

ダイオキシン類

労働衛生コンサルタント 木村二郎

1. はじめに

従来は多くの化学物質が有害性であることが確認された時点で、間もなく製造禁止、使用禁止の措置によって問題は一応解決に向かった。

しかしダイオキシン類の場合は、多数の発生源が広範囲の人間を汚染し、場合によっては次世代にまで悲惨な運命を背負わすこともある。

ダイオキシンの生成は簡単なものではないが、有機塩素化合物、主に合成樹脂の燃焼時に多量に生成するといわれ、このほかに金属精錬、有機溶剤、農薬、漂白剤等が生成源となっている。

これらから排出された燃焼灰、飛灰(フライアッシュ)等が植物の葉に吸着、付着し、または土壤上に降下し、水には極く僅かしか溶けないものの、下水、河川を経て湖や海洋に入る。ここでプランクトン、魚介類によって何十倍から何十万倍に濃縮され、あるいは陸上では家畜の体内に入り、食物連鎖によって人間が摂取して暴露を受けることになる。

ダイオキシン類は1962～71年ベトナム戦争の枯葉作戦や1976年イタリアのセベソの農薬工場の爆発により、環境が汚染され、多数の住民に皮膚障

害等が発生したり、多くの動物が死亡した事故があった。

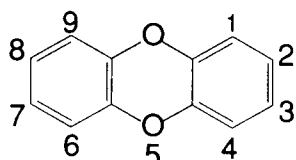
2. ダイオキシンの毒性

ダイオキシン類はポリ塩化ジベンゾダイオキシン (Polychlorinated dibenzo dioxin:PCDD) とポリ塩化ジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzofuran:PCDF) の両者を総称したものである。WHO ではダイオキシン類の中にさらにポリ塩化ビフェニル (Polychlorinated biphenyl:PCB) をも含め、また米国環境保護庁 (EPA) でもこれを毒性評価に含める方向にあるという。

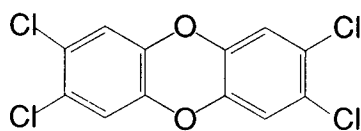
日本でもこれを望む研究者もいるが、行政ではPCBの毒性に関する研究と知見を必要とするといいい、PCBはダイオキシン類には含めていない。

PCDDには75種、PCDFには135種の異性体があり複雑である。代表的化学構造式を図1に示す。

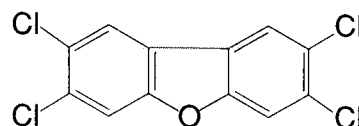
いずれの異性体についても毒性には大差があるので、最強毒性をもつ2,3,7,8-四塩化ジベンゾダイオキシンの毒性を1として、各異性体の毒性を毒性等価係数 (Toxic Equivalent Factor:TEF) により、換算した値の総和をダイオキシン類濃度のTEQ換算値という。



ジベンゾ-p-ジオキシンとその置換位置



2, 3, 7, 8-四塩化ジベンゾ-p-ジオキシン



2, 3, 7, 8-四塩化ジベンゾフラン

図1 代表的化学構造式

表1 ダイオキシンの物理化学的性質

	2,3,7,8- T_4 CDD	OCDD
分子 量	322	456
融 点(°C)	305	130
分 解 温 度(°C)	>700	>700
溶 解 度(ppm)		
o-ジクロロベンゼン	1400	1830
クロロベンゼン	720	1730
キシレン	—	3580
ベンゼン	570	—
クロロホルム	370	560
n-オクタノール	48	—
メタノール	10	—
アセトン	110	380
水	0.0072ppb	—
K_{oc}	1.4×10^6	9.8×10^8
化学的安定性		
通常の酸	安定	安定
酸化剤	強酸化剤により分解	安定
アルカリ	安定	条件により分解
光	分解	分解

表1にダイオキシン類の物理化学的性質を示すが、700°C以上で分解し、有機溶剤には比較的溶け難いが、水には極めて溶け難い。著しい特徴は光に対し不安定で310nm付近の紫外線で分解する。

