

# ダイオキシン類に係る基礎知識

三重大学(工) 太田清久

## 1. 序

近年、ダイオキシン類による生物および人体への悪影響については幅広く知られてきており、その発生源としてごみ焼却(一般廃棄物と産業廃棄物)が最大のものであることも良く知られている。わが国におけるダイオキシン類の年間総排出量は、その後のごみ焼却対策により、7.5kgTEQ(平成9年)から2.7kgTEQ(平成11年)に減っている。しかし、ごみ焼却炉以外にもダイオキシン類の発生源は多く、塩素系化学物の生産に伴う生成(化学物質由来)および塩素系農薬の散布に伴う拡散があり、環境中のシンク、二次発生源として、コンポスト、下水汚泥、汚染土壌などがある。

大気中に排出されるダイオキシン類の絶対量が減っても、上記二次発生源を通じ、種々の生体による食物連鎖を経て脂質中に蓄積され、生物および人体を蝕むことになる。ここではダイオキシン類の基礎的な性質などを紹介し、その正しい理解につとめる。さらに、環境中に排出された有害物質の無毒化・無害化の最新処理技術を紹介しつつその問題点を探る。

## 2. ダイオキシンとは

ダイオキシン類はダイオキシン(PCDDs, ポリ塩化ジベンゾ-P-ジオキシン, 75種), ポリ塩化ジペンゾフラン(PCDFs, 135種, 2,3,7,8-TCDD:分子量306)およびコプラナーPCB(Co-PCB, ポリ塩化ビフェニール, 12種, PCBは209種, 融点10°C, 沸点365°C, 水不溶)を含めた3種の化合物の総称である。毒性評価対象となる異性体はPCDDで7種, PCDFで10種およびCo-PCBで12種があるが, 異性体間で大きく毒性が異なるために, 最強毒性の2,3,7,8-四塩化ダイオキシン(2,3,7,8-TCDD:分子量322, 融点295°C, 分解温度500°C, 溶解度水0.0072ppb, メタノール10ppm)の毒性に換算した2,3,7,8-TCDD毒性等価量(TEQ)を用いて毒性評価が行われる。

以下にダイオキシン類の一般的性質を示したが, 付いているハロゲン(塩素等)の数が多いほどその安定性は高まる。

- ☆比較的高温に安定
- ☆通常酸に安定
- ☆水に不溶
- ☆アルカリに比較的安定
- ☆自然界で安定
- ☆生物蓄積性が大
- ☆酸化剤に安定(但し2,3,7,8-TCDDは強酸化剤で分解)
- ☆脂肪に可溶
- ☆光(紫外線 310nm)で分解
- ☆アセトンに可溶(数百ppmレベル)
- ☆アルコールにわずかに可溶(ppmレベル)
- ☆植物油に可溶(数十ppmレベル以上)

○ 毒性評価対象ダイオキシン類 括弧内は毒性等価係数

・ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs): 7種類

2,3,7,8-TCDD(1)、 1,2,3,7,8-PCDD(1)、 1,2,3,4,7,8-HCDD(0.1)、  
 1,2,3,6,7,8-HCDD(0.1)、1,2,3,7,8,9-HCDD(0.1)、1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD(0.01)、  
 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD(0.0001) 他のダイオキシンは0

・ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs): 10種類

2,3,7,8-TCDF(0.1)、 1,2,3,7,8-PCDF(0.05)、 2,3,4,7,8-PCDF(0.5)、  
 1,2,3,4,7,8-HCDF(0.1)、1,2,3,6,7,8-HCDF(0.1)、1,2,3,7,8,9-HCDF(0.1)、  
 2,3,4,6,7,8-HCDF(0.1)、 1,2,3,4,6,7,8-H<sub>6</sub>CDF(0.01)、  
 1,2,3,4,7,8,9-H<sub>6</sub>CDF(0.01)、 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF(0.0001)  
 他のジベンゾフランは0

