

塩化ジフェニル中毒の原因研究 第3報

——油脂精製工程での P.C.B. 汚染のメカニズムなど——

竹 下 安 日 児*・吉 田 治 郎**

An Investigation of the Cause of Chlorinated Biphenyl Poisoning III

——About the Mechanism of Contamination of Fatty Oil in Refining Process by P.C.B.——

by Yasuhiko Takeshita*・Haruo Yoshida**

Synopsis: The mechanism of P.C.B. contamination in rice-bran oil at heat transfer medium poisoning accident in 1968, was investigated.

The corroded pin-holes in a part of heating coil of deodorizer which proposed by Dr. H. Shinohara et al. of Kyushu Univ. were denied as the main cause of P.C.B. -leakage by the authors, and it was proved that the flange-trouble located in the space of oil-tray and shell of deodorizing equipment was the most probable cause, with several empirical and analytical data by the standpoint of oil chemistry.

〔要旨〕 脱臭装置の加熱パイプの腐食孔からの PCB 漏洩説は 1968 年食用油に PCB が混入した主原因としては否定される。いろいろな実験結果と事故関係試料の分析結果とにより、脱臭缶のトレイとセルの中間に改造により設けられたフランジからの熱媒体漏洩が原因として合理性が大きいことを著者はここで結論づけた。

1. 緒 言

四塩化ジフェニル（以下 P.C.B. と略称する）が米ヌカ油食用油とダーク油とに混入した 1968 年の事故原因を油脂工業化学のプロセスのうえから究明することを目的とするこの研究で、前報¹⁾ではつぎの諸説を紹介し、一部の見解を付記した。

- a, 加熱パイプの腐食孔が短期間に開閉したとする説……九州大学篠原教授らの鑑定書等
- b, PCB の相当量を人為的に投入したとする説……元日本こめ油工業会長坂倉信雄氏の証言
- c, 脱臭缶のトレイ（内釜）とセル（外釜）の中間脱臭装置改造の際設けられたフランジ部からの漏洩説……著者らによる

以上3つの説のうち a の腐食孔によるものは腐食孔の開閉が短期間に起る可能性について、一部米ヌカ油の加

熱固化などの実験結果も裏付けとして付記されてはいたが、疑問点も多いのでここでは実際の条件に近い方法で追試検討した。さらに脱臭油の中に使用を相当期間継続した熱媒体 PCB が混入し、軽留分が真空蒸気蒸留された状況を油脂化学的に再現した場合、脱臭油の物理的ならびに化学的性状が、事故に関係した食用油およびダーク油を現地患者宅から当時直接に、または官庁などを通して得た試料の分析値と著しく矛盾する点があることを著者らは確めたのでここに報告する。また熱媒体が脱臭工程で食用油中に漏れたが結果として汚染は残らなかった事件は 1973 年 3 月「チバニッコ事件」²⁾として発生した。両事故の経緯を比較検討しても、加熱コイルのピンホールは、この場合コイルの隣接する段の取り付けのゆるみによるパイプ相互の接触摩擦のため 1 mm 程度の大きさの孔として成長するのにさえ何十日かを要したという。すなわち 3 月 15 日頃の事故発見に対して前月である 2 月の製品にも熱媒体が検出されたと伝えられている。もっともその量は気相として使用する熱媒体で 0.1 ppm を下回り、日次による増減にも整然とした結果は見られなかった。

* 化学研究室, 教授, 工学博士
Professor, Dr. of Engineering, Chem. Lab.

** 化学研究室, 助教授
Assistant Professor, Chem. Lab.

しかしながらこの事故の内容は 1968 年のものと比べ、加熱コイルの全く機械的に生じた孔に起因する例であるのに対し、PCB 混入事故では全く状況異なることがつぎの事実からみられる。

- i. 熱媒体が食用油に混入した製品の分布期間が PCB の場合、後述のように極端に短期間である。
- ii. 食用油中の PCB の量はロット交叉で希釈された筈であるにかかわらず最高 2000 ppm にも及んでいる。

これらの一連の事実や実験結果について考察する。

2. 実験と分析

2-1 米ヌカ油の熱重合固化の限界

加熱パイプの腐食孔は成長後、いくつかの隣接したものがほとんど一挙に、米ヌカ油の熱重合による固化と無機性スケールの作用で閉塞されたとする篠原教授らの説はつぎの実験を根拠としている。

