

オゾン発生装置によるダイオキシン  
含有ホウレンソウの除去に関する報告書

平成11年 7月25日

三 雄 (株)

玉川大学 環境科学

早稲田大学 地球環境改善

大 友 俊 允

# 分析証明書

依頼者住所 大阪市淀川区

氏名又は名称 三雄(株)堀 日出雄

供試品名：東村山ホウレン草栽培農家(ダイオキシン汚染ホウレンソウ)

平成11年 6月25日に依頼のあった検体につき厚生省生活衛生局企画可監修「ダイオキシン検査指針」による野菜中のダイオキシン測定法によって、野菜中のダイオキシンのオゾンによる除去能力について証明する。

---

1)

	オゾン処理時間(分)					
	0		30		60	
	野菜中	処理上清	野菜中	処理上清	野菜中	処理上清
厚木ホウレンソウ	2 pg <sup>2)</sup>	2pg	0.8pg	0.4pg	0.6pg	0.1pg
東村山ホウレンソウ	12pg	11pg	3pg	5pg	0.2pg	0.1pg
高崎ホウレンソウ	0pg	0pg	0pg	0pg	0pg	0pg

---

1) ソレイユ-2型

2) ガスマススペクトロ法

以上の結果から、今回の各地のホウレンソウサウサンプルの処理前と処理後30分及び60分処理において、ダイオキシンの分解除去能力がオゾン処理によって認められた

平成11年 7月25日

玉川大学 農学部 大学院・学術研究所 環境科学研究室

分析責任者 教授 大友 俊允

表1・2 ダイオキシン類に関する国際毒性等価係数 (I-TEF)

PCDD 異性体	I-TEF 値	PCDF 異性体	I-TEF 値
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDD	0.001	OCDF	0.001

(注) ほかの異性体はすべて 0

TEF は毒性評価に関する知見の蓄積により改正が続けられているが、現時点では NATO 諸国の共同研究に基づく国際毒性等価係数 (I-TEF) を用いることが多い。

(a) TEQ: Toxic Equivalent (毒性等量) ダイオキシン類は多くの異性体を持ち、それぞれ毒性の強さが異なる。異性体の中で最も毒性の強い 2, 3, 7, 8-TCDD の毒性を 1 とし、各異性体の毒性を毒性等価係数 (TEF) により換算した量をいう。各異性体ごとに濃度と TEF の積を求め、これを総和したものがダイオキシン類濃度の TEQ 換算値である。

(b) TEF: Toxicity Equivalency Factor (毒性等価係数) ダイオキシン類の異性体の中で最も毒性の強い 2, 3, 7, 8-TCDD の毒性を 1 としたときの各異性体ごとの毒性の強さを表した値 (I-TEF 値) であり、表 1・2 にその値を示した。その評価法には International, Nordic などがあるが、評価法によりその TEF は異なる。日本では International を用いている。

## (2) ダイオキシン類の特性と毒性

ダイオキシン類の特性と毒性を表 1・3 に示す。

# 1・3 耐容一日摂取量 (TDI)

それぞれの機関での設定を以下に示す。

## (1) 厚生省

TDI (Tolerable Daily Intake) とは、ダイオキシン類を人間が一生摂取してもよい許容摂取量を 1 日当たり、体重 1 kg 当たりの摂取量である。

10 pg-TEQ/kg・bW/日 (厚生省)

