

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

ダイオキシン微生物処理技術の研究

平成 10 年度報告書

平成 11 年 3 月

主任研究者 古市 徹

北海道大学大学院工学研究科 教授

目 次

研究概要	1
本報告書の構成	4
1章 序論	7
1.1 研究背景	7
1.1.1 ダイオキシンによる環境汚染	7
1.1.2 ダイオキシン汚染に対する対策	12
1.2 研究の目的	13
1.3 ダイオキシン処理に対する基本的なスタンス	16
2章 ダイオキシン処理に関する既往の研究	17
2.1 ダイオキシンの物理化学的分解	17
2.2 微生物によるダイオキシン類の分解処理技術	18
2.2.1 微生物分解	18
2.2.2 微生物分解処理技術	24
2.3 まとめ	24
3章 ダイオキシン類の分析方法	28
3.1 研究背景及び目的	28
3.2 分析方法	29
3.2.1 無塩素化、低塩素化ダイオキシンを基質として用いたサンプル	29
3.2.2 高塩素化ダイオキシンを基質として用いたサンプル	30
3.3 結果	30
3.4 考察	31
4章 微生物によるダイオキシン分解実験	32
4.1 好熱菌によるダイオキシン分解実験および遺伝子解析	32
4.1.1 研究目的	32
4.1.2 研究方法	32
4.1.3 研究結果	34
4.1.4 結論	36

4. 2	コプラナ PCB 分解菌によるダイオキシン類の分解実験	38
4. 2. 1	研究目的	38
4. 2. 2	実験材料及び実験方法	38
4. 2. 3	結果及び考察	38
4. 2. 4	まとめ	42
5 章	ラボスケールのバイオリアクターによるダイオキシン処理実験	44
5. 1	緒論	44
5. 2	材料と方法	44
5. 3	結果	47
5. 4	考察	53
6 章	実用化に向けての技術的検討	56
6. 1	前処理としての UV 処理技術と抽出可能性調査	56
6. 2	縦型気液接触型反応槽の可能性について	60
6. 2. 1	縦型気液接触型反応槽の特性の解析と検討項目	60
6. 2. 2	予備実験の状況	60
6. 2. 3	今後の予定	60
6. 2. 4	縦型気液接触型反応槽の概念図	61
7 章	今後の研究課題及び研究計画	62
7. 1	今後の研究課題と研究計画	62
7. 2	本研究で想定する実処理装置のイメージ	66
8 章	まとめ	67
	添付資料	69

研究概要

A. 研究背景と研究目的

ダイオキシン類は、ベンゼン環の水素を置換するかたちで、塩素が付加した有機塩素化合物であるジベンゾ-p-ダイオキシン、ジベンゾフランの総称である。また WHO は類似の毒性を有するコプラナー PCB もダイオキシン類に含めている。主に廃棄物の焼却施設等で発生するこれらダイオキシン類は、3つの経路を得て環境中に移行する可能性がある。すなわち、①不適切に焼却施設から系外へ漏出する経路、②煙突より大気経由で周辺土壤に沈着する経路、そして③焼却灰として埋立てられ浸出液中へ移行し、事故などで系外へ漏出する経路が存在する。このようなことから、周辺土壤や地下水の汚染が懸念されている。また廃掃法施行前に建設された遮水シートや浸出液処理施設が無い埋立処分場で、不適正に焼却灰が管理されているという事実もある。このようにダイオキシン類によって汚染された土壤・地下水、及び不適正埋立処分場に於ける埋立浸出液は、迅速かつ適切に修復されなくてはならない。

本研究の目的は、ダイオキシン類によって汚染された土壤・地下水、及び不適正埋立処分場における埋立浸出液の実用的な処理技術を開発することである。これまでのダイオキシン分解は、溶融処理や超臨界水による分解が検討されてきているが、いずれも高熱、高温、高圧でコストが高く、副生成物による二次汚染も懸念されるため、安全で低コストな技術が求められている。そこで本研究では環境に優しい微生物処理技術を開発し、物理化学的な前処理も含めたトータル的な処理システムの構築を検討することにした。そこで今年度の研究の達成目標を、

- ①我々の単離した微生物によるダイオキシン分解を確認すること、
 - ②前処理技術も含めた実用的な処理プロセスの可能性を検討すること
- とし、研究を進めた。

B. 研究方法

研究の進め方としては、まず

- (1)微生物によるダイオキシン分解の既往の研究レビュー、
 - (2)バッチ実験によるダイオキシン微生物分解の確認、
 - (3)分解遺伝子同定のための基礎的検討、
 - (4)実用的な処理技術開発のためのバイオリクター実験、
 - (5)前処理技術の可能性検討
- に分けて行った。

(1)では既存の報告されている微生物によるダイオキシン分解効率、分解経路、処理技術の現状について主に文献調査を行った。(2)では2つの菌体(62°Cで活性を呈する好熱菌、コプラナー PCB を分解する PCB 分解菌)を用いたバッチ実験を行い、無塩素置換のダイ

オキシシン、ジベンゾフラン、2,3-、2,8-、2,3,7-、2,3,7,8-のクロロジベンゾダイオキシシンの分解特性を調べた。(3)については、分担研究者の保科がアメリカにおいて、好熱菌によるダイオキシシン分解メカニズムの基礎的検討として、菌から分解に関与する遺伝子を把握するための実験を行った。(4)は有効容量 15L のバイオリアクターによる連続処理実験を行った。(5)は、主に文献調査によりダイオキシシン類の UV 分解について知見を入手した。

C. 研究結果と考察

今年度の研究成果としては、達成目標である①の我々の単離した微生物によるダイオキシシン分解を確認することに関しては、好熱菌を用いたバッチ実験 (65°C、22 時間培養) により、1ppm の 2,3-ジクロロジベンゾダイオキシシン(2,3-DCDD) を 95.4%、2,8-DCDD を 87.5%分解し、さらに 0.01ppm の 2,3,7-TCDD を 60.5%、2,3,7,8-TCDD を 12.4%分解することを確かめた。好熱菌は、高温で活性を呈するため他の競合菌の影響が少なく、また増殖速度が速いため、実用的なプロセス化に適している。さらに好熱菌にプラスミド (45,000 塩基長) を確認しており、今後ダイオキシシン分解遺伝子のクローニングを行う予定である。

次にダイオキシシン類の一つであるコブラナ PCB 分解菌により、30°C、15 日間の培養で含有量 4ppm のコブラナ PCB が 86.8%分解すること、及び無塩素置換のジベンゾフランは約 60%分解することを確かめた。コブラナ PCB 菌は、従来微生物による分解が困難であると指摘されている高塩素置換のダイオキシシン類を比較的速い速度で分解する可能性がある。いずれの菌も現在報告されているダイオキシシン類分解微生物に比べて、高い分解能力を示した。

