

ダイオキシン類の分解技術

Destruction Technologies of Dioxins

川 本 克 也*

Katsuya Kawamoto

1. はじめに

ダイオキシン問題への社会的な関心がここ数年一気に高まり、技術に対してもさまざまな面から期待や批判が寄せられている。ダイオキシン類への対策技術は近年非常に進歩し、排ガス処理としてのダイオキシン類の除去および分解処理技術、焼却灰や飛灰などの残渣に対する熱処理技術が実用技術として普及しつつある。

排ガスの高度浄化により大気環境へのダイオキシン類の排出削減が進むとともに、残渣対策の必要性が認識され、両排出過程を含めてごみ焼却施設からの排出量をごみ1トン当たり5 μ g以下とすることが目標として掲げられるようになった¹⁾。総量の削減を図る上では、処理施設に流入したあるいは処理の過程で生成したダイオキシン類を適切に分解する必要がある。

筆者はかつて、ダイオキシン類の分解技術を総説として整理した²⁾が、そこで取りあげた中で研究開発や実用化が進化した技術がある一方、研究段階以上の進展がなかった技術もある。本稿では、最近までの動向の中から現在実用化されている分解技術をはじめとして、研究開発段階であるが比較的多くの注目を集めている分解技術を中心に、現状と今後の課題などについて述べる。

なお、分解対象となるダイオキシン類を含む媒体は、焼却排ガス、飛灰・焼却灰などの灰や土壌などの固体、および廃液と思われるので、主としてこれらについて取りあげることとする。

2. 排ガス中のダイオキシン類分解

排ガスに含まれるダイオキシン類を対象とした処理技術いわゆる高度排ガス処理技術には、主なものと

して現在のところ次の4方式をあげることができる。すなわち、1) バグフィルターを適用した低温・高効率集じん法、2) 活性炭系吸着剤による吸着法、3) 触媒を用いた分解法、4) De Novo合成の進行を抑制する薬剤添加法である。ただし、4) は研究開発段階であり、わが国で実用化された例はまだない。

これらの中で触媒分解法は従来、脱硝を目的として適用されていたが、ダイオキシン類に対しても適用性が種々検討されている³⁾。最近では実機での適用例も出てきつつある。

触媒分解法で適用される触媒の素材は、二酸化チタン (TiO_2)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化タングステン (WO_3)、白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) などの貴金属類である。適用例が比較的多いのは TiO_2 を担体として V_2O_5 を担持させた組み合わせである。最近では、活性炭素繊維に上記貴金属類を担持させる方法なども提案されている。

これらの脱硝触媒は、温度の面で、250~300°C というダイオキシン類の生成抑制を考慮した排ガス処理系に適用される排ガス処理温度との比較ではやや高温を要した。このことは、ダイオキシン類の生成抑制と除去に有効な200°C以下で運転されるバグフィルターとの組み合わせにおいて触媒プロセス前での再加熱を必要とした。そのため、200°C程度以下の低温でも脱硝およびダイオキシン類除去能をもつ触媒の探索が活発に行われている。実排ガスをを用いたパイロット実験で、180ないし170°Cにおいても90~98%程度の除去率が得られており⁴⁾、触媒塔入口のダイオキシン類濃度が2 ng-TEQ/ m^3 程度のとき出口濃度はおおむね0.1 ng-TEQ/ m^3 以下の値が得られている。

脱硝触媒をバグフィルターのろ布に組み込んだ適用方法も検討されており⁵⁾、これによれば処理システムを単純化することも可能である。

* 関東学院大学工学部建築設備工学科教授
〒236-8501 横浜市金沢区六浦町4834

3. 固体または液体中のダイオキシン類分解

ここでいう固体は、主として、ダイオキシン類を高濃度に含む焼却後の飛灰および焼却灰を指すものとし、さらに土壌や各種固体状の廃棄物も類似物として想定する。したがって、通常の焼却処理は取りあげない。また、液体としては、廃油および排水を想定する。

3.1 高温溶融法

高温溶融によるダイオキシン類など有機化合物分解の基本的な要因は、当然ながら約1300~1500°Cの高温である。灰分や金属が溶融する高温で、廃棄物の減容と有害有機化合物などの分解を図れる実用的な無害化処理方法として、効率および信頼性ともに高く、適用性も広い。

加熱温度と各種有機化合物の分解特性を実験室規模の反応管で調べた研究例⁹⁾によると、滞留時間1秒でおおむね700°C前後から分解が始まっている。ここで、有機化合物が複数共存すると単独の場合より低温で分解を生じ、とくに有機塩素化合物の場合、炭化水素が共存するとこれらが水素原子の供与体となって分解が進行しやすくなる。したがって、溶融処理で適用される高温に十分な滞留時間置かれればほぼ完全に分解されると考えてよい。