3.健康リスク

3.1 人体への影響

疫学的データに関しては職業性暴露者やベトナム戦争の枯葉作戦の退役軍人と現地住民について各種の調査がなされ、人体の特定部位でなく、広範な部位にがんの発生の可能性が示唆された。その結果、1997年WHOの付属IARC（国際がん研究機構）によってダイオキシン類は人間に対する

発がん性物質であると分類された。

高濃度のダイオキシン類に暴露された動物では体重減少、胸腺萎縮、肝臓代謝障害、性ホルモンや甲状腺ホルモン代謝障害、塩素ざそう（クロロアクネ）等がみられた。

生殖毒性としては実験動物で妊娠率低下、出生仔の低体重、性周期への影響等があり、マウスで口蓋裂、アカゲ猿で子宮内膜症がみられた。

人間では子供の二分脊椎等の奇形増加との関連が示唆された。

3.2 耐容一日摂取量 (Tolerable Daily Intake: TDI)

健康影響の観点から、人間が一生摂取しても

表2 各国の健康リスク評価基準値 (TDI:耐容一日摂取量, TWI:耐容週間摂取量, VDS:実質安全量)

国名・機関 (設定時期)	種類	閾値	数値 (pg/kg 体重/日)
ドイツ (1985)	TDI	あり	1~10 (予防レベル~緊急対策レベル)
デンマーク (1988)	TWI	あり	0~5 (1週あたり0~35pg/kg 体重)
スウェーデン (1988)	TWI	あり	0~5 (1週あたり0~35pg/kg 体重)
カナダ (1990)	TDI	あり	10
WHO欧州事務局 (1990)	TDI	あり	10
オランダ (1991)	TDI	あり	10
(1996)	TDI	あり	1 (国家保健審議会答申)
英国 (1992)	TDI	あり	10
日本 (1997)	TDI	あり	5
米国EPA (1994)	VSD	なし	0.01 (10^{-8} リスク提案中)

耐容されると判断される1日あたり、体重1kgあたりの摂取量をいい、平成8年12月環境庁は5 pgTEQ/kg/dayを示した。(1 pgは1兆分の1g)

この値は健康リスク評価基準値で、人の健康を維持するための許容濃度としてではなく、より積極的に維持されることが望ましい水準として人の暴露量を評価するために用いられる値である。

各国のTDIを表2に示す。各国のTDIが異なるのは動物実験値に対する安全係数のとり方、Co-PCBを対象外とするか否か、閾値の有無等によるものである。

3.3 母乳中のダイオキシン類

ダイオキシン類が母乳中に分泌されていることは知られているが、日本を含めた先進国での母乳中の濃度はほぼ同程度であると考えられている。一方母乳栄養には乳幼児の健康と発育に利点を示す明確な根拠があることから、WHOでは引続いて母乳栄養を推進すべきであるといい、環境庁ダイオキシンリスク評価検討会でも母乳栄養を推進すべきとしている。

4. 発生源と排出実態

日本における年間のダイオキシン類の発生源と排出量は表3に示す。

一般廃棄物焼却が80%を超え、産業廃棄物焼却が10%を超え、両者合わせると94%にも及んでいる。金属精錬とは鉄、銅、鉛、アルミニウム等の金属の再生工場からのもので5%程度である。

4カ年度の大気環境中のダイオキシン類の濃度

表3 発生源別ダイオキシン発生量 (gTEQ/年)
(環境庁調べ)

発 生 源	排 出 量	備 考
燃焼工程		
一般廃棄物焼却	4300	一般廃棄物焼却炉は「ごみ焼却炉に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」より、その他は平岡京都大名誉教授の試算より。
産業廃棄物焼却	547～707	
金属精錬	250	
石油添加剤(潤滑油)	20	
たばこの煙	16	
黒液回収ボイラー	3	
木材、廃材の焼却	0.2	
自動車排出ガス	0.07	
(小計)	(5140～5300)	
漂白工程		
晒クラフトパルプ	0.7	環境庁試算
農薬製造		
PCNB	0.06	環境庁試算
合計	5140～5300	

