

パーククロロエチレンの特徴と有害性  
Characteristics and hazardous property of perchloroethylene

金重 麻美 駒城 素子  
Mami KANESHIGE and Motoko KOMAKI  
(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

パーククロロエチレン (Perchloroethylene = PERC) は我が国のドライクリーニング溶剤として炭化水素系溶剤と並び、現在最も一般的に使用されている溶剤である。しかし、発癌性の疑いが出るなどしたことから、ドイツでは古くから排気ガスを全く出さないノンダクト (クローズド) 方式での機械の使用しか認められていないのが現状であり<sup>1)</sup>、我が国でも今後規制は厳しくなると考えられている。さらに近年、厚生労働省の「居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査」において、測定対象物質とされる<sup>2)</sup>など、揮発性有機化合物 (volatile organic compounds = VOCs) としての注目も高まっている。

そこで本稿では、PERC の特性やドライクリーニング溶剤としての使用の現状と有害性について、近年発表された研究成果を基にまとめた。

2. パーククロロエチレン (PERC)

2.1 PERC とは

テトラクロロエチレン、通称 PERC は構造内に塩素を4つ有する (Fig.1) ハロゲン系溶剤である。体内吸収による中毒作用 (中枢神経, 肺, 皮膚, 粘膜, 消化器系, 肝臓および腎臓), 高濃度蒸気暴露による急性中毒症状 (中枢神経抑制作用) が知られている。

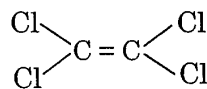


Fig.1 Structure of Perchloroethylene

PERC の生産, 出荷などの統計データを Table.1 に示した。ここで, 算定消費量=生産量+輸入量-輸出货量である。

Table.1 生産/出荷/輸出入量統計 (トン/年)  
(年報<sup>3)</sup>による)

年	生産量	輸入量	輸出货量	算定消費量
1990	83,619	18,762	1,729	100,652
1995	59,934	3,045	15,049	47,930
2000	28,614	12,872	1,374	40,113
2001	25,049	12,750	810	36,989
2002	22,432	11,271	1,777	31,926
2003	26,470	13,819	1,738	38,551
2004	27,453	11,114	1,554	37,013

2.2 有害性評価

PERC の特性を Table.2 に示した。ここで比較のため, 石油系溶剤 (KWL: Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel) についても示す。石油系溶剤の成分組成は原油の質や製造法により異なり, アメリカでは Stoddard solvent (引火点 37.8°C以上), ドイツでは KWL (引火点 55°C以上), 日本では石油系溶剤 (引火点 40~50°C) と呼ばれている。いずれも主成分はパラフィンで, 第一種指定化学物質としてエチルベンゼン, キシレン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, トルエンなどの芳香族化合物が少量含まれているが<sup>4)</sup>, 現在日本で使用している石油系溶剤ではそれら化合物の含有率はまちまちである。なお, それら含有量が1%以上の場合, PRTR 法に基づき, 届出が義務付けられている。そのため, 沸点範囲が比較的狭く, 毒性のある芳香族炭化水素をほとんど含まない(1%未満)高沸点ベンジンである KWL により比較した。

Table.2 Characteristics of PERC and KWL<sup>4)6)7)8)</sup>

	PERC	KWL
<b>洗浄性</b>		
比重 液体(20°C/20°C)	1.627	0.75~0.85
気体 (空気=1)	5.7	—
粘度 (20°C)	0.880cp	—
表面張力 (20°C)	32.3 mN/m	23~25 mN/m
誘電率 (20°C, 1kHz)	2.20	2.0~3.0
水溶解度 (25°C)	0.008%	約0.01%
KB 値	90	30
<b>乾燥速度・蒸留回収エネルギー</b>		
沸点	121.2°C	180~200°C
蒸気圧	16mmHg	0.3~1.3mmHg
比熱 (20°C)	0.205cal/g.deg	—
蒸発熱	50cal/g	—
<b>安全性</b>		
引火点	なし(不燃性)	56~80°C
管理濃度 (厚生労働省)	50ppm	350ppm
許容濃度	—	—
日本産業衛生学会 (JSOH)	検討中	—
ACGIH(アメリカ産業衛生専門家会)	25ppm	—
<b>急性毒性</b>		
LC50(半数致死濃度) (吸入)	ラット34,200mg/m <sup>3</sup> (8h)	—
マウス 5,200ppm(4h)	—	—
LD50(半数致死量) (経口)	ラット 2,629mg/kg	ラット10.00mg/kg以上
マウス 8,100mg/kg	—	—
LC50(48時間) (ヒメダカ)	32mg/l	—
生分解性	ほとんど無し	徐々に分解
濃縮性 (コイ)	77.1 倍以下	—
<b>環境影響</b>		
大気中の平均寿命	0.36 年	10~50 時間
オゾン破壊係数 (CFC-11=1)	0.005	0
温暖化係数(HPWP) (CO <sub>2</sub> =1)	12	5~50
光化学オキシダント生成係数 (OCP) (エチレン=100)	3.5	—

