

## ダイオキシンとその関連化合物 (II)

—— 燃焼によるPCDDsなどの生成 ——

### Dioxin and Related Compounds (II)

—— Formation of PCDDs and Related Compounds  
from Combustion Sources ——

小林 進 小野 雄策 稲村 江里

19世紀の終り頃から、それまでの陸地埋立にかわり、焼却が都市廃棄物処理の最適方法として全世界的に受け入れられはじめ、それにより廃棄物は $\frac{1}{3}$ に減量化し、また、最後にはスラグやフライアッシュのような固型物となり、衛生的で取扱いも簡単なものとなった。しかしながら、焼却場からは有害な汚染物質が排出されることがわかり、それによる環境影響の問題も大きくなりはじめている。焼却過程から排出される粒子状物質中には307種の有機化合物が発見され、そのうち、ごみ焼却場から211の、石炭の燃焼施設からは109の、また、石炭と廃棄物の混合焼却施設から69種類発見されている<sup>1)</sup>。

燃焼過程、特に都市ごみ焼却場の焼却灰やフライアッシュ中に含まれるPCDDs (Polychloro Dibenzo-p-Dioxins) 等の強毒性有機塩素化合物の起原としては、焼却炉に投入される廃棄物中に、PCDDs等を不純物として含む物質や燃焼によりPCDDs等を生成するような化学製品などの混入した場合が想定されている。

そして、燃焼過程から排出されるものの中には、PCDDs等が、さまざまな異性体あるいは同族体として特異的に観察される。特にOCDD (Octachloro Dibenzo-p-Dioxin) とTCDDs (Tetrachloro Dibenzo-p-Dioxins) の存在比は、燃焼源から流出してくる、粒子状物質などに存在するPCDDs等の発生源や、生成メカニズム等について考える上で、特に重要な情報を与えるものであ

る。しかしながら、現在までの知見では、未だこれら物質の焼却炉内での生成について、明確な仮説をたてうる状態にはない<sup>2)</sup>。

また、都市ごみや産業廃棄物の燃焼により生成するPCDDs等は、廃棄物に含まれる有機塩素系の起原物質ばかりでなく、非塩素化有機物と廃棄物中の無機塩素や塩化物などとの反応によっても生成される可能性がある<sup>2, 50)</sup>。都市ごみや産業廃棄物中に含まれる塩素原子は、焼却炉中では、塩素( $\text{Cl}_2$ )の状態が存在するよりは塩化水素( $\text{HCl}$ )として存在することの方が多いいわれる。塩化水素は、芳香族有機化合物の効果的な塩素化試薬ではないが、現在までに報告され、議論されている程度の低濃度のPCDDsレベルであれば、生成する可能性は十分にあると考えられる。しかし、このことに関する報告は少なく、証明はなされていない<sup>2, 50)</sup>。

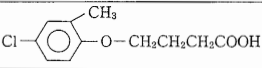
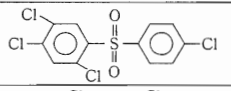
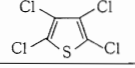
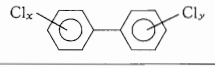
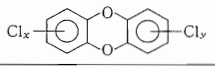
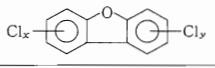
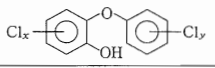
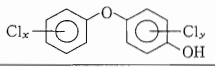
他方、都市ごみは包装材料として、多量のプラスチックやビニールを含んでおり、これらも複雑な燃焼過程の中で2,3,7,8-TCDDを含むPCDDs等の生成に寄与する可能性が考えられるが、現在のところ、都市ごみ中の重合物質(特にポリスチレン、ポリ塩化ビニール)からのPCDDs生成については、データも少なく実証されていない<sup>23)</sup>。

表1に、PCDDs等の起原物質として考えられる有機塩素化合物を示した。

表1 ダイオキシン起原物質など有機塩素化合物の化学構造

略称	化学名	構造式	用途	別名
TCP	Trichlorophenol		製造原料等	
TeCP	Tetrachlorophenol		"	
PCP	Pentachlorophenol		除草剤 木材防腐剤	Dowicide, Penta, Pentachlorol, Santobrite, Chlorophen, Santophen
HCB	Hexachlorobenzene		種子消毒剤等	Anti-Carie, Julin's Carbon Chloride, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
PDB	p-Dichlorobenzene		防虫剤 防臭剤	di-chloricide, Paracide Paradow, Paramoth
ODB	o-Dichlorobenzene		"	DCB
PCNB	Pentachloronitrobenzene		土壌殺菌剤	Quintozene, Botrilex, Brassicol, Folosan, Terraclor, Tilcarex, Tritisan
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorophenoxy acetic acid		除草剤 落果防止剤 (レモン, リンゴ) (アンズ)	
2,4,5-TP	2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)-propionic acid		植物生長調整剤	Silvex, Kuron, Kurosals, Aqua-Vex, O-X-D
2,4-D	2,4-Dichloro phenoxy acetic acid		除草剤	2,4-PA, Chloroxone, Weedar, Weedone, Salvo
Hexachlorophene (G-11)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2,2'-dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachloro diphenyl methane</li> <li>• 2,2'-methylene-bis-(3,4,6-trichlorophenol)</li> </ul>		殺菌剤 (消毒用石けん) (シッカロール)	AT-7, Surofene, Bilevon, Surgicene, Exofene Gamophen, Hexosan, Phisohehex, Nabac
CNP	2,4,6-Trichlorophenyl-4-nitrophenyl ether		水田除草剤	MO
NIP	2,4-Dichlorophenyl-p-Nitrophenyl ether (2,4-Dichloro-4'-nitro) diphenyl ether		"	Nitrofen, Niclofen, TOK
X-52	2,4-Dichlorophenyl-3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether		"	Chlomethoxyaryl
MDBA	3,6-Dichloro-O-anisic acid		除草剤	Dicamba, Banvel Mediben
ECP	2,4-Dichlorophenyl-diethyl phosphorothioate		殺虫剤	Dichlofenthion, VC-13, VC-13 Nemacide, Mobilawn
DCPA	N-(3,4-Dichlorophenyl) propion amid		除草剤	Propanil, Stam F-34, DPA, Roque, Surcopur, B-30130
MCPA	4-Chloro-2-methyl phenoxy-acetic acid		"	Agroxone, Mephanac, Methoxone, Weedar, MCP

ダイオキシンとその関連化合物 (II)

略 称	化 学 名	構 造 式	用 途	別 名
MCPB	4-(4-Chloro-2-methyl phenoxy) butyric acid		除 草 剤	2,4-MCPS, MCB, Cantrol, Thitrol, Tropotox, M & B-3040
TCDS	2,4,5,4'-Tetrachloro diphenyl sulfone		殺 虫 剤	Tetradifon, Tedion, Tedion V-18, NIA-5188, Chlorodifon, Tetradiphon
TCTP	2,3,4,5-Tetrachloro thiophene		タバコ 除草剤	Chlorothiophene Penphene
PCBs	Polychlorobiphenyls		熱媒体等	
PCDDs	Polychlorodibenzo-p-dioxins		副生不純物	
PCDFs	Polychlorodibenzofurans		"	
Predioxin	2-hydroxy polychloro diphenyl ether		"	
Iso-predioxin	4-hydroxy polychloro diphenyl ether		"	

1 起原物質の燃焼反応によるPCDDs等の生成

1・1 塩化フェノール類

塩化フェノール類は木材防腐処理剤・農薬・接着剤・防腐防霉剤・塗料・ゴム添加剤・除草剤などとして使用される。特に、除草剤として大量の塩化フェノール類が使用され、また、2,4-Dや2,4,5-T等の出発物質としても有名である。

ところで、塩化フェノール類は、製品それ自体が副生不純物として塩化フェノキシフェノール (Chloro Hydroxy Diphenyl Ether) やPCDDs・PCDFs(Polychloro diben-

zofurans) などをしてしばしば含むことが知られる。

たとえば、Nilssonらは3種類の塩化フェノールについて分析し、不純物として、主にPCDDsの前駆物質として知られる塩化2-ヒドロキシジフェニルエーテル(プレダイオキシン)・塩化4-ヒドロキシジフェニルエーテル(イソプレダイオキシン)が含まれ、その他塩化ヒドロキシビフェニル・塩化ジフェニルエーテル・PCDFs等も検出されたと報告している。

塩化フェノール製品中に不純物として含まれるPCDDsとPCDFsを表2に示した。<sup>2,4,5,12)</sup>

表2 塩化フェノール製品中のPCDDsとPCDFs濃度<sup>2,4,5,12)</sup>

	TCDDs	P <sub>5</sub> CDDs	H <sub>6</sub> CDDs	H <sub>7</sub> CDDs	OCDD	TCDFs	P <sub>5</sub> CDFs	H <sub>6</sub> CDFs	H <sub>7</sub> CDFs	OCDF
2,4,5-TCP-Na	1.4(2,3,7,8-)									
2,4,5-TCP	0.3(1,3,6,8-) 6.2(2,3,7,8-)									
2,4,5-TCP	0.1(2,3,7,8-)									
2,4,6-TCP	49(1,3,6,8-)									
2,4,6-TCP	<0.1	<0.1	<1	<1	<1	1.5	17.5	36	4.8	1
Dowicide-6(TCP)	<0.2	<0.2	6	55	39	<0.2	<0.2	230	500	135
2,3,4,6-T <sub>4</sub> CP			29	5.1	0.17					
2,3,4,6-T <sub>4</sub> CP	<0.1	<0.1	<1	10	2	0.5	10	70	70	10
PCP-Na			114	14.5	3.8					
PCP-Na			220	11.3	3.3					
PCP			39	49	15					
PCP	<0.1	<0.1	2.5	175	500	<0.1	<0.1	0.3	19	25
PCP(精製物)	<0.1	<0.1	<1	0.5	4.3	<0.1	<0.1	0.03	0.5	1.1

