

表2-1-18 焼却残渣中のPCDDs/DFs分析結果（一次燃焼温度900℃）

		Run 7		Run 1		Run 8		Run 3		Run 5	
		実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量
ダイオキシン	2,3,7,8-T4CDD	0.016	0.016	0.022	0.022	0.0052	0.0052	0.082	0.082	0.38	0.38
	T4CDDs	1.5	—	1.1	—	0.92	—	4.0	—	17	—
	1,2,3,7,8-P5CDD	0.071	0.035	0.13	0.063	0.020	0.0099	0.36	0.18	1.2	0.58
	P5CDDs	1.6	—	1.9	—	0.78	—	4.5	—	17	—
	1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.10	0.010	0.12	0.012	0.017	0.0017	0.30	0.030	1.1	0.11
	1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.15	0.015	0.17	0.017	0.029	0.0029	0.39	0.039	1.5	0.15
	1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.10	0.010	0.15	0.015	0.018	0.0018	0.41	0.041	1.4	0.14
	H6CDDs	2.3	—	2.4	—	0.83	—	4.9	—	19	—
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.86	0.0086	0.82	0.0082	0.11	0.0011	1.7	0.017	10	0.10
	H7CDDs	1.7	—	1.6	—	0.25	—	3.1	—	19	—
	O8CDD	1.2	0.0012	0.77	0.00077	0.089	0.000089	1.7	0.0017	19	0.019
total PCDDs		8.3	0.096	7.8	0.14	2.9	0.023	18	0.39	91	1.5
ジベンゾフラン	2,3,7,8-T4CDF	0.34	0.034	0.090	0.0090	0.056	0.0056	0.42	0.042	3.1	0.31
	T4CDFs	6.6	—	3.0	—	2.2	—	9.3	—	50	—
	1,2,3,7,8-P5CDF	0.54	0.027	0.29	0.015	0.096	0.0048	0.93	0.046	5.5	0.27
	2,3,4,7,8-P5CDF	0.46	0.23	0.28	0.14	0.085	0.043	0.80	0.40	5.0	2.5
	P5CDFs	5.7	—	3.8	—	1.5	—	10	—	48	—
	1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.95	0.095	0.45	0.045	0.11	0.011	1.4	0.14	7.7	0.77
	1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.57	0.057	0.38	0.038	0.074	0.0074	1.0	0.10	6.6	0.66
	1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.14	0.014	0.093	0.0093	0.014	0.0014	0.30	0.030	1.3	0.13
	2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.68	0.068	0.42	0.042	0.073	0.0073	0.84	0.084	5.7	0.57
	H6CDFs	6.2	—	4.0	—	1.0	—	10	—	53	—
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	2.9	0.029	1.2	0.012	0.25	0.0025	3.1	0.031	36	0.36
	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.40	0.0040	0.27	0.0027	0.033	0.00033	0.68	0.0068	3.7	0.037
	H7CDFs	4.8	—	2.3	—	0.41	—	5.6	—	52	—
	O8CDF	1.7	0.0017	0.78	0.00078	0.14	0.00014	1.2	0.0012	23	0.023
total PCDFs		25	0.56	14	0.31	5.2	0.083	36	0.88	230	5.6
total PCDDs+PCDFs		33	0.66	22	0.45	8.1	0.11	54	1.3	320	7.1

(注) 実測値 ; 単位[ng/g]

毒性等量 : 2,3,7,8-T4CDD毒性等量、単位[ng-TEQ/g]

毒性等価係数は、International-TEFs を適用。

表2-1-19 焼却残渣中のPCDDs/DFs分析結果（一次燃焼温度600℃）

		Run 9		Run 2		Run10		Run 4		Run 6	
		実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量
ダイオキシン	2,3,7,8-T4CDD	0.0018	0.0018	0.004	0.0035	0.0009	0.0009	0.005	0.0049	0.008	0.0081
	T4CDDs	0.18	—	0.19	—	0.12	—	0.34	—	1.3	—
	1,2,3,7,8-P5CDD	0.0079	0.0039	0.015	0.0076	0.0025	0.0013	0.023	0.011	0.054	0.027
	P5CDDs	0.23	—	0.32	—	0.13	—	0.49	—	1.7	—
	1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.0095	0.00095	0.022	0.0022	0.0036	0.00036	0.030	0.0030	0.075	0.0075
	1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.013	0.0013	0.036	0.0036	0.0054	0.00054	0.049	0.0049	0.13	0.013
	1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.0090	0.00090	0.028	0.0028	0.0038	0.00038	0.038	0.0038	0.094	0.0094
	H6CDDs	0.26	—	0.54	—	0.14	—	0.73	—	2.1	—
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.054	0.00054	0.22	0.0022	0.027	0.00027	0.33	0.0033	0.90	0.0090
	H7CDDs	0.11	—	0.44	—	0.062	—	0.68	—	1.9	—
	O8CDD	0.062	0.000062	0.34	0.00034	0.034	0.000034	0.52	0.00052	1.2	0.0012
total PCDDs		0.84	0.0094	1.8	0.022	0.49	0.0038	2.8	0.031	8.2	0.075
ジベンゾフラン	2,3,7,8-T4CDF	0.022	0.0022	0.055	0.0055	0.0058	0.00058	0.040	0.0040	0.059	0.0059
	T4CDFs	0.65	—	1.0	—	0.18	—	1.0	—	1.8	—
	1,2,3,7,8-P5CDF	0.037	0.0019	0.086	0.0043	0.0070	0.00035	0.073	0.0037	0.16	0.0078
	2,3,4,7,8-P5CDF	0.040	0.020	0.080	0.040	0.0078	0.0039	0.094	0.047	0.20	0.099
	P5CDFs	0.50	—	0.97	—	0.11	—	0.98	—	2.1	—
	1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.056	0.0056	0.15	0.015	0.0088	0.00088	0.12	0.012	0.30	0.030
	1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.036	0.0036	0.098	0.0098	0.0066	0.00066	0.093	0.0093	0.22	0.022
	1,2,3,7,8,9-H6CDF	ND	0	0.027	0.0027	0.0027	0.00027	0.027	0.0027	0.049	0.0049
	2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.042	0.0042	0.17	0.017	0.013	0.0013	0.56	0.056	0.36	0.036
	H6CDFs	0.40	—	1.1	—	0.097	—	1.4	—	2.3	—
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.15	0.0015	0.60	0.0060	0.033	0.00033	0.56	0.0056	1.1	0.011
	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.020	0.00020	0.13	0.0013	0.0074	0.000074	0.11	0.0011	0.18	0.0018
	H7CDFs	0.25	—	1.1	—	0.073	—	1.1	—	2.0	—
	O8CDF	0.10	0.00010	0.60	0.00060	0.061	0.000061	0.79	0.00079	1.1	0.0011
total PCDFs		1.9	0.039	4.8	0.10	0.52	0.0085	5.3	0.14	9.3	0.22
total PCDDs+PCDFs		2.7	0.048	6.6	0.12	1.0	0.012	8.1	0.17	18	0.30

