

有機顔料中の PCB 分析における技術的課題

岩田直樹, 岡田淳, 嶽盛公昭, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三 (島津テクノリサーチ)

【はじめに】

平成 13 年 7 月に PCB 特別措置法が施行され、PCB 廃棄物の確実かつ適正な処理が推進されている。PCB は意図的に製造した工業製品 (カネクロール等) 以外に非意図的に生成する PCB として燃焼過程由来や有機顔料の不純物が報告されていた。2012 年 2 月に経済産業省から「非意図的にポリ塩化ビフェニルを含有する可能性がある有機顔料について」が公表された。これは有機顔料において、国際的な基準 (50mg/kg) を超えるものについて、その製造、輸入及び出荷を停止するよう事業者へ指導したものである。また、問題となる有機顔料を使用した製品 (塗料、インク、樹脂等) でも、含有の危険が懸念される。このように有機顔料中に含まれる PCB は社会問題に発展しかねない状況にあるが、分析法として明確な方法が公開されていない。演者らの検討において、特異的な成分の検出や抽出操作における注意点が観察された。これら分析上の技術的課題とその改善について報告する。

【分析における技術的課題】

抽出操作 顔料は水や油に溶けない性質を有している。実際には有機溶媒で一部溶解することが多いが、完全な溶解は多くの試料で難しい。多くの有機顔料は濃硫酸で溶解する為、濃硫酸に溶解させ、PCB 成分をヘキサンで抽出する方法が適切と判断される。有機溶媒に一部溶解させる方法で分析した場合、濃硫酸で溶解する場合の半分未満の定量値となるような事例も観察された。

回収率低下 (PCB のスルホン化) PCB は、濃硫酸存在下でスルホン化する事が知られている。試料と濃硫酸で振とうする方法もあるが、その操作では低塩素化 PCB 成分の回収率低下が生じ、#3-MoCB で数%、#8-DiCB でも 50%未満であった。この改善には、ヘキサン存在下で濃硫酸溶解させる事が効果的で、大幅な回収率改善がされ、全成分で問題のない事が確認できた。

精製操作 濃硫酸との反応で大部分の顔料成分は除去出来ているが、一部ヘキサン検液に顔料成分が残留する。この顔料成分の精製が不十分な場合、測定時に感度低下が起こることが確認された。シリカゲルなどを用いたカラムクロマトによる精製が必要と考えられる。

測定装置 測定装置としては、GC-ECD、GC-LRMS、GC-HRMS が広く用いられている。同一試料を異なる装置で測定を行った。GC-ECD では、妨害なく測定可能な試料もあったが、顔料には有機八口ゲン系のものが多いため妨害成分を多数検出し、PCB と誤判定する可能性や分析不可能となる試料も存在した。GC-LRMS では測定可能な試料も存在したが、装置感度と分解能の低さから ^{13}C 標識体での内標準物質使用が難しい事、フラグメントピークが強く検出される事、同じく PCB 混入がある絶縁油での基準値 0.5ppm までの評価には感度不足が懸念される事が問題となる。GC-HRMS でも妨害成分が検出する事があるが、他と比べ妨害の少なく定量操作が容易であった。

検出成分の同定 顔料中の PCB 検出パターンは、環境試料や工業製品と異なり、#11-DiCB、#35-TrCB、#52-TeCB、#101-PeCB、#153-HxCB が主成分として報告されている。他に#5-DiCB、#8-DiCB、#155-HxCB が主成分の試料も確認された。また、Co-PCB の検出事例もあり注意が必要である。顔料では、1 異性体が PCB 濃度の大半を占めることがあり、同定作業を誤ると大きく間違った評価となりかねない。そのため特異な成分が検出された場合は、2 種類以上のカラムを用いて同定を行う事が望ましい。同定については情報の少ない GC-ECD では難しい。

Technical problem in the PCB analysis in an organic pigment.

Naoki IWATA, Jun OKADA, Hiroaki TAKEMORI, Atsuhiko HAYASHI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA: Shimadzu Techno-Research, Inc.,

1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan.,

TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

製品試料の分析 顔料が使用された製品ではマトリックスが追加される事で、試料からの抽出、マトリックスの除去が困難になることが多い。樹脂など固体試料の場合は特に、試料の溶解が難しい事がある。試料を溶解出来ない固体試料の場合は、十分粉碎を行い、有機溶媒による抽出(超音波抽出もしくはソックスレー抽出)を行い、試料マトリックスからの PCB 抽出を行う。抽出液と抽出残渣について濃硫酸で反応させ、有機溶媒で抽出出来ない顔料からの抽出を行う。このように試料マトリックスと顔料の両方を抽出しないと適切な結果が得られず過小評価になり得る。