・TCP-Na: 三塩化フェノールのナトリウム塩  
 ・PCP-Na: 五塩化フェノールのナトリウム塩

・TCP: 三塩化フェノール  
 ・PCP: 五塩化フェノール

・T<sub>4</sub>CP: 四塩化フェノール

他方、燃焼によるPCDDsの生成は、塩化フェノール類中に含まれる微量の不純物や、塩化フェノール類を出発物質とする製品の熱分解によることが知られ、特に、塩化フェノールの二量化反応により生成する機会が多いことが1968年、Higginbotham<sup>6)</sup>によってはじめて報告されている。この反応は実験室的には200℃の溶液中で比較的低収率で生成し、ナトリウムやカリウムと塩を作っているアルカリ溶液中の場合にはより高収率で進行する。

また、1968年には、イングランド中部の、ダービーシア州チェスターフィールドにあるCoalite社(2,4,5-トリクロロフェノール製造工場)でおきた爆発事故を調査したところ、爆発により生成した、高沸点で強毒性の白色結晶物が2,3,7,8-TCDDであることがわかった。そのため、Milnes<sup>7)</sup>は、2,4,5-トリクロロフェノールのナトリウム塩を230℃-260℃で2時間、熱分解反応して、2,3,7,8-TCDDが生成することを確めた。その場合、生成する2,3,7,8-TCDDは昇華物よりも残留物に多く存在したと述べている。

また、塩化フェノールの塩類製品の混合物を水に溶解し、かばの木の葉や木毛にスプレーし、空气中で燃焼させ実験したRappe<sup>8)</sup>は、スモーク中にOCDDからTCDDsまでの各種PCDDsが生成することを報告している。しかしながら、総体的にはPCDDsは約1~2000μg/塩化フェネート(g)の範囲にあり、収率は低いとして

いる。

塩化フェノール類の燃焼によるPCDDsの生成要因として主なものは、①塩化フェノールや塩化フェネートの二量化、②高塩素化されたPCDDsの脱塩素化、③プレダイオキシンの環化などが考えられている<sup>8)</sup>。

塩化フェノールや塩化フェネートの二量化は、実験室的に最も一般的に観察される反応であり<sup>8-10)</sup>、3塩化フェノールからTCDDsが、5塩化フェノールからOCDDなどが生成する。そのメカニズムは、図1に示すように、芳香環の-OHが他環の-Clにより置換されておこるもので、二量化二分子反応である。特に、OH基に隣接する位置(オルト位)にCl基があれば、熱を加えることによって2分子が縮合してPCDDsができやすいといわれ、たとえば、3塩化フェノールの場合、塩素とOH基の位置により生成するTCDDsの種類は異なる。その例を図2に示した<sup>2)</sup>。

他方、高塩素化PCDDs、特にOCDDは加熱条件下脱塩素化し、H7CDDsやH6CDDsに変化しやすく、さらに、多塩化フェノール類中に微量に存在している塩化フェノキシフェノールのようなプレダイオキシンは、燃焼によりPCDDsを生成することがNilssonらによって報告されている。また、Rappe<sup>8)</sup>は、燃焼反応によって生成する異性体の分布パターンは塩化フェノール塩の濃度(高濃度の場合には高収率を与える)・反応温度・空気流量にかかっていることを示唆している。また、この実験<sup>8)</sup>で、強毒性の2,3,7,8-TCDDと1,2,3,7,8-P5CDDの両方が少量(10μg/塩化フェネート(g)のレベル)、生成している。これら2つの異性体は二量化反応でできたというよりは、むしろ脱塩素化反応または製品中に不純物として存在するプレダイオキシンの環化によるものと考えられている<sup>8)</sup>。これら一連の実験から、Rappe<sup>8)</sup>は、塩化フェノール類の熱反応によるPCDDsの生成について次のようにまとめている。

- (1) 二量化生成物とスマイルズ転位により生成された物質がPCDDsの主なものである。
- (2) OCDDや他の高塩素化PCDDsは、非特異的な脱塩素化反応により低塩素化PCDDsとなり、この反応もまた、PCDDs生成の主な反応経路

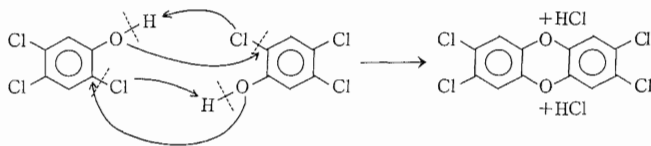


図1 クロロフェノールの二重化によるダイオキシンの生成メカニズム<sup>2)</sup>

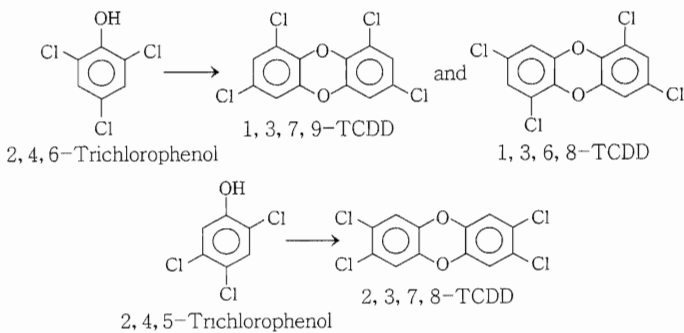


図2 クロロフェノールの種類により生成するダイオキシンが異なる例<sup>2)</sup>

- である。  
 (3) 一連のPCDFsの生成も観察される。  
 (4) 高塩素化PCDDsの生成はみられなかった。↗

次に、いろいろな塩化フェノール類の熱分解生成物について報告されているものをまとめて表3に示した。<sup>6-8,11-15)</sup>

表3 クロロフェノールの熱分解生成物<sup>6-8,11-15)</sup>

クロロフェノール	プロセス	生成物	生成量
トリ, テトラ, ペンタクロロフェノール混合物	かばの木の葉や木毛にスプレーして空中燃焼	多種のPCDD	1-350ppm
2,4,6-トリクロロフェノール	空中燃焼	TCDD	2100ppm
ペンタクロロフェノール	空中燃焼	OCDD	700ppm
多種のトリ, テトラ, ペンタクロロフェノール混合物	熱分解	多種のPCDD	3-10%
ペンタクロロフェノール	燃焼 (実験室的)	OCDDは生成しない	
	〃 (実際の)	OCDDは生成する可能性あり	
トリクロロフェノール	実験室的燃焼	TCDD	230ppm
テトラクロロフェノール		主にH <sub>6</sub> CDD	350ppm
ペンタクロロフェノール	木毛にスプレーして燃焼	主にH <sub>7</sub> CDDとOCDD	10000ppm 5000ppm
テトラクロロフェノール	熱分解	TCDDとH <sub>6</sub> CDD	
ペンタクロロフェノール		H <sub>7</sub> CDD	
ペンタクロロフェノール	熱分解	C <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	
2,4,5-トリクロロフェノール	過剰加熱	2,3,7,8-TCDD	
	偶然	2,3,7,8-TCDD	
2,4,5-トリクロロフェノール	熱分解	2,3,7,8-TCDD	1%
2,4,6-トリクロロフェノール		1,3,6,8-TCDD	15%以上
2,3,4,6-テトラクロロフェノール		1,3,4,6,8,9-H <sub>6</sub> CDD	30%
ペンタクロロフェノール		OCDD	80%
ペンタクロロフェノール	木材処理して燃焼	PCDDは生成しない	
ペンタクロロフェノール	紙上処理して燃焼	PCDDは生成しない	
ペンタクロロフェノール・Na塩	紙上処理して燃焼	OCDD	

1・2 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorophenoxy acetic acid)

ベトナム枯葉作戦において、オレンジ剤などとして大量に使用された2,4,5-Tは、動物に対して中程度の急性毒性を示すものとして知られていたが、1970年になり、はじめてマウスとラットに強い催奇性が確認された<sup>16)</sup>。その後、この実験に使用した2,4,5-Tは、製造工程で副生される2,3,7,8-TCDDを30ppm含むものであることがわかり、PCDDsの毒性などについて各種研究がはじめられた。この当時の研究では、異性体ごとの分析はできなかったが、最近の分析技術の進歩により、2,3,7,8-TCDDは2,4,5-Tに含まれる毒性不純物の主なものであることが判明している<sup>17)</sup>。

フェノキシ系農薬として使用されるものには、2,4,5-T (除草剤)や2,4,5-TCP, シルトーン (植物成長調整剤) などがあり、2,4,5-トリクロロフェノールを原料

とするため、副生不純物として2,3,7,8-TCDDを多く含むものと考えられる。ベトナム戦争で使用された2,4,5-T中には1.98~65.6ppmの2,3,7,8-TCDDが含まれ<sup>18)</sup>、また市販製品中には0.1ppm位含有しているものもある<sup>2)</sup>。

除草剤として日本で使用された2,4,5-Tは、1969~1970年の2年間に最も多いといわれるが、1975年には農薬登録が失効している<sup>18)</sup>。

