

POPs 条約対象 12 物質の概要

POPs は、残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants) の略称であり、その特性については、本条約における定義はないものの、

毒性 (悪影響): 人の健康又は環境に対する悪影響

難分解性: 環境中で分解しにくい性質

生物蓄積性: 生物や体内に蓄積されやすい性質

長距離移動性: 大気、水、移動性の生物種を通じて国境を越えて長距離を移動しやすい性質

を全て有することと解され、以下の 12 物質が本条約の対象物質として規定されている。

(附属書 A 記載物質): 製造、使用の原則禁止

アルドリン (殺虫剤)、ディルドリン (殺虫剤)、エンドリン (殺虫剤)、クロルデン (殺虫剤)、ヘプタクロル (殺虫剤)、トキサフェン (殺虫剤)、マイレックス (防火剤)、ヘキサクロロベンゼン (殺菌剤)、PCB (絶縁油、熱媒体等)

(附属書 B 記載物質): 製造、使用の原則制限

DDT (殺虫剤)

(附属書 C 記載物質): 排出の削減

ダイオキシン・ジベンゾフラン、ヘキサクロロベンゼン、PCB

これらの物質の特徴、用途、生産量・使用量、毒性等について既存の文献をまとめたものを次ページ以降に示す。

1. アルドリン

(1) 特徴

アルドリンは常温で黄褐色～暗褐色の固体で、弱い薬品臭をもつ。アルコールには溶けにくく、ハロゲン化溶剤、パラフィン等に溶ける。DDTをはじめとする有機塩素系殺虫剤は酸には強いがアルカリに弱いものが多いのに対して、アルドリンは強アルカリにも安定であるため、アルカリ性乳化剤、希釈液と混合可能である。この点は農薬としては大きな利点であった。

広範な中枢神経系に対し影響を示すことが知られているが、揮発性がかなりあるため、残効は比較的少ない。

(2) 日本における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途

1948年、米国のJulius Hyman社によってクロルデンの工業製品から分離された。わが国でも農業用殺虫剤として幅広い土壌害虫の駆除に用いられた。

1975年に農薬登録が失効し、1981年に化審法の第一種特定化学物質に指定された。

2) 生産・使用状況の推移

アルドリン原体は国内での製造はなく、輸入が中心であった。海外では米国のシェル化学が販売していたほか、上記のJulius Hyman社によって粉剤、乳剤が製造されていた。

農水省の資料では、1957年度以前の輸入量は不明であるが、1958年から1972年までの輸入量の推移は下表の通りであった。この間、累計2,500トンあまりのアルドリン原体が輸入され、ピーク時の1960年代半ばの年間輸入量は400トン以上に達することもあった。

表1-1 アルドリン原体の輸入量の推移

年(西暦)	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
輸入量	120,100	138,950	144,891	178,000	142,000	258,550	405,517
1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
217,360	321,750	420,160	368,550	380,900	143,400	-	12,000

(単位: kg)(出典:「農薬要覧」日本植物防疫協会編)

3) アルドリンを含有する農薬の使用状況

アルドリンを含む農薬としては、表1-2のようなものが販売されていた。1970年の農薬登録状況を見ると、アルドリン粉剤が21種類、粉剤が4種類登録されていたほか、乳剤、他の成分との混合剤などが登録されていた。

農薬としての主な適用作物・適用害虫は、麦（キリウジ、トビムシモドキ等）、野菜（ケラ、タネバエ等）、かんしょ（アリモドキゾウムシ）、材木苗圃（サビヒョウタンゾウムシ）であった。

表1-2 アルドリンを含有する農薬製剤の種類

製剤名	有効成分	濃度(%)	製品数
アルドリン粉剤	アルドリン	1.9~3.8	24
アルドリン水和剤	アルドリン	38	0
アルドリン乳剤	アルドリン	22.8	4
アルドリン・チラウム粉剤	アルドリン チラウム	15~25 25~35	2
BHC・アルドリン・有機錫乳剤	アルドリン - BHC フマル酸トリブ チル錫	5 10 2	1
アルドリン複合肥料	アルドリン	0.2~0.23	0

注)「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)より抜粋。製品数は1970年の登録状況による。製品数の0は、1970年には出荷されていなかったことを示す。

(3) 毒性

アルドリンの毒性は人畜に対しては DDT より強く、エンドリンよりも少ないとされている。しかし、魚毒性が強いことから、わが国で農薬として使用されている時にはアルドリン乳剤を使用した器具を川や溝で洗ってはいけないとの注意が行われていた(1、2)。

アルドリンは、経口摂取、皮膚接触、その他の方法により毒性を示す。動物実験により発がん性、催奇形性を示す。急性曝露が続くと肝臓障害の原因となる。ヒトに対する変異原性もある。短期的には中枢神経を刺激し吐気、過興奮性、けいれん、昏睡を引き起こし、呼吸マヒにより死に致らしめることもある。慢性的には食欲不振、体重低下、肝の退行変性を起す。ラットへの投与実験で甲状腺濾胞腺腫およびがんが増加する(3)。

2. ディルドリン

(1) 特徴

ディルドリンは、アルドリンがさらに酸化された構造をもち、常温では黄褐色～淡褐色の乾燥した薄片状の物質である。石油系溶媒に微溶で、芳香族系溶媒と塩化水素系溶媒に容易に溶ける。

ディルドリンはアルカリにも強く、蒸気圧が低いことから環境中での残留性は大きい。

(2) 日本における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途

ディルドリンは英国のシェル社によって見い出された殺虫剤である。アルドリン、エンドリン、イソドリンを含めた通称ドリ剤の1種であるが、ディルドリンはこの中で他の2種類の薬剤よりも広範囲の用途をもち、農業、衛生害虫駆除の両分野で使用された。

1975年に農薬登録が失効し、1981年には第一種特定化学物質に指定された。

2) 農薬

生産・使用状況の推移

ディルドリンは国内では生産されず、上記シェル社からの輸入品が原体として使用された。1958年から1972年までの原体輸入量の推移は下表の通りとなっており、この間に合計683tが輸入された。

表2-1 ディルドリン原体の輸入量の推移

年(西暦)	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
輸入量	21,500	5,000	31,000	47,400	60,000	52,000	41,665
1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
46,800	51,350	72,150	78,640	76,000	41,640	22,500	35,250

(単位: kg)(出典:「農薬要覧」日本植物防疫協会編)

ディルドリンを含む製剤の種類

農薬として使用されたディルドリン製剤の種類を下表に示す。ディルドリンは主に乳剤、粉剤として使用され、1970年時点ではそれぞれ8種類、9種類の商品が登録されていた。

農薬としての主な適用作物・適用害虫は、稲（ニカメイチュウ、ドロオイムシ等）、野菜（ウリバエ、スリップス等）、果樹（ブドウトラカミキリ、ドウガネブイブイ等）、マツ類伐樹木（カミキリムシ類、ゾウムシ類等）であった。

表 2 - 2 ディルドリンを含む製剤の種類

製剤名	有効成分	濃度 (%)	製品数
BHC・ディルドリン乳剤	ディルドリン - BHC	4.25 5	1
ディルドリン粉剤	ディルドリン	1.7 ~ 3.4	8
ディルドリン水和剤	ディルドリン	42.4	
ディルドリン乳剤	ディルドリン	8.5 ~ 15.7	9
ディルドリン塗布剤	ディルドリン	5	1
ディルドリン・有機水銀乳剤	ディルドリン フェニル水銀ジオクチル スルホサクシネート	15.7 10	0
ディルドリン・EDB・有機錫乳剤	ディルドリン EDB トリブチル錫オキシド	2.5 25 2	1
PCP・ディルドリン油剤	ディルドリン PCP	0.6 2	0
忌避剤（ラムタリンD）	ディルドリン シクロヘキシミド	2.5 0.07	0

注)「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)より抜粋。製品数は1970年の登録状況による。製品数の0は、1970年には出荷されていなかったことを示す。

3) 衛生害虫駆除

生産・使用状況の推移

ディルドリンは農薬の他に衛生害虫駆除にも用いられ、ゴキブリ、ボウフラ等の駆除や木造建築物の防虫処理や木材、繊維などの防虫加工に利用された。

厚生省調べによれば、医薬部外品として衛生害虫駆除に用いられたディルドリン含有液（油剤、粉剤、乳剤）の生産量の推移は次の通りである。

表 2 - 3 ディルドリン（医薬部外品）の生産量の推移

年（西暦）	1957	1958	1959	1960	1961	1962
生産量	115	70	46	111	121	261

（単位：kl）

（出典：「薬事工業動態年報」）

当時市販されていたディルドリン剤は主として次のような成分であった。

- ・ ディルドリン乳剤（18.5%）
- ・ ディルドリン水和剤（50%）
- ・ ディルドリン粉剤（2.4%）

既述の通り、ディルドリンは1981年に化審法の第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入・使用が禁止された。最後の原体使用量は42t（1980年）で前年（65t）と比較して減少傾向であった。

