

PCBの異性体及び毒性について

【PCBの異性体について】

表1 PCBの同族体 (Homologue) と異性体 (Congener or Isomer)

塩素数		PCB (Polychlorinated biphenyl) ポリ塩化ビフェニル			
Cl	表記	同族体名称	分子式	分子量	異性体数
1	Mono	M <sub>1</sub> CBs	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl	188	3
2	Di	D <sub>2</sub> CBs	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub>	222	12
3	Tri	T <sub>3</sub> CBs	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>	256	24
4	Tetra	T <sub>4</sub> CBs	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	290	42
5	Penta	P <sub>5</sub> CBs	C <sub>12</sub> HCl <sub>5</sub>	324	46
6	Hexa	H <sub>6</sub> CBs	C <sub>12</sub> HCl <sub>6</sub>	358	42
7	Hepta	H <sub>7</sub> CBs	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub>	392	24
8	Octa	O <sub>8</sub> CBs	C <sub>12</sub> HCl <sub>8</sub>	426	12
9	Nona	N <sub>9</sub> CBs	C <sub>12</sub> HCl <sub>9</sub>	460	3
10	Deca	D <sub>10</sub> CB	C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	494	1
1~10塩素化		M <sub>1</sub> ~D <sub>10</sub> CB			209

注) Clは\*Clのみとして計算、小数点以下は省略

【工業製品としての PCB について】

塩素化の過程では、個々の化合物を単離することは不可能で、ふつうの工業製品では全塩素率によってのみ製品を分離する。したがって一製品には塩素数の違う PCB と、また同塩素数の PCB 異性体が混合している。故に、単体の PCB とは性状、物理化学的性質が異なる。

【PCBの主な用途について】

表2 PCBの主な用途について

用途	製品例
コンデンサー、トランス等の絶縁油	ビル・車両等のトランス、蛍光灯等の安定器、テレビ・洗濯機等の家電用、直流用コンデンサー
熱媒体 (加熱と冷却)	各種化学工業、食品工業、合成樹脂工業等の諸工程における加熱と冷却。集中暖房・パネルヒーター
潤滑油	高温用潤滑油・作動油・真空ポンプ油
可塑剤	接着剤、ポリエステル樹脂・ゴム等に混合
塗料・印刷インキ	難燃性塗料・耐水塗料、印刷インキ
複写紙	ノーカーボン紙
その他	紙等のコーティング・農薬の効力延長剤

表3 日本におけるPCBの生産量、輸入量及び用途別使用量

(単位：t)

年	生産	輸入	国内使用量				計	輸出
			電器用	熱媒体用	感圧紙用	その他開放系用		
昭和28	—	—	—	—	—	—	—	—
29	200	—	200	—	—	—	200	—
30	450	—	430	20	—	—	450	—
31	500	—	430	50	—	20	500	—
32	870	—	760	80	—	30	870	—
33	880	—	740	100	—	40	880	—
34	1,260	—	1,060	120	—	80	1,260	—
35	1,640	—	1,320	170	—	150	1,640	—
36	2,220	—	1,860	180	—	180	2,220	—
37	2,190	3	1,640	240	10	200	2,090	100
38	1,810	37	1,270	240	30	170	1,710	100
39	2,670	8	1,920	400	100	210	2,630	40
40	3,000	—	1,980	450	170	240	2,840	160
41	4,410	117	2,600	660	300	270	3,830	580
42	4,480	164	2,370	730	390	270	3,760	720
43	5,130	223	2,830	720	780	260	4,590	540
44	7,730	145	4,220	1,290	1,300	330	7,140	590
45	11,110	181	5,950	1,890	1,920	360	10,120	1,000
46	6,780	170	4,560	1,160	350	100	6,170	730
47	1,457	—	1,016	85	—	—	1,101	758
計	58,787	1,048	37,156	8,585	5,350	2,910	54,001	5,318

出典：環境保健レポート No. 14, (財)日本公衆衛生協会 (1972)

国内で生産された PCB では、3 塩化以下が最も多い。輸入されたものでも 3 塩化以下が多い。

製品として使用された PCB は、全体として 3 塩化以下と 5 塩化が多いが、各用途別で下のおりのものが多い。

電気機器・・・3 塩化以下、5 塩化

熱媒体・・・4 塩化

感圧紙・・・3 塩化以下

その他開放系・・・5 塩化、6 塩化以上

表4 国内製品 PCB (カネクロール、KC) の物理化学的性状

種別	主成分 異性体の混合物	比重 100℃	粘度 (cS) 75℃	蒸留範囲 (℃) 760mmHg	蒸気圧 (mmHg) 35℃	溶解度 (ppm) 室温	対応する アロクロールの 種類
KC-200	二塩化ビフェニル	1.223~1.243	2~3	270~360			Aroclor.1232
KC-300	三塩化ビフェニル	1.310~1.322	3.5~4.4	325~360	0.001	0.147	Aroclor.1242
KC-400	四塩化ビフェニル	1.376~1.389	5.4~7.3	340~375	0.00037	0.042	Aroclor.1248
KC-500	五塩化ビフェニル	1.460~1.475	12~19	365~390	0.00006	0.008	Aroclor.1254
KC-600	六塩化ビフェニル	1.593~1.555	46~87	385~420		0.002	Aroclor.1260
KC-1000	KC-500+三塩化ベンゼン	1.452~1.463	2.2~2.9	210~390			Aroclor.T-100
KC-1300	KC-300+二塩化ベンゼン +四塩化ベンゼン	1.330~ 1.370 <sup>a)</sup>	0.7~1.3	—			