米国ではRCRA（資源保全再生法）の中で、有害物質の分解除去効率を、DRE（Destruction and Removal Efficiency）として次のように定義し、処理技術を評価している⁷⁾。

$$DRE (\%) = 100 \times (W_{in} - W_{out}) / W_{in} \quad (1)$$

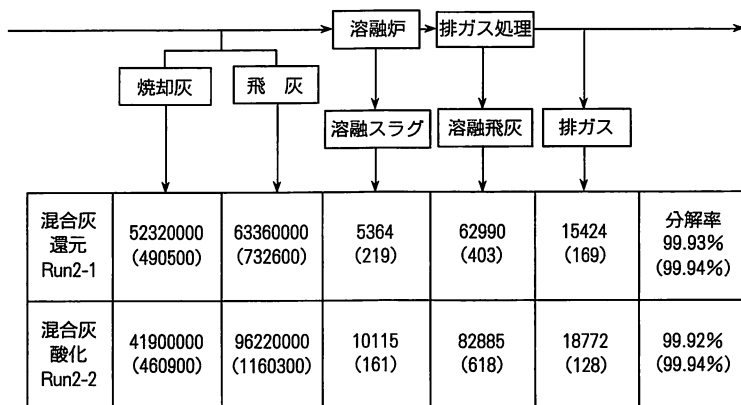
ここで、 W_{in} は有害物質の流入（たとえば [g/s]）、 W_{out} は流出量（同 [g/s]）である。通常の有害廃棄

物処理においては、99.99%のDREが基準とされ、PCBやダイオキシン類などのように有害性の高い優先物質に関しては、これが99.9999%（6-9 DRE）となる。

しかし、DREに関してとくにダイオキシン類の場合、固体廃棄物中の濃度は通常かなり低いことから、DREの算出に対する疑問も呈せられている⁹⁾。処理後の排出ガス中の濃度で規制する方法、より安全側の判断ができる代替物質を用いることが考え方として提案されている。

焼却残渣に対する溶融処理の適用が、種々検討されている。処理能力20t/dの実証試験施設において、焼却灰および飛灰の混合物を溶融処理したときの系全体でのダイオキシン類収支と分解率⁹⁾を図-1に示す。この試験では、溶融室内の酸素濃度を0.2%とした還元雰囲気と1.5%とした酸化雰囲気を設定し、それぞれの処理量は16.8および21.3t/d、主燃焼室の温度は1320°C前後、二次燃焼室の出口温度は1100°C前後であった。いずれの条件の場合も、ダイオキシン類が全体で99.94%（毒性等量値）分解されている。これははじめ多くの試験データから、灰に対する高温溶融処理は、実用性が十分に確認された段階に達したといつてよいと思われる。しかし、多くの測定事例の中には溶融炉出口の排ガス濃度がダイオキシン類発生防止等ガイドラインを超える場合もかなりみられることから、排ガス冷却過程での生成抑制に向けた検討の必要性が残る¹⁰⁾。

なお、焼却施設における都市ごみの処理において、排ガスと固体残渣による系外へのダイオキシン類の総排出量をごみ1トン当たり5 μg-TEQとすることが



単位：ng/h（ ）内はTEQ値

図-1 高温溶融処理におけるダイオキシン類収支と分解率の例⁹⁾

将来的な目標とされている。溶融固化法はこの点で有効な手段と思われ、実際に算出した例¹¹⁾によると、総排出量はごみ1トン当たり0.59~0.90 μ g-TEQになる。排出されるダイオキシン類の約7~8割は残渣に付随するものであり、このように、単に排ガス中の濃度低減だけでなく、固体残渣を含めた排出量の最小化が今後の方向であろう。

通常の焼却炉に残渣を投入する処理方法も試みられている¹²⁾。3Rプロセスにおいて金属類を酸で抽出した後にペレット化し、焼却炉に入れることでダイオキシン類の分解を図るものである。

汚染土壌への適用に関しては、米国ミズーリ州のダイオキシン汚染土壌にロータリーキルンによる焼却と高温2次燃焼を適用した試験結果が報告されており¹³⁾、キルン内の温度820~920 $^{\circ}$ C、2次燃焼チャンバーの温度1,150~1,200 $^{\circ}$ C、滞留時間2.5~3.2秒の条件で、TCDDについてDRE99.9999%以上を達成している。また、ドイツでは、ロータリーキルンを用いて天然ガスを補助燃料としてダイオキシンおよびPCB含有土壌の焼却処理を行い、高い分解率を得た例¹⁴⁾がある。イタリアでも、セブソでの事故によってダイオキシンに汚染された廃棄物に高温焼却法が適用されている¹⁵⁾。

3.2 加熱分解法

排ガスの冷却過程において、300~350 $^{\circ}$ C程度の温度範囲でダイオキシン類が生成する一方で、それらの分解もまた生じる。観察されるのはこの正逆反応が総合されたみかけの現象である。

Voggr¹⁶⁾が、飛灰を120~600 $^{\circ}$ Cの範囲で約2時間加熱することにより、300 $^{\circ}$ C前後で新規にダイオキシン類が生成する一方で、600 $^{\circ}$ C近くに温度を上げていくと分解が生じることを見い出して以来、処理への応用あるいは基礎的な現象解明の研究が多く行われてき

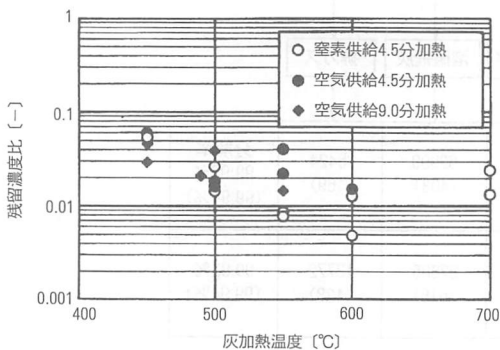


図-2 灰加熱温度とダイオキシン類残留濃度比の関係例¹⁹⁾

た。Hagenmaierら¹⁷⁾は、酸素のない条件下でのフライアッシュ中ダイオキシン類の熱分解について種々検討し、分解が飛灰の触媒作用によるものであることを明らかにした。加熱脱塩素化法と一般的に呼ばれ、気相中酸素濃度を1%程度以下に制限し、温度約400 $^{\circ}$ Cで行う方法はハーゲンマイヤープロセスとして知られ、わが国でもいくつかのメーカーがこれまでに技術導入を図っている¹⁸⁾。

