

19990625

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 11 年度報告書

平成 12 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

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 11 年度報告書

平成 12 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	5
I 序論	9
1. 研究背景	9
1. 1 ダイオキシンに関する国の動向	9
1. 2 廃棄物関連のダイオキシン類の対策事例について	16
2. 研究目的	21
2. 1 本プロジェクトの研究フレームと昨年度の研究レビュー	21
2. 2 今年度の研究目的	22
II 微生物によるダイオキシン分解実験	27
1. 好熱菌によるダイオキシン分解メカニズムの解明	27
1. 1 分解副生成物の検討	27
1. 1. 1 目的と研究の背景	27
1. 1. 2 方法	30
1. 1. 3 結果及び結論	31
1. 2 好熱菌ダイオキシン分解と遺伝子解析	35
1. 2. 1 研究目的	35
1. 2. 2 研究方法	35
1. 2. 3 研究結果	38
1. 2. 4 考察	41
1. 2. 5 結論	44
2. 新規ダイオキシン類分離株及びコプラナ PCB 分解菌によるダイオキシン類の分解	47
2. 1 研究目的	47
2. 2 実験材料及び実験方法	47
2. 2. 1 使用した菌体	47
2. 2. 2 分解菌の同定	47
2. 2. 3 各種ダイオキシン類の生分解試験	48
2. 3 結果及び考察	51
2. 3. 1 PCB 分解菌の同定	51
2. 3. 2 分解菌によるダイオキシン類及び PCB 等の分解試験	51
2. 4 考察及び今後の課題	55
3. 新規高塩素ダイオキシン類分解菌の分離	59
3. 1 要旨	59
3. 2 緒論	59
3. 3 実験材料と方法	60
3. 4 結果と考察	61

III 実用化に向けたプロセス化の検討	65
1. 前処理技術の検討	65
1.1 総括	65
1.2 ダイオキシン類汚染土壌の溶媒抽出処理方法	70
1.2.1 要旨	70
1.2.2 緒論	70
1.2.3 実験材料と方法	71
1.2.4 結果と考察	73
1.3 土壌から抽出後ダイオキシン類の高圧水銀ランプによる分解の可能性	83
1.3.1 緒論	83
1.3.2 実験材料と方法	83
1.3.3 実験結果と考察	86
2. 活性汚泥によるダイオキシン類の分解処理	97
2.1 要旨	97
2.2 緒論	97
2.3 実験材料と方法	97
2.4 実験結果と考察	100
3. 前処理技術と微生物分解の組み合わせ技術による浄化の検討	107
IV 今後の研究課題	111
1. プロセス化の考え方	111
1.1 リアクター設計・操作因子	111
1.2 プロセスフローの例	112
2. 今後の研究課題と研究計画	113
添付資料	
1. 環境庁情報	119
2. II-1.1 に関する添付資料	129
3. II-1.2 に関する添付資料	135
4. II-2 に関する添付資料	177
5. ダイオキシン会議、廃棄物学会発表論文	181

研究概要

A. 研究背景と研究目的

ダイオキシン類は、ジベンゾ-p-ダイオキシン、ジベンゾフラン、及びコプラナ PCB の総称であり、発ガン性や催奇形性等の影響が指摘されている化学物質である。主に廃棄物の焼却施設等で発生するこれらのダイオキシン類は、3つの経路を経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煙突より大気経路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、事故等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。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おける埋立浸出液は、迅速かつ適切に修復されなくてはならない。またダイオキシン類に対する環境基準、排水基準が設定されたことで、ダイオキシン類処理技術の開発が急務の課題となっている。

本研究の最終目標は、主に焼却施設で発生したダイオキシン類で汚染した土壤、地下水、そして不適正埋立処分場の浸出水を無害化処理するために、実用的な微生物処理技術を開発することである。昨年度は、我々の単離した微生物によるダイオキシン類分解を確かめ、さらに実用的な処理プロセスの可能性をバイオリクター実験を通して確認した。そこで今年度は、以下のことを目的として研究を行った。(1)土壤中のダイオキシン類微生物処理の前処理として、土壤からのダイオキシン類抽出技術と、高塩素置換ダイオキシン類の紫外線(UV)酸化処理技術の検討、(2)微生物によるダイオキシン分解メカニズム解明のため、新規に単離された菌体とこれまで確認された菌体によるダイオキシン類分解試験と酵素・遺伝子解析、(3)処理プロセスの実用化のための、K 汚泥(実働の最終処分場浸出水処理施設から採取)を用いた実験室スケールでのバイオリクター実験とダイオキシン類分解特性を明確化、及び分解を促進するための操作条件の検討。

B. 研究方法

(1)の前処理方法の検討では、能勢の汚染土壤(8,000~10,000 pgTEQ/g)3.6g と各溶媒(エタノール、メタノール、アセトン、トリトン X100 溶液) 36mL を容量 50mL のテフロンチューブに入れ、回転振とう器で振とうする(27.5rpm/min)。振とう後、固液分離し固相、液相それぞれのダイオキシン類濃度の測定を行う。振とう時間、温度、溶媒比による抽出率の変化を確認した。UV 酸化処理技術の検討においては、高圧紫外線ランプ(10.25mV/cm²、主要波長 365nm) 搭載の約 2L の反応容器内に、最終処分場浸出水処理施設の硝化処理後の処理水にダイオキシン類を任意濃度になるように添加した試料水を入れ、一定時間 UV 照射する。(2)の酵素・遺伝子解析では、好熱菌に対しては、16S リボソーム RNA 塩基配列の決定、相同性検索を行うことにより変異株のライブラリー化を行う。さらにプラスミド DNA の精製、クローニング、塩基配列の決定を行うことにより、ダイオキシン類分解に関連する可能性のある遺伝子配列の検討を行った。また、新規株の分解特性の把握として、バッチによる無塩素置換ジベンゾ-p-ダイオキシン及び 1 塩素置換ダイオキシンの分解実験、そして焼却灰浸出水中ダイオキシン類分解実験も試みた。さらに、K 汚泥から単離するこ