衛生害虫としては、主にゴキブリ、蚊（ボウフラ、成虫）、ハエのほか、ナンキンムシ、ノミの駆除にも用いられた。

木材の防虫加工

ディルドリンはシロアリ駆除にも広く用いられた。電柱、坑木、枕木や建築物の土台など、雨でぬれたり、土壌水分を吸う箇所では、木材は害虫だけでなく、菌類によっても腐るため、このような場所では、ディルドリンとPCPなどの殺菌防腐剤の混合剤が用いられた。当時はこの目的のために、ウツドリン、メルドリンなどの名称の製剤が市販されていた。

また、合板を製造する際に、接着剤にディルドリンを加えて虫害を防止する方法も用いられ、モンサント社から、ディルドリン入りの尿素樹脂系接着剤が販売されていた。

家具や什器の虫害を予防するには、ディルドリン油剤を表面に塗布しておく方法も用いられた。ディルドリンをアルキッド樹脂または尿素樹脂系塗料に調合した殺虫塗料がこれに利用された。

羊毛の防虫加工

羊毛はイガ、カツオブシムシなどの食害をうける欠点があるが、ディルドリンはこの防虫目的にも使用された。

具体的には、再結晶ディルドリンを主剤としたディルモス液が利用された。羊毛の染浴や後洗などの工程で、ディルモス液を利用すると、羊毛に防虫性を賦与することができ、この防虫性はドライクリーニングをしても失われないう。この方法は羊毛の品質や染色性、さらに人体の健康にも安全とされ、1959年からアメリカ、イギリスや日本などの羊毛加工業の盛んな国で実用化された。日本では1978年10月から、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律に基づき、羊毛製品防虫加工における使用が規制され、含有量30ppm以下という基準が制定された。

(3) 毒性

ディルドリンはアルドリンよりも残効性も魚毒性も強いことから、わが国で農薬として使用されている時にはディルドリン乳剤を使用した器具を川や溝で洗ってはならず、水田に散布するとその田の魚類は全滅するとの注意が行われていた(1、2)。

一般的な毒性としては、中枢神経系に影響を与えるほか、肝、腎、肺、脳に病変を引き起こすことが知られている。また、経皮、経口、経氣的に速やかに吸収され、頭痛、めまい、吐気、嘔吐、疲労感ののち筋のれん縮、けい動を起こす(3)。

3. エンドリン

(1) 特徴

エンドリンはディルドリンの異性体である。ディルドリンに似て残効が長く、DDTと同程度である。ディルドリンと同様、酸・アルカリに安定で多くの薬剤と混用できる。水には不溶であるが、有機溶剤には溶ける。

(2) 日本における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途

農薬として果樹や蔬菜の害虫駆除に使用された。魚毒性が非常に強いことから水田での使用は禁止されていた。

さらに1981年には化審法の第一種特定化学物質に指定された。

2) 輸入・生産状況の推移

エンドリンは国内では製造されず、海外から原体として輸入された。農薬要覧によればエンドリンの農薬原体としての輸入量の推移は次の通りである。1958年から1972年までの輸入量の累計は約1,500tで、1960年代のピーク時には年間150t程度が輸入されていた。1973年、74年には原体はもはやほとんど使用されず、1975年に農薬登録が失効した。

表3-1 エンドリン原体の輸入量の推移

年(西暦)	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	
輸入量	79,000	2,628	79,308	114,900	151,500	150,025	128,810	
	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1972	
	112,553	131,055	143,795	150,678	145,934	71,900	6,000	2,100

(単位: kg)(出典:「農薬要覧」日本植物防疫協会編)

3) エンドリンを使用する農薬の登録状況

国内ではエンドリン含有製剤として表3-2のようなものが販売されていた。1970年時点では乳剤20種類のほか、粉剤、DDT等との混合剤などが農薬登録を受けていた。

農薬としての主な適用作物・適用害虫は、アブラナ科野菜(コナガ、アオムシ等)、果樹(ナシヒメシンクイ、アブラムシ類等)、豆類(アブラムシ類、カメムシ類等)であった。

表3-2 エンドリンを含む製剤の種類

製剤名	有効成分	濃度 (%)	製品数
エンドリン・DDT 粉剤	エンドリン DDT	0.8 3.2	3
エンドリン・DDT 水和剤	エンドリン DDT	10 10	4
エンドリン・DDT 乳剤	エンドリン DDT	10 20	1
エンドリン粉剤	エンドリン	1.5~2	8
エンドリン乳剤	エンドリン	19.5	20
エンドリン粒剤	エンドリン	2~5	4
エンドリン塗布剤	エンドリン	5	1
有機錫・DDT・エンドリン水和剤	エンドリン DDT 酢酸トリフェニル錫 又は水酸化トリフェニル錫	13 13 20 17	3
DDVP・エンドリン乳剤	エンドリン ジメチルジクロルヒニルホスフェート	14 6	0
エンドリンさっ鼠剤	エンドリン	4	4

注)「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)より抜粋。製品数は1970年の登録状況による。製品数の0は、1970年には出荷されていなかったことを示す。

(3) 毒性

エンドリンはドリン剤の中で最も人畜毒性が強いと言われている。魚毒性も極めて強いことから、水田における使用は禁止され、果樹や蔬菜の害虫にのみ使用が認められていた(1、2)。

ヒトでは0.2~0.25mg/kgのエンドリン摂取でけいれんを起す。中枢神経系に影響を与えるほか、経口摂取、静脈内投与でも極めて有毒である。皮膚接触でも毒性を示す。催奇形性、発ガン性、変異原性があり、ヒトに対する発ガン性が疑われている(3)。

4. クロルデン

(1) 特徴

オクタクロルとも呼ばれ、分子式は $C_{10}H_6Cl_8$ で表される。純粋なものは無色、無臭の液体である。多くの有機溶剤に溶けるが、水には溶けない。他の多くの殺虫剤と同様アルカリで分解され効力を失う。

クロルデンには理論的に少なくとも8個の立体異性体が存在する。工業製品には通常 および 異性体がそれぞれ20%程度含まれているが、この他にヘプタクロル(比率約10%)、ノナクロル(約7%)等も含む複雑な組成の混合物となっている。

(2) 日本における主な生産・使用状況の推移

1) 主な用途

1945年に米国で初めて合成され、世界各国で殺虫剤として使用された。わが国では、農業用殺虫剤およびシロアリ駆除剤、木材処理剤として使用されたが、特にシロアリ駆除剤、木材処理剤としての使用が多かった。農薬としては1950年に登録され、1968年に登録が失効した。1986年に化審法の第一種特定化学物質に指定されるまで、農薬以外の用途で引き続き使用された。

2) 農薬

生産・使用状況の推移

農薬としてのクロルデンは当初、国内4社が共同で導入し、開発・普及を行ったが、DDTやBHCに比べてメリットが少なく、さほど普及しなかった。

国内での製造はなく、すべて海外から原体が輸入された。農薬要覧によればクロルデン原体の輸入量の推移は次の通りである。1958年から1970年までの輸入量の累計は約240tに達し、ピーク時には年間35t程度の原体が輸入されていた。

表4-1 クロルデン原体の輸入量の推移

年(西暦)	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
輸入量	1,500	4,279	25,390	33,500	23,700	10,800	19,031
1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
24,030	32,182	23,808	36,188	-	27,616	-	-

(単位：kg)(出典：「農薬要覧」日本日本植物防疫協会編)

クロルデンを含む製剤の種類と使用状況

国内ではクロルデン含有製剤として下表のようなものが販売されていた。1970年時点では、乳剤、粉剤、BHCなどとの混合剤などが実用化されていたが、製品の種類はそれほど多くはなかった。

農薬としての主な適用作物・適用害虫は、稲(ドロオイムシ)、野菜(サルハムシ、カブラバチ等)であった。

表4-2 クロルデン含有製剤の種類

製剤名	有効成分	濃度(%)	製品数
クロルデン乳剤	クロルデン	40	0
クロルデン粉剤	クロルデン	5~10	0
BHC・EDB・クロルデン乳剤	クロルデン - BHC 1,2-ジブプロモエタン	1.2 5~10 10~25	2