(注) 実測値 ; 単位[ng/g]

毒性等量 : 2,3,7,8-T4CDD毒性等量、単位[ng-TEQ/g]

毒性等価係数は、International-TEFs を適用。

表2-1-20 焼却残渣中のPCBs、Co-PCBs分析結果（一次燃焼温度900℃）

		Run 7		Run 1		Run 8		Run 3		Run 5	
		実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量
Non-ortho Co-PCB											
	3,4,4',5-T4CB	0.28	0.000028	0.087	0.0000087	0.088	0.0000088	0.29	0.000029	1.3	0.00013
	3,3',4,4'-T4CB	0.44	0.000044	0.10	0.000010	0.13	0.000013	0.36	0.000036	1.7	0.00017
	3,3',4,4',5-P5CB	0.28	0.028	ND	0	0.040	0.0040	0.23	0.023	1.7	0.17
	3,3',4,4',5,5'-H6CB	0.20	0.0020	ND	0	0.027	0.00027	0.14	0.0014	1.0	0.010
	total Non-ortho Co-PCB	1.2	0.030	0.19	0.000019	0.29	0.0043	1.0	0.024	5.7	0.18
Mono-ortho Co-PCB											
	2',3,4,4',5-P5CB	0.061	0.0000061	ND	0	ND	0	ND	0	0.32	0.000032
	2,3',4,4',5-P5CB	0.25	0.000025	0.089	0.0000089	0.076	0.0000076	0.36	0.000036	1.4	0.00014
	2,3,4,4',5-P5CB	0.13	0.000065	ND	0	ND	0	0.12	0.000060	0.92	0.00046
	2,3,3',4,4'-P5CB	0.23	0.000023	0.090	0.0000090	0.083	0.0000083	0.34	0.000034	1.0	0.00010
	2,3',4,4',5,5'-H6CB	0.19	0.0000019	ND	0	0.017	1.7E-07	0.11	0.0000011	0.61	0.0000061
	2,3,3',4,4',5-H6CB	0.27	0.00014	ND	0	0.031	0.000016	0.22	0.00011	1.1	0.00055
	2,3,3',4,4',5'-H6CB	0.12	0.000060	0.045	0.000023	ND	0	0.10	0.000050	0.45	0.00023
	2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	0.33	0.000033	0.047	0.0000047	0.036	0.0000036	0.29	0.000029	1.3	0.00013
total Mono-ortho Co-PCB		1.6	0.00035	0.27	0.000046	0.24	0.000035	1.5	0.00032	7.1	0.0016
total Co-PCBs*		2.8	0.030	0.46	0.000064	0.53	0.0043	2.5	0.025	13	0.18
Di-ortho Co-PCB											
	2,2',3,4,4',5,5'-H7CB	0.78	—	0.051	—	0.053	—	0.22	—	0.98	—
	2,2',3,3',4,4',5-H7CB	0.66	—	0.097	—	0.059	—	0.37	—	1.3	—
	total Di-ortho Co-PCB	1.4	—	0.15	—	0.11	—	0.59	—	2.3	—
PCBs	M1CBs	4.4	—	0.75	—	2.4	—	2.3	—	8.5	—
	D2CBs	3.7	—	0.62	—	2.2	—	1.8	—	16	—
	T3CBs	4.2	—	1.0	—	5.4	—	2.0	—	78	—
	T4CBs	3.0	—	1.4	—	7.9	—	4.5	—	58	—
	P5CBs	32	—	2.4	—	3.0	—	7.6	—	52	—
	H6CBs	9.3	—	0.39	—	0.51	—	2.0	—	14	—
	H7CBs	6.1	—	0.28	—	0.20	—	1.5	—	7.8	—
	O8CBs	1.2	—	0.17	—	0.058	—	1.2	—	7.4	—
	N9CBs	1.2	—	0.080	—	0.053	—	0.55	—	3.6	—
	D10CB	0.052	—	0.085	—	ND	—	0.28	—	2.4	—
total PCBs		65	—	7.2	—	22	—	24	—	250	—

(注) 実測値 ; 単位(ng/g)
 毒性等量 ; 単位(ng-TEQ/g)
 *WHO/IPCS-TEFs(1997)