次に、②の前処理技術も含めた実用的な処理プロセスの可能性を検討することに関しては、埋立浸出液処理施設における脱窒プロセスを模擬したバイオリアクター (容量 15L) を用いた室内実験を行った。リアクターは好熱菌槽 (A 槽)、コブラナ PCB 分解菌槽 (B 槽)、そして脱窒槽から得られた菌体による K 汚泥槽 (C 槽)の計 3 槽である。そこで、A 槽、B 槽に関して、外気に接した状態での単離菌の増殖可能性、ダイオキシシン類処理可能性 (安全性を考慮して無塩化のジベンゾフランを用いた) を確認するために実験を行ったところ、A 槽ではバッチ状態、4 日間の培養が達成でき、ほぼ 100%の注入ジベンゾフランが分解されることを確かめた。また B 槽に関しては、4 日間の連続運転を達成でき、95%のジベンゾフランが分解されることを確かめた。これらの結果より、我々の単離した菌による実処理の可能性をしめすことができた。また C 槽に関しては、4 価~8 価までのジベンゾダイオキシシンとジベンゾフランの混合物を対象に実験を行った。そして計 28 日間の連続運転 (流量 6L/day)、総量 15ng のダイオキシシン類が分解されることを確かめた。今後さらに実験回数を積み重ねる必要があるが、これは実際の浸出液中のダイオキシシン類レベルに近いレベルの汚染水の処理可能性を示すものである。さらに K 汚泥の微生物によるダイオキシシン分解を裏付けるダイオキシシン分解可能性のある菌をいくつか単離することが

できた。

また UV を照射することにより 8 価、7 価のダイオキシンが減少することを文献調査により確認した。つまり、高塩素置換のダイオキシンを前処理により低塩素化あるいは部分的分解することができれば、後段の微生物分解の効率が上昇し、実用的な処理システムを構築できる可能性のあることを示すことができた。

D. 結論

今年度研究で得られた結論を以下にまとめる。

- (1)好熱菌によって 2,3-, 2,8-, 2,3,7-, 2,3,7,8-クロロジベンゾダイオキシンが分解されることを確認した。
- (2)コブラナー PCB 分解菌によって、コブラナー PCB 及び無塩化ジベンゾフランが分解されることを確認した。
- (3)有効容量 15L のバイオリアクター用いた好熱菌、コブラナ PCB 菌によるリアクター処理の可能性を検討したところ、4 日間の運転と無塩化ジベンゾフランの分解を確認することができた。
- (4)4 価から 8 価までのジベンゾダイオキシン及びジベンゾフランの混合物を対象に、K 汚泥を用いたリアクター実験を行ったところ、計 28 日間の連続運転が可能であり、約 96% の注入ダイオキシンが処理されることを確かめることができた。しかし、今後さらに実験を重ねる必要がある。
- (5)UV 分解により、8 価及び 7 価のダイオキシン類が減少することを文献調査により確かめた。つまり UV 処理と微生物処理の組み合わせによるダイオキシン類の処理の可能性を示すことができた。

本報告書の構成

本報告書の構成を図に示す。まず 1 章において、本研究の研究背景について、ダイオキシン類の基本構造、物理化学組成、一般環境中の濃度、廃棄物処理施設周辺の濃度に関して基本的なレビューを行った。そしてダイオキシンで汚染された土壌、地下水、浸出液を対象とした安価で安全な環境に優しい処理技術を提案する必要性を唱えた上で、本研究の目的、ダイオキシン処理に対する基本的なスタンスについて述べた。

2 章においては、現段階で報告されている様々なダイオキシン処理技術のに関して、物理化学的処理、微生物処理に分けてレビューを行った。特にダイオキシン類の微生物分解についての動向に関しては詳細に調査を行った。

3 章においては、本研究で用いたダイオキシン類の分析方法ならびに分析のための前処理方法について述べた。

4 章においては、ダイオキシン微生物処理技術開発に関する基礎的な検討として、微生物によるダイオキシン分解実験を行った。4-1 節では、好熱菌によるダイオキシン分解実験及び分解遺伝子特定のためのプラスミドの抽出作業を行った。そして 4-2 節では、WHO ではダイオキシン類に含めて考えることになっている類似の毒性を有するコプラナー PCB についての分解特性を把握するための基礎的な実験、及び無塩素ジベンゾフランの微生物分解と中間生成物の同定を行った。

5 章においては、本研究の目的である実用化へ向けての検討として、ラボスケールのバイオリアクターを用いたダイオキシン処理実験を行った。ここでは、好熱菌、コプラナー PCB 分解菌を用いた無塩素ジベンゾフランの分解処理の確認、及び K 汚泥による高塩素化ダイオキシン類の混合物の処理の確認を行った。

6 章においては、処理のプロセス化を行うためには、微生物分解のための前処理技術も検討しておく必要がある。そこで前処理技術の可能性を検討する目的で、紫外線(UV)照射によるダイオキシン類分解や土壌から液相へのダイオキシン類抽出に関する基礎的な情報を文献より収集した。また 5 章で扱ったバイオリアクターのバリエーションの一つとして、縦型気液接触型反応槽の可能性についての検討も行った。