とができた菌に対しても、バッチ実験により高塩素置換のダイオキシン類を対象に分解実験を行った。(3)のリアクター実験では、昨年度の 15L 容のバイオリアクター実験結果から、ダイオキシン類分解の詳細を明らかにするため K 汚泥(脱窒汚泥)が入った実働体積 500mL 容量のカラム形リアクター (5 本) を用い、脱窒条件にコントロールし、初期ダイオキシン類濃度に変化を与えて(高塩素置換ダイオキシン類対象、初期濃度：0~190ng/500mL)、ダイオキシン処理能力の検討を行い、更にダイオキシン類を逐次添加する連続実験を行った。

C. 結果と考察

(1)の抽出実験より、室温におけるエタノール、メタノール、アセトンの抽出率は同程度で、トリトン X100 (濃度：0.1%、0.01%、0.001%) の抽出率は低かった。このうちメタノールは毒性が強いことを考慮すると、エタノールが抽出溶媒として適当であると判断した。さらに抽出時間、抽出温度、溶媒比の検討を現在行い、溶媒比 80%、1 分間 70°C で攪拌することにより 95%のダイオキシン類が土壌より抽出されることが確かめられた。

UV 酸化処理実験では、高塩素置換のダイオキシン類の脱塩素反応を確認することができ、約 90 分で分解が平衡に達することが分かった。次に 90 分の照射時間で、ダイオキシン類初期濃度を 200~1000ng/L に変化を与えて UV 酸化を行った結果、平均して 80~90%の分解が確認されたが、初期濃度 400ng/L 以上ではダイオキシン類未分解物が無視できないことが分かった。そこで、この未分解物に対して微生物分解を試みたところ、未分解物の 80%のダイオキシン類を分解することが確かめられた。これより、高濃度で汚染された土壌から迅速にダイオキシン類を抽出し、さらに UV 分解による低塩素化処理を経て、微生物分解で完全無害化を行うといった処理プロセスの可能性を示すことができた。

(2)の酵素・遺伝子解析に関しては、好熱菌の 16S リボソーム RNA 塩基配列と相同性検索の結果を用いて、発見当時の原株と変異株をデータベース化し、菌株名を系統的に統一した。このうち、ダイオキシン類を分解したのは、SH2BJ4HB1040、SH2BJ2HB1002、SH2BJ3HB1030 であった。さらにプラスミド DNA の精製、クローニング、塩基配列の決定を試み、ダイオキシン類を分解しない SH2AJ1HA1001 には 1 万 8 千塩基の長さのプラスミドが確認され、ダイオキシン類分解が確認された SH2BJ2HB1002 (3 万 8 千塩基)、SH2BJ3HB1030 (3 万 5 千塩基) のプラスミドは、制限酵素 EcoRI、HindIII で切断しそのバンドパターンをみると、両者が異なることが分かった。また SH2AJ1HA1001 のプラスミド pSA101 の DNA を pUC19 ベクターに組み込み、ライブラリーを作成し、各クローンの DNA 塩基配列を決定したところ、本プラスミドは好熱菌 *B. stearothermophilus* の耐熱性プラスミド pTB19 と 80%の相同性を示した。また *B. stearothermophilus* に存在する 1,4- α -glucan-branching enzyme をコードする遺伝子 DNA (細胞壁を合成する酵素遺伝子) と 100%相同性が見られた。つまり、プラスミド上に生理機能を担う重要な遺伝子が存在すること、またダイオキシン類を分解する *Sphingomonas* 属の遺伝子検索の結果から呼吸に関する酵素群がダイオキシン類分解に関与しているとの報告から、好熱菌のプラスミド上にダイオキシン分解に寄与する遺伝子配列がコードされている可能性が示唆された。また好熱菌による無塩素置換のジベンゾ-p-ダイオキシンの分解代謝物の同定を試みたところ、これまでに数例分解代謝物として報告のあるカテコールのピークが認められなかった

ことから、これまでの報告とは異なる経路でダイオキシン類を分解する可能性が示唆された。これらの結果は、微生物によるダイオキシン類分解メカニズムの解明に大きく寄与する知見であると考えられる。

次に、自然環境中より単離した新規株を用いたバッチ実験により無塩素置換ジベンゾ-p-ダイオキシンを48時間で85%、1塩基ダイオキシンを6日で70%分解することが確認された、さらにこの新規株により焼却灰浸出水中のダイオキシン類も含む他の化合物のピークの減少が確認された。

K汚泥から単離した微生物 *Acremonium sp.*により、これまで微生物分解が困難、或いは分解しても速度の遅かった高塩素置換ダイオキシン類 (100ng/mL) を4日間で約80%分解することを確かめた。このことは、UV照射等の前処理工程無しに処理プロセスが構築できる可能性を示唆している。また、我々の単離した *Acremonium sp.*は、液中から単離された微生物であるため、今後の液相分解を中心としたプロセス化に大きく貢献できると考えられる。従来より、2週間程度で高塩素置換ダイオキシン類を70~80%分解する白色腐朽菌が知られており、焼却飛灰との混合状態でダイオキシン類を分解したとの報告もある。このように白色腐朽菌は有望な菌ではあるが、木材腐朽菌なので我々の想定している液相中での応用には弱いと判断している。