他方、2,4,5-Tやその関連化合物の燃焼によるPCDDs等の生成についてはStehlらの報告があり<sup>19)</sup>、2,4,5-Tを燃焼させた場合、分子量の $1.2 \times 10^{-5}$ から $5 \times 10^{-5}$ 重量%の範囲で2,3,7,8-TCDDに変化することがわかった。

さらに、Ahlingらは2,4,5-Tの2-ブトキシエチルエステルを含む除草剤を燃焼して、TCDDsからOCDDまでのPCDDsの生成をみている。この実験で、100~675℃の燃焼温度では、TCDDsのみが観察され、また、2,4,5-Tのエステルは500℃以上の燃焼温度で99.995%まで分解している。750℃ではP<sub>5</sub>CDDsからOCDDまでのPCDDs

表4 2,4,5-Tとその関連物質の熱分解によるPCDDs等の生成<sup>14,15)</sup>

試料	方法	生成物	収量	備考
2,4,5-T	熱分解 (350℃以上)			350℃での2,4,5-Tの分解により縮合はおこらない。 遊離の酸の熱分解では2,3,7,8-TCDDの生成はなかった。
Na-(2,4,5-trichlorophenoxy)-propionate	熱分解 (500℃)	2,3,7,8-TCDD	1%	
2-butoxyethyl trichlorophenoxyacetate	熱分解	2,3,7,8-TCDD	1~3ppm	
2,4,5-Tのエステル	草と燃焼 直火	2,3,7,8-TCDD 2,3,7,8-TCDD	1.5ppm 1~4ppm	

が、850℃ではTCDDsとOCDDが生成された。これらのことから、2,4,5-TからPCDDsを生成させるのに最適な燃焼温度は750℃と考えており、これよりも低い温度ではPCDDsの生成率は低下し、逆にこれよりも高温では生成したPCDDsが分解するとしている。

表4に2,4,5-Tとその関連物質の熱分解による生成物について示した。<sup>14,15)</sup>

### 1・3 塩化ベンゼン類

塩化ベンゼン類は、染料・溶媒・消毒剤・防虫剤・トランス油・潤滑油などとして、また、化学物質の合成の出発物質として大量に使用されている。

PCDDsなどを不純物として製品中に含有するものとしては、わずかにヘキサクロロベンゼンについての報告があるのみである。<sup>22)</sup>

塩化ベンゼン類の燃焼反応によるPCDDsやPCDFs

の生成については、Buser<sup>20)</sup>による研究がある。

0.3ml容の密閉石英ミニアンプル中に3塩化ベンゼン(T<sub>3</sub>CB)、4塩化ベンゼン(T<sub>4</sub>CB)、5塩化ベンゼン(P<sub>5</sub>CB)の各200μgを封入し、空気存在下、620℃(PCBsからPCDFsの生成実験の際確認された温度<sup>21)</sup>)で熱分解を行った。この熱分解条件では、使用した塩化ベンゼン類はT<sub>3</sub>CBで95%以上が、T<sub>4</sub>CBでは90%、P<sub>5</sub>CBでは50%位が分解され、塩素化率の低いもの程高い分解率を示している。熱分解生成物としては、PCDFs・PCDDs・多塩化フェノール類・PCNs・PCSs(多塩化スチレン類)・PCBsなどがみられたが、塩化ビフェニレンは検出されなかった。特に、かなりの量のPCDDsとPCDFsの生成がみられ、これらの生成は、反応系内での塩化ベンゼン類の濃度にかなり影響されることが認められている。

これら塩化ベンゼン類の熱分解によるPCDDsとPCDFsの生成について、図3と表5に示した。

表5 塩化ベンゼン類の熱分解によるPCDDsとPCDFsの生成<sup>20)</sup>

	TCDDs	P <sub>5</sub> CDDs	H <sub>6</sub> CDDs	H <sub>7</sub> CDDs	OCDD	TCDFs	P <sub>5</sub> CDFs	H <sub>6</sub> CDFs	H <sub>7</sub> CDFs	OCDF
トリクロロベンゼン類 (T <sub>3</sub> CBs) <sup>a</sup>	30	20	<5	<5	<5	400	1100	550	50	<5
テトラクロロベンゼン類 (T <sub>4</sub> CBs) <sup>b</sup>	<2	5	140	160	30	<2	5	160	450	200
ペンタクロロベンゼン (P <sub>5</sub> CB) <sup>c</sup>	<2	<2	<5	<5	5	<2	<5	<5	5	30
混合物 <sup>d</sup>	50	220	220	70	5	80	600	1100	600	60

a : 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-トリクロロベンゼンの等量を含む総量200μgのもの。

b : 1,2,3,4-, 1,2,3,5-, 1,2,4,5-テトラクロロベンゼンの等量を含む総量200μgのもの。

c : ペンタクロロベンゼン200μg

d : a, b, cの7物質を等量を含む総量500μgのもの。

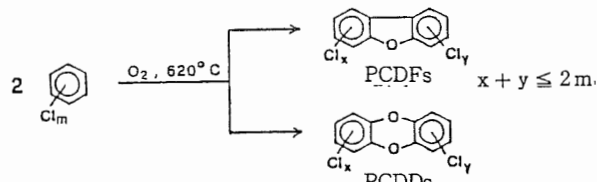


図3 多塩化ベンゼン類からのPCDDs・PCDFsの生成<sup>20)</sup>

すべての熱分解物中には塩化フェノール類が生成しており、Buserは、生成するこれら塩化フェノール類が塩化ベンゼン類からのPCDDsやPCDFsの生成経路における反応中間体であると考えている(図4)。すなわち、未反応の塩化ベンゼンと生成した塩化フェノールとが反応しPCDPEs (Polychloro diphenyl ether)を作り、これは熱分解によってPCDDsやPCDFs

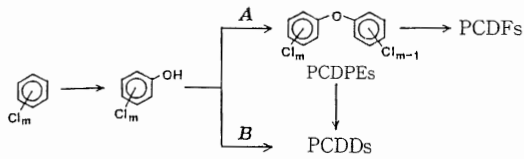


図4 塩化ベンゼン類から生成するPCDDsとPCDFsの反応経路<sup>20)</sup>

を生成する(図4; ルートA)。

他方、塩化フェノール類は二量化反応によってもPCDDsを形成することは良く知られている(図4; ルートB)。

いずれにしろ、このようにPCDDsやPCDFsを生成するとみられる塩化ベンゼン類は大量に使用されているため、廃棄物を焼却したり、合成工程からの残留物を燃焼し最終処分をはかる場合には、環境への汚染や、また、職業上での曝露をさけるための十分なコントロールが必要であるとBuserは特に記している。

1・4 塩化ビニル樹脂 (PVC)

PVCは高分子物質として最初に合成され、以後50年あまりも経た現在まで使用されている、最も普及しているプラスチックである。主な用途としては、上水道や下水道のパイプライン・電気設備・換気装置の円筒容器・雨樋などがあり、また、フィルムやボトル、熱成形製品などや自動車工業におけるシートカバー・タイヤ・ケーブルなどにも多量に使用されており、これらは最終的には都市ごみまたは工業用の焼却施設に入ってくる。PVCは燃焼により、大部分、塩化水素・一酸化炭素・二酸化炭素に分解するが、わずかに脂肪族または芳香族の有機化合物をも生成する(表6)。

表6 PVCの熱分解生成物<sup>15, 23)</sup>

	方法	生成物	生成量
PVC	熱分解	塩化ベンゼン類	ppm量
PVC	木材チップと混合し、実験的に燃焼させる	塩化ベンゼン類、PCB、オクタクロロスチレン(OCS)	ppm量
PVC	水素ガスを流しながらGC-FID中で燃焼	ベンゼン、オルト-塩化ベンゼン	6% 0.5%
塩化ビニルと塩化ビニリテンの共重合体	550℃で熱分解	塩素化炭化水素類	
塩化ビニリデン樹脂	熱分解	主に1, 2, 3塩化ベンゼン類	
PVC	熱分解	塩化ベンゼン類 芳香族化合物	1% 40%

表6に明らかなように、PVCは、熱分解によって微量の塩化ベンゼン類を生成することがわかっている。他方、生成した塩化ベンゼン類は、空気存在下、熱分解により塩化フェノール類やPCBsなどとなり、塩化フェノール類は、二量化反応またはプレダイオキシンの環化などによりPCDDsやPCDFsを生成する。また、PCBsは、熱分解によりPCDFsを生成することも良く知られている。これらを図式化して図5に示した。

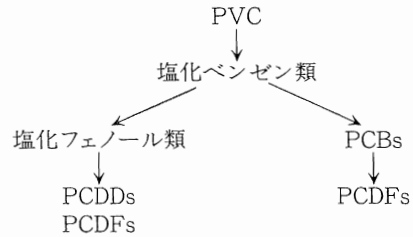


図5 PVCの燃焼によるPCDDs, PCDFsの生成経路<sup>6, 8, 10, 13, 15, 20, 21, 23, 24)</sup>

Ahlingらは、PVCで作られたビールのボトルと25~50kgの木材チップとの混合物を、LPガスを補助燃料とし、100~1100℃の温度範囲で、酸素レベルを変化させながら、30分間オープン中に流し込む燃焼実験を行った。

これによると、高温になるほど塩化ベンゼン類の生成が増加するが、他方、滞留時間が短くなれば、生成もまた減少する。従って、温度の上昇や滞留時間の減少によって、塩化ベンゼン類の生成がどの程度となるか明確には言及できない。