ハーゲンマイヤープロセスでは還元雰囲気を保つことが要件であるが、この気相中酸素濃度に関しては、板谷ら¹⁹⁾によると、通常の空気条件においても温度が増加するにつれてPCDDおよびPCDFともに減少する。窒素ガスを供給して酸素濃度を3~4%に抑制した場合と空気を供給して7~8%とした場合とでは、図-2に示すように、灰中残存濃度に大きな違いはないことが示されている¹⁹⁾。

図-3は加熱脱塩素化システムの一例である。この方式では、加熱・脱塩素を生じさせた灰が冷却する過程で、徐々に冷却してダイオキシン類の生成しやすい温度域の時間がある程度長いと、再びダイオキシン類の濃度の増加があり得るので注意が必要である。実際のプラントでは450 $^{\circ}$ C程度の加熱温度から熱交換によって80 $^{\circ}$ C程度まで速やかに冷却する工夫がなされている。なお、この再生成ではPCDDよりもPCDFの増加が顕著となるようである¹⁹⁾。

加熱脱塩素化方式を適用した実機の運転例について、500kg/hの処理能力でストーカ炉飛灰を300~400 $^{\circ}$ C

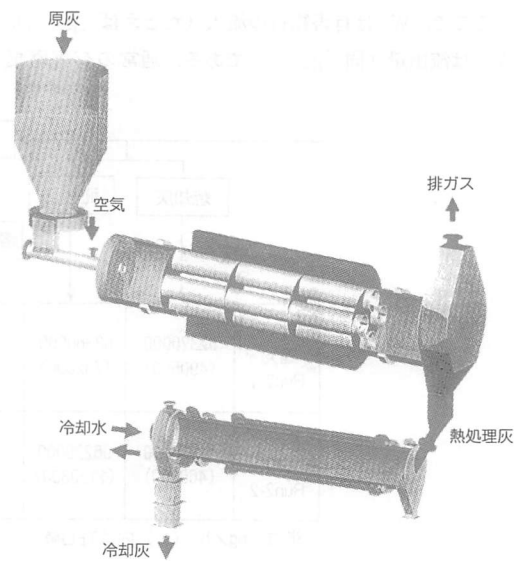


図-3 加熱脱塩素化システムの一例¹⁹⁾

で処理し、ダイオキシン類の分解率90~100%、処理灰中の濃度0~0.16ng-TEQ/gが報告されている²⁰⁾。

なお、加熱脱塩素化法では低沸点の金属類がどのような挙動をするかを把握しておく必要がある。分解対象の飛灰中の水銀に着目した調査例²¹⁾では、ほとんどが装置出口ガスの凝縮水中に移行するとされているが、他の低沸点金属類を含めた検討が今後も必要であろう。

加熱脱塩素化処理に対する雰囲気条件の影響が、HClの共存という面から検討され²²⁾、これが共存しなければ窒素中でも空気中でも500℃、10分間で分解が生じるのに対し、HClが共存すると分解に要する時間が長くなるという知見が得られている。

一方、汚染土壌や廃油などを対象として、還元雰囲気、650~800℃前後での熱分解処理技術が提案されている^{23, 24)}。これらはPCBや一般の有機塩素化合物を対象として、後述する化学的分解法との組み合わせによる分解プロセスとされることもある²⁵⁾。ダイオキシン類への適用効果の確認はまだない。大気汚染物質排出量をできるだけ少なくするという観点からは、焼却法より熱分解法の方が有利であり、実用化のための検討を重ねていく価値はあると思われる。

3.3 化学的分解法

化学的分解法は、近年、有害化学物質に対する焼却処理の代替技術として注目されている。その特徴として²⁶⁾、1) 反応温度が比較的低くかつ大気圧で反応が進むことから、制御すべき因子が少なく、また装置の小型化が図れること、2) 単純な脱塩素反応であることから有害副生成物の生じる可能性が少ないこと、3) 液相のみの反応であるため、貯留や処理後のモニタリングが容易なこと、が指摘される。ただし、化学的分解法は、主としてPCBを含む廃棄物に対する処理技術として開発されてきた経緯があり、ダイオキシン類分解という点ではまだ実際の検討およびデータの取得が比較的小さい。

3.3.1 BCD法

BCD (Base Catalyzed Decomposition) 法はE

PAによって開発された脱塩素化法であり、PCBやPCP (ペンタクロロフェノール) およびこれらによって汚染された土壌の浄化に適用されてきた。化学的分解法の中でもっとも検討事例の多い方法である。

