

B

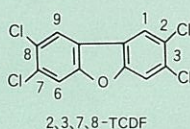
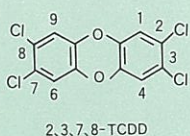
ダイオキシン類とその分析法

ダイオキシン類は、催奇形性や発ガン性などの強い毒性を持ち、史上最強の毒物ともいわれている化合物である。近年、わが国でも、都市ごみ焼却炉の排ガスや焼却灰、製紙工場の排水スラッジなどから検出されており、それらによる環境や人体への影響が懸念され、大きな社会問題となっている。このダイオキシン類とは一体どのような化合物か。その発生源と汚染の実態ならびに対策技術の現状はどうか。大いに関心の持たれる点である。本原稿では、このようなダイオキシン類による汚染に関する諸問題と、それらを調査、研究していくうえで不可欠な手段となるダイオキシン類分析法の現状について簡単に紹介したい。

B-1

ダイオキシン類

化学構造と毒性



第1図 ダイオキシン類の化学構造

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾダイオキシン類(PCDDs)と、ポリ塩化ジベンゾフラン類(PCDFs)の総称であり、第1図に示すような酸素で架橋された2つのベンゼン核に、1~8個の塩素が結合した構造を持つ有機塩素系化合物である。

ポリ塩化ジベンゾダイオキシン類とポリ塩化ジベンゾフラン類には、結合塩素数ごとに塩素結合位置の異なる数多くの異性体が存在し、その総数はそれぞれ75および135種類にのぼる。しかし、結合塩素数が3以下のものは毒性が少ないため、環境調査などにおいては、それらを除く4ないし8塩化物が調査対象となる。第1図の構造式は、ベンゼン核の2、3、7、8の位置に4個(テトラ)の塩素が結合した4塩化物(TCDDおよびTCDF)の例であり、それぞれ2、3、7、8-4塩化ジベンゾダイオキシン(2、3、7、8-TCDD)および2、3、7、8-4塩化ジベンゾフラン(2、3、7、8-TCDF)と

呼ばれる異性体を表している。

ダイオキシン類の中で、ベンゼン核の2、3、7、8の位置に塩素が結合した化合物は一般に毒性が強く、とくに2、3、7、8-TCDDの毒性は最強で、猛毒で知られるシアン化物やフグ毒のテトロドトキシンなどよりも強く、たとえばモルモットに投与する場合の半数致死量(LD50)は、約0.6-2μg/kg体重であるといわれる。この2、3、7、8-TCDDは、融点が約306~307℃、水に難溶性で、多くの有機溶剤には易溶であり、生体中では分解されにくく蓄積されやすい性質がある。また、熱にも安定であり、分解し始めるのは700℃以上である。

ダイオキシン類の毒性については、動物投与による皮膚症状、肝機能調査などのin vivo(生体内)やin vitro(実験環境)の実験結果から総合的に評価される。その結果、もっとも毒性の強い2、3、7、8-TCDDを1としたときの各異性体の相対的毒性が、第1表の毒性等価換算係数(TEF: Toxicity Equivalency Factor)で示されている。これらは新実験データが追加されれば改訂される。ダイオキシン類はこのように毒性の異なる多くの同族体、異性体の集合であるので、測定・分析結果などの濃度表示は、毒性や汚染の程度を的確に総合評価するため、各異性体の分析値にそのTEFを乗じて積算した毒性等価量(TEQ: Toxicity Equivalents)を用いるのが普通である。

ダイオキシン類の具体的な毒作用としては、ネズミ、猿などによる動物実験で甲状腺、皮下組織、肝臓、脳などに腫瘍が増加することが報告されている。人間に対するダイオキシン類の影響は、具体的には十分に特定し解明されていないが、ベトナム戦争時に枯葉剤中の不純物成分として2、3、7、8-TCDDが推定160kgも散布された南ベトナムの住民については、肝臓ガン、クロロアクネ(塩素座そう)、奇形児の出産、流産、染色体異常などの増加が報告されている。