PERCはKWLと比較し、明らかに急性毒性が高く、かつ管理濃度も低い。また、国際がん研究機関(IARC)による職業的な発癌物質の分類では、化学物質としてはグループ2A(probably carcinogenic to humans: 人に対しておそらく発癌性である物質)、ドライクリーニングにおける職業暴露としてはグループ2B(possibly carcinogenic to humans: 人に対して発癌性がある可能性があるグループ)と評価されている<sup>9)</sup>。また、それに基づいて日本産業衛生学会(JSOH)が発表した発癌性物質のリストでは、グループ2B(人間に対しておそらく発癌性のあると考えられる物質で、証拠が比較的十分でない物質)に分類されている<sup>10)</sup>。このように毒性や安全性への危惧はされながらも、発癌性についてははっきりしておらず、使用の禁止はされていない。しかし、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)、水質汚染防止法、土壌汚染防止法、大気汚染防止法など、様々な規制が課せられている。

また、今後継続的に使用することを目的に新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)や日本産業洗浄協議会(JICC)では、EVABAT(Economically Viable Application of Best Available Technology: 経済的に実現可能な最良利用技術)のような、経済的で安全、環境への影響を極小にするための手法開発が行われ、使用を禁止するのではなく、規制をすること(ハザード管理からリスク管理への転換)で継続的にうまく付き合っていくという考えが主流である<sup>11)</sup>。

### 2.3 ドライクリーニング溶剤としての使用

ドライクリーニングは、フランスのジョリー・ペランがテレピン油ですすぎ洗いをしたことから始まった<sup>12)</sup>。日本では1907年に事業化され、塩素系以外にフッ素系も含めたハロゲン系が洗浄剤として非常に有用であったが、現在では主にPERC、炭化水素系溶剤が使用されている。ドライクリーニング溶剤の移り変わりをTable.3に示した。

Table.3 ドライクリーニング溶剤の変遷<sup>13)</sup>

年	溶剤	使用国・地域
1825年	テレピン油	フランス
1845年	ベンゼン	フランス
1859年	ナフサ	アメリカ
1897年	四塩化炭素	ヨーロッパ
1925年	トリクロロエチレン	ヨーロッパ
1928年	ストワードソルベント	アメリカ
1930年	パークロロエチレン	ヨーロッパ
1960年	CFC-11	ヨーロッパ
1970年	CFC-113	ヨーロッパ
1985年	1,1,1トリクロロエタン	日本
1986年	n-デカン	日本
1995年	n-ウンデカン	ヨーロッパ
1995年	引火点56℃以上の石油系	ヨーロッパ
1996年	HCF-225(代替フロン)	日本

洗浄剤の特性には以下の3つの「優」が求められる。

- ・洗浄性に優れる
- ・環境に優しい
- ・コストに優れる

塩素系溶剤は、①洗浄力の指標とされるカウリプタノール値(KB)値が高いことから洗浄性に優れ、②引火点がなく不燃性であること、また③比熱、蒸発潜熱が小さく、洗浄・回収エネルギーが少なくすむ④洗浄システムのエネルギーコストが少ない、などの特性を持ち、上記3つの優に対して非常にバランスのとれた優れた洗浄剤といえる<sup>12)</sup>。さらに、炭化水素系溶剤と比較して油脂溶解力が高く、洗浄時間も短縮できるという利点から<sup>13)</sup>、ドライクリーニング溶剤として最も広く使用されているのが現状である。

代替溶剤・代替技術については、国際クリーニング研究会(IDRC)等により、1962年から検討されており、これまでにウェットクリーニング、オゾン水洗浄、炭化水素、HCFC225、HFE、液化二酸化炭素などについて研究が進められている(PERC使用は、ドイツでは80%、オランダでは96%、デンマークでは95%、ヨーロッパ地域ではもっとも石油系溶剤への転換が進んでいる。日本では30%程度で、石油系溶剤の使用が多い。)<sup>14)</sup>