a) 15℃、b) アロクロールには、その他1221、1262、1268、1270、5442、5460、2565がある。  
(出典：PCB、日本化学会編、丸善、昭和55年)

表5. アロクロール (Aroclor) の物性

項目	Aroclor1221	Aroclor1232	Aroclor1242	Aroclor1248	Aroclor1254	Aroclor1260
塩素含有率 (%)	20.5~21.5	32	42	48	54	60
平均分子量	192~200.7	221~232.2	261~266.5	288~299.5	327~328.4	372~375.5
物理的形状	流動性液体	流動性液体	流動性液体	流動性液体	粘性液体	粘性樹脂
沸点 (℃)	275~320	275~325	325~366	340~375	365~390	385~420
比重(25℃) (g/cm <sup>3</sup> )	1.182~1.19	1.24~1.28	1.3~1.4	1.40~1.41	1.50~1.54	1.58~1.62
水溶解度(25℃) (mg/L)	0.59~15	1.45	0.045~0.75	0.043~0.32	0.0001~0.30	0.0027~0.08
蒸気圧(25℃) (Pa)	0.893~2	0.533~0.54	0.013~0.12	0.004~0.11	0.00048~0.043	0.0016~0.012
ヘンリー則定数 (Pa·m <sup>3</sup> /mol)	0.75~23.1	1.14, 60.0	20.3~768	44.58~372	0.007~284	17.23~722.4
オクタコロール分配係数 (log)	2.8~4.7	3.2~4.62	0.703~5.8	5.75~6.11	4.08~6.72	4.34~7.14
生物濃縮係数水生 (log)	3.34	2.54	3.2~4.69	3.86~5.08	4.41~5.52	4.38~6.20

出典：Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals Volume 1  
Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzenes, and PCBs  
Donald Mackay, Wan Ying Shiu, Kuó Ching Ma; Lewis Publishers (1992)

注1) 比重、溶解度、蒸気圧については、一部20℃又は23℃のデータを含む  
注2) 溶解度、蒸気圧、ヘンリー則定数、生物濃縮係数については実験値、計算値、外挿値等を含む  
原則として出典文献記載の数値のうち、最大値と最小値を記載

環境試料中の PCB の起源は、日本の場合、ほとんどカネクロールとアロクロールであると考えられる。アロクロールは元来 USA の製品であるが日本でも使用された。世界各国で似たような工業製品、例えばドイツではクロフェン (Chlophen)、フランスではフェノクロール (Phenoclor) (いずれ商品名) が製造されていた記録があるが、日本にはあまり入ってきていないものと思われる。

【PCBの毒性について】

PCBの構造はダイオキシン (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin) とフラン (polychlorinated dibenzofuran) の構造とよく似ており、ベンゼン環の両端に塩素が配位しているような、構造上の「距離」が毒性の発生に係っていると考えられる。ただし、PCBは構造的に平面にならない場合もあり、ダイオキシン、フランに比べると、毒性は多少弱いと考えられている。

世間を賑わせたコプラナ PCBとは、PCBの中で扁平構造を持つものをいい、2,2',6,6'の位置(オルト位)に配位する塩素の数が0個、1個、2個の場合に限って左右のベンゼン環が平面になるチャンスがあり、「同一平面」という意味の数学用語の「co-planar」を用いてコプラナ PCBと呼称しているものであるが、オルト位に置換塩素を持たない(ノンオルト)4種類の異性体、及びオルト位に置換塩素を1個持つ(モノオルト)8種類の異性体の合計12種類が、ダイオキシン類対策特別措置法におけるダイオキシン類として、毒性等価係数表に記載されている(表6)。表中の毒性等価係数(TEF: Toxicity equivalency factor)とは、最も毒性が強い2,3,7,8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(2,3,7,8-TeCDD)の毒性を1として他の毒性を相対的に評価する係数である。

2,3,7,8-TeCDDを使った動物実験では、動物の種類によって違いがあるが、サリンの約2倍、青酸カリの約10000倍の急性毒性があることが分かっている。

表6 毒性評価対象のダイオキシン類異性体と2,3,7,8-TeCDD毒性等価係数 WHO-TEF (1998)

