃度が 50ppm を超える有機顔料に対して製造・輸入及び出荷の停止等を求める措置は今後も引き続き継続することが適当と考えられる。また、副生 PCB 含有濃度が 50ppm 以下の有機顔料については、製品や事業形態等に応じて「利用可能な最良の技術」(BAT)を適用することにより、副生 PCB 含有濃度を工業技術的・経済的に可能な範囲で低いレベルで管理するとともに、より一層、その低減に努めていくことが適当と考えられる。また、管理方法や分

析方法等を国に報告するとともに、その中で工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められ事業者にとって出荷の是非を判断する際の基準となる自主管理上限値を示し、その濃度を超えないよう適切に管理することが適当と考えられる。

加えて、有機顔料中に副生する PCB 含有濃度には製品や事業者により差異がある中で、市場に流通する有機顔料中の副生 PCB 含有濃度がより低い水準で管理されるよう促すことが重要である。このため、副生 PCB を含有する全ての有機顔料を一律に取り扱うのではなく、例えば管理状況に応じて、副生 PCB 含有濃度の分析頻度やそれを低減化させる方策等に関する国への報告の頻度に差異を設けることが考えられる。具体的には、より高い濃度で管理している場合には、より高い頻度で報告を求めること等により、事業者に対してより低い水準での管理を促す手法が有効と考えられる。

また、業界団体により、各事業者において適切な管理が行われるよう、管理方法等について自主的なガイドラインを設けることなどが期待される。また、各事業者においては今後の技術の進展等を踏まえつつ、更なる副生 PCB の低減に取り組むことが望ましい。

なお、副生 PCB の継続的な低減につなげていくことが適切であることから、今後本取組により事業者から報告される副生 PCB の管理状況、副生 PCB の低減技術の動向、副生 PCB を巡る国際動向、関連する分野で得られる新たな知見等を踏まえ、必要に応じて取組の見直しを行うことが求められる。この際、PCB 以外の第一種特定化学物質の副生についても、現在の取組状況、本検討会の検討結果や事業者からの報告をもとに必要に応じて、見直しを行うことが期待される。

第 III 部 分析方法

1 概要

本検討会においては、有機顔料中に副生する PCB について、分析の前処理方法等により分析結果に大きな差異が生じることが明らかになったことを受け、適切な分析方法について検討を行ってきた。これまでの分析法検討の経緯、使用可能な分析法について整理を行った。

2 分析法検討の経緯

第 I 部 2.1 で示したように、平成 24 年 2 月に経済産業省が事業者に対して、副生 PCB の有無等について確認するよう要請したが、その際に、有機顔料中の PCB の分析方法として「試料を精密に量り取り、硫酸に溶解し定容とした後、ヘキサン等の溶媒で PCB の抽出を行い、その抽出液中の PCB 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。検出限界値を 0.1 ppm 程度とし、顔料中の微量 PCB 濃度が迅速に判定できることが望ましい。」と示された。

その後、第 I 部 2.2 で示したように、分析の前処理方法等により PCB 含有量の測定結果に差が出るのが明らかとなったため、本検討会において対応について検討を行い、平成 24 年 11 月に「中間とりまとめ」を公表した(別紙9)。

3 適切な分析法の検討

分析法については、定量限界として、自主管理上限値の 1/10 程度の濃度が安定して測定できる方法であり、有機顔料中に副生する PCB の測定方法として適切との評価が得られている方法を採用すべきと考えられる。

有機顔料は、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 PCB が抽出されないために、PCB 含有量を低く見積もる可能性があることが明らかとなっている。また、使用する分析機器によっては、塩素数の少ない PCB について、ピークを分離し、同定することが困難な場合があることが明らかとなっている。

3.1 前処理方法(試料調製方法)

有機顔料中に副生している PCB 濃度を分析する際の試料調製方法については、次の点に留意する必要がある。

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の分析を行う際には、対象成分が硫酸によってスルホン化されやすく、実際よりも分析値が低くなる場合がある。したがって、このような有機顔料の分析を行う際には、あらかじめヘキサン等の有機溶媒を加えて溶媒中に試料を分散させてから硫酸を加え、PCB の抽出を行う方法等、適切な方法により測定を行う必要がある。

例えば、有機顔料を直接濃硫酸に溶解した後、ヘキサン等の溶媒で PCB の抽出を行う方法(直接濃硫酸溶解法)は用いず、あらかじめヘキサン等の有機溶媒を加えて溶

媒中に試料を分散させてから硫酸を加え、PCB の抽出を行う方法(溶媒分散－硫酸溶解法)で測定を行うことが適切と考えられる(表Ⅲ-1、表Ⅲ-2、別紙 10)。

表Ⅲ-1 試料調製方法の具体例

方法	対象顔料		備考
	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顔料※	その他の顔料	
A：直接硫酸溶解法	×	○	・溶媒で抽出する際、硫酸層と分離し易い等、操作上の利点がある。
B：溶媒分散-硫酸溶解法	○	○	・溶媒で抽出する際、硫酸層と分離困難な場合がある。 ・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顔料について、この方法で確認し、副生がないことを確認できれば、上記方法に替えてもよい。

※ 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顔料：表Ⅲ-2 参照

表Ⅲ-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顔料²⁾

C.I.No		原料・構造等	C.I.No		原料・構造等	
ジクロロベンジジンを原料とするもの	Pigment Yellow12	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ	それ以外	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 Yellow13	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow14	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		Pigment Red8	原料:p-クロロアニリン 構造:ナフトールAS	
	Pigment Yellow17	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow55	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow83	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow87	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow124	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow152	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow170	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Yellow172	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		Pigment Red144	原料:2,5-ジクロロアニリン 構造:縮合アゾ	
	Pigment Yellow176	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		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 Orange13	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ(ピラゾロン)		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 Orange34	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ(ピラゾロン)		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 Orange72	原料:ジクロロベンジジン 構造:ベンズイミダゾロン		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 Red38	原料:ジクロロベンジジン 構造:ジスアゾ		Pigment Red202	原料:p-クロロアニリン 構造:キナクリドン	
	それ以外	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 Red207	原料:o-クロロアニリン 構造:キナクリドン
		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 Red209	原料:p-クロロアニリン 構造:キナクリドン
		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 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 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 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 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 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 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 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 Yellow168		原料:o-クロロアニリン 構造:アゾイエローレーキ	Pigment Red254	構造:ジケトピロロピロール		
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 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 Yellow191:1		構造:アゾイエローレーキ	Pigment Violet23	構造:ジオキサジン		
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 Blue15:1	構造:フタロシアニン		
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 Blue15:2	構造:フタロシアニン		
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	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			

²⁾ 有機顔料中に非意図的に副生するポリ塩化ビフェニルの有無の再確認について(平成24年11月30日,経済産業省)

3.2 測定操作

有機顔料中に副生している PCB 濃度を分析する際に使用する分析機器の選定に際しては、副生 PCB の異性体の種類(塩素数)によっては、分析装置の特性により適切な結果が得られない可能性がある点に留意する必要がある。

例えば、GC/HRMS(ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計)を用いた分析は特に対象を選ばないものの、GC/LRMS(ガスクロマトグラフ／低分解能質量分析計)を用いる場合にはあらかじめ副生 PCB の異性体の種類(塩素化数)を想定し評価したうえで分析を行うことが望ましい。また、GC/ECD (ガスクロマトグラフ／電子捕獲型検出器)を用いる場合には、副生 PCB が主にデカクロロビフェニルであると考えられる場合、かつアルカリ処理を行わない場合に限ることが適切と考えられる(表Ⅲ-3、表Ⅲ-4、別紙 10)。

表Ⅲ-3 測定方法の具体例

装置	対象顔料		備考
	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※1	その他の有機顔料	
GC/HRMS (ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計)	◎	◎	—
GC/LRMS (ガスクロマトグラフ／低分解能質量分析計)	○※2	○※2	有機顔料の構造等の情報を元に、副生 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
GC/ECD (ガスクロマトグラフ／電子捕獲型検出器)	○※2	×	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については、アルカリ処理をしない場合に限る。

※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:表Ⅲ-4 参照(一例)

※2 備考の内容を踏まえることが条件。

表Ⅲ-4 デカクロロビフェニルが副生する可能性のある顔料³⁾

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

4 分析方法のまとめ

表Ⅲ-1 に示したA:直接硫酸溶解法、B:溶媒分散－硫酸溶解法の他にも様々な前処理方法が考えられ、また測定方法についても様々な方法が想定される。本検討会が平成 24 年 11 月に取りまとめた「中間取りまとめ」において留意すべきとして指摘した事項と必ずしも同一で無い分析方法についても、適切な分析方法は存在しうると考えられる。例えば、本検討会において事業者から紹介された ETAD の分析方法については、適切に分析を行うことができるものであると考えられる。

今後、技術の進歩や新たな知見の獲得等に基づき、より効率的・効果的な新しい分析方法が開発されることも想定される。このような場合には、測定対象とする顔料の種類について、A:直接硫酸溶解法、B:溶媒分散－硫酸溶解法、と同等の精度で測定できることを確認した上で用いることとする。

同等の精度で測定できることの確認方法としては、例えば、以下の基準を満たすことを確認する。

- ・直接硫酸溶解法又は溶媒分散－硫酸溶解法の測定値との差が±20%以内である
- ・繰り返し測定の変動係数が 15%未満である
- ・検出下限値が十分に低い

(※PCB に関するマニュアルである「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(第3版)」(平成23年5月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課)では、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定の方法」(平成4年7月3日厚生省告示第192号)の別表第2に定める方法と同等の精度で測定できると考えられるものとして、真値と測定値の差が±20%以内、繰り返し測定の変動係数が 15%未満及び検出下限値が 0.15 mg/kg 以下である方法を念頭に、「簡易定量法」として活用可能と判断している)

³⁾ 有機顔料中に非意図的に副生するポリ塩化ビフェニルの有無の再確認について(平成 24 年 11 月 30 日,経済産業省)

「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」について

1. 目的

一部の有機顔料が、非意図的に生成したPCBを含有することが判明したことを受け、本検討会では、一部の有機顔料中で非意図的に副生するPCBについて、工業技術的・経済的に低減可能なレベル（BATレベル）を検討することを目的とする。

2. 形式

本検討会は、3省（厚生労働省、経済産業省、環境省）の合同検討会として開催され、それぞれの省から委嘱を受けた、化学・材料、工学プロセス、毒性、環境及び社会経済分析等の分野の専門家で構成される。

3. 検討内容

- (1) 有機顔料中に副生するPCBに関する実態把握
- (2) 有機顔料中に副生するPCBの工業技術的・経済的に可能な低減化の検証等
- (3) 有機顔料中に副生するPCBのBATレベルの検討
- (4) その他(1)から(3)に関連する事項の検討

4. 会議及びその結果等の取扱い

本検討会は、原則として公開で行い、会議資料及び議事録は後日公開する。

ただし、公開することにより公正かつ中立な審議に著しい支障を及ぼすおそれがある場合、又は特定な者に不当な益若しくは不利益をもたらすおそれがある場合等は非公開とする。特に、企業秘密に該当する事項を審議する場合は、原則非公開とし、各企業から提出された企業秘密が掲載された資料等は、会議終了後回収する。この場合、参加者は、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。

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
 検討員名簿

※五十音順、敬称略

氏名	所属・役職
有田 芳子	主婦連合会 環境部長
伊佐間 和郎*1	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生部 第四室長(当時)
奥田 晴宏(座長)	国立医薬品食品衛生研究所 副所長
河上 強志*2	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第四室主任研究官
岸本 充生	国立大学法人東京大学公共政策大学院 特任教授
北野 大*1	明治大学 理工学部 教授(当時)
清水 政男*2	国立研究開発法人産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 研究主幹
白石 寛明	国立研究開発法人国立環境研究所 環境リスク研究センター フェロー
滝上 英孝	国立研究開発法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター ライフサイクル物質管理研究室長
田中 明人	兵庫医療大学 薬学部 教授
中杉 修身(座長)	元 上智大学大学院 地球環境学研究科 教授
中澄 博行	大阪府立大学大学院 工学研究科 教授
中野 武	国立大学法人大阪大学大学院 工学研究科 特任教授
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター 総合評価研究室長
増沢 陽子	国立大学法人名古屋大学大学院 環境学研究科 准教授
御園生 誠(座長)	国立大学法人東京大学 名誉教授
森田 昌敏	国立大学法人愛媛大学 農学部 客員教授

*1 平成 24 年度まで

*2 平成 25 年度以降

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等の

開催状況

開催日時	会合名	議事項目
平成 24 年 7 月 10 日	第 1 回検討会 (公開)	検討会の進め方について
平成 24 年 8 月 24 日	第 1 回ヒアリング (非公開)	事業者ヒアリング
平成 24 年 9 月 11 日	第 2 回ヒアリング (非公開)	分析方法の見直しについて
平成 24 年 9 月 26 日	第 3 回ヒアリング (非公開)	分析方法の見直しについて
平成 24 年 11 月 5 日	第 4 回ヒアリング (非公開)	事業者ヒアリング
平成 25 年 2 月 7 日	第 5 回ヒアリング (非公開)	事業者ヒアリング
平成 25 年 12 月 3 日	第 6 回ヒアリング (非公開)	事業者ヒアリング
平成 26 年 1 月 14 日	第 7 回ヒアリング (非公開)	事業者ヒアリング
平成 26 年 3 月 10 日	第 2 回検討会 (非公開)	これまでの事業者ヒアリングのまとめ
平成 27 年 3 月 17 日	第 3 回検討会 (公開)	有機顔料中に副生する PCB の実態と適切な管理方策について