- i. 焰による加熱で、燃焼した油によるタール状物質による孔の閉塞が数時間ないし十数時間で行なわれた。
- ii. 270°~230°C の電気加熱の空気浴での数時間加熱など一連の実験操作をした¹⁾。

実際の工場では i の焰による実験の加熱パイプはトレイの内部、しかも最上段であるから構造上外部の溶接作業などによってこの付近が焰のような高温にさらされることはあり得ないし、ii の場合について電気加熱の温度条件は 230, 250, 270, 300 および 350°C などかなり広範囲にわたり、時間も連続数時間ないし一夜放置してのちさらに 3 時間加熱した条件で判然としない結果が述べられている。この条件については通常の作業条件の場合も脱臭装置の設計など熱計算に精通した栗協氏³⁾の計算例でも 260°C 程度が熱媒体 PCB の作業温度と推定されていて、著者らの例では脱臭用熱媒体温度は脱臭油温度から 10~20°C 高いことが通常とされている。そして米ヌカ油の脱臭温度は油温 230°C 程度を基準として来たところから熱媒体 PCB の操作温度は 260°C を上回することは稀であろうが著者は条件を酷にするためこれに

10°C プラスして 270°C で米ヌカ油の加熱重合による固化限界を実験によってしらべた。その結果は表 1 のとおりであった。

この実験には食用油または脱臭工程前の米ヌカ油 3 点を選んだが PCB を配合した場合は PCB の熱または酸化に対する安定性と溶剤としての効果から、混合物の粘度はさらに小さくなるので最も酷な条件として単味の脱臭工程前の半製品ならびに 230°C 付近の温度で 1.5 時間以上製造時に加熱された経歴をもち、しかも酸化防止剤の添加されない食用油を試料とした。加熱は 270±5°C に調整した熱風循環式加熱炉を用い、試料約 25 g を硬質ガラス製ビーカーにいれて炉の中に置いた。

2-2 食用油の循環中の熱媒体混入による性状の変化

脱臭操作中に加熱コイルから循環中の熱媒体が漏洩混入した場合には脱臭油に PCB の色やその他の影響が生ずる。PCB 熱媒体は新鮮なときは無色でほとんど中性であるが長期間使用したものはその度合によって黒褐色を帯びるのが通常である。そしてこれがもし脱臭缶中で脱臭操作の影響で蒸発残分として 10~100 倍などに濃縮されるならば色数を左右する有色物質も通常これに対応した割合で濃縮され、このため製品食用油の色は濃色となり、しかも PCB による色は安定であるから長期間褪色しにくいであろう。

以上の見地から PCB の新鮮なものと使用済みのものとを食用油に 2000~800 ppm 添加したときの食用油の色などの変化をしらべ、事故油の 1968 年当時と 1973 年現在との状況と対比した結果は表 2 のとおりである。

なお事故油関係試料として農林省家畜衛生試験所等で保存されたものの分与を受け分析した結果などを対照値として列挙すると表 3~5 のとおりである。

2-3 PCB 混入時期に関する資料

岡山大学医学部の緒方正名氏⁴⁾は事故食用油中の PCB 含量と生産または出荷日との関係を調査して、図 1 のような曲線を得た。

また九州大学吉村健清教授によるビン入り食用油の標示日付と PCB 量との調査結果⁵⁾でも 2 月上旬にピークがあり翌日にはピーク時の 20% に激減、その後も引続

表 1 各種米ヌカ油の加熱による固化の有無

No.	試料	270°C 加熱による状態の変化(常温)		ガードナー色数	(備 考) ◎試料 A の一部を 24 時間 270°C 加熱後電熱線で直火に近い状態でさらに 4 時間加熱したものは常温では流動性を失ったが加温中は流動性を有する。
		24時間	28時間		
1	米ヌカ食用油 A	1.5	何れも認めず 固化を	12	
2	米ヌカ食用油 B	1.4		13	
3	米ヌカ食用油半製品 (脱臭工程前)	1.4		12	