7 章においては、処理技術の実用化へ向けた次年度以降の研究課題の洗い出しを行い、次年度の研究計画に関して述べた。

最後に 8 章において、平成 10 年度の研究の総括を行った。

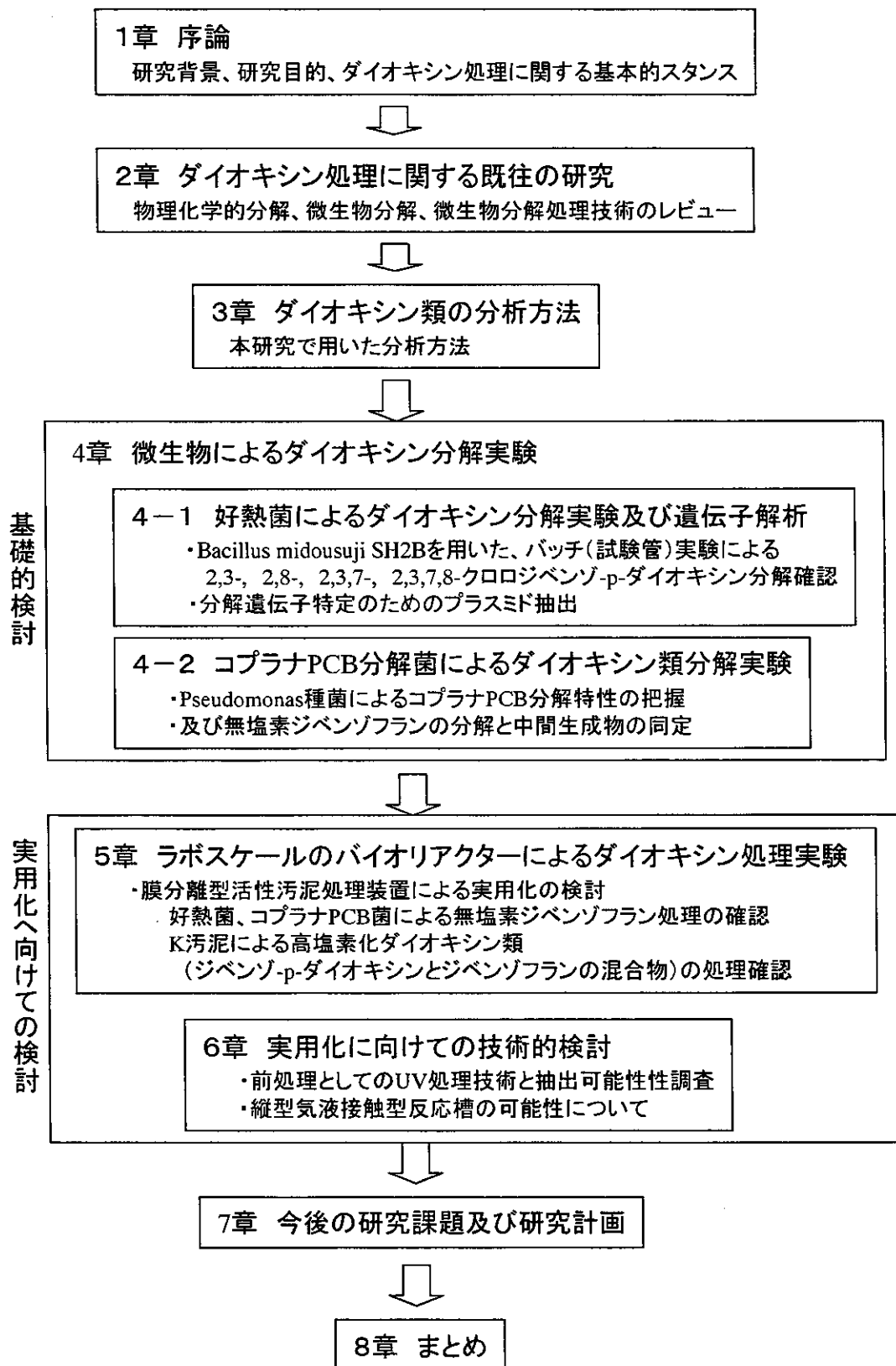


図 本報告書の構成

1章 序論

(主任研究者 古市 徹 北海道大学大学院工学研究科 教授
研究協力者 石井一英 同 助手)

1. 1 研究背景

1. 1. 1 ダイオキシンによる環境汚染

(1)ダイオキシン類の定義と物理化学特性¹⁾

現在、ダイオキシン類と呼ばれているのは、一般にポリ塩化ダイベンゾパラダイオキシン (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)、と類似の性質、毒性を有する化合物であるポリ塩化ダイベンゾフラン (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) で、図 1-1 に示すような平面構造を有する芳香族化合物の一種である。PCDDs は、2 個のベンゼン環が 2 つの酸素原子で結合され、PCDFs は 2 個のベンゼン環が 1 つの酸素原子で結合される構造を持つ。個々の化合物の異性体、同族体を含めると PCDDs が 75 種類、PCDFs で 135 種類、合計 210 種類の異性体が存在する。

これらのうち、1~3 塩素化の PCDDs と PCDFs (低塩素化ダイオキシン類と定義する) は毒性的には重要性が小さいと考えられているが、2,3,7,8 の位置が塩素置換した異性体の毒性は強く、2,3,7,8-TCDD の毒性が最も強いことが分かっている。また 4 塩素化以上の PCDDs、PCDFs (高塩素化ダイオキシン類と定義する) のうちでも、2,3,7,8 の位置が塩素置換した異性体は、2,3,7,8-TCDD と類似の毒性、生化学反応を示すことが分かっており、これらを制御対象のダイオキシン類として扱うのが一般的である。

また類似のハロゲン化合物がダイオキシン類と同等の特性を有することから、それらの化合物をダイオキシン類に含める傾向にある。その中でも PCBs (Polychlorinated biphenyls) の一種であるコプラナー PCB は、1998 年 5 月 29 日に WHO (世界保健機構) により新たにダイオキシン類に認定されている。PCBs は図 1-1 に示したように、2 個のベンゼン環が直接結合するビフェニル構造を有する。合計 209 種の異性体が存在し、この中でも扁平構造 (共平面構造) を持つもので、オルト位に塩素置換のない PCBs (Non-ortho PCBs) とオルト位に 1 個の塩素が置換した PCBs (Mono-ortho PCBs) をコプラナー PCBs と称している。

本研究において”ダイオキシン類”と用いるときには、ジベンゾ-p-ダイオキシン及びジベンゾフランの異性体を示すことにする。

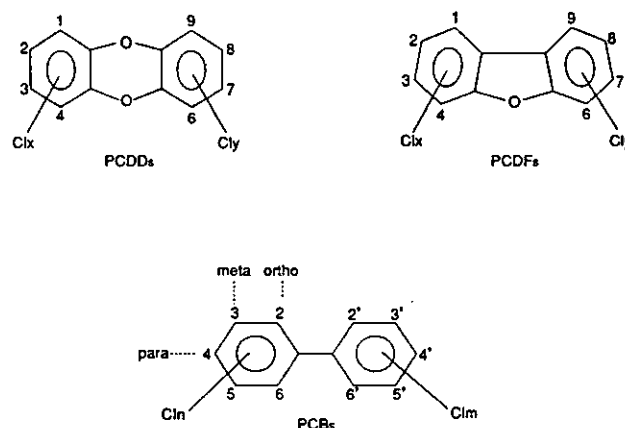


図 1-1 ダイオキシン類の構造—PCDDs、PCDFs、PCBs について¹⁾

ダイオキシン類は、非極性で脂溶性の有機物質である。表 1-1 に物理化学特性を示す。このうち、オクタノール/水分配係数は、有機性の環境汚染物質の中でも最高レベルにあり、テトラクロロエチレンやベンゼンに比して 1~5 オーダー程度高い。つまりダイオキシン類が環境中へ放出された場合は、土壌や底質に分配されやすく、また脂質や油に対して親和性が強いことを示している。水への溶解度は極端に低く、数十 ng/L レベルであり、塩素数の増加と共に溶解度は小さくなる傾向がある。気相への移動性に関連のある蒸気圧は、2,3,7,8-TCDD で $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa のオーダーにあり 4 塩素化以上の PCDDs、PCDFs はいずれもこのオーダーより小さな蒸気圧をもつ。これは炭素数 1~2 のハロゲン炭化水素が $10^{-2} \sim 10^0$ Pa のオーダーにあることと比較すれば格段に小さい。ただし一定の蒸気圧を有することから、気相への移動はわずかではあるが存在する。一方 PCBs の蒸気圧は、PCDDs や PCDFs に比べてかなり大きい。

一般にこれらダイオキシン類は酸やアルカリの存在、還元剤や酸化剤の存在に対して安定であり、分解されずらい。熱に対しては安定ではあるが、2,3,7,8-TCDD の場合 750°C 以上の高温雰囲気下においては分解する。また二塩化、及び四塩化のジベンゾダイオキシンは、イソオクタンあるいは、n-オクタノール溶液中で紫外線に照射されると化学的変化を起こす²⁾。