を表4に示す。居住地域による差は少いが、いずれも平成8年度は高目に見られる。

各国における大気中のダイオキシン類濃度を表5に示す。日本は外国より1オーダー高く、外国の都市でも日本のバックグラウンド地域程度である。

5. 生活環境からのダイオキシン類暴露

日本の生活環境からの暴露を表6に示す。

大気から摂取するダイオキシン類よりも食物から摂取する量が遙かに多いのには驚かされる。日本人は一般に降下媒じんによるのではなく、自ら摂取する食物によってダイオキシン類暴露を受けるのである。

地 域	平均値(最小値～最大値)(pg/kg 体重/day)				
	平成2年度	平成4年度	平成6年度	平成8年度	全年度
工場地帯近隣住宅地域	0.57 (0.11～1.12)	0.63 (0.12～1.03)	0.63 (0.10～1.33)	1.00 (0.38～1.67)	0.61 (0.01～2.73)
大都市地域	0.66 (0.02～2.73)	0.60 (0.04～1.37)	0.37 (0.03～1.10)	1.02 (0.30～1.65)	
中小都市地域	0.71 (0.01～1.16)	0.36 (0.01～1.36)	0.20 (0.10～0.60)	0.82 (0.05～1.56)	
バックグラウンド地域	0.19 (0.01～0.46)	0.01 (0.00～0.02)	0.02 (0.01～0.04)	0.07 (0.05～0.10)	

表4 大気環境中のダイオキシン類濃度
(出典：平成2年度、4年度、6年度、8年度環境庁調査結果)

日本及び欧米人について食物から摂取するダイオキシン類の量と比率を表7に示す。

日本人は摂取するダイオキシン類の60%は魚介類であり、欧米人は肉・卵類および乳製品である。魚介類を多食する人種と畜産品を多食する人種との差が出ていると思われる。

また日本の近海産の魚と外国産のものについての差のある報告もあるが割愛する。

6. 将来への対策

ごみ焼却炉に係るダイオキシン類削減対策は平成8年環境庁よりガイドラインが出され、緊急的に措置をとられたが、平成9年1月いわゆる新ガイドラインが示され、目標達成に各方面で努力しつつある。

焼却に関する新ガイドラインを簡潔にまとめると次のようになる。(前ガイドラインと比較し)

- 6.1 燃焼温度800℃以上を850℃以上(900℃が望ましい)とし、滞留時間を2秒間とする。(分解温度700℃以上であるから)

- 6.2 「一酸化炭素濃度を50ppm以下とし、500ppmを超える瞬間時のピークを極力発生させない」とあるのを30ppm、100ppmと厳しく抑え、そのために温度計、CO連続分析計、O₂連続分析計を設置すること。

- 6.3 ボイラーの出口排ガス温度を低下させる。これはダイオキシン類の生成は焼却過程のほかに排ガスを冷却させるまでの過程でも200～500℃の間でも起こる(Do Naro 合成)からである。

- 6.4 集じん器については電気式およびマルチサイクル式を廃止し、ろ過式集じん器のみを用いる。ダイオキシン類は300℃以下で粒子状となり、ダストの表面に吸着される傾向にあるので、再合成を抑制し、ダストと共に除じん効果を上げる。バグフィルターはサブミクロン粒子をも除去することができるので効果的である。

- 6.5 排ガス処理設備として粉末活性炭の吹き込み、活性炭系吸着塔の設置、酸化触媒等に

表5 各国における大気中の(PCDD+PCDF)濃度、()内の数字は平均値
(出典：宮田秀明，化学Vol.52 No.10, 1997)

国名	地域	年または年度	濃度(pgTEQ/m ³)
日本	工業地帯近傍の住宅地	1990～94	0.10～1.30(0.59)
日本	大都市	1990～94	0.02～1.76(0.53)
日本	中都市地域	1990～94	0.01～1.36(0.47)
日本	バックグラウンド地域	1990～94	0.00～0.32(0.06)
アメリカ	都市域	1989	0.08～0.18
アメリカ	農村域	1989	0.05
ドイツ	工業地域	1994	0.15
ドイツ	都市域	1994	0.07～0.35
ドイツ	農村域	1994	0.03～0.07
イギリス	都市域	1993	0.04～0.10
スウェーデン	都市域	1991	0.024
スウェーデン	郊外域	1991	0.013