BCD法による土壌浄化プロセスは、2段階からなる²⁷⁾。第1段階では、掘削した土壌を破碎・分級した後炭酸水素ナトリウムを添加・混合し、間接加熱により300~350℃に加熱した反応器で汚染物質を脱離する。水蒸気とともに土壌から分離した有機汚染物質は、液状凝縮液として回収される(第2段階)。凝縮器からの排ガスは活性炭吸着処理をして放出される。液状物反応器では、水素供与体、炭素系触媒およびアルカリ剤を添加後第1段階と同程度の温度で分解反応を行わせる。図-4は、BCD法における反応の概念を示している。触媒の働きにより、熱的な処理技術よりは比較的低温で脱塩素を引き起こすことができる。しかし一方で、ビフェニルなどの有機化合物の骨格は残ることになる。無機化技術でないことは知っておきたい。

PCB汚染土壌に対する基礎的なBCD法の分解特性が実験室規模で検討され、最適な反応条件、土壌中でもすでに脱塩素反応が生じることなどが明らかにされた²⁷⁾。さらに、反応の速度論的検討も行われた²⁸⁾。

PCBおよびダイオキシン類を含むニューヨーク/ニュージャージー港の堆積物をBCD法によって浄化した事例²⁹⁾でも、1) 湿堆積物に炭酸水素ナトリウムを添加後340℃に加熱して水分を除去し、また有機物のある程度分解し、2) 水酸化ナトリウムと水素供与体としての油および触媒を添加して、同温度で有機汚染物質を分解している。総ダイオキシン類18ppb、総PCB1.5ppmを含んでいた試料が99%以上分解したと述べられている。

さらに、ダイオキシン類に関しては、PCB中に不純物として含まれるダイオキシン類、同様に農薬CNP中に不純物として含まれるダイオキシン類、土壌中に含まれるダイオキシン類への適用例がある。5.4ppmのPCDFを含むPCB (KC-300) が分解するのと同様

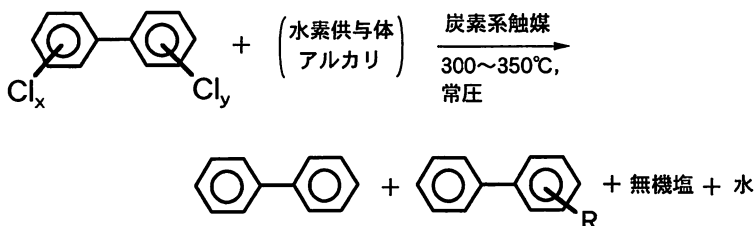


図-4 BCD法における反応 (文献26をもとに一部改変)

にダイオキシン類も分解し、また、CNP中に732ppb含まれていたダイオキシン類が6時間の加熱で検出限界(0.1ppb)以下になった²⁶⁾。総ダイオキシン類濃度310ng/gの化学工場跡地土壌については、99.4%の減少が認められている³⁰⁾。

3.3.2 他の化学的分解法

ここでは概要だけを示す。詳細は細見の総説²⁶⁾に詳しい。

化学抽出分解法(DMI(1,3ジメチル-2-イミダゾリン)/NaOH法)は、アルカリと非プロトン性極性溶媒DMIの存在下、常圧で約200°Cに加熱して脱塩素を図る方法で、ピフェニル、ヒドロキシピフェニル、無機塩および水が反応生成物となる。

t-BuOKすなわちカリウムターシャリーブトオキシライド法は、これがPCB中の塩素と反応しやすく、かつ脂溶性であることを利用して脱塩素化を行うものである。ピフェニル、ヒドロキシピフェニル、ブトキシピフェニルおよび塩化カリウムが反応生成物となる。

金属ナトリウム法は、廃油中に金属ナトリウムを微粒子状態で分散させ、分子中の塩素原子を塩化ナトリウムとして除去する方法である。対象がPCBであればピフェニルが生成物となる。この方法によって20~250ppmのダイオキシン類が処理後に0.5ppb未満まで減少したという処理例がある³¹⁾。この方法では、反応生成物が他の化学分解法と比較すると少ない。しかし、金属ナトリウムを用いることから、当然ながら対象が廃油に限られる。

3.4 超臨界水分分解法

最近の難分解性有害物質に対する分解技術の中でもっとも注目されているものの一つが、超臨界水の応用ではないかと思われる。

超臨界状態とは、化合物固有の臨界温度、臨界圧力をともに超えた状態で、このときの化合物は常温・常圧時とは極めて異なった性質を示す。ここで一般に、超臨界流体の物性を常温・常圧の気体および液体と比較すると、密度は0.2~1g/cm³で液体同様であり、粘度および拡散係数は気体に近いか気体と液体の間である。相互の溶解性と混合性とを合せもった流体といえる。しかし、超臨界流体をもっとも特徴づけるのは、圧力と温度をコントロールすることによって上記の諸物性を自在に変化させられることといえてよい。