諸外国における非意図的PCB含有製品の規制について

諸外国における非意図的PCB含有製品等に関する規制と、日本の化審法での規制は以下のとおり。

根拠となる規制・法令等	非意図的PCB含有製品についての規制
POPs条約（※1）	<p>※非意図的に副生するPCBを含む製品についての規定はないが、関連のある規定としては以下の規定がある。</p> <p>①化審法で国内規制を担保している条文 第三条「意図的な製造及び使用から生ずる放出を削減し又は廃絶するための措置」として、PCBを含む「附属書A廃絶」に指定されている物質の製造、使用、輸入、輸出の禁止を規定している。この附属書Aの注釈において、「製品中及び物品中の意図的でない微量の汚染物質として生じている量の化学物質は、条約に別段の定めがある場合を除く他、この附属書に掲げられているものとして取り扱わない」と規定している。この、「微量」については特段の定義はない。 なお、附属書Aにおいては、0.005%（50ppm）を超えるPCBを含む機器の流通を中止するよう努力することを規定している。</p> <p>②他法令で国内規制を担保している条文 第五条「意図的でない生成から生ずる放出を削減し又は廃絶するための措置」として、PCBを含む「附属書C意図的でない生成」に指定されている物質について、行動計画を作成すること等を規定している。なお、「その放出を継続的に最小限にし及び実行可能な場合は究極的に廃絶を目標として…」との記載があるが値は設定されていない。また、附属書Cにおいて発生源の種類として「不完全燃焼又は化学反応の結果として、有機物及び塩素を伴う熱工程から意図的でなく生成され及び放出される」と規定している。</p>
EU	<p>REGULATION (EC) No 850/2004</p> <p>※非意図的に副生するPCB含有製品についての規制ではないが、POPs条約を担保するための規制に以下の規定がある。</p>

	DIRECTIVE 96/59/EC	<p>製造プロセスの特定と、可能な限りの削減がされるべきとされている。なお、P O P s 条約と同様、値は設定されていない。</p> <p>※非意図的に副生するP C B含有製品についての規制ではないが、廃棄物処分に関する規制に以下の規定がある。</p> <p>50ppm を超えるP C B混合物を含有する化学品（廃油を含む）はP C Bとみなす。</p>
米 国	TSCA (CFR (連邦規則) Title40, PART 761)	製造施設から外に運び出される又は国内に輸入される製品中の非意図的に副生するP C B濃度は最大 50ppm、年平均で 25ppm 未満。
カナダ	SOR/2008-273	顔料については、非意図的に副生するP C Bが 50ppm 未満、年平均 25ppm 以下の製品であれば製造・輸入・加工・使用が可能。
フランス	Décret no 2001-63	E U の DIRECTIVE を踏襲し、国内法の政令事項として措置。
日 本	化審法 局長通知 3-3	「当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないものとする。」とし、事業者ごと又は一律に副生するP C Bの自主管理上限値を決定（※2）

（※1）残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約

（※2）クロロベンゼン等の化学物質中に副生するP C Bについては、個別事業者ごとに自主管理上限値を設定した例あり。

年 月 日

〇〇殿

厚生労働省医薬食品局審査管理課長
経済産業省製造産業局化学物質管理課長
環境省総合環境政策局環境保健部企画課長

(化学物質(顔料)名)の製造・輸入等について(行政指導)

下記1の化学物質(顔料)につきましては、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく第一種特定化学物質であるPCBを含有する可能性があり、その場合の含有量が微量と認められない場合があるため、下記2のとおり、対応願います。

記

1. 対象の化学物質

官報公示名称：

2. 要請する対応について

(1) 上記1の化学物質については、継続的に50ppm以下(※)とする低減方針が行政によって確認されない限りにおいて、製造又は輸入を中止いただくとともに使用又は出荷を停止して下さい。但し、分析の結果、PCBの含有量が50ppm以下であることが確認できたロットについては、この限りではありません。

(2) 上記1の化学物質を、製造若しくは輸入又は使用した場所について報告して下さい。また、過去三年以内に貴社から出荷した事業者について、その事業者名、連絡先、使用した場所及びその用途を速やかに報告して下さい。但し、

出荷したロットにおける PCB の含有量が 50ppm 以下であることが確認できた場合は、この限りではありません。

(3) 現在出荷先に保有され、未使用の上記 1 の化学物質は回収してください。

※ 有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に低減が可能なレベル及び追加的な措置の必要性に関しては、今後、厚生労働省、経済産業省及び環境省において、実態調査、PCB による人の健康等へのリスク、有機顔料の合成技術、海外規制動向等の観点を踏まえて、検討を行うこととしており、今後、引き下げられる可能性があります。

平成24年2月13日

有機顔料の製造・輸入事業者各位

経済産業省製造産業局長

副生ポリ塩化ビフェニルを含有する有機顔料の製造・輸入等について（行政指導）

今般、ある種の顔料に、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」（以下「化審法」という。）に基づく第一種特定化学物質であるポリ塩化ビフェニル（PCB）が含有していることが確認された旨、化成品工業協会から報告があったところです。

各事業者におかれては、下記により、貴社が製造・輸入している有機顔料中に副生PCBが含有されていないか確認等をお願いします。

なお、指導は、上記報告において副生PCBの含有が確認された有機顔料（別紙1）について、平成23年度に製造数量等の届出があった事業者に送付いたしております。

記

1. 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、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）を適用し、第一種特定化学物質が副生成物として微量含まれる場合であって、当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないものとしている。今回報告のあったとおり、一部の有機顔料中に、その合成過程等で副生したPCBが含有されている可能性があることから、各事業者におかれては、貴社が製造又は輸入している化学物質のうち、次に該当するものについて、別紙2の分析方法により、PCBの含有量を速やかに確認されたい。この結果、副生するPCBが含まれることが認められた場合は、速やかにその旨を厚生労働省、経済産業省及び環境省（以下、「三省」という。）に報告され

たい。

(1) 上述の化成品工業協会からの報告中、0.5ppm超のPCBが検出された有機顔料。

具体的には、別紙1に掲げる化学物質については、可能な限り5月10日までに副生するPCBの有無を確認し、速やかにその結果を3省に報告されたい。

(2) 別紙1に掲げた化学物質以外で、海外報告書(昨年1月にETAD(染料・有機顔料製造者生態学毒性学協会)が発表したある種の有機顔料の製造工程において非意図的にPCBが生成されうるとの報告)の内容等を踏まえて設定した次の要件のいずれかを満たす有機顔料について、可能な限り8月10日までに副生するPCBの有無を確認し、速やかにその結果を3省に報告されたい。

- ・化学構造に塩素原子を含む顔料
- ・塩素原子を含む原料を使用する顔料
- ・合成工程において塩素化芳香族系の溶媒を用いる顔料

2. 1. の報告を行った事業者に対して、3省は、当面の間、以下の措置を講ずるものとする。

(1) 事業者が、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(POPs条約))において流通させるべきでないとされている濃度0.005%(50ppm)(※)を超えるPCBを検出した場合

- ・事業者に対し、当該顔料について、継続的に50ppm(暫定値)以下とする低減方策が行政によって確認されない限りにおいて、製造又は輸入の中止、使用又は出荷の停止を指導する。
- ・当該事業者及び当該事業者が当該顔料を過去一年以内に出荷した事業者について、その事業者名、連絡先、当該顔料を製造若しくは輸入又は使用した場所及びその用途の速やかな報告を求める。
- ・当該事業者に対し、当該有機顔料の回収を行い、廃棄されるまでの間は、適正に保管することを要請。

(2) 検出したPCB濃度が0.005%(50ppm)(暫定値)以下である場合

- ・事業者自らが、BATの原則に基づくPCBの化学物質中の含有量に係る上限値(自主管理上限値)を設定し、3省に説明することを求める。

3. なお、貴社の直接又は間接の取引先等に、有機顔料の製造・輸入事業者で、本指導文書を授受していない者を発見した場合には、3省に申し出るように懇願していただきたい。

※注 有機顔料中に副生するPCBの工業技術的・経済的に低減が可能なレベル及び追加

的な措置の必要性に関しては、今後、厚生労働省、環境省とともに、実態調査、PCBによる人の健康等へのリスク、有機顔料の合成技術、海外規制動向等の観点を踏まえて、検討を行うこととしており、今後、工業技術的・経済的に低減が可能なレベルについては、引き下げられる可能性があります。

(参考)

化審法は、難分解性を有し、人への毒性又は生態毒性を有する化学物質による環境汚染を防止することを目的としている。第一種特定化学物質は、難分解性、高蓄積性及び人又は高次捕食動物への毒性を有する化学物質であり、化審法に基づきその製造、輸入及び使用は原則禁止されている。PCBは昭和49年に第一種特定化学物質に指定され、当該規制の対象となっているほか、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」に基づき、国際的にもその排出削減に向けた取組が進められている。

別紙1 化成品工業協会からの報告中、0.5ppm超のPCBが検出された有機顔料（省略）

別紙2 分析について

試料を精密に量り取り、硫酸に溶解し定容とした後、ヘキサン等の溶媒でPCBの抽出を行い、その抽出液中のPCB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。検出限界値を0.1ppm程度とし、顔料中の微量PCB濃度が迅速に判定できることが望ましい。

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の運用について（抜粋）

（平成23年3月31日 薬食発0331第5号、平成23-03-29製局第3号、環保企発第110331007号）

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の一部を改正する法律（平成21年法律第39号）の施行に伴い、平成23年4月1日から化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（昭和48年法律第117号。以下「法」という。）の運用は下記により行うこととする。

なお、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の運用について」（平成22年3月30日、薬食発第0329第4号・平成22・03・30製局第2号・環保企発第100329004号）は、平成23年3月31日をもって廃止する。

記

1～2 （略）

3 第一種特定化学物質、第二種特定化学物質、監視化学物質、優先評価化学物質及び一般化学物質の製造等の取扱い

3-1～3-2 （略）

3-3 第一種特定化学物質に該当する化学物質が他の化学物質に副生成物として微量含まれる場合であって、当該副生成物による環境の汚染を通じた人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがなく、その含有割合が工業技術的・経済的に可能なレベルまで低減していると認められるときは、当該副生成物は第一種特定化学物質としては取り扱わないものとする。

（以下、略）

副生PCBを含有する有機顔料を使用した製品の健康リスク評価の結果について

25年3月25日

有機顔料中に副生するPCBに関するリスク評価検討会

1. 暴露評価について

- (1) 有機顔料を含有する代表的な製品として、次の表に示す6製品をとりあげ、暴露評価を行った。
- (2) それぞれの製品中の有機顔料の割合については、事業者からのヒアリング及び文献をもとに表のとおり設定した。有機顔料中の PCB 濃度については、これまでに確認されたPCB濃度の最大値(2,000ppm)と設定した。PCBの種類については、①典型的な PCB の混合物である、②全量が 3,3'-ジクロロビフェニル(PCB11、2塩素化体の PCB(これまでで最も高い PCB 濃度が確認された有機顔料中の PCB の主たる成分))である、の2通りを設定した。

(表1) 暴露評価を行った製品及び設定値

対象製品	製品中の有機顔料の割合	有機顔料中の PCB 濃度
印刷インキ	12%	2,000ppm ①典型的な PCB の混合物 ②全量が 3,3'-ジクロロビフェニル
塗料	5%	
合成樹脂	2%	
捺染繊維	4%	
クレヨン	5～31%	
沈着ダスト	0.000022%	

- (3) 各製品について、一般的な使用方法を踏まえつつ安全サイドに立った暴露シナリオ(吸入・経皮・経口)を想定し、モンテカルロ法(試行回数:10万回)でPCBの暴露量(95パーセンタイル値)を推計した(暴露シナリオについては、表3を参照のこと。)
- (4) PCB の人への健康影響の観点からの摂取の指標となる値としては、以下の許容値を参照した。
- ①吸入: 作業環境許容濃度の一般環境下への補正濃度 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 (根拠) 日本産業衛生学会の作業環境許容濃度($0.01\text{mg}/\text{m}^3$)を暴露時間及び呼吸量比(1日の呼吸量は 20m^3 で換算^(※1))で補正し、感受性の個人差の不確実係数 10 を適用
 ($=0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 10 \text{ m}^3 \div 20 \text{ m}^3 \times 250 \text{ 日}/\text{年} \div 365 \text{ 日}/\text{年} \div 10$)

②経口・経皮： 暫定一日摂取許容量 $5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ ^(※2)

一日耐容摂取量 $0.02 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ ^(※3)

(参照文献)

(※1) 安藤ら、「生活空気環境中の化学物質とその人体暴露」、*J. Natl. Inst. Public Health*, 47, 325-331, 1998

(※2) 昭和 47 年厚生労働省通知「食品中に残留する PCB の規制について」

(※3) 国際化学物質簡潔評価文書 No.55(WHO, 2003)