表2-1-21 焼却残渣中のPCBs、Co-PCBs分析結果（一次燃焼温度600℃）

		Run 9		Run 2		Run10		Run 4		Run 6	
		実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量
Non-ortho Co-PCB											
	3,4,4',5-T4CB	0.046	0.0000046	0.10	0.000010	0.0098	9.8E-07	0.064	0.0000064	0.084	0.0000084
	3,3',4,4'-T4CB	0.052	0.0000052	0.27	0.000027	0.042	0.0000042	0.21	0.000021	0.14	0.000014
	3,3',4,4',5-P5CB	ND	0	0.18	0.018	ND	0	0.081	0.0081	0.12	0.012
	3,3',4,4',5,5'-H6CB	ND	0	0.084	0.00084	ND	0	0.031	0.00031	0.064	0.00064
	total Non-ortho Co-PCB	0.098	0.0000098	0.63	0.019	0.052	0.0000052	0.39	0.0084	0.41	0.013
Mono-ortho Co-PCB											
	2',3,4,4',5-P5CB	ND	0	0.040	0.0000040	0.017	0.0000017	0.031	0.0000031	0.020	0.0000020
	2,3',4,4',5-P5CB	0.042	0.0000042	0.24	0.000024	0.044	0.0000044	0.26	0.000026	0.15	0.000015
	2,3,4,4',5-P5CB	ND	0	0.10	0.000050	ND	0	0.058	0.000029	ND	0
	2,3,3',4,4'-P5CB	0.046	0.0000046	0.21	0.000021	0.034	0.0000034	0.21	0.000021	0.14	0.000014
	2,3',4,4',5,5'-H6CB	ND	0	0.046	4.6E-07	ND	0	0.021	2.1E-07	0.019	1.9E-07
	2,3,3',4,4',5-H6CB	0.020	0.000010	0.10	0.000050	ND	0	0.041	0.000021	0.072	0.000036
	2,3,3',4,4',5'-H6CB	ND	0	0.039	0.000020	ND	0	0.021	0.000011	0.033	0.000017
	2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	0.021	0.0000021	0.094	0.0000094	ND	0	0.040	0.0000040	0.065	0.0000065
total Mono-ortho Co-PCB		0.13	0.000021	0.87	0.00018	0.095	0.0000095	0.68	0.00011	0.50	0.000091
total Co-PCBs*		0.23	0.000031	1.5	0.019	0.15	0.000015	1.1	0.0086	0.91	0.013
Di-ortho Co-PCB											
	2,2',3,4,4',5,5'-H7CB	0.051	—	0.20	—	0.18	—	0.060	—	0.055	—
	2,2',3,3',4,4',5-H7CB	0.051	—	0.18	—	0.091	—	0.074	—	0.10	—
	total Di-ortho Co-PCB	0.10	—	0.38	—	0.27	—	0.13	—	0.16	—
PCBs	M1CBs	0.46	—	0.99	—	0.30	—	0.46	—	0.49	—
	D2CBs	0.48	—	1.8	—	0.40	—	0.99	—	0.78	—
	T3CBs	0.75	—	3.7	—	1.6	—	5.7	—	0.90	—
	T4CBs	0.84	—	4.5	—	2.3	—	11	—	1.5	—
	P5CBs	1.9	—	19	—	0.68	—	8.1	—	4.0	—
	H6CBs	0.13	—	3.3	—	1.4	—	0.9	—	0.68	—
	H7CBs	0.15	—	0.99	—	0.93	—	0.25	—	0.35	—
	O8CBs	ND	—	0.34	—	0.19	—	ND	—	0.19	—
	N9CBs	ND	—	0.20	—	0.032	—	ND	—	0.17	—
	D10CB	ND	—	0.10	—	ND	—	ND	—	0.063	—
total PCBs		4.7	—	35	—	7.8	—	27	—	9.1	—

(注) 実測値 ; 単位(ng/g)
 毒性等量 ; 単位(ng-TEQ/g)
 *WHO/IPCS-TEFs(1997)

2. 2 ダイオキシン生成に関するPVC/PVCDと廃棄物処理の欧州における動向

2. 2. 1 調査目的

ポリ塩化ビニル（PVC）やポリ塩化ビニリデン（PVCD）等の塩素を含有する樹脂とダイオキシン類の生成との関係については多くの議論があり、国際的なコンセンサスは得られていない。そこで、両者の関係とそれを踏まえた廃棄物処理に関する欧州における最新の動向を調査し、PVC/ダイオキシン問題に関する考え方の参考とする。

2. 2. 2 調査方法

独バイロート大学の Dr.Fiedler に調査を依頼した。以下はその報告書を翻訳したものである。

2. 2. 3 調査結果

1. PVCとダイオキシン（文献調査）

まず、PVC製造の環境に対する影響を考察する必要がある。PVCの製造においては塩素とエチレンが主な原料である。最初の段階で塩化ビニール（VCM）が製造され、それを懸濁重合、乳化重合、塊状重合などを行って粗PVCを製造される。粗PVCは次に可塑剤、滑剤、充填材、顔料、安定剤などの多数の添加物と混合されるが、その各々が環境に対して影響する可能性を持っている。表 2.2.1 に 1 kg のPVCを製造する際に発生する排出物の一覧表を示した。

Carrol ら(1996)はダイオキシンとフランに的を絞って、米国のEDC、VCM、及びPVCの製造工場からの排出物を調査した。まず最初にPVC樹脂、処理済の排水、EDC製品等が調査された。2,3,7,8-Cl₄DDが各試料から検出された。又パイプ用樹脂からはPCDD/PCDFは検出されなかった。8種類のボトルと包装材の樹脂のうち、一つの試料からは0.04pg-TEQ/gの7塩素化ダイオキシンと6塩素化フランが検出され、樹脂エマルジョン試料の半分からは7塩素化ダイオキシン又は8塩素化フランよりなるPCDD/PCDFが0.0003-0.0008pg-TEQ/g 検出された。

表 2.2.1 PVC 1 kg の製造による大気と水系への排出物 (Totsch and Polack, 1992)

	排 出 量	
	直 接 (g) ²⁾	間 接 (g) ¹⁾
大気中への排出		
微粒子	0.449	0.183
CO	0.816	0.247
C _n H _m	9.147	1.373
N ₂ O	0.643	
NO _x	2.242	0.793
SO ₂	5.18	0.782
アルデヒド	0.004	
有機塩素化物		0.169
その他の有機物	0.008	0.5
NH ₃	0.001	
Cl ₂		0.0003
Hg		0.0003
水中への排出		
有機塩素物質		0.015
その他の有機物		0.524
浮遊物質		0.062
油	0.155	0.001
フェノール		0.005
フッ素化合物	0.002	
Hg		0.00002

PVC工場の排水中の6試料の内の2試料からそれぞれ0.5pg-TEQ/gと2.0pg-TEQ/gのPCDD/PCDFが検出されたが、EDC/VCM製造工場でのPCDD/PCDFの濃度は0.02-2.2pg-TEQ/gの範囲であった。排水スラッジはサンプリングされなかった。この結果からVCMが重合してPVCになる間にはPCDD/PCDFはほとんど生成しないという仮定は正しいことが確認された。これらのデータを外挿すると、EDC/VCM/PVCの製造プロセスから排水などを経由する環境への排出量は、米国で1年間に排出されるダイオキシンの量の1%以下であることが判る。

第2の研究 (Carrol, 1997)で排水処理による固体廃棄物に対する結果が発表された。その試料は、米国で実施されている各種EDC/VCM製造法 (直接塩素化法とオキシ

クロリネーション法、固定床及び流動床反応器、低温及び高温直接塩素化法、空気、酸素及び混合ガス法等）を代表する工場から採取された。EDC/VCM工場の排水処理による固体廃棄物の乾燥状態でのPCDD/PCDFの濃度のレベルは0.0028-5.9ng-TEQ/gで、PVCだけを製造する工場のレベルより約30倍高かった。EDC/VCM/PVC工場から採取した試料中のPCDD/PCDFの濃度に基づく計算と、試料採取をしていない工場に対する最大及び最小排出係数の外挿した値から類推すると、EDC/VCM製造で1年間に排出され埋め立てられるPCDD/PCDFの総量は1.3-40g-TEQで、PVC製造による1年間の排出量は1g-TEQ以下になる。