表 1-1 ダイオキシン類の物理化学特性¹⁾

	融点 [°C]	沸点 [°C]	蒸気圧 ²⁾ [Pa]	水への溶解度 ²⁾ [ug/l]	オクタノール/ 水分配係数 ³⁾ [log K _{ow}]
2,3,7,8-TCDD	305		$9.8 \times 10^{-8} \sim$ 4.5×10^{-6}	$7.9 \times 10^{-3} \sim$ 0.317	6.8
PCDDs ¹⁾	89~ 322	284~ 510	$1.1 \times 10^{-10} \sim$ 1.7×10^{-2}	$7.4 \times 10^{-7} \sim$ 417	4.3~8.2
PCDFs ¹⁾	184~ 258	375~ 537	$5 \times 10^{-10} \sim$ 3.9×10^{-4}	$1.16 \times 10^{-3} \sim$ 0.317	5.4~8.0
PCBs	24~ 306		$1 \times 10^{-4} \sim$ 1.12	$1.3 \times 10^{-3} \sim$ 6000	4~8
比較 ⁴⁾					
テトラクロロエチレン	22.4	121.2	$10^3 \sim 10^4$	$1.5 \times 10^5 \sim$ 4×10^5	2.60~2.88
ベンゼン	5.5	80.1	10^5	$8.2 \times 10^5 \sim$ 1.8×10^6	2.13
クロロベンゼン	-44.9	131.6	133	5×10^5	2.84
フタル酸エステル	-55	386	3×10^{-5}	$6 \times 10^4 \sim$ 2×10^5	—

注釈 1) 1~8 塩化物。

2) 蒸気圧、水への溶解度はダイオキシン類の塩素数の増加に伴い、小さくなる。

3) オクタノール/水分配係数はダイオキシン類の塩素数の増加に伴い、大きくなる。

4) 比較データは日本環境協会編「化学物質の物理化学性状測定法」より

(2)ダイオキシン類の発生源³⁾

ダイオキシンの発生源としては、都市ごみ焼却から産業プロセスまで非常に多様であることはよく知られている。現在知られている発生源としては、塩素系化学物質の生産加工工程や紙パルプの漂白工程などの化学反応を中心とした産業由来のもの、焼却炉、金属精錬、家庭暖房などの分散発生源や火災事故などの燃焼由来のもの、そして下水汚泥、コンポスト、汚染土壌など二次発生源がある。

我が国におけるダイオキシン年間排出量は、約 5,100～5,300gTEQ と推定され、このうち燃焼工程からの排出が大部分をしめる。また主要な発生源の排出割合は、一般廃棄物焼却施設が約 80%、産業廃棄物焼却施設が約 10%、金属精錬施設が約 5%とされているが、国レベルの調査段階であり詳細な調査が現在進められている。

(3)環境中のダイオキシン濃度⁴⁾

現在日本におけるダイオキシン類に対する規制は、大気に関して 0.8pgTEQ/m³、土壌（住宅地）に関して 1000pgTEQ/g（提案中）のみである。ここでは、環境が汚染されているか否かという議論はおいておき、まず一般環境中のダイオキシン濃度のレベルを確認する意味において整理を行う。

大気中のダイオキシン濃度は、工場地帯近くの住宅地、大都市地域、中都市地域の順に低下する傾向にあるが、平均濃度は表 1-2 に示すように 0.56～0.69pgTEQ/m³ の範囲にありほぼ同じである。しかしこれらの地域は人為的汚染影響の少ないバックグラウンド地域よりも約 10 倍高い³⁾。このような状況に対して 1990 年頃から廃棄物焼却施設の発生抑制対策が進められ、また 1997 年 1 月に本格的な発生抑制対策が開始された。また同年 8 月に環境庁より「大気環境濃度指針値」が 0.8pgTEQ/m³ に設定され、本格的な規制が開始された。

表 1-2 各国における大気中の (PCDD+PCDF) 濃度³⁾

国	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	1990～96	0.10～1.67 (0.69)
日本	大都市	1990～96	0.02～1.76 (0.65)
日本	中都市	1990～96	0.01～1.56 (0.56)
日本	バックグラウンド	1990～96	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

()内の数字は平均値

表 1-3 一般環境下における土壌中の (PCDD+PCDF) 濃度³⁾

府県	採取地点	濃度 (pgTEQ/g)
大阪	枚方市内大学運動場	6.7
大阪	枚方市内公園	16
大阪	大阪市内公園	18
和歌山	田辺市	5.1
奈良	奈良市高の原	12
福岡	大都市公園	4.4
福岡	大都市周辺の公園	1.7
福岡	中都市周辺の公園	6.9
福岡	工業都市中心の公園	35
福岡	杉林	65
愛媛	都市域公園 7カ所	5.5*
愛媛	山間地域 13カ所	4.5*
愛媛	神社境内 4カ所	35*
愛媛	水田 13カ所	120*

*平均濃度

次に土壌中のダイオキシン濃度は、表 1-3 に示すように大都市で 20pgTEQ/g 以下、奈良、和歌山、愛媛などの中都市では 10pgTEQ/g 以下である。また産業活動に伴う汚染を受けていると考えられる福岡県の工業都市中心の公園は 35pgTEQ/g と高い。また水田土壌の平均値は 120pgTEQ/g と高く、これは水田除草剤として大量に使用された五塩化フェノール中に含まれていた微量副生成物の PCDD による汚染である⁴⁾。また焼却炉周辺の土壌中の濃度もいくつか調査事例があるが、後で述べることにする。

河川や海洋中のダイオキシン濃度に関するデータは非常に少ない。環境庁が実施した埼玉県下の五河川の水質調査結果では、0.46～19 (平均 5.5) pgTEQ/L であった。大阪府の調査結果では、上水源の淀川と大和川の濃度はそれぞれ 0.2 と 0.4pg/L であった⁴⁾。また大阪府の舞州・夢州周辺海域でのダイオキシン類濃度は 0.0045～0.061pgTEQ/L であった⁵⁾。

また海洋中のムラサキガイ、食品中、人体中のダイオキシン類 (コプラナー PCB を除く) は、参考文献 4) を参照されたい。

(4) 廃棄物処理・処分施設に関連するダイオキシン汚染

次に廃棄物に起因するダイオキシン汚染の現状を述べる。一廃、産廃の焼却施設が日本における年間排出量約 90% を占めているのは先ほど述べたとおりである。焼却施設に関しては、平成 9 年の大気汚染防止法及び廃棄物処理法により排出抑制が講じられたので、大気環境中の濃度は今後低減するものと考えられる。現在問題となっているのは、すでに大気へ放出されてしまったダイオキシンの地上への沈着、あるいは焼却施設のずさんな管理によって引き起こされた土壌汚染、ダイオキシンを含んだ焼却灰 (飛灰も含む) の埋立によって引き起こされる表流水、地下水、及び土壌の汚染である。ここでは、焼却施設周辺の土壌汚染と最終処分場周辺の汚染に絞って現況を述べる。