水の場合、常温・常圧での誘電率(分子内の分極によって生じた双極子モーメントの大きさをすなわち分子の極性の大きさを表わす。)は80と非常に大きく、極

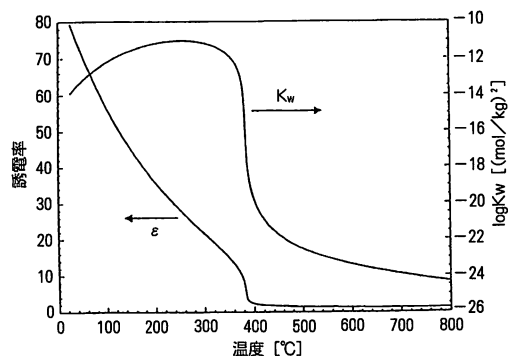


図-5 25MPaにおける水の誘電率とイオン積の温度依存性³²⁾

性の大きな溶媒である。ところが、圧力をかけながら温度を上昇させると図-5³²⁾に示すように、誘電率 ϵ が減少していき、250°Cでは約30にまで低下する。この状態ではまだ超臨界ではなく、亜臨界水である。ところで、このときの誘電率はメタノールやエタノールのそれにほぼ等しく、したがって、亜臨界水は極性有機化合物の抽出に有効に作用すると考えられる³³⁾。水の臨界点は温度374°C、圧力218atm(22MPa)であり、超臨界状態になると、誘電率が2近くまで下がるとともに有機物溶解度が非常に大きくなる。また、超臨界水と酸素が完全に混和され、有機物の酸化速度が大幅に高まる。一方で、無機物に対する溶解性は激減し、NaClやNa₂SO₄などは100ppm以下しか溶解しない³⁴⁾。有機塩素化合物を多量を含む廃棄物の場合、分解によって塩化物イオンが生成するので、水酸化ナトリウムをあらかじめ混合して分解反応が行われる。

図-5にはイオン積 K_w の値も示されており、水の飽和水蒸気圧下で温度が250~300°Cになると水のイオン積が最大に達し、10⁻¹¹付近となって常温での1000倍になる。このことから加水分解能力が大幅に強まり、各種有機化合物の加水分解が容易に起こると考えられる³⁵⁾。この状態下での反応はとくに水熱反応と呼ばれる。水熱反応を飛灰中ダイオキシン類の分解に応用した例として、山口ら³⁶⁾は、飛灰をスラリー状態にしてオートクレーブを用いて反応を行わせ、300°Cでかなりの分解が生じること、メタノールと水酸化ナトリウムを添加するとさらに分解が進み、飛灰中濃度が0.03ng-TEQ/g以下まで低下することを見出した。しかし、灰は大量に発生することを考慮すると、処理プロセスの実用性という面からかなりの困難があると考えられる。

超臨界水酸化法は、1980年代初頭にマサチューセッツ工科大学のModellらによって提案され、その後の開発はModar社によって進められた。最初の実用化プラントはEco Waste Technologies社による排水処理プラントである。海外でのダイオキシン類やPCB処理への応用としては、汚染土壌の浄化がドイツハンブルグ工科大学で検討されている³⁷⁾。

「超臨界水酸化」と表現する場合、超臨界状態の水にさらに過酸化水素や酸素を加えて酸化力をより強化するという意味が込められているようである。現在はまだ研究段階であるが、有害物質の分解処理を目的として、PCB³⁸⁾およびダイオキシン類³⁹⁾のほかフロンに対しても基礎的な検討が行われている。ダイオキシン類については、内部容積20cm³のステンレス鋼製の回分式反応装置を用いて、温度400°C、圧力30MPaの条件で、飛灰、水および酸化剤を入れて実験が行われた³⁹⁾。用いた酸化剤は、空気、酸素および過酸化水素である。表1にダイオキシン類総量および各同族体ごとの濃度を示すように、184ng/gであった飛灰が過酸化水素を0.02%添加して30分間反応させた結果0.56ng/gとなり、99.7%の減少率となった³⁹⁾。過酸化水素がもっとも効果的な酸化剤であることが示された。

実用規模装置化という点では、流通式のチューブリアクタータイプと槽型のベッセルリアクタータイプがある。分解反応の結果無機塩が多量に生成する場合に

は、これが析出しさらに金属材料表面に付着するので、とくに前者のタイプの場合、閉塞に留意しなければならない^{40, 41)}。ベッセルリアクタータイプのパイロットプラントを用いた試験が行われてきており、630°C、24MPaの条件が適用されている。

超臨界水酸化法ではNO_xやSO_xといった排ガスの発生はなく、難分解物質を分解する能力を利用できる。しかし、高温・高圧を必要とすること、腐食に対処せねばならない⁴²⁾ことから、連続操業という前提に立つとき、装置面でまだかなりの工夫や対策を要するものと思われる。

なお、流体に二酸化炭素を用いて超臨界流体抽出⁴³⁾を行い、有害物質を少量抽出した後に超臨界水酸化を行うことが規模とコストを優先したときに有利になるのではないかと筆者は考えている。これについては、紙面を改めて述べたい。

3.5 水中ダイオキシン類の促進酸化法

ダイオキシン類を含む水試料に対するオゾン酸化法の適用は従来から行われている²⁾が、近年、紫外線照射あるいは過酸化水素の同時適用というかたちで高度の酸化手法に関する研究が進行している。それは、ダイオキシン類を含む可能性のある水としてもっとも可能性の高い埋立地浸出水を対象した検討である^{44, 45)}。クロロベンゼン類をも含めた実験から、オゾン、紫外線および過酸化水素3者を同時に用いた場合がもっと