注)「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)より抜粋。製品数は1970年の登録状況による。製品数の0は、1970年には出荷されていなかったことを示す。

3) シロアリ駆除剤、木材処理剤

生産・使用状況の推移

クロルデンは農薬登録失効後もシロアリ駆除剤として使用され続け、輸入量はむしろ農薬登録失効後に急増した。昭和30年代から本格的に使用が始まり、1980年代には毎年1000~2000tのクロルデンが輸入されていた。

表4-3 クロルデンの輸入量の推移 (単位t)

年	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
輸入量	1,389	1,376	1,238	1,659	1,979	1,910	2,205	1,138

(出典：日本貿易月報、ただし、この数値はクロルデンのみでなく、ヘプタクロル、アルドリンを加えた3種類の合計値)

表4-4 シロアリ駆除分野でのクロルデン使用の経緯

年代	使用経緯
昭和30年代	・本格的な使用開始 ・他の塩素系薬剤の使用禁止にともない、シロアリ駆除剤の約90%を占めるようになる。
昭和50年代	・シロアリ駆除剤による井戸水汚染等の問題が注目される。
昭和53年 (1978年)	・クロルデン原体を6%以上含む製剤が劇物指定(2%の製剤は普通物として継続使用)
昭和61年	・化審法の第一種特定化学物質に指定

(1983年)

長崎県における使用実態

長崎県では1983年に県内のクロルデン取扱い業者に対してクロルデンの使用実態に関する調査を実施した。

その結果によれば、クロルデンの使用方法は、)シロアリの予防処理として床下土壌とコンクリート基礎の周囲、コンクリートスラブ下の土壌処理及び木部基礎に対する木部処理、)加害中のシロアリ駆除として、穿孔処理、木部表面処理、土壌処理等となっていた。

使用量は下表のとおりで、使用剤型は2%油剤、40~80%乳剤を中心に、シロアリの活動が活発な夏場に多く使用されていた。クロルデン使用量の総計は調査結果では23,781.5kgで、これを回答率で単純補正を行うと長崎県全体での使用量は約40t程度と推定された。

表4-5 長崎県下のクロルデン使用量(昭和58年度)

地域名	油 剤		乳 剤		粉 剤		合 計	
	使用量(L)	クロルデン含有量(kg)	使用量(L)	クロルデン含有量(kg)	使用量(L)	クロルデン含有量(kg)	使用量(L)	クロルデン含有量(kg)
長 崎 市	33,955	679	24,712	11,635			58,667	12,314
佐 世 保 市	16,445	329	10,112	4,503			26,557	4,832
諫 早 市	19,344	387	9,770	4,443			29,123	4,830.2
島 原 市	9,684	194	3,456	1,340	9	0.2	13,186.5	1,534.9
五 島	18	0.4	72	43	46.5	0.9	90	43.4
小 浜	290	6	404	221			694	227
合 計	79,736	1,595.4	48,526	22,185			128,317.5	23,781.5

(出典：長崎県衛生研究所調べ)

(3) 毒性

クロルデンは人畜に対しては DDT と同程度の毒性とされる。初期に製造されたクロルデン製剤は産業・農業労働者の目、粘膜、皮膚刺激を引き起こすことが多かったが、1951年以降の製品にはこうした影響はないとされている(4)。

ヒトに対しては、経口摂取、吸入、静脈内投与により毒性を示し、中枢神経型に刺激を与える。ヒトに対する致死量は6~60gと推定される。DDT に比べて症状が長く持続する。催奇形性、ヒト変異原性が認められる。

動物実験では発がん性が報告されている。摂取した動物は、食欲減退、神経

症状がみられる (3)

5 . ヘブタクロル

(1) 特徴

安定性、耐熱性がある。水に僅かに溶け、有機溶媒によく溶ける。工業用原体は純度約 72% の白色結晶で、他の 28% の主なものはクロルデンである。

(2) 日本における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途

土壌害虫に対して有効であることから、農業用殺虫剤として畑作害虫の駆除に繁用された。また、シロアリ駆除剤としても使用された。1975 年に農薬登録が失効し、1986 年には「クロルデン類」としてクロルデンとともに化審法の第一種特定化学物質に指定された。

2) 農薬

生産・使用状況の推移

国内では商業生産されず、海外から輸入された原体が使用されていた。1958 年から 1972 年にかけて年間数十 t ~ 140 t が輸入され、その累計は約 1500 t に達した。1972 年の 71 t を最後に輸入もされていない。

表 5 - 1 ヘブタクロル原体の輸入量の推移

年 (西暦)	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
輸入量	64,000	107,448	121,605	113,200	85,400	62,100	108,075
1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
97,025	138,411	117,555	132,464	65,241	133,218	72,000	71,300

(単位 : kg) (出典 : 「農薬要覧」日本日本植物防疫協会編)

ヘブタクロルを含む製剤の種類

ヘブタクロルを含む粉剤としては次表のようなものが登録されていた。1970 年時点では、11 種類の粉剤、7 種類の乳剤、5 種類の粒剤が登録されていたほか、DDT との混合剤などがあった。

農薬としての主な適用作物・適用害虫は、水稻 (アワヨトウ、ケラ等)、麦類 (ハリガネムシ、アワヨトウ等)、アブラナ科野菜 (ダイコンバエ、スリップス等)、畑作全般 (ハリガネムシ、ケラ、ネキリムシ等)

表5 - 2 ヘプタクロルを含む製剤の種類

製剤名	有効成分	濃度 (%)	製品数
ヘプタクロル粉剤	ヘプタクロル	2.5 ~ 4	11
ヘプタクロル乳剤	ヘプタクロル	20	7
ヘプタクロル水和剤	ヘプタクロル	25	1
ヘプタクロル粒剤	ヘプタクロル	5 ~ 10	5
DDT・ヘプタクロル粉剤	ヘプタクロル DDT	1 ~ 2.5 4 ~ 5	1
ニコチン・ヘプタクロル粉剤	ヘプタクロル ニコチン	0.7 0.5	1
ヘプタクロル・EDB油剤	ヘプタクロル 1,2-ジブプロモエタン	2 25	1
ヘプタクロル・チウラム粉剤	ヘプタクロル チウラム	20 20	1
ヘプタクロル複合肥料	ヘプタクロル	0.2	0

注)「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)より抜粋。製品数は1970年の登録状況による。製品数の0は、1970年には出荷されていなかったことを示す。

3) シロアリ駆除剤

ヘプタクロルはクロルデンとともにシロアリ駆除剤として用いられた。

また、クロルデンの項で述べた通り、工業用クロルデンには10%程度のヘプタクロルが含まれていたことから、クロルデン中の成分として環境中に放出されたものもあると考えられる。

(3) 毒性

ヘプタクロルの人畜への毒性はDDTよりやや強いとされる(1)。

環境への残留性も比較的高く、土壌中の半減期はおよそ0.8年とされている。クロルデンよりも揮発性が高く、土壌からの消失はほとんど揮発によるものである(4)。

一般的には、経口摂取、皮膚との接触、腹腔内、静脈内、又は他の経路からの投与により毒性を示すほか、動物実験により発がん性を示す。急激な曝露は動物で肝障害を起こす。ウニ卵に対して毒性、催奇形性がある。

ヒトでは1~3gの投与で特に肝障害のあるものでは重篤な徴候が起ることがある。急性症状には振せん、けいれん、腎臓障害、呼吸器の衰弱、死亡などが含まれる。ヒトに対する変異原性も報告されている(3)。

6. トキサフェン

(1) 特徴

テルペン又はテルペン混合物を塩素化することによって得られる化合物で、有機溶剤に良く溶ける。農薬としての効果はかなり遅効的である。

トキサフェンは消化管からも皮膚からも吸収される。体内では脂肪組織中に蓄積され、部分的脱塩素反応により主として水溶性代謝物として排泄される。

(2) 海外における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途

トキサフェンはカンフェンの塩素化によって合成され、米国内では Hercules 社など4社が主に生産していた。現在では米国内でも製造されていない。

米国では殺虫剤として1946年頃から使用されるようになり、1983年に農薬登録が失効したが、その時点までに製造されたトキサフェンは特定の用途に限り使用が認められ、1989年頃まで使用された記録がある。粉剤として20%、30%含有の製品や水和剤、乳剤としてそれぞれ25%、75%の製品があったことが知られている。