英国のDykeとFoam(1997)は、1年間にPVC/EDC製造から埋め立てに排出されるPCDD/PCDFの総量が25-80g-TEQであると見積もっている。

人間の日々のダイオキシンの摂取量のなかで、PVC包装材料に含まれるダイオキシンの量はかなり重要な問題になるだろう。例えば、ダイオキシンは脂肪組織に高い溶解度を持つため、包装材料中のダイオキシンが直接に脂肪性食品に移動する可能性がある。スウェーデン(Swedish EPA, 1993)で発表された、PVCの食品包装材中に高レベルのダイオキシンが存在するという以前の報告に基づいて、英国の農林水産省(MAFF)が、英国で市販されている食品接触材料にスウェーデンの報告が適用されるかどうかについて調査したことがある。更に、PVCの食品包装材から食品に移動するダイオキシンのレベルを調査した。その結果、ダイオキシンの濃度は、家庭園芸に使用するサイホン管が2.6ng-TEQ/kg PVCであり、PVCの接着フィルムが6.9ng/kg PVCであった。この場合、ブランク・テストのダイオキシン濃度は2.3ng-TEQ/kgであった。上述した値はダイオキシンの上限推定値で、この値は試料の全TEQを計算する場合、不検出の場合は検出限界値が用いられる。したがって、上限濃度は真の濃度を意図的に過大評価した値となる。PVC包装材料から移動して食品中に入ると思われるダイオキシンの濃度を推定する場合は、食品1kgを10gのPVC（フィルム又はボトル）で包装すると考えるのが普通である。したがって、PVC包装材料から移動して食品の中に入るダイオキシンの最大濃度は0.07ng-TEQ/kgと推定することができる。この推定値は包装材料中に存在したダイオキシンの全量である（最悪の場合で）。1990年のヨーロッパWHO地域委員会に招聘された専門家グループが推奨した2,3,7,8-TCDDの人間の一日許容摂取量は体重1kg当たり0.01ng（体重60kgの人で1日当たり0.6ng）である。MAFFの研究は、最悪の場合を考えても、PVC包装材に存在するダイオキシンが食品に入り、

その食品を毎日摂取しても健康に危険なことはないと結論付けている(MAFF, 1995)。

Wagner ら(1996)はバージンの懸濁重合PVC樹脂中のPCDDとPCDFを分析した。その結果は、ヨーロッパの11の大規模な製造工場で製造されたバージンの懸濁重合PVCには測定限界値(2ppt 以下)を越える濃度のPCDD/PCDFは含まれていないことを証明した。バージンの懸濁重合PVCに対する過去の分析値(Swedish EPA, 1993 MAFF, 1995)は多分サンプリングや貯蔵の間の汚染によるものであろう。それらの結果はPVC中にプロセス成因のPCDD/PCDFが存在していない事を示している。過去に発表されたデータは多分汚染によるものであろう。同時にVCMにヒドロキノンが付加してPCDD/PCDFが生成するかどうか調べられた。VCMの重合を抑制するためのヒドロキロンを添加して、温かい温度に保存すると5 ppm のレベルで付加反応がおこる。しかしヒドロキノンの付加の影響は認められなかった。

2. 廃棄物処理におけるPVC

PVCとPVCの消費量は多くのデータから明確であるが、廃棄物中に占めるビニールの正確な量は明確ではない。米国EPAの最近の報告では毎年約150万tのPVCが廃棄物に含まれていると述べている(US EPA, 1996)。しかしその値は真実の総量を下回ったものだろう。何故ならば、EPAの表には、塗料やキャップ等を含むかなりの量の樹脂を「その他の樹脂」として分類されており、この中にはガスバリア材として使用されているPVCが含まれるからである。1996年に、オレゴン州のオイゲンとポルトランの両市でのプラスチック回収の調査に就いて或る研究が行われた。その研究を行ったコンサルタントによると、平均的家庭では1年に約22ポンドのプラスチックボトルの廃品が発生し、12ポンドのその他のプラスチック容器、例えばマーガリンチューブや持帰り食品の容器等の廃品が発生する。その内、約1ポンドがPVCボトルである。それ以外に代表的な家庭廃品には、年1/10ポンド以下の硬質PVCボトルが含まれている。この研究は代表的な家庭から発生するPVCやPVCのフィルムや塗料の量を計量することを目的としたのではない。廃品のリサイクルについて言えば、プラスチック全体の記録は他の包装材料の記録に較べて貧弱である。EPAは、廃品中のプラスチックの約9.7%がリサイクルされ、その内でもPVCのリサイクル率は最低で、PVC包装材料が正規の基準によってリサイクルされた量は表2-2-2に示したように無視出来る程度であると報告している。

ヨーロッパでは、工業、農業及び家庭からの廃品は1年に約26億tに達するが、その0.64%が廃プラスチックである。西ヨーロッパの都市廃棄物の6-10%はプラスチック（1992年で9千3百万t）で、その72%が埋め立てられている。

表 2-2-2 プラスチック包装材の再利用率 (U. S. -EPA, 1996)

ポリエチレンテレフタレート (PET)	21.30%
高密度ポリエチレン (HDPE)	10.50%
ポリプロピレン (PP)	4.50%
低密度ポリエチレン (LDPE)	1.80%
その他樹脂	1.50%
ポリスチレン	0.90%
ポリ塩化ビニール	微量

3. 廃棄物焼却におけるPCDD/PCDFの生成

1) 焼却プロセスでのダイオキシンの生成に影響する因子

(1) 基本的な考察

最近、Fiedler(1998)とOlieら(1997)がPCDD/PCDFの生成のメカニズムに関するこれまでの知見をまとめた報文を発表した。

PCDD/PCDFが焼却中にどのような過程で生成するかということは完全には理解もされていないし、合意もされていない。焼却過程でのPCDD/PCDFの生成についての大抵の情報は研究室の実験、パイロットプラント、都市ごみ焼却炉などから得られたものである。焼却炉からの排出物にダイオキシンとフランが存在する理由として次の三つの可能性が指摘されている(Hutzinger, 1985)。

①PCDD/PCDFは焼却炉に供給される物質中に既に存在していた。その濃度は都市固体廃棄物中で6-50ng-TEQ/kg wasteと見積もられ、焼却により完全には分解されない。

