連載講義

PCB廃棄物の管理と処理の現状

第１回 PCBの規制及び処理基準の設定

JW SEMINAR

東京農工大学大学院　教授
細見　正明
HOSOMI Masaaki

昭和52年国立公害研究所、平成４年東京農工大学助教授、平成９年同教授。専門は、環境生態工学、衛生工学、廃棄物管理、土壌・地下水浄化など。PCB、ダイオキシン類の化学的分解に取り組み、日本環境化学会から技術賞及び論文賞を受賞。中央環境審議会臨時委員、東京都環境審議会委員など各種委員を歴任。平成19年度環境保全功労者として環境大臣表彰を受賞。平成25年月刊「水」賞を受賞。趣味は体を動かし汗することで、週末農家を楽しむ？。



《連載にあたって》

PCBは、絶縁性、不燃性などの特性により、かつては、トランス、コンデンサといった電気機器をはじめ幅広い用途に使用されていましたが、昭和43年にカネミ油症事件を契機として、その毒性や環境汚染が社会問題化し、日本では昭和47年以降その製造が行われていません。製造されたPCBの処分については、施設の設置に関し住民の理解が得られなかったことなどから、ほぼ30年にわたりほとんど処理されず、保管されたままの状況が続いてきました。このため、中には紛失したり行方不明になったものもあることが判明し、PCBによる環境汚染が懸念されています。我が国では、平成13年7月15日に「PCB廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」（以下、PCB特措法）が施行され、ポリ塩化ビフェニル廃棄物の処理のための必要な体制を速やかに整備することにより、その確実かつ適正な処理を推進することが定められたほか、PCB廃棄物を保管する事業者は、PCB廃棄物の保管及び処分の状況を自治体に届け出るとともに、平成38年度末までにこれを適正に処分しなければならないこととなっています。本年度の連載講義は、「PCB廃棄物の管理と処理の現状」と題し、東京農工大学大学院の細見教授にご解説いただきます。

第1回は「PCBの規制及び処理基準の設定」についてご解説いただきました。

1．はじめに

今回のPCB廃棄物に関する連載講義は、私個人のこれまでの想いとこれからのPCB処理の進展を願って組ませていただいた。初回はPCBの処理に至る概略[1]とともに、PCBの毒性と規制基準や処理基準の設定について、私の系譜とも関連させなら紹介させていただくことをお許しいただきたい。

高校時代に進路を決める（1972年）ころ、新聞やテレビではメチル水銀による水俣病やPCBによるカネミ油症、魚介類の重金属汚染、四日市ぜんそくなどの公害問題が毎日のように報道されていた。そのため何とか解決する方法はないものかと環境分野に進んだ。国立公害研究所に在籍中に米国環境保護庁のリスク削減工学研究所で滞在する機会を得た。当時はスーパーファンド法に関する土壌地下水浄化研究が隆盛を極めており、斬新なアイデアが生まれつつあった。その中でKPEG法と呼ばれるPCB汚染土壌の化学的脱塩素化法と出会う機会を得た。1989年、窓のない薄暗い実験室でPCBを分解する液状ガラス反応容器とGC／MS装置によりPCBが消失することを確認した。難分解性のPCBが300℃前後で化学的に分解してしまったことに驚きを隠せなかった。

1992年に大学に転出した後、PCBの焼却処理が進まない状況でPCBの化学的脱塩素化法の機構解明の研究を開始した。また、環境庁が設置したPCB混入機器の処理に関する委員会（平岡正勝委員長）委員として参加し、PCBの化学的脱塩素化技術などの新技術調査やPCB混入機器の保管実態、環境中のPCB挙動、リスク評価などを検討した。この委員会ではこうした議論を踏まえ、絶縁油中のPCB処理基準0.5ppmが提案された。