○焼却施設周辺の土壌汚染

環境庁が整理した平成 10 年 10 月までに公表された日本の土壌中ダイオキシン類の事例調査⁶⁾ では、非常に高濃度である事例を除くと、廃棄物焼却施設等の発生源周辺で 0.001～550pgTEQ/g、高濃度汚染事例では、5,200 万 pgTEQ/g (能勢町：一般廃棄物焼却施設内土壌)、8,500pgTEQ/g (能勢町：一般廃棄物焼却施設周辺土壌) の報告がある。現在提案されている基準値である 1,000pgTEQ/g と比べると、必ずしも焼却場周辺であるからといって即修復しなくてはならないということにはならない。しかし今後 ISO14000 によって土地評価額に土壌汚染が反映されるという背景を踏まえると、1,000pgTEQ/g 以下の汚染でも修復措置が講じられる可能性もあると考えられる。

○最終処分場周辺の汚染

最終処分場が起因のダイオキシン汚染に関しては報告例が少ないが、まず汚染源である最終処分場に埋め立てられる焼却灰、飛灰、そして浸出液中のダイオキシン類濃度に関して述べる。

表 1-4 は日本の焼却飛灰、焼却灰中のダイオキシン類濃度の実測例である¹⁾。焼却灰には平均 0.3ngTEQ/g (<0.01ngTEQ/g～8.8ngTEQ/g)、飛灰には平均 15ngTEQ/g (0.01ngTEQ/g～240ngTEQ/g) であり高濃度に含まれている。大阪府が実施した舞州の飛灰、焼却灰を含む廃棄

物層を埋め立てている廃棄物層の調査結果は、230～940pgTEQ/g という報告⁵⁾もあり最終処分場が周辺環境への汚染ポテンシャルを持つことが分かる。

浸出液中のダイオキシン類濃度は、塩素化 6 以下の同族体で 10～100pg/L のオーダー、塩素化 7 及び 8 の同族体で 10～1000pg/L のオーダーの範囲にあるという調査報告がある⁶⁾ (TEQ換算ではないことに注意)。大阪府での舞州の調査では、浸出液中の濃度は 0.83pgTEQ/L であった⁵⁾。

また周辺地下水の調査事例も存在する。山形県葦崎市では、焼却灰を素堀の穴で埋立処理していた 2ヶ所の埋立地における水質調査井戸から微量のダイオキシンを検出している⁷⁾。

表 1-4 日本の焼却飛灰、焼却灰中のダイオキシン類濃度

飛灰中のダイオキシン類濃度

	集塵器 炉型式	旧ガイドライン非適用					旧ガイドライン適用				
		施設数	中央値	平均値	最小値	最大値	施設数	中央値	平均値	最小値	最大値
全連続式	電気集塵器	132	4.9	12.4	0.01	100	2	1.9	1.9	0.85	2.9
	ろ過式集塵器	9	2.1	2.3	0.18	6.0	28	0.6	1.4	0.09	8.7
	全連続式	141	4.3	11.8	0.01	100	30	0.6	1.5	0.09	8.7
准連・パッチ式	電気集塵器	196	10.0	19.0	0.07	240	15	1.9	2.8	0.59	8.6
	ろ過式集塵器	11	1.7	2.4	0.49	4.9	43	1.5	3.1	0.00	24
	マルチサイクロンなど	51	2.3	9.4	0.01	155					
	准連・パッチ式	258	7.5	16.4	0.01	240	58	1.6	3.0	0.00	24
	全施設	399	6.1	14.8	0.01	240	88	1.5	2.5	0.00	24

注)

1. ダイオキシン類濃度単位 ng TEQ/g
2. 平成 8 年度実施の「総点検調査」結果による。
3. 施設数の定義は「排ガス中のダイオキシン類濃度」と同様。

焼却灰中のダイオキシン類濃度

炉型式	旧ガイドライン非適用					旧ガイドライン適用				
	施設数	中央値	平均値	最小値	最大値	施設数	中央値	平均値	最小値	最大値
全連続式	44	0.025	0.158	nd	1.30	9	0.000	0.023	nd	0.18
准連・パッチ式	45	0.100	0.505	nd	8.80	6	0.087	0.099	nd	0.24
全施設	89	0.054	0.333	nd	8.80	15	0.006	0.053	nd	0.24

注)

1. ダイオキシン類濃度単位 ng TEQ/g
2. 平成 8 年度実施の「総点検調査」結果による。
3. 施設数の定義は「排ガス中のダイオキシン類濃度」と同様。
4. 焼却灰として測定されているが、実際には飛灰が混入しているケースが含まれている。

厚生省ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討会：
ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン(1996)

1. 1. 2 ダイオキシン汚染に対する対策

(1)発生抑制¹⁾

ダイオキシン発生を抑制するためには、まず第一に焼却対象となる都市ごみを減らすことが挙げられる。その意味で、廃棄物の発生抑制による減量、マテリアルリサイクルによる焼却処理回避は、リサイクル過程での大きなダイオキシン類の発生がない限り、ダイオキシン発生抑制対策として位置づけられると考えられる。そしてどうしてもリサイクルされない廃棄物に対して、衛生的、エネルギー回収という観点から焼却されるのである。そこで、焼却炉に対する発生抑制対策が行われる。

焼却炉に対するダイオキシン類抑制対策技術の基本は、①完全燃焼、②廃ガス冷却過程における再生防止、③廃ガス処理設備による除去である。①に関しては、800℃以上でダイオキシン類の発生が低くなること、そしてCO濃度が100ppmを越えるとダイオキシン類濃度が高くなることから、燃焼温度、滞留時間、燃焼空気との混合条件などに留意することが重要である。②③に関しては、(a)廃ガス処理工程の低温化、(b)バグフィルターの導入、(c)ダイオキシン類の吸着除去、(d)廃ガスの触媒分解、(e)ダイオキシン類の生成抑制剤および分解剤の注入が考えられる。このうち(a)(b)は既に多くで利用されている。(e)は確たる実証には至っていないが、(c)(d)は実用レベルに達している。

従って、ごみ処理の広域化による小型焼却炉の削減や焼却炉の新設、改造に伴い焼却炉から排出されるダイオキシン類は今後減少すると推測できる。

(2)修復対策

ダイオキシン類の発生抑制が着実に行われているのに対して、既に環境中に放出されてしまったダイオキシン類への対策は全く行われていないのが現状である。特に焼却施設内、及び周辺の土壌、汚染ポテンシャルを有する最終処分場、特に平成10年3月に発表された不適正最終処分場²⁾は極めて大きな汚染ポテンシャルを有すると考えられる。