(3)のK汚泥を用いたカラム形リアクター実験では、1ヶ月の培養で、初期濃度190ng/500mLの高塩素置換ダイオキシン類を100%近く分解することが分かった。また初期濃度600ng/500mLに設定し分解速度について検討したところ、1週間でほぼ100%のダイオキシン類が分解され、浸出水中のダイオキシン類の処理に十分な効果を示した。さらに、連続処理の可能性を検討するため1週間に一度500ng/500mLの高塩素置換ダイオキシン類を添加する実験を行った結果、ほぼ全量のダイオキシン類の分解が可能であり、分解能力が低下することなくほぼ1ヶ月間運転を継続することができた。

D. 結論

(1)の目的に関して、

①汚染土壌からの抽出実験では、エタノール、メタノール、アセトン、トリトンX100から溶媒選定した結果、エタノールが適当であり、溶媒比80%、温度70°C、1分間の抽出操作で4価以上のダイオキシン類を95%抽出することができた。

②高塩素置換ダイオキシン類の紫外線 (UV) 酸化処理技術の検討では、本研究で用いた高圧紫外線ランプにより、高塩素置換ダイオキシン類の脱塩素化が確認された。さらにUV処理後の残存ダイオキシン類の微生物分解も確認することができた。

これらの結果より、高濃度に汚染された土壌から迅速にダイオキシン類を抽出し、さらにUV分解による低塩素化処理を経て、微生物分解で完全無害化を行うといった処理プロセスの可能性を示すことができた。

(2)の目的に関して、

③ダイオキシン類を分解する好熱菌の遺伝子解析を行うことにより、プラスミド上にダイオキシン類分解に関連のある遺伝子配列がコードされている可能性が示唆された。

④好熱菌による無塩素置換ジベンゾ-p-ダイオキシンの分解実験を行ったところ、従来とは

異なる分解経路の存在が示唆された。これらの結果より、微生物によるダイオキシン類の分解メカニズムの解明（分解経路、分解酵素等）につながる重要な知見を得ることができた。

⑤自然環境中から単離された新規株を用いたバッチ実験を行い、浸出水中のダイオキシン類が分解されることを確認した。

⑥K 汚泥から単離した微生物 *Acremonium* sp.により、これまで微生物分解が困難であった高塩素置換ダイオキシン類を4日間で約80%分解することを確認した。従来微生物分解が困難であった高塩素置換ダイオキシン類を分解する菌を水中に生息する微生物群から単離できたことで、低塩素化等の前処理工程無しでダイオキシン類処理プロセスを構築できる可能性を示すことができた。

最後に(3)の目的に対して、

⑦K 汚泥を用いたカラム形リアクター実験により、水中のダイオキシン類分解の連続処理の検討に必要な分解能力、分解速度等の基本的な条件を明らかにし、連続分解処理を行えることを示した。

今後、実用的な処理プロセスを構築するためには、酵素反応条件、及びその酵素を生成する遺伝子解析を通じて、微生物分解メカニズムの解明を行い、そしてこれらの作業を通じて処理プロセスの操作条件を明確にすることが、ベンチスケールのリアクター実験を行う前に必要であることが今年度の研究を通じて明らかになった。本年度は3年計画の2年目にあたる。そこで最終年度は、ダイオキシン類分解酵素特性の把握、遺伝子解析を中心とした研究を行い、その分解メカニズムを考慮した上でリアクターの操作条件を明確にし、さらに実用的なダイオキシン類処理プロセスの提案を行っていく予定である。

E 研究発表

Bacterium capable of biodegradation of dioxin-like substances, Sadayori Hoshina, David H. Figurski, I. Bernard Weinstein, Hiroshi Gohda and Tohru Furuichi, *Organohalogen Compounds*, vol.40, pp503-505, 1999

First step toward biodegradation of dioxins by means of a reactor, Kunichika Nakamiya, Sadayori Hoshina, Ikuo Souta, Kazuei Ishii and Tohru Furuichi, *Organohalogen Compounds*, vol.40, pp535-538, 1999

PCB分解菌によるダイオキシン類の分解とその特徴, 惣田 晃夫、古市 徹、石井一英、中宮邦近, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 886-888, 1999

バイオリアクターによるダイオキシン類分解, 中宮邦近、石井一英、古市 徹、保科定頼、惣田 晃夫, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 880-882, 1999

好熱菌によるダイオキシン類分解実験および遺伝子解析, 保科定頼、河野 緑、郷田浩志、古市 徹, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 883-885, 1999

F 知的所有権の取得状況

特になし

本報告書の構成

本報告書の構成を図に示す。本報告書は I 部から IV 部で成り立っている。

第 I 部では、研究背景としてダイオキシン類に関する国の取り組み等についてまとめるとともに、昨年度の研究レビューを行い、研究目的について述べた。

本プロジェクトの最終的な目的は、廃棄物起因のダイオキシン類の実用的な微生物処理技術の開発である。そのため、研究フレームをダイオキシン類の微生物分解メカニズムを遺伝子、酵素反応レベルから解明を行う基礎的検討部分と、そして具体的なプロセス化の検討を行うための応用的検討部分とに分けて研究を進めてきた。