## (2) WHO

WHO が 10 pg-TEQ/kg・bW/日から 1~4 pg-TEQ/kg・bW/日に設定変更 (1998 年 5

表1・3 ダイオキシン類の特性と毒性

項目	説明	
ダイオキシン類の特性	① 熱、酸やアルカリによって分解されにくく環境中で安定した物質である。 ② 紫外線などの光によって脱塩素化を起こしやすく分解される。 ③ 非常に水には溶けにくい (25°Cの水1ℓにつき0.2 μg程度しか溶けない)。 ④ 有機溶剤にも溶けにくい。 ⑤ 脂肪中に取り込まれやすい性質があり、体内の脂肪などに蓄積しやすい。 ⑥ ごみ焼却場の煙突から排出されるダイオキシン類は2,3,7,8-TCDD以外に、ダイオキシン (PCDD <sub>s</sub> )、ジベンゾフラン (PCDF <sub>s</sub> ) などの物質に混ざって含まれており、その濃度はきわめて微量であり、臭いや色などではわからない。	
ダイオキシン類の毒性	急性毒性	高濃度のダイオキシンに直接触れたり、吸い込んだり、食べ物に含まれていて体内に取り込んだ場合に起こる顕著な影響をいう。 ・皮膚炎 (塩素ざそう)、多発性神経症、眼球振とう症、肝臓肥大など肝機能不全 ・1日に4 ng-TEQ程度の濃度が急性毒性をもたらす目安とされている。
	慢性毒性	体内に取り込んでしばらくしてから現れる毒性。 ・体重減少、胸腺萎縮、肝臓の代謝障害、心筋障害、性ホルモンや甲状腺ホルモンの代謝やコレステロールなどの脂質代謝への影響、学習能力の低下、中枢神経症状など
	発ガン性	遺伝子や染色体の異常を引き起こす性質があると指摘されている。高濃度のダイオキシン類を体内に取り入れた場合、ガンになる確率が高くなるといわれている。 ダイオキシン類によってガンが発生する濃度は、TDI=10 ng-TEQ/kg/日 (厚生省) が目安とされている (急性毒性の40万分の1)。
	環境ホルモン	内分泌かくらん物質としての作用はきわめて微量で生理作用を引き起こすのが特徴。酵素の誘導、成長因子やホルモンを誤作動させる。形態異常、発育異常、免疫異常 (アトピー性皮膚炎の多発)、生殖能力不全、精子の減少、不妊症 (生殖器異常、早産・流産、子宮内膜症等) なども報告されている。
	催奇形性	先天性異常の誘発、成長の遅延、行動上の不具合や知力の不足など、胎児や新生児に対する影響も実験動物により確認されている (発ガンの100倍、1 μg-TEQ程度)。

月) した主な理由としては

- ① ダイオキシン類のTDIにコプラナPCBを加えた。また、TEFの値を見直したためである。
- ② TDIは、生体負荷量のアプローチにヒトも同じ影響が発生するとの算定誤差を考慮したためである。

1~4 pg-TEQ/kg・bW/日 (WHO)

〔3〕 環境庁 (健康リスク評価指針値)

平成8年12月に環境庁の「ダイオキシンリスク評価検討会」の中間報告において示された

ものである。ダイオキシン類に関し、人の健康を維持するための許容限度としてではなく、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ばく露量を評価するために用いられる値である。

5 pg-TEQ/kg・bW/日 (環境庁)

#### 〔4〕 各国の TDI

表1・4に各国の TDI を示す。

表1・4 各国のダイオキシン類に係る摂取の基準

国・機関 (時期)	種類	しきい値	数値 [pg/kg 体重/日]
日本	TDI	あり	10 (法案では, 4 以下)
カナダ	TDI	あり	10
WHO (欧州事務局) (1990)	TDI	あり	1~4
オランダ (1991)	TDI	あり	10
(1996)	TDI	あり	1 (国家保健審議会答申 首相承認値)
スウェーデン	TDI	あり	5
ドイツ	TDI	あり	1~10 (予防レベル~緊急対策レベル) 目標値は1
英国 (1992)	TDI	あり	10
イタリア	TDI	あり	1
米国 FDA (1983)	VSD	なし	0.06 (発ガン物質として設定)
CDC (1984)	VSD	なし	0.0276 (発ガン物質として設定)
EPA (1994)	VSD	なし	0.01 (発ガン物質として設定)
カリフォルニア州	VSD	なし	0.007 (発ガン物質として設定)

備考 TDI: 耐容一日摂取量, VSD: 実質安全量,

FDA: 食品医薬品局, CDC: 疾病管理センター, EPA: 環境保護庁

#### 〔5〕 ダイオキシン類の摂取量

表1・5にダイオキシン類の摂取量と, 表1・6に人体への摂取量を示す。

表1・5 大都市地域におけるダイオキシン類の摂取量

媒体	1日摂取量 (pg-TEQ/kg/日)			摂取割合 (%)
	PCDD+PCCF	Co-PCB	合計	
食事	3.50	8.72	12.22	98.12
大気	0.180	0.0078	0.1878	1.51
水	0.00013	0.0013	0.0014	0.01
土壌	0.0448	不明	0.0448	0.36
総計	3.72	8.73	12.45	100.00