いっぽう、極微量のダイオキシン類汚染による人体への慢性的な影響については、疫学調査など

第1表 2,3,7,8-TCDDを1とした場合のダイオキシン類の毒性係数TEFの例

化合物	FHO-TEF ¹⁾	I-TEF ²⁾
2,3,7,8-TCDD(4塩化物)	1	1
1,2,3,7,8-PCDD(5塩化物)	0.1	0.5
1,2,3,4,7,8-HCDD(6塩化物)	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HCDD(6塩化物)	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HCDD(7塩化物)	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD(8塩化物)	0.001	0.001
2,3,7,8-TCDF(4塩化物)	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PCDF(5塩化物)	0.1	0.05
2,3,4,7,8-PCDF(5塩化物)	0.1	0.5
1,2,3,4,7,8-HCDF(6塩化物)	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HCDF(6塩化物)	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HCDF(7塩化物)	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HCDF(7塩化物)	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF(8塩化物)	0.001	0.001

1) Federal Health Office of West Germany (1984)

2) North Atlantic Treaty Organization (1988) (国際的に通用)

でダイオキシン類単独起因として明確に特定することが困難であるが、神経、肝機能、免疫などの障害が懸念されている。

欧米諸国の一部では、すでに第2表に示すような許容摂取量(ADI:Allowable Daily Intake)が定められており、わが国でも暫定的に100pg(=1×10⁻¹⁰g)/kg体重/日以下という値が人体への影響が認められない摂取量とされている。第2表のADI値は国によって大きく違っているが、たとえば米国の値は小さすぎ、日本の値は逆に大きすぎるといわれており、今後それぞれ見直される可能性が高い。

発生源と汚染の実態

ダイオキシン類が環境汚染物質として注目されたのは、1962年から始まったベトナム戦争で多量に散布された枯葉剤に、2,3,7,8-TCDDが不純物として検出されてからである。今では、塩素系農薬や除草剤を合成する原料中の不純物や合成時の反応温度などの影響で副反応としてダイオキシン類が生成することが知られており、最近では、原料の純度向上や反応温度の変更などのダイオキシン類生成防止策が講じられている。

農薬以外の発生源としては、都市ゴミ焼却場から排出される排ガス、焼却灰や電気集塵灰(EP灰)のほかに、パルプ製紙工場からの排水中にもダイオキシン類が含まれていることが確認されている。このほかにも欧米諸国の研究では、発生源あるいは汚染源として、一般家庭・産業・病院廃棄物焼却場、金属精錬工場、自動車排ガス、産業廃棄物埋立地、下水処理場などもあげられている。

ダイオキシン類の発生メカニズムについては、まだ不明な点が多いが、たとえば、都市ゴミ焼却過程では、塩素化合物や有機化合物などが燃焼することにより、燃焼および排ガス処理装置の比較的低温域で、何らかの反応が起こって生成すると考えられ、また、パルプ製紙工場廃液の場合、パルプの漂白に用いる塩素系漂白剤の塩素と、パルプ中に含まれるリグニンが反応して生成されると考えられている。

なお、ダイオキシン類の同族体や異性体の分布パターンはその発生源によって異なり、例えば、パルプ廃液中のものには2,3,7,8-TCDDのほかに、2,3,7,8-TCDFなど4塩化ジベンゾフラン類(TCDFs)の一部のものが、比較的高いレベルで特徴的に存在し、いっぽう、ゴミ焼却炉からのダイオキシン類は比較的多数の異性体から構成され、38個のTCDF異性体、22個のTCDD異性体のほとんどが含まれる。また、農薬など化学工業製品中の不純物として含まれるダイオキシン類は特定の異性体が支配的といわれる。

ダイオキシン汚染がわが国で問題視され出したのは1980年代以降で、特にマスコミなどが大きく扱い、注目され出したのは比較的最近のことであるが、欧米ではベトナム戦争時の汚染を含め古くから注目され、実際にも多くの汚染事故や検出例

の報告がある。初期のころの主な汚染事例としては、次のようなものがある。

- ベトナム戦争時に南ベトナムでアメリカ軍が枯葉剤(2,4,5-T)を使用し、その不純物としてTCDDが推定160kgも散布された(1962-1971年)。
- アメリカのミズーリ州タイムズビーチで、ダイオキシン類の混入した廃油が不法投棄され、馬場や厩舎の広域汚染が起こった(1971年)。
- イタリアのセベソ市で、農薬製造工場の反応塔が爆発事故を起こし、多量のダイオキシン類が市内に広がりゴーストタウンとなった(1976年)。
- オランダで都市ゴミ焼却炉の排ガス中からダイオキシン類が検出された(1976年)。
- アメリカのニューヨーク州ラブキャナルで、ダイオキシン類を含んだ廃棄物の埋立てで五大湖が汚染された(1978年)。
- アメリカの製紙工場下流の河川からの魚に、高濃度のダイオキシン類が検出され、漂白剤の塩素が原因であるとEPA(環境保護局)が発表した(1987年)。