第 II 部では、基礎的検討として昨年度からの継続である好熱菌の分解メカニズムの解明を、分解代謝物の解析と遺伝子解析により検討を行った。そして新規分離株菌も含めたコブラナ PCB 分解菌によるダイオキシン類の分解実験を行った。さらに、これまで高塩素置換のダイオキシン類に関しては微生物分解が困難であると言われてきたが、新規に高塩素置換のダイオキシン類を分解することのできる菌を分離することができたので、その菌体特性について述べている。

第 III 部では、応用的な検討として、汚染土壌の浄化を対象とした場合、液相に抽出した方が後段の処理プロセスが効率的であるとの考えから、土壌からの溶媒抽出処理方法の検討を行い、さらに高塩素置換ダイオキシン類の低塩素化を目的とした高圧水銀ランプによる分解の可能性を検討した。次に、活性汚泥によるダイオキシン分解処理実験を行い、分解速度、連続処理の可能性の検討を行った。そして前処理技術と微生物処理の組み合わせ技術による浄化の検討を行った。

第 IV 部では、今後の研究課題として、現段階におけるプロセス化のイメージを検討するとともに、来年度に向けた研究課題について述べている。

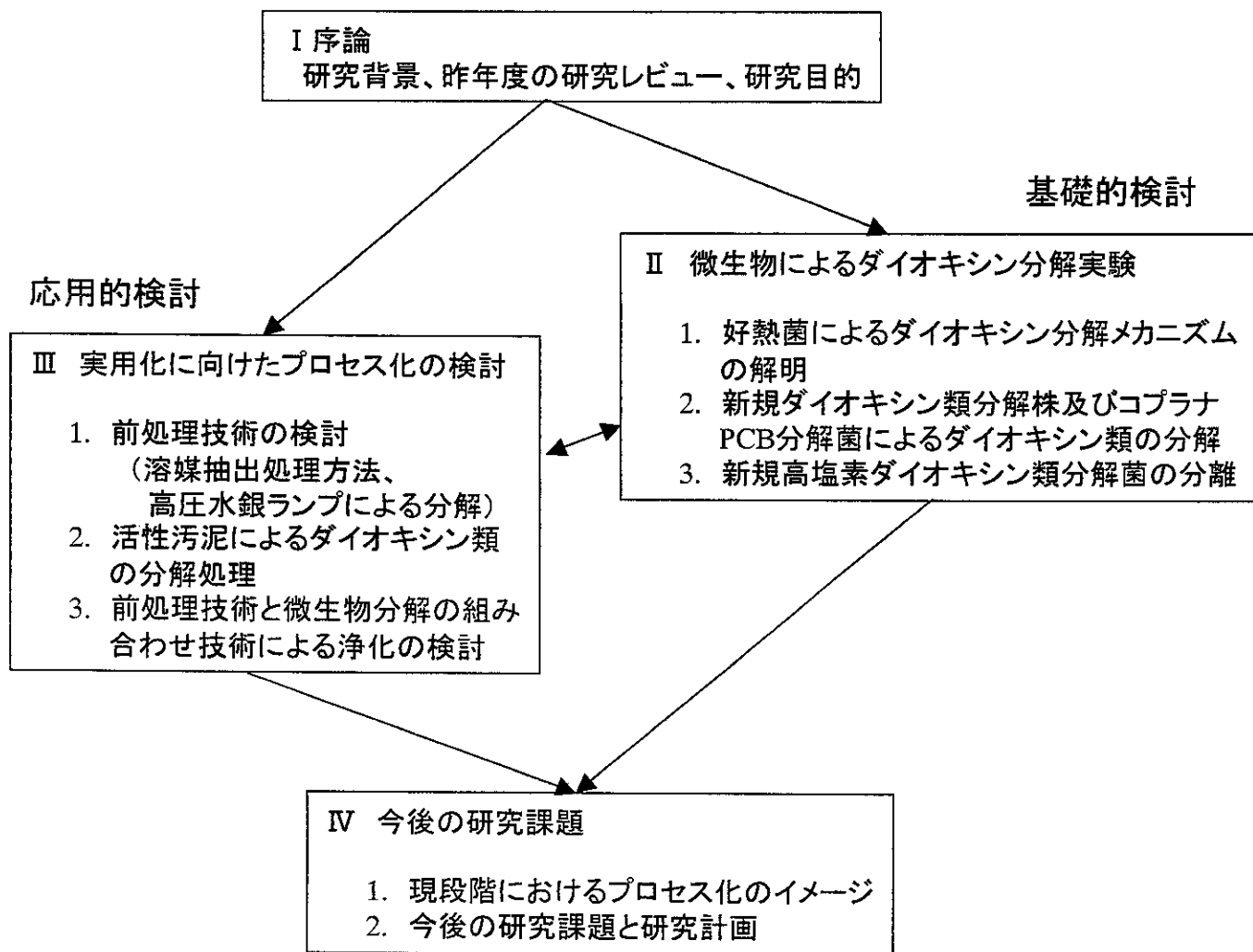


図 本報告書の構成

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」プロジェクトメンバー

主任研究者	北海道大学大学院工学研究科 廃棄物管理工学研究室	教授	古市 徹
研究分担者	東京慈恵会医科大学 臨床検査医学講座	講師	保科定頼
	神奈川県環境科学センター 環境工学部	専門研究員	惣田昱夫
	東和科学（株）技術研究所	主任研究員	郷田浩志
	前田建設工業（株）技術研究所	課長代理	小口深志
	（株）クボタ 環境研究部	課長	寺尾 康
研究協力者	北海道大学大学院工学研究科 廃棄物管理工学研究室	助教授	東海明宏
	同	助手	石井一英
	日本食品衛生協会 リサーチレジデント		中宮邦近 （北大勤務）
	前田建設工業（株） 新規事業部	部長	井上孝也
	建設本部建築部 （株）クボタ	次長	上原康行
	上下水プラント技術第二部	部長	川西敏雄
	同	副部長	堀井安雄
	環境研究部	課長補佐	南 宏和
	同		吉崎耕大

