

# ダイオキシンおよび関連物質の生成機構に関する研究

## A STUDY ON THE FORMATION MECHANISMS OF DIOXINS AND RELATED COMPOUNDS

古角 雅行\*

By Masayuki KOKADO

Pyrolysis products derived from precursors (Polychlorinated benzene : CB/Polychlorinated phenols : CP) or PVC, and products generated in mixed combustion of cellulose and HCl gas were studied. The following facts became evident. PCDD and PCDF were derived from CB and CP both. But the formation quantity of dioxins derived from CP was much greater than from CB. CB, CP and HCl gas were derived from PVC, but PCDD was not derived in the existence of HCl gas. CB and CP were derived from cellulose, but PCDD was not derived in the absence of HCl gas. The existence of HCl gas is one of the determining factors of dioxin formation.

Keywords : dioxins, precursors, pyrolysis products, cellulose, PVC

### 1. 緒 論

ダイオキシンによる環境汚染は、農業や産業廃棄物に不純物として含まれるものやそれらの処理過程での発生によるものが主であった。しかし、ごみ焼却場からの排出が明らかになったダイオキシンは基本的にこれらのものとは性格が異なる。すなわち、前者がそれ自身にあらかじめダイオキシンを含んでいるかダイオキシンを生成する原料としての化学的性質を備えているのに対して、都市ごみには前駆物質（クロロフェノール（CP）、クロロベンゼン（CB））やダイオキシンが含まれない。Ozvacic<sup>1)</sup>や Clement<sup>2)</sup>は都市ごみの分析を行い生ごみ中に若干のダイオキシンを検出したものの、焼却施設からの排出の多くは燃焼過程での生成によるものであるとしている。

都市ごみの処理に伴うポリ塩化ジベンゾ-para-ジオキシン（PCDD）の起源に関する研究には、生成反応ルートについて考察した Buser<sup>3)</sup> および Rappe<sup>4)</sup> のもの、CP のカリウム塩を加熱分解し生成量を調べた Meyer<sup>5)</sup> のもの、生成温度を調べた Ahling<sup>6)</sup> ならびに Duckett<sup>7)</sup> のものがある。またポリ塩化ジベンゾフラン

（PCDF）については、ポリ塩化ビフェニル（PCB）からの熱反応ルートを確認した Rappe<sup>8)</sup> のもの、生成量と温度との関係を調べた Jansson<sup>9)</sup> のものがある。

しかしこれらの報告は、そのほとんどが閉鎖型の実験装置で行われた結果であり、実際の焼却炉での結果とは異なると考えられる。

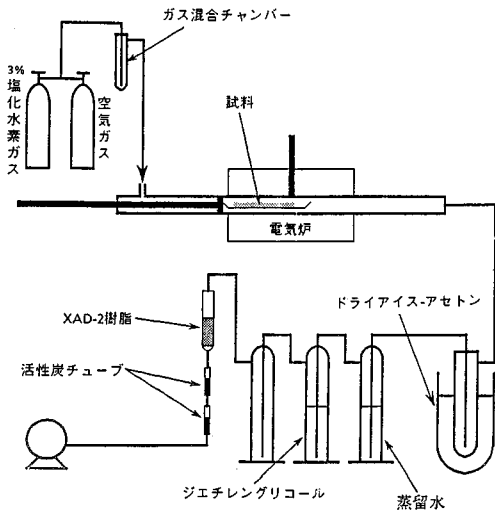
本研究は都市ごみ焼却炉におけるダイオキシンの生成機構を探るために行ったものであり、セルロースや前駆物質等を基質とし、ガス滞留時間が実際の焼却炉に近い解放型の反応装置を用いて PCDD の生成量を中心に調べた。

### 2. 実 験

#### (1) 実験装置

実験系の規模は試料量を 1g として設計した。実験装置の概要を図-1 に示す。装置は、燃焼用の除湿空気ならびに塩化水素（HCl）等のガス供給部、加熱反応部およびガス捕集部とからなる。加熱反応部は、円筒形電気炉（300 mm l）に石英製の反応管（25 mmφ×1 000 mm l）および燃焼ポート（200 mm）を組み合わせた。反応管は加熱反応部が所定の温度になった後、燃焼ポートを約 2 cm/分の速度で連続的に投入できるようにした。ガス捕集部は前報<sup>10)</sup> で確立した排ガス捕集装置に準じて作成

\* 正会員 東京都清掃局工場管理部管理課  
(〒100 千代田区丸の内3-8-1)



