

# XAFS によるダイオキシン類生成過程の研究

高岡昌輝 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂

**要旨** X線吸収微細構造 (XAFS) 分析によりごみ焼却時に発生する飛灰中銅の化学状態を明らかにし、さらに実際の温度およびガス雰囲気における銅の化学状態の変化をとらえ、ごみ焼却に伴うダイオキシン類の生成における銅の役割の一端を解明した。この研究により、飛灰中では塩化銅を触媒・塩素源としたオキシクロリネーション反応が生じてダイオキシン類が生成されるのが主な生成機構であることがわかった。

## 1. はじめに

本研究は、ごみ焼却時に発生するダスト (飛灰) 中の銅の化学状態を放射光を用いて測定することにより、ダイオキシン類の生成機構を解き明かすことを試みたものである。当初、工学的にダイオキシン類の除去や分解に関する研究に取り組み始めたころから考えると、放射光の利用により生成機構に関する知見を得るということは夢にも思わなかったことである。しかし、この放射光の利用が強力に研究を推進させ、多くの知見をもたらしてくれ、これによって良い意味で研究のスタイルも変更させられた。本稿ではその経緯をたどりながら、XAFS によるダイオキシン類生成過程の研究を紹介する。

## 2. ダイオキシン類とは

いまや、ダイオキシンは環境汚染物質の代名詞になっており、ダイオキシンという言葉を知らない人はいないといわれてよいくらいになっている。この「ダイオキシン」とは通称であり、ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン (Polychlorinated Dibenzop-Dioxins; PCDDs) とポリクロロジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzo furans; PCDFs) に一部の毒性の強いポリ塩化ビフェニル (Polychlorinated Biphenyls; PCBs) を加えた総称である。その構造を Fig. 1 に示すが、PCDDs で75種、PCDFs で135種、PCBs で209種の同族体、異性体が存在する。これらは、骨格の構造および塩素が結合している部位と数に依存して毒性が異なる。動物実験で最も毒性が強いとされるのは、ダイオキシン骨格をはさんだ2つのベンゼン環に塩素が2個ずつ結合した2,3,7,8 TCDD (テトラクロロジベンゾ-p-ダイオキシン) である。

ダイオキシン類 (PCDDs, PCDFs) は他の多くの化学物質と異なり、何らかの用途に使う目的で作られるものではなく、非意図的に生成される物質である。その生成由来

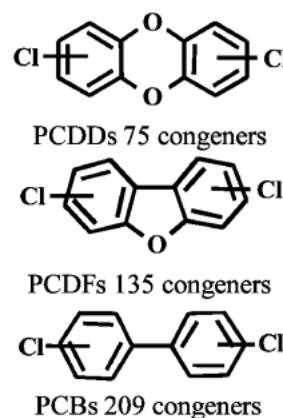


Fig. 1 Structure of dioxins.

は大きく分けて、化学物質由来、燃焼由来、その他の製造過程由来、自然由来がある。化学物質由来では有機塩素化合物を原料とする除草剤、殺菌剤などの製造過程や PCB 製造過程における副生成物が問題とされている。ベトナム戦争で散布された枯葉剤に含まれていたものはこの例である。その他、水田除草剤、木材防腐剤、殺菌剤として多く使用されてきたペンタクロロフェノールやクロルニトロフェン (CNP) にも不純物として多く含まれていたとされる。製造過程由来では、紙・パルプ精製における塩素漂白、電気炉製鋼、非鉄金属精錬などがあげられる。自然由来は珍しいが、山火事や火山の噴火などの履歴がない地中の粘土鉱物にダイオキシン類が含まれている場合がある。本研究で取り扱うのは「燃焼由来」、特にごみ焼却過程から発生するダイオキシン類である。

## 3. ごみ焼却炉におけるダイオキシン類の生成

Fig. 2 に一般的なごみ焼却炉のフローを示す。右側から

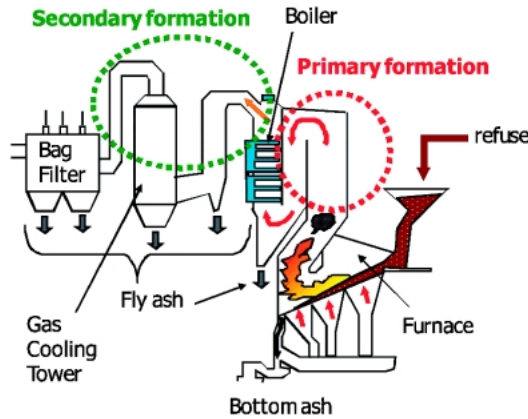


Fig. 2 Primary and secondary formation of dioxins in municipal solid waste incinerator.