表 2 食用油性状の PCB 添加または混入による変化

分析項目	市販食用油に PCB 添加試験結果					事故食用油分析値（カネミライスオイル）の例			
	試料 食用油	新品 PCB 添加量 (ppm)		使用済 PCB 添加量		PCB 約 2000 ppm 含有		PCB を含まないもの	
		2000	800	2000	800	1968 年当時	1973 年現在	1968 年当時	1973 年現在
酸 価	0.17	0.18	0.17	0.18	0.18	1.06～1.0 (0.37～0.28)	—	0.66 (0.12)	—
色 度 { 赤 黄	2.2	2.4	2.2	3.4	3.1	5.1～5.3	2 付近	4.4	2 付近
	21	21	21	36	31	49～46	20	30	20
発煙点(°C)	246	240	238	224	235	—	—	202	—
泡立ち試験 (cm)	4	5	5	7	7	—	—	—	—

（注）酸価の測定値（ ）内はアルカリブリュー 6B による。事故油分析値は本研究第一報¹⁾ から引用した。数値は試料不足などのため一部空欄を生じた。色度はロビーボンド比色計 133.4 mm セルによる値。

表 3 事故油分析値の例（その 1）

分析項目	試料	カネミライスオイル	カネミダーク油	T社製 対照正常ダーク油
酸価または中和価	(1)	1.28	87.8	129.5
	(2)	1.82	90.4	129.2
PCB (ppm)	(1)	180 } 五塩化ジフェニル相当	600 } 四塩化ジフェニル相当	不 検 出
	(2)	165 }	690 }	不 検 出
ヨウ素価		105.3	100.2	106.5
ケン化価		193.5	164.0	183.2
鉄分 (ppm)		検出せず	34	9

（注）1973 年分析

表 4 事故油分析値の例（その 2）

項目	試料	食用油ロット					
		18195	08,210, - 16790	08,270- 18179	08312 30563	08312- 32573	08312 33150
酸 価 P. P.		1.2 (1.1)	1.6 (1.45)	1.1 (1.05)	1.5 (1.35)	1.6 (1.4)	1.6 (1.3)
色 度 { 赤 黄		2.5	3.2	2.5	2.7	2.6	2.3
		25	32	25	27	20	23
発煙点(°C)		233	215	226	225	231	235
泡立ち試験 (cm)		6	6	7	9	7	12
くもり点 (°C)		-7	-7.4	-7.2	-6.7	-6.6	-6.4
PCB 含 量 ppm		32 (5.1)	140 (5.1)	33 (4.9)	2.1 (4.5)	2.4 (4.5)	2.0 (4.5)

* 酸価 P. P. はフェノールフタレン、（ ）内はアルカリブルーによる。

き下り平常のレベルに戻っているという短期間に汚染が集中している。製品の日付標示は製造よりむしろ出荷日を意味するものでこれを直接製造月日に結びつけることは問題はあるが、PCB 混入の期間が極めて短かいこ

表 5 事故油分析値の例（その 3、ダーク油）

	製品 1 (斗缶入り)	製品 2 (水洗なし)	中間タンク 試料	フーズ分 解槽試料
中 和 価	91.5	105.9	105.8	106.2
ケン化価	167.8	159.2	109.5	165.2
ヨウ素価	—	—	—	—
不ケン化物 %	—	—	—	—
PCB 含 量 ppm	440 (4.3)	14 (4.2)	33 (4.2)	87 (4.1)

製品 2 以降は 1968 年 3 月 22 採取の試料
PCB 含量欄の（ ）内の数字は PCB 中の Cl 原子の数(表 4, 5 と同)、製品 1 のアルカリブルー 6B 指示薬による中和価は上記より 1.3 低い値を示した。

とを知るためと、製造されたのが 2 月上旬に限られ、脱臭工程で汚染を起した期間が極めて短期間すなわち 1 月 31 日またはその近くに限られていることが判定可能である。

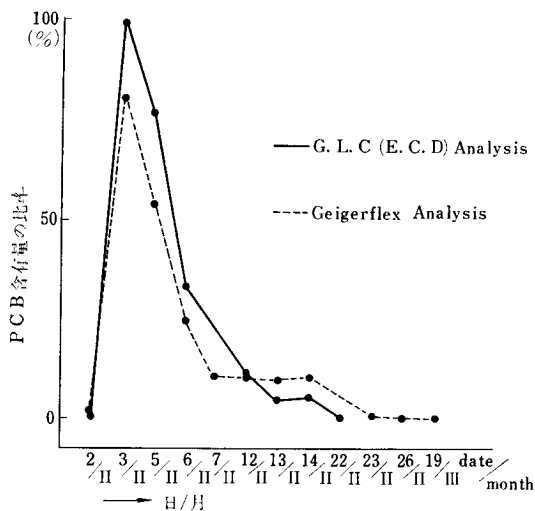


図1 食用油出荷ロットと PCB 含量の消長⁴⁾ (岡山大学緒方氏らによる)