PCB 製品の一つであるアロクロール 1254(4塩素化体 17%、5塩素化体 49%、6塩素化体 28%)を使用して算出。

2. リスク評価の結果について

今回試算した6製品の各暴露シナリオにおける1日あたり PCB の暴露量の推計値(95パーセンタイル値)は、表3のとおりであった。

全ての製品・シナリオにおいて、PCB の暴露量の推計値(95パーセンタイル値)は、暫定一日摂取許容量を下回っていた(ハザード比が1を下回った)。

また、誤食以外のケースについては、

①典型的な PCB の混合物であると仮定した場合には1製品1シナリオ、

②3,3'-ジクロロビフェニル(PCB11、PCB の2塩素化体)のみを含有すると仮定した場合には3製品4シナリオ

を除いて、その PCB 暴露量推計値(95パーセンタイル値)は、WHO 評価書の一日耐容摂取量を下回っていた(ハザード比が1を下回った)。

暴露量推計値が WHO 評価書の一日耐容摂取量を上回っていたケースについても、塗料を塗った床に素足で毎日平均 8.6 時間立ち続けるというシナリオなど、安全サイドに立ったシナリオを想定して試算されたものであることを考慮すると、これら有機顔料を用いた製品については、重大な健康リスクは想定されないといえる。

また、クレヨンを定期的に誤食すると仮定したケースについては、やはり他のシナリオよりも比較的高い暴露量の推計値(95パーセンタイル値)が得られたが、それについても暫定一日摂取許容量よりは小さく、WHO 評価書の一日耐容摂取量よりは大きい値であった。これについては、5~31%という比較的高い割合で有機顔料を含むクレヨンを毎月1回2cm経口摂取するという極めてまれと考えられるシナリオを想定して試算されたものであり、このような事象が起こりえる有機顔料が報告された場合は、個別に検討する必要があることを示唆している。

なお、3,3'-ジクロロビフェニルの方が典型的な PCB の混合物よりも暴露量の計算値が大きくなるのは、前者の方が水溶解度が高い等の理由による。

3. リスク評価の結果を踏まえた追加的措置の必要性について

これまでに報告のあった、PCB を非意図的に含有する有機顔料の中で、比較的高い PCB濃度 (500ppm 以上) のものの用途及び製品中の有機顔料の割合は以下のとおりであった。

(表2) これまでに報告のあった PCB 濃度 500ppm 以上の有機顔料 (6品目) の用途及び製品中の有機顔料の割合

用途	製品中の有機顔料の割合
筆記具・画材	7～15%
インテリアファブリック用着色剤	0.04～0.33%
印刷インキ	2%程度
建材	0.15～0.6%
樹脂用着色剤	0.0006～0.40%

これらの製品による健康リスクについては、それら製品による暴露シナリオが、今回の6製品の暴露シナリオを適用しうると考えられること(例えば、印刷インキでは、使用量が多いと想定される新聞紙でのシナリオでリスク評価を行っており、より使用量の少ない印刷インキの使用形態では、よりリスク懸念は小さいと考えられる)、また、有機顔料の製品に占める割合も今回の評価の設定値よりも低いことから、上述の6製品のリスク評価の結果を踏まえ、これらの製品についても重大な健康リスクは想定されないと考えられる。また、今回のリスク評価で設定した、有機顔料を高濃度で含むクレヨンを定期的に誤食するシナリオでは高いハザード比が得られたが、これまで報告のあった有機顔料では、このような用途での使用は確認されていない。

これらのことから、これまでに報告のあった、非意図的に PCB を含有する有機顔料を使用した製品については、回収等の特段の措置を取る必要はないと考えられる。

国際的な基準である50ppm を超える PCB を含有する有機顔料については、既に製造・輸入・出荷の停止及び出荷先在庫の回収を事業者が行うよう関係省において対応が講じられており、今後、有機顔料を用いた製品による PCB の暴露量は低減していくことが想定されるが、引き続き、関係省は情報収集や、有機顔料中に副生する PCB を工業技術的・経済的に可能な限り低減するための検討を行うなど、的確な対策に努めるべきである。

(以上)

表3 各製品・シナリオにおけるPCB暴露量の推計値(95パーセンタイル値)と摂取許容量等との比較

製品	有機顔料の割合	経路	暴露シナリオ	PCBs (典型的なPCBの混合物)			PCB11 (3,3'-ジクロロビフェニル)			摂取許容量等 ¹⁾		単位
				暴露量推計値 (95パーセン タイル値)	摂取許容量等 ¹⁾ に対するハザード比 ²⁾		暴露量推計値 (95パーセン タイル値)	摂取許容量等 ¹⁾ に対するハザード比 ²⁾		①	②	
					①	②		①	②			
印刷 インキ	12%	吸入(ガス態)	新聞紙、チラシ、雑誌、書籍から揮発したPCBを吸入	3.17×10 ⁻³	9.32×10 ⁻³		3.05×10 ⁻³	8.97×10 ⁻³		0.34	μg/m ³	
		吸入(浮遊粒子吸着態)	新聞紙、チラシ、雑誌、書籍から揮発したPCBを、室内空気中浮遊粒子への吸着態として吸入	2.11×10 ⁻⁶	4.22×10 ⁻⁷	1.06×10 ⁻⁴	6.87×10 ⁻⁵	1.37×10 ⁻⁵	3.44×10 ⁻³	5.0	0.02	μg/kg/day
		経皮	新聞紙と接触し、PCBを皮膚から取込む	5.51×10 ⁻⁵	1.10×10 ⁻⁵	2.76×10 ⁻³	3.46×10 ⁻⁴	6.92×10 ⁻⁵	1.73×10 ⁻²	5.0	0.02	μg/kg/day
		経口	新聞で包んだ野菜を食すことによりPCBを摂取	4.05×10 ⁻⁴	8.10×10 ⁻⁵	2.03×10 ⁻²	2.49×10 ⁻³	4.98×10 ⁻⁴	0.12	5.0	0.02	μg/kg/day
塗料	5%	吸入(ガス態)	塗装された床面・壁面・天井面から揮発したPCBを吸入	7.29×10 ⁻⁴	2.14×10 ⁻³		7.06×10 ⁻⁴	2.08×10 ⁻³		0.34	μg/m ³	
		吸入(浮遊粒子吸着態)	塗装された床面・壁面・天井面から揮発したPCBを、室内空気中浮遊粒子への吸着態として吸入	6.51×10 ⁻⁷	1.30×10 ⁻⁷	3.26×10 ⁻⁵	2.10×10 ⁻⁵	4.20×10 ⁻⁶	1.05×10 ⁻³	5.0	0.02	μg/kg/day
		経皮	塗装された床面と素足で接触し、PCBを皮膚から取込む	1.22×10 ⁻³	2.44×10 ⁻³	0.61	7.86×10 ⁻²	1.57×10 ⁻²	3.93	5.0	0.02	μg/kg/day
合成樹脂	2%	吸入(ガス態)	合成樹脂製の床面・壁面・天井面から揮発したPCBを吸入	1.47×10 ⁻²	4.32×10 ⁻²		1.41×10 ⁻²	4.15×10 ⁻²		0.34	μg/m ³	
		吸入(浮遊粒子吸着態)	合成樹脂製の床面・壁面・天井面から揮発したPCBを、室内空気中浮遊粒子への吸着態として吸入	1.31×10 ⁻⁵	2.62×10 ⁻⁶	6.55×10 ⁻⁴	4.22×10 ⁻⁴	8.44×10 ⁻⁵	0.02	5.0	0.02	μg/kg/day
		経皮	合成樹脂製の床面と素足で接触し、PCBを皮膚から取込む	1.63×10 ⁻³	3.26×10 ⁻³	0.82	9.64×10 ⁻²	1.93×10 ⁻²	4.82	5.0	0.02	μg/kg/day
		経口	合成樹脂を乳幼児が舐めたり口に入れたりすること(mouthing行動)により、PCBを摂取	6.21×10 ⁻³	1.24×10 ⁻³	0.31	2.50×10 ⁻²	5.00×10 ⁻³	1.25	5.0	0.02	μg/kg/day
捺染繊維	4%	吸入(ガス態)	顔料が捺染された衣類(プリントTシャツ)から揮発したPCBを吸入	6.16×10 ⁻⁷	1.81×10 ⁻⁶		5.94×10 ⁻⁷	1.75×10 ⁻⁶		0.34	μg/m ³	
		吸入(浮遊粒子吸着態)	顔料が捺染された衣類(プリントTシャツ)から揮発したPCBを、室内空気中浮遊粒子への吸着態として吸入	5.69×10 ⁻¹⁰	1.14×10 ⁻¹⁰	2.85×10 ⁻⁸	1.83×10 ⁻⁸	3.66×10 ⁻⁹	9.15×10 ⁻⁷	5.0	0.02	μg/kg/day
		経皮	顔料が捺染されたプリントTシャツを着用し、PCBを皮膚から取込む	2.82×10 ⁻³	5.64×10 ⁻³	1.41	2.92×10 ⁻²	5.84×10 ⁻³	1.46	5.0	0.02	μg/kg/day
		経口	繊維製品を乳幼児が舐めたり口に入れたりすること(mouthing行動)により、PCBを摂取	8.50×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	4.25×10 ⁻⁴	8.57×10 ⁻⁶	1.71×10 ⁻⁶	4.29×10 ⁻⁴	5.0	0.02	μg/kg/day
クレヨン	5~31%	経皮	乳幼児がクレヨンを手で握ることにより、PCBを皮膚から取込む	1.47×10 ⁻³	2.94×10 ⁻⁴	7.35×10 ⁻²	8.97×10 ⁻³	1.79×10 ⁻³	0.45	5.0	0.02	μg/kg/day
		経口	クレヨンを乳幼児が舐めたり口に入れたりすること(mouthing行動)により、PCBを摂取	5.41×10 ⁻³	1.08×10 ⁻³	0.27	1.00×10 ⁻²	2.00×10 ⁻³	0.50	5.0	0.02	μg/kg/day
		経口(誤食)	クレヨンを乳幼児が誤食することにより、PCBを摂取	3.95	0.79	198	3.95	0.79	198	5.0	0.02	μg/kg/day
沈着ダスト ³⁾	文献より、沈着ダスト中のPCB濃度を0.022 μg/gと設定	経口	乳幼児が沈着ダスト中のPCBをMouthing行動により摂取	2.82×10 ⁻⁴	5.64×10 ⁻⁵	1.41×10 ⁻²	—	—	—	5.0	0.02	μg/kg/day

1) 摂取許容量等

・ガス態：日本産業衛生学会の作業環境許容濃度の一般環境下へ補正濃度 0.34μg/m³

注) 作業環境許容濃度 (0.01 mg/m³) を暴露時間等で補正し、感受性の個人差の不確か係数 10 を適用 (=0.01 mg/m³×10³/20 m³×250 日/年/365 日/年/10)

・それ以外：① 暫定一日摂取許容量：5μg/kg/day (食品中に残留するPCBの規制について(厚生省通知、昭和47年環食第442号))

② 一日耐容摂取量：0.02μg/kg/day (国際化学物質簡潔評価文書 No55, WHO, 2003)

2) ハザード比=暴露量推計値/摂取許容量等

3) ダスト中の総PCB濃度(文献値; Takigami et al, 2009)で計算

副生 PCB を含有する有機顔料を使用した製品の暴露評価の結果について

平成25年3月25日

有機顔料を含有する代表的な製品として、以下に示す6製品をとりあげ、暴露評価を行った。

それぞれの製品中の有機顔料の割合については、事業者からのヒアリング及び文献をもとに表のとおり設定した。有機顔料中の PCB 濃度については、これまでに確認された PCB 濃度の最大値(2,000ppm)と設定した。PCB の種類については、①典型的な PCB の混合物である、②全量が 3,3'-ジクロロビフェニル(これまでで最も高い PCB 濃度が確認された有機顔料中の PCB の主たる成分)である、の2通りを設定した。

対象製品	製品中の有機顔料の割合	有機顔料中の PCB 濃度
印刷インキ	12%	2,000ppm ①典型的な PCB の混合物 ②全量が 3,3'-ジクロロビフェニル
塗料	5%	
合成樹脂	2%	
捺染繊維	4%	
クレヨン	5~31%	
沈着ダスト	文献より、沈着ダスト中の PCB 濃度を 0.022 $\mu\text{g/g}$ と設定	

※ 本資料の1.以降、①をシナリオ1、②をシナリオ2と記載した。

1. インキで印刷された新聞紙等からの暴露

1) 吸入(ガス態及び室内空气中浮遊粒子吸着態)暴露

暴露シナリオを「PCB 含有インキで印刷された新聞紙、チラシ、雑誌、書籍から揮発した PCB をガス態及び室内空气中に浮遊する粒子への吸着態として吸入経路で摂取する」と設定し、以下の式1)~3)で暴露濃度 (C_{inh} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を iAIR (モンテカルロ法、試行回数: 10 万回) で推定した。室外空气中の PCB 濃度 (C_0) は $1.0 \times 10^{-12} \mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。

$$C_{inh} = \frac{\sum (C_i \times t_i)}{24} \quad 1)$$

$$C_i = \frac{\sum EF + C_0 \times n_v \times V}{n_v \times V + K_a \times S + K_1 \times V} \quad 2)$$

$$C_{inh} = \frac{f_{ap} \times C_i}{TSP} \quad 3)$$

表1 iAIR の室内濃度推定モデルの変数一覧

変数	説明	変数	説明
C_{inh}	吸入暴露濃度	C_i	空气中 PCB 濃度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
EF	製品から気中への PCB 放散速度, $\mu\text{g}/\text{h}$	n	部屋の換気回数, /h
K_a	PCB の室内への吸着係数, m/h	K_1	PCB の分解速度定数, 1/h