一方、1998年６月にPOPs（残留性有機汚染物質）に関する条約化ための第1回政府間交渉会合がモントリオールで開催されて以来、2000年12月ヨハネスブルグの第5回会合で条約案が合意されるまで参加できる機会を得た。わが国が交渉の中で問題となったのが、その当時排出量が多かったダイオキシン類、土中に埋設されたPOPs農薬と一向に進まないPCB処理であった。ダイオキシン類の廃絶を巡る科学的議論と社会・政治的議論で紛糾したことや予防原則を巡る議論、そしてヨハネスブルグでは最終日の朝まで徹夜でEUの代表者らと議論したことが思い出される。

こうした動きのなかで、多くの関係者の努力によりPCB保管事業者の自家処理の実施、分解及び洗浄分離技術の進展、さらにはPOPs条約の成立などを経て、2001年には、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法（以下、PCB特措法）」が施行された。PCBを2016年までに処理する義務が保管事業者に課され、この法律に基づいてPCB廃棄物処理基本計画も策定された。同時に環境事業団法が改正され、政府100%出資の日本環境安全事業株式会社が化学的脱塩素化分解をはじめとするPCBの化学処理を担うこととなった。その後、様々な電気機器から低濃度PCB汚染油が膨大であることが判明したり、搬出できないような超大型のトランスなどの存在や運転トラブルなど予定通りPCBの化学処理が進捗しなかったことなどから、今般、PCB特措法が改正され、2027年３月までにすべてのPCB廃棄物を処理することとなった。

2．PCBの毒性とダイオキシン[2)-4)]

化学的に安定で、絶縁性、耐熱性に優れているPCBは1929年米国で初めて工業化された。これまで米国、ドイツを中心として全世界で約150万トン製造されてきた。わが国では、1954年から製造され、生産中止となる1972年までに約5万9千トンが生産された。PCBはビフェニル骨格に対して塩素置換の位置と数によって、209の異性体（IUPAC番号は1～209）からなる化合物である。PCBは溶融したビフェニルに鉄粉触媒の存在下で塩素ガスを注入することで合成されるので、塩素置換の位置や数は厳密には制御できない。したがって、PCB製品には複数のPCB化合物が含まれ、また、この製造過程で非意図的にポリ塩化ジベンゾフランPCDFが生成される。主な製品であるカネクロール（KC）300、400、500および1000中にはダイオキシンの一種であるコプラナー PCB（#126、118、77、156が主要な異性体）を1～10%含んでいる[2)]。

環境試料中の全PCB濃度とTEQ（毒性等量）で示したコプラナー PCBとの関係を図（窪田葉子、未発表資料）に示した。幅広い環境試料中のPCBには、その濃度レベルに応じてコプラナー PCBが含まれている（回帰係数R=0.962）。この直線関係から10ppm程度のPCB濃度域では1／20000がコプラナー PCBによるダイオキシン毒性等量に相当する。環境中のコプラナー PCBは他のPCBと同様の挙動をとると推定される。また、コプラナー PCBの生物濃縮係数は、PCDDsやPCDFsの10倍以上高い値であるので、ダイオキシン摂取量からすれば、コプラナー PCBの挙動は相対的に重要である。