現在最も有望とみなされているのは、洗浄時間や処理工程の短縮、優れた環境適応性などが利点として挙げられる液体二酸化炭素であり、界面活性剤や添加剤、洗浄装置開発などの様々な研究により、その洗浄力は徐々に上昇しつつある。油脂など非粒子汚れについてはすでにPERCと同程度の洗浄力を得ている報告があるが、粒子汚れについては、未だPERCの洗浄力を上回る洗浄系についての報告はされていない<sup>15)</sup>。これは、溶剤自体の機械力の弱さに由来すると思われる。

### 3. 有害性についての研究報告

PERCは代謝により、体内で酸化化合物を生成する。そのリスク評価を行うための生物学的指標として遺伝子DNA中のグアニン塩基の酸化物質8-OHdG(Fig.2)、細胞膜の過酸化物質8epiPGF、過酸化脂質の指標であるTBARSについて研究がいくつか行われている。

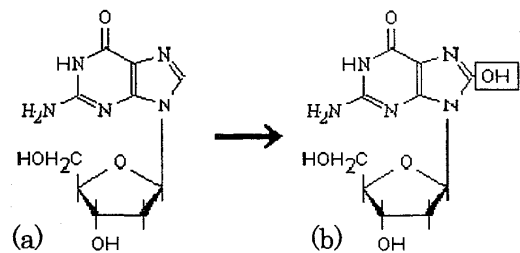


Fig.2 Structure of dG(a) and 8-OHdG(b)

日常的にPERCに接するドライクリーニング工場

で働く従業員と、水洗浄 (Laundry) 従業員について血中の PERC 濃度、上記 8-OhdG, 8epiPGF, TBARS を比較した結果、ドライクリーニング業者では血中の PERC 濃度が高いにもかかわらず、酸化ダメージレベルの増加は見られなかった<sup>16)</sup>。これは、ドライクリーニング作業従事者における PERC 暴露量 (2.4~9.1ppm) が、推奨される許容濃度 (Table.2) よりも低いせいだと結論付けられている。

しかし、ラットを PERC 処理した結果、上記指標の増加は見られないことから、この指標の有用性を疑問視する研究も存在する<sup>17)</sup>。

さらに、“実験室のマウスに肝臓腫瘍の発生頻度が増加した”<sup>18)</sup>ことから PERC に発癌性があるのではないかと疑われた。この事実に関し、HSLA (米国ハロゲン化溶剤工業連盟) は、マウスの肝臓に発生した腫瘍形成の作用機構を解明した。さらに、マウスの肝臓腫瘍は人やラットでは起こらないメカニズムによるものだという証拠を確認した (2005 年 3 月 HSLA 毒性科学会議)<sup>19)</sup>。

しかし、PERC と薬物 (てんかん剤であるバルプロ酸、腎臓移植の拒絶反応を抑えるサイクロスポリン A、不整脈治療剤アミオダロン) を併用した暴露実験では、アスパラギン酸アミノ基転移酵素 (AST) や乳酸脱水素酵素 (LDH)、MTT, TBARS を指標として、アミオダロン併用の場合に、肝臓毒性の高いリスクが示唆された (Fig.3)<sup>20)</sup>。

また、人の表皮ケラチン生成細胞 (NHEK: normal human epidermal keratinocytes) を採取・培養して PERC による暴露実験を行い、細胞の生存率や脂質酸化により生成するマロンジアルデヒドのレベル、SOD (superoxide dismutase: 過酸化物質除去酵素) 活性について測定した結果、細胞毒性を有することが明らかとなっている。Fig4-6 に示す。さらに同じ研究で、抗酸化物質であるビタミン E が、マロンジアルデヒドなどの過酸化生成物を対外に排出する効果と、SOD 活性を高める効果があることが明らかとなった (Fig7)<sup>21)</sup>。

別に、試験管内分析により、VOCs のターゲットであるとされている細胞質イオンチャネルへの阻害予測が行われ、nAChR (ニコチン性アセチルコリン受容体) や VSCC (膜電位感受性カルシウムチャネル) の阻害が明らかとなっている<sup>22)</sup>。

#### 4. おわりに

PERC の発癌性ははっきり確認されていないが、様々な研究で人間の皮膚やイオンチャネルなどに影響が出る事が明らかとなっている。また、不整脈治療剤を服用して接触した場合、肝臓に著しい影響があることも確認され、ドライクリーニング業者のみならず、ドライクリーニング工場付近に住む住民への被害も考慮していかなくてはならない。