環境庁による「土壌中のダイオキシン類に関する検討会（第一次報告）中間とりまとめ」³⁾によれば、対策手法は以下のように述べられている。

①汚染土壌を撤去する場合

- ・掘削、封じ込め
- ・浄化（分解）

②汚染土壌を撤去しない場合

- ・覆土・植栽工
- ・アスファルト等による舗装工
- ・立入制限措置
- ・シート掛け、防風柵
- ・原位置浄化（分解）

掘削、封じ込めや覆土、舗装、立入制限、シート掛けの対策は、基本的にはダイオキシンによって汚染された土壌と人との接触を防ぐ対策であり、緊急・応急的には効力の発揮する対策であ

るが、処理又は分解しない限りリスクが残存することになる。そこで、現段階におけるダイオキシン類を処理、分解する技術について考察する。

ダイオキシン類の処理技術には、大きく分けて物理化学的処理と生物学的処理の2つ存在する。物理化学的処理は、熱処理（焼却処理、溶融処理）と水中の微量のダイオキシンを対象としたUVオゾン酸化技術⁹⁾、超臨界水による分解、アルカリ触媒による低温処理技術など存在する。これらの技術の適用性や開発状況を踏まえると、土壌中のダイオキシンの分解を考えた場合には、熱処理による分解しか実効性がないのが現状であると考えられる。熱処理による分解は、その施設を新設するコストが高いこと、あるいは運搬するコストがかかること、熱処理による新たな化石燃料を浪費すること、二次汚染の可能性があることなどが考えられる。つまり熱処理技術は、高濃度でダイオキシン類を含む少量の土壌を対象とし既存の施設を使用する時のみ有効な手段となりうる。従って、ダイオキシンを低濃度で含んでいる大量の土壌を対象にした場合には熱処理では限界があることが伺える。また不適正最終処分場から漏洩する浸出液中に含まれる低濃度のダイオキシンの処理も想定すると、これまでの物理化学的処理のみでは限界があるといえる。従って、ダイオキシンによって汚染された土壌、浸出液、地下水を低コストで確実に、さらに二次的汚染がなく処理できる環境に優しい処理技術が望まれている。

1. 2 研究の目的

本研究では、ダイオキシンによって汚染された土壌、不適正最終処分場から漏洩する浸出液、ならびに汚染された周辺地下水を安価で確実に、二次的汚染がなく処理できる技術を開発するために、微生物によるダイオキシン処理の基礎的な検討を行う。つまり、微生物によるダイオキシン分解を確認しその分解メカニズムを解明すること、そしてその微生物を応用し、さらに必要に応じて物理化学的な処理と組み合わせを行って、実用的なダイオキシン処理プロセスを提案し、その実行可能性を評価することを目的としている。

本研究プロジェクトは3年間のプロジェクトであり、各年の研究目的を以下のように設定した（図1-2、図1-3参照）。

- 1年目：
 - ①我々の単離した微生物によるダイオキシン分解を確認すること
 - ②前処理技術も含めた実用的な処理プロセスの可能性を検討すること
- 2年目：
 - ①プロセス化のための操作条件や前処理との対応関係を明らかにするため、さらに詳細にダイオキシン分解特性や分解機構の解明を行うこと。そのために、基礎的な培養実験、遺伝子解析、酵素反応実験に着手する。
 - ②前処理としての土壌からのダイオキシンの抽出技術、及び紫外線分解技術の検討を行うこと。
 - ③技術の組み合わせを考慮した処理プロセスの操作条件をスケールアップした条件で検討すること
- 3年目：
 - ①引き続き遺伝子解析、酵素反応実験を行い、分解酵素の特徴付けを行うこと。
 - ②ベンチスケールのバイオリクターによるダイオキシン類分解実験を実施し、実用化の実行可能性を検討すること。