・コプラナーポリ塩化ビフェニール(Co-PCBs): 12種類

3,4,4',5'-TCB(0.0001)、 3,3',4,4'-TCB(0.0001)、 3,3',4,4',5'-PCB(0.1)、  
 3,3',4,4',5,5'-HCB(0.01)、 2,3,3',4,4'-PCB(0.0001)、  
 2,3,4,4',5'-PCB(0.0005)、 2,3',4,4',5'-PCB(0.0001)、  
 2',3,4,4',5'-PCB(0.0001)、 2,3,3',4,4',5'-HCB(0.0005)、  
 2,3,3',4,4',5,5'-HCB(0.0005)、2,3',4,4',5,5'-HCB(0.00001)、  
 2,3,3',4,4',5,5'-H<sub>6</sub>CB(0.0001) 他のPCBは0

表1. ダイオキシン類の物理的性質

化合物	融点 [°C]	水溶解性 [ng/l] <sup>a)</sup>	蒸気圧 [mmHg]
2,3,7,8-TCDD	305.5	19.0	$7.40 \times 10^{-10}$
1,2,3,7,8-PeCDD	240.5		$4.35 \times 10^{-10}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	274.0	4.4	$3.82 \times 10^{-11}$
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285.5		$3.60 \times 10^{-11}$
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243.5		$4.88 \times 10^{-11}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264.5	2.4	$5.62 \times 10^{-12}$
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	325.5	0.4	$8.25 \times 10^{-13}$
2,3,7,8-TCDF	227.5	419	$1.50 \times 10^{-8}$
1,2,3,7,8-PeCDF	226.0		$1.72 \times 10^{-9}$
2,3,4,7,8-PeCDF	196.5	236	$2.63 \times 10^{-8}$
1,2,3,4,7,8-HxCDF	226.0	8.3	$2.40 \times 10^{-10}$
1,2,3,6,7,8-HxCDF	233.0	17.7	$2.18 \times 10^{-10}$
1,2,3,7,8,9-HxCDF	248.0		
2,3,4,7,8,9-HxCDF	239.5		$1.95 \times 10^{-10}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236.5	1.4	$3.53 \times 10^{-11}$
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	222.0		$4.65 \times 10^{-11}$
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	259.0	1.2	$3.75 \times 10^{-12}$
3,3',4,4'-TCB	453.0	569	$1.34 \times 10^{-5}$
3,3',4,4',5'-PeCB	398.0	1,030	$2.9 \times 10^{-6}$
3,3',4,4',5,5'-HxCB	485.0	36.1	$1.52 \times 10^{-5}$

a)  $10^{-9}$  g/l

### 3. ダイオキシン類の生成

#### 3-1. ダイオキシン類の発生源

表2.我が国におけるダイオキシン類の排出インベントリー(平成11年)

発生源	発生量 gTEQ/年	発生源	発生量 gTEQ/年
一般廃棄物焼却施設	1,350	亜鉛回収業	18
産業廃棄物焼却施設	690	アルミニウム合金製造業	14
未規制小型廃棄物焼却炉(事業系)	379~481	その他の製造業	18
火葬場	2.2~4.8	たばこの煙	0.1~0.2
製鉄・製鋼	142	自動車排ガス	1.12
鉄鋼業焼結行程	101	最終処分場(排水)	0.093
総計	2,620~2,820		

#### 3-2. ダイオキシンの生成<sup>1)</sup>

☆都市ゴミ焼却・・・全てのパターンのダイオキシン生成  
(2,3,7,8-TCDDは0.1%程度)

△原料+塩素(塩化水素)+酸素+フライアッシュ上の塩化銅+約300℃  
原料:有機塩素化合物,ベンゼン・フェノール類,廃プラスチック,リグニン  
塩素(塩化水素)供給源:ポリ塩化ビニール,ポリ塩化ビニリデン,食塩

☆塩素漂白処理

・・・2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF, 1,2,7,8-TCDFが主に生成

☆2,4,5-T(トリクロロフェノール枯れ葉剤)

・・・2,3,7,8-TCDDを主に含む

☆クロルニトロフェン(水田除草剤)