図一 実験装置の概要

したが、粒子状成分の捕集を目的とするフィルター部は省略した。

(2) 実験方法

a) 実験条件

実験は、i) 都市ごみ中可燃物の主要な成分であるセルロースを基質とし PCDD および前駆物質の同族体別生成量と反応温度との関係ならびに HCl の影響を把握するためのセルロース-HCl 系の実験、ii) 排ガス中の HCl 供給源の1つでしかも芳香族有機塩素化合物の起源物質となり得るポリ塩化ビニル(PVC)単独での実験、iii) 前駆物質と PCDD および PCDF の各同族体生成量との関係を把握するための CB 系の実験および iv) CP 系の実験、v) 実際の都市ごみとほぼ同様の化学組成である多成分系モデルごみでの実験とからなる。

CB, CP 系の実験では、各同族体の中から主要な異性体を選定して実験に用いた。これらの実験は原則として空気中で行ったが、T<sub>3</sub>CB および T<sub>3</sub>CP については窒素気流中でも併せて実験を行った。

b) 基質

実験に用いた基質の組成等を表一~二に示す。なお、多成分系モデルごみは他の基質とは異なり、清掃工場に搬入されたごみを乾燥し不燃物を除いた後粉砕した試料である。

c) PCDD 他の分析

分析に使用した GC/MS の主な仕様を表三に示す。予備実験では不完全燃焼によるタール状物質がみられ、前報<sup>10)</sup>のフローではクリーンアップが不足する場合が想定された。そこで処理方法の一部を変更し、図二のフローに従って処理した。

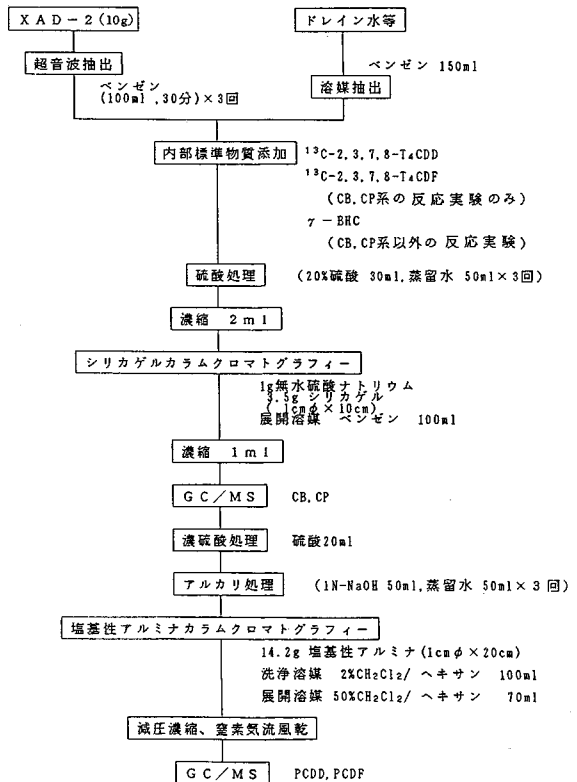
基質 1g における定量下限を表四に示した。

表一 基質の組成 (%)

	セルロース	多成分系モデルごみ	分析方法
炭素	41.6	44.0	CHNコーダ
水素	5.2	6.2	CHNコーダ
窒素	0.9	1.0	CHNコーダ
酸素	52.1	36.8	CHNコーダ
硫酸	0.04	0.10	環整第95号
塩素	0.10	1.14	チオシアン酸第二水銀法
灰分	0	10.8	JIS-M-8813

表二 基質の規格

基質	規格等	
セルロース PVC 多成分系モデルごみ	TLC用 特級 乾燥可燃物粉碎試料	
CP	2-MiCP	99%以上
	2,4-DzCP	99%以上
	2,4,6-T <sub>3</sub> CP	98%以上
	2,3,4,6-T <sub>4</sub> CP	80%以上
	2,3,4,5,6-P <sub>5</sub> CP	99%以上
CB	1-MiCB	99%以上
	1,3-D <sub>2</sub> CB	98%以上
	1,3,5-T <sub>3</sub> CB	99%以上
	1,2,3,5-T <sub>4</sub> CB	99%以上
	1,2,3,4,5-P <sub>5</sub> CB	98%以上
	1,2,3,4,5,6-H <sub>6</sub> CB	98%以上



図二 分析フロー

表—3 GC/MSの主な仕様

機種・方式	
装置	日本電子 JMS DX-300 質量分析計
	日本電子 JMS 3100 データ処理
質量分離方式	磁場二重束型
イオン化部	イオン化方式 EI
	イオン化エネルギー 70 eV
	イオン化電流 300 μA
	イオン源温度 250°C
	イオン加圧電圧 3.0kV
分離カラム	Crosslinked Methyl Silicone または Stabilized SP-2330(WOIT) Fused Silica