厚生科学研究
「ダイオキシン微生物処理技術の研究」プロジェクト会議
開催日時

回	日時	場所	議事
第5回	平成11年5月14日	北海道大学	<ul style="list-style-type: none"> ・平成10年度事業実績報告書について ・平成11年度研究計画、研究分担、分担費について ・平成10年度研究報告書原案について ・報告書の締切等について ・その他
	平成11年9月12日～ 9月17日	イタリア ベ ニス	ダイオキシン会議'99開催 (保科、郷田、中宮、石井出席)
第6回	平成11年9月24日	北海道大学	<ul style="list-style-type: none"> ・中間報告と今年度の詳細計画 ・ダイオキシン会議'99の報告 ・諸連絡
第7回	平成11年12月15日	(株)クボタ	<ul style="list-style-type: none"> ・平成11年度の研究成果(その1)と最終年度の計画 ・継続申請書に反映すべき点について ・3年終了後の第2期に向けての研究提案について ・その他
	平成12年2月15日	東京(虎ノ門)	平成10年度生活安全総合研究成果報告会
第8回	平成12年3月2日	(株)クボタ	<ul style="list-style-type: none"> ・平成11年度の研究成果(その2)と最終年度の計画 ・報告時目次(案)について ・3年終了後の第2期に向けての研究提案について ・イベントの開催について(外国人招へい事業等) ・その他

1 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. 研究背景

1. 1 ダイオキシンに関する国の動向

平成 11 年度は、ダイオキシン対策推進基本指針¹⁾(平成 11 年 3 月 30 日、ダイオキシン対策関係閣僚会議で決定)に基づいて数多くの取り組みが国を中心に行われた(表 1-1 参照、添付資料には環境庁が報道発表を行ったリスト²⁾を掲載している)。基本指針には、基本的な考え方を示した上で、緊急に講ずべきダイオキシン対策として

1. 耐容 1 日摂取量の見直しを始め各種基準等の整備
2. ダイオキシン類の排出削減対策等の推進
3. ダイオキシン類に関する検査体制の整備
4. 健康及び環境への影響の実態把握
5. 調査研究及び技術開発の推進
6. 廃棄物処理及びリサイクル対策の推進
7. 国民への的確な情報提供と情報公開
8. 国際貢献

を掲げている。また 1999 年 7 月 12 日には、「ダイオキシン類対策特別措置法」³⁾が制定された。以下にこれらの動向の中で、特に重要なものを整理する。

表 1-1 平成 11 年度のダイオキシン類に対する国の取り組み(1)

年 月	発表内容	発表主体	備考
1999 年 3 月	ダイオキシン対策推進基本指針		
1999 年 3 月 26 日	豊能郡美化センター労働者の血中ダイオキシン類濃度等の調査結果について	労働省労働基準安全衛生部化学物質調査課	被爆の原因が焼却灰等に由来する粉じんの吸入や接触によるものと考えられたが、健康影響は確認されなかった。
1999 年 3 月 29 日	平成 10 年度ダイオキシン類長期大気曝露影響調査結果について(第一次報告)	環境庁大気保全局	大阪府能勢町と埼玉県地域を対象

表 1-1 平成 11 年度のダイオキシン類に対する国の取り組み(2)

年 月	発表内容	発表主体	備考
1999 年 6 月	ダイオキシンの耐容一日摂取量(TDI)について	環境庁中央環境審議会環境保険部会、厚生省生活環境審議会、食品衛生調査会	4pg/kg/日と決定
1999 年 6 月 25 日	ダイオキシン排出抑制対策検討会第二次報告	環境庁ダイオキシン排出抑制対策委員会	インベントリー、排出削減対策のあり方、コプラナーPCB対策等
1999 年 7 月 7 日	廃棄物の最終処分場周辺におけるダイオキシン類調査結果について	環境庁 最終処分場環境保全対策検討会	
1999 年 7 月 7 日	一般廃棄物最終処分場の適正化調査結果について	厚生省 水道環境部環境整備課	
1999 年 7 月 14 日	土壌中のダイオキシン類に関する検討会(第一次報告)の取りまとめ及びダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準の設定等の諮問について	環境庁 水質保全局土壌農業課 土壌中のダイオキシン類に関する検討会	暫定的なガイドライン値として、対策をとるべきダイオキシン類濃度を1000pg-TEQ/g (Co-PCB含む)を提案
1999 年 7 月	ダイオキシン類対策特別措置法成立		
1999 年 8 月 31 日	平成 10 年度ダイオキシン類長期大気曝露影響調査の結果(第二次報告)について	環境庁大気保全局	
1999 年 9 月 24 日	ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について(平成 10 年度実施)	環境庁	
1999 年 9 月 24 日	廃棄物の減量化の目標値について	環境庁水質保全局 海洋環境・廃棄物対策室	一般廃棄物、産業廃棄物とも、排出抑制、再生利用の推進に努め、最終処分量を平成 22 年度までに平成 8 年度の半分に削減する。
1999 年 11 月	廃棄物焼却施設から排出されるばいじん等の処理基準及び最終処分場の維持管理基準等のあり方について(案)	厚生省生活環境審議会廃棄物処理部会ダイオキシン対策技術専門委員会	ばいじんの埋立基準値 3ng-TEQ/g