C_o	室外空气中の PCB 濃度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	V	部屋の容積, m^3
S	吸着面積, m^2	t_i	室内 i に滞在する時間, h/day
$C_{i,p}$	吸入暴露	f_{ap}	粒子吸着の割合
TSP	粒子濃度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 2 に示す。

表 2 「インキ」中に含まれる PCBs, PCB11 の吸入暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
新聞紙インキ中顔料割合		0.12		事業者から聴取
顔料中 PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
製品残存率	%	100		仮定
排出係数	/h	6.94×10^{-7}		0.05%/service life /30 日/24h Indoor Service の揮発による排出係数 0.05% over life を採用 古紙回収の頻度：30 日（月 1 回）と仮定
新聞紙のインキ使用割合		0.0173		[新聞用インキ年間出荷量]/[新聞用紙年間出荷量]
片面単位面積当りの新聞インキ使用量	g/m^2	0.372		[新聞紙のインキ使用割合]×[新聞用紙の重量]/2
雑誌・チラシ・美術書などのインキ使用量	g/m^2	雑誌(多色):0.817 チラシ(多色):1.45 美術書等:3.66		環境省分科会資料より
製品からの PCB 放散速度	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$	データ入手できず ¹⁾		分布データ [印刷インキ顔料中の PCB 量]×[100 %]×[排出係数]
部屋の換気回数	/h	幾何平均値：0.467 幾何標準偏差：1.598 <対数正規分布>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
部屋の容積	m^3	算術平均値 27.38 標準偏差 8.04 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
蒸気圧	Pa	1.15×10^{-2}	0.08653	シナリオ 1：米国 EPA の EPI Suite より, CAS №1336-36-3 シナリオ 2：PCB 11 の実測値 0.000649 mm Hg(25°C) (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009) の Pa 換算値

融点	℃	122.32	29	シナリオ 1 : 米国 EPA の EPI Suite より, CAS №1336-36-3 シナリオ 2 : PCB 11 の実測値 29℃ (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009)
吸着係数	m/h	0		仮定
吸着面積	m ²	算術平均値 : 54.68 標準偏差 : 11.01 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
分解速度定数	/h	0		OH ラジカルとの反応はないと仮定
粒子吸着の割合		1.10×10 ⁻³		Junge 式による推定値
粒子濃度	µg/m ³	幾何平均値 : 26.9 幾何標準偏差 : 1.234 <対数正規分布>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
室内空气中浮遊粒子摂取量	mg/day	0.8		文献値
体重	kg	算術平均値 : 55.60 標準偏差 : 15.42 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
滞在時間	h/day	算術平均値 : 17.32 標準偏差 : 3.31 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。

1) iAIR 開発版を用いた暴露量推算により、この情報については入手できなかった。

室内濃度(ガス態)の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1 : 3.17×10⁻³ µg/m³
- ・シナリオ 2 : 3.05×10⁻³ µg/m³

室内浮遊粒子吸着態の吸入摂取量に関する 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1 : 2.11×10⁻⁶ µg/kg/day
- ・シナリオ 2 : 6.87×10⁻⁵ µg/kg/day

2) 経皮暴露

暴露シナリオを「PCB 含有インキで印刷された新聞紙と接触し、PCB を皮膚から取込む」と設定し、以下の式 4)で暴露量(D_{der} , µg/kg/day)をモンテカルロ法(試行回数: 10 万回)で推定した。

$$D_{der} = \frac{W_{art} \times AREA_{der} \times Fc_{migr} \times T_{contact} \times n}{BW} \quad 4)$$

表3 経皮暴露量推定式の変数一覧

変数	説明	変数	説明
W_{art}	製品単位面積当りの PCB 量, $\mu\text{g}/\text{m}^2$	$AREA_{der}$	製品と皮膚の接触面積, m^2
FC_{migr}	皮膚への移行率, /day	$T_{contact}$	事象当りの接触時間, day
n	事象発生数, /day	BW	体重, kg

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表4に示す。

表4 「インキ」中に含まれる PCBs, PCB11 の経皮暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
新聞重量	g/m^2	43		事業者から聴取
新聞紙のインキ使用割合		0.0173		[新聞用インキ年間出荷量]/[新聞用紙年間出荷量]
片面単位面積当りの新聞インキ使用量	g/m^2	0.372		[新聞紙のインキ使用割合] \times [新聞重量]/2
新聞紙インキ中顔料割合		0.12		事業者から聴取
新聞紙片面単位面積当りの顔料量	g/m^2	0.0446		[片面単位面積当りの新聞インキ使用量] \times [新聞紙インキ中顔料割合]
顔料中 PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
新聞面当り PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	89.2		[新聞紙片面単位面積当りの顔料量] \times [顔料中 PCB 濃度]
皮膚接触面積	m^2	0.036		掌：D.J.Paustenbach (2001)の文献
皮膚への移行率	/day	1.10×10^{-2}	6.80×10^{-2}	AMEM より
事象当りの接触時間	day	0.024		35 ± 50.1 分 = 0.024 ± 0.0348 日 $\leftarrow 35/(60 \times 24)$ 、Max = 8 時間 = 0.33 日; 対数正規分布
事象発生数	/day	1		仮定
体重	kg	55.6		55.6 ± 15.42 kg、Min = 3, Max = 200 kg; 正規分布

経皮暴露量の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : 5.51×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : 3.46×10^{-4} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

3) 経口暴露

暴露シナリオを「新聞で包んだ野菜を食することにより PCB を経口摂取する」と設定し、以下の式 5)-6) で摂取量 (I_{oral} , $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法 (試行回数 : 10 万回) で推定した。

$$I_{oral} = \frac{C_{food} \times I_{food} \times n}{BW} \quad 5)$$

$$C_{food} = \frac{W_{art} \times AREA_{oral} \times Fc_{migr} \times T_{contact}}{W_{food}} \quad 6)$$

表5 経口暴露量推定式の変数一覧

変数	説明	変数	説明
C_{food}	食品中 PCB 濃度, $\mu\text{g}/\text{kg}$	I_{food}	食品の摂取量, kg
n	事象発生数, 1/日	BW	体重, kg
W_{art}	製品単位面積当りの PCB 量, $\mu\text{g}/\text{m}^2$	$AREA_{art}$	製品と食品の接触面積, m^2
C_{art}	製品中 PCB 濃度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fc_{migr}	食品への移行率, 1/日
$T_{contact}$	事象当りの接触時間, day	W_{food}	食品の重量, kg

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表6に示す。

表6 「インキ」中に含まれる PCBs, PCB11 の
経口暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
新聞重量	g/m^2	43		事業者から聴取
新聞紙のインキ使用割合		0.0173		[新聞用インキ年間出荷量]/[新聞用紙年間出荷量]
片面単位面積当りの新聞インキ使用量	g/m^2	0.372		[新聞紙のインキ使用割合]×[新聞重量]/2
新聞紙インキ中顔料割合		0.12		事業者から聴取
新聞紙片面単位面積当りの顔料量	g/m^2	0.0446		[片面単位面積当りの新聞インキ使用量]×[新聞紙インキ中顔料割合]
顔料中 PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
新聞面当り PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	89.2		[新聞紙片面単位面積当りの顔料量]×[顔料中 PCB 濃度]
野菜との接触面積	m^2	0.1007		白菜の比重を1, 球を仮定して白菜の直径: 17.9 cm と推算(階級5玉)
野菜への移行比	/day	1.10×10^{-2}	6.79×10^{-2}	AMEM より
野菜との接触時間	day	7		ワーストケース
野菜の重量	kg	3		階級5玉
野菜中の PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{kg}$	2.47×10^{-2}	1.53×10^{-1}	式6)参照

野菜の1日当たりの摂取量	kg	2.76×10^{-1}	野菜摂取量（暴露係数ハンドブック，産総研） $0.276 \pm 0.1526 \text{ kg/day}$, Min=0, Max=1; 対数正規分布
事象発生数	/day	1	仮定
体重	kg	55.6	$55.6 \pm 15.42 \text{ kg}$, Min=3, Max=200kg; 正規分布

経口暴露量の95パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ1： $4.05 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/kg/day}$ ・シナリオ2： $2.49 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/kg/day}$

2. 塗料からの暴露

1) 吸入(ガス態及び室内空气中浮遊粒子吸着態)暴露

暴露シナリオを「PCBを含有した塗料で塗装された床面・壁面・天井面から揮発したPCBをガス態および室内空气中に浮遊する粒子への吸着態として吸入経路で摂取する」と設定し、式1)~3)で暴露濃度($\mu\text{g/m}^3$)をiAIR(モンテカルロ法, 試行回数: 10万回)で推定した。室外濃度は $1.0 \times 10^{-12} \mu\text{g/m}^3$ とした。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表7に示す。

表7 「塗料」中に含まれるPCBs, PCB11の吸入暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ1	シナリオ2	採用根拠、計算方法等
塗膜厚さ	m	5×10^{-5}		文献値
塗膜密度	g/m^3	1.4×10^6		文献値
塗膜中の顔料比率		0.05		事業者から聴取
顔料中のPCB濃度	$\mu\text{g/g}$	2,000		事業者報告最大値
塗膜中のPCB量	$\mu\text{g/cm}^2$	7,000		[塗膜厚さ]×[塗膜密度]×[塗膜中の顔料比]×[顔料中のPCB濃度]
排出係数	/h	1.14×10^{-8}		0.05%/service life(5年を仮定)
製品からのPCB放散速度	$\mu\text{g/m}^2/\text{h}$	データ入手できず ¹⁾		[塗膜中のPCB量]×[100%]×[排出係数]
部屋の換気回数	/h	幾何平均値: 0.467 幾何標準偏差: 1.598 <対数正規分布>		iAIRの開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
部屋の容積	m^3	算術平均値: 27.38 標準偏差: 8.04 <分布データ>		iAIRの開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
蒸気圧	Pa	1.15×10^{-2}	0.08653	シナリオ1: 米国EPAのEPI Suiteより, CAS №1336-36-3 シナリオ2: PCB 11の実測値 $0.000649 \text{ mm Hg}(25^\circ\text{C})$ (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009)のPa換算値

融点	℃	122.32	29	シナリオ 1: 米国 EPA の EPI Suite より, CAS №1336-36-3 シナリオ 2: PCB 11 の実測値 29℃ (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009)
吸着係数	m/h	0		仮定
吸着面積	m ²	算術平均値: 54.68 標準偏差: 11.01 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報 (確率分布) に合うように算出した。
分解速度定数	/h	0		OH ラジカルとの反応はないと仮定
粒子吸着の割合		1.10×10 ⁻³		Junge 式による推定値
粒子濃度	g/m ³	幾何平均値: 26.9 幾何標準偏差: 1.234 <対数正規分布>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報 (確率分布) に合うように算出した。
室内空气中浮遊粒子摂取量	mg/day	0.8		文献値
体重	kg	55.6		55.6±15.42kg、Min=3、Max=200kg; 正規分布
滞在時間	h/day	算術平均: 17.32 標準偏差: 3.31 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報 (確率分布) に合うように算出した。

1) iAIR 開発版を用いた暴露量推算により、この情報については入手できなかった。

室内濃度 (ガス態) の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1: $7.29 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ・シナリオ 2: $7.06 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$

室内浮遊粒子吸着態の吸入摂取量に関する 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1: $6.51 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$
- ・シナリオ 2: $2.10 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

2) 経皮暴露

暴露シナリオを「PCB 含有した塗料で塗装された床面と素足で接触し、PCB を皮膚から取込む」と設定し、式 4) で暴露量 ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法 (試行回数: 10 万回) で推定した。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 8 に示す。

表 8 「塗料」中に含まれる PCBs, PCB11 の
経皮暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
塗膜厚さ	m	5×10^{-5}		文献値
塗膜密度	g/m ³	1.4×10^6		文献値

塗膜中の顔料比率		0.05	事業者から聴取	
顔料中の PCB 濃度	µg/g	2,000	事業者報告最大値	
塗膜中の PCB 量	µg/cm ²	7,000	[塗膜厚さ]×[塗膜密度]×[塗膜中の顔料比]×[顔料中の PCB 濃度]	
皮膚との接触面積	m ²	0.054	両足裏面積：D.J.Paustenbach (2001)の文献	
皮膚への移行比	/day	2.20×10 ⁻³	1.34×10 ⁻²	AMEM より
事象当りの接触時間	day	0.356	8.55±4.68 時間=0.356±0.195 日, Min=0, Max=1; 正規分布	
事象発生数	/day	1	仮定	
体重	kg	55.6	55.6±15.42kg、Min=3, Max=200kg; 正規分布	

経皮暴露量の 95 パーセンタイル値は、各シナリオについて以下のとおり推定された。

・シナリオ 1：1.22×10⁻² µg/kg/day ・シナリオ 2：7.86×10⁻² µg/kg/day

3. 合成樹脂からの暴露

1) 吸入(ガス態及び室内空气中浮遊粒子吸着態)暴露

暴露シナリオを「PCB を含有した合成樹脂製の床面・壁面・天井面から揮発した PCB をガス態および室内空气中に浮遊する粒子への吸着態として吸入経路で摂取する」と設定し、式 1)~3) で暴露濃度 (µg/m³) を iAIR(モンテカルロ法, 試行回数：10 万回) で推定した。室外濃度は 1.0×10⁻¹²µg/m³とした。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 9 に示す。