表—4 定量下限 (ng/g)

塩素化数	CB	CP	PCDD、PCDF
モ	2.6	22	0.18
ジ	20	95	0.18
トリ	6.2	19	0.15
テトラ	17	59	0.58
ペンタ	37	170	0.26
ヘキサ	78	—	0.68
ヘプタ	—	—	1.3
オクタ	—	—	1.7

3. 結果と考察

(1) セルロース-HCl系の反応

セルロース-HCl系におけるダイオキシン等の生成量を表—5に、生成量の温度変化を図—3に示す。

a) CB, CP および PCDDの生成

HClが存在する場合、CBはD<sub>2</sub>CBが最多成分で、炉温度の上昇とともに増加傾向が認められる。しかし、炉温度と同族体分布との間に明白な関係は認められない。

CPは、M<sub>1</sub>CP, D<sub>2</sub>CP, T<sub>3</sub>CPが500°Cで、T<sub>4</sub>CP, P<sub>5</sub>CPは600°Cでそれぞれ生成量が多くなっている。炉温度500→600°Cの間で同族体の分布が変化しており、高温では塩素化反応が進行すると考えられる。

PCDDは、400°CまでHClの有無にかかわらず検出されない。500°C以上で生成が認められ、600°Cで生成量が多くなった。

600°Cでの同族体別生成量は、T<sub>4</sub>CDD, P<sub>5</sub>CDDがやや多いものの、4~8塩素化物の間で差異は認められない。

b) HClの影響

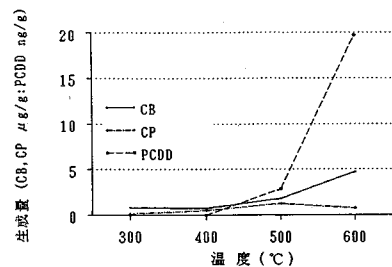
表—5にみるように、HCl無添加の場合であってもCBのほとんどすべての同族体が検出され、セルロースにもともと含まれている塩素(元素分析結果:0.024%, X線マイクロアナライザ法:0.04~0.11%)が影響したと思われる。

CBは、HClを添加しない場合、炉温度300°Cでの各

表—5 セルロース-HCl系の結果

反応温度 (°C)	300	600	300	400	500	600	
HCl (ppm)	0	0	300	300	300	300	
生成量 (ng/g)	M <sub>1</sub> CB	28.1	NT	27.5	33.1	107	53.7
	D <sub>2</sub> CB	2230	160	637	552	1520	4160
	T <sub>3</sub> CB	27.1	18.3	6.79	30.5	30.0	18.0
	T <sub>4</sub> CB	11.9	22.9	14.9	34.1	33.2	58.1
	P <sub>5</sub> CB	43.6	14.8	26.4	45.2	37.2	132
	H <sub>6</sub> CB	128	ND	106	77.2	55.9	252
	合計	2470	216	819	772	1780	4670
	M <sub>1</sub> CPP	28.7	11.4	22.5	54.1	428	57.5
	D <sub>2</sub> CPP	34.9	ND	ND	40.3	237	94.6
	T <sub>3</sub> CPP	14.2	ND	14.5	128	337	74.4
T <sub>4</sub> CPP	17.8	ND	ND	196	178	234	
P <sub>5</sub> CPP	125	ND	66.5	108	68.7	288	
合計	221	11.4	104	526	1250	749	
T <sub>4</sub> CDD	ND	ND	ND	ND	1.84	5.16	
P <sub>5</sub> CDD	ND	ND	ND	ND	ND	2.52	
H <sub>6</sub> CDD	ND	ND	ND	ND	0.52	3.36	
H <sub>7</sub> CDD	ND	ND	ND	ND	0.50	3.47	
O <sub>8</sub> CDD	ND	ND	ND	ND	ND	2.39	
合計	ND	ND	ND	ND	2.86	19.7	

(注) . NT:測定せず, ND:不検出



図—3 生成量の温度変化(セルロース系)

同族体の生成量は600°Cの場合よりも多くなる傾向がある。HClを添加した場合、炉温度600°Cでの生成量は、すべての同族体が300°Cの場合よりも多い。300°CではHCl添加による明確な差異はみられないのに対し、600°CではHCl添加により各同族体の生成量は増加する傾向がある。

CPは、HClを添加しない場合、炉温度300°Cでの各同族体の生成量は600°Cの場合よりも多い。しかし、HClを添加すると、炉温度600°Cでの生成量はすべての同族体で300°Cの場合よりも多かった。300°CではHCl添加による明確な差異はみられないのに対し、600°CではHCl添加により各同族体の生成量は明らかに増加している。

