

未規制発生源からのダイオキシン類の発生実態

加藤 陽一，飯田勝彦(神奈川県環境科学センター)

1 はじめに

ダイオキシン類は、発ガン性をはじめとするさまざまな有害性を持つことが知られている。1970年代にオランダで都市ごみ焼却炉の飛灰からダイオキシン類が検出されたのを皮切りに各国の都市ごみ焼却炉の飛灰からダイオキシン類が検出された。これを受けて日本でも平成2年に当時の厚生省が「ダイオキシン類発生防止等検討委員会」を設置し、「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」をまとめた。その後、多くの研究報告および国民的議論を踏まえ、平成11年(1999年)にダイオキシン類対策特別措置法(以下「ダイオキシン法」と略す。)が成立した。

ダイオキシン法では、大気汚染、水質汚濁及び土壌等の汚染について、人の健康を保護する目的で環境基準を設けている。また、知事は汚染実態把握のため、大気、水質等についてダイオキシン類による汚染状況を常時監視しなければならない。これを受けて神奈川県では、平成12年度からダイオキシン法に基づく常時監視や環境実態調査を行うとともに、冊子「かながわのダイオキシン対策」を作成し、県内外に対し広く情報を提供している。

平成13年度は、多くの地点で環境基準を満足している中、藤沢市内の引地川の支流である一色川でダイオキシン類の環境基準を超える地点が確認された。原因究明のためダイオキシン類発生源の追跡調査を行ったところ、ダイオキシン法の規制対象外事業所の排水からダイオキシン類が検出され、継続して排出されていることが明らかになった。そこで、発生源となっている事業所の作業工程を把握するとともにダイオキシン類の発生要因の解明を行った。

2 ダイオキシン類発生作業工程の特定

当該事業所は熱交換器製造事業所で、ダイオキシン法の規制対象外事業所であった。そこで事業所の協力のもと、作業工程毎の排水および排ガスのダイオキシン類測定を行った。その結果、銅や鉄の部品を半田付けにより組み立てている工

程の排出水および排ガスからダイオキシン類が検出された。半田付け工程では、部品表面の洗浄と熔融半田を均一に広げる事を目的として「フラックス」と呼ばれる有機酸、アミンやアミド類、無機酸、無機塩および脱脂のための界面活性剤の混合水溶液が使用されている。我々は、このフラックスが熱分解する際に銅など金属の影響でダイオキシン類が生成すると考え、その要因の解明を試みた。

3 実験方法

3.1 ダイオキシン類生成実験装置

事業所で、半田付けによる製品の組み立てに際して加熱炉を用いていたことから、本実験では小型電気炉を使用した。実験装置は図1に示したように、加熱部分にあたる管状電気炉と排ガス中に

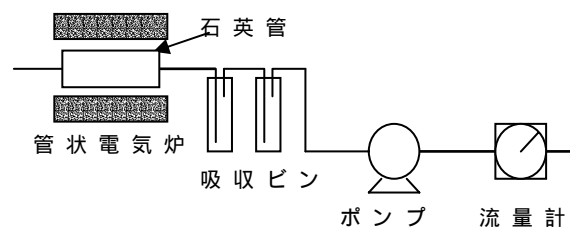


図1 装置概要

含まれる反応生成物を捕集する吸収ビンから構成されている。

試験方法は、鉄や銅をはじめとする12種類の試験金属約10g (Tiのみ5g)を燃焼ポートに取り、フラックスを模した試験水溶液1mlを添加する。空気を流した状態で350~400に温度制御した電気炉のなかにこの燃焼ポートを20分間静置する。反応生成物は、全量を吸収ビン内の水とエチレングリコールで捕集した。

捕集液はジクロロメタンで抽出後、迅速分析法によりクリーンアップ操作を行った後、公定法によりGC/MS分析を行い定量した。

3.2 試験水溶液の調製

試験水溶液は ~ の7種類調製した。組成を表1に示す。試験水溶液はフラックスとして使われている非イオン系界面活性剤、アミン類、有機酸および無機酸から選択して組み合わせしており、いずれも無機酸として塩酸を含んでいる。また分量は、事業所で使用していたフラックスを参考にして決定した。

表 1 フラックスを模した試験水溶液成分（1ml 水溶液中）

試験水溶液	調製方法
芳香族系界面活性剤+無機酸	ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル 10mg +塩酸 0.3ml
脂肪族系界面活性剤+無機酸	ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテル 10mg +塩酸 0.3ml
無機酸+アミン+芳香族系有機酸	塩酸エチルアミン 36mg+安息香酸 100mg
無機酸+アミン+脂肪族系有機酸	塩酸エチルアミン 36mg+ステアリン酸 100mg
無機酸+アミン+脂肪族系有機酸	塩酸エチルアミン 36mg+シュウ酸 100mg
無機酸+アミン	塩酸エチルアミン 36mg
無機酸+アミン	塩酸エチルアミン 36mg+塩酸 0.3ml