表 9 「樹脂」中に含まれる PCB, PCB11 の吸入暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
樹脂板の厚さ	m	2.50×10 ⁻³		事業者データ
樹脂密度	g/cm ³	1.4×10 ⁶		仮定
樹脂板中の顔料比		0.02		事業者から聴取
顔料中の PCB 濃度	µg/g	2,000		事業者報告最大値
樹脂板中の PCB 量	µg/m ²	140,000		[樹脂板の厚さ]×[樹脂密度]×[樹脂板中の顔料比]×[顔料中の PCB 濃度]
排出係数	/h	1.14×10 ⁻⁸		文献値より算出

製品からの PCB 放散速度	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$	データ入手できず ¹⁾		[樹脂板中の PCB 量]×[100%]×[排出係数]
部屋の換気回数	/h	幾何平均値：0.467 幾何標準偏差：1.598 ＜対数正規分布＞		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報（確率分布）に合うように算出した。
部屋の容積	m^3	算術平均：27.38 標準偏差：8.04 ＜分布データ＞		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報（確率分布）に合うように算出した。
蒸気圧	Pa	1.15×10^{-2}	0.08653	シナリオ 1：米国 EPA の EPI Suite より，CAS №1336-36-3 シナリオ 2：PCB 11 の実測値 0.000649 mm Hg(25°C) (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009) の Pa 換算値
融点	°C	122.32	29	シナリオ 1：米国 EPA の EPI Suite より，CAS №1336-36-3 シナリオ 2：PCB 11 の実測値 29°C (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009)
吸着係数	m/h	0		仮定
吸着面積	m^2	算術平均値：54.68 標準偏差：11.01 ＜分布データ＞		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報（確率分布）に合うように算出した。
分解速度定数	/h	0		OH ラジカルとの反応はないと仮定
粒子吸着の割合		1.10×10^{-3}		Junge 式による推定値
粒子濃度	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	幾何平均値：26.9 幾何標準偏差：1.234 ＜対数正規分布＞		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報（確率分布）に合うように算出した。
室内空気中浮遊粒子摂取量	mg/day	0.8		文献値
体重	kg	算術平均値：55.60 標準偏差：15.42 ＜分布データ＞		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報（確率分布）に合うように算出した。
滞在時間	h/day	算術平均：17.32 標準偏差：3.31 ＜分布データ＞		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報（確率分布）に合うように算出した。

1) iAIR 開発版を用いた暴露量推算により、この情報については入手できなかった。

室内濃度（ガス態）の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ 1： $1.47 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ ・シナリオ 2： $1.41 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$

室内浮遊粒子吸着態の吸入摂取量に関する 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : 1.31×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : 4.22×10^{-4} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

2) 経皮暴露

暴露シナリオを「PCB 含有した床材（着色合成樹脂）と素足で接触し、PCB を皮膚から取込む」と設定し、式 4) で暴露量 ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法（試行回数：10 万回）で推定した。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 10 に示す。

表 10 「樹脂」中に含まれる PCBs, PCB11 の
経皮暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
樹脂板の厚さ	m	2.50×10^{-3}		事業者データ
樹脂密度	g/cm^3	1.4×10^6		仮定
樹脂板中の顔料含有率		0.02		事業者から聴取
顔料中の PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
樹脂板中の PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	140,000		[樹脂板の厚さ]×[樹脂密度]×[樹脂板中の顔料比]×[顔料中の PCB 濃度]
皮膚との接触面積	m^2	5.40×10^{-2}		両足裏面積：D.J.Paustenbach (2001)の文献
皮膚への移行比	day	1.39×10^{-4}	8.22×10^{-4}	AMEM より
事象当りの接触時間	day	0.356		8.55 ± 4.68 時間 = 0.356 ± 0.195 日, Min=0, Max=1; 正規分布
事象発生数	/day	1		仮定
体重	kg	55.6		55.6 ± 15.42 kg、Min=3, Max=200kg; 正規分布

経皮暴露量の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : 1.63×10^{-2} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : 9.64×10^{-2} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

3) 経口暴露

暴露シナリオを「合成樹脂を乳幼児が舐めたり口に入れたりすること (mouthing 行動)により、PCB を経口摂取する」と設定し、式 7) で摂取量 ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法（試行回数：10 万回）で推定した。

$$I_{oral} = \frac{W_{art} \times AREA_{oral} \times Fc_{migr} \times T_{contact} \times n}{BW} \quad 7)$$

表 11 Mouthing 行動による PCB 摂取量推定式の変数一覧

変数	説明	変数	説明
W_{art}	製品単位面積当りの PCB 量, $\mu\text{g}/\text{m}^2$	$AREA_{art}$	製品と食品の接触面積, m^2
n	事象発生数, 1/day	Fc_{migr}	食品への移行率, 1/day
$T_{contact}$	事象当りの接触時間, day	W_{food}	食品の重量, kg

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 12 に示す。

表 12 「樹脂」中に含まれる PCBs, PCB11 の経口暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
樹脂板の厚さ	m	2.50×10^{-3}		事業者データ
樹脂密度	g/cm^3	1.4×10^6		仮定
樹脂板中の顔料含有率		0.02		事業者から聴取
顔料中の PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
樹脂板中の PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	140,000		[樹脂板の厚さ]×[樹脂密度]×[樹脂板中の顔料比]×[顔料中の PCB 濃度]
樹脂板との接触面積	m^2	0.001		
唾液への移行比	day	1.29×10^{-2}	5.20×10^{-2}	AMEM より
Mouthing 時間	day	0.00997		14.36±14.76 分(0.00997±0.01025 日, Min=0, Max=0.042, 対数正規分布)
事象当りの接触時間	day	0.356		8.55±4.68 時間=0.356±0.195 日, Min=0, Max=1; 正規分布
事象発生数	/day	1		仮定
体重	kg	8.24		H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24±0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布

経口暴露量の 95 パーセンタイル値は、各シナリオについて以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1 : $6.21 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : $2.50 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

4. 捺染繊維(衣類)からの暴露

1) 吸入(ガス態及び室内空气中浮遊粒子吸着態)暴露

暴露シナリオを「顔料が捺染された衣類（プリント T シャツ）から揮発した PCB をガス態および室内空气中に浮遊する粒子への吸着態として吸入経路で摂取する」と設定し、式 1)~3)で暴露濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を iAIR(モンテカルロ法、試行回数:10 万回)で推定した。室外濃度は $1.0 \times 10^{-12} \mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 13 に示す。

表 13 「捺染繊維」中に含まれる PCBs, PCB11 の吸入暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
T シャツの所有数	枚	幾何平均値 : 15.73 幾何標準偏差 : 1.854 <対数正規分布>		文献値より算出
皮膚との接触面積	m^2	0.304		T シャツ販売 HP 情報
T シャツ捺染部分の単位面積あたりの重さ	g/m^2	140		[樹脂密度]×[樹脂厚み]
プリント部分の顔料比		0.05		文献値
捺染部分顔料量	g/m^2	7		[T シャツ捺染部分の単位面積あたりの重さ]×[プリント部分の顔料比]
顔料中 PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
捺染部分の PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	140,000		[捺染部分顔料量]×[顔料中 PCB 濃度]
製品残存率	%	100		仮定
排出係数	/h	1.14×10^{-8}		文献値より算出
製品からの PCB 放散速度	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$	データ入手できず ¹⁾		[捺染部分の PCB 量]×[100%]×[排出係数]
部屋の換気回数	/h	幾何平均値 : 0.467 幾何標準偏差 : 1.598 <対数正規分布>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
部屋の容積	m^3	算術平均値 27.38 標準偏差 8.04 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
蒸気圧	Pa	1.15×10^{-2}	0.08653	シナリオ 1 : 米国 EPA の EPI Suite より, CAS №1336-36-3 シナリオ 2 : PCB 11 の実測値 0.000649 mm Hg(25°C) (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009) の Pa 換算値

融点	℃	122.32	29	シナリオ 1 : 米国 EPA の EPI Suite より, CAS №1336-36-3 シナリオ 2 : PCB 11 の実測値 29℃ (SRC PhysProp Database, Syracuse Research Corporation, 2009)
吸着係数	m/h	0		仮定
吸着面積	m ²	算術平均値 : 54.68 標準偏差 : 11.01 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
分解速度定数	/h	0		OH ラジカルとの反応はないと仮定
粒子吸着の割合		1.10×10 ⁻³		Junge 式による推定値
粒子濃度	µg/m ³	幾何平均値 : 26.9 幾何標準偏差 : 1.234 <対数正規分布>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
室内空気中浮遊粒子摂取量	mg/day	0.8		文献値
体重	kg	算術平均値 : 55.60 標準偏差 : 15.42 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。
滞在時間	h/day	算術平均値 : 17.32 標準偏差 : 3.31 <分布データ>		iAIR の開発版に内蔵されている複数の統計情報をもとに乱数を発生させて日本の情報(確率分布)に合うように算出した。

1) iAIR 開発版を用いた暴露量推算により、この情報については入手できなかった。

室内濃度（ガス態）の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : $6.16 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{m}^3$ ・シナリオ 2 : $5.94 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{m}^3$

室内浮遊粒子吸着態の吸入摂取量に関する 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : $5.69 \times 10^{-10} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : $1.83 \times 10^{-8} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

2) 経皮暴露

暴露シナリオを「顔料が捺染された衣類（プリント T シャツ）を着用し、PCB を皮膚から取込む」と設定し、式 4) で暴露量 (µg/kg/day) をモンテカル口法（試行回数：10 万回）で推定した。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 14 に示す。

表 14 「捺染繊維」中に含まれる PCBs, PCB11 の
経皮暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用値、計算方法等
捺染部分顔料量	g/m ²	7		T シャツ捺染部分の単位面積あたりの重さ×プリント部分の顔料比
顔料中 PCB 濃度	µg/g	2,000		事業者報告最大値
捺染部分の PCB 量	µg/m ²	140,000		[捺染部分顔料量]×[顔料中 PCB 濃度]
皮膚との接触面積	m ²	5.40×10 ⁻²		両足裏面積：D.J.Paustenbach (2001)の文献
皮膚への移行比	day	2.01×10 ⁻⁴	2.08×10 ⁻⁴	AMEM より
事象当りの接触時間	day	1		1 日中、ワーストケース
事象発生数	/day	1		仮定
体重	kg	55.6		55.6±15.42kg、Min=3, Max=200kg; 正規分布

経皮暴露量の 95 パーセンタイル値は、各シナリオについて以下のとおり推定された。

・シナリオ 1：2.82×10⁻² µg/kg/day ・シナリオ 2：2.92×10⁻² µg/kg/day

3) 経口暴露

暴露シナリオを「繊維製品を乳幼児が舐めたり口に入れたりする (mouthing 行動) ことにより、PCB を経口摂取する」と設定し、式 7) で摂取量 (µg/kg/day) をモンテカルロ法 (試行回数：10 万回) で推定した。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 15 に示す。

表 15 「捺染繊維」中に含まれる PCBs, PCB11 の
経口暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
捺染部分顔料量	g/m ²	7		[T シャツ捺染部分の単位面積あたりの重さ]×[プリント部分の顔料比]
顔料中 PCB 濃度	µg/g	2,000		事業者報告最大値
捺染部分の PCB 量	µg/m ²	140,000		[捺染部分顔料量]×[顔料中 PCB 濃度]
製品との接触面積	m ²	0.001		
唾液への移行比	day	2.24×10 ⁻⁴	2.25×10 ⁻⁴	AMEM より

Mouthing 時間	day	0.00885	12.75±11.86 分 (0.00885±0.00824 日 ,Min=0, Max=0.042, 対数正規分布)
事象発生数	/day	1	仮定
体重	kg	8.24	H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24±0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布

経口暴露量の 95 パーセンタイル値は以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : 8.50×10^{-6} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : 8.57×10^{-6} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

5. クレヨンからの暴露

1) 経皮暴露

暴露シナリオを「クレヨンに素手で接触し、PCB を皮膚から取込む」と設定し、式 4)で暴露量 ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法 (試行回数 : 10 万回) で推定した。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 16 に示す。

表 16 「クレヨン」中に含まれる PCBs, PCB11 の
経皮暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
経皮暴露に関わる厚さ	m	0.00225		仮定
クレヨン密度	g/m^3	1,310,582		直径 0.9cm、長さ 6cm で 5 g (円柱部分測定値) と仮定 $(5/(0.45 \times 0.45 \times \pi \times 6)) \times 100^3$
クレヨン中の顔料比		0.05-0.31		0.05-0.31 (日本中毒情報センター) 一様分布
顔料中 PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
クレヨン中 PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	1,828,262		[経皮暴露に関わる厚さ]×[クレヨン密度]×[クレヨン中の顔料比]×[顔料中 PCB 濃度]
皮膚接触面積	m^2	0.001696		直径 0.9cm、長さ 6cm のクレヨン側面から吸収されると仮定 $(0.9 \times \pi \times 6/100^2)$
皮膚への移行率	/day	4.88×10^{-5}	2.98×10^{-4}	AMEM より
事象当りの接触時間	day	0.083		保育園園児に対する調査、遊び時間のアンケート最も長い結果 2 時間/日 (郷間ら、2010) をワーストケースとして仮定(2h/24h 日)
事象発生数	/day	1		仮定
体重	kg	8.24		H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24±0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布

経皮暴露量の 95 パーセンタイル値は、各シナリオについて以下のとおり推定された。

・シナリオ 1 : 1.47×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2 : 8.97×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