これらのことから、HClを添加しない場合、低温条件下で生成した前駆物質は温度の上昇に伴い分解され、濃度が低下するのみであるのに対し、HClを添加した場合は生成量が分解量を上回ると考えられる。すなわち、HClは高温で前駆物質の生成に寄与すると解される。

一方PCDDは、300°CではHClの有無にかかわらずすべての同族体が検出限界未満であった。しかし600°Cでは、HCl無添加の場合すべての同族体が検出限界未満であるのに対し、HClを添加するとすべての同族体

が検出され、HClの効果が認められる。HClは熱平衡により塩素を生成する。この反応は可逆反応であり、熱平衡は次式で表わされる<sup>11)</sup>。

$$K_p = \frac{P(H_2)^{0.5} \cdot P(Cl_2)^{0.5}}{P(HCl)} = 5.52 \times 10^{-6} \quad (\text{at } 1000\text{K})$$

.....(1)

高温になるほど塩素を生成するが<sup>11)</sup>、その濃度は水素濃度に影響され、HCl=300 ppm とすると

$$H_2 = 1\% \quad (P(H_2) = 10^{-2}) \quad \text{の場合}$$

$$Cl_2 = 2.7 \times 10^{-10} \text{ ppm}$$

$$H_2 = 10^{-6} \text{ ppm} \quad (P(H_2) = 10^{-12}) \quad \text{の場合}$$

$$Cl_2 = 2.7 \text{ ppm}$$

となる。したがって、ガス温度が高くて不完全燃焼域では熱平衡による塩素の生成が抑制されることになる。脂肪族ハロゲン化合物と異なり、芳香族化合物は塩素によって直接ハロゲン化されるのが普通とされる<sup>12)</sup>。すなわち、ダイオキシンの生成および塩素化はこのHClの熱平衡により生成した塩素によるものと考えられる。

なお、上述の熱平衡による塩素の生成反応は、温度が高い炉内でのダイオキシンの生成に影響し、電気集塵器のような温度の低い領域では、金属塩化物を触媒とするDeacon反応<sup>13)</sup>によると推察される。

(2) PVC 単独の反応

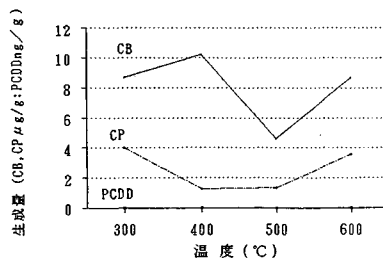
PVC 単独でのダイオキシン等の生成量を表—6に、生成量の温度変化を図—4に示す。

a) 前駆物質の生成

CBの生成量は、塩素化数2以下では300°C、400°Cの場合より500°C、600°Cの方が少なく、塩素化数3以上では温度が高いほど多くなっている。塩素化数2以下では、CBのPVCからの生成は環化反応が主で、この反応は300°C、400°Cの低温側でも進行するが、高温側

表—6 PVC 系の結果

反応温度 (°C)	300	400	500	600	
HCl (ppm)	0	0	0	0	
生成量 (ng/g)	M1CB	5410	4630	1020	2660
	D2CB	3180	5260	1770	2530
	T3CB	7.57	19.7	187	593
	T4CB	13.0	95.6	439	986
	P5CB	23.2	124	613	1130
	H6CB	61.7	66.7	579	737
	合計	8690	10200	4610	8640
	M1CP	1020	538	628	2680
	D2CP	1270	145	ND	219
	T3CP	1170	235	207	290
	T4CP	334	179	227	229
	P5CP	239	174	276	148
	合計	4030	1270	1340	3570
	T4CDD	ND	ND	ND	ND
	P5CDD	ND	ND	ND	ND
H6CDD	ND	ND	ND	ND	
H7CDD	ND	ND	ND	ND	
O8CDD	ND	ND	ND	ND	
合計	ND	ND	ND	ND	



図—4 生成量の温度変化 (PVC系)

では分解反応あるいは塩素付加反応の進行に伴い低塩素化合物の濃度低下を生じるためと考えられる。一方、塩素化数3以上の場合には低塩素化合物への塩素付加反応が生成の主体で、この反応は高温であるほど進行することを示唆している。