トキサフェンの用途の80~90%は綿花栽培での害虫駆除で、それ以外には蔬菜、小麦、アルファルファ、ソルガムや家畜・家禽などの害虫駆除に使用された。

2) 生産量・使用量の推移

1946年から1974年までの米国内における使用量の合計は40万9,000tに達し、その後の分も含めると累計で百万トン以上が使用されたとする推定もある。

輸入についてはデータがほとんどないが、1964年から1982年までに米国内で生産されたトキサフェン23万3,688tのうち、25~29%が輸出されたとの報告がある。

(3) 日本での使用状況

トキサフェンは国内では農薬としての登録がなされておらず、それ以外の用途も含め製造・使用はされていない。

(4) 毒性

経口摂取、その他の方法によりヒトに毒性を示す。動物実験では、経口、吸

入、腹腔内投与により毒性を示す。皮膚刺激性があり、また皮膚から吸収される。中枢神経を刺激し、震え、痙攣、死を引き起こす。肝臓損傷も報告されている。短期的暴露影響として、めまい、吐き気、嘔吐、目の発赤も見られる（ 3 ）。

動物実験により発がん性が報告されている。また、マウスによる実験で催奇形性が認められている（ 3 ）。

7. マイレックス

(1) 特徴

安定性、耐熱性がある。ラットへの経口投与した場合、半量以下が糞便中に排出されるが尿中排泄は極めて少ない。体内では脂肪への蓄積が認められる。マイレックスを妊娠中のメスラットに投与すると胎盤を通過する。また、出産後の乳汁中にも排出される。

(2) 海外における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途

マイレックスは米国では難燃剤及び殺虫剤として使用された。

難燃剤としては、プラスチック、ゴム、塗料、紙、電気製品の表面コーティングに用いられた(製品名デクロラン、Dechlorane)。

殺虫剤としては、アリ(ヒアリ等)に対して使われた。マイレックスは経口摂取により殺虫作用を示し、接触毒としては効果がないため、トウモロコシの穂軸の顆粒にマイレックスを含浸(0.075%又は0.15%)し、毒餌として投与した。Ferriamicideと呼ばれた製品は、マイレックスの光分解を促進して、環境汚染を防止するために、脂肪族アミンと塩化鉄が混合されていた。

2) 生産・使用量の推移

マイレックスは、塩化アルミニウム触媒の存在下で、ヘキサクロロシクロペンタジエンの2量体化によって合成された。1972年には米国政府が出資した外来アリ駆除プログラムのために188tのマイレックスが製造、使用されたと言われる。1975年の米国内での生産量は450kgを上回る程度であった。

(3) 日本における用途

マイレックスは農薬としての登録がなされておらず、それ以外の用途も含め製造・使用はされていない。

(4) 毒性

マイレックスは経口摂取により毒性を示す。吸入、皮膚接触により中程度の毒性を示す。生体蓄積しうる汎用の持続性の殺虫剤である(3)。

マウスによる実験で肝がんが発生した。またラットによる実験で、肝腫瘍、肝細胞がんが認められた(3)。

8 . DDT

(1) 特徴

純粋なものは白色、無臭の針状結晶で、融点 108.5 ~ 109 、比重約 1.6 である。水にはほとんど溶解しないが、各種の有機溶剤（ベンゼン、アセトン、エーテル等）には良く溶ける。DDT には異性体が存在し、POPs 条約対象となっているのは p,p'-DDT である。

熱には比較的安定で、日光による分解も少ない。したがって散布後、長く毒性が持続する。アルカリと鉄、アルミニウム塩があると分解して効力を失う。

1971 年に農薬登録が失効し、1981 年に化審法の第一種特定化学物質に指定された。

(2) 日本における主な用途・生産量・使用量

1) 主な用途と国内での使用経緯

DDT は 1874 年に初めて合成され、その後 1938 年、ガイギー社のミュラーらによって殺虫作用が報告され、最初の有機塩素系殺虫剤として広範に使用された。日本でも衛生害虫駆除と農薬に大量に用いられた。

日本ではまず終戦直後から衛生害虫駆除に用いられたが、同時に農薬としての研究が行われ 1948 年に農薬として実用化された。

DDT の製造については、ガイギー社が 1945 年に日本における特許権を取得していたが、その後再実施権を得たソーダ工業各社によって原体生産が開始された。製造は 1970 年まで続き、その累積製造量は約 45,000 t に達する。

2) 農薬

生産・使用状況の推移

農薬要覧よれば、DDT の農薬原体としての国内出荷量の推移は表 8 - 1 の通りである。

データが存在する 1958 年以降の農薬原体の国内出荷量の累計は 21,700 t に達する。

表 8 - 1 DDT 原体の国内出荷量の推移

年（西暦）	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
生産量	767	1,156	1,308	1,392	1,746	1,826	1,694
輸入量	3	2	4	-	-	50	-
輸出量	33	139	83	35	142	12	16
国内出荷量	737	1,019	1,229	1,357	1,604	1,864	1,678

1965	1966	1967	1968	1969	1970
2,391	3,881	4,199	4,936	4,596	4,614
85	-	550	-	-	-
773	1,046	2,149	2,237	3,744	3,105
1,703	2,835	2,600	2,699	852	1,509

（単位：t） （出典：「農薬要覧」日本植物防疫協会編）

DDT を含む製剤の種類

DDT を含む製剤は多数製造され、その数と種類はドリリン剤と呼ばれる他の POPs 条約対象農薬の種類に比べて圧倒的に多い。1970 年に登録されていた DDT を含む製剤の種類は表 8 - 2 の通りである。DDT のみを有効成分とする粉剤、水和剤、乳剤の製品数が多いが、それ以外にもエンドリン、BHC 等と混合された商品が多数販売されていた。

農薬としての主な適用作物・適用害虫は、稲（ニカメイチュウ、ウンカ類等）、野菜（サルハムシ類、ヨトウムシ等）、果樹（モモノチョッキリゾウムシ、ナシハナゾウムシ等）であった。

表 8 - 2 DDT を含有する製剤の種類

名称	製品数	有効成分
デリス・DDT粉剤	3	DDT 5%, ロテノン 0.5%
DDT粉剤 2.5	2	DDT 2.5%
DDT粉剤 5	25	DDT 5%
DDT粉剤 10	17	DDT 10%
DDT水和剤	38	DDT 20%
DDT乳剤	37	DDT 20%
DDT・除虫菊粉剤	7	DDT 5%, ピレトリン 0.08%
DDT・ニコチン粉剤	1	DDT 3%, ニコチン 0.8%
DDT・BHC粉剤	1	DDT 8%, -BHC 0.2%
DDT・BHC乳剤	2	DDT 20%, -BHC 5%
DDT・エンドリン粉剤	3	DDT 3.2%, ヘキサクロルエボキシオクタイト [®] ロイント [®] エンドジメタナフタリン 0.8%
DDT・エンドリン水和剤	4	DDT 10%, ヘキサクロルエボキシオクタイト [®] ロイント [®] エンドジメタナフタリン 10%
DDT・エンドリン乳剤	1	DDT 20%, ヘキサクロルエボキシオクタイト [®] ロイント [®] エンドジメタナフタリン 10%
DDT・ヘブタクロール粉剤	1	DDT 4%, ヘンタクロールテトラヒド [®] ロジ [®] クロルメタノインテン 1%
DDT・マラソン粉剤	19	DDT 5%, ジメチルジカルヘトキシエチルジチオホスフェート 0.5%
DDT・マラソン乳剤	12	DDT 10%, ジメチルジカルヘトキシエチルジチオホスフェート 25%
DDT・DDVP乳剤	3	DDT 15%, ジメチルジクロルビニルホスフェート 10%
DDT・PAP粉剤	8	DDT 25%, ジメチルジチオホスホリルフェニル酢酸エチル 1%
DDT・DEP粉剤	1	DDT 2.5%, ジメチル-2,2,2-トリクロル-1-ヒド [®] ロキシエチルホスホネート 2%
DDT・DEP水和剤	1	DDT 40%, ジメチル-2,2,2-トリクロル-1-ヒド [®] ロキシエチルホスホネート 40%
DDT・MEP粉剤	2	DDT 2.5%, ジメチル(3-メチル-4-ニトロフェニル)チオホスフェート 2%
DDT・CYAP乳剤	1	DDT 15%, ジメチルP-ジアルフェニルチオホスフェート 10%
DDT・NAC粉剤	5	DDT 4%, 1-ナフチル-N-メチルカーバメート 1%
DDT・NAC乳剤	1	DDT 15%, 1-ナフチル-N-メチルカーバメート 10%
DDT・PHC粉剤	4	DDT 4%, 2-イソプロポキシフェニル-N-メチルカーバメート 0.7%
DDT・CPMC粉剤	1	DDT 5%, 2-クロルフェニル-N-メチルカーバメート 1.5%
DDT・MPMC粉剤	12	DDT 4%, 3,4-キシリル-N-メチルカーバメート 1.5%
DDT・MTMC粉剤	7	DDT 3.5%, メタトリル-N-メチルカーバメート 1.5%
DDT・ホルモチオン乳剤	3	DDT 20%, 0,0-ジメチル-S-(N-メチル-N-ホルモイルカルバモイルメチル)ジチオホスフェート 10%
ヘブタクロール・DDT粉剤	1	ヘンタクロールテトラヒド [®] ロジ [®] クロルメタノインテン 2.5%他
EPN・DDT粉剤	21	DDT 2.5%他
EPN・DDT乳剤	8	DDT 20%他
DDTくん煙剤	1	DDT 27%
BHC・DDTくん煙剤	4	DDT 10%他
DDT・マラソン・有機ひ素粉剤	3	DDT 5%他
EPN・DDT・プラストサイジンS粉剤	1	DDT 3%
フタルスリン・DDT・ジクロン・チウラム・硫黄粉	1	DDT 5%他
銅・DDT粉剤	1	DDT 5%他
有機錫・DDT粉剤	1	DDT 5%他
有機錫・DDT水和剤	1	DDT 30%他
有機錫・DDT・エンドリン水和剤	3	DDT 13%他