2) 経口暴露

- ① 暴露シナリオを「クレヨンを乳幼児が舐めたり口に入れたりする (mouthing 行動) ことにより, PCB を経口摂取する」と設定し, 式 7) で摂取量 ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法 (試行回数: 10 万回) で推定した。

暴露推定に用いた変数とその値等を以下の表 17 に示す。

表 17 「クレヨン」中に含まれる PCBs, PCB 11 の
経口暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
摂取され得る範囲の厚さ	m	0.00209		仮定
クレヨン密度	g/m^3	1,310,582		直径 0.9cm、長さ 6cm で 5g (円柱部分測定値) と仮定 $(5/(0.45 \times 0.45 \times \pi \times 6)) \times 100^3$
クレヨン中の顔料比		0.05-0.31		0.05-0.31 (日本中毒情報センター) 一様分布
顔料中 PCB 濃度	$\mu\text{g}/\text{g}$	2,000		事業者報告最大値
クレヨン中 PCB 量	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	1,698,252		[摂取され得る範囲の厚さ] \times [クレヨン密度] \times [クレヨン中の顔料比] \times [顔料中 PCB 濃度]
製品との接触面積	m^2	0.000692		口内接触は 2cm 片 (アスクドクターズ、 http://baby.askdoctors.jp より) と仮定: $(0.45 \times 0.45 \times \pi \times 2 + 0.9 \times \pi \times 2) / 100^2$
唾液への移行率	/day	2.38×10^{-3}	4.43×10^{-4}	AMEM より
Mouthing 時間	day	0.00997		14.36 \pm 14.76 分 (0.00997 \pm 0.01025 日, Min=0, Max=0.042, 対数正規分布)
事象発生数	/day	1		仮定
体重	kg	8.24		H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24 \pm 0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布

経口暴露量の 95 パーセンタイル値は, 各シナリオについて以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1: $5.41 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ・シナリオ 2: $1.00 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$

- ② 暴露シナリオを「クレヨンを乳幼児が誤食することにより, PCB を経口摂取する」と設定し, 式 8) で摂取量 ($I_{\text{oral}} \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) をモンテカルロ法 (試行回数: 10 万回) で推定した。

$$I_{\text{oral}} = \frac{RresW \times RPig \times PCB \times Len \times n}{BW} \quad 8)$$

表 18 Mouthing 行動による PCB 摂取量推定式の変数一覧

変数	説明	変数	説明
$R_{res}W$	クレヨン重量, g/cm	$RPig$	クレヨン中の顔料比
Len	摂取され得るクレヨンの長さ, cm	n	事象発生数, /day
BW	体重, kg		

暴露推定に用いた変数とその値等を表 19 に示す。

表 19 「クレヨン」中に含まれる PCBs, PCB 11 の経口暴露(誤食)に関する変数等*

変数等	単位	シナリオ 1	シナリオ 2	採用根拠、計算方法等
クレヨン重量	g/cm	0.833		購入品測定、1.665g/2cm
クレヨン中の顔料比		0.05-0.31		0.05-0.31 (日本中毒情報センター) 一様分布
顔料中 PCB 濃度	µg/g	2,000		事業者報告最大値
クレヨン中 PCB 量	µg/cm	517		[経皮暴露に関わる厚さ]×[クレヨン中の顔料比]×[顔料中 PCB 濃度]
摂取され得るクレヨンの長さ	cm	2		誤食は 2cm(アスクドクターズ、 http://baby.askdoctors.jp より)と仮定
事象発生数	/day	0.033		CPSC ニュースからの情報から 1 か月に 1 回と仮定 http://www.cpsc.gov/CPSC/PUB/PREREL/PRHTML94/94049.html
体重	kg	8.24		H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24±0.27 kg, Min=3, Max=12,正規分布

*全て摂取し、全量吸収すると仮定した。よって物理化学的な性状を考慮しないため PCBs、PCB 11 での違いはないものと仮定した。

経口暴露量の 95 パーセンタイル値は、以下のとおり推定された。

- ・シナリオ 1 : 3.95 µg/kg/day
- ・シナリオ 2 : 3.95 µg/kg/day

6. 沈着ダストからの暴露

暴露シナリオを「製品に付着した沈着ダストを乳幼児が口に入れること (mouthing 行動) により PCB を経口摂取する」と設定し、式 9)で摂取量 (I_{orab} µg/kg/day) をモンテカルロ法 (試行回数 : 10 万回) で推定した。PCB 濃度には国内の沈着ダスト中の PCB の実測濃度の中で、顔料由来である PCB11 等を含むことが確認できたデータを採用した (Takigami et al, 2009)。ただし、沈着ダスト中の PCB 濃度のうちどの位の割合が顔料由来かを決定する

ことはできなかった。ここでは、リスクを低く見積もらないために、総 PCBs 量を採用して推算することとした。

$$I_{\text{oral}} = \frac{C_{\text{dust}} \times I_{\text{dust}} \times n}{BW} \quad 9)$$

表 20 Mouthing 行動による PCB 摂取量推定式の変数一覧

変数	説明	変数	説明
C_{dust}	沈着ダスト中の PCB 濃度, $\mu\text{g/g}$	I_{dust}	沈着ダストの摂取量, g
n	事象発生数, /day	BW	体重, kg

暴露推定に用いた変数とその値等を表 21 に示す。

表 21 「沈着ダスト」中に含まれる PCBs、PCB 11 の経口暴露に関する変数等

変数等	単位	シナリオ	採用根拠、計算方法等
沈着ダスト中の PCB 濃度	$\mu\text{g/g}$	0.022	滝上らの文献(2009)*より、高い方の実測値を採用。国内の沈着ダスト中の PCB 実測濃度の中で、顔料由来である PCB11 等を含むことが確認できたデータを採用。
沈着ダストの摂取量	g	0.1	Exposure to chemicals via house dust (RIVM 2008), Table 2 より 乳幼児の経口摂取量を採用。
事象発生数	/day	1	仮定
体重	kg	8.24	H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24 ± 0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布

*Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y. and Sakai, S., "Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan."

Chemosphere, 76(2), 270-277, (2009)

当該論文の沈着ダスト中の PCB 濃度のうちのどの位の割合が顔料由来かを決定することはできなかった。ここでは、リスクを低く見積もらないために、総 PCBs 量を採用した。

経口暴露量の 95 パーセンタイル値は、 2.82×10^{-4} $\mu\text{g/kg/day}$ と推定された。

有機顔料中に副生するPCBによる環境の汚染を通じた 人や生態系への影響に関するリスク評価の結果

25年3月25日
有機顔料中に副生するPCBに関するリスク評価検討会

1. 目的

非意図的に副生した PCB を含有することが判明した有機顔料について、有機顔料中に副生する PCB が各種用途・ライフサイクルステージを通じて環境中に排出されることによる人健康及び生態影響に関するリスク評価を行った。

2. 有害性評価について

(1) 人健康に関する有害性評価については、以下の許容値を参照した。

① 吸入：作業環境許容濃度の一般環境下への補正濃度 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$
(根拠) 日本産業衛生学会の作業環境許容濃度 ($0.01\text{mg}/\text{m}^3$) を暴露時間及び呼吸量比 (1日の呼吸量は 20m^3 で換算^(※1)) で補正し、感受性の個人差の不確実係数 10 を適用
($=0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 10 \text{ m}^3 \div 20 \text{ m}^3 \times 250 \text{ 日}/\text{年} \div 365 \text{ 日}/\text{年} \div 10$)

② 経口・経皮：暫定一日摂取許容量 $5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ ^(※2)
一日耐用摂取量 $0.02 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ ^(※3)

(参照文献)

(※1) 安藤ら、「生活空気環境中の化学物質とその人体暴露」、*J. Natl. Inst. Public Health*, 47, 325-331, 1998

(※2) 昭和 47 年厚生労働省通知「食品中に残留する PCB の規制について」

(※3) 国際化学物質簡潔評価文書 No.55(WHO, 2003)

(2) 生態影響に関する有害性評価については、水生生物及び鳥類に関する既往の有害性情報を幅広く収集した上で、毒性値が低いものから専門家による原著文献の査読を行い、以下の NOEC 相当の値を導出した。

① 水生生物の NOEC 相当の値： $6.0 \times 10^{-5} \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{L}$ の範囲(別添1参照)

② 鳥類の NOEC 相当の値：1～10ppm の範囲(別添2参照)

3. 暴露評価について

(1) 事業者より報告のあった用途毎に排出係数及び PCB 含有濃度を用いて有機顔料中に副生する PCB の環境排出量を推計した。

①排出係数

- ・製造段階、調合段階、工業的使用段階、家庭用・業務用使用段階については化審法における排出係数を設定。
- ・長期使用段階、廃棄段階(焼却、直接埋立)、リサイクル段階については、「詳細リスク評価書シリーズ コプラナーPCB」(産総研、2008)(以下、「詳細リスク評価書」とする)に掲載されている PCB の排出係数のうち、最も高い排出係数を設定。

②PCB 含有濃度

- ・これまでに事業者から報告のあった PCB 分析結果を用いて、カラーインデックス毎に最大値を当該カラーインデックスの PCB 含有濃度と設定。
- ・最大値が検出限界未満の値の場合は、当該カラーインデックスの PCB 含有濃度を検出限界値とするケースと検出限界値の1/2とするケースの2通りで評価。

(2) 有機顔料中に副生する PCB の環境排出量が 100g/year 以上となる暴露シナリオ及び局所的な大量排出の可能性がある暴露シナリオについて PCB の環境中濃度を推計した。

①紙のリサイクル段階における印刷インキの水域排出(1211g/year)

- ・再生紙製造業は製紙業における工業用水使用量に比例するとみなし、工業用水使用量が最大の工業地区における地域排出量を推計。
- ・人健康影響に関する評価では、当該工業地区を流れる2つの主要河川の長期平水流量及び一級河川の長期平水流量の下側 10%タイル値を用いて単純希釈モデルにより河川中濃度を推計。
- ・生態影響に関する評価では、当該工業地区を流れる2つの主要河川の長期低水流量及び一級河川の長期低水流量の下側 10%タイル値を用いて単純希釈モデルにより河川中濃度を推計。
- ・海域濃度については、河川水中濃度が 10 倍に希釈されるとした。

②化粧品の家庭用・業務用での使用段階における水域排出(460g/year)

- ・PCB の環境排出量を日本の人口で除して国民一人当たりの排出量原単位を算出。
- ・一人当たりの排出量原単位を一人当たりの水使用量原単位で除して下水処理場流入濃度を算出。
- ・下水処理場での除去は想定せず、河川で 10 倍に希釈されるとして、河川水中濃度を算出。
- ・海域濃度については、河川水中濃度が 10 倍に希釈されるとした。

③塗料の長期使用段階における大気排出(117g/year)

- ・塗料の使用は人口に比例するとみなして、人口が最も多い関東地方を対象地域として人口按分により関東地方の大気排出量を算出。
- ・産総研が開発した大気濃度を推計するモデル ADMER を用いて、関東地域における排出量を夜間人口分布によってメッシュに割り振ったうえで、大気濃度を推計。

④染物工程における河川への染料の水域排出(68.4g/year、局所的な大量排出)

- ・工業統計における繊維工業の製造品出荷額を用いて、全国のうち最も高い割合となる都道府県に按分して地域排出量を算出。
- ・人健康影響に関する評価では一級河川の長期平水流量の下側 10%タイル値を用い、生態影響に関する評価では一級河川の長期低水流量の下側 10%タイル値を用いて単純希釈モデルにより河川中濃度を推計。
- ・海域濃度については、河川水中濃度が 10 倍に希釈されるとした。

(3) 人の経口摂取量については、飲料水、淡水魚、海水魚の3経路からの一日摂取量を推計した。

4. リスク評価の結果について(別添3参照)

(1) 人健康影響

全てのシナリオについて、推計摂取量が作業環境許容濃度の一般環境下への補正濃度 ($0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、暫定一日摂取許容量 ($5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$) 及び一日耐用摂取量 ($0.02 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$) を下回っており、今回のリスク評価結果からは環境経由での人健康へのリスクは低いと考えられる。

(2) 生態影響

紙のリサイクル段階における印刷インキの水域排出のシナリオについては、工業用水使用量が我が国で最大となる工業地区での PCB 排出量を推計した上で、河川の長期低水流量を用いて、水生生物と鳥類の毒性値を基に PEC/PNEC 比を算出した。その結果、当該工業地区を流れる主要河川の長期低水流量を用いた場合は、PEC/PNEC 比が1を下回った。ただし、当該工業地区の排水が、仮想的に一級河川の長期低水流量の下側 10%タイル値の流量の河川に集中して排水されるケースを仮定し、さらに当該河川のみで鳥が摂餌することを仮定した場合には、鳥類については最も厳しい毒性値を前提とした NOEC の 1/30 及び 1/100 の値を超過する可能性が示唆された。

これ以外のシナリオについては、PEC/PNEC 比が全て1を下回っており、今回のリスク評価結果からは生態へのリスクは低いと考えられる。

5. その他

引き続き、暫定的かつ緊急的な措置として PCB 濃度が 50ppm 以上の有機顔料について製造輸入等の中止と在庫の回収について指導するとともに、有機顔料中に副生する PCB を工業技術的・経済的に可能な限り低減するための検討を早急に進める必要がある。

キースタディとして選定した生態毒性試験結果(水生生物)