表1 超臨界水および酸化剤によるダイオキシン類の分解例³⁹⁾

		Charged fly ash	R-1	R-2	R-3	R-4
<i>T</i>	[K]	—	673	673	673	673
<i>p</i>	[MPa]	—	30	30	30	30
Time	[min.]	—	15	30	30	30
Charged fly ash	[g]	—	2.00	2.00	2.00	2.00
Charged water	[g]	—	7.57	7.33	7.54	7.30
Oxidizer	[ng/g]	—	0.1 MPa Air	0.1 MPa Air	0.5 MPa O ₂	0.02% H ₂ O ₂
T ₄ CDD	[ng/g]	2.0	1.1	1.2	0.27	0.035
P ₂ CDD	[ng/g]	5.9	0.26	0.25	0.79	0
H ₆ CDD	[ng/g]	12.1	0.07	0.12	0.10	0.18
H ₇ CDD	[ng/g]	34	0.075	0.035	0.15	0
O ₈ CDD	[ng/g]	38	0.05	0.085	0.04	0.025
Total PCDD	[ng/g]	92	1.55	1.69	1.41	0.24
Decomp. yield	[%]	—	98.3	98.2	98.5	99.7
T ₄ CDF	[ng/g]	5.5	3.15	2.64	0.79	0.20
P ₂ CDF	[ng/g]	8.7	1.00	0.29	0.30	0.02
H ₆ CDF	[ng/g]	2.8	0.24	0.20	0.28	0.095
H ₇ CDF	[ng/g]	38	0.025	0	0.05	0
O ₈ CDF	[ng/g]	37	0.02	0.015	0	0.005
Total PCDF	[ng/g]	92	4.43	3.14	1.42	0.32
Decomp. yield	[%]	—	95.2	96.6	98.5	99.7
Sum of PCDD + PCDF	[ng/g]	184	5.98	4.83	2.83	0.56
Total decomp. yield	[%]	—	96.8	97.4	98.5	99.7

$$\text{Total decomp. yield [\%]} = \left(1 - \frac{\text{Residue of PCDD + PCDF}}{\text{Charged PCDD + PCDF}} \right) \times 100$$

も効果が高く、約70～99%の分解率が得られている。

促進酸化法では、強い酸化力をもつOHラジカルが分解反応を担う。過酸化水素を添加することによって、オゾンとの反応によりOHラジカルの生成が増大すると考えられるが、複雑な連鎖反応のなかで消費されるラジカルの量を抑制することが重要となる。この観点から、オゾンを分割注入できる高効率反応器の開発にも力が注がれている⁴⁶⁾。

ダイオキシン類の水への溶解度はおおむね10ng/1程度であり、非常に小さい。燃焼工程からの排ガスとしての環境排出が大部分であることを考えたとき、水中の存在が想定され、分解処理技術の適用があり得るのは浸出水と思われる。しかし、今後、ダイオキシン類処理の必要性がより広い範囲、場面で生じることは十分考えられる。

3.6 微生物分解法

ダイオキシン類を分解可能な微生物には、土壤細菌である *Pseudomonas* 属菌、*Alcaligenes* 属菌、*Nocardiosis* 属菌、*Bacillus* 属菌など²⁾ やリグニンを分解資化する木材腐朽菌類として知られる白色腐朽菌などがある⁴⁷⁾。

白色腐朽菌のうち分解能力の高いものの代表は、*Phanerochaete chrysosporium* である。この菌はダイオキシン類だけでなく DDT、PCB、ペンタクロロフェノール、フェナントレンなど多種類の芳香族有機塩素化合物および多環芳香族化合物を分解することが知られている⁴⁸⁾。白色腐朽菌はリグニンペルオキシダーゼ (LiP)、マンガンペルオキシダーゼ (MnP) などの酵素を二次的に産生することで知られ、木材中のリグニンやセルロースを分解する。リグニンは複雑な構造であるが、部分的に類似した化学構造をもつ有機化合物に対しても高い分解活性を示すので多くの注目を集めている。上記酵素は、培地中の窒素分を代謝し終わった時点で二次代謝によって生成し始める。すなわち、白色腐朽菌はリグニンを単独の炭素源として利用することなく、また酸素の豊富な条件で静置培養を好むと従来からいわれる⁴⁹⁾ が、通常の空気条件下でも十分生育可能なこと、化合物の種類によって分解に適する炭素源と窒素源の比 (C/N比) が異なること、および上記酵素による酸化分解以外の分解機構も実験事実から示唆されることなどが、筆者らの研究で明らかになってきた。

ダイオキシン類に関しては、欧米の研究例として、塩素化されていないジベンゾ-*p*-ダイオキシンが *P.*

chrysosporium によって25日以内にほぼ完全に分解されること⁵⁰⁾、この菌が2, 3, 7, 8-TCDDを資化すること、2, 7-ジクロロジベンゾ-*p*-ダイオキシン (2, 7-DCDD) を27日間で50%、二酸化炭素まで分解できることが紹介されている⁴⁸⁾。国内では、高田⁵¹⁾ により、腐朽材から分離した *P. sordida* と菌株保管機関から入手した *P. chrysosporium* を用いて、4～8塩素化ダイオキシン類10種類が2週間で50%以上分解されること、飛灰から抽出した多数のダイオキシン類がそれぞれ分解されることが報告されている。また橋ら⁵²⁾ は、独自にスクリーニングした色素脱色力の強い菌および従来よく知られた木材腐朽菌を計6種類用いて2, 7-DCDD分解能力を検討し、1.25mM添加した系で30日間で *P. chrysosporium* により2, 7-DCDDの約66%が分解され、濃度が0.25mMと低い条件では、脱色菌により30日間で約80%が分解されたことを報告している。その分解率は、リグニンペルオキシダーゼ活性が高くなるほど高くなった。