〔出典〕 宮田秀明: ダイオキシン類のリスク評価,  
ECO INDUSTRY, 5月号, p.47

表1・6 ダイオキシン類の人体への摂取内容

食事	<ul style="list-style-type: none"> <li>日本では食べ物からが9割を占めていると考えられている。</li> <li>特に、脂肪分の多い近海魚に多く含まれているといわれている。</li> </ul>
呼吸	<ul style="list-style-type: none"> <li>大気中のダイオキシン類が風によって空中に舞い上がり呼吸によって肺に入り込む。</li> <li>大気から人間に取り込まれる量は全体の1割程度とされている（全国平均）。</li> <li>粉じん（浮遊粒子状物質）に付着して空気中を漂い拡散し最終的には植物や土壤に付着し、また、河川や湖沼に入り込む。</li> </ul>
皮膚	<ul style="list-style-type: none"> <li>土壤に蓄積されたダイオキシン類や水中のダイオキシン類に直接接触することによって皮膚から入り込む。</li> </ul>
体内*	<ul style="list-style-type: none"> <li>血液によっていろいろな組織に運ばれ、おもに肝臓や脂肪に蓄積されている。</li> <li>5年から10年で半分に減少するといわれている。</li> <li>特に緑黄色野菜、根菜類、葉緑素の多いクロレラ、スピルリナなどはダイオキシンなどの体外排出を促進するといわれている。</li> </ul>