一般に、家庭系ごみ焼却場では、滞留時間は約1秒程度であり、燃焼温度は800~900℃とみられるため、

この条件を図6にあてはめると、塩化ベンゼン類は最も高い生成量となっている。このことは800~900℃よりも低い温度では生成量が少なく、これより高い温度では生成した物質の分解がおこることを示している。

他方、焼却により排出する有機化合物に結合している塩素量を測定した実験では、全塩素量は2.2~60mg/kg・PVCの間にあったが、これに比べ塩化ベンゼン類は極めて少量しか生成していないことがわかった。従って、塩化ベンゼン類は、PVCの燃焼により環境に放出される有機塩素化合物の主な生成物ではないと考えられている。

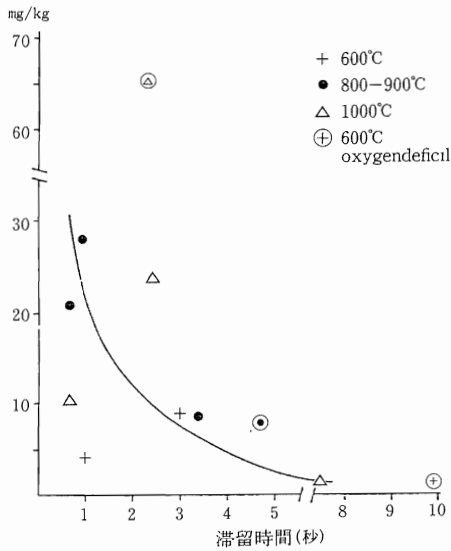


図6 PVCの熱分解による塩化ベンゼン類の生成<sup>23)</sup>

1・5 塩化ジフェニルエーテル類

塩化ジフェニルエーテル類は CNP(MO)・NIP・X-52などの水田除草剤として知られ、現在大量に使用されており、魚介類への蓄積がわかって問題となっている<sup>25)</sup>。CNPは、2,4,6-TCP(トリクロロフェノール)と4-塩化ニトロベンゼンをアルカリ条件で反応させ製造するもので、NIPやX-52も2,4-ジクロロフェノールから同じように作られている。

他方、塩化フェノール類は副生不純物としてPCDDsやPCDFsを含むことが知られ、そのため塩化フェノール類から製造されるCNPなどもPCDDsやPCDFsによる汚染が懸念されていた。そこで、山岸ら<sup>25)</sup>、市販ジフェニルエーテル系農薬中のPCDDsとPCDFsを調査し、1,3,6,8-TCDDなどのPCDDsやPCDFsが含まれていることを明らかにしたが、強毒性の2,3,7,8-TCDDは検出されなかった。調査した3種類のジフェニルエーテル系除草剤(CNP, NIP, X-52)の中では、CNPに多量のPCDDs等が認められ、四塩化物と五塩化物、特に四塩化物(1,3,6,8-, 1,3,7,9-TCDDや2,4,6,8-TCDF)が多いことが注目された。

さらに、水田除草剤を使用する時期に、農用地を流れている川から採取した淡水魚は、CNPに高濃度に汚染されており(1.2ppm)、また、1,3,6,8-TCDDも検出されている(0.2ppb)。水系からの生物試料中に検出されたPCDDsとしては、日本では最初である。

他方、塩化ジフェニルエーテル類の燃焼によるPCDDsやPCDFsの生成については、塩化ジフェニルエーテル類を密閉ミニアンブルに入れ、500~700°Cの温度範囲で熱分解を行ったLindahlらの実験があり、その結果を表7に示した。

表7 塩化ジフェニルエーテル類の熱分解(600°C)<sup>26)</sup>

物質	分解率 (%)	生成したPCDDs (μg/100μg)	生成したPCDFs (μg/100μg)
3,5,4'-T <sub>3</sub> CDPE	70	4.5	—
2,4,5,4'-TCDPE	30	4.4	—
2,4,6,3',5'-P <sub>5</sub> CDPE	40	3.5	0.1
2,3,4,2',3',4'-H <sub>6</sub> CDPE	50	1.4	0.8
2,3,4,2',3',5'-H <sub>6</sub> CDPE	60	1.0	0.3
2,3,4,2',4',5'-H <sub>6</sub> CDPE	75	0.7	0.8
2,4,5,2',4',5'-H <sub>6</sub> CDPE	40	1.3	1.3
2,3,4,5,6,2',3',4'-OCDPE	99.9	3.8	0.6

CDPE: 塩化ジフェニルエーテル

また、燃焼反応によるPCDDsへの反応経路は主に脱塩素化反応によるものであり、他方、PCDFsへはオルト位のH<sub>2</sub>, HClなどの損失や、ある場合には、脱塩素によるものであると考えられている(図7)。

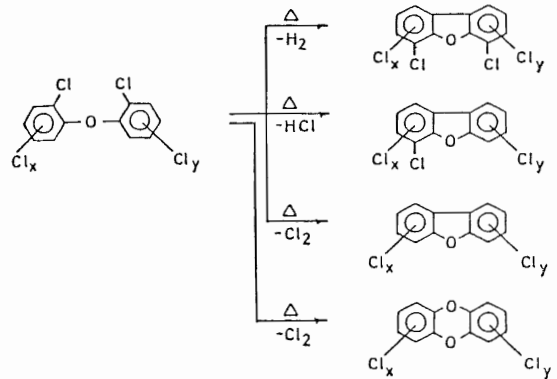


図7 塩化ジフェニルエーテル類の熱分解によるPCDDs, PCDFsへの反応経路<sup>26)</sup>

1・6 PCBs

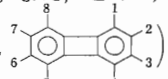
1970年、Vosら<sup>27)</sup>はヨーロッパのPCBs(フェノクロールDP-6とクロフェンA60)中にTCDFsとP<sub>5</sub>CDFsを発見し、PCB製品の毒性は、PCBsそれ自身よりもその中に含まれるPCDFsの存在量に関係していることを報告している。

また、1968年には、西日本一帯にかけて1500人以上



が、PCB(カネクロールKC-400)に汚染されたライスオイルにより中毒する事件があった。このライスオイル中のPCBには、普通のKC-400に比べて非常に高濃度のPCDFsが含まれており、40以上の異性体からなっていた。その中でも特に毒性が強いといわれる2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-; 2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDFのうち、2,3,7,8-TCDFと2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDFがその主なものであった。<sup>28)</sup>

さらに、1981年2月には、ニューヨーク州ビンガムトンの州庁舎火災で、誘電液としてPCBs(65%)と塩化ベンゼン類(35%)の混合物を含む変圧器が破壊し、火災による「すす」が建物全体をおおった。この「すす」中には高濃度のPCDFsが含まれ、そのレベルは2000 μg/g以上であった。<sup>5)</sup> 毒性の高い2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDF, 2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDF, 1,2,3,4,7,8-H<sub>6</sub>CDF, 1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>CDFが主なものであったが、それに加え、一連のPCDDsも検出され、強毒性の2,3,7,8-TCDD(0.6ppm)や1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDD(2.5ppm)も検出され、現在この建物は使用禁止となっている。

このことは、塩化ベンゼン類はPCDDs生成の前駆物質であることを示唆するものであり、Buserらの<sup>20)</sup>塩化ベンゼン類を高温で熱分解させてPCDDsの生成実験を行った結果を支持するものとなっている。また、この「すす」からは、塩化ビフェニル類(PCBPs,<sup>51)</sup> も検出され、2,3,6,7-TCBPは強い生物活性をもつことが知られている。

以上のように、高温条件下、PCBsをコントロールしないで燃焼した場合、PCDFsを生成するため、危険なPCDFsの環境への発生源となる可能性が指摘されている。特に、Buserらは、PCBsに汚染された廃棄物の焼却処理の場合には、十分なコントロールが必要だと警告している。<sup>21, 24)</sup>

また、廃棄物の焼却による減量化や急激な燃料コストの上昇により、補助燃料として都市ごみの再利用が広く行われる傾向にあり、PCBsは板紙などの製紙工場からの紙製品や廃棄物中に未だにみられる場合があるため、なお一層の注意が必要である。PCBsは現在使用されていないが、未だにみられるのは、過去においてマイクロカプセルとして複写紙に多く使用され、古紙再生などのリサイクル過程で多くの紙製品中に混入し、汚染がくり返されているためである。

このような紙製品の他に、プラスチック塗料・接着剤・プラスチック防炎剤などにもPCBsを含むものがあ

り、これらも最終的には都市ごみとなり、焼却された燃料として使用される。

シカゴの焼却場の例では、PCBsは、平均で煙道ガス中の粒子状物質に33 μg/m<sup>3</sup>含まれ、また、煙道の風上で0.17 μg/m<sup>3</sup>、風下で0.14 μg/m<sup>3</sup>であったという報告もある。<sup>32)</sup>

Buserらは、<sup>21)</sup>アロクロール1254や2,4,5,2',4',5'-H<sub>6</sub>CBと2,4,6,2',4',6'-H<sub>6</sub>CBを石英ミニアンプルを用いて空気の存在下、熱分解し、これによりPCDFsが生成したことを報告している。

2,4,5,2',4',5'-H<sub>6</sub>CBと2,4,6,2',4',6'-H<sub>6</sub>CBを550°~850°Cの温度範囲で熱分解した場合、TCDFsとP<sub>5</sub>CDFsが550°~650°Cで生成し、そのレベルはTCDFsで0.2~1.6%、P<sub>5</sub>CDFsでは0.1~0.5%であった。700°C以上ではこれらのPCDFsは分解する。また、アロクロール1254の場合には、700°C以上では完全に分解してしまうが、550°C~650°CではMCDFsからP<sub>5</sub>CDFsまで0.1~0.9%のレベルで生成し、550°Cで最高レベルを示している。