②PCDD／PCDFは関連のある塩素化先駆物質、たとえばPCB、塩素化フェノール、塩素化ベンゼン等から合成される。

③PCDD／PCDFはPVCやその他の塩化物の様な化学的に無関係な化合物のデノボ合成によるか又は塩素ドナーの存在下でポリスチレン、セルロース、リグニン、石炭、又は粉炭等の非塩素化有機物質の燃焼により生成する。

これらの基本的な発見が「火の痕跡化学(Trace Chemistries of Fires)」(Bumb, 1980)の確立に連なり、それが後に、PCDD／PCDFが煙道ガス、ボトムアッシュ、フライアッシュ、スクラバー水等の全ての排出物の中に存在するという事実が、多くの熱プロセスで確認されるようになった。前述の三つの可能性は全て大規模な操作で起こり得るが、最近の結果では②と③の可能性が①のそれより優位に立っている。①の可能性が低い理由は、今日における燃焼と煙道ガスの洗浄の技術及び熱力学的な理由によるもので、PCDD／PCDFは800℃以上の温度で燃焼し十分な滞留時間(都市ごみでは2秒以上)をとると分解するからである。現在では、PCDD／PCDFが生成する最も重要な経路は煙道ガスが250-450℃の冷却ゾーンに移動する時であるという合意がある(Hutzinger, 1993 Bumb, 1980)。有機炭素、アルカリ金属とアルカリ土類金属の塩化物、金属活性化剤、触媒等を含有する飛灰(Stieglitz, 1989)と、ガス相のダイオキシン／フラン先駆物質との双方がPCDD／PCDFの生成機構に役目を果たしている。更に、酸素、水蒸気、温度等のパラメータが考慮されねばならない。PCDD／PCDFの生成に適した場所はエコノマイザー(余剰酸素貯蔵器)と脱塵装置特に静電集じん器である(Vogg, 1995)。

燃焼過程におけるPCDD／PCDFの生成を調べるために多くの研究がおこなわれてきたが、現在でも、どのメカニズムが支配的で、どのパラメータが重要なのかを決める明瞭な証拠はまだ存在しない。しかし、ガス相での均質反応と粒子表面での不均質反応の双方が熱力学的に安定な化合物を形成するのに役割を果たしているといういくつかの証拠はある(Hutzinger, 1991)。更に、ガス相と粒子相でのPCDD／PCDF生成のメカニズムには違いがあるといういくつかの兆候がある。これからの章で、燃焼過程でPCDD／PCDFの生成に大きな影響力を持ついくつかの重要なパラメータについて簡単に述べる。

(2) 温度の役割

Rueby(1985) が PCB の熱的安定性や PCDF の生成を研究した時などのように、初期の実験は高温で行われているが、その結果は PCB は 700 °C 程度の温度では安定であることが明瞭に示されている。しかし、それより温度が高くなると PCB の濃度は減少し PCDF の生成が増加している。特に低塩素化 PCDF (C₁₄DF) が約 750 °C で最高になる。更に温度が高くなると新たに生成した PCDF が分解する。

180-550 °C での温度依存性と、不均質相で長い滞留時間での PCDD/PCDF の生成を調べるための実験がおこなわれた。Vogg らは 1985/86 年に、空気流の中で加熱した飛灰を用いた研究で、280-320 °C の温度に於ける PCDD/PCDF のデノボ生成の最適の窓を決定した (図 2-2-1)。 それに続く Schwarz らの研究で、特に PCDF に対しては第 2 の極大値が 400 °C 付近にあることが判ったが、PCDD の極大値は余り明白ではない (図 2-2-2)。図 2-2-2 で判る様に、PCDD は高温では PCDF より不安定である。これと同様な結果が、大規模な都市廃棄物焼却炉で確認されたが、この種の焼却炉では PCDF が PCDD より多量に存在する。

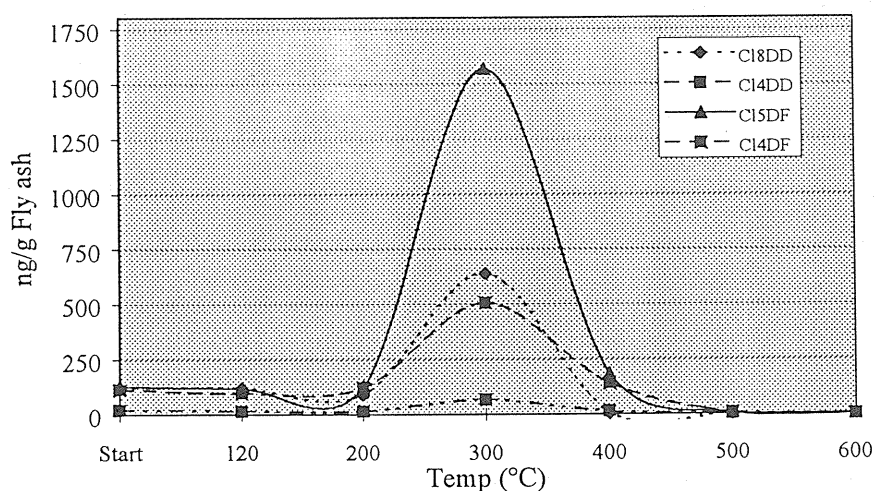


図 2-2-1 飛灰上でのダイオキシン類生成における温度依存性

(Stieglitz ら, 1989, Vogg, 1995, 1993, 1991, Vogg & Stieglitz, 1986)

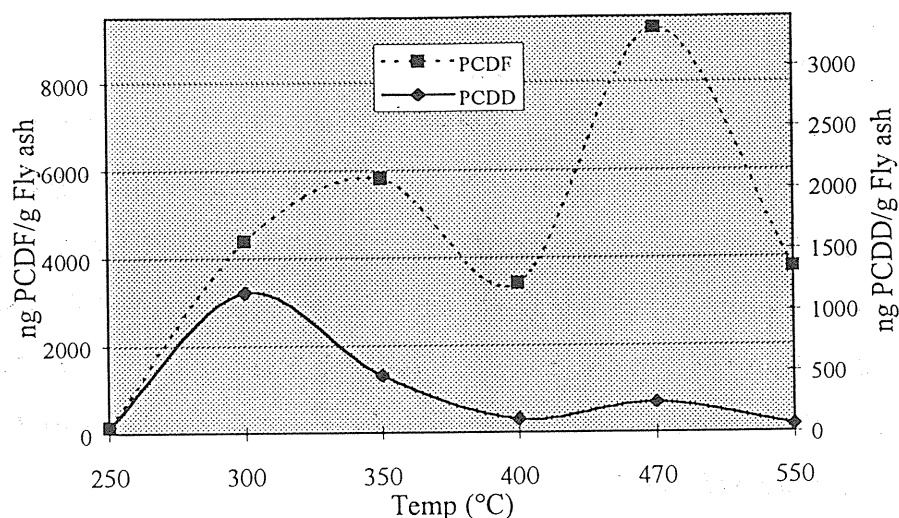


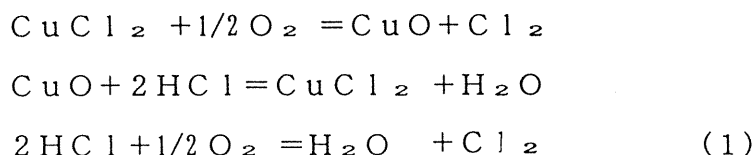
図 2-2-2 ダイオキシン類生成における温度依存性(2h アニリング) (Schwarz ら, 1990)