PERC は洗浄力が高く、コストパフォーマンスも良

い優れた溶剤であることは否定できないが、以上述べてきたように有害性は明らかである。職業的な接触による暴露は、ドライクリーニング装置を通常通り稼働させた時のことを考えているが、“安全性”といったことを評価する時、人災や天災による装置からの漏れなども考慮に入れておく必要がある。

PERC の有害性を考える時、発癌性ばかりがクローズアップされがちであるが、本当に安全性の確保できた溶剤とは?といったことをもう一度考える必要があると思う。

#### <引用文献>

- 1) 海野信, 洗濯の科学, 43 (3), 24-29 (1998)
- 2) 厚生労働省, 住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について, (1999)  
[http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1112/h1214-1\\_13.html](http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1112/h1214-1_13.html)
- 3) クロロカーボン衛生協会, 統計データ  
<http://www.jahcs.org/statistics/statistics2.htm>
- 4) 全国クリーニング生活衛生同業者組合連合会, PRTR 産出システム <http://www.zenkuren.or.jp/link/prtr/html/summary.html>
- 5) 株式会社 産業技術サービスセンター, 最新洗浄技術総覧, (1996)
- 6) 北俊英, 洗濯の科学, 161, 12-16 (1996)
- 7) 厚生労働省, 管理濃度等検討会報告書, (2004)  
<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2004/08/s0809-1a.html>
- 8) 野田正喜, 洗濯の科学, 169, 26-28(1998)
- 9) クロロカーボン衛生協会, クロロカーボン 3 種の物性および安全性データ, <http://www.jahcs.org/cc/Chloro3.htm>
- 10) J Occup. Health, 46, 329-344 (2004)
- 11) 日本産業洗浄協議会, EVABAT-経済的に実行可能な最良利用可能技術, (2005)  
<http://www.jicc.org/contents/evabat23.htm>
- 12) クロロカーボン衛生協会, 続 使えるんです塩素系溶剤 一適正管理で優等生, (2005)
- 13) 技術書院クリーニングライフ編集部, クリーニング便覧 下巻, (1961)
- 14) 宇田川博司, 洗濯の科学, 168, 28-31(1998)
- 15) M.J.E. van Roosmalen, G.F. Woerlee, G.J. Witlamp, J. of Supercritical Fluids, 32, 243-254(2004)
- 16) Mark Traason et al., Mutation Research, 539, 9-18 (2003)
- 17) Mark Treason et al., Mutation Research, 138, 45-53 (1999)
- 18) 日本バイオアッセイ研究センター, テトラクロロエチレンの吸入によるがん原試験結果概要, (1986)  
[http://www.jaish.gr.jp/user/anzen/kag/ankg\\_baio\\_gan04.htm](http://www.jaish.gr.jp/user/anzen/kag/ankg_baio_gan04.htm)
- 19) クロロカーボン衛生協会, 最近の米国およびヨーロッパの協会ニュースから, (2005)  
<http://www.jahcs.org/news/news.htm>
- 20) C. Costa et al., Toxicology in Vitro, 18, 37-44 (2004)
- 21) Qi-Xing Zhu et al., Toxicology, 209, 55-67 (2005)
- 22) Philip J. Bushnell et al., Environmental Toxicology and Pharmacology, 19, 607-614 (2005)