CPの場合、M1CPは400°C、500°Cより300°C、600°Cでの生成量が多いが、塩素化数2以上では300°Cでの生成量が多く、400°C~600°Cでは生成量の差が小さい。

b) PCDDの生成

本研究の実験条件下では、PCDDは生成しなかった。すなわち、ごみ焼却炉を想定した解放型の反応管では、PVCはセルロースよりもPCDDを生成しにくいと考えられる。しかし、PVCからの前駆物質の生成量はセルロースの場合より1桁程度多く、ごみ中のPVCは、直接的なPCDD源とはならないものの、HCl供給源として<sup>14)</sup>のみならず、前駆物質の供給源として重要な意味をもつことがわかる。なお、PVCから前駆物質が生成するにもかかわらずPCDDが生成しないのは、(4)にみるCPを単独で反応させた場合と比べて、反応管内での滞留時間が不足するためと推測される。

(3) CB 単独の反応

CB系におけるPCDD、PCDFの各同族体の生成量を表—7に示す。

a) PCDD, PCDFの生成

表—7にみるように、1,3,5-T3CBからはT4CDDの

表—7 CB 系の結果

基質	M1CB	1,3-D2CB	1,3,5-T3CB	1,3,5-T3CB	1,2,3,5-T4CB	1,2,3,4,5-P5CB	H6CB
反応雰囲気	空気	空気	空気	窒素	空気	空気	空気
HCl (ppm)	0	0	0	0	0	0	0
生成量 (ng/g)	M1CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	D2CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	T3CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	T4CDD	ND	ND	51.8	ND	ND	ND
	P5CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	H6CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	O8CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	合計	ND	ND	51.8	ND	ND	ND
	M1CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	D2CDF	1000	74.3	ND	ND	ND	ND
	T3CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	T4CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P5CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	H6CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	O8CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
合計	1000	74.3	ND	ND	ND	ND	

みが、H<sub>6</sub>CBからはO<sub>8</sub>CDDのみがそれぞれ生成した。さらに1,3,5-T<sub>3</sub>CBから生成したT<sub>4</sub>CDDを分析したところ、検出されたのは1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDDと1,3,7,9-T<sub>4</sub>CDDのみであった。

M<sub>1</sub>CBおよび1,3-D<sub>2</sub>CBからはD<sub>2</sub>CDFのみが、H<sub>6</sub>CBからはH<sub>7</sub>CDFとO<sub>8</sub>CDFのみが生成した。これらの結果から、CBから生成しやすいPCDD、PCDFの同族体は、CBの塩素置換数との関係が認められる。

b) 酸素濃度の影響

反応時の酸素濃度の影響をみるため、1,3,5-T<sub>3</sub>CBについて窒素気流中で実験を行った。結果は、PCDD、PCDFともすべての同族体が検出限界未満であった。

(4) CP単独の反応

CP系の反応におけるPCDDおよびPCDFの各同族体の生成量を表-8に、T<sub>4</sub>CDDの生成量を表-9にそれぞれ示す。基質として用いたCPの各異性体は実施

設の排ガス中で観測された最多成分であり、本実験の結果は実機におけるダイオキシン生成の主要な反応を示すと考えられる。なお、これらの基質には1%前後の不純物が含まれる。しかし、ほぼ同様の純度であるCB系の実験ではほとんどPCDDやPCDFを生成しないことから、不純物の影響は無視できると考えられる。

a) PCDDの生成

各CP試料について、生成量の多いPCDD同族体は次のとおりである。

- 2-M<sub>1</sub>CP ⇨ M<sub>1</sub>CDD, D<sub>2</sub>CDD, T<sub>4</sub>CDD
- 2,4-D<sub>2</sub>CP ⇨ T<sub>3</sub>CDD, T<sub>4</sub>CDD, P<sub>5</sub>CDD
- 2,4,6-T<sub>3</sub>CP ⇨ T<sub>4</sub>CDD, P<sub>5</sub>CDD
- 2,3,4,6-T<sub>4</sub>CP ⇨ P<sub>5</sub>CDD, H<sub>6</sub>CDD, H<sub>7</sub>CDD
- P<sub>5</sub>CP ⇨ H<sub>7</sub>CDD, O<sub>8</sub>CDD

2-M<sub>1</sub>CPからはT<sub>4</sub>CDDが、2,4-D<sub>2</sub>CPからはP<sub>5</sub>CDDが、それぞれかなりの量生成する。これは、500°Cにお

いて前駆物質あるいはダイオキシン環への塩素化反応が進行することを示している。また、2,3,4,6-T<sub>4</sub>CPからP<sub>5</sub>CDDが、P<sub>5</sub>CPからH<sub>7</sub>CDDがそれぞれかなりの量生成し、脱塩素化反応も同時に生じていることを示す。