3. 考 察

3.1 腐蝕孔の閉塞と脱臭油の固化

篠原氏らの実験¹⁾では焔で対向側から加熱した場合があるが、加熱管は設計上径 25 mm 付近とみられるので焔は普通の大きさでは孔の周辺をなめるか、あるいはこれに近い高温の状態になることが油が燃えて固化したことから推定される。そしてこの状況は実際の脱臭工程とは符合しない。なお空気浴中いろいろな試料をいろいろな条件で加熱した場合については確実な固化と孔の閉塞のチェックが行なわれたとは言えない。特に口で吹いた度合と熱媒体がポンプ圧で強制循環し、途中で停止するときとの関連性は極めて小さい。すなわち、米ヌカ油を溶解しやすい PCB の溶剤または可塑剤としての性質、強制循環によるパイプ外側方向の真空状態との圧力差ならびに通常の脱臭操作での休止時の加熱管の温度(実験で採用された温度より相当低い)等のいずれからみても油の凝固や固化がこの実験から予想されることは無理がある。多数の孔が同時に固形物で塞がれることにも疑問がある。

これに対応して著者の実験では類似した苛酷なしかも空気中での加熱条件が高温 PCB の漏洩を容易に防止する状態になりえないことを3回繰り返して再現性十分な結果を得た。これは本報 2.3 節における混入期間が極めて短いことと総合して腐食孔からの多量の漏洩を否定する大きい根拠となる。

3.2 熱媒体の混入による食用油性状の変化

熱媒体 PCB の補給は事故の前年 11 月 7 日 250 kg,

事故発生の頃には1月31日 50 kg, 2月1日 250 kg, 3月14日 250 kg などが伝えられていて、工場では熱媒体が食用油中に混入したことは意識されなかった模様であるから、1月末から2月始にかけて起った事故では前年秋以後補給率の多くない、使用中の黒褐色の PCB が混入したとみられる。従ってトレイの中で全部がこの状態で混入して蒸発した部分だけがスカム、セルドレンとしてダーク油に混合された場合、食用油の色は使用済み黒褐色の PCB 2000 ppm 程度添加した食用油に比べて極めて濃色となり、発見しやすい状態となった筈であるが、これが看過されたのは食用油の色がそれほど濃くなかったためであろう、表2の当時の分析結果はロビポンド比色計による色度としてブランク (PCB の混入しない同じ時期に近い製品の色) の赤 4.4 に対し、PCB 混入油、国武家や波多江家から回収したもので赤 5.1~5.3 を示しているにすぎない。両者の差赤 0.7~0.9 は一般の食用油ブランク赤 2.2 が PCB 2000 ppm 添加により赤 3.4 になった例における差 1.2 と比較して、この PCB が油中で甚しくは濃縮されなかったことを示す。

つぎに食用油中で濃縮された場合条件によっては PCB の高沸点部分が食用油中に残り、低沸点、低塩素化度部

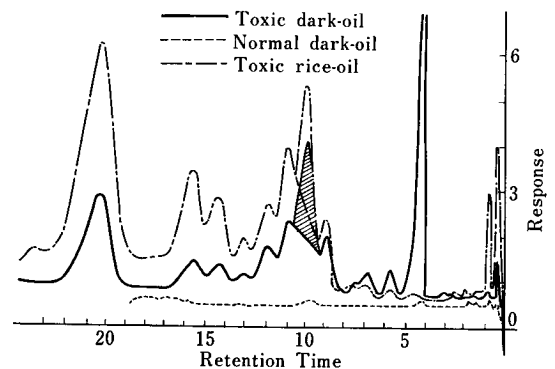


図2 事故食用油、ダーク油中の PCB の GLC チャート比較 (農林省家畜衛試の報告⁶⁾から引用)