・・・主に1,3,6,8-TCDDと1,3,7,9-TCDD含む

☆塩素化フェノール類,塩素化ベンゼン類

・・・特有の塩化ダイオキシンを含む

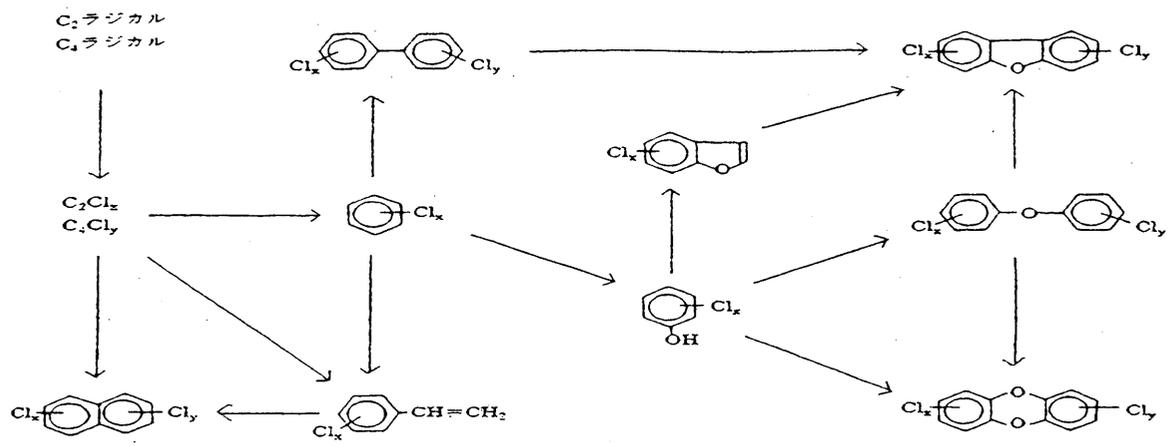
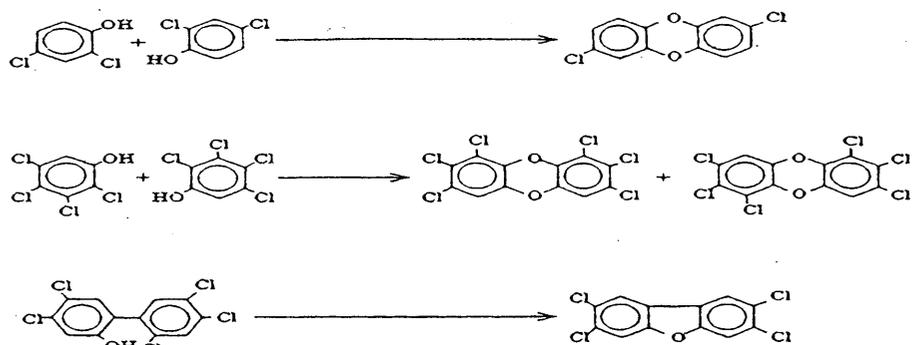
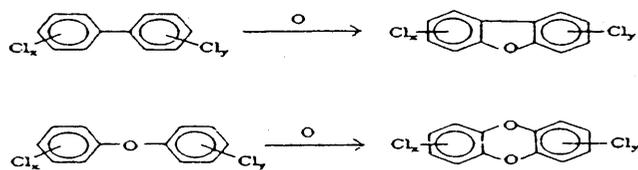


図 de novo 合成によるダイオキシン類の生成



縮合反応によるダイオキシン類の生成



ダイオキシンのおもな生成反応は、ジベンゾ-*p*-ジオキシンの塩素化と、  
 塩素化フェノールの脱塩酸反応を伴う二量化である

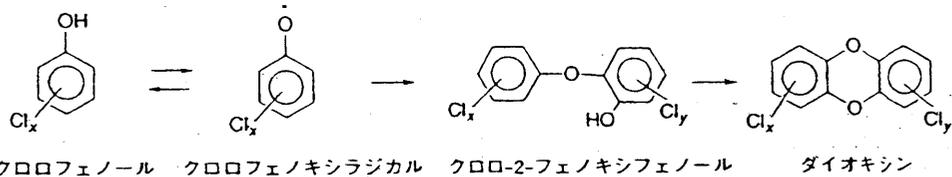
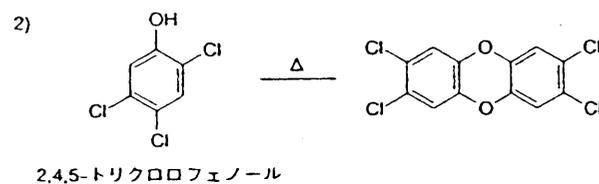
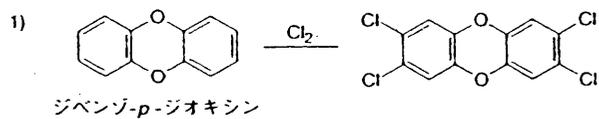