表6 わが国における一般的な生活環境からの平均的なダイオキシン類暴露の状況調査

	大都市における 摂取量 (pgTEQ/kg/day)	中小都市地域における 摂取量 (pgTEQ/kg/day)	バックグラウンド地域 における摂取量 (pgTEQ/kg/day)
食物	0.26～3.26	0.26～3.26	0.26～3.26
大気	0.18	0.15	0.02
水	0.001	0.001	0.001
土壌	0.084	0.084	0.084
計	0.52～3.53	0.50～3.50	0.29～3.29

(出典：環境庁ダイオキシンリスク評価検討会報告書 平成9年5月)

表7 各国における食物経由（PCDD+PCDF）の一日摂取量とその構成比
(出典：宮田秀明，化学Vol.52No.10，1997)

食 事 群	日本（大阪）		ドイツ		カナダ		イギリス	
	pgTEQ/日	%	pgTEQ/日	%	pgTEQ/日	%	pgTEQ/日	%
魚介類	105.0	60.0	33.9	26.0	17.0	12.2	7.7	6.2
乳製品	18.0	10.3	41.7	32.0	31.3	22.4	35.0	28.0
肉・卵類	17.5	10.0	39.0	29.9	61.0	43.7	42.9	34.4
緑黄色野菜	11.0	6.3	3.7	2.9	11.0	7.9	12.2	9.7
米	11.0	6.3						
砂糖・菓子	3.0	1.7						
油脂	2.9	1.7	0.6	0.5			19.0	15.2
野菜・海藻	2.4	1.4						
豆製品	1.2	0.7						
調理食品	0.7	0.4	3.9	3.0				
調味料・飲料	0.6	0.3						
果実	0.6	0.3	2.0	1.5	13.3	9.5	2.8	2.3
穀類	0.2	0.1	5.5	4.2	6.3	9.5	5.3	4.2

よるダイオキシン類の分解法の導入がある。

7. 新しいごみ処理法

ダイオキシン類の発生を抑止するために新技術が登場して来ている。主要な三方法について概要を述べる。

7.1 灰溶融法

焼却炉から排出されたダイオキシン類の95%以上は灰の中に存在している。この灰を1250～1500℃程度で溶融したものを冷却すると岩状あるいは砂状のスラグになり、金属類はガス状となって回収される。ダイオキシン類はこの温度で分解され、容積は約1/3に減少する。溶融方式としては電気溶融方式とバーナー方式があり、電気溶融方式はごみ300t/day（人口30万）以上あれば自設備の発生電気だけで灰の溶融処理が可能であるという。電気溶融方式にはアーク式、電気抵抗式、プラズマ式がある。

7.2 RDF（Refuse Derived Fuel）（固形燃料）

分別されたごみを磁力選別により鉄を除去し、30～50mm程度に切断後、酸素を10～12%に調節し、500～600℃で熱風乾燥させる。この際燃焼させないのでダイオキシン類の生成はない。風力選別機にかけ、小石、ガラス、金属片等を除去した後さ

らに二次破碎して消石灰を混入する。さらに直径15mm，長さ20mmのかりん糖状に成形すると固形燃料が出来上る。これを燃焼してもごみの中の塩素は塩化カルシウムとなって、ダイオキシンは生成しないという。都市ごみで製造したものは3500キロカロリー、廃プラスチックで製造したものは10,000キロカロリーになるそうである。

7.3 ガス化法

シャフト炉（高さ20mの溶融炉）の中の中位より上までごみを詰め、炉の下部に高濃度約40%の酸素を吹込んでごみを焼却するが、上部よりコークスを挿入して炉底部で約1600℃とし、一酸化炭素リッチな可燃性ガス（約300℃）を発生させて後設の燃焼炉で燃やす。炉の下部の溶融物は時間ごとに抜き出して水冷し、スラグと金属として取出す。

8. おわりに

ごみ処理対策は新技術の開発によって、20年後には排気煙突よりダイオキシン類が降下するようになることはなくなり、大気汚染も解決されるであろうが、食物経由のダイオキシン類暴露はどう低減されて行くのであろうか。