4 実験結果

4.1 金属類によるダイオキシン類の生成量の比較

各試験金属 10g に対し，試験水溶液を 1ml 加え実験を行った。その結果得られたダイオキシン類生成量（TEQ 換算値）は，銅におけるダイオキシン類生成量を 100 とした場合の各金属における生成量の比として図 2 に示す。

ダイオキシン類生成量を相対値で評価した理由は，この実験で使用した装置による影響を極力排除することを目的としている。

この実験結果から，鉄や銅など一般的に使用される金属および亜鉛，スズ，鉛など半田として使用される金属の存在下でダイオキシン類が生成することが分かった。特に，鉄によるダイオキシン類生成は，銅の 5 倍にも達した。また，亜鉛で銅の約 1/5，スズ，鉛で銅の約 1/20 のダイオキシン類が生成していた。このことからポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルのような有機化合物と、塩化物イオン

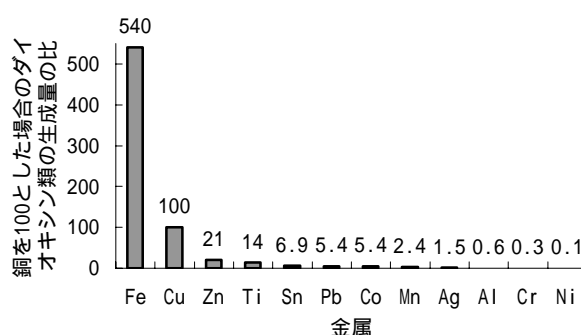


図2 各金属におけるダイオキシン類 (TEQ換算) の生成量の比

の存在する条件で半田付け工程を行うことにより、ダイオキシン類が生成することが分かった。

4.2 有機化合物によるダイオキシン類の生成量の比較

前述のとおり、有機化合物と塩化物イオンを含む水溶液が鉄や銅、半田等の金属と共に加熱されることにより、ダイオキシン類が生成した。そこで、どのような有機化合物が水溶液中に存在するときダイオキシン類ができるのか検討した。

実験は、前述と同様の方法で銅を用いて行った。結果を図3に示す。

は安息香酸として、
 はポリオキシエチレン
 (10)オクチルフェニルエーテルとして、共に芳香族化合物を含む。この場合のダイオキシン類生成量が最も多い。次に生成量が多いのがとであり、はポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテルとして、はステアリン酸として比較的分子量の大きい脂肪族化合物(ステアリン酸で MW=284.49)を含む。この場合は、有機物が熱分解する際に、その一部がベンゼン核を生成することによりダイオキシン類となることが考えられる。、は、エチルアミンとシュウ酸の低分子量有機化合物(エチルアミンで MW=45.08)を含んでいる。この場合は、熱分解をしてもベンゼン核を生成することなく速やかにガス化してしまうため、ダイオキシン類はほとんど生成しないと考えられる。

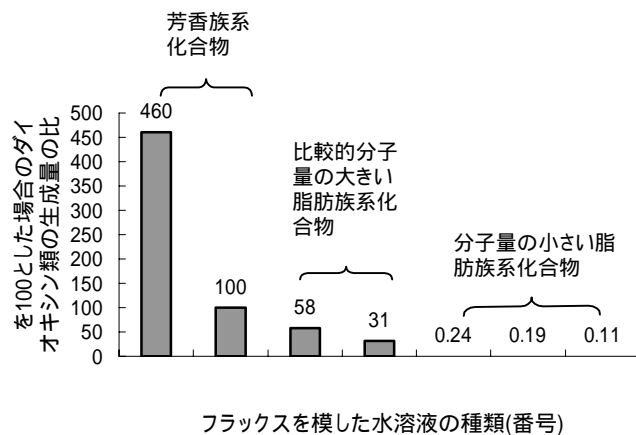


図3 フラックスを模した試験水溶液によるダイオキシン類(TEQ換算)の生成量の比

5 おわりに

半田付け等加熱を伴う工程において、ダイオキシン類の生成量は、使用している金属の種類やフラックスの組成に大きく影響されることがわかった。特に、鉄や銅、芳香族化合物および塩化物イオンが共存する場合、多量のダイオキシン類が発生することが分かった。

今後さらに、ダイオキシン類生成機構の解明に努めるとともに、当該施設および類似施設がダイオキシン法の規制対象施設となるよう国に働きかけていく予定である。