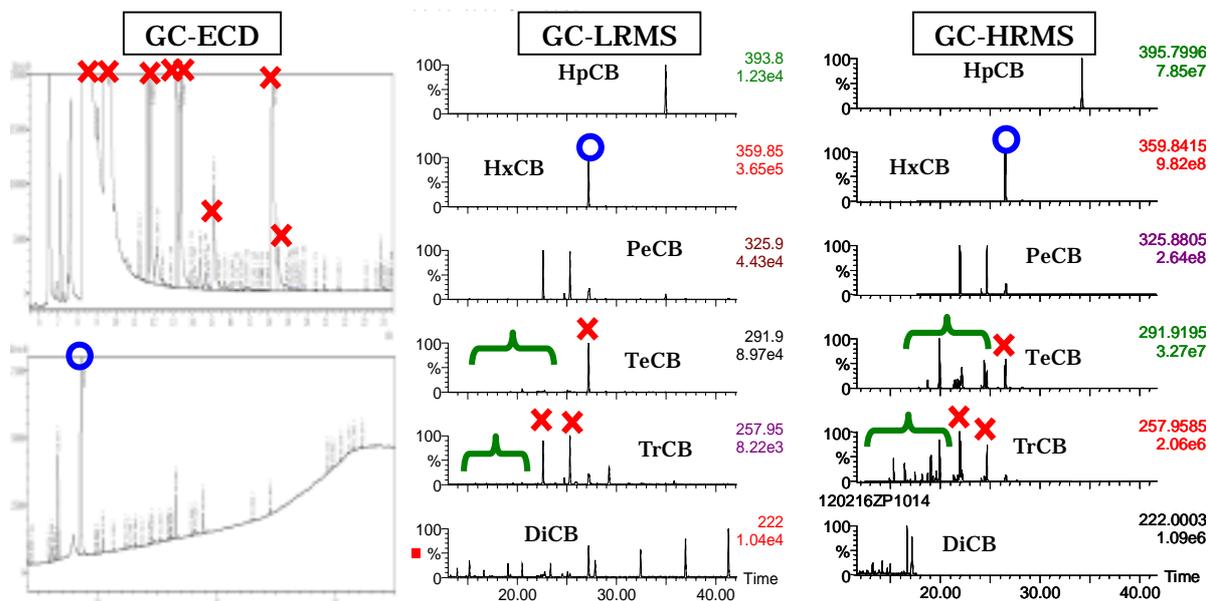
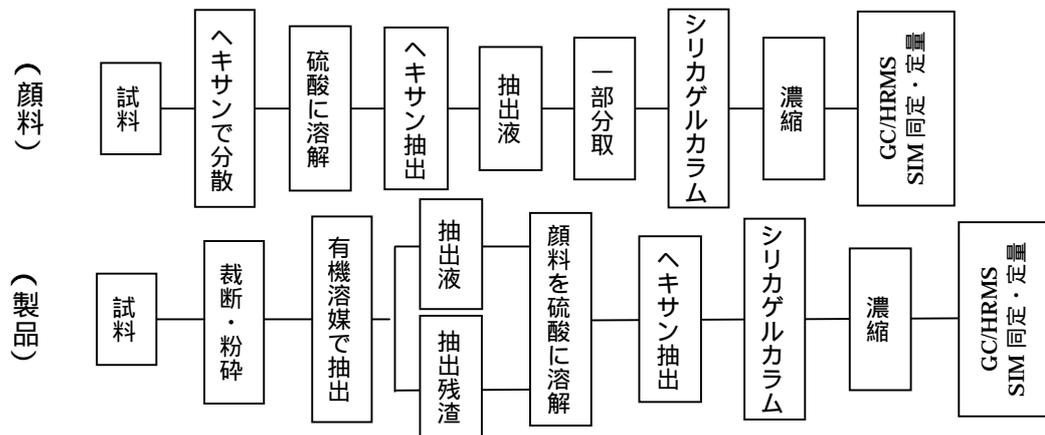


図 1.測定装置による分析クロマトグラムの比較

(○ は主成分 # 155-HxCB, × は主な妨害 or フラグメントピーク)

(GC-LRMS ではフラグメントピークに埋没し、括弧表記の範囲に存在する TrCB、TeCB の定量が困難)

【推奨される分析フロー】



【結論】

有機顔料及びそれに由来した製品の PCB 分析において、正確な定量値を出すには高い分析技術が必要である。誤った分析方法を行うと過大 or 過小結果となる可能性があり、適切な評価に繋がらない。有機顔料中の PCB 検出報告濃度を考えると、国産・輸入品及びそれを使用した製品までの実態調査が必要である。また使用される環境での PCB 汚染実態やリスク評価が求められる。

【参考文献】

1. 経済産業省「非意図的にポリ塩化ビフェニルを含有する可能性がある有機顔料について」
2. 姉崎克典ら「顔料中の PCBs の濃度とコンジェナーパターン」第 20 回環境化学討論会(2011 年)