なお、CPの各異性体から、ほとんどすべてのダイオキシン同族体が生成しているところから、塩素化・脱塩素化反応がすべての同族体ごとに複雑に生じていると考えられる。

しかし、本実験から明らかのように、CPの各異性体から生成するPCDDの主な同族体はCPの塩素置換位置と置換数に深く関係する。たとえば、2,4,6-T<sub>3</sub>CPから生成する主なT<sub>4</sub>CDDは1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDDと1,3,7,9-T<sub>4</sub>CDDであり、これらの2つの異性体だけで、生成したT<sub>4</sub>CDDの96%を占める。また、このときの収率はそれぞれ0.26、0.19%であり、Meyerら<sup>5)</sup>の結果と同様であった。

b) PCDFの生成

各CP試料について、生成量の多いPCDF同族体は次のとおりであった。

- 2-M<sub>1</sub>CP ⇨ M<sub>1</sub>CDF, D<sub>2</sub>CDF
- 2,4-D<sub>2</sub>CP ⇨ T<sub>4</sub>CDF
- 2,4,6-T<sub>3</sub>CP ⇨ T<sub>4</sub>CDF
- 2,3,4,6-T<sub>4</sub>CP ⇨ P<sub>5</sub>CDF, H<sub>6</sub>CDF, H<sub>7</sub>CDF
- P<sub>5</sub>CP ⇨ T<sub>4</sub>CDF, H<sub>7</sub>CDF

PCDDの場合と同様に、塩素化・脱塩素化反応がいろいろな同族体で生じており、その傾向は基質の塩素化数が高いほど顕著であ

表-8 CP系の結果

基質	2-M <sub>1</sub> CP	2,4-D <sub>2</sub> CP	2,4,6-T <sub>3</sub> CP	2,4,6-T <sub>3</sub> CP	2,3,4,6-T <sub>4</sub> CP	P <sub>5</sub> CP	
反応雰囲気	空気	空気	空気	窒素	空気	空気	
HCl (ppm)	0	0	0	0	0	0	
生成量 (ng/g)	M <sub>1</sub> CDD	1010000	1270	1740	ND	567	841
	D <sub>2</sub> CDD	14300	7170	794	ND	62.3	370
	T <sub>3</sub> CDD	3180	17600	8250	ND	303	1270
	T <sub>4</sub> CDD	73200	87900	4570000	50800	2700	14500
	P <sub>5</sub> CDD	4440	11000	278000	370000	6150	21100
	H <sub>6</sub> CDD	63.4	369	2720	2810	87700	23300
	H <sub>7</sub> CDD	21.3	93.8	697	ND	7500	76000
	O <sub>8</sub> CDD	ND	94.2	848	ND	189	63600
	合計	1090000	126000	4860000	424000	105000	202000
	M <sub>1</sub> CDF	1710000	227	328	ND	67.8	466
	D <sub>2</sub> CDF	12400000	8150	4710	ND	484	4280
	T <sub>3</sub> CDF	40800	2210	4680	95.4	548	757
	T <sub>4</sub> CDF	8640	24300	247000	738	755	16200
P <sub>5</sub> CDF	172	318	12100	7760	1400	5480	
H <sub>6</sub> CDF	ND	ND	475	185	4820	3450	
H <sub>7</sub> CDF	ND	ND	ND	ND	1480	7940	
O <sub>8</sub> CDF	ND	ND	ND	ND	185	5550	
合計	14100000	35200	269000	8840	9750	44300	

表-9 CP系でのT<sub>4</sub>CDD生成量

Peak No	推定構造	2-M <sub>1</sub> CP	2,4-D <sub>2</sub> CP	2,4,6-T <sub>3</sub> CP	2,4,6-T <sub>3</sub> CP	2,3,4,6-T <sub>4</sub> CP	P <sub>5</sub> CP
	反応雰囲気	空気	空気	空気	窒素	空気	空気
1	1368	42500	36800	2560000	3150	514	3110
2	1379	28900	26100	1850000	2560	363	2630
3	1378	46	47	2560	107	ND	ND
4	1369, 1247, 1248	162	241	12000	503	182	2460
5	1268	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	1478	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	2378	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	1234, 1237, 1238, 1246, 1249	1150	1910	121000	43900	223	9190
9	1236, 1279	130	201	9120	1880	49.1	127
10	1278, 1469	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	1239	58	91	5590	3520	ND	62
12	1269	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	1267	ND	ND	5550	867	ND	ND
14	1289	ND	ND	ND	ND	ND	ND
合計		72900	65400	4570000	56500	1330	17600