(出典:「農薬要覧」日本植物防疫協会編)

3) 衛生害虫駆除

使用の経緯

DDT の防疫用殺虫剤としての使用は終戦直後に開始された。当時は発疹チフス（コロモジラミ）などの対策として、10%粉剤の空中散布や袖口・襟元から粉剤の吹き込みが行われた。また、家屋の壁などに5%の油剤が散布された。

昭和30年12月にディルドリンが製造許可を受けるまで、防疫用殺虫剤はDDTとリンデン（BHC）のみがもっぱら使用され、これらの単独剤と混合剤が主流であった。

薬事法の医薬部外品として製造され防疫用殺虫剤として用いられたDDTには、粉剤、液剤、乳剤があるが、それらの生産量の推移は次の通りである。1971年にDDT等の有機塩素系殺虫剤の製造・輸入が禁止されたこととともない、70年代に入ると生産量は減少した。

表8-3 DDT含有殺虫剤（薬事法の医薬部外品）の生産量の推移

年	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
DDT粉剤	614	664	773	700	673	215	763	333
DDT液剤	1,170	1,283	1,932	1,180	1,161	1,103	1,329	572
DDT乳剤	48	84	97	201	191	267	156	41
DDT製品全体	1,832	2,031	2,802	2,081	2,025	1,585	2,248	946

年	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	累計
DDT粉剤	508	329	373	260	362	7	5	6,579
DDT液剤	821	1,088	753	1,373	111	36	1	13,913
DDT乳剤	40	19	27	35	28	0	0	1,234
DDT製品全体	1,369	1,436	1,153	1,668	501	43	6	21,726

（単位：t、累計は1957年から71年までの合計値） （出典：薬事工業動態年報、厚生労働省）

(3) 毒性

DDTは神経毒であって人畜に対する毒性はさほど強くないが、昆虫類には強い殺虫力を発揮する。また、魚類に対しても比較的強い毒性を示す。動物実験では発がん性、催奇形性、変異原性を示す（1、2、3）。

DDTとその分解生成物、特にDDEは脂肪に蓄積する。この結果、食物連鎖によりDDTの濃度は高いレベルになる。ヒトが1回20gの摂取を続けると死には致らないものの長期間にわたる危険な影響を受ける。溶液のDDTの方がより危険である（3）。

9. ヘキサクロロベンゼン

(1) 特徴

ヘキサクロロベンゼン（以下、HCB という。）はダイオキシン類に比べ比較的大きな蒸気圧を有する有機塩素化合物である。水には不溶であるが、脂溶性、生物蓄積性が高い。常温常圧で白色の結晶粉末または針状の結晶で、弱い臭いを有している。

工業用途の製品は約 98%の純度で、不純物としてペンタクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼンなどが含まれている。化学的に安定であるが、紫外線によりゆっくりと分解する。表 9 - 1 に各環境媒体における半減期を示す。HCB の半減期は長く、環境中への残留性を有している。また、ある程度の蒸気圧を有しているため、大気拡散を通じて拡散し、極地方でも広く検出されている。

表 9 - 1 HCB の半減期

環境媒体	半減期（年）
大気	0.2
大気	3.4
大気	3.3-12.4
大気	2.6
淡水	6.3
湖水	62.8
水	6
土壌	6
底質	1.2
底質	12.5
底質（淡水）	6.3
底質（海水）	25.1

（出典：酒井伸一ほか、廃棄物学会誌、Vol.12, No.6, 349, 2001）

(2) ヘキサクロロベンゼンの環境中への一般的な排出源

1) 発生源

HCB は製品として意図的に使用されるほか、多数の環境への放出経路を持つ。それらは次のように大別できる（POPs 条約附属書 C に基づき作成）。

a) HCB 含有製品に由来する放出

- ・製品としての HCB そのもの
- ・農薬中の不純物

b) 有機物及び塩素を使用する熱工程からの非意図的放出

- ・一般廃棄物、有害廃棄物、医療廃棄物又は下水汚泥の焼却炉（複合的な焼却炉を含む。）
- ・有害廃棄物を焼却させるセメント焼成炉
- ・塩素又は塩素を発生する化学物質を漂白に使用するパルプ製造
- ・冶金工業における熱工程（銅・アルミ・亜鉛の二次精錬、鉄鋼焼結炉）

c) その他の工程からの非意図的排出

- ・廃棄物焼却炉以外での焼却（埋立地の焼却を含む。）
- ・冶金工業のその他の熱工程
- ・住宅での燃焼源
- ・化石燃料を燃焼させる設備及び工業用ボイラー
- ・木材及び他のバイオマス燃料を燃焼させる施設
- ・その他の化学物質の製造（特にクロロフェノール及びクロラニルの製造）
- ・火葬場
- ・自動車（特に加鉛ガソリンを燃焼させるもの）
- ・動物の死体の解体処理
- ・織物及び皮革のクロラニルによる染色及びアルカリの抽出による仕上げ
- ・使用済み自動車の破砕施設
- ・銅製のケーブルの焙焼
- ・廃油精製所

2) 海外における主要な用途と環境への放出

HCB の環境への最大の放出源は製品としての利用にともなう放出であるが、具体的な用途としては次のようなものがあった。

- ・農薬（小麦の種子等の殺菌剤）
- ・PCP（除草剤）の製造原料
- ・ゴムの素練促進剤
- ・衣料の防炎加工材
- ・ポリ塩化ビニルの可塑剤
- ・染料、ヘキサフルオロベンゼン製造の中間体
- ・軍用火品の添加剤（電極用空隙調節剤）

米国で販売されていた種子消毒剤には、粉剤（15%、20%）のほか、リンデン（18.75%）、マネブ（40%）、HCB（10%）の割合で混合された薬剤などがあった。

PCP の合成原料として用いる場合は、HCB をアルカリ性で加水分解してPCP を製造した。このプロセスは欧州では採用されたが、米国では採用されなかった。その結果、欧州で製造された PCP の方が、米国で製造された PCP よりも、ダイオキシン類、ジベンゾフラン類の混入割合が高かったと言われる (USEPA; Health Assessment for Polychlorinated Dibenzofurans (1986))。

HCB を不純物として含有する農薬には、PCP のほか、ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB)、ジメチル 2,3,5,6-テトラクロロテレフタレート (TCTP, Dacthal と呼ばれる)、クロロタロニル (TPN)、ピクロラム (日本ではケイピンとも呼ばれる) などがある。これらの農薬中の HCB 含有率は下表のように報告されている。