このようにダイオキシン類の微生物分解は可能であるが、その速度は遅い。とくに、多塩素置換体になると一般により遅くなる。微生物分解法を実際に適用する対象は、当面、汚染が低濃度で拡散した土壤が考えられるが、微生物を高濃度に培養したリアクターにダイオキシン類を含む水やスラッジを導入するといった方法も考えられよう。白色腐朽菌の場合、細菌同様のリアクター組み込みはむずかしいとされるが、近年さまざまな方法が検討されている⁵³⁾。たとえば、in situでの土壤バイオレメディエーション技術として、白色腐朽菌を植種することでジベンゾ-*p*-ダイオキシンの分解を促進する方策が検討されている⁵⁴⁾。しかし、土壤や懸濁粒子、底質にいったん吸着したダイオキシン類は微生物の作用を受けにくくなり、分解速度を遅くする⁵⁵⁾ ことに留意しなければならない。吸着性の強い化合物であるだけに考慮が必要である。

なお、微生物分解を物理化学的分解と組み合わせることによって、化学構造上微生物分解をより受けやすくすることも一手法であり、PCBの処理技術としてはすでに検討されている²⁶⁾。

4. おわりに—分解技術の今後

ダイオキシン類のように有用性が認められず、有害性が非常に強い化学物質を適正に分解・処理することの重要性は大きい。そのための技術は種々開発され、あるものは実用化の域に達している。ただし、ダイオ

キシソ類を含む対象媒体と処理が行われる場の特性、さらに本稿ではあまり触れなかったがコストなどを多面的に考慮して最適な手段を選択することが望まれる。技術の状況の把握と今後の方向性を考える上で、本稿が多少とも参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 厚生省ごみ処理に係るダイオキシン類削減対策検討会；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)。
- 2) 川本克也；ダイオキシン類の分解技術の現状と展望，公害と対策，27巻，6号(1991)，617～627。
- 3) 平岡正勝；環境保全と有害物質の制御，日本化学会誌，1991巻，5号(1991)，559～573。
- 4) たとえば，川端博昭ら；脱硝触媒による都市ごみ焼却排ガス中のダイオキシン除去，第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1997)，572～574。
- 5) たとえば，魚屋和夫ら；脱硝バグフィルタによるダイオキシンの分解，第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1997)，578～580。
- 6) Duvall, D. S. et al. ; Laboratory evaluation of high-temperature destruction of polychlorinated biphenyls and related compounds, EPA-600/2/77/228, (1977)
- 7) Freeman, H. M. et al. ; Treatment alternatives for dioxin waste, J. Air Pollut. Control Assoc. Vol36, (1986), 67-75
- 8) Santoleri, J. J. ; Dioxin emissions-Why 6-9s DRE?, Proc 1994 Int. Inciner. Conf., (1994), 243-250.
- 9) 上林史朗ら；熔融プロセスにおける低沸点重金属類とダイオキシン類の挙動，第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1997)，677～679。
- 10) 古角雅行；灰溶融技術開発の現状と残された課題，同上，680～682。
- 11) 酒井伸一；ゴミと化学物質，(1998)，105，岩波書店。
- 12) Merz, A et al. ; Thermal destruction of PCDD/PCDF compounds by 3 R product recycling into the solid waste incineration furnace, PB Rep PB-92-174689, (1992), 7A-37-7A-49,
- 13) Des Rosiers, P. E. ; Evaluation of technology for waste and soils contaminated with dioxins, furans, and related substances, J. Hazardous Mater., Vol 14, (1987), 119-133.
- 14) Piechura, H. ; Pyrolyseverfahren zur Thermischen Bodensanierung, Wasser Luft Boden, Vol 33, (1989), 56-58.
- 15) Taffe, P. ; Doubling the safety of land-based incineration, Processing, No. 5, (1990) 9, 24-25.
- 16) Vogg, H. et al. ; Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators, Chemosphere, Vol 15, Nos.9-12, (1986), 1373-1378.
- 17) Hagenmaier, H. et al. ; Catalytic effects on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, Environ. Sci. Technol., Vol 21, (1987), 1080-1084.
- 18) たとえば，掛田健二；焼却飛灰ダイオキシン類熱分解装置，産業機械，5号，(1998)，22～25。
- 19) 板谷真積；飛灰のダイオキシン除去と固化技術，最新廃棄物処理技術第6編第2章，(1997)，1～21，工業技術会
- 20) 石田美智男ら；松戸市向飛灰低温加熱脱塩素化装置の実用運転，日立造船技報，57巻，4号(1997)，306～309。
- 21) 石田美智男ら；飛灰中ダイオキシン類の熱分解処理，同上，55巻，2号(1995)，89～95。
- 22) Ogaki, Y. et al. ; Influence of HCl on thermal decomposition of PCDDs/PCDFs in fly ash from MSW incinerator, Chemosphere, Vol 29, No. 9-11, (1994), 1965-1970.
- 23) Vorum, M. et al. ; SoilTech Anaerobic Thermal Process (ATP) : Rigorous and Cost-Effective Remediation of Organic-Contaminated Solid and Sludge Wastes, Proceed. 85th Annual Conf., (1992).
- 24) Ravindran, V. et al. ; Thermal Destruction of Chlorinated Hydrocarbons by Reductive Pyrolysis, Combust. Sci. and Tech., Vol 122, (1997), 183-213.
- 25) 植松信行ら；汚染修復対策技術，廃棄物学会誌，7巻，3号，(1996)，256～269。
- 26) 細見正明；POPsの化学的分解処理技術，同上，9巻，3号，(1998)，235～246。
- 27) 谷口紳ら；BCD法によるPCB汚染土壌のラボスケール化学的浄化実験，廃棄物学会論文誌，7巻，5号，(1996)，262～269。
- 28) 高田誠ら；PCBの化学的脱塩素処理に関する速度論的解析，廃棄物学会論文誌，7巻，6号，(1996)，305～311。
- 29) Timberlake, D. L. ; Evaluation of base-catalyzed decomposition (BCD) process for New York/New Jersey harbor sediment decontamination, PBRepPB-95-193322, (1995), 199-201.
- 30) 内田隆治；アルカリ触媒分解法(BCD法)，月刊エコインダストリー，3巻，6号，(1998)，24～29。
- 31) Bilger, E. ; Detoxification of organic liquids using sodium/dehalogenation of harmful substances, Contam. Soil, Vol 88, (1988), 943-945.
- 32) 齋藤正三郎監修；超臨界流体の科学と技術，(1996)，237，三共ビジネス。
- 33) Yang, Y. et al. ; Class-selective extraction of polar, moderately polar, and nonpolar organics from hydrocarbon wastes using subcritical water, Environ. Sci. Technol., Vol 31, (1997), 430-437.
- 34) 鈴木明；超臨界水による有機物の分解，水環境学会誌，15巻，12号，(1992)，862～867。
- 35) Yamasaki, N. ; Recycling possibilities of organic waste by hydrothermal process, Sekiyu Gakkai, Vol 41, No. 3, (1998), 175-181.
- 36) 山口宏ら；水熱処理による飛灰中のダイオキシン類の低減，廃棄物学会論文誌，5巻，5号，(1994)，193～201。
- 37) 阿尻雅文；環境適合型プロセスとしての超臨界水の利用，資源環境対策，34巻，12号，(1998)，1140～1146。
- 38) 生島豊ら；有害物質の無害化における超臨界水の利用，