図 ダイオキシンの生成モデル

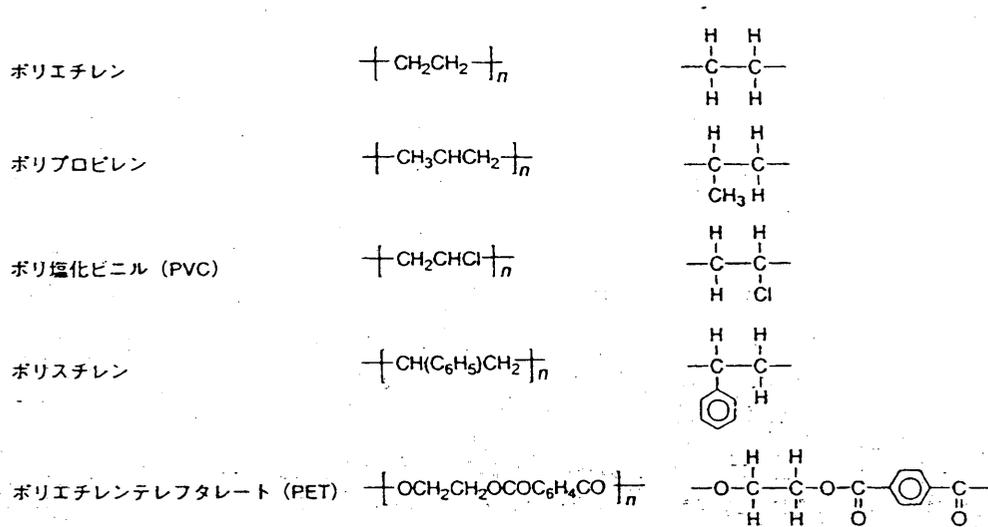


図 各種プラスチックの化学式と構造式

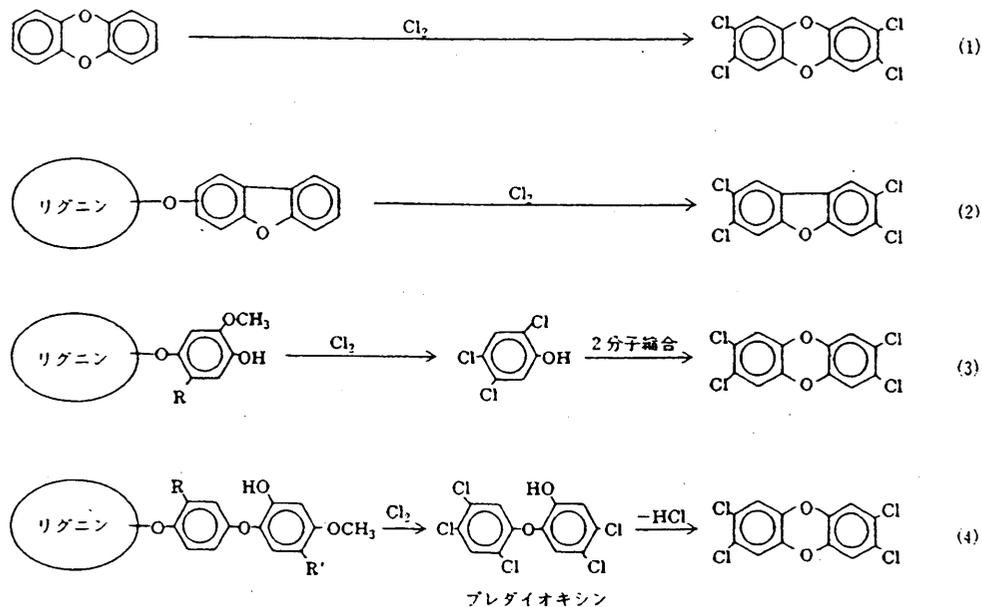
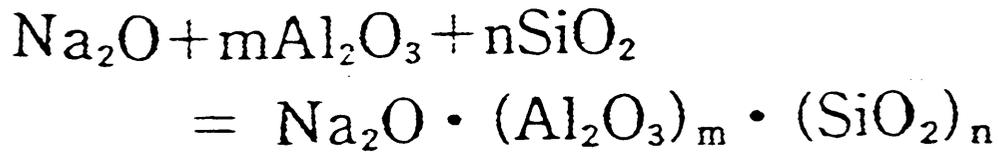
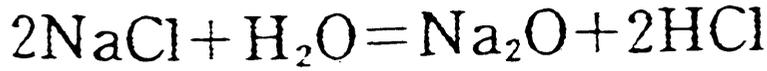
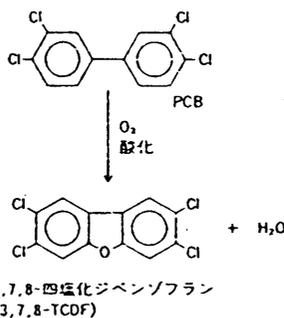