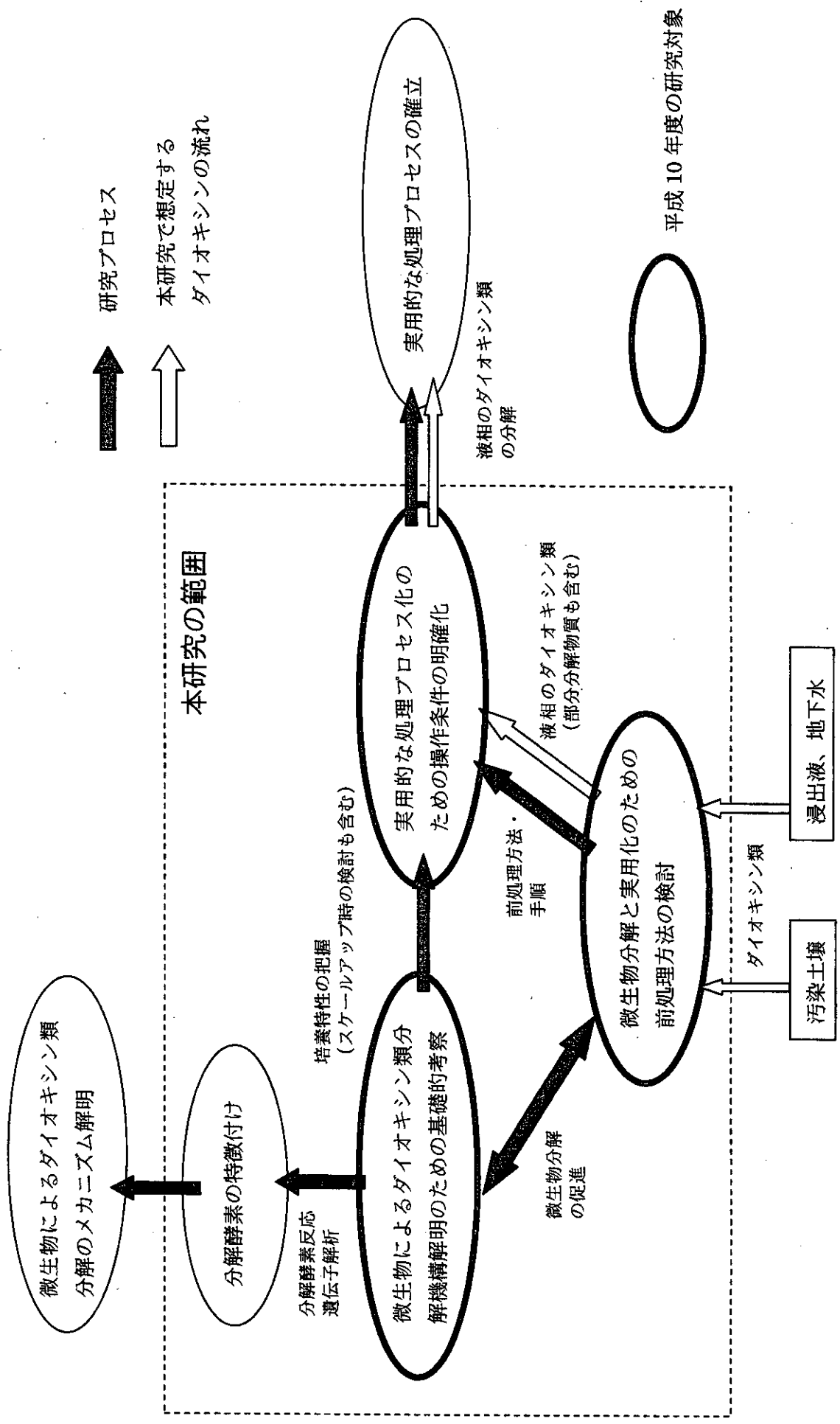


図 1-2 研究プロセス図

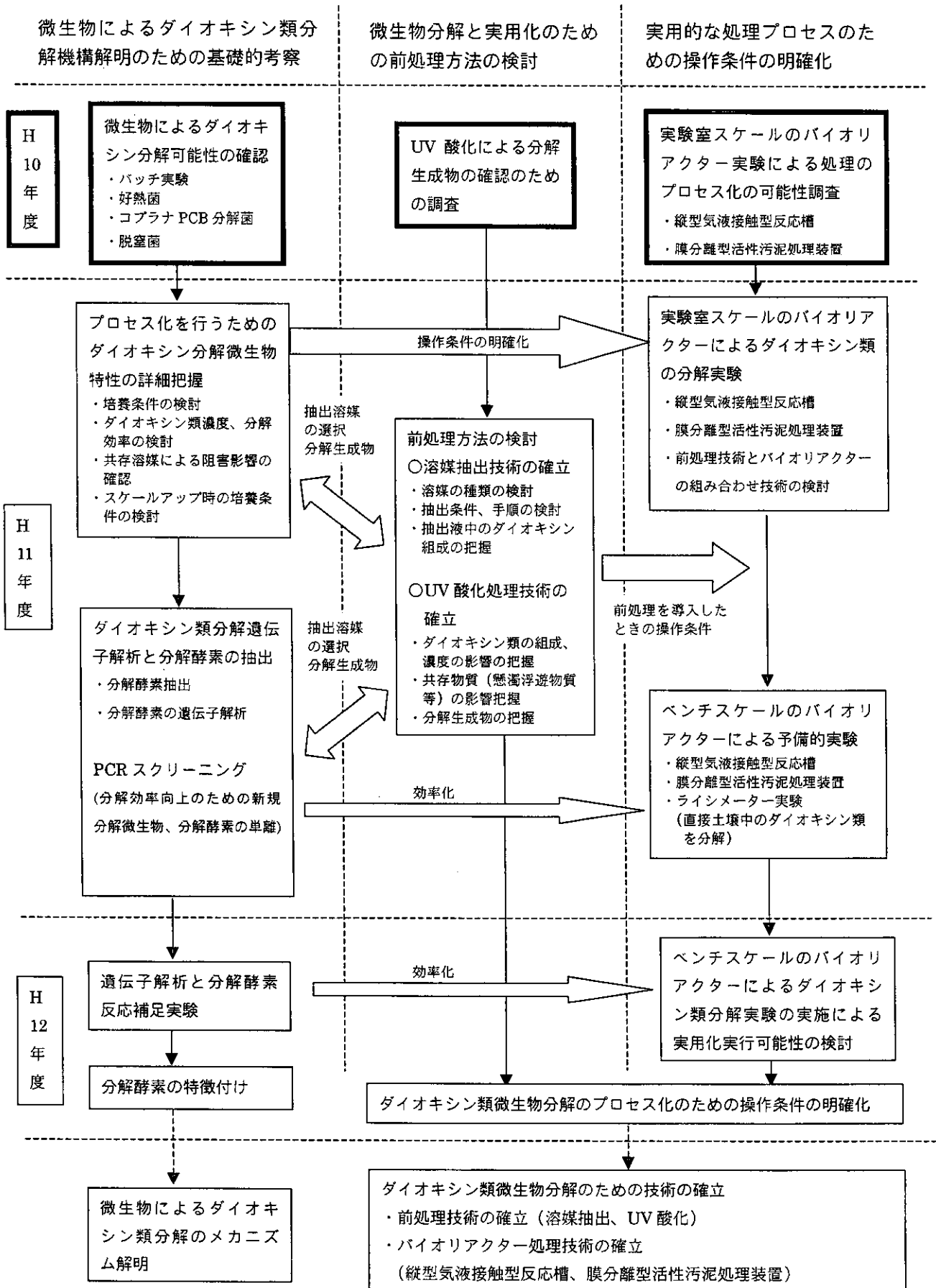


図 1-3 実験計画構想図

1. 3 ダイオキシン処理に対する基本的なスタンス

ここで本研究が想定するダイオキシン処理に対する基本的なスタンスを明確にする。図 1-2 は、研究プロセスの他に本研究が想定するダイオキシンの処理過程も示している。まず土壤中に含まれるダイオキシンは、前処理により液相へ移行させる。そして液相に移行したダイオキシン、及び浸出液・地下水に含まれるダイオキシンを微生物により処理するが、一般に高塩素化のダイオキシン類は分解速度が遅いことが知られているので、必要に応じて前処理により脱塩素化、部分的開裂化させ微生物処理の効率化を検討する。つまり微生物分解だけにこだわるのではなく、実用化できるトータルシステムとしての処理プロセスを開発する。

次に微生物によるダイオキシン分解によってさらに毒性の強い物質が生成されていないか、そして確実にダイオキシン類が分解されているのか確認するために、中間生成物を確認するとともに、微生物によるダイオキシン分解メカニズムをしっかりと確認する。そのために、ダイオキシンを分解する酵素の特定、その酵素を生成する遺伝子の特定作業を行う。

さらにプロセス化のイメージであるが、汚染現場で組立可能なもの、あるいは処理装置を現地に運搬できるものを想定する。それは汚染された土壌や浸出液、地下水を大量運搬することはコストがかかるし、運搬時の事故などによるリスク、また住民感情を考えた場合にもオンサイトで処理することを想定する。また原位置で処理する原位置バイオレメディエーションも考えられるが、現在の日本のダイオキシンに対する社会状況を考慮して確実に処理できる技術の開発を優先し、オンサイトでクローズド系で行える処理技術を検討することにする。原位置処理については、その可能性は検討するというスタンスで研究に取り組む。この処理プロセスのイメージは、社会状況、研究の進捗状況にあわせて随時見直しを行いながら研究を進めていくことにする。