このようにダイオキシン類を含んだ農薬の散布や農薬製造工場での事故、廃棄物による特定地域の汚染のほか、焼却炉の排ガスや焼却灰、さらに、多量の塩素漂白を行うパルプ・製紙工場の排水からもダイオキシン類が検出され、大気とともに河川・湖水や湾内の底質も低濃度ではあるが、ダイオキシン類に汚染され始めている。

発生源から放出されたダイオキシン類は、大気や水により運ばれて汚染として拡がるが、その蒸気圧、水溶解度は極めて低いため、分子状で大気や水中に拡散する可能性は低く、開放環境へはおそらく粒子または粒子吸着体として投入される。そのため、大気中での長距離輸送はほかの汚染物質ほど活発ではなく、発生源近辺に集中すると考えられる。また、いったん土壌などに入ったダイオキシン類は、極表面を除いて微生物分解や光分解も期待できず、長時間残留するであろう。水中へも粒子状で投入され、また分子状で入っても水中微粒子に直ちに吸着されるため、水系でも長距離輸送の可能性は低く、発生近くに留まり、底質に堆積する。地球規模で汚染が懸念されるのは発生源が無数にあるためである。

対策技術の動向

ダイオキシン類による環境汚染問題への対策技術は、まだその発生源や発生機構そのものの全貌が明らかでないので、今後の検討に委ねられている点も多いが、発生量自体を低減させる方法と、発生したものを分解し無害化する方法に分けられる。

前者の方法では、発生原因となる薬品類の使用制限や代替品への変更、あるいはゴミ焼却炉の燃焼温度や酸素供給量のような操業条件の制御が試みられている。たとえば、第3表は最近厚生省より出されたゴミ焼却施設を対象とする「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」をまとめたもの

第2表 各国のダイオキシン類許容摂取量(TEQ)

国名	許容摂取量： pg/kg体重/日
米国(EPA)	0.1
カナダ	10
オランダ	4
スウェーデン	5
ドイツ	1
英国	(規定なし)
フランス	(規定なし)
日本	100
WHO(参考)	(1~10)

WHO:世界保健機構(1pg=10⁻¹²g)

3表 ダイオキシン類発生防止等ガイドライン(新設焼却炉/1990.12厚生省)

項目	対象		全連続炉		準連続炉・機械化バッチ炉		固定バッチ炉	
	触媒脱硝あり	触媒脱硝なし	800℃以上 (850℃以上が望ましい)					
燃焼温度	800℃以上 (850℃以上が望ましい)							
上記燃焼温度でのガス滞留時間	2秒以上 (全ボイラー方式)		1秒以上 (その他の方式)		1秒以上			
煙突出口CO濃度 ¹⁾	30ppm以下	50ppm以下	100ppm以下	極力低濃度				
煙出口O ₂ 濃度 ²⁾	6%以上							
集塵器入口温度	230℃程度		200℃以下					
集塵器出口含塵量	20mg/m ³ 以下			50mg/m ³ 以下				
排ガス中ダイオキシン類濃度期待値	0.5ng(TEQ)/m ³ 以下 (= 5 × 10 ⁻¹⁰ g)			全連続炉を含むごみ焼却炉の排ガス中排出量が現状の1/10				

1) CO濃度はO₂12%換算値の4時間平均値を用いる。
2) O₂濃度は集塵器出口濃度を吸込み空気量で換算したものでよい。

である。その要点は、なるべく完全燃焼を目指すことと、高効率で、運転温度の低い集塵器を使用し、その入口前でのガス冷却の際にダイオキシン類生成温度領域として知られる300℃前後をなるべく短時間に通過させることにある。

次に、いったん発生したダイオキシン類を分解する方法であるが、発生量抑制策のみではおのずから限界があるため、いろいろな原理に基づく分解技術が検討されている。とくに現状での排ガス・排水処理として行われている対策には分離除去機構に基づくものが多く、ガスおよび水中濃度は

下がるが、捕集灰やスラッジ中には濃縮されたままで、最終的な処分とはいえない。したがって、環境への長期的な影響も配慮した最終的な処分を行うためには、これらに含まれるダイオキシン類も分解しなければならない。