表 9 - 2 農薬中の HCB 含有率

PCP	PCNB	TCTP	TPN	ピクロラム	文献
N.D.	0.5-2.0% (平均 1.0%)	0.1-11% (平均 7.7%)	N.D.		斉藤ら(1976)*
	0.1%				西村ら(1980)*
0.4%	0.7%				安藤ら(1984)*
		10-14%			Wapensky(1969)*
0.04%					Schewetz et al. (1978)*
		9% (1973) 8% (1974)			Burns et al. (1974)
		0.3% (1972)			Mumma et al. (1975)
	1.8-11%				Sittig(1980)
	0.5% (1983) 0.1% (1988)				US EPA(1982)#
平均 0.01%	<0.05%	<0.3%	<0.05%	<0.02%	Tobin(1986)#
	0.05%	0.07-0.3%	0.0018 ~ 0.0026%		Benazon(1999)
0.005-0.01%	0.05%	0.1%	0.004%	0.005%	Bailey(2001)*

* 原体あたりの値。*なしは原体あたりが製剤あたりが確認できず。

米国農薬製造者により設定された自主基準

(出典：酒井伸一ほか、廃棄物学会誌、Vol.12, No.6, 349, 2001)

TCTP や PCNB からパーセントオーダーで HCB を含有した例が見られるが、米国では農薬中の HCB について製造業者による自主規制がとられ、精製方法の転換などにより含有率は低下したとされる。

(3) 日本国内における排出状況

1) 製品としての HCB 製造・使用

日本では HCB は過去に農薬として登録されたことはなく、国内使用の 9 割以上は PCP の合成原料として使用されていたと考えられる。ピーク時には 4,000t/年の HCB 需要があったと見積もられているが、合成中間体として使用されていたことから、これらの HCB が最終商品として直接環境に排出される程度は相対的に低かったと考えられる。

また、化審法では 1979 年に第 1 種特定化学物質に指定されている。

2) 農薬不純物としての放出についての研究例

日本における農薬不純物としての HCB 放出量については、河村による試算がある(河村 宏:HCB 汚染とダイオキシン、技術と人間、1984(11)、p.38)。

それによれば、農薬不純物由来 HCB の環境排出量は、PCP、PCNB、TCTP の HCB 含有率を、0.4%、0.7%、10%と設定し、これに 1982 年までの原体換算出荷量を乗じることで、HCB 累積排出量はそれぞれ 700 t、90 t、50 t、合計 840 t と推定される。年間排出量では、1960 年代約 60t/年、1990 年約 10 t/年となる。

なお、PCP は 1986 年以降国内で出荷されておらず、PCNB および TCTP も 1997 年、1998 年を最後に、現在では出荷されていない。

現在も国内で出荷されている農薬では、TPN に HCB 含有が考えられる(出典:酒井伸一ほか、廃棄物学会誌、Vol.12, No.6, 349, 2001)。TPN の国内での原体換算使用量は 1970~1986 年にかけて約 2,000 t/年、その後急減して 1990 年代は 600~700t/年程度であり、HCB 排出量は 1970 年代 80~1,000kg/年、1990 年代 30~350kg/年と推定される。

3) 塩素系有機溶媒製造過程からの放出

有機塩素溶媒の製造過程における HCB の副生成が指摘されている。とくにテトラクロロエチレン(パークロロエチレン、PCE)、四塩化炭素、トリクロロエチレンの 3 溶媒の製造に伴う排出が多いと見られている。テトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンの製品中からは HCB が検出されていない(検出限界 2 µg/L)が、製造工程で生じる蒸留残渣中に HCB が含

まれる (5)。

4) その他の産業による H C B の発生

塗料工場、繊維、石鹼、石炭・鉄鋼、木材防腐、パルプ・製紙、タイヤ製造など、多くの産業からの HCB の排出が検出されており、これらはおそらく HCB 含有物の使用を反映したものであると考えられている。また、金属精錬のほか、塩素 - アルカリ工業でも HCB の排出が報告されている。

これらの排出源を考慮した HCB の排出量は次表のように推定されている。

表 9 - 3 日本での HCB 排出量推定値

発生源	HCB 排出原単位 [g-HCB/ton]	1965 年		1995 年	
		活動量 [ton]	HCB 排出量 [kg/年]	活動量 [ton]	HCB 排出量 [kg/年]
PCP	100 ~ 4,000	16,327	1,633 ~ 65,308	0	0 ~ 0
PCNB	1,000 ~ 7,000	102	102 ~ 716	466	466 ~ 3,260
TCTP	1,000 ~ 80,000	0	0 ~ 0	9.2	9.2 ~ 732
TPN	40 ~ 500	0	0 ~ 0	667	27 ~ 334
ピクロラム	50 ~ 200	0	0 ~ 0	2	0.1 ~ 0.4
テトラクロロエチレン	3 ~ 10	21,304	64 ~ 213	59,934	180 ~ 599
四塩化炭素	1 ~ 20	17,720	18 ~ 354	20,642	21 ~ 413
トリクロロエチレン	1 ~ 6	54,622	55 ~ 328	83,049	83 ~ 498
一般廃棄物焼却	0.001 ~ 0.1	6,167,000	6 ~ 617	37,944,000	38 ~ 3,794
アルミニウム	0.1 ~ 0.5	410,900	41 ~ 205	923,363	92 ~ 462
スクラップ銅回収	0.0039 ~ 0.39	78,000	0.3 ~ 30	148,000	0.6 ~ 58
セメント	1.7E-05 ~ 0.0017	33,274,000	1 ~ 57	91,645,000	2 ~ 156
合計			1,919 ~ 67,829		917 ~ 10,306

(出典 : 酒井伸一ほか、廃棄物学会誌、Vol.12, No.6, 349, 2001)

(4) 毒性

HCB の毒性が注目されるようになったのは 1950 年代後半にトルコ東南部で HCB で処理された播種用の小麦を誤って食したために中毒例が発生したことが契機となっている (5)。

HCB は、動物実験により発がん性、催腫瘍性、催奇形性を示し、ヒトに対しても発がん性の疑いがある。経口摂取により中程度の毒性を示す (3)。

ラットに 5.2、8.32mg/kg/日、15 週経口投与し、次いで 33 週間非添加飼料で飼育した実験では、組織中 HCB 濃度は脂肪組織 > 肝 > 脳 > 血清の順で高く 15 週で飽和に達した。最大投与群では肝臓、脾臓に異常が認められた。毒性は雌により強く現れ、雌にポルフィリア症が観察された (3)。

イヌに 1 ~ 1000mg/頭/日、12 ヶ月経口投与した場合、大網組織の炎症、壊死。胃周辺のリンパ組織の増殖がみられた。胆汁、腎周囲の脂肪には投与量に比例した HCB 蓄積が認められたが肝臓には傾向は観察されなかった (3)。

最近の研究ではダイオキシンと同様 Ah レセプターに結合して類似の作用を示す可能性が指摘されている (6)。母乳中の HCB による毒性負荷は、ほとんどの国でダイオキシン類に対する TEQ 値の 10 - 60% に相当すると指摘されている (7)。

10 . P C B

(1) 特徴

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は絶縁性が高く、安定性、耐熱性、粘着性、伸展性に富むなどの特徴を持つことから、トランス、コンデンサー、感圧紙等の用途に用いられてきた。過去に多数の工業製品として生産・販売が行われており、外観は油状の液体から白色結晶状固体のものまでさまざまである。環境中での難分解性、生物への高蓄積性かつ慢性毒性がある。

PCB には塩素数及び塩素の結合位置により 209 種類の異性体が存在するが、このうち扁平構造を持つ 13 種類の PCB はコプラナー PCB と呼ばれ、ダイオキシン類対策特別措置法等の規制対象であるダイオキシン類に含まれる。

(2) 主な用途及び発生源・生産量・使用量

1) 主な用途及び発生源

PCB は工業的に製造され、電気機器の絶縁材、熱媒体、感圧複写紙のインク、接着剤、塗料などとして使用されてきた。

また、HCB と同様、熱工程からの非意図的な生成等が発生源として考えられる。

2) 生産量・使用量の推移

わが国における PCB の製造は 1954 年に始まり、1974 年の化審法の第 1 種特定化学物質の指定に先立ち、1972 年に停止された。この間 58,787 トンの PCB が製造されている。PCB の輸入は、製造に先立って 1953 年に始まり、1971 年度を最後に終了しているが、累積で 1,158 トンの PCB が輸入されている。なお、PCB は他の POPs と異なり、密閉型用途での使用は認められている。