(3) 先駆物質の役割

Karasek ら(1987)が最初に、5 塩化フェノール (PCP) がPCDDの先駆物質であると発表した。PCPはフライアッシュの上で縮合するとPCDDに変化するという実験結果によるもので、250-350 °Cの温度でフライアッシュ中の金属成分が触媒作用をした為であると発表者は断定している。Milligan らは最近に、気相の 2,3,4,6-4 塩化フェノールが最も有効なPCDDの先駆物質である事を発表した。更に、新しく生成したPCDDはガス相に脱離して、飛灰には吸着されていない状態で発見された。塩素化フェノールからPCDDへの転化率の実験値は、二つの隣り合わせに吸着された先駆物質の分子が二量化して生成するモデルと合致した。

(4) 硫黄 (S) / 塩素 (Cl) 比の役割

1986 年に Griffin は、原料中の S/Cl 比の結果から PCDD/PCDF の生成を解釈する仮説を立てた。石炭発生ガスのような化石燃料の燃焼が都市の固体廃棄物の燃焼よりはずっと少ない PCDD/PCDF を発生するということは良く知られたことである。その仮説によると、石炭中の S/Cl 比は 5/1 であるのに比べ、都市廃棄物中の S/Cl 比は 1/3 である。S/Cl 比が 1/3 であることは、銅を触媒として行うディーコン法によると塩素分子の生成を可能にする。Cl₂ は下記の方程式 (1) によるデノボ反応のダイオキシン生成に関与できると考えられる。



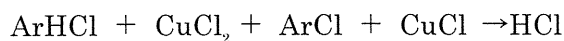
しかし、化石燃料の場合は S が Cl より多量に存在するから、Cl₂ は下記方程式 (2) により捕捉されて塩素化有機物の生成は起こらない。石炭、原油、ガスのような化石燃料の場合は反応 (2) が反応 (1) より優先して起こる。



なお、木材や下水汚泥等は石炭と同程度の S/Cl 比を持つことが分かっている。上述の理論的な考察と大規模な操業での観察に加えて、Lindbauer ら (1992) は、高濃度の硫黄を含む石炭を燃料に加えた場合に PCDD/PCDF の濃度が低くなる事を発見している。Raghunathan ら (1996) の最近の結果から、塩化水素が存在する時には比較的多量の PCDD/PCDF が生成するが、SO₂ を加えると PCDD/PCDF の生成速度が遅くなる事が判った。彼等は S/Cl 比の限界値は 0.64 であると決定している。S の濃度をこれ以上に増加してもダイオキシンとフランは減少しない。ダイオキシンの生成を止めるために同属または近縁の物質が特別の関連をもつという事は確認されていないから、彼等は、強い塩化剤である分子状の塩素が SO₂ と気相で反応して減少することが、飛灰中の銅触媒を失活させるのに大きな作用をしているようにみえると結論付けている。このことは Griffin (1986) が以前に報告している。

(5) 直接移動による塩素化

ディーコン反応が PCDD/PCDF の生成に重要な役割をしている場合、HCl は PCDD/PCDF の生成を促進し、SO₂ は PCDD/PCDF の生成を阻害するだろう。しかし、HCl と SO₂ の濃度は PCDD/PCDF の生成に影響を持っていないことが判っている。塩化銅の存在しない状態での、元素状態の塩素ガスは 300℃で PCDD と PCDF を生成しない。この温度では炭素の酸化も起らない。他の研究では、炭素の表面積と PCDD と PCDF の生成との間には相関関係が見付かっていない。この事は、ディーコン反応と同様に炭素ガス相で行う直接相互作用が律速段階ではないと言うことを意味している。これらの事実は、ディーコン反応は PCDD と PCDF の生成にはわずかな役割しか果していないと言うことを暗示している。Stieglitz 等は、Cu (I) が酸素で Cu (II) に酸化されるのではなく、ハロゲンが直接移動する次式の様なメカニズムを提案している。



Hoffman も、フライアッシュの表面での芳香族化合物の塩素化に対して塩素の直接移行説を提案している。芳香族化合物はまずフライアッシュ表面に吸着され、次に求電子的な芳香族置換反応によって塩素化されるという考え方で、この場合鉄が塩素化剤となっていると述べている。

(6) 塩素種の役割

塩素種の影響は、芳香族化合物の塩素化が Cl₂ の存在下では容易に進行するという事で要約することが出来る。この様な置換反応はフライアッシュ（不均一相で多分表面で触媒作用が起る）の存在下で起り、それはガス相（均一相）でも起る。250℃以上の温度では HCl は塩素を含まないジベンゾダイオキシン、1,2,3,4-Cl₄DD 又はトルエンでも、フライアッシュに吸着される場合には塩素化を起す。フライアッシュが無い場合には、それらの化合物を塩素化するのに、Cl₂ は HCl より 4 倍以上の速度で進行する。（Guuliet 等, 1990）。Addink 等（1996）は、廃棄物焼却プロセス中の PCDD/PCDF 生成過程での塩素（Cl）の役割に関する論文を発表している。Blaha（1995）の実験室的な研究から、固相での無機塩素に関しては、300℃の燃焼温度では KCl が塩素源として作用すると発表

している。反対に、NaCl は 300℃－600℃では炭素から PCDD/PCDF を生成させるのに殆ど効果がなかった。(Addink 等,1995,Mahle 等,1980)。しかし、NaCl は 800℃では HCl に変換し、Cl 供与体となり得る。それと関連して、NaCl は、セルロースからクロロフェノールを生成させる場合に塩素源として役割を果たすようである(Kanters 1996)。クロロフェノールは PCDD の先駆物質であることが知られている (Kanters 1987)。しかし KCl も NaCl も触媒活性は持っていない。