図 塩素化によるダイオキシン類の生成

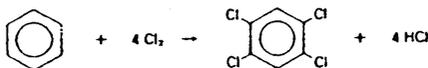
(1) バルブに含有されているジベンゾフランやジベンゾ-*p*-ジオキシンが直接塩素化される。(2) リグニンに結合した形のジベンゾフランやジベンゾ-*p*-ジオキシンが直接塩素化されると同時にリグニンとの結合が切れてダイオキシン類が遊離されてくる。(3) 塩素化でリグニンから生成したクロロフェノール類が二量化してダイオキシン類になる。(4) リグニン中に存在するプレダイオキシン骨格構造が塩素化されると同時にリグニンから遊離してダイオキシン類になる。かつては(1)の経路が主要な生成機構と考えられたが、最近の研究<sup>7)</sup>では(2)~(4)の経路も重要と考えられている。PCDFsはかなりの部分が(1)による逐次的塩素化で生成していることが分かっているが、PCDDsは大部分が(2)~(4)の経路による生成と考えられている。



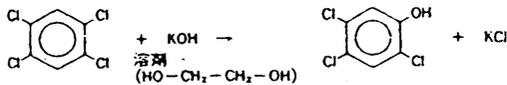
埼玉県久喜宮代衛生組合のダイオキシンデータ  
を解析した日本工業大学佐藤茂夫教授の調査結果  
によると、廃プラスチックを分別収集して焼却量  
を減少させたところ、ダイオキシン発生量が1/  
3~1/9に減少している。また、塩化ビニル樹脂を  
単独で焼却したときより他のプラスチック類が共  
存するとダイオキシンの生成量は140~340倍にな  
り、他のプラスチックがダイオキシンの生成を助  
長することが判明している。



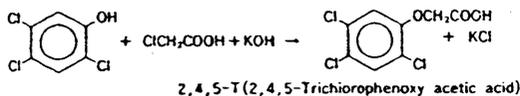
●ベンゼンの塩素化による1,2,4,5-四塩化ベンゼンの製造



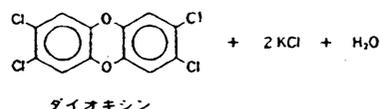
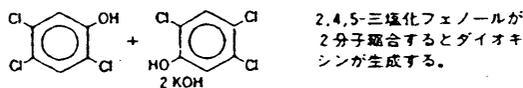
●1,2,4,5-四塩化ベンゼンから2,4,5-三塩化フェノールの製造



●2,4,5-三塩化フェノールから2,4,5-Tの製造



●ダイオキシンの生成反応(副反応)



(2,3,7,8-Tetrachlorodibenzoparadoxine)

図 除草剤 2,4,5-T の製造過程からのダイオキシン生成反応



ディーコン反応(塩化水素の酸化による塩素の製法)