さらに、その後の実験で、<sup>24)</sup>アロクロール1254(3~7塩化物を含む)の燃焼からはMCDFsからP<sub>5</sub>CDFsまで、アロクロール1260(5~8塩化物を含む)からはT<sub>3</sub>CDFsからOCDFまでのPCDFsを生成することが報告されている。どちらの場合からもPCDFsは生成するが、アロクロール1254の方から多く生成し、特に、TCDFs異性体の主なものは強毒性の2,3,7,8-TCDFであった。ここにみられる2,3,7,8-TCDFは、アロクロールの主な成分である2,4,5,2',4',5'-H<sub>6</sub>CBと2,4,5,3',4'-P<sub>5</sub>CBから生成され、さらに2,3,4,2',4',5'-H<sub>6</sub>CBからは1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDFが、2,4,5,2',4',5'-H<sub>6</sub>CBと2,3,4,5,2',4',5'-H<sub>7</sub>CBからは2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDFのような強毒性のPCDFsが生成することを観察している。なお、H<sub>6</sub>CDFsはアロクロール1260からのみ生成し、さらに、すべてのH<sub>7</sub>CDFsとOCDFも生成することが認められている。

これらの生成については3つの経路が考えられており、それは、Cl<sub>2</sub>の損失(反応1)、HClの損失と転位(反応2)およびHClの損失(反応3)であるとしている。その1例を図8に示した。

## 2 燃焼施設からのPCDDsなどの排出

大都市における都市ごみの処分は、大部分が焼却処理にたよっており、また、熱をエネルギーとして有効利用している場合が多い。これら焼却場からの主な副生物としては、燃焼ゾーンで生成する微小粒子状物質があり、電気的にフライアッシュとして集められなけれ

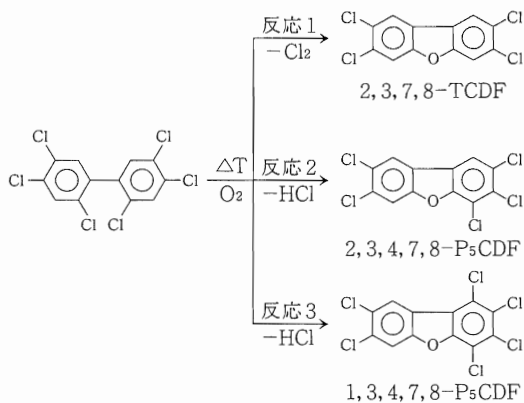


図8 2,4,5,2',4',5'-H<sub>6</sub>CBの熱分解によるPCDFs生成経路<sup>24)</sup>

ば、煙道ガスとともに大気中へ放散されてしまう。

100万トンの廃棄物の焼却はおよそ3万5千トンのフライアッシュを生みだし、その1~2%は煙道ガスとともに大気中へ排出されるとみなされている<sup>34)</sup>。また、ダスト・スモーク・NO<sub>x</sub>・SO<sub>x</sub>・有害金属などが、都市ごみ焼却場、熱施設および火力発電所などから排出されるものとして、これまでの主な関心の的であった。

しかしながら、最近では有害な有機物質が焼却施設からの排出物中にみられ、1977年にはLahaniatisら<sup>35)</sup>が、都市ごみ焼却場のフライアッシュ中に有機塩素化合物(塩素化炭化水素類、塩化ベンゼン類、PCBs、農薬など)を発見している。他方、Olieらも同年、オランダにおける3ヶ所の都市ごみ焼却場のフライアッシュ中にPCDDsやPCDFsが存在することを報告した。

その後、1978年から1982年にかけては、フライアッシュ中のPCDDs・PCDFsについて、多くの報告<sup>2, 20, 23, 24, 33, 36-42)</sup>がなされたが、実際の排出源となる浮遊微細粒子状物質や煙道レベルについての報告は少ない<sup>5, 33)</sup>。

### 2・1 オランダの都市ごみ焼却場

1977年、Olieら<sup>33)</sup>は、フライアッシュ中のPCDDs・PCDFsについてはじめて報告した。

産業廃棄物や化学廃棄物の入らない、都市廃棄物を焼却している3施設の電気集じん器から採取したフライアッシュサンプルについて分析し、4塩化物から8塩化物までのPCDDsやPCDFsを検出している。少なくとも5つのTCDD異性体を認めており、その中には2,3,7,8-TCDDと同じ保持時間をもつピークがあったが、標準物質がないことと、パックドカラムGCであったために、同定と確認はできていない。

この場合、フライアッシュ中の主な有機塩素化合物は塩化ベンゼン類であり、PCDFsも検出されている。さらに、電気集じん器の下流でサンプリングした煙道ガスからも、PCDFsや大量の多塩化フェノール類とともに、PCDDsが検出されたと報告している。

### 2・2 スイスの都市ごみ焼却場

Buserら<sup>42)</sup>は、チューリッヒにあるハーゲンホルツ焼却場の電気集じん装置のホッパーから採取したフライアッシュ(煙道ガス温度:260℃)を分析した。

この焼却場では都市ごみと産業廃棄物の焼却を行っているが、化学廃棄物を焼却しているかどうかは明らかでない。キャピラリカラムGC/MSにより分析を行った結果、TCDDs 2ng/g(ppb)、P<sub>5</sub>CDDs 8ng/g、H<sub>6</sub>CDDs 30ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 60ng/gおよびOCDD 120ng/gであり、トータルでは0.22ppmのPCDDsが検出され、OCDDが主生成物であった。

他方、スチームを作るため、大量の廃油を燃焼させている焼却施設から採取したフライアッシュ(サンプリング地点温度:200℃)について分析したところ<sup>42)</sup>、PCDDsが0.6ppm検出された。その内訳は、DCDDs 10ng/g、T<sub>3</sub>CDDs 20ng/g、TCDDs 100ng/g、P<sub>5</sub>CDDs 160ng/g、H<sub>6</sub>CDDs 180ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 130ng/gおよびOCDD 40ng/gであった。なお、この場合のように2塩化物と3塩化物について分析した例は非常に少ない。

これら2施設の生成物のちがいは、サンプリング場所の温度のちがいによるものと考えられるが、PCDDsの生成パターンがわずかに相違することは興味を引くことである。また、これら施設におけるPCDDsの生成パターンは、最も一般的な塩化フェノール類を熱分解した場合のそれと相似していることにも注目している。

TCDDsについては、22異性体中、少なくとも12の異性体が同定され、主なものは1,3,6,8-と1,3,7,9-TCDDであり、2,3,7,8-TCDDは不検出であった。また、P<sub>5</sub>CDDsは14異性体中10種が検出され、H<sub>6</sub>CDDsでは10異性体中8種類が認められ、1,2,3,4,6,8-H<sub>6</sub>CDDが主なものであった。1,2,3,4,6,8,9-と1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDDやOCDDも認められている。

このように、30以上のPCDDsが同定されたが、強毒性で知られる異性体は、あっても極微量であった。

他方、この二工場からのフライアッシュ中にはPCDFsも検出され、0.03~0.1ppmのレベルであり(PCDDsの約 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ )、PCBsもPCDFsとほとんど同じレベルで存在している。ここでのフライアッシュ中のPCDFsに

化合物。煙道とも焼却イア行っ明らかDDsであCDDせてリンDDs/g/g, D 40と3グ場DDs引く生成分解いる。の異TCた、ではDDが7,8-強毒。DDFsDsのルでTsに

は、18以上のT<sub>3</sub>CDFsと21のTCDFs異性体がみられ、特に、TCDFs中の主な生成物として強毒性の2,3,7,8-TCDFが検出された。P<sub>5</sub>CDFsでは17異性体を認め、強毒性の1,2,3,7,8-や2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDFも存在する。H<sub>6</sub>CDFsとH<sub>7</sub>CDFsはアロクロールの熱分解生成物の示すパターンと良く似ており、H<sub>7</sub>CDFsの主な生成物としては1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDFがあった。

### 2・3 西ドイツの都市ごみ焼却場

Karasekらは、アフターバーナーとESPを有するロータリーキルン都市ごみ焼却場のフライアッシュについて調査している。

サンプルは3ヶ月間、平均燃焼温度が1040±25℃の時に3回採取し、分析を行った。その結果、3回のサンプリング試料ともTCDDsとP<sub>5</sub>CDDsは不検出であったが、H<sub>6</sub>CDDsは0.2~0.4ng/g、H<sub>7</sub>CDDsは0.6~2.5ng/g、OCDDは7.2~20ng/gの範囲にあった。

さらにPCDFsの分析も行っており、TCDFsは0.8~28ng/g、P<sub>5</sub>CDFsは0.3~8ng/g、H<sub>6</sub>CDFsは0.4~8ng/g、H<sub>7</sub>CDFsは0.6~10ng/g、OCDDは0.3~14ng/gであった。PCDDsの中ではOCDDが、PCDFsの中ではTCDFsが他の同族体に比べ、高濃度に含まれていた。

他方、この焼却場は高温焼却しているため、残留有機物がほとんどないと考えられたが、フライアッシュ中には非常に多くの有機物が検出されている(82種類)。そして、それぞれのサンプルのTOCは、1184ng/g、1126ng/g、400ng/gであり、他のもっと低温で焼却している焼却場のフライアッシュ中TOCは6000~9000ng/gのレベルにあるため、<sup>38)</sup>それに比べると、かなり低いTOC値であるといえる。