フライアッシュの中に存在する遷移元素、特に Cu と Fe は触媒作用を持っているようである。それ等以外の数種の化合物が触媒として又塩素源としての役割を果たす可能性がある。

例えば FeCl₂ はフライアッシュ上で PAH を塩素化する場合に、触媒と塩素源の双方の作用を持っている。この反応は金属塩化物から炭素原子への直接移行により起るもので、求電子反応機構によるものである (Hoffman 等,1990)。それ以外の例は CuCl₂ がある。これ等には三つの反応機構が考えられるが、その一つが、上述の FeCl₂ などによる直接塩素移行であって、300℃で酸素の存在下で加熱すると Cl₂ の分解や生成が起ることである。このことは上述のディーコンプロセスに包含される。

ガス相中でこの反応に最も重要な無機薬品は HCl であるようだ。フライアッシュ上での塩素化反応での HCl の役割を説明するために、Griffin (1986) はディーコン反応を提案した。然し乍ら、フライアッシュ上でのディーコン反応の重要性に異論を唱える数人の研究者がいる。ディーコン反応では酸素が必要であるが、フライアッシュからの HCl による塩素化反応は窒素雰囲気でも観察されている (Addink 等 1996)。これ等の観察は、ディーコン反応はフライアッシュ表面で進行するかもしれないが、その反応が HCl による塩素化反応が支配的な経路ではないことは確かであることを示唆している。

更に、種々の無機塩素種の他にジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンやトリクロロエチレンなどの有機塩素化合物が、フライアッシュ上で 300℃で炭素から PCDD/PCDF を生成させるために塩素供与体として作用している。その他にクロロベンゼン、クロロフェノールのように炭素源と塩素源の双方の作用する化合物もある。その他の塩素源として PCDD/PCDF の分解プロセス (還元的脱塩素化) から生成する Cl がある。PCDD/PCDF 生

成の高分子塩素源として考えられるものに PVC があるが、この役割については激しい議論がある。実験室の研究では、PVC が PCDD/PCDF を生成する (N_2 と N_2/O_2 混合物の双方中で) ことが示されている (Oudhuis 等,1990)。

廃棄物を焼却する前にその廃棄物を分別することの妥当性を査定するためには、様々なルートの重要性を比較・検討する必要がある。一般的には、無機・有機の Cl の間に種々の転移が起っていることは明らかである。多くの室内実験と、野外実験の結果から、代表的な燃焼後の温度領域 (200–500℃) では、無機塩 (KCl,NaCl)、HCl、 Cl_2 (ディーコン反応)、少量の有機塩素化物、PVC、及びすでに塩素化された (天然の) 炭素等がすべて PCDD/PCDF を生成する塩素化反応に寄与している。

これら調査資料の中で、どれが一番重要であるかが疑問として残る。数々の比較研究の結果 (Lenoir 1991) では、Cl の種類は重要ではないと示唆している。このことは、固体の無機・有機 Cl の双方が、燃焼室内では、中間物質として HCl に変化すると仮定することで説明することが出来る。

Cl と PCDD/PCDF との生成の間の考え得る相互関係に関して、KCl と Cl_2 との決定的な相互関係が発見された。しかし、双方の場合で、存在する Cl の量は、生成する PCDD の量より、数オーダー高い量である。工業的なゴミ焼却炉の観察から、PCDD/PCDF の生成量と焼却物中の Cl の量との間には相互関係が認められない。

焼却原料に PVC を追加すると HCl の濃度は高くなるだろう。しかし HCl の濃度と PCDD/PCDF の濃度の間に相互関係がないのだから、HCl 濃度は都市ゴミ焼却炉中の PCDD/PCDF 濃度には直接の影響はない。Cl の添加量と PCDD/PCDF の生成量の関係については後で議論する。

(7) フライアッシュの役割

Shaub 等は、均一ガス相で、先駆物質のクロロフェノールからは PCDD と PCDF の生成は起りそうにないとした。彼等は、フライアッシュが促進する表面反応は比較的低温で起ると示唆している。

フライアッシュは、トルエン、ビフェニール、ジフェニルエーテル、PAH、ジベンゾダ

イオキシシや低塩素化 PCDD 同属体などの有機化合物の塩素化触媒としてよく知られている。これらの生成物から求電子的芳香族置換反応の特徴が判る。この求電子的芳香族反応は、シリカゲル、活性炭、TenaxGC ポリマーや塩化銅を含浸させたシリカーアルミナ支持体などのフライアッシュ型のシステムでも起り得る。

フライアッシュは又、PCDD や PCDF を脱塩素化する触媒ともなり得る。フライアッシュを酸素の存在しない状態で加熱すると PCDD/PCDF の濃度が減少する。この減少は高塩素化同属体が減少したことによるもので、低塩素化同属体の量は増加している。

この結果は、これらの反応条件で脱塩素化／水素化反応が起り、その結果、低塩素化同属体が生成されるという仮定に到る。

フライアッシュの触媒作用で起る第三の反応は PCDD と PCDF の生成反応である。フライアッシュを酸素雰囲気中で約 300℃で加熱すると PCDD と PCDF の量は増加した。この PCDD と PCDF は、多分、フライアッシュの表面に存在する残留炭素から生成したものであろう。この反応には、重金属又は遷移金属イオンが必要不可欠なものである。その中で銅が最強の触媒と認められている。CuCl₂ の触媒活性は NH₃ により触媒毒作用を受け、PCDD/PCDF の生成量が減少する。次章で説明するように、酸素の存在量は PCDD/PCDF の生成に影響を与える。1 %以上の酸素が搬送ガス中に存在する場合に PCDD/PCDF が生成する。

静電式集塵器 (EPS) の様な除塵機はフライアッシュで触媒作用をする PCDD/PCDF の生成にとっては一番決定的な場所である。Fangmark 等 (1993) の屋内実験調査の結果、微粒子の関係から、フィルターケーキ上にあるほとんどの表面に含まれる微粒子が、排煙中で PCDD/PCDF の生成に最も寄与していることが立証された。

更に、除塵の過程で、粒子相からガス相への相移動が考えられる (Altwicker 等 1994) 。しかしながら、吸入された粉塵中の PCDD/PCDF 粒子の含有量は、集塵された粒子と比べて大きな違いはなく、集塵された粉塵からガス相への脱離はないと思われる。