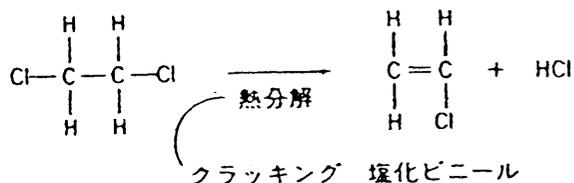
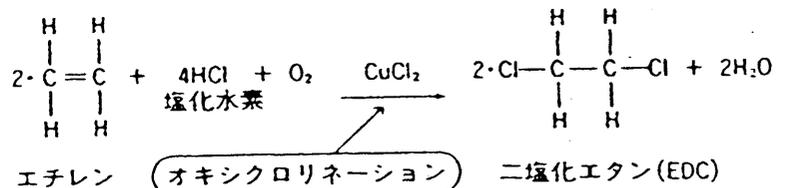


図 オキシクロリネーション法による塩化ビニルの製造

### 3-3. 焼却によるダイキシン類の発生量

表3. 木材等の燃焼によるダイオキシン類の発生<sup>2)</sup>

発生源	発生量 TEQ ng/kg	発生源	発生量 TEQ ng/kg
産業		一般	
木材燃焼焼却炉 (スクラバー, マルチサイクロン, ESP)		一般家庭ボイラー	0.3
排出汚染処置前	8	一般家庭麦わら燃料燃焼炉	4
処置後	1.6	紙巻きたばこ	4
木材燃焼焼却炉(ESP)	1	一般家庭木材燃料ストーブ	
木材燃焼焼却炉(マルチサイクロン)	0.8	ぶなの木	1
木材燃焼焼却炉(マルチサイクロン, ESP)	0.7	家庭ゴミ	1400
木材チップ焼却炉		木材燃料ストーブ(ぶな)	0.32
自然木チップ	1.8	木材燃料ストーブ(ぶな, かば, トウヒ)	1.9
チップ合板チップ	0.6		
クロロフェノール処理チップ	120		

### 4. ダイオキシンによる病気とリスク

#### ○症例

- |             |              |
|-------------|--------------|
| ◇塩素ぞ瘡       | ◇人及びニワトリ等の死亡 |
| ◇異常出産や奇形児発生 | ◇カネミ油症       |
| ◇生物の繁殖率の低下  | ◇内分泌攪乱作用     |
| ◇免疫力の低下     | ◇癌           |

#### ○リスク(一日摂取量および人体汚染)

各種媒体経由の(PCDD+PCDF)一日摂取量は耐容一日摂取量(TDI)の10pgTEQ/kg/日の約40%で許容範囲にあるが, Co-PCBを加えるとTDIを超過する。そのため, Co-PCBの取り扱いが今後の大きな問題として残されている。ダイオキシン類の98%は食事経由であり, その約60%が魚介類経由によることから, 魚介類汚染が最も重要になる。魚類中のダイオキシン類濃度は市販魚よりも沿岸魚で顕著に高く, 高濃度汚染を受けている沿岸魚ではTEQ量の約90%がCo-PCBに由来する。一方, カニ, エビ, タコ, イカ, 遠洋魚類, 輸入魚などでは軽度な汚染を示す傾向にある。したがって, 適切な魚介類を選択する事によりダイオキシン類の摂取量を低減化出来る。

ダイオキシン類の人体内半減期は極めて長く, 血液中で4.1~11.3年, 脂肪組織中で2.9~9.7年にもなるため, 加齢とともに人体内蓄積濃度は増加する。特に問題となるのは, 体内蓄積のダイオキシン類が授乳により容易に排出され, 1年間の授乳で体内蓄積量の約60%が乳児に移行することである。最近における母乳の濃度を基に算出した乳児における母乳経由の(PCDD+PCDF)摂取量は49.1~127pgTEQ/日となり, TDIの5~13倍になる。Co-PCBを含めるとTDIの6.7倍~14.9倍にもなる。

○ダイオキシン類の半減期

表4. ダイオキシン類の半減期

By EPA

	対象物	組織	半減期
TCDD	人	血液	7.2～8.5年
	ラット	肝臓	35日
	鯉	体	300～325日
PCB	赤毛猿	血液	0.3～7.6年
	アデルスペンギン	複合	270日
	ニジマス	体	219日