### 2・4 カナダの都市ごみ焼却場

1980年、オンタリオ(カナダ)の都市ごみ焼却場から採取したフライアッシュを分析したEicemanらは、<sup>30)</sup>PCDDsをパックドカラムGCで分析したために、異性体の同定はできなかったが、電気集じん器から得たフライアッシュ中には、TCDDs 9ng/g、P<sub>5</sub>CDDs 5ng/g、H<sub>6</sub>CDDs 3ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 3ng/gおよびOCDD 0.4ng/gが検出されている。

また、オンタリオの都市ごみ焼却場の電気集じん器から1週間に1回ずつ8回にわたり、1~3kgのフライアッシュをサンプリングし、PCDDsなどを分析した例では、平均して、TCDDs 14ng/g、P<sub>5</sub>CDDs 23ng/g、H<sub>6</sub>CDDs 26ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 15ng/g、OCDD 6.3ng/gで

あった。これらのフライアッシュ中のベンゼン抽出物の中には、塩化ベンゼン類・塩化フェノール類・フタル酸エステル類・炭素数5以上の脂肪族炭化水素類がみられ、さらに、多環芳香族化合物として、ビフェニル・アセナフテン・フルオレン・アントラセン・フルオランセン・ピレンなども検出されている。

### 2・5 日本の都市ごみ焼却場

1979年、京都市にある2つの焼却場の電気集じん器から採取したフライアッシュを分析したEicemanらは、<sup>29)</sup>少なくとも5つの異性体を含むTCDDsを検出している。施設1のTCDDsは4.5ng/g、施設2では8.5ng/gであった。その他のPCDDsは定量されていないが、H<sub>6</sub>CDDs、H<sub>7</sub>CDDsおよびOCDDが検出されている。また、TCDDsのMS強度を1とした場合の相対強度は、施設1ではH<sub>6</sub>CDDsが1.8、H<sub>7</sub>CDDsが6.0、OCDDは4.0、施設2ではそれぞれ1.1、1.6、1.5であった。<sup>2)</sup>

### 2・6 アメリカの都市ごみ焼却場

都市廃棄物を燃焼して熱利用(スチーム)している煙道ガスサンプル中のTCDDsを測定したところ、TCDDsとして3~10ppt検出され、そのうち2,3,7,8-TCDDの含量は0.3pptであった。したがって、強毒性の2,3,7,8-TCDDは、ごみ焼却場から排出されるTCDDsの主なものではない。この焼却施設への化学系産業廃棄物の投入があるかどうかは分からないが、ここにみられたTCDDsは、住宅や軽工業などからの起原物質として、殺虫剤・殺菌剤・その他関連製品などの形で都市ごみに混入し生成したものと考えられている。<sup>2)</sup>

### 2・7 アメリカにおける産業廃棄物焼却場

ダウケミカル社では、2つの化学系産業廃棄物の、燃焼炉の煙道から採取した粒子状物質について分析している。<sup>31)</sup>ミッドランド(ミシガン州)にある焼却場のうち、タールバーナー焼却炉からのサンプル中にはTCDDsは検出されなかったが、H<sub>6</sub>CDDsは8ng/g、H<sub>7</sub>CDDsは92ng/g検出された。他方、ロータリーキルン焼却炉のひとつからサンプリングしたものには、2,3,7,8-TCDDを3700ng/g含むTCDDs 9200ng/g、H<sub>6</sub>CDDs 21000ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 160000ng/gが検出され、別のロータリーキルン焼却炉のサンプルからは、H<sub>6</sub>CDDs 3.0ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 32.0ng/gが検出されたが、TCDDsは検出されなかった。

## 2・8 海上での有害産業廃棄物焼却

ベトナム枯葉作戦に用いられた Agent Orange (2, 4, 5-T と 2, 4-D の混合物で、1~2.8 $\mu$ g/ml の TCDD を含む) の不用品 10400t を海上焼却船 (Vulcanus 号<sup>48)</sup> で焼却した際、粒子状と気体状のサンプルを煙道から採取し測定した。

煙道ガス中 2, 3, 7, 8-TCDD の測定は 4 回行い、3 回は検出されなかったが、残り 1 回から 220ng/m<sup>3</sup> の 2, 3, 7, 8-TCDD が検出されている (検出限界: 24~106ng/m<sup>3</sup>)。

## 2・9 アメリカにおける火力発電所

ダウケミカル社 (ミッドランド) の、石炭と石油を使っている発電所から採取したフライアッシュの分析によると、TCDDs 38ng/g、H<sub>6</sub>CDDs 2ng/g、H<sub>7</sub>CDDs 4ng/g および OCDD 24ng/g が検出されたが、2, 3, 7, 8-TCDD は検出されていない (検出限界: 10ppb<sup>31)</sup>)。

また、石炭 (低硫黄、高アッシュ (10%)、塩素を 50ppm 含む) を使用している火力発電所でも、電気集じん器下流の煙道ガスのフライアッシュには 2, 3, 7, 8-TCDD や他の TCDD 異性体は検出されず、従って、このタイプの火力発電所は都市ごみ焼却場などと比べ、環境への 2, 3, 7, 8-TCDD の発生源とは考えられないと述べている。<sup>40)</sup>

## 2・10 その他の燃焼

ダウケミカル社の Bumb<sup>31)</sup> らは、およそすべての燃焼過程でダイオキシンが生成されると報告している。例えば、ジーゼルトトラックのマフラーからは、2, 3, 7, 8-TCDD を 0.003ppb 含む TCDDs 0.023ppb、H<sub>6</sub>CDDs 0.020ppb、H<sub>7</sub>CDDs 0.1ppb および OCDD 0.26ppb が検出され、さらに、乗用車のマフラーや、家庭用暖炉のすす、タバコの煙、炭焼きステーキからも PCDDs は生成されるとしている。

## 2・11 愛媛大学における調査

立川<sup>49)</sup> らは、四国地方の 9 ヶ所のごみ焼却施設からサンプリングしたフライアッシュと焼却残渣を分析し、PCDDs や PCDFs を検出した。調査した都市ごみ焼却施設の処理工程は、焼却灰を水洗するだけのもの、電気集じん器で集めたもの、洗煙した後で電気集じん器を通すものの 3 通りであった。

フライアッシュ中の PCDDs 総量は 20~870ng/g、その

うち 2, 3, 7, 8-TCDD は 0.1~8.0ng/g であり、また、焼却灰中の PCDDs 総量は 0.9~260ng/g、そのうち 2, 3, 7, 8-TCDD は tr~6.7ng/g であった。

PCDFs については、フライアッシュ中に 4.5~310ng/g 存在していた。

## 3 おわりに

環境中にみられる PCDDs についての報告をまとめて表 8 に示した。

都市ごみ焼却場から排出される PCDDs の量<sup>19, 20, 29, 33, 42)</sup> は、廃油などの産業廃棄物を燃焼する施設からのそれよりも、一般に低い傾向にあり、特に都市ごみ焼却場の粒子状物質中にある TCDDs は、10ng/g フライアッシュ以下とみなしうる。

また、産業系廃棄物焼却場から排出する TCDDs レベルは 100ng/g フライアッシュ以下といえるが、ダウケミカル社のロータリーキルン焼却炉で、初段と二段目の燃料としてタールを使った場合には、フライアッシュ中に約 3500~13000ng/g の TCDDs を生成することもあった。<sup>31)</sup>

しかし、特異的に高い毒性をもつ 2, 3, 7, 8-TCDD は、都市ごみ、産業廃棄物にかかわらず、その焼却により排出される TCDDs の総量に比べると微量であることを示している。

ところで、焼却施設で生成する PCDDs 等の分布パターンを、廃棄物組成や炉内温度分布のちがいなどにより一般的に説明できるような資料は少ない。

参考に、いろいろな焼却施設からの排出物中 OCDD 濃度を 1 とした場合、他の PCDDs がどの位の比率で存在するかを表 9 に示した。高塩化 PCDDs が多く生成している場合やその逆の例などいろいろなパターンがみられる。

また、都市ごみ焼却場の電気集じん器から週 1 回、約 2 ヶ月にわたってサンプリングしたフライアッシュ中の PCDDs を分析し、同一施設から排出する PCDDs の変動をパターン化したものを図 9 に示した。<sup>37)</sup> 同じ焼却炉でも、サンプリング日時のちがいにより PCDDs の各同族体の分布パターンは異なることが分かる。

PCDDs 等を測定したサンプルは、ほとんどが燃焼施設から排出される粒子状フラクシオン、特に、電気集じん装置 (ESP) から採取したフライアッシュに集中している。しかし、ESP は、微小粒子よりもむしろ粗大粒子の除去を行うためのものであるため、PCDDs の環境への排出実態を知るためには ESP フライアッシュに