る。この結果から、CP から生成しやすい PCDF の同族体は、PCDD と同様、CP 異性体の塩素置換位置との深い関連性が認められる。

c) 酸素濃度の影響

反応時の酸素濃度の影響をみるため、2,4,6-T<sub>3</sub>CP について窒素気流中で実験した。

窒素気流中では、PCDD のうち 4~6 塩素化物が生成し、他の同族体は検出限界未満であった。T<sub>4</sub>CDD, P<sub>5</sub>CDD の生成量が多いが、T<sub>4</sub>CDD の生成量は空気中での結果の 1/100 程度に過ぎない。T<sub>4</sub>CDD の異性体別生成パターンに顕著な違いはみられないが、窒素気流中では主要異性体の生成量が低下し、PCDD の生成が抑制されることがわかる。

PCDF の場合も PCDD と同様で、3~6 塩素化物が生成し、他の同族体は検出限界未満であった。P<sub>5</sub>CDF の生成量が最も多いが、空気中での結果と比較してどの同族体も生成量は低下している。空気中での反応実験では、PCDD, PCDF のほとんどすべての同族体が生成したのに対し、窒素気流中では同族体が限定され、生成した PCDD, PCDF からの塩素化・脱塩素化反応が生じにくいと推察される。

これらの結果から、PCDD や PCDF の生成には酸素濃度が影響することがわかる。窒素気流中の酸素濃度は、用いた窒素ガスの純度 (99.9% 以上) から判断して、100 ppm 程度と考えられる。実際の都市ごみ焼却炉がこのような低酸素条件で運転されることはないものの、酸素濃度を抑制した燃焼方式は、ダイオキシンの低減に有効であると考えられる。

(5) 多成分系モデルごみの反応

多成分系モデルごみでのダイオキシン等の各同族体の生成量を表-10 に、生成量の温度変化を図-5 に示す。

表-10 多成分系モデルごみの結果

反応温度 (°C)	300	400	500	600	
H C l (ppm)	0	0	0	0	
生成量 (ng/g)	M1C B	364	446	633	293
	D2C B	2280	3540	3540	4090
	T3C B	1570	2000	1420	639
	T4C B	ND	44.2	44.8	84.2
	P5C B	ND	ND	27.9	90.4
	H6C B	34	214	82.9	90.8
	合計	4240	6240	5740	5280
	M1C P	187	299	449	312
	D2C P	102	142	175	192
	T3C P	104	510	48.1	316
	T4C P	992	897	524	90.4
	P5C P	732	673	1150	ND
	合計	2120	2060	2350	910
	T4C D D	ND	ND	ND	14.8
	P5C D D	ND	ND	ND	19.5
H6C D D	ND	ND	ND	3.50	
H7C D D	ND	ND	ND	2.40	
O8C D D	1.24	0.75	0.40	1.01	
合計	1.24	0.75	0.40	41.2	

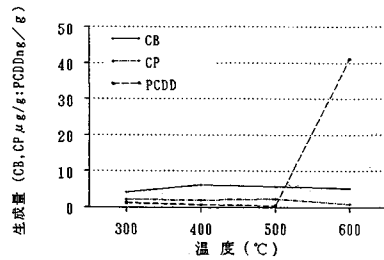


図-5 生成量の温度変化 (多成分系モデルごみ)

a) CB および CP の生成

CB および CP とも、各同族体の生成量は塩素化数により異なっているがその生成パターンは温度による差異があまりみられない。

CB は 400°C で、CP は 500°C でそれぞれ生成量が最大となっているが、温度による変化は小さい。これら前駆物質の生成量はセルロース-HCl 系での結果より大きく、PVC 単独の場合と同程度のレベルである。

この実験で用いた多成分系モデルごみの主な成分は、セルロースやリグニン等の木質由来の可燃物であり、このほかに PVC を 1.5%、プラスチック全体では約 10%、それぞれ含んでいる。

セルロースとリグニンとでは、燃焼に伴うフェノールやその誘導体の生成量に差があるとの報告<sup>15)</sup>もみられる。セルロース-HCl 系での実験と比べて前駆物質の生成量が異なるのは、芳香族炭化水素を基質に含みリグニンやプラスチックの影響が考えられる。

b) PCDD の生成

500°C 以下では O<sub>8</sub>CDD のみが検出されたが、600°C ではすべての同族体が生成している。前駆物質に比べて生成レベルが低いためか、セルロース系での結果と比較して PCDD の生成量に顕著な差はみられなかった。

4. 結 論

(1) 反応温度 300~600°C における各基質のダイオキシン等の生成量は次表のとおりである。

(2) セルロースから生成する前駆物質の量は HCl と反応温度に影響される。HCl が存在する場合は反応温度が高い方が生成量が多い。HCl が存在しなくとも前駆物質は生成するが、この場合は逆に反応温度の低い方が生成量は多くなる。

(3) セルロースから生成する PCDD のレベルは、

表-11 生成レベルの比較 (ng/g)