表 1-1 平成 11 年度のダイオキシン類に対する国の取り組み(3)

年 月	発表内容	発表主体	備考
1999 年 11 月 2 日	「ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準の設定等について」及び「ダイオキシン類土壌汚染対策地域の指定の要件について」に係る中央環境審議会答申(案)に対する意見の募集について	環境庁水質保全局	土壌環境基準値 (対策が必要な値) 1000pg-TEQ/g 調査が必要な値 250pg-TEQ/g
1999 年 11 月 25 日	ダイオキシン類汚染土壌浄化技術の選定結果について	水質保全局土壌農薬課	溶融固化法 BCD 法 超臨界水酸化法 メカノケミカル法 真空加熱分解法 バイオレメディエーション法
1999 年 12 月 10 日	「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく廃棄物の最終処分場の維持管理基準の設定等について」に係る中央環境審議会の答申について	環境庁水質保全局企画課海洋環境・廃棄物対策室	放流水の公共用水域の排出基準値 10pg-TREQ/L と設定。 放流水、及び近傍の地下水中のダイオキシン類の濃度について測定を義務づけ。
1999 年 12 月 10 日	今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第五次答申)(大気の汚染に係るダイオキシン類の環境基準及び排出抑制対策のあり方)	環境庁中央環境審議会	大気環境基準 0.6pg-TEQ/m ³ 排出規制 特定施設の設定 排出基準の設定
1999 年 12 月 10 日	「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁に係る環境順の設定、特定施設の指定及び水質排出基準の設定等について」に係る中央環境審議会の答申について	環境庁水質保全局海洋環境・廃棄物対策室	公共用水域及び地下水の水質環境基準：年間平均値 1pg-TEQ/L 排出規制 特定施設の指定 排出基準の設定

表 1-1 平成 11 年度のダイオキシン類に対する国の取り組み(4)

年 月	発表内容	発表主体	備考
1999 年 12 月 27 日	ダイオキシン類の人体、血液、野生生物及び食事中の蓄積状況等について(平成 10 年度調査結果)	環境庁環境保健部 環境安全課	一般地域と焼却施設周辺地域での血中ダイオキシン類濃度の有意さは認められなかった。
1999 年 12 月 27 日	ダイオキシン対策特別措置法施行規則及びダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁及び土壌汚染に係る環境基準について	大気保全局企画課 大気保全局大気規制課 水質保全局水質管理課 水質保全局水質規制課長 水質保全局土壌農薬課	環境基準の設定、2000 年 1 月 15 日から適用

(1) ダイオキシンの耐容一日摂取量(TDI: Tolerable Daily Intake)について⁴⁾

TDI のこれまでの経緯を表 1-2 にまとめる。

表 1-2 TDI のこれまでの経緯

1990 年 (平成 2 年)	WHO 欧州地域事務局専門家会 合報告書	TDI は、10pg/kg/日
1996 年 (平成 8 年)	厚生省ダイオキシンのリスクア セスメントに関する研究班	TDI は、10pg/kg/日
1997 年 (平成 9 年)	環境庁ダイオキシンリスク評価 検討会	健康リスク評価指針値とし て 5pg/kg/日
1998 年 (平成 10 年)	WHO 欧州地域事務局・国際化 学物質安全性計画(IPCS)専門 家会合	TDI は 1~4pg/kg/日。当面の 最大耐容摂取量は 4pg/kg/ 日。究極的に 1pg/kg/日未満 に低減。

日本においても、1998 年の WHO の考え方に基づき、TDI を人の体重 1kg 当たり 4pg 以下で政令で定める値とすることに決定した(但し、ダイオキシン類の定義は、PCDD+PCDF+Co-PCB)。

(2) ダイオキシン類の発生源としてインベトリー調査⁵⁾

この調査により、平成 9 年の我が国のダイオキシン類の年間排出量は、6,330~6,370g-TEQ、平成 10 年は 2,900~2,940g-TEQ と推定された。内訳は、表 1-3 に示すように一般廃棄物焼却施、産業廃棄物焼却施設の占める量が多く、平成 9 年で約 89%、平成 10 年度で約 79%であった。大気汚染防止法及び廃棄物処理法に基づき、平成 9 年 12 月以降、廃棄物焼却施設等については新設の施設からの排ガス濃度について基準が適用されており、既設の施設についても平成 10 年 12 月から基準が適用されている。これらを反映して、ダ

表 1-3 PCDD+PCDFの排出量の目録(排出インベントリー)