エンドポイント	影響	対象物質	毒性値 (生物種)	文献資料	備考
魚類慢性 毒性 NOEC	Mortality (死亡)	Aroclor 1254	21d-NOEC(致死) = 6.0×10^{-5} mg/L Sheepshead minnow (<i>Cyprinodon variegatus</i>)	SCHIMMEL, HANSEN & FORESTER (1974) Trans Am. Fish. Soc., 103 , 582-586	・日本の一般環境よりも高めの水温(30°C)で試験実施。
		Aroclor 1254、 Aroclor 1242、 Capacitor 21、 Aroclor 1016	26d-NOEC(致死) $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mg/L Rainbow trout (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	BIRGE et al.(1978) Washington, DC, US Department of the Interior, p. 33 (Research Report No. 118)	・有意差検定は実施されていないが、 1.0×10^{-3} mg/L では影響があるように見える。 ・濃度区の公比は10が採用されているため、真の NOECは $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mg/Lの間にあると考え られる。
	Growth (成長)	Aroclor 1260	30d-NOEC(成長阻害) < 1.3×10^{-3} mg/L Fathead minnow (<i>Pimephales promelas</i>)	Defoe et al.(1978) J. Fish Res. Board Can., 35 , 997-1002	・OECD TG210の一部もしくは OECD TG215に相当 する試験。 ・試験条件は適切であったこと、曝露濃度は安定して いたことから用量反応関係が認められることから被 験物質の毒性を表していると判断できる。
		Aroclor 1248	30d-NOEC(成長阻害) = 2.2×10^{-3} mg/L Fathead minnow (<i>Pimephales promelas</i>)		・OECD TG210の一部もしくは OECD TG215に相当 する試験。 ・試験条件は適切であったこと、幼生生存率、成長 (体重、体長)とも用量反応関係が見られる。
		Aroclor 1254	58d-NOEC(成長阻害) = 6.9×10^{-4} mg/L Brook Trout (<i>Salvelinus fontinalis</i>)	Mauck et al.(1978) J Fish Res Board Can., 35 , 1084	・化審法 TG より高めの硬度で試験実施。
	甲殻類慢 性毒性 NOEC	Mortality (死亡)	Aroclor 1254	15d-NOEC(致死) = 6.0×10^{-4} mg/L Northern Pink Shrimp (<i>Penaeus duorarum</i>)	Nimmo et al., (1971) Mar. Biol. 11 :191-197.
Reprodu ction(繁 殖)		Aroclor 1254	21d-NOEC(繁殖阻害) = 1.2×10^{-3} mg/L Water Flea (<i>Daphnia magna</i>)	NEBEKER & PUGLISI (1974) Trans Am. Fish. Soc., 103 , 722-728	・OECD TG211に概ね等しい試験。 ・文献中の試験データ(Table4)から読み取った値で あり、統計的な分析による値ではない。
藻類慢性 毒性 ErC10	Growth rate(生 長)	2,3,3',4,4' - Pentachlo rophenyl	2d-ErC ₁₀ (生長速度) = 1.8×10^{-3} mg/L (5.5nmol/Lの換算値) Green Algae (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Mayer et al.(1998) Environ. Toxicol. Chem. 17 (9), 1848-1851	・ISO TG8692(OECD TG201に相当)に基づいて実 施。 ・試験条件は適切と考えられる。 ・毒性値の導出には Weibull 関数が用いられている。 濃度反応関係が良好であり、他の手法と大きく変わる ものではない。

別添2

キースタディとして選定した生態毒性試験結果(鳥類)

エンドポイント	毒性指標	毒性値 (ppm)	被験物質	生物名	設定濃度区	曝露期間	文献情報
・肝臓重量の増加	NOEC	50	Aroclor 1260	Bobwhite quail	5ppm; 50ppm; 500ppm	17 週間	Hurst,J.G., et al. (1974) Poul. Sci. 53(1):125-33.
・甲状腺重量の増大	NOEC	100	Aroclor 1254	Japanese quail	対 照 区 ; 100ppm; 200ppm	17 週間	Grassle,B, and A. Biessmann (1982) Chem.-Biol. Interact. 42(3):371-377.
・親鳥の体重の減少 ・肝臓重量の増加	NOEC	10	Aroclor 1254	Ring dove (Streptopelia risoria)	対 照 区 ; 1ppm; 10ppm; 100ppm	8 週間	Heinz,G.H., et al. (1980) Toxicology and Applied Pharmacology. 53:75-82.
・精液量の減少	NOEC	10	Aroclor 1254	White Leghorn	対 照 区 ; 10ppm; 20ppm; 40ppm	40 週間	Ahmed,T., et al. (1978) Poultry Science, 57(6): 1594-1598
・受精率の低下 ・孵化率の低下	NOEC	<5	Aroclor 1254	White Leghorn	対 照 区 ; 5ppm; 50ppm	39 週間	Platonow,N.S., and B.S. Reinhart (1973) Can. J. Comp. Med. 37:341-346.
・卵殻厚の減少 ・ひびのある卵の発生率の増加	NOEC	>50	Aroclor 1254	Japanese quail (Coturnix japonica)	対 照 区 ; 50ppm	15 週間	Chang,E.S., and E.L.R. Stokstad (1975) Poul. Sci. 54:3-10.
・孵化率の低下	NOEC	1	Aroclor 1248	White Leghorn	対照区: 0.5ppm; 1.0ppm; 10.0ppm; 20.0ppm	8 週間	Scott,M.L. et al. (1975) Poul. Sci. 54:350-368.
・産卵率の低下 ・孵化率の低下 ・卵重量の減少 ・卵殻強度の低下	NOEC	>20	Aroclor 1248	Japanese Quail	対照区: 20ppm	8 週間	Scott,M.L. et al. (1975) Poul. Sci. 54:350-368.
・孵化率の低下 ・若鶏の体重減少	NOEC	5	Aroclors 1232, 1242, 1248, 1254, 1016, PBP-6	Single Comb White Leghorn pullet	対照区: 5ppm; 10ppm; 20ppm	8 週間	Lillie,R.J., et al. (197) Poultry Science. 54:1550-1555.
・胚死亡率の増加	NOEC	<20	Aroclor 1242, 1254	White Leghorn	対照区: 20ppm	10 週間	Ax,R.L., and L.G. Hansen (1975) Poultry Science. 54:895-900.
・卵殻厚の減少	NOEC	<150	Aroclor 1242	Mallard (Anas platyrhynchos)	対照区: 150ppm	12 週間	Haseltine,S.D., and R.M. Prouty (1980) Environmental Research. 23:29-34.
・肝臓重量の増加	NOEC	<100	Aroclor 1242	Japanese quail	対照区: 100ppm	8 週間	Cecil,H.C., et al. (1973) Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 9(3): 179-185.
・卵殻厚の減少	NOEC	<10	Aroclor 1242	Japanese quail (Coturnix japonica)	対照区: 10ppm	6 週間	Hill,E.F., et al. (1976) Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 16(4): 445-453.
・卵殻重量の減少	NOEC	>10	Aroclor 1254	Ring Dove (Streptopelia risoria)	対 照 区 ; 10ppm	25 週間	PEAKALL, D.B. (1971) Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 6(2): 100-101.

エンドポイント	毒性指標	毒性値 (ppm)	被験物質	生物名	設定濃度区	曝露期間	文献情報
<ul style="list-style-type: none"> 親鳥の体重の減少 精巣重量の減少 鶏冠重量の減少 	NOEC	<250	Aroclor 1254	White Leghorn	対照区: 250ppm; 500ppm	13 週間	PLATONOW, N.S., FUNNELL, H.S. (1971) The Veterinary Record. 88: 109-110.
<ul style="list-style-type: none"> 産卵数の減少 孵化数の減少 雛鳥の生存率の低下 卵殻厚の減少 	NOEC	>3	Aroclor 1248	Screech owl (Otus asio)	対照区: 3.0ppm	43 週間	MCLANE, M.A.R., HUGHES, D.L. (1980) Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 9: 661-665.

シナリオ(i), (ii), (iv)に関するリスク判定結果の一覧
(ケース1:PCB 含有分析値の N.D.を検出限界値とした場合)

評価対象	評価項目	単位	(i) 紙のリサイクル段階における印刷インキの水域排出			(ii) 化粧品の家庭使用段階における水域排出	(iv) 染物工程における河川への染料の水域排出
			当該工業地区の河川 A	当該工業地区の河川 B	一級河川下側 10% タイル		
人	飲料水からの摂取	µg/kg/day	5.0E-06	6.5E-06	5.4E-05	1.3E-07	2.2E-06
	淡水魚からの摂取	µg/kg/day	7.7E-05	1.0E-04	8.2E-04	2.0E-06	3.4E-05
	海産魚中濃度*	µg/kg/day	5.2E-04	6.7E-04	5.6E-03	1.4E-05	2.3E-04
	推計摂取量 EHE	µg/kg/day	6.0E-04	7.8E-04	6.4E-03	1.6E-05	2.6E-04
	ハザード比 HQ = EHE / ADI 等 (ADI=5µg/kg/day)	—	0.00012	0.00016	0.0013	0.0000031	0.000053
	ハザード比 HQ = EHE / ADI 等 (TDI=0.02µg/kg/day)	—	0.030	0.039	0.32	0.00079	0.013
水生生物	予測水質濃度	ng/L	0.16	0.40	2.3	0.0033	0.095
	予測水質濃度/ (NOEC 相当の値/AF10)	—	0.00073 ~0.027	0.0018 ~0.067	0.010 ~0.38	0.000015 ~0.00055	0.00043 ~0.016
鳥類	淡水魚中濃度	ng/g-wet	3.5	8.7	50	0.072	2.1
	餌中濃度 (淡水魚) / (NOEC 相当の値/AF30)	—	0.011 ~0.11	0.026 ~0.26	0.15 ~1.5	0.00022 ~0.0022	0.0063 ~0.063
	餌中濃度 (淡水魚) / (NOEC 相当の値/AF100)	—	0.035 ~0.35	0.087 ~0.87	0.50 ~5.0	0.00072 ~0.0072	0.021 ~0.21
	海水魚中濃度	ng/g-wet	0.35	0.87	5.0	0.0072	0.21
	餌中濃度 (海水魚) / (NOEC 相当の値/AF30)	—	0.0011 ~0.011	0.0026 ~0.026	0.015 ~0.15	0.000022 ~0.00022	0.00063 ~0.0063
	餌中濃度 (海水魚) / (NOEC 相当の値/AF100)	—	0.0035 ~0.035	0.0087 ~0.087	0.050 ~0.50	0.000072 ~0.00072	0.0021 ~0.021

※通常遠洋沖合と遠洋沖合を除く海産魚に分けて計算するが、海水魚中濃度を一定と仮定したため合わせた値とした。

(参考) 水域における直近の環境モニタリング結果 (平成 22 年度)

化学物質環境実態調査 (黒本調査、水域、平成 22 年度)		
検出地点数 / 調査地点数	検出下限値 (ng/L)	検出範囲 (ng/L)
41/49	0.024*	0.034~2.2

*各同族体の検出下限値の合計値。

シナリオ(i), (ii), (iv)に関するリスク判定結果の一覧
(ケース2:PCB 含有分析値の N.D.を検出限界値の 1/2 とした場合)

評価対象	評価項目	単位	(i) 紙のリサイクル段階における印刷インキの水域排出			(ii) 化粧品の家 庭使用段階に おける水域排 出	(iv) 染物工程 における河川 への染料の水 域排出
			当該工業 地区の 河川 A	当該工業 地区の 河川 B	一級河川 下側 10% タイル		
人	飲料水からの摂取	μg/kg/day	4.2E-06	5.4E-06	4.4E-05	1.3E-07	2.2E-06
	淡水魚からの摂取	μg/kg/day	6.4E-05	8.3E-05	6.8E-04	2.0E-06	3.3E-05
	海産魚中濃度	μg/kg/day	4.3E-04	5.6E-04	5.6E-03	1.4E-05	2.3E-04
	推計摂取量 EHE	μg/kg/day	5.0E-04	6.5E-04	5.3E-03	1.6E-05	2.6E-04
	ハザード比 HQ = EHE / ADI 等 (ADI=5μg kg/day)	—	0.00010	0.00013	0.0011	0.0000031	0.000052
	ハザード比 HQ = EHE / ADI 等 (TDI=0.02μg /kg/day)	—	0.025	0.032	0.27	0.00078	0.013
水生生物	予測水質濃度	ng/L	0.13	0.33	1.9	0.0033	0.093
	予測水質濃度/ (NOEC 相当の値/AF10)	—	0.00059 ~0.022	0.0015 ~0.055	0.0086 ~0.32	0.000015 ~0.00055	0.00042 ~0.016
鳥類	淡水魚中濃度	ng/g-wet	2.9	7.2	42	0.072	2.0
	餌中濃度 (淡水魚) / (NOEC 相当の値/AF30)	—	0.0087 ~0.09	0.022 ~0.22	0.13 ~1.3	0.00022 ~0.0022	0.0060 ~0.060
	餌中濃度 (淡水魚) / (NOEC 相当の値/AF100)	—	0.029 ~0.29	0.072 ~0.72	0.42 ~4.2	0.00072 ~0.0072	0.020 ~0.20
	海水魚中濃度	ng/g-wet	0.29	0.72	4.2	0.0072	0.20
	餌中濃度 (海水魚) / (NOEC 相当の値/AF30)	—	0.00087 ~0.0087	0.0022 ~0.022	0.013 ~0.13	0.000022 ~0.00022	0.00060 ~0.0060
	餌中濃度 (海水魚) / (NOEC 相当の値/AF100)	—	0.0029 ~0.029	0.0072 ~0.072	0.042 ~0.42	0.000072 ~0.00072	0.0020 ~0.020