	CB	CP	PCDD (4-8)
セルロース系	216~4670	11.4~1250	ND~19.7
PVC系	4610~10200	1270~4030	ND
C B系	-	-	ND~336
C P系	-	-	77700~4850000
多成分系モデルごみ	4240~6240	910~2350	0.40~41.2

前駆物質に比較してはるかに低い。HCl が存在する場合は、前駆物質と同様、反応温度の高い方が生成量が多い。しかし HCl が存在しない場合は、反応温度に関係なく PCDD は生成しない。

(4) PVC の反応により、CB、CP が生成する。その生成量はセルロースの場合より一桁程度多く、PVC は前駆物質の起源として重要である。

(5) PVC の反応により生成する CB、CP の同族体の量には温度依存性がみられるが、CB、CP 全体では反応温度との間に関係が認められない。

(6) PVC の反応では PCDD は生成しない。すなわち、都市ごみ焼却炉を想定した解放型の燃焼系の場合、PVC は HCl および前駆物質の供給源となるが、直接燃焼による PCDD の起源物質ではないと考えられる。

(7) CB の反応により PCDD や PCDF が生成する。しかし、その生成レベルは CP の場合と比較して著しく低く、反応経路も限定されている。すなわち、CB は直接燃焼による PCDD や PCDF の起源としてほとんど寄与しない。

(8) CP の反応により PCDD や PCDF が大量に生成する。CP の異性体と PCDD の同族体との間には一定の傾向が認められるが、副次反応として塩素化・脱塩素化も進行し、主生成物以外の同族体も同時に生成する。焼却炉内での直接燃焼による PCDD や PCDF の起源として、CP が重要である。

(9) 多成分系モデルごみの反応により前駆物質およびダイオキシンが生成する。前駆物質の生成量は、セルロースの場合より一桁程度多いが PVC と同程度である。

本文は、清掃工場から排出されるダイオキシンに関する調査結果(東京都清掃局)の一部であり、昭和63年10月新聞発表を行った内容に加筆しまとめたものである。ここに記して謝意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) Ozvacic, V., *et al.* : Emissions of chlorinated organics from two municipal incinerator in Ontario, Preprint at the 77th Ann. meeting of Air Pollution Control Association USA, Vol. 6, pp. 24~29, 1984.
- 2) Clement, R. E., *et al.* : Levels of chlorinated organics in

- municipal incinerator, "Chlorinated dioxins & dibenzofurans in the total environment II" Butterworth Publ., pp. 489~514, 1985.
- 3) Buser, H. R. : Ph. D. Thesis, University of Vmea, 1978.
- 4) Rappe, C., *et al.* : Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) by burning or heating chlorophenates, *Chemosphere*, Vol. 7, pp. 269~281, 1978.
- 5) Meyer, J., *et al.* : Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in pyrolyzates from chlorinated phenolates, *Chemosphere*, Vol. 15, pp. 2035~2040, 1986.
- 6) Ahling, R. and Lindskog, A. : Emission of chlorinated organic substances from combustion in chlorinated dioxins and related compounds, impact on the environment, "Chlorinated dioxins & related compounds-impact on the environment", Pergamon Press, Oxford, pp. 212~225, 1982.
- 7) Duckett, E. J. : Plant emissions : Dioxins in perspective : knowns, unknowns, resolving the issues, *Solid Wastes Manage*, Vol. 25, No. 5, pp. 56~57, pp. 88~89, 1981.
- 8) Buser, H. R. and Rappe, C. : Identification of substitution patterns in polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) by mass spectrometry, *Chemosphere*, Vol. 2, pp. 199~211, 1978.
- 9) Jansson, G., *et al.* : Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins during combustion of chlorophenol formulations, *Sci. Total Environ.*, Vol. 19, pp. 209~217, 1978.
- 10) 古角雅行 : 都市ごみ焼却施設から排出される有機塩素化合物の捕集方法に関する研究, 土木学会論文集, Vol. 399, No. II-10, pp. 231~237, 1988.
- 11) Stull, D. R. and Prophet, H. : JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, 1971.
- 12) Brewster, R. Q. and McEwen, W. E. : 有機化学要論, 東京化学同人, 1972.
- 13) 触媒学会 : 触媒工学講座 9, 触媒反応 (4) 石油化学, 塩素化, 1980.
- 14) 塩化ビニール協会技術委員会 : 環境の立場からみた塩化ビニール, 塩化ビニール協会技術資料, Vol. 20, 1970.
- 15) 厚生省生活衛生局水道環境部 : 廃棄物処理におけるダイオキシン等の発生メカニズム等に関する研究, 昭和61年度報告書, 1987.

(1989. 11. 17・受付)