\*〈出典〉毎日新聞、平成10年5月22日

## 1・4 ダイオキシン類の生成機構

ダイオキシン類は、酸素、塩素、ベンゼン環が存在し、条件が整えば生成される。

### (1) 生成機構

既設炉での生成機構としては、図1・1に示すが、次のようなことが考えられる。そこで、これらのダイオキシン類が生成しないような低減対策を取ればよいことになる。

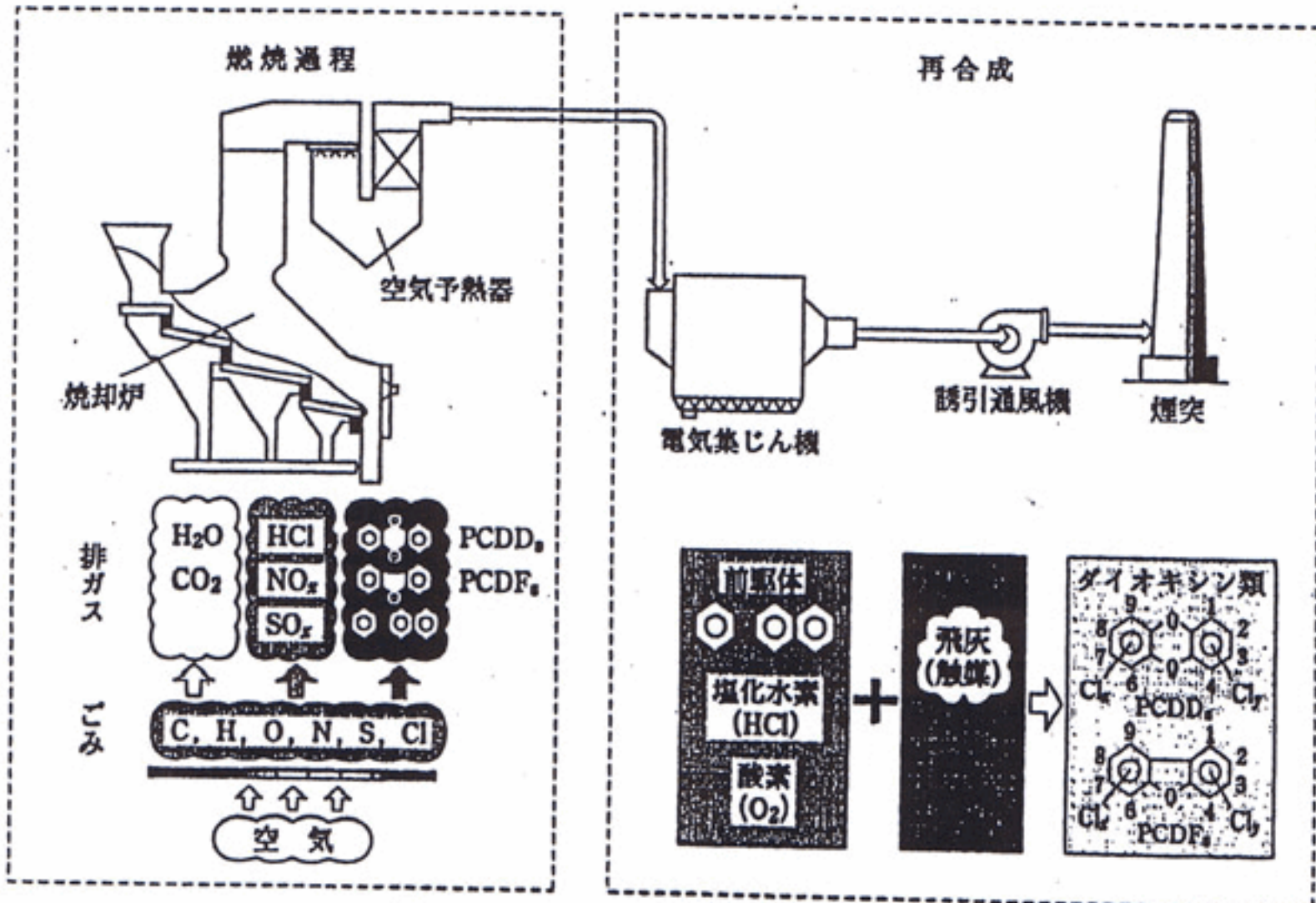


図1・1 ダイオキシン類の生成機構

〈出典〉タクマ(株)：技術資料

- ① クロロベンゼンやクロロフェノールなどがダイオキシン類の生成上の前駆体と考えられており、この前駆物質から合成される。

これらの前駆体の生成は、

- (i) 塩化水素が存在するところで、燃焼反応により、エチレンやアセチレンなどの脂肪族化合物から生成される。

(ii) 有機性の粒子状炭素からも合成される。

- ② 飛灰（ばいじん）中の Cu（特に Cu）、Zn、Fe などの重金属類が触媒となり生成（新たな合成という意味で、デノボ合成：de novo synthesis と呼ばれている）されるが、特に 300°C（300～500°C）がダイオキシン類の生成が顕著である。

すなわち、廃熱ボイラや空気予熱器、電気集じん機の排ガス温度が約 300～500°C の温度域であり、ここで生成されていると考えられている。

また、SO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S やアミノ基を含む化合物がデノボ合成での触媒作用を抑制する効果もあるとの報告もある。

- ③ ごみ焼却炉の燃焼室で未燃炭化水素と塩素が結びついて一次的に生成する。

これからもわかるように、石炭、PVC、タバコ、石油、コークス、PCB、DDT ごみ、稲ワラ、草などの有機物を燃焼させるとその過程でもダイオキシン類が生成されることがわかっている。

このことから野焼きは、廃棄物処理法でも禁止されている（違法行為者は、1年以下の懲役または 300 万円以下の罰金）。

ただ、現実的には野焼きがいろいろな所で行われているが、検討すべき事項を以下に列記してみると、

- ① 農業用ビニルを田畑のワキで野焼きしている。
- ② 各家庭で可燃性ごみを焼却している。
- ③ 家の解体した廃木材を野焼きしている。
- ④ 植木などのせんていした枝などを野焼きしている。
- ⑤ 海岸の漂流ごみを野焼きしている。
- ⑥ 利根川や小貝川など 1 級河川では、草かりを定期的に行い、その枯れ草を野焼きしている。

## 〔2〕 ごみ焼却施設の低減化対策

ダイオキシン類をごみ焼却施設で低減させるための基本的考え方を以下に列記する。

- ① 焼却炉自身で完全燃焼できるようにするために“3T”を確保できるようにする。

・ Temperature = 800 °C 以上の燃焼温度にする。

・ Time = 2 秒以上燃焼ガスを滞留させる。

・ Turbulence = よく燃焼ガスをかくはんし、CO 濃度をピーク値で 100 ppm 以下（4 時間移動平均値で 30 ppm 以下）となるように完全燃焼させる。