※通常遠洋沖合と遠洋沖合を除く海産魚に分けて計算するが、海水魚中濃度を一定と仮定したため合わせた値とした。

(参考) 水域における直近の環境モニタリング結果 (平成 22 年度)

化学物質環境実態調査 (黒本調査、水域、平成 22 年度)		
検出地点数 /調査地点数	検出下限値 (ng/L)	検出範囲 (ng/L)
41/49	0.024*	0.034~2.2

*各同族体の検出下限値の合計値。

シナリオ(iii)に関するリスク判定結果一覧

評価対象	評価項目	単位	(iii) 塗料の長期使用段階における大気排出	
			ケース1※	ケース2※
人	大気中濃度の最大値	ng/m ³	9.8E-06	8.7E-06
	ハザード比 (上記大気中濃度と作業環境許容濃度の一般環境下への補正濃度(0.34 μg/m ³)との比)	—	2.9E-08	2.6E-08

※ケース1：PCBの分析結果がN.D.となっていた場合、検出下限値を用いて計算したケース
 ケース2：PCBの分析結果がN.D.となっていた場合、検出下限値の1/2を用いて計算したケース

(参考) 大気における直近の環境モニタリング結果 (平成22年度)

化学物質環境実態調査 (黒本調査、大気、平成22年度)		
検出地点数 /調査地点数	検出下限値 (ng/m ³)	検出範囲 (ng/m ³)
温* 35/35	温* 0.0025**	温* 0.036~0.97
寒* 35/35	寒* 0.0025**	寒* 0.019~0.63

*表中の「温」「寒」は、温暖期及び寒冷期の測定を表わす。

**各同族体の検出下限値の合計値。

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)

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られることがあるため、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。

有機顔料中に副生するPCBの分析方法

1. 試料調製方法

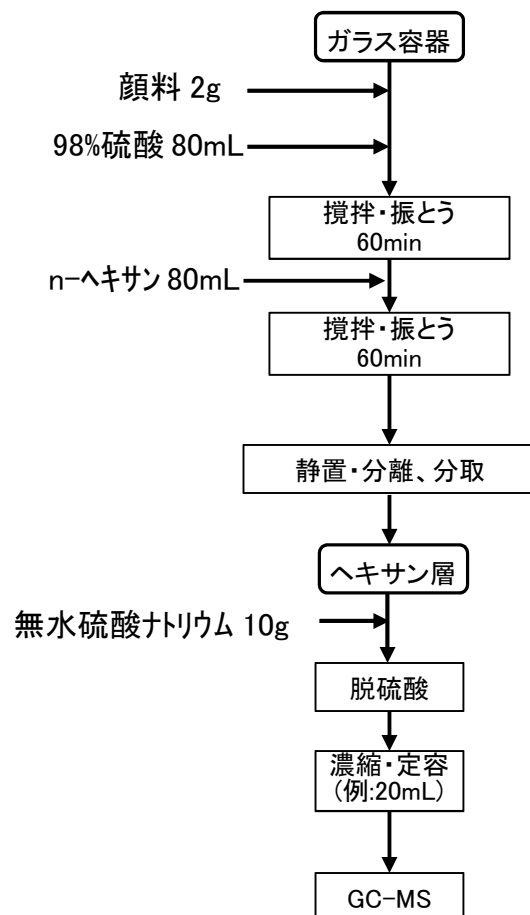
有機顔料は、多くの有機溶媒に不溶であり、トルエンなどによるソックスレー抽出や超音波抽出では、顔料が溶けず、内部のPCBが抽出されないために、PCB含有量を低く見積もる可能性がある。このため分析方法としては、硫酸を用いた溶解抽出が適切であると考えられる。ただし、モノクロロビフェニル、ジクロロビフェニルが副生する可能性のある有機顔料の分析を行う際には、対象成分が硫酸によってスルホン化されやすく、実際よりも分析値が低くなる場合がある。そのため、直接硫酸に溶解させる方法(A:直接硫酸溶解法)は用いず、顔料をヘキサン等の有機溶媒で分散させた後に硫酸を加え溶解させる方法(B:溶媒分散－硫酸溶解法)で測定を行う必要がある。

また、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。

A: 直接硫酸溶解法

顔料を硫酸に直接溶解した後、ヘキサン等の溶媒でPCBの抽出を行う方法。モノクロロビフェニル、ジクロロビフェニルが副生する有機顔料については用いることができない。以下に分析操作の一例を記載する。

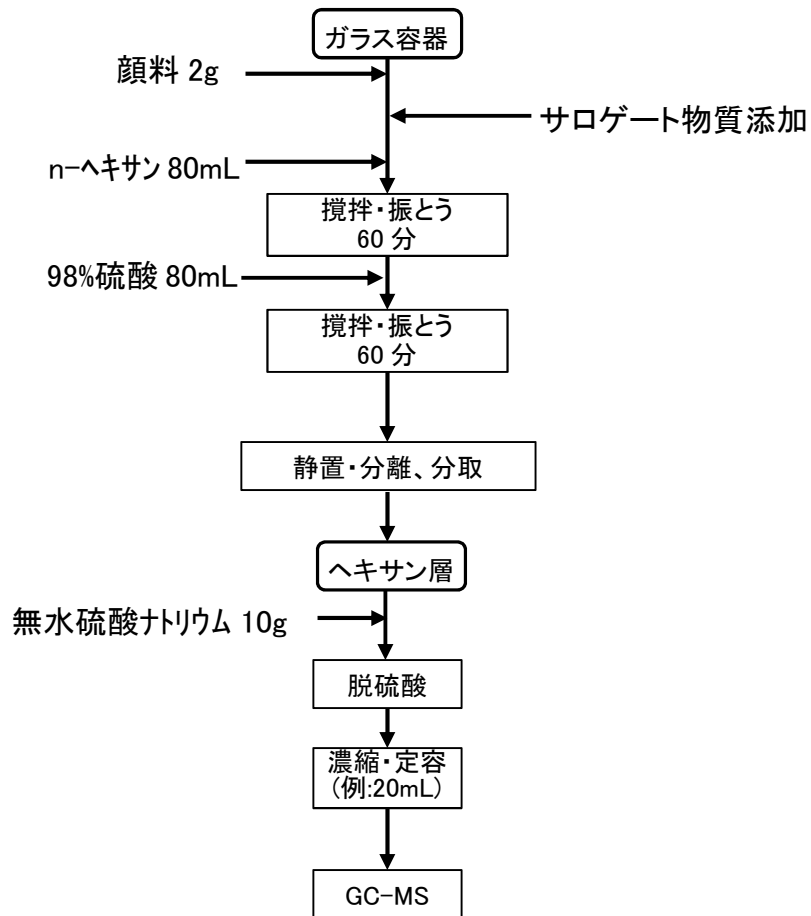
- ① 顔料を(例:2g)精秤し、ガラス容器に入れる。
- ② 濃硫酸を試料の40倍量(例:80mL)加え、縦型振とう機で1時間振とうして溶解する。
- ③ 当該分液ロートにn-ヘキサンを試料の40倍(例:80mL)加え、振とう機で1時間振とうして抽出する。
- ④ 精置後、n-ヘキサンを三角フラスコに分取する。
- ⑤ 分取したヘキサン層を、無水硫酸ナトリウムを充填したカラムを通過させ脱硫酸する。
- ⑥ n-ヘキサンでカラムを洗浄し、洗浄液を加えたn-ヘキサン流出液を濃縮する。
- ⑦ 濃縮したn-ヘキサン抽出液をGC-MSで定量する。



B: 溶媒分散-硫酸溶解法

有機顔料をヘキサン等の溶媒で分散させた後に硫酸を加え溶解させPCBを抽出する方法。全ての有機顔料について用いることが可能である。以下に分析操作の一例を記載する。

- ① 顔料を(例:2g)精秤し、ガラス容器に入れる
- ② サロゲート物質(例:13C 標識 PCB)を、ガラス容器に添加する。
- ③ n-ヘキサンを試料の 40 倍(例:80mL)加え、超音波により溶媒中に試料を分散させる。
- ④ 分液ロートに移し、濃硫酸を試料の 40 倍量(例:80mL)加え、縦型振とう機で1時間振とうして溶解する。
- ⑤ 精置後、n-ヘキサン層を三角フラスコに分取する。
- ⑥ 分取した n-ヘキサン層を、無水硫酸ナトリウムを充填したカラムを通過させ脱硫酸する。
- ⑦ n-ヘキサンでカラムを洗浄し、洗浄液を加えた n-ヘキサン流出液を濃縮する。
- ⑧ 濃縮したn-ヘキサン抽出液を GC-MS で定量する。



2. 測定操作

測定装置としては、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必要がある。

GC/ECD(ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器)は、塩素等の親電子性化合物を検出する測定装置であり、分析試料である塩素を含む有機顔料の影響を受けやすい。そのため、原則用いることはできない。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について、アルカリ処理をしない場合には、測定の実施を許容する。

なお検出器の選択性については、HRMSはLRMSよりも高いため、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。

PCBは英語名のPolychlorinated Biphenylの名に示されるようにビフェニルを塩素化して生成する多数の塩素化ビフェニルの総称であり、一塩化ビフェニルから十塩化ビフェニルまで209種の異性体がある。そのため測定を行う条件において、PCB全209異性体の溶出位置が判明している必要がある。分析条件の一例を以下に示す。

分離カラム: HT8-PCB 60m×0.25mm(id)

カラム温度: 120°C - 20°C/min → 180°C - 2°C/min → 280°C

注入条件: 280°C

キャリアガス: ヘリウム 1ml/min

定量操作を以下に示す。

PCB検量線作成用標準液をGC/MSに注入し、得られたクロマトグラムから、PCB化合物の種類ごとに、次に掲げる式によって相対感度係数(以下「RRF」という)を算出する。塩素数ごとの同族体濃度は、それぞれの標準物質のクロマトグラムから算出されたRRFの平均値を用い算出する。

$$RRF = (A_s \times C_{is}) / (A_{is} \times C_s)$$

A_s: PCB標準物質のクロマトグラムのピーク面積

C_{is}: PCB標準溶液中のPCB内標準物質の濃度

A_{is}: PCB内標準物質のクロマトグラムのピーク面積

C_s: PCB標準溶液中のPCB標準物質の濃度

試料調製方法の操作で得られた測定溶液を高分離能ガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムから、PCB化合物の種類ごとに、次に掲げる式によって試料中の濃度を算出する。定量に用いるサロゲートのピーク面積は、同族体ごとに複数のピークがある場合、

平均したピーク面積値で定量操作を行う。

$$C = (A_s \times I_s) / (A_{is} \times RRF) / W \times \text{希釈倍率}$$

C: 当該塩素化合物の濃度(mg/kg)

A_s: 当該塩素化合物のクロマトグラムのピーク面積

I_s: 試料に添加したPCB内標準物質の量(μg)

A_{is}: 当該塩素化合物に対応するサロゲートのクロマトグラムピーク面積

W: 試料量(g)

有機顔料中のPCB濃度は、得られた塩素化合物の濃度の総和とする。

3. 分析時の留意事項

- (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(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もとに、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の分析を行う場合には、溶媒分散-硫酸溶解法を用いること。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。
- (3) 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の分析を行う場合には、サロゲート物質を添加し、回収率を適切に補正すること。なお、回収率が20%を下回る場合は、再分析を実施すること。
- (4) 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)を想定した上で分析を行うことが望ましい。なお、顔料によっては、特定の異性体のみでPCB濃度が決定されるものも多く存在する。そのような顔料においては、詳細な測定により、副生するPCBの異性体の種類をあらかじめ把握した上で、特定の異性体のみを測定対象とすることも有用である。
- (5) 有機顔料中のPCB含有量は、製品中の含有量としての評価が必要となる。製品によっては水分を含むものもあるが、評価には含水状態でのPCB濃度を把握する必要がある。含水した有機顔料は、硫酸へ溶解しにくい場合があり、加える硫酸量や振とう時間を増やす工夫が必要である。分析のために水分を除去する乾燥操作は、PCBの揮散を伴う場合があるので、注意が必要である。
- (6) 精度管理
測定方法の精度を確保するため、必要に応じて、内部精度管理基準等により、精度

に問題がないか確認する。

一例として、「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(第3版)」(平成23年5月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課)で内部精度管理基準として示されている基準を以下の表に示す。

表 内部精度管理基準の一例

項目	実施頻度	評価基準
操作ブランク試験	測定バッチ毎に1検体	濃度換算して、0.05mg/kg以下であること。
機器の感度確認	一連の測定の前後	必要な感度を満たし、大きな変動がないこと
サロゲート物質の回収率算出	同種の試料の内1検体以上	70%<回収率 <120%(GC/ECD等) 50%<回収率 <120%(GC/LRMS、GC/HRMS等)
試料の二重測定	全検体数の5%以上	定量値が0.5mg/kg以上の試料について再分析を行い、2回の定量値が平均値に対して±20%以内
分析法検出下限値の測定		0.15mg/kg以下
標準試料(濃度既知試料)測定(回収試験)	分析開始前、分析者、機材等の変更があった時点、年1回以上	PCB濃度0.5mg/kg付近の試料で、誤差が±20%以内
変動係数の測定		15%以内