表8 環境中のダイオキシン濃度

種類	試料	場所	サンプル数	DCDD (ng/g)	T <sub>3</sub> CDD (ng/g)	T C D D (ng/g)			P <sub>3</sub> CDD (ng/g)	H <sub>6</sub> CDD (ng/g)	H <sub>7</sub> CDD (ng/g)	OCDD (ng/g)
						2,3,7,8-	Other Isomers	Total				
都市ごみ焼却場	ESP, フライアッシュ	オランダ	3			検出	検出	8	検出	検出	検出	120
	"	スイス	1			2			30	60		
	"	西ドイツ	1			25						
	煙道ガス		1			300						
	フライアッシュ, ローター-キルン	西ドイツ	3			ND	ND	ND	0.2~0.3	0.6~2.5		7.2~20
	ESP, フライアッシュ	カナダ	1		ND	9		15	13	3		0.4
	"	日本	2			4.5; 8.5		検出	検出	検出		検出
	"	カナダ	1			8.6±2.2		15.0±4.0	13.0±3.4	3.2±1.0		0.4±0.1
	"	カナダ	8			3.2~27		3.4~45	2.2~53	1.1~43		0.4~26
	"	アメリカ	1		0.4	7.3			14	28		30
産業廃棄物焼却炉	"	ヨーロッパ	15			2~20		30~200	60~130		40~120	
	煙道ガス, 都市廃棄物再生工場	日本	15	0.4~200	1.1~8.2	7~250		0.2~110	Tr.~410		ND~11	
		アメリカ		0.3ppt		3~10ppt						
火力発電所	フライアッシュ, 廃油の燃焼施設	スイス	1	10	20	100	160	180	130	40		
	フライアッシュ, (Tar Burner)	アメリカ	5			ND	ND	1~20(8)	27~160(92)	190~440		
	(化学廃棄物) (ローター-キルン) (燃焼施設) (ガスを燃焼)	アメリカ	4	ND		3,410~12,000 (5,500)		1,300~65,000 (21,000)	2,000~510,000 (160,000)			
下水処理場	フライアッシュ (石油と石炭)	アメリカ	1			ND	38	2	4	24		
	"	アメリカ	1			ND	ND					
	処理汚泥肥料	アメリカ	1			0.02	0.29	2	30	180		
土壌	田圃 (Gaylord, Michigan)	アメリカ	5			ND	ND	ND	ND~0.05	ND~0.2		
	都市 (Lansing, Michigan)	"	5			ND	ND	0.03~1.2	0.03~2	0.05~2		
	首都 (Chicago, Illinois)	"	8			0.005~0.03		0.03~0.3	0.1~3	0.4~22		
	Dow Chemical (Midland, Michigan)	"	5			1~120	0.8~18	7~280	70~3,200	490~20,000		
	Dow Chemical 実験室	アメリカ	6			1~4	0.5~2	9~35	140~1,200	650~7,500		
ダスト	Midland, Michigan	"	2			0.03~0.04		0.2~0.4	2~4	20~30		
	都会 (Detroit, Michigan)	"	4			ND~0.03		ND~0.3	0.3~4	0.1~4		
	" (St Louis, Missouri)	"	1			0.3	0.16	2	34	210		
	" (Chicago, Illinois)	"	2			0.04		ND~0.3	0.6~3	3~8		
その他	シーセルトラックのマフラー	アメリカ	2			0.003	0.02	0.020	0.100	0.26		
	乗用車のマフラー	アメリカ	4	ND~0.004	ND~0.004	ND~0.008	ND~0.008	ND	0.003~0.01	0.02~0.07		
	家庭用暖炉のガス	アメリカ	2	ND~0.1	ND~0.3	ND~0.4	ND~0.4	0.2~3	0.7~16	0.9~25		
	タバコの煙	アメリカ	2	ND	ND	ND	ND	0.004~0.008	0.009	0.02~0.05		
炭焼きステーク	アメリカ	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03		

表9 焼却炉から出るフライアッシュ中のPCDDs存在比…  
OCDDを1とした場合<sup>2, 29-31, 42)</sup>

PCDDs	都市ごみ焼却施設			産業廃棄物焼却施設		
	スイスの例	カナダの例	日本の例	スイスの例	アメリカの例	アメリカの例
OCDD	1	1	1	1	1	1
H <sub>7</sub> CDD	0.50	7.5	1.5	3.2	0.30	0.060
H <sub>6</sub> CDD	0.25	32	0.45	4.5	0.037	0.080
P <sub>5</sub> CDD	0.07	39	—	4.0	不検出	0.021
TCDD	0.017	23	0.25	2.5	不検出	0.014

のみ焦点をあてることは、あまり的を得たこととは言いがたい。

また、ESPは煙道ガス中の大部分の粒子状物質を除去するが、除去されない1%以下の微小粒子状物質にこそ、高濃度に吸着された有機汚濁物質が含まれていることが知られている。たとえば、ドイツの都市ごみ焼却場では、煙道から採取した微小粒子状物質中総

TCDDsは300 $\mu$ g/gであったが、ESPフライアッシュでは25ng/gであり<sup>2)</sup>、また、ダウケミカル社が報告している産業廃棄物焼却場からの排出物についての結果も同様なことを示している<sup>31)</sup>。

粒子状物質の表面は、PCDDsやPCDFsの生成に大きな役割を果たしているようにみられており、PCDDsが、より小径の粒子に高濃度に含まれているのは、非常に大きな吸着面積を持っているためであると考えられており、パリの焼却場の例はこのことを示している(図10)。ところがオンタリオの場合には大きい粒子の方にPCDDs濃度が高くなっている(図10)。

最近の研究では、フライアッシュ粒子は、有機化合物の塩素化やPCDDsの吸着など、触媒的な役割を果たしているものと考えている<sup>44)</sup>。

また、フライアッシュ中のPCDDs濃度を最終的に決めるものは、①前駆物質の濃度、②温度、③酸素流量といわれている<sup>29, 37)</sup>。TCDDsの生成は、焼却ゾーンに与えられる空気流量(A $m^3$ /h)と焼却燃焼温度(T $^{\circ}$ C)の2つの運転条件によって異なり、生成量は相関式〔TCDDs (ng/g) = 0.5011T<sup>1/2</sup> - 0.0031A〕で表わすことができる<sup>34)</sup>。

都市ごみ等、廃棄物を焼却することによりPCDDsを

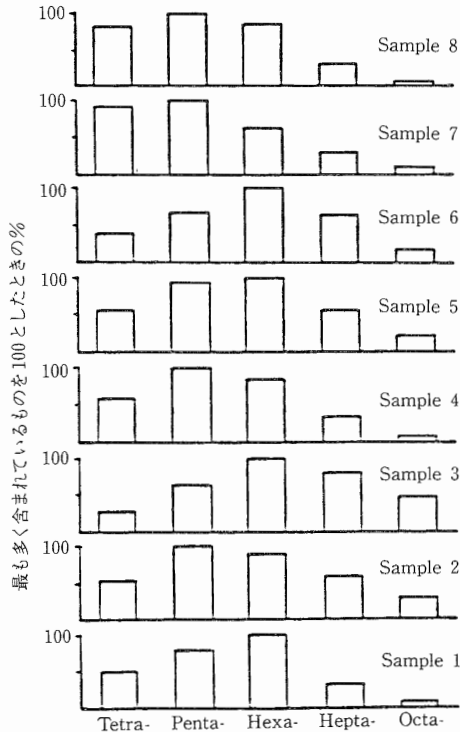


図9 同一施設から採取したフライアッシュ中のPCDDs分布<sup>37)</sup>

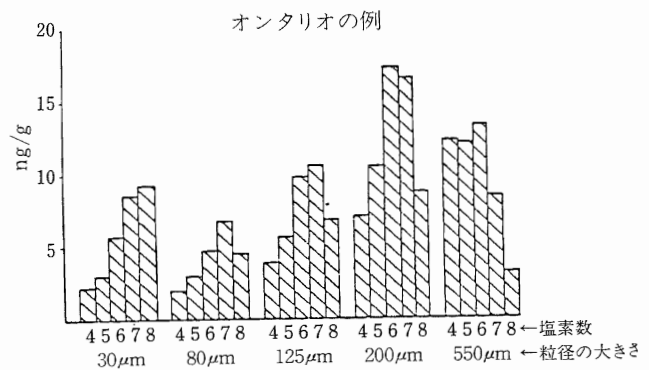
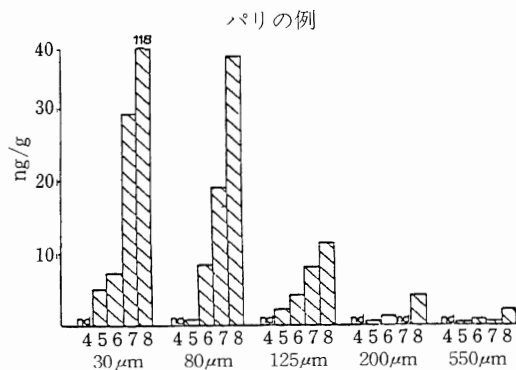


図10 粒径の異なるフライアッシュ中のPCDDs含量<sup>39)</sup>

生成するという報告は多いが、焼却場での運転条件、特に燃焼温度についての報告は少ない。いくつかの報告によると、800℃以上に制御し焼却した場合、2,3,7,8-TCDDは熱不安定状態を示し、また、オレンジ剤を1150℃で焼却したときはPCDDsは検出されなかった。さらに、焼却温度が上昇するに従い、前駆物質からのPCDDs生成量が減少することも認められている<sup>45)</sup>。

他方、都市ごみ焼却場からのフライアッシュを、実験室的に200℃あるいは300℃で1時間、塩素ガスと反応させてその生成物をみた結果、6塩化ベンゼン・9塩化ビフェニル・10塩化ビフェニルなどを含む一連の高塩素化芳香族炭化水素を生成した。生成した化合物は、フライアッシュ中に存在する前駆物質の塩素化によるものと考えられており、この前駆物質はベンゼンに溶解する不揮発性のものである。そして、これらの結果から、都市ごみ焼却場フライアッシュは、塩素源と高温条件下、気相一粒子状物質反応の下で微量の塩素化有機化合物を生成するものと述べている<sup>44)</sup>。