- 同上, 34巻, 12号, (1998), 1155~1160.
- 39) Sako, T. et al.; Decomposition of dioxins in fly ash with supercritical water oxidation, *J Chem Eng Jpn*, Vol 30, No. 4, (1997), 744-747.
- 40) 大江太郎ら; 超臨界水酸化による廃棄物処理, *日本エネルギー学会誌*, 76巻, 9号, (1997), 868~873.
- 41) 鈴木明ら; 超臨界水酸化法による有害化学物質の分解処理, *用水と廃水*, 40巻, 4号, (1998), 317~321.
- 42) Jain, V. K.; Supercritical fluids tackle hazardous wastes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 27, No. 5, (1993), 806-808.
- 43) 川本克也; 超臨界流体抽出法を応用した環境試料分析, *環境化学*, 6巻, 1号, (1996), 1~15.
- 44) 葛雨生ら; AOP法による浸出水中ダイオキシン類の分解除去, *用水と廃水*, 40巻, 7号, (1998), 590~594.
- 45) 川西敏雄ら; 最終処分場浸出水の高度処理-塩類除去, ダイオキシン類除去-, 同上, 40巻, 7号, (1998), 595~599.
- 46) 安永望ら; 難分解性物質の効率的な分解法を開発-過酸化水素添加オゾン処理法, *月刊地球環境*, 6号, (1998), 84~87.
- 47) 橋本俊郎; 木材腐朽菌によるダイオキシン類の分解と実用化への課題, *資源環境対策*, 34巻, 8号, (1998), 745~749.
- 48) 伊藤弘道ら; 白色腐朽菌による環境汚染物質の分解, *BIO INDUSTRY*, 15巻, 2号, (1998), 5~13.
- 49) 島田幹夫; 木質バイオマスの利用技術 (日本木材学会編), (1991), 142, 文永堂出版.
- 50) Joshi, D. K. et al.; Oxidation of Dibenzo-p-dioxin by Lignin Peroxidase from the Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*, *Biochemistry*, Vol 33, No. 36, (1994), 10969-10976.
- 51) 高田智; ダイオキシン類の白色腐朽菌による分解の可能性, 第23回日本環境化学会講演会予稿集, (1998), 35-40.
- 52) 橋本俊郎ら; 木材腐朽菌によるバイオレメディエーション (I) ダイオキシン分解能を有する菌のスクリーニングおよび選抜した菌と数種の木材腐朽菌による2, 7-ジクロロベンゾ-*p*-ダイオキシンの分解, *紙パ技協誌*, 50巻, 12号, (1996), 1806~1815.
- 53) Venkatadri, R. et al.; Cultivation of *Phanerochaete chrysosporium* and production of lignin peroxidase in novel biofilm reactor systems: Hollow fiber reactor and silicone membrane reactor, *Wat. Res.*, Vol 27, (1993), 591-596.
- 54) Rosenbrock, P. et al.; Enhancing the mineralization of [^{14}C] dibenzo-p-dioxin in three different soils by addition of organic substrate or inoculation with white-rot fungi, *Appl Microbiol Biotechnol.*, Vol 48, No. 5, (1997), 665-670.
- 55) Parsons, J. R.; Influence of suspended sediment on the biodegradation of chlorinated dibenzo-p-dioxins, *Chemosphere*, Vol 25, No. 12, (1992), 1973-1980.