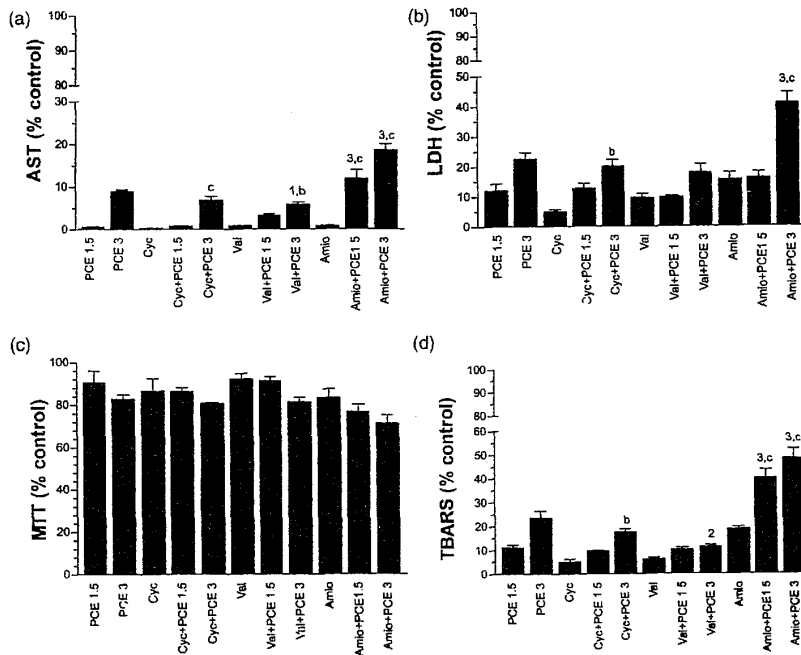


Fig. 3: Effects of Perchloroethylene (1.5 and 3  $\mu\text{g/ml}$ : concentrations comparable to blood levels measured in professionally exposed subjects), Cyclosporine A (0.5  $\mu\text{g/ml}$ ), Valproic acid (150  $\mu\text{g/ml}$ ), Amiodarone (1  $\mu\text{g/ml}$ ) and their association with PCE on rat isolated hepatocytes. Results of AST (a) and LDH (c) release, MTT test (c) and TBARS production (d) are expressed as percentage of control (Ctrl = 0% in AST, LDH, TBARS and 100% for MTT test). Data represent the mean  $\pm$  S.D. of at least three experiments, each conducted in triplicate (1, 2, 3:  $P < 0.05$ , 0.01 and 0.001, respectively compared to the corresponding PCE concentration: a, b, c:  $P < 0.05$ , 0.01 and 0.001, respectively vs Cyclosporine A, Valproic acid or Amiodarone). 18)

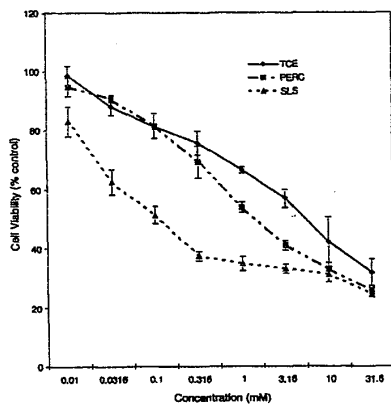


Fig.4 Comparative cytotoxicity of different concentrations of TCE and PERC on NHEK as using NRU assay.<sup>19)</sup>

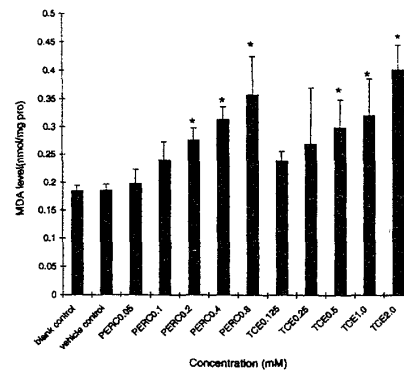


Fig.5. Effect of TCE and PERC on MDA level in cultured NHEK. Cells were treated with TCE or PERC for 4h. <sup>19)</sup>

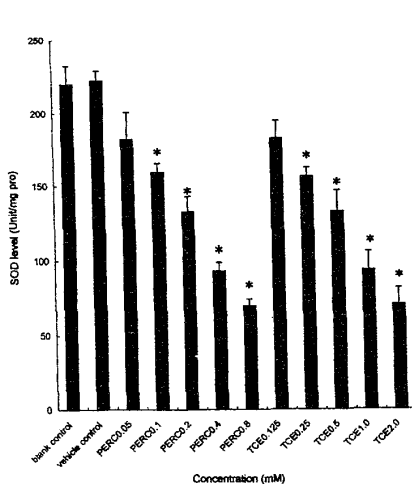


Fig.6 Effect of TCE and PERC on SOD activity in cultured NHEK. Cells were treated with TCE or PERC for 4h. <sup>19)</sup>

NRU : neutral red uptake

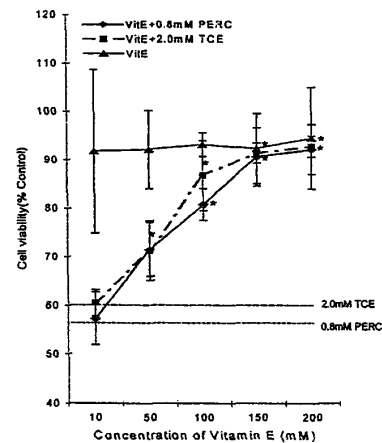


Fig.7 Protective effects of various concentrations vitamin E on cytotoxicity to NHEK by 2.0mM TCE and 0.8mM PERC as assessed with NRU assay. <sup>19)</sup>