(8) 酸素の役割

室内実験、および小規模、大規模な実験から、酸素濃度が0%から10%に増加するとPCDD/PCDFの生成量は増加する。 O_2 濃度が増加するとディーコン反応は Cl_2 の生成の方に移動し、その結果、有機塩素化物が増加する(Vogg 1987)。熱分解条件(酸素不足)では300℃以上の温度でPCDD/PCDFの脱塩素化が起る(Hagenmaier 1987)。

排煙中のCOガス濃度が燃焼条件の指標となる。低COレベルは完全な燃焼状態を示す。COの濃度は、ある範囲で、PCDD/PCDF濃度と相互関係を持つ。CO抑制のための重要な要素は、酸素濃度と炉の温度である。酸素が過剰で炉の温度が低い場合、CO濃度が高く、またPCDD/PCDF濃度も高い。逆に酸素濃度が低過ぎると、PAHの生成などのような他の問題を引き起こす。

(9) 金属の役割

銅はPCDDとPCDFを生成するのに活性度が高い。 $MgCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $PhCl_2$ 、 $CuCl_2$ などの金属塩化物について、PCDD/PCDF生成の触媒活性の比較検討が行われてきた。それらのうち、 $CuCl_2$ だけがPCDD/PCDFの生成に有効であることが判った。金属塩化物が存在しないと、痕跡量だけのPCDD/PCDFしか生成されない。僅か0.08%の Cu^{2+} を添加するだけでPCDD/PCDFの生成量はかなり増加するが、0.24%と0.4%の Cu^{2+} を添加すると、PCDD/PCDFの生成量は異常な割合で増加する。その後、 $FeCl_3$ に触媒作用があることが判ったが、必要量はかなり多くなる。

ほとんどの実験では、CuとSiを含む他の金属はイオン(塩)として粒子状で添加されている(Stieglitz等 1989)。

フライアッシュの元素組成とPCDD/PCDF濃度の間には、相関性がある。

塩素、銅、ナトリウム、カリウム、亜鉛はPCDD/PCDF濃度と正相関があるが、銅の添加が最も顕著であった。アルミニウムとシリコンは逆相関であった。

(10) 炭素の役割

炭素の分子構造は、グラファイト中に存在するようなタイプの芳香族環の層から構成されている。この規則的な構造は酸素や水素の原子で乱される。一部の層は更に脂肪族鎖を持つ可能性もある。炭素から PCDD/PCDF が生成するのには、炭素表面が塩素化されることから始まる。その後、炭素が酸化される間に PCDD と PCDF が生成、解離する。炭素の形態が PCDD/PCDF の生成にある役割を果たしているようである。即ち、あるタイプの炭素、例えば糖炭、木炭、煤、活性炭などは PCDD/PCDF を生成するが、他のタイプの炭素、例えばグラファイトや不活性非晶質炭素などは、同じ条件では、殆ど PCDD/PCDF を生成しない。

(11) 付着物と他の要素の役割

Kanters 等 (1996) は、フライアッシュが存在しない場合は、都市ごみ焼却炉の冷却器の端に付く付着物が PCDD/PCDF や PICs の生成を促進すると発表した。それによると、ある条件を満たした壁面で起る触媒的な過程が、600℃以上の温度でオキシクロリネーションによる PCDD/PCDF を生成するのに重要な役割を果たしていることを示している。

燃焼過程で PCDD/PCDF 生成を促進すると報ぜられてきた、いくつかの付加的な要素について述べなければならないが、定量的な報告は見当たらない。MSWI の燃焼結果から、供給物中の温度が高くなると燃焼効率が低下して、フライアッシュ中の有機炭素の濃度が高くなり、それが PCDD/PCDF の生成を促進することが知られている。フライアッシュ中の銅の濃度が高くなると PCDD/PCDF の濃度が高くなる。興味ある発見であるが、原料ガス中の HCl 濃度は、フライアッシュ中の無機塩素の濃度よりもダイオキシンやフランの生成に対し重要度（影響）は低いと発表されている (Vogg 1993)。

ガス相の塩素濃度は供給物に含まれる塩素に由来するが、フライアッシュ中の塩素は比較的低い塩素濃度で飽和する。これを別の表現をすると、フライアッシュの塩素による飽和が、（比較的塩素濃度の低い供給物により）起ると、PCDD/PCDF の生成が起る。その結果としてフライアッシュ中の塩素濃度は供給物中の塩素濃度と無関係であるから、供給物中の塩素濃度を高くしても放出物中の PCDD/PCDF の濃度は高くないということになる。都市ごみ焼却炉で得られた発見の殆どは、他の燃焼過程に置き換えることができる。

他の排煙ガス中の HCl 、 Cl_2 、 SO_2 、 CO や H_2 などの成分が、都市ごみ焼却炉の排煙中に通常存在する程度の濃度であれば PCDD/PCDF 生成には影響を与えない。

(12) PCDD/PCDF 生成の抑制

焼却過程で、PCDD/PCDF の生成を抑制するために化学薬品を添加することは、この過程でダイオキシン放出を減少させるための最初の対策である。実験室、小規模設備、大規模設備での実験結果から、窒素や硫黄を含む薬品が最適な抑制剤になることが判る。(Addink 等 1996)。

Addink は炭素で PCDD と PCDF 生成を抑制する研究を行い、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、 Na_2S などが抑制剤になることを発見した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ も抑制作用を持つが、効果は低い。PCDD と PCDF の生成を抑制する薬品として、遷移金属、特に銅と安定した化合物を形成するようなものを探索する研究を提案する。

2) ダイオキシンの分布とパターン

代表的な燃焼ガスの分布では PCDD よりも PCDF の方が多い。PCDD の中では一般に四塩化同属体から八塩化同属体へと濃度が増加するが、PCDF の中では低塩素化ジベンゾフラン同属体 (Cl_5DF 、 Cl_4DF 、 Cl_6DF 、) が大きな分布を占めている。PCDD/PCDF の分布は次のようにして変化させることが出来る。即ち Cl_2DD と Cl_8DD を不十分な酸素濃度条件 (例えば排煙処理) で脱塩素化を行いつつ低塩素化同属体を作る方法である (Hagenmaier 1987)。都市ごみ焼却炉から得られる代表的な PCDD/PCDF 分布を図 2.2.3 に示した。非金属加工や鉄鋼産業から出る排出物中の PCDD/PCDF 分布では、都市ごみ焼却炉又は有害廃棄物焼却炉 (HWI) からの排出物よりも PCDF が多い。