5. ダイオキシン類の規制

1999年 「ダイオキシン類対策特別措置法」公布

厚生省:ダイオキシン類のTDIとして4pg/kg/dayを採用;2000年1月施行

環境庁:ダイオキシン類の人に対する「健康リスク評価指針」を4pg/kg/day

ダイオキシン類大気環境基準:年平均値0.6pg/m<sup>3</sup>

ダイオキシン類水質環境基準:年平均値1pg/L

ダイオキシン類土壌環境基準値:1ng/g以下

ダイオキシン類水質排出基準:10pg/L

ダイオキシン類大気排出基準:0.1～5ng/m<sup>3</sup> (焼却炉)

2000年 「ダイオキシン類対策特別措置法」1月施行

…コプラナーPCBを含める

- ◇リサイクル法… プラスチック製包装、紙製容器包装が対象
- ◇循環型社会形成推進基本法公布・施行(6月),基本計画策定H13・1施行  
…資源循環型社会の形成,再使用,再生利用,熱回収,適正処分,廃棄物等の発生抑制
- ◇再生資源利用促進法(リサイクル法)改正(6月) H13・4 施行  
…製品の省資源化・長寿命化等,部品等の再使用,副産物の発生抑制;義務化
- ◇廃棄物処理法 改正(6月) H12・10施行…環境大臣が排出抑制等の基本の方針を定める.  
・都道府県;廃棄物減量・適正処理等の計画,自らの処理可能,  
・多量排出事業者;廃棄物減量・処理計画の知事への提出,実施状況報告の義務化
- ◇建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律公布(5月)半年以内に施行…建設工事の受注者への分別解体等・再資源化等の義務化,  
発注者・元請業者・解体工事業者への分別解体・再資源化等の実施
- ◇食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律公布(6月)1年以内に施行…食品関連事業者(製造,流通,外食産業等)への食品廃棄物の再生利用等;義務化
- ◇国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律公布(5月)H13・1施行…国,独立行政法人,特殊法人,地方公共団体,事業者及び国民の環境物品等の利用促進

## 6. ダイオキシン類(有機塩素化合物類)の無毒化・無害化の処理技術

### ① 熱分解法

#### ・ 燃焼分解(1100℃以上、加熱分解処理方式)

酸素の少ない状態(還元雰囲気)で350~400℃に加熱し、有機塩素化合物類に含まれる塩素を水素と置き換える反応により有機塩素化合物類を分解する。集塵灰の処理

#### ・ ガス 化溶解炉、熔融法

汚染物をキルン(炉)に投入し、1,000℃以上に加熱し、有機塩素化合物類を分解する。・・・冷却水槽周辺土壌、湿式洗煙塔冷却部充填物、煙突底部堆積物、湿式洗煙塔洗煙部残留水、冷却水槽冷却水が対象

#### ・ 熱分解ドラム(ゴミ焼却炉)

### ② 触媒分解法

#### ・ アルカリ触媒による脱塩素化法(アルカリ触媒分解法,BCD法)

有機塩素化合物に水素供与体、炭素系触媒及びアルカリを添加した後、窒素雰囲気下、常圧下で300~350℃に加熱し、脱塩素を図る方法。初期反応濃度は15%以下。PCB汚染土壌の処理も可能。

#### ・ 触媒水素化脱塩素化法(+t-BuOK法)

PCBをパラフィン系溶剤で希釈し、パラジウム・カーボン(Pd/C)触媒の存在下、水素ガスとの接触による水素化脱塩素反応を行うことにより、PCBの塩素を塩化水素として除去する技術。初期濃度は15%以下。

#### ・ 触媒酸化法

酸化剤(オゾン)と金属触媒(酸化ニッケル)の接触により発生させたヒドロキシラジカル(OH<sup>-</sup>)により、常温で有機塩素化合物類を分解する。湿式洗煙塔洗煙部残留水と冷却水槽冷却水が対象

### ③ 酸化・還元分解法

#### ・ 化学抽出分解法(DMI/NaOH法)

水酸化ナトリウム(NaOH)等のアルカリ及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)等の非プロトン性極性溶媒存在下、常圧下で約200℃に加熱し、脱塩素化を図る方法。ppmオーダーから%オーダーのPCB処理に適用可能。

#### ・ t-BuOK法(カリウム・ターシャリー・ブトオキシサイド法)

PCBの塩素と反応しやすく、かつ、油に溶けやすい有機金属化合物(t-BuOK)をPCBの混入している油に添加し、加熱反応させることにより、PCBの塩素を塩化カリウム(KCl)として除去する技術。初期濃度は200mg-PCB/kg-油以下。