家庭や事業場から集められてきたごみ (refuse) が焼却炉に投入され、850°C以上という高温で燃焼される。ここでほとんどの可燃性ごみは完全に焼却される。不燃性のごみおよび灰分が焼却炉の底部から焼却灰 (bottom ash) として排出される。ごみの燃焼によって発生したガスは焼却炉上部の空間で完全燃焼され、ボイラー (Boiler) で熱交換される。排ガスはガス急冷塔で十分温度を冷やされた後、随伴しているダストを取り除くため、バグフィルタ (ろ過式集じん機) に導入される。排ガス規制の厳しい焼却炉では、この後に酸性ガスや窒素酸化物、ダイオキシン類のさらなる除去のためにガス洗浄装置や触媒分解装置などの高度排ガス処理装置が付加される。このフローの中で、ダイオキシン類は一次生成として高温 (500–800°C付近) の焼却炉内で生成される。Fig. 2の炎の上部に黒い煙を書いているように、一部の不完全燃焼物質から気相合成されると考えられている。次に、ガスが冷却する過程、つまりボイラー後部からバグフィルタの入口までの温度帯 (200°C~400°C) で、排ガス中の未燃分が複雑な反応を経て、ダイオキシン類が二次生成される。ここでは、排ガスに含まれる飛灰と呼ばれるダスト (固相) が関与する。一次生成よりも低温域で起こる二次生成の方がダイオキシン類生成量が多いといわれており<sup>1)</sup>、バグフィルタ入口でのダイオキシン類濃度が焼却炉出口の10倍以上高いこともある。

二次生成は固相での低温反応であり、クロロベンゼン (Chlorobenzenes : CBzs), クロロフェノール (Chlorophenols : CPs) などの「前駆体を経由した反応」によるものと、CuやFeなどの触媒存在下で、固相に存在する炭素源と何らかの塩素源による「新規合成反応」によるものとに分けられる。後者は特に「*de novo* 合成」と呼ばれている。Fig. 3にその概念図を示す。これは、1995年にKarasekがまとめたものに加筆したものである<sup>2)</sup>。便宜上、上記の2つの反応に分けているが、未燃炭素から前駆体を経てダイオキシン類が生成される場合は、前駆体反応であると同時に *de novo* 合成でもある。したがって、根

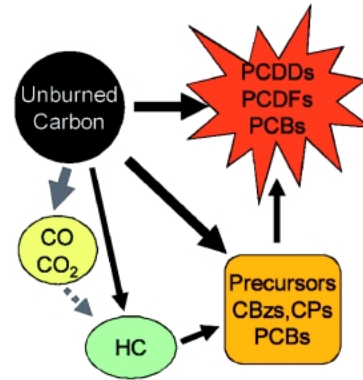


Fig. 3 Dioxin formation routes.

本的にはこの温度域でガス雰囲気の前駆体がないような場合はすべて *de novo* 合成といえ、実際の生成においては厳密に分けることは難しい。この温度域での反応は、ダイオキシン類などの熱化学的特性を考慮しても固相が関与した不均一反応であるといえ、すべてのルートで金属が触媒として関与している。これまでの研究においては、これらの二次生成においてもっとも強力な金属触媒が銅であることがわかっており、さらに、銅の中でも塩化銅によって最も多く生成することがわかっている<sup>3)</sup>。しかしながら、このような生成機構の大枠はわかっているが、その詳細についてはこれまでほとんどわかっていなかった。これは、もともとダイオキシン類が極めて微量な物質であることと、反応場である飛灰に様々の物質が含まれていることにより、実際に起こっている反応を同定することが大変難しいためである。そのため、これまでの多くの研究では、組成を単純化した模擬飛灰をつくってダイオキシン類の生成量や生成パターンの分析を行うことにより調べられており、飛灰中の金属触媒については詳しく調べてこられなかった。また、金属触媒の影響を調べる場合でも、大量に金属化合物を添加した模擬飛灰での反応から類推するしかなく、実際の飛灰では本当にはどのような反応が起こっているかを調べた研究はなかった。

#### 4. 実飛灰中の銅の状態

われわれは、まず、飛灰中のごく微量の銅がどのような化学状態で存在しているのかを明らかにすることが必須であると考え、放射光を使ったX線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) による分析に挑戦した<sup>4)</sup>。