さらに、フライアッシュ中のPCDDsとPCDFsの存在比は、4塩化物と5塩化物では一般にPCDFsの方が多く、7塩化物と8塩化物では反対となる<sup>5)</sup>。

これまで述べてきたように、フライアッシュや煙道ガスはPCDDsやPCDFsを含有することがわかった。特に、塩化フェノール類はPCDDsの前駆物質として知られているが、2,3,7,8-TCDDなどの強毒性のPCDDsを生成する例は少なく、PCBsの燃焼により生成するPCDFsの中に強毒のPCDFs類が存在することが注目される<sup>24, 42)</sup>。

また、BuserらもPCBsを含む廃棄物のコントロールされない燃焼が、PCDFsの環境への重要な放出源となりうるとしている。環境でのPCDFsによる汚染についての報告は少なく、焼却場などでのフライアッシュ中に認められているのみであるが、未だに大量のPCBsが世界的に存在しており、PCBsの処分による偶発的なPCDFsの生成をひきおこすことのないよう、十分な注意をもってコントロールする必要がある<sup>21)</sup>。

## 文 献

- 1) Junk and Ford, A Review of Organic Emissions from Selected Combustion Process, *Chemosphere*, **9**, 187-230, 1980.
- 2) Little, et. al., Study on State-of-the-Art of Dioxin from Combustion Sources, The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1981.
- 3) Nilsson and Renberg, Further Studies on Impurities in Chlorophenols, *J. Chromatogr.*, **89**, 325-333, 1974.
- 4) Firestone, et. al., Determination of Polychlorodibenzo-p-dioxin and Related Compounds in Commercial Chlorophenols, *J. AOAC*, **55**(1), 85-95, 1972.
- 5) Rappe, Analysis of Polychlorinated dioxin and furans, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(3), 78A-90A, 1984.
- 6) Higginbotham, et. al., Chemical and Toxicological Evaluations of Isolated and Synthetic Chloro Derivatives of Dibenzo-p-dioxin, *Nature*, **220**(16), 702-703, 1968.
- 7) Milnes, Formation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin by Thermal Decomposition of Sodium 2,4,5-Trichlorophenolate, *ibid.*, **232**(6), 395-396, 1971.
- 8) Rappe, et. al., Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by Burning or Heating Chlorophenates, *Chemosphere*, **1**(3), 269-281, 1978.
- 9) Buser, Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Chlorinated Phenols by Mass Fragmentography, *J. Chromatogr.*, **107**, 295-310, 1975.
- 10) Buser and Rappe, Identification of Substitution Patterns in Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins by Mass Spectrometry, *Chemosphere*, **7**(2), 199-211, 1978.
- 11) Nilsson, et. al., Chromatographic Evidence for the Formation of Chlorodioxins from Chloro-2-Phenoxyphenols, *J. Chromatogr.*, **96**, 137-147, 1974.
- 12) Rappe, et. al., Identification of Polychlorinated Dibenzofurans in Commercial Chlorophenol Formulations, *Chemosphere*, **7**(12), 981-991, 1978.
- 13) Buser, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: Separation and Identification of Isomers by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **114**, 95-108, 1975.
- 14) Ahling, et. al., Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans during Combustion of a 2,4,5-T Formation, *Chemosphere*, **6**(8), 461-468, 1977.
- 15) Lustenhouwer, et. al., Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Related Compounds in Incinerator Effluents: A Review of Measurements and Mechanisms of Forma-

- tion, *ibid.*, **9**, 501-522, 1980.
- 16) Courtney, et. al., Teratogenic Evaluation of 2,4,5-T, *Science*, **168**, 864-866, 1970.
- 17) Buser and Rappe, High-Resolution Gas Chromatography of the 22 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Isomers, *Anal. Chem.*, **52**, 2257-2262, 1980.
- 18) ダイオキシン特集号, ダイオキシンのすべて, 技術と人間, 臨時増刊号, 1983年9月.
- 19) Stehl, et. al., Combustion of Several 2,4,5-Trichlorophenoxy Compounds : Formation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, *Science*, **197**, 1008-1009, 1977.
- 20) Buser, Formation of PCDFs and PCDDs from the Pyrolysis of Chlorobenzenes, *Chemosphere*, **8**(6), 415-424, 1979.
- 21) Buser, et. al., Formation of PCDFs from the Pyrolysis of PCBs, *ibid.*, **7**(1), 109-119, 1978.
- 22) Villanueva, et. al., Evidence of Chlorodibenzo-p-dioxin and Chlorodibenzofuran in Hexachlorobenzene, *J. Agr. Food Chem.*, **22**(5), 916-917, 1974.
- 23) Ahling, et. al., Formation of Chlorinated Hydrocarbons during Combustion of Poly (Vinyl Chloride), *Chemosphere*, **7**(10), 799-806, 1978.
- 24) Buser, et. al., Identification of Polychlorinated Dibenzofuran Isomers in Fly Ash and PCB Pyrolysis, *ibid.*, **7**(5), 419-429, 1978.
- 25) Yamagishi, et. al., Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Commercial Diphenyl Ether Herbicides, and in Fresh Water Fish Collected from the Application Area, *ibid.*, **10**(10), 1137-1144, 1981.
- 26) Lindahl, et. al., Formation of Polychlorinated Dibenzofurans and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins from the Pyrolysis of Polychlorinated Diphenyl Ethers, *ibid.*, **9**, 351-361, 1980.
- 27) Vos, et. al., Identification and Toxicological Evaluation of Chlorinated Dibenzofuran and Chlorinated Naphthalene in Two Commercial Polychlorinated Biphenyls, *Fd. Cosmet. Toxicol.*, **8**, 625-633, 1970.
- 28) Rappe, et. al., Identification of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) Retained in Patients with Yusho, *Chemosphere*, **8**(4), 259-266, 1979.
- 29) Eiceman, et. al., Analysis of Fly Ash from Municipal Incinerators for Trace Organic Compounds, *Anal. Chem.*, **51**(14), 2343-2350, 1979.
- 30) Eiceman, et. al., Ultrasonic Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Other Organic Compounds from Fly Ash from Municipal Incinerators, *ibid.*, **52**, 1492-1496, 1980.
- 31) Bumb, et. al., Trace Chemistries of Fire : A Source of Chlorinated Dioxins, *Science*, **210**, 385-390, 1980.
- 32) Richard and Junk, Polychlorinated Biphenyls in Effluents from Combustion of Coal/Refuse, *Environ. Sci. Technol.*, **15**(9), 1095-1100, 1981.
- 33) Olie, et. al., Chlorodibenzo-p-dioxins and Chlorodibenzofurans are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Incinerators in the Netherlands, *Chemosphere*, **6**(8), 455-459, 1977.
- 34) Karasek and Onuska, Trace Analysis of Dioxins, *Anal. Chem.*, **54**(2), 309A-324A, 1982.
- 35) Lahaniatis, et. al., Beitrage zur Ökologischen Chemie CXXXII, *Chemosphere*, **6**(1), 11-16, 1977.
- 36) Lamparski and Nestruck, Determination of Tetra-, Hexa-, and Octachlorodibenzo-p-dioxin Isomers in Particulate Samples at Part per Trillion Levels, *Anal. Chem.*, **52**, 2045-2054, 1980.
- 37) Eiceman, et. al., Variations in Concentrations of Organic Compounds Including Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Fly Ash from a Municipal Incinerator, *ibid.*, **53**, 955-959, 1981.
- 38) Karasek and Viau, Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Organic Compounds in High-Temperature Fly Ash from Municipal Waste Incineration, *J. Chromatogr.*, **265**, 79-88, 1983.
- 39) Karasek, et. al., Distribution of PCDDs and Other Toxic Compounds Generated on Fly Ash Particulates in Municipal Incinerators, *ibid.*, **239**, 173-180, 1982.
- 40) Kimble and Gross, Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Quantitation in Stack-Collected Coal Fly Ash, *Science*, **204**(4), 59-61, 1980.
- 41) Kooke, et. al., Extraction Efficiencies of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Fly Ash, *Anal. Chem.*, **53**, 461-463, 1981.
- 42) Buser, et. al., Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin Isomers found in Fly Ash, *Chemosphere*, **7**(2), 165-172, 1978.
- 43) Bowes, et. al., Gas Chromatographic Characteristics of Authentic Chlorinated Dibenzofurans : Identification of Two Isomers in American and Japanese Polychlorinated Biphenyls, *J. Agr. Food Chem.*, **23**(6), 1222-1223, 1975.
- 44) Eiceman and Rghei, Products from Laboratory Chlorination of Fly Ash from a Municipal Incinerator, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 53-56, 1982.
- 45) Junk and Richard, Dioxins not Detected in Effluents from Coal/Refuse Combustion, *Chemosphere*,



- 10(11/12), 1237-1241, 1981.
- 46) Crosby, et. al., Photodecomposition of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins, *Science*, **173**, 748-749, 1971.
- 47) 村田徳治, 未規制物質の諸問題, 廃棄物処理研究, **9**, 1-10, 1983.
- 48) Bond, At-sea Incineration of hazardous wastes, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(5), 148A-152A, 1984.
- 49) 全国都市清掃会議, ごみ処理と水銀, ダイオキシン問題, 1974年11月.
- 50) Shaub and Tsang, Dioxin Formation in Incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 721-730, 1983.
- 51) Buser, et. al., Isomer Specific Separation of 2,3,7,8-Substituted Poly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins by High-Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **56**, 442-448, 1984.