#### ・ 金属ナトリウム分散油脱塩素化法(SD法)

鉱油に5μm程度の金属ナトリウム微粒子を分散させたもの(SD)とPCBを常圧下80-140℃に加熱し、反応させ、PCB中の塩素を塩化ナトリウムとし

て除去する。初期濃度は5%以下。

・気相水素還元法

無酸素水素雰囲気中で850℃以上に加熱し、有機塩素化合物類と水素の反応により水、二酸化炭素、塩化水素に分解する。集じん灰、湿式洗煙塔冷却部充填物、湿式洗煙塔洗煙部残留水が対象

・溶媒抽出分解法

溶媒に汚染物中の有機塩素化合物類を溶解させ、汚染物から除去した後、有機塩素化合物類と溶媒を分離し、有機塩素化合物類を金属ナトリウムと反応させ、有機塩素化合物類の塩素を塩(NaCl)として除去する。冷却水槽周辺土壌が対象

④光分解法

・紫外線照射

紫外線を照射しつつオゾンを注入し、有機塩素化合物類を水、二酸化炭素、塩化物に分解する。湿式洗煙塔洗煙部残留水と冷却水槽冷却水が対象

・酸化チタン(可視光)

⑤高圧水、超臨界水分解法

・高圧水

高温高圧水(300℃、20MPa)に汚染物中の有機塩素化合物類を溶解させ、汚染物から除去した後、有機塩素化合物類の溶解した超臨界水(400℃、30MPa)に過酸化水素水を酸化剤として添加し、水、二酸化炭素、塩化物に分解する。冷却水槽周辺土壌、集じん灰、湿式洗煙塔洗煙部残留水が対象

・超臨界水(超臨界水酸化法)

臨界条件(374℃、22MPa)を超えた水(超臨界水)の持つ強い反応溶媒特性を利用して、水中に溶解又は存在している有機物質を完全に酸化分解することによりPCBを分解する方法。濃度100%のPCBの処理も可能。

・還元剤・・・ゼロ価金属法(Fe, Znなど)

・酸化剤・・・酸素、過酸化水素など

⑥超音波分解法

⑦オゾン分解法

⑧爆薬分解法

⑨電気化学的分解法

・カソード: Pdなど、

⑩ アーク放電、スパーク放電分解法

⑪ 高周波誘導プラズマ分解法

- ・マイクロ波誘導プラズマ(MIP)・・・2.45GHz
- ・誘導結合高周波プラズマ(ICP)・・・27MHz

⑫ 生物科学的分解法

- ・キノコ(木材腐朽菌)
- ・シュードモナス、ロドコッカス

⑬ 酵素分解法・・・未見

⑭ 排ガスフィルター分解法(ゴミ焼却炉)

- ・触媒担持
- ・活性炭素繊維

⑮ 高エネルギー放射線分解法・・・未見

- ・ガンマー線
- ・X線

⑯ 原子力分解法・・・未見

- ・原子力発電利用

7. 結言

今回は塩化ダイオキシン類を取り扱ったが、防炎剤および難燃剤として広く使われている有機臭素化物の燃焼に伴う塩化ダイオキシン類の発生が問題となる。

## 附

○2000年1/15施行の「ダイオキシン類対策特別措置法」の大気排出規準

排出施設	処理能力 t/h	ダイオキシン排出量, ng/Nm <sup>3</sup>		
		新設施設	既設施設	
			H14・12・1以降	H14・11・30まで
廃棄物焼却炉 (50kg/h以上)	0.2 未満	規制無し	規制	無し
	0.2*~2未満	5	10	80
	2~4	1	5	80
	4以上	0.1	1	80
製鋼用電気炉		0.5	5	20
焼結施設		0.1	1	2
亜鉛回収施設		1	10	40
アルミニウム合金製造施設		1	5	20

\*:処理能力0.2t/h 又は 炉の火床面積2m<sup>2</sup>以上

## 参考文献

1)安原昭夫, ぶんせき,1998,44(1998).

2)V.M.Thomas and T.G.Spiro, Environ.Sci.Technol.,30,82A(1996).