発生源	排出量		備考	
	平成9年	平成10年	平成9年	平成10年
一般廃棄物焼却施設	4,320	1340	1	4
水	→	水		6
産業廃棄物焼却施設	1,300	960	6	4
水	→	水		6
未規制小型廃棄物焼却炉(事業所)	→	325~345		6
火葬場	1.8~3.8	←	5	
製鋼用電気炉	187	114.7	2	7
製紙業				
(KP回収ボイラー)	1.7	←	2	
(汚泥焼却炉、スラッジボイラー)	2.8	←	2	
水	0.4	水	2	6
塩化ビニル製造業	→	0.6		3
水	0.35	水	3	6
セメント製造業	→	1.86		3
鉄鋼業焼結工程	118.8	100.2	3	7
鋳鍛鋼製造業	→	1.4		3
銅一次製錬業	→	4		3
鉛一次製錬業	→	0.05		3
亜鉛一次製錬業	→	0.3		3
銅回収業	→	0.05		3
鉛回収業	→	1		3
亜鉛回収業	34	16.4	3	7
貴金属回収業	→	0.02		3
伸銅品製造業	→	5.316		3
アルミニウム合金製造業	15.7	14.3	3	7
アルミニウム圧延業				
(軽金属圧延工程等)	→	1.6		3
水	0.3	水	3	6
(押出専用工程)	→	0.05		3
電線・ケーブル製造業	→	1.89		3
アルミニウム鋳物・ダイカスト製造業	→	0.21		3
電気業火力発電所	→	2.4		3
たばこの煙	0.075~13.2	0.079~13.9	6	6
自動車排出ガス	2.14	←	6	
最終処分場	水	水		6
合計	6330~6370	2900~2940		

- 1:平成9年1月厚生省推計
- 2:平成9年5月通商産業省推計
- 3:平成10年11月通商産業省推計
- 4:平成11年4月厚生省推計
- 5:平成11年5月厚生省推計
- 6:平成11年6月環境庁推計
- 7:平成11年6月通商産業省推計

イオキシシキ類排出量の全体量は低くなっている。

また、排出量のみでの評価であるが、環境への蓄積量に関する知見は不足しており、土壌汚染の実態や、堆積物中の含有量、生物含有量、最終処分場における蓄積量等の実態調査は不十分であるとする。

(3) 環境中のダイオキシシキ類濃度

1999年9月24日に発表された「ダイオキシシキ類緊急全国異性調査結果について（平成10年度実施）」⁶⁾では、全国約400地点（媒体によって異なる）で、大気（夏、秋、冬及び春の4回測定）、降下ばいじん（夏及び冬の2回測定）、公共用水域水質（夏の1回測定、但し、発生源周辺のみ夏及び冬の2回測定）、地下水質（夏の1回測定）、公共用水域底質（夏の1回測定）、土壌（夏の1回測定）及び水生生物（秋の1回測定）の各媒体について、ダイオキシシキ類（Co-PCB類は一部地点で測定）の濃度を測定した。その結果を表1-4に示す。

各地点分類（発生源周辺、大都市地域、中小都市及びバックグラウンド）のダイオキシシキ類濃度レベルについて比較すると、大気、降下ばいじんなどで発生源周辺、大都市、中小都市、バックグラウンドの順で低くなる傾向にあった。またバックグラウンドではほぼ全媒体について他の地点よりも低い傾向にあった。地下水質については、全体的に低濃度レベルにあり、各地点分類で濃度レベルに差異は認められなかった。水生生物に関しては、Co-PCB類の占める割合が他の媒体よりも大きい傾向にあった。

環境基準との比較においては、大気、公共用水域で超過するケースが見られる。土壌に関しては、最大でも110pg-TEQ/gと、調査を必要とする基準値よりも低いが、局地的な汚染は存在すると思われる。

表1-4 ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について（平成10年度実施） 平成11年9月24日 環境庁

		PCDD+PCDF (4季節の平均)					ダイオキシン類 (4季節の平均)				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
大気 pgTEQ/m ³	全体	387	0.22	0.15	0	1.8	100	0.23	0.17	0.0017	0.70
	発生源周辺	138	0.25	0.17	0.00030	1.8	64	0.25	0.19	0.015	0.70
	大都市地域	118	0.22	0.15	0.00050	1.1	26	0.21	0.18	0.0050	0.53
	中都市地域	118	0.18	0.13	0	0.86	6	0.20	0.15	0.0017	0.66
	バックランド	7	0.013	0.0062	0	0.067	4	0.021	0.0058	0.0018	0.071
	沿道	3	0.44	0.60	0.00093	0.72					
	沿道後背地	3	0.44	0.61	0.014	0.70					
	平成2~9年度	328	0.50	0.38	0	3.3					

大気環境指針値(0.8)を超過した地点は、発生源周辺2地点、大都市地域2地点、中都市地域1地点

		PCDD+PCDF (2季節の平均)					ダイオキシン類 (2季節の平均)				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
降下ばいじん pgTEQ/m ² /日	全体	205	21	17	0.20	170	103	21	18	0.34	66
	発生源周辺	79	25	21	0.40	170	48	23	21	1.9	54
	大都市地域	59	19	16	0.22	50	28	23	23	0.82	53
	中都市地域	59	18	14	0.29	62	20	19	11	0.92	66
	バックランド	7	4.1	3.8	0.20	8.6	7	4.4	3.8	0.34	8.6
	沿道	1	23								
	これまで調査	26	40	32	0.67	100					

		PCDD+PCDF					ダイオキシン類				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
公共用水域水質 pgTEQ/L	全体	204	0.36	0.089	0	12	204	0.40	0.11	0.0014	13
	発生源周辺	79	0.47	0.11	0.00038	12	79	0.54	0.13	0.0052	13
	大都市地域	59	0.35	0.11	0	3.7	59	0.38	0.14	0.0044	3.8
	中都市地域	59	0.25	0.065	0.00015	3.5	59	0.29	0.080	0	3.5
	バックランド	7	0.041	0.011	0.000065	0.13	7	0.047	0.014	0.0014	0.14
	これまで調査	315	0.33	0.014	0	19	7	6.8	6.4	0.47	19