参考文献

- 1)酒井伸一：ダイオキシン類のはなし,日刊工業新聞社(1998)
- 2)Stehl,R.H. et al.: The stability of pentachlorophenol and chlorinated dioxins to sunlight, heat, and combustion, *Advanc. Chem. Ser.*, 120, 119-125(1973)
- 3)土壌中のダイオキシン類に関する検討会：土壌中のダイオキシン類に関する検討会（第一次報告）中間とりまとめ(1998年10月)
- 4)宮田秀明：ダイオキシン,岩波書店(1999)
- 5)舞州・夢州におけるダイオキシン類等の環境調査の結果について(1999)
<http://www.city.osaka.jp/html/Cnow/osirase/s-link17.html>
- 6)堀井安雄、川西敏雄、大迫政浩、田中勝：廃棄物埋立処分場浸出水中のダイオキシン類の処理とモニタリングー埋立管理とモニタリング(3)ー,用水と廃水,Vol. 39, No. 12, pp 1089-1096(1997)
- 7)月刊廃棄物,1998-7,p126
- 8)「一般廃棄物最終処分場における処理の適正化について」,平成10年3月5日,厚生省報道発表資料
- 9)堀井安雄、田中信壽：焼却残渣埋立率の高いごみ埋立地の浸出水処理における最近の技術課題,廃棄物学会誌,Vol.8, No.1, pp.64-75(1997)

2章 ダイオキシン処理に関する既往の研究

(主任研究者 古市 徹 北海道大学大学院工学研究科 教授
研究協力者 石井一英 同 助手)

2. 1 ダイオキシンの物理化学的分解

日本においては、焼却炉から排出するダイオキシン類量が多いことから、焼却炉の排出抑制対策と相成って焼却排ガス中のダイオキシン類の触媒分解技術が開発された。この技術は現在実用段階にある。

一方、水相におけるダイオキシン類分解技術は、オゾン分解法、化学処理法がある。オゾン分解法は、オゾンを水に溶解した場合に発生する OH (ヒドロキシル) ラジカルによる反応により 2 重結合を切断する。石黒の報告¹⁾によれば、Palauschek²⁾らは、ダイオキシン類を水又は n-ヘキサン等の溶媒に懸濁させ、pH、温度に変化を与え実験を行っている。この結果、オゾンによるダイオキシン分解は、pH、温度及び塩素の結合位置に依存し、pH10 のアルカリ条件下で酸化分解が生じ、温度の増加により分解が促進される。ダイオキシン類をトルエンに溶解し、この 250 μ L を水 470mL に注入した単一水系で、pH10、温度 20 $^{\circ}$ Cとして 3%のオゾンを毎分 250mL 注入した実験では、3 時間のオゾン反応で大部分が分解し、2,3,7,8-TCDD、2,3,7,8-TCDF がそれぞれ 98%、99%以上が分解された。このようなオゾン分解法を 2,3,7,8-TCDD で汚染されている数種の廃水に適用したところ、単一水系で pH10、温度 50 $^{\circ}$ C、反応時間 30 分で 2,3,7,8-TCDD の 80~94%が分解されていることが分かった。

化学的処理法としては、少し古くなるが、Botre³⁾らは 4 級アンモニウム塩の界面活性剤から誘導されるクロロヨードイトによって、汚染土壤中に含まれる 2,3,7,8-TCDD の処理実験を行っている。ベンゼン中の 2,3,7,8-TCDD を減圧濃縮し、その残渣をベンザルコニウムクロロヨードイトを含む陽イオン界面活性剤水溶液で処理し、2,3,7,8-TCDD を 78% 分解したとしている。セベソの汚染土壤では、24 時間の処理で 52%の 2,3,7,8-TCDD を分解したとしている。

また触媒反応として Lissel⁴⁾らは Graphite-Potassium-Intercalate(C₈K)を用いて、ヘキサクロロベンゼン、PCB、PCP、O₈CDD、O₈CDF の脱塩化反応による化学分解を行っている。Paul⁵⁾らは、Potassium Polyethylene Glycolate を用いて、PCP オイル廃水や廃溶剤に含まれる PCDDs、PCDFs の化学分解を行っている。

浸出水中のダイオキシンを対象として、太陽光中の紫外線による分解⁶⁾、紫外線・オゾン併用による分解例や超臨界水を利用した酸化反応技術も存在する⁷⁾。

しかしいずれも、気相あるいは液相中でのダイオキシンの分解であり、汚染された土壤や様々な廃水を対象とした場合には、共存物質の影響やコスト、また処理システムとしての構築といった面で必ずしも確立されたものではないと考えられる。結局現在のところ、一番信頼性のある処理技術は、熱処理(焼却、熔融など)であると言える。

2. 2 微生物によるダイオキシン類の分解処理技術

2. 2. 1 微生物分解

微生物によるダイオキシン類の分解に関しては、多くの報告がある。これまでの報告を概観すると、おおよそ(1)細菌による好氣的分解、(2)細菌による嫌氣的分解、(3)白色腐朽菌による好氣的分解に分類できる。それぞれについて以下に述べる。

(1)細菌による好氣的分解

細菌によるダイオキシン類の好氣的分解についてのこれまでの報告に関してまとめたものが表 2-1 である。この表から分かることは、*Pseudomonas* 属、*Sphingomonas* 属による分解報告例が多く、その他として *Beijerinckia* 属 (後に *Sphingomonas* 属として割り当てられる)、*Bacillus* 属、*Norcardiopsis* 属、*Alcaligenes* 属、*Brevibacterium* 属、*Burkholderia* 属、*Staphylococcus* 属の分解例も存在する。また多くの細菌は無塩素化、1 価あるいは 2 価の DD、DF に対しては良好な分解結果が報告されているが、3 価以上の高塩素化のダイオキシン類に関しては、分解時間、分解率が悪くなる傾向にある。

また無塩素置換のダイオキシンである DD、DF については、中間生成物の同定もおこなれており、分解経路が確認されている。図 2-1 に現在確かめられている分解経路を示す²³⁾。A はビフェニル分解経路とジベンゾフランの共酸化による不完全分解経路を示している。B はフルオレンの不完全分解経路、C はジフェニルエーテル、ジベンゾパラダイオキシン、ジベンゾフランの分解経路である。現在ジベンゾパラダイオキシン、ジベンゾフランの分解経路として確認されているのは C のパターンであり、サリチル酸とカテコールを経由して分解されることが明らかになっている。

(2)細菌による嫌氣的分解

嫌氣的分解に関しては、現在のところ特定の微生物は同定されていないようである²⁴⁾。いずれの実験もダイオキシン類によって汚染された土壌を用いた実験である。表 2-2 にこれまでの報告例を示す。好氣的分解に比べると分解速度は遅いのが特徴である。嫌気状態では、ダイオキシン類の塩素の脱塩素反応によって無害化が行われるが、その分解経路はこれまで報告されているのものには、図 2-2²⁷⁾、2-3²³⁾のようなものがある。8 価のダイオキシン類は、場合によっては、2,3,7,8-TCDD を経由して脱塩素化される場合もある。また最終的には、1 塩素置換のダイオキシン類以上は脱塩素化反応は生じない。

(3)白色腐朽菌による好氣的分解

最後に白色腐朽菌による分解報告例を表 2-3 にまとめる。白色腐朽菌は木材の主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンのうちリグニンを分解できる菌である³⁰⁾。表より低塩素化のダイオキシン類にその分解効果が確かめられるのみであったが、高塩素置換のダイオキシン類も分解するという報告が Takada³⁰⁾によりなされている。2,3,7,8-