生理活性や毒性の観点からは、PCB類はダイオキシン様（dioxin-like）PCBと非ダイオキシン様（non-dioxin-

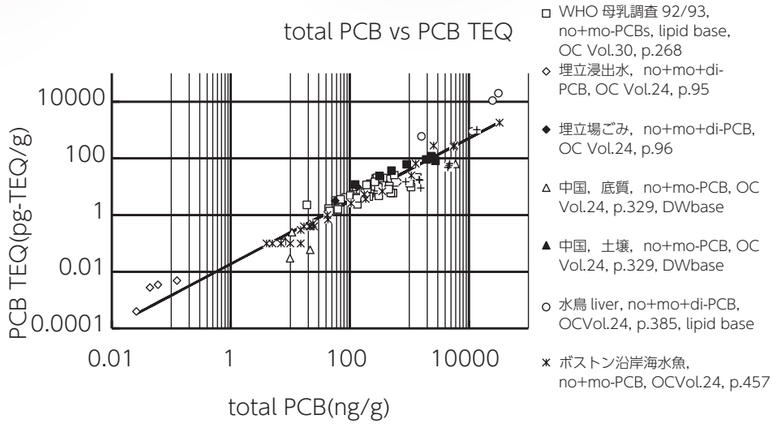


図 環境試料中の全PCB濃度とTEQで示したコプラナー PCBとの関係

like）PCBの2種類に類型化される。前者はいわゆるダイオキシンと類似の生理活性、すなわち、芳香族炭化水素受容体を介して薬物代謝酵素遺伝子を発現し、ダイオキシン毒性を示す。非ダイオキシン様PCBは多様な有害作用を示すことが実験的に明らかにされている。

3．カネミ油症

PCBが大きくとりあげられる契機となった事件はカネミ油症である。この事件は、カネミ倉庫株式会社が米ぬか油の製造する際、減圧下で米ぬか油を200℃余りまで加熱して脱臭する工程の加熱媒体として用いられたPCB等（解放系でKC400が使用されており、低塩素PCBは揮発し、揮発しにくい高塩素PCBやダイオキシンの毒性作用を示すコプラナー PCBやPCDFが残留濃縮されたものを含む）が混入したことが原因で、1968年、西日本を中心に広域にわたって、米ぬか油による食中毒が発生した。当時の患者数は約1万3千名に上った[5]（ただし、累計の認定患者数は平成25年度末で2246人）。一般にPCBによる中毒症状として、目やに、爪や口腔粘膜の色素沈着などから始まり、ついで、塩素挫瘡（クロルアクネ）、爪の変形、まぶたや関節のはれなどが報告されている。

カネミ油症事件やダーク油事件を契機に、通産省はPCBの回収、開放系用途での使用の中止、PCB使用機器の生産輸入の禁止等を指示した（1970 ～ 1972年）。また、密閉して使用される高電圧回路用のトランス、コンデンサーを除き、使用が原則中止された。

4．暫定的人体摂取許容量とPCB規制基準の設定

食品衛生調査会は、「油症研究班」および「PCB慢性毒性研究班」の研究をもとにPCBの生体に及ぼす作用について検討した（1972年）[6]。ラットにおける2年間の長期毒性研究で、0.5mg／kg／ dayの投与量では、肝に影響を及ぼさない（すなわち、0.5mg／kg／日が無毒性量NOAELである）ことから、100倍の安全率を見込み、人に対する暫定的摂取許容量（ADI）を5μg／kg／日とした。一方、油症研究班の研究によると、最少量のPCBによる発症例としては、体重59kgの男性が120日間にわたって総量0.5gを摂取した事例があり、この場合PCBの摂取量は70μg／kg／日（最小毒性量LOAEL）となる。食品衛生調査会ではこの最小毒性量の数値と比較勘案して、ADI 5μg／kg／日は妥当と判断された。

ADIが決まると、以下のように様々なPCB規制基準が設定された。大気についてはADIの1%を割当て、呼吸量10m³／日で吸収率を50%とすると、大気の暫定環境基準は0.5μg／m³となる。排ガスの排出許容基準は、排ガスが500倍希釈されるとして0.25mg／m³となる。ただし、液状PCBの焼却処理では長期に及ぶと推定され、平均排ガス濃度が0.1mg／m³とされた。