PCB は、当初はトランスや蓄電池などの電気機器の絶縁材に用いられた。PCB の使用が現在でも認められている密閉型用途は、鉄道車両の主変圧器及び主整流器に用いる場合であるが、その他にも PCB を含むトランスやコンデンサーが現在でも使用されている。1950 年代半ばからは熱媒体としての利用が増え、1960 年代末には感圧複写紙用インクの使用が増加した。累積の使用内訳は、電気機器用 68%、熱媒体用 16%、感圧複写紙用 10% で、その他に接着剤や塗料などに 6% が使用された。

化審法の第 1 種特定化学物質の指定を受けて、PCB の使用が原則禁止されたため、その時点で未使用の PCB、熱媒体などに用いられた液状 PCB や、電機部品や感圧複写紙などの PCB を含む製品が回収された。しかし、回収された PCB の処理は社会的合意が難しく、住民理解を得つつ処理を進める

ことが課題となっている。

1997 年に行われた業界からの聞き取りによれば、数～数十 ppm 程度の低濃度 PCB を含む柱上トランス 400 万台が保管もしくは使用されている。

また、平成 10 年度に厚生省が実施した調査によれば、PCB 廃棄物の大部分を占める高圧トランス・コンデンサが、保管中約 22 万台、使用中約 15 万台のものを含め、約 39 万台あることが確認されており、これらの PCB 含有量を推定すると約 3 万 4 千トンとなる。現在使用中の製品であっても昭和 47 年に製造を中止してから現在に至るまでおよそ 30 年を経過していることから、今後耐用年数を迎え、廃棄物となり保管される PCB の量はさらに増加していくことが考えられる。

表 10 - 1 我が国における PCB の生産量、輸入量及び用途別使用量

年	生産	輸入	国内使用量					輸出
			電器用 熱媒体用	感熱紙用	その他	開放形用	計	
1953	-	20	-	-	-	-	-	-
1954	200	30	200	-	-	-	200	-
1955	450	30	430	20	-	-	450	-
1956	500	30	430	50	-	20	500	-
1957	870	-	760	80	-	30	870	-
1958	880	-	740	100	-	40	880	-
1959	1,260	-	1,060	120	-	80	1,260	-
1960	1,640	-	1,320	170	-	150	1,640	-
1961	2,220	-	1,860	180	-	180	2,220	-
1962	2,190	3	1,640	240	10	200	2,090	100
1963	1,810	37	1,270	240	30	170	1,710	100
1964	2,670	8	1,920	400	100	210	2,630	40
1965	3,000	-	1,980	450	170	240	2,840	160
1966	4,410	117	2,600	660	300	270	3,830	580
1967	4,480	164	2,370	730	390	270	3,760	720
1968	5,130	223	2,830	720	780	260	4,590	540
1969	7,730	145	4,220	1,290	1,300	330	7,140	590
1970	11,110	181	5,950	1,890	1,920	360	10,120	1,000
1971	6,780	170	4,560	1,160	350	100	6,170	730
1972	1,457	-	1,016	85	-	-	1,101	758
計	58,787	1,158	37,156	8,585	5,350	2,910	54,001	5,318

(単位：t) 出典：環境保健レポート No.14、(財)日本公衆衛生協会(1972)
磯野直秀、化学物質と人間、中公新書(1985)

(3) 毒性

PCB は経口摂取、吸入、皮膚接触により毒性を示す。また、発がん性の疑いがある。異性体のうち塩素含量が多いほど毒性が高い傾向あり、組織が被毒されたヒトには、通常、吐き気、体重の減少、黄疸、浮腫、腹痛などの徴候が現れる。肝臓障害が激しいと昏睡となり死亡する。長期投与によりマウス及びラットに対して催腫瘍性（ことに肝細胞がん）を示す（ 3 ）。

1 1 . PCDD/PCDF

(1) 特徴

条約対象物質のうち、製造・使用実績がなく、もっぱら非意図的な生成のみを起源としている POPs は PCDD(ダイオキシン)と PCDF (ジベンゾフラン) の 2 物質である。

PCDD/PCDF は廃棄物の燃焼過程、化学物質の合成過程、金属製錬工程などで非意図的に生成される。PCDD には 75 種類、PCDF には 135 種類の異性体が存在し、外観については PCDD は無色針状結晶、PCDF は白色の結晶である。

(2) 主な発生源と発生量

PCDD/PCDF の発生源は、都市ごみ焼却から産業プロセスまで非常に多様であることは広く認識されており、我が国で整備されている「ダイオキシン類の排出の目録(排出インベントリー)」によれば、2000 年には年間約 2,198 ~ 2,218g-TEQ のダイオキシン類(このインベントリーはコプラナー PCB を含む)が排出されていると推定されているが、その大部分を大気への排出が占めている。これら大気中に放出された PCDD/PCDF は、主に乾性・湿性沈着によって地表、河川などに到達すると考えられている。

ただし、新たな排出源が見いだされた場合、過去に遡ってインベントリーに加えられており、今後も化学品の合成など新たな排出源が見つかるものと考えられる。環境中での存在量を見積もるには、現在の排出量を把握するだけでなく、これらの過去の排出量を見積もり、インベントリーを作成しなければならない。既に排出量の削減対策が実施されている排出源については、現在の排出量から過去の状況を類推することはできず、改めて過去の排出量を推定する必要がある。

発生抑制対策によって現在は排出量が少なくなっているが、過去には多量の PCDD/PCDF を排出していたと考えられる主要な源は、廃棄物焼却の他、農薬の合成と紙パルプの塩素漂白に伴う副生である(益永茂樹:日本におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷 - 除草剤由来のダイオキシン類寄与 -、廃棄物学会誌, 11, 173-181(2000)、ダイオキシン排出抑制対策検討会、ダイオキシン排出抑制対策検討会報告(1997))。PCDD/PCDF を含む農薬の中でわが国で大量に製造・使用されたのは水田除草剤として用いられてきた PCP と CNP であるが、PCP は水質汚濁性農薬に指定されたことから 1971 年に、CNP は疫学調査に基づき健康被害の原因と指摘されたことなどから 1994 年に、それぞれ農薬としての使用が停止されており、不純物として一定水準(全ての同族体及びその異性体について 0.1ng-TEQ/g)以上の PCDD/PCDF を含む農薬は現在は製造・使用されていない。益永らは、PCP と CNP 中の PCDD/PCDF 濃度の

測定値と原体の出荷量から、これらの農薬に含まれる PCDD/PCDF の量をそれぞれ数百 kg-TEQ と見積もっている。PCP などは木材防腐剤としても使用されていたが、PCP 処理された木材を用いた建築物が残っており、耐用年数を超えて取り壊されると、PCDD/PCDF を含む廃木材が排出されるおそれがある。