化合物	TEF	化合物	TEF
PCDD		コプラナーPCB	
2,3,7,8-TeCDD	1	Non-ortho Co-PCB	
1,2,3,7,8-PeCDD	1	3,3',4,4'-TeCB	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	3,4,4',5'-TeCB	0.0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5'-PeCB	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0001	Mono-ortho Co-PCB	
PCDF		2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001
2,3,7,8-TeCDF	0.1	2,3',4,4',5'-PeCB	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	2',3,4,4',5'-PeCB	0.0001
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	2,3,4,4',5'-PeCB	0.0005
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0001		

参照: ダイオキシン類対策特別措置法施行規則別表第3、二、三、七、八-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン毒性への換算表(第三条関係)

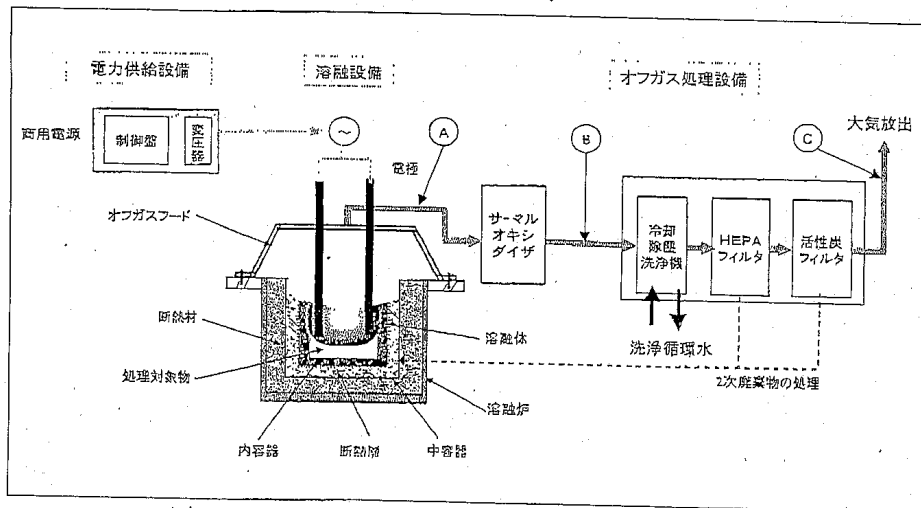
## PCB 廃棄物の新しい処理技術について

### ○ジオメルト法

電気抵抗式溶融技術の一種であり、処理対象物中に挿入した電極棒間に通電することにより、そのジュール熱で上層より下層へと徐々に対象物を溶融していくものである。

溶融体の温度は、1,600~2,000℃に達し、処理対象物である PCB 含有固形物に付着または内容されていた PCB 等の難分解性有機塩素化合物は、高温還元性雰囲気下の溶融体内で熱分解し無害化される。一方、PCB 含有固形物（金属・土壌・碍子等）は溶融され、処理終了後に無害化された金属体とガラス固化体として回収される。

固形物溶融過程で分解生成する CO とごく微量の有機物は、内部が負圧に保たれたオフガスフードにより回収され、下流側に設備したサーマルオキシダイザで高温酸化分解される。高温分解ガスは、オフガススクラバーにて急冷/除塵/吸収/中和処理された後、さらに HEPA フィルター及び活性炭フィルターにより浄化されて大気放出される。

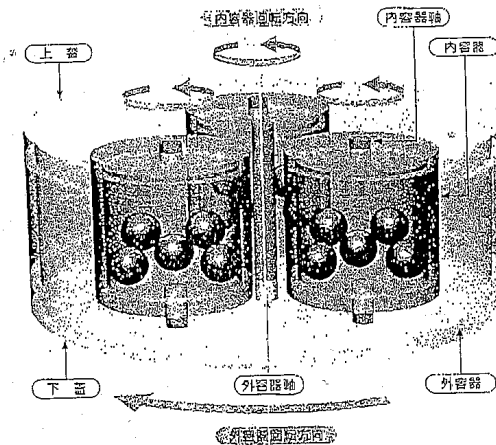


○メカノケミカル法（MC法）

メカノケミカル反応とは、非加熱の粉碎操作で、対象物に機械的エネルギーを与え、物理的に構造を変化させ、対象物の結合状態を切断し、化学的に活性化させることにより、強制的に固相反応をおこさせることを云う。

機械的エネルギー付与の方法として、自転する反応容器（ポット）と、これを反対方向に回転（公転）させる回転板からなる粉碎装置がある。ポット内に入れた鋼球（ボール）が遠心力を受け、その遠心力下でポット内の対象物は粉碎される。

このように、常圧下の非加熱における粉碎操作によって、機械的エネルギーはPCBを構成している炭素-塩素結合を切断し、切断された塩素は活性化し、同時に添加した脱塩素剤（CaOを主成分とする）と反応し、CaCl<sub>2</sub>、Ca(OH)Cl等の無機化合物としてPCBから取り除かれ、PCBは脱塩素化される。



《参考》国の評価システム（H14年度から変更後のシステム）