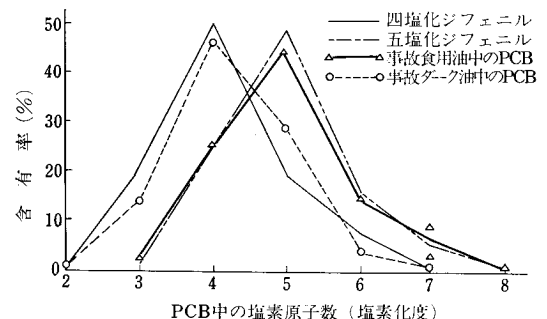


図3 事故油中の PCB 塩素化度分布

分が留出するので、ダーク油の PCB と食用油中の PCB とを比較したが、表 3～5 と図 2, 3 に示す例の分析では食用油中の PCB は工業用五塩化ジフェニル、ダーク油中のものは工業用四塩化ジフェニルに対応する組成であった。このことは PCB の全部が蒸留濃縮された場合には食用油がもっと濃色になるところを、色はそれほど濃色でなく一部が蒸発して一部は蒸留されないものが食用油中に存在し、ダーク油中には一部蒸発した留分と一部は未蒸発部分とが混在していると見なければならぬ。表 2～4 に示される泡立ち試験結果や酸価等を総合すれば、脱臭工程中トレイの内部で漏洩混入すれば全部蒸留作用を受け軽留分だけがダーク油に入ることになり分析結果と符合しないし、脱臭前に投入されたとしても淡色の PCB 以外はの場合と類似の結果となる。したがって、「脱臭缶内部のトレイの外に相当する位置にある加熱パイプのフランジから、脱臭時のトレイの振動なども手伝って、ネジがゆるみパッキングがあまくなつて循環中の高温熱媒体の漏洩がおこった。そして一部蒸発し、大部分はセルドレインと混合し、セルドレインの水分などの影響で発泡し、留分と共に本来の組成に近い PCB も食用油に混入した。この際 PCB の蒸発負荷もあり、セルドレインの再蒸発、脱臭油の温度低下なども原因となり、PCB の留分は真空低下の際、食用油中に一部逆流し、脱臭効果も多少低下して製品酸価は十分に低下するにいたらなかった。この油が、次の脱ろう工程以降で正常な食用油と混合して製品の PCB 分布（図 2～3）のような状況を呈した」と判定することが最も事実に近いとみられる。

4. あとがき

著者は 1968 年 11 月 16 日篠原教授らが漏洩テストで発見したピンホールが大きさの点で PCB 漏洩量と矛盾することから熱媒体のフランジに基づく漏洩事故と推

定したが当時厚生省で入手した脱臭装置の図は、本研究第 1 報に挙げたようにセル内部にフランジが無い構造となっていたのでうへの推定は否定された。しかしその後第 2 報でみられるように改造されてフランジがセルの内側に移されたことが事故当時の状況であったことを知った。脱臭缶のこの種のフランジが熱媒体漏洩の可能性をもつことは著者は具体的に、しかもトレイの外側の漏洩によって内側の食用油が汚染された実例も聞いている。このため現在もこの種フランジの採用は避けるのが設計の通常である。

作業員や管理者の不測のあいだに熱媒体が漏洩するという状況は開孔、閉塞ともにフランジ部に関しては比較的自然に起る可能性があるからである。

PCB 投入説は結果としてはフランジから漏れたケースと類似の点が多く人為的要素は本稿の枠の外であるので特に考察を行なわなかったことを付記する。

この稿をしたためのに際し、農林省動物医薬品検査所第二部長小華和忠医学博士をはじめ岡山大学の緒方正名博士、および九州大学のこの方面に関係をもたれる諸先生の資料を引用し、試料を分与されるなどで協力を賜ったことを感謝いたします。

文 献

- 1) 竹下, 吉田, 国士館大工紀要 (No.3) 17 (1969), (No.6) 93 (1973).
- 2) 千葉県衛生部 はか, “食用油脂製造所における熱媒体混入事件 (千葉ニッコー食用油事件) について [第一報]”, 岡山県衛生部, “千葉ニッコー 事件における 岡山県のとった措置” 厚生省環境衛生局食品衛生課, “千葉ニッコー (株) における 熱媒体混入事件 にかかわる動向”, 食品衛生研究誌 23, (7), 723～751 (1973).
- 3) 栗脇美文, 未発表資料 (証云資料) (1973)
- 4) 緒方正名ら, The Hitachi Scientific Instrument News 12 (4) 708 (1969)
- 5) 吉村健清, 分析未公開資料
- 6) M. Kohanawa et al., Poisoning due to an oily by-product of rice-bran similar to chick edema disease, I～II; the National Institute of Animal Health Quarterly, Vol.9, p.213～228, (Winter 1969).