表 1 1 - 1 ダイオキシン類の排出量の目録（ダイオキシン類排出インベントリー）

発生源	排出量			
	平成 9 年	平成 10 年	平成 11 年	平成 12 年
() 大気への排出				
一般廃棄物焼却施設	5000	1550	1350	1019
産業廃棄物焼却施設	1500	1100	690	555
小型廃棄物焼却炉等 (事業所設置。焼却能力 200kg 未満)	368-619	368-619	307-509	353-370
火葬場	2.1-4.6	2.2-4.8	2.2-4.9	2.2-4.9
製鋼用電気炉	228.5	139.9	141.5	131.1
鉄鋼業焼結工程	135.0	113.8	101.3	69.8
亜鉛回収施設	47.4	25.4	21.8	26.5
アルミニウム合金製造施設	21.3	19.4	13.6	12.8
アルミニウム圧延業アルミニウムスラップ [°] 溶解工程	3.73	3.73	3.73	3.73
アルミニウム鋳物・ﾀﾞｲｶｽﾄ製造業アルミニウムスラップ [°] 溶解工程	0.036	0.036	0.036	0.036
製紙(KP 回収ボイラー)	0.041	0.038	0.039	0.041
塩ビモノマー製造施設	0.20	0.20	0.20	0.19
セメント製造施設	4.03	3.48	3.38	3.44
耐火物原料製造施設	0.00129	0.00104	0.00101	0.00096
耐火レンガ製造施設	0.035	0.028	0.027	0.029
瓦製造施設	0.41	0.35	0.34	0.35
板ガラス製造施設	0.0048	0.0040	0.0042	0.0040
ガラス繊維製造施設	0.0053	0.0048	0.0048	0.0051
電気ガラス製造施設	0.055	0.052	0.056	0.061
光学ガラス製造施設	0.058	0.061	0.060	0.061
フリット(瓦釉薬原料)製造施設	0.0049	0.0039	0.0037	0.0039
フリット(珪瑯釉薬原料等)製造施設	0.00089	0.00089	0.00089	0.00089
ガラス容器製造施設	0.27	0.25	0.24	0.23
ガラス食器製造施設	0.018	0.017	0.015	0.015
タイル製造施設	0.00130	0.00108	0.00096	0.00097
衛生陶器製造施設	0.029	0.024	0.022	0.021
こう鉢製造施設	0.00063	0.00054	0.00050	0.00045
陶磁器食器製造施設	0.022	0.019	0.017	0.015
ガイシ製造施設	0.0079	0.0076	0.0068	0.0064
石灰製造施設	1.01	0.95	0.95	1.01
鋳鍛鋼製造施設	1.98	1.98	1.53	1.4
銅一次製錬施設	4.88	4.88	0.45	0.59
鉛一次製錬施設	0.055	0.055	0.038	0.189
亜鉛一次製錬施設	0.33	0.33	0.13	0.12
銅回収施設	0.053	0.053	0.048	0.038
鉛回収施設	1.23	1.23	0.44	0.54
貴金属回収施設	0.031	0.031	0.046	0.055
伸銅品製造施設	3.16	3.16	1.16	1.28
電線・ケーブル製造施設	1.25	1.25	1.21	1.3
アルミニウム鋳物・ﾀﾞｲｶｽﾄ製造施設	0.36	0.36	0.37	0.39
自動車製造(アルミニウム鋳物・ﾀﾞｲｶｽﾄ製造)施設	1.02	1.02	1.02	1.02
自動車用部品製造(アルミニウム鋳物・ﾀﾞｲｶｽﾄ製造)施設	0.58	0.58	0.58	0.58
火力発電所	1.63	1.55	1.64	1.71
たばこの煙	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.2
自動車排出ガス	1.61	1.61	1.61	1.61
() 水への排出				
一般廃棄物焼却施設	0.044	0.044	0.035	0.035
産業廃棄物焼却施設	5.27	5.27	5.29	2.47
パルプ製造漂白施設	0.74	0.71	0.74	0.73
塩ビモノマー製造施設	0.54	0.53	0.55	0.20
アルミニウム合金製造(アルミニウム圧延等)	0.338	0.066	0.091	0.054
アルミニウム合金製造(自動車・自動車部品製造)	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
ｶﾞﾛｸﾞﾙｰﾌﾞ製造(塩化ニトロソル使用)施設	2.5	2.52	2.53	1.80
クロロベンゼン製造施設	0.011	0.011	0.011	0.012
硫酸カリウム製造施設	0.078	0.074	0.076	0.081
アセチレン製造(乾式法)施設	1.8	1.61	1.63	1.76
アルミナ短繊維製造施設	0.074	0.087	0.082	0.096
下水道終末処理施設	1.09	1.09	1.09	1.09
共同排水処理施設	0.126	0.126	0.126	0.126
最終処分場	0.093	0.093	0.093	0.056
合計	7,343-7,597	3,358-3,612	2,659-2,864	2,198-2,218
うち水への排出	12.7	12.2	12.3	8.5

(単位: g-TEQ/年)

表11-2 我が国におけるPCDD/PCDFを含む農薬の使用量とPCDD/PCDF排出量

農薬名	主な用途*1	生産・使用 期間*2	生産・使用量 (t) (~ 1995) *2	不純物含有濃度 (算術平均) *2		過去40年間の排出量*2		備考*3
				PCDDs/DFs (mg/g)	I-TEQ (ng TEQ/g)	PCDDs/DFs (kg)	I-TEQ (g TEQ)	
PCP	殺菌剤、 除草剤	1955 ~ 74	175,700	745 (5.36-11,700) n=33	2,300 (84-13,800) n=9	120,000	400,000	
CNP	水田除草剤	1965 ~ 94	82,359	2,280 (213-8,920) n=11	1,690 (3.9-7,100) n=5	200,000	190,000	
2,4,5-T	除草剤	1964 ~ 75	160	1.25 (0.1-6.1) n=8	2,3,7,8-TCDD : 1,040 (ND-6,100) n=29	0.20	976	
PCNB	殺菌剤	1956 ~ 97	28,000	使用可能 データなし	0.15	推計不可能	4.3	
NIP (ニトロフェン)	水田除草剤	1963 ~ 82	7,465	11.6 (10.3-13.0) n=3	1.53 n=1	92	12	
クロメトキシニル	水田除草剤	1973 ~ 97	15,226	2.51 (0.53-6.3) n=3	使用可能 データなし	34.5	推計不可能	
2,4-D (2,4-PA)	除草剤	1950 ~	11,400	0.045 (0.00050-0.124) n=5	0.114 (ND-0.827) n=10	0.51	1.3	1999年時点で流通 している製剤につ いては定量下限値 以下。
MCP	除草剤	1953 ~	12,700	2.09 n=1	2.13 n=1	26	26	
TPN (クロロタロニル)	殺菌剤	1965 ~	44,000	0.20 (0.19-0.20) n=2	0.41 (0.39-0.44) n=2	8.8	18	

出典：*1 植村ら、農薬毒性の事典、三省堂（1988）

*2 Masunaga、Toward a Time Trend Analysis of Dioxin Emissions and Exposure, Proceeding of the 2nd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals（1999）

*3 農林水産省、農薬に含まれる毒性のあるダイオキシン類の再確認結果について（1999） から一部改変

漂白方法の変更や排水処理の強化などによってパルプ工場の排水に含まれる PCDD/PCDF の排出量は削減されており、2000 年度は 0.73g-TEQ/年と見積もられている。しかし、過去には紙パルプ工業でより多くのさらし粉や液体塩素が使用されており、削減対策を実施する前の PCDD/PCDF の排出量は 5 倍近い 3.33g-TEQ/年と推定されている。さらしくラフトパルプ 1 トンあたり 0.48g-TEQ の PCDD/PCDF が生成したことになるが、この当時でもパルプの塩素漂白に伴い生成した PCDD/PCDF の量は農薬の製造に伴い副生するもの比べるとはるかに少なかったと考えられる。

廃棄物の焼却処理による PCDD/PCDF の生成量は、廃棄物の焼却量あたりの PCDD/PCDF の生成量によって決まるが、焼却量あたりの生成量には温度などの焼却条件や廃棄物の組成が影響すると考えられる。焼却規模ごとの生成量を見ても、全連続式の大型施設に比べてバッチ炉などの小規模施設でより多くの PCDD/PCDF を生成している。過去には PCDD/PCDF を生成しやすい規模の小さい施設で多くの廃棄物が焼却されていたことを考えると、廃棄物組成の変化はあるものの、焼却量あたりの PCDD/PCDF の生成量は過去の方が高かったと考えられる。焼却に伴って生成する PCDD/PCDF の一部は焼却灰とともに埋立処分されることになる。焼却灰中の PCDD/PCDF の含有量分布から推定すると、最終処分場に搬入される PCDD/PCDF は排ガスとともに大気へ排出されるものより少ないと見積もられるが、大気中の PCDD/PCDF が広範囲に拡散されるのに対し、焼却灰に含まれる PCDD/PCDF は限られた範囲に高濃度に集積されることになる。

(3) 毒性

動物実験の結果から、PCDD/PCDF は、急性毒性、慢性毒性、発がん性、生殖毒性、催奇形性等多岐にわたる毒性を有している。これらの毒性の全ては単一の動物種で認められるものではなく、生物種、系統、年齢、性別等により異なっている。

ヒトの疫学調査の結果からは、PCDD/PCDF は、クロロアクネを除いては人の健康影響に関する明確な結論は得られておらず、発がん性、生殖毒性及びその他の健康影響の有無に関しても明確な結論は得られていない。なお、発がん性については WHO 国際がん研究機関(IARC)は 1 (人に対して発がん性がある物質)と評価している (3)。

< 毒性に関する文献 >

本資料の毒性データは以下の情報源を参考にした。

- 1) 最近の農薬、間瀬定昭著、廣川書店
- 2) 農薬使用便覧、河合一郎・苅谷正次郎共著、富民社
- 3) kis-net ([http:// www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/](http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/))
- 4) 化学物質毒性ハンドブック、G.D.Clayton, F.E.Clayton 編、丸善
- 5) Hexachlorobenzene, Environmental Health Criteria, p.195, 1997
- 6) van Birgelen, Organohalogen Compounds, Vol.44, pp.509-512, 1999
- 7) van Birgelen, Environmental Health Perspective, No.11, Vol.106, pp.683-688, 1998