発生源周辺のみ2季節の平均

		PCDD+PCDF					ダイオキシン類				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
地下水質 pgTEQ/L	全体	243	0.086	0.0073	0	5.3	188	0.081	0.011	0	5.4
	発生源周辺	118	0.088	0.0068	0	4.00	64	0.056	0.0092	0.00015	0.59
	大都市地域	59	0.036	0.0082	0	0.45	59	0.048	0.013	0.00031	0.47
	中都市地域	59	0.14	0.0088	0	5.3	59	0.14	0.012	0	5.4
	バックランド	7	0.032	0.00015	0	0.12	6	0.041	0.015	0.00092	0.13
	これまで調査	62	0.12	0.011	0	3.9					

高濃度地点の地下水は明らかに飲用には不向きな水であり、SSが多かった。

		PCDD+PCDF					ダイオキシン類				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
公共用水域底質 pgTEQ/g-dry	全体	205	6.8	0.23	0	230	205	7.7	0.41	0	260
	発生源周辺	79	7.4	0.21	0.00037	230	79	8.5	0.38	0.00087	260
	大都市地域	60	8.5	0.79	0.00035	190	60	9.6	0.90	0.14	200
	中都市地域	59	5.00	0.19	0	150	59	5.5	0.39	0.0013	160
	バックランド	7	0.75	0.028	0	4.9	7	0.75	0.033	0	4.9
	これまで調査	571	13	6.6	0	180	32	31	16	0.089	160

		PCDD+PCDF					ダイオキシン類				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
土壌 pgTEQ/g-dry	全体	344	6.2	2.3	0.00067	110	286	6.5	2.7	0.0015	61
	発生源周辺	219	6.8	2.6	0.00067	110	161	7.1	2.9	0.0015	49
	大都市地域	59	5.4	2.7	0.057	33	59	6.1	3.5	0.063	35
	中都市地域	59	5.6	1.5	0.022	61	59	6.0	1.7	0.024	61
	バックランド	7	1.7	1.3	0.13	5.6	7	1.8	1.8	0.26	5.6
	これまで調査	421	27	9.2	0	2700					

		PCDD+PCDF					ダイオキシン類				
		サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値	サンプル数	平均値	中央値	最小値	最大値
水生生物 pgTEQ/g-wet	全体	368	0.64	0.32	0	11	368	2.1	1.1	0.0022	30
	発生源周辺	118	0.82	0.39	0	8.4	118	2.3	1.3	0.065	12
	大都市地域	118	0.60	0.33	0	11	118	2.5	1.4	0.032	30
	中都市地域	118	0.51	0.26	0	4.5	118	1.7	1.0	0.0061	12
	バックランド	14	0.43	0.14	0	3.4	14	0.73	0.44	0.0022	4.1
	これまで調査	436	0.68	0.17	0	11	8	3.1	1.4	0.29	16

(4) ダイオキシン特別対策措置法に基づく環境基準等の設定

1999年7月12日に成立した「ダイオキシン特別対策措置法」³⁾に基づき、環境基準値等が定められた⁷⁾ (平成12年1月15日施行：表1-5参照)。

表1-5 ダイオキシン類の基準

媒体	環境基準値	排出基準値
水質	1pg-TEQ/L	10pgTEQ/L
大気	0.6pg-TEQ/m ³	別表(表1-6)
土壌	1000pg-TEQ/g (要調査 250pg-TEQ/g)	—
ばいじん	—	3000pg-TEQ/g

表1-6 ダイオキシン類に係る特定施設及び排出基準値

特定施設の種類の種類		新設施設の排出基準	季節施設の排出基準		
			H12.1-H12.12	H13.1-H14.11	H14.12
廃棄物焼却炉(燃焼能力50kg/h以上)	4t/h以上	0.1 ngTEQ/m ³ N	基準の適用を猶予	80 ngTEQ/m ³ N	1 ngTEQ/m ³ N
	2t/h-4t/h	1 ngTEQ/m ³ N			5 ngTEQ/m ³ N
	2t/h未満	5 ngTEQ/m ³ N			10 ngTEQ/m ³ N
製鋼用電気炉		0.5 ngTEQ/m ³ N		20 ngTEQ/m ³ N	5 ngTEQ/m ³ N
焼結施設		0.1 ngTEQ/m ³ N		2 ngTEQ/m ³ N	1 ngTEQ/m ³ N
亜鉛回収施設		1 ngTEQ/m ³ N		40 ngTEQ/m ³ N	10 ngTEQ/m ³ N
アルミニウム合金製造施設		1 ngTEQ/m ³ N		20 ngTEQ/m ³ N	5 ngTEQ/m ³ N

注) 廃棄物焼却炉については、酸素濃度12%補正、焼結施設については酸素濃度15%補正を行うこととする。

1.2 廃棄物関連のダイオキシン類の対策事例について

(1) 最終処分場(厚生省、環境庁)

厚生省が取りまとめた、不適正最終処分場の周辺地下水等の調査結果⁸⁾をについて示す。任意の調査であったダイオキシン類に関しては250施設からの報告があり、表1-7に示すように埋立地溜まり水で高濃度で検出されている例や、地下水でも1pg-TEQ/Lを越える例が報告されているが、サンプリング方法に問題が残されており、処分場起因のダイオキシン類かどうかの検討を今後行っていくべきであるとしている。