このような分解技術としては、まだ完全に実用化されたものはないが、焼却法、熱分解法、溶融処理法、光分解法、オゾン分解法、生物学的分解法などが検討されている。また、これらによる処理対象として、排ガス、焼却灰、捕集灰、水、スラッジ、廃油、土壌などへの適用が試みられている。これらの技術は、まだその分解効率や経済性、さらにダイオキシン分子の分解無機化の程度など、それぞれ未解決の課題を持っているが、実用化にもっとも近いのは熱的な処理法であり、前記ガイドラインでは焼却灰などには重金属対策も兼ねた方法として溶融・固化処理法の適用が記載されている。また固体や廃油に対しては焼却法や熱分解法の実績が多い。ただし、熱的な方法の適用できない対象として、水には光分解法やオゾン分解法がまた土壌には生物学的方法が検討されている。

B-2

測定・分析法

サンプリング法

ダイオキシン類の測定・分析は、極微量でかつ多数の異性体の分離方法まで行うため、高度な分析技術が要求され、わずかな手法の違いが分析値に影響しうる。さらに極めて高価な分析装置や標準試薬を必要とし、しかも分析作業に伴う必須事項として、各種の安全対策を講じなければならない。そのためわが国では1991年1月に、焼却炉排ガス煙道などからの試料のサンプリング法と分析方法を統一した「廃棄物処理におけるダイオキシン類測定分析マニュアル」が(財)廃棄物研究財団にて策定されている。

サンプリングは、どんな対象物の場合にも非常に重要で、技術的にも問題の多い分析の前段階であるが、前記マニュアルでは代表性、正確さの優れた方法として、例えば排ガス対象の場合には、ダストとガスの両方からダイオキシン類を捕集する方法を規定している。すなわちダストは「濾過捕集」、ガスは「吸収捕集」および「吸着捕集」でサンプリングし、両者の試料を合わせて後段の分析に供している。

分析方法

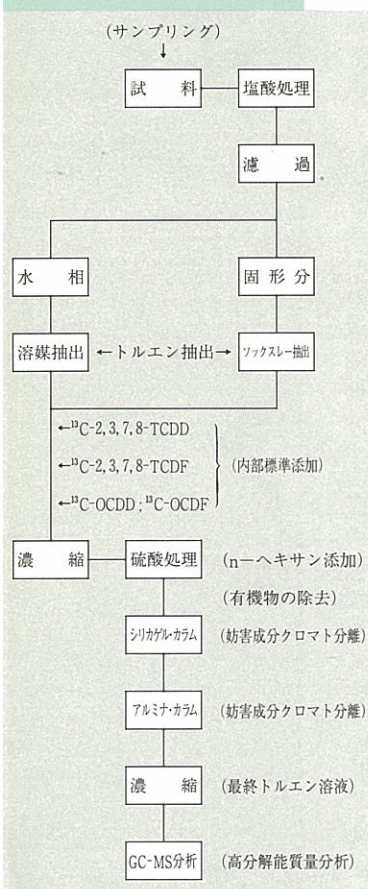
分析方法はサンプリングの方法や試料の形態によって若干異なるが、前記マニュアルでは、たとえば、ダストや焼却灰などの試料に

は第2図のような分析方法を規定している。この方法の特徴は、(1)ダイオキシン類を構成する炭素原子を普通の炭素 (¹²C) と異なる同位体 (¹³C) で置換したダイオキシン類をトルエン抽出後に内部標準として添加し、試料中ダイオキシン類の回収率をモニターし、正確さを維持していること、(2)大部分の共存有機物を除去するための硫酸処理、極性物質や色素成分およびPCB (ポリ塩化ビフェニール)などを除くためのシリカゲル、およびアルミナのカラムによる入念な分離法を適用していること、および(3)最終測定に高分解能のGC-MS (ガスクロマトグラフー質量分析)法を用いて分析していることである。

ダイオキシン類の化学構造、毒性、発生源と汚染の実態ならびにその対策等について紹介した。その測定・分析法については簡単に述べたが、分析技術の信頼性確保はダイオキシン問題の中では最重要の課題の一つといえる。この点については現在、(財)廃棄物研究財団が、分析技術等が適切に実施されている「ダイオキシン類測定分析事業所」の認定登録制度を定めて、分析値の信頼性向上を図っている。

なお、当社も分析技術や環境技術を主要な柱として事業展開している総合試験研究会社として、これらの環境汚染問題には積極的に取り組み、すでに本制度の認定も得て (平成3年度登録番号第7号)、ダイオキシン類測定分析事業を推進中である。

[材料解析部 谷口 政行]



第2図 ダイオキシン類分析フローシート(焼却灰の例)