一方、食品別PCB平均濃度や最高濃度と国民栄養調査による食品別最高摂取量などから、食品経由のPCB摂取量のうち魚介類からの摂取量が90%を占めた。ADIを満足するためには、魚介類食品経由の摂取量を180μg／人／日以下に抑える必要がある。魚介類の最大摂取量130g ／日と遠洋魚と内海内湾魚との比率などを考慮して、内海内湾魚介類（可食部）は3ppm以下、遠洋沖合魚介類（可食部）は、0.5ppm以下などの食品中に残留するPCB規制値が設定された。水質については、内海内湾魚介類（可食部）は3ppm以下を満足するために、ハマチやウナギなどの生物濃縮試験結果から得られた濃縮倍率係数10,000とすれば、0.0003mg ／ L以下を水質環境基準とする。しかし、当時のPCB測定は、シリカゲルのパックドカラムを用いたGC-ECD法であったため、定量限界が0.0005mg／ Lであり、水質環境基準は不検出とされた。排水基準は、環境基準の10倍値として0.003mg／ Lとなる。また、土壌環境基準は溶出試験に基づき、水質環境基準値と同じ不検出となる。廃棄物の埋立処分の判定基準は、埋立処分施設からの浸出液が工場事業場からの排水とみなし、排水基準値0.003mg／ Lが適用される。内湾の底質中にもPCBが蓄積されており、魚介類に移行することが懸念された。各内湾底質PCB濃度と各内湾における魚介類のPCB規制値3ppmを超えた検体割合との間には直線関係が得られ、規制値を超過する検体割合20%に相当する底質中のPCB濃度が10ppmとなり、これが暫定除去基準として設定された。

5．廃PCB処理基準の設定[2)-4)]

次回の講座で詳述する化学処理技術は、1996年当時、焼却処理に代わりうることが実証されてきた。しかし、化学処理に適用できる基準がこれまではなかった。すなわち、PCBで汚染した油が極々微量でもPCBを含んでおれば、特別管理廃棄物とみなされてきた。環境庁のPCB混入機器等処理推進調査検討委員会では、PCB汚染油の化学処理に関する処理目標値について、処理後の油は環境に対して安全か?、技術的に達成可能か?、分析できるレベルか?、諸外国に比べてどうか?などの観点から検討された。諸外国で最も厳しい基準である2ppm以下であれば、環境中に漏出した場合でも、大気、水、土壌の環境基準値などを下回る。油の成分とPCBのピークが重なり、微量分析が厄介になるが、高分解能GC ／ MSあるいは前処理で多段のクリーンアップを加えた低分解能四重極型GC ／ MSを使用すれば、0.5ppmの定量が十分信頼できる。ちなみに有害廃棄物の越境移動を規制するバーゼル条約では、50ppm以下であれば、PCBを含まない油として扱われてきた。

1997年当時において、25年以上にわたって保管され続けてきたPCBの処理を進めていくためには、できる限り低レベルが望ましいという判断で、処理後の油中のPCB含有量として、0.5mg PCB ／kg油以下（超臨界水酸化法では、水質汚濁防止法に基づく排水基準）となった。廃油の処理基準である0.5mg／kg油は、ダイオキシン濃度として10 ～ 25pgTEQ ／ g油に相当し、通常の廃油の化学処理が実施されれば、ダイオキシンの観点から問題ないと考えられる。

参考文献
1）PCB問題の詳細な経緯は、「廃棄物処理法新処理基準に基づくPCB処理技術ガイドブック　改訂版、編集：(財) 産業廃棄物処理事業振興財団、発行：ぎょうせい」を参照されたい。
2）細見正明 (2000) PCBの処理技術：化学処理を中心として，廃棄物学会誌，11(3) 197-209.
3）細見正明 (2001) PCB処理の必要性と処理技術，季刊　環境研究，No.122，74-82.
4）細見正明 (2009) PCB処理の現状、電設技術、平成21年2月号、36-43.
5）環境省パンフレット：ポリ塩化ビフェニル (PCB) 廃棄物の適正な処理に向けて
http://www.env.go.jp/recycle/poly/pcb-pamf/
6）昭和47年環食第442号厚生省環境衛生局長通知 「食品中に残留するPCBの規制について」)