8つの焼却炉の集じん機から採取した飛灰 (MSWI1-8) をポリエチレンバックに封入し、SPring-8のXAFSビームライン BL01B1でCuのK吸収端のXANES測定を行った。分光結晶 Si(111)を用い、高調波成分低減のためミラー (角度: 4 mrad) を挿入し、ライトル検出器あるいは19素子 Ge 検出器を用いて行った。銅の濃度は210 mg/

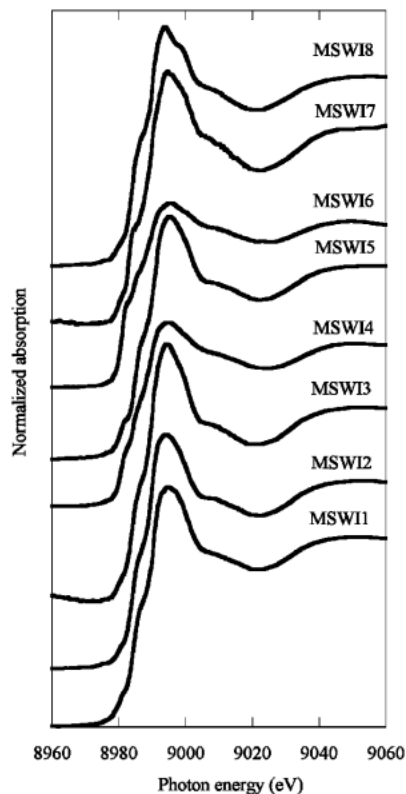


Fig. 4 Cu K edge XANES spectra in MSWI fly ash.

kg (MSWI7)~2500 mg/kg (MSWI2)であった。Cu K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 4 に示す。この図から MSWI4 と MSWI6 の 2 種の飛灰が他の 6 種の飛灰と異なることがわかる。White line の高さが異なり、MSWI4 と MSWI6 ではスペクトルの立ち上がりが低エネルギーから始まっている。得られた XANES スペクトルに対しては正規化した後、標準試料のスペクトルと比較し、飛灰サンプルのスペクトルがこれまで測定した標準試料のスペクトルの線形の組み合わせによって表されると考え、パターンフィッティングを行った<sup>5)</sup>。合成スペクトルと実験スペクトルとの残差が最も小さくなる組み合わせを選択した。なお、解析においては XAFS 解析用ソフト REX-2000 ver.2.3.3 (リガク製) を用いた。解析より、MSWI4 と MSWI6 には主に CuCl が含まれており、MSWI7 以外の他の 5 種の飛灰には主にオキシ塩化銅の一種であるアタカマイト ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) が含まれていることがわかった。つまり、純粋な塩化第二銅の状態では含まれていないことはなく、また 1 価および 2 価の銅が共存していることがわかった。

## 5. ダイオキシン類生成時の実飛灰中銅の挙動

上記の実験では、採取したそのままの飛灰中の銅の化学状態を測定したにすぎず、その結果から実際のダイオキシン

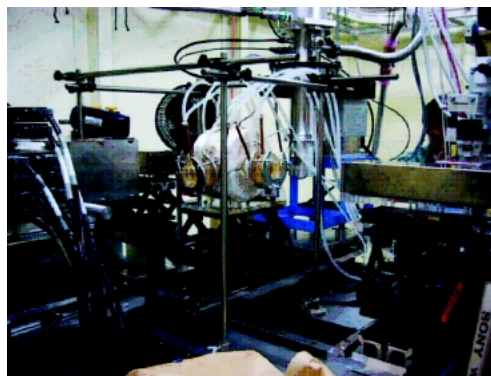


Fig. 5 In situ experiment using a small electric furnace at BL01B1.

ン類生成時の銅の化学状態変化を推測することは難しい。上記でも書いたが、ダイオキシン類の研究は、測定対象が極めて微量であるため、数時間の発生量を貯めて分析するという形式が主流であり、生成時の反応を直接測定、観察するということはこれまで行われてこなかった。そこで、本研究では、SPring-8 の BL01B1 実験ハッチ内で飛灰を加熱し、ダイオキシン類の生成を再現し、その時の飛灰中の銅の化学状態を in situ XAFS 分析で直接測定した<sup>6)</sup>。

実飛灰は全連続ストーク式焼却炉のバグフィルタから採取したものをを用いた。さらに、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と活性炭および窒化ホウ素 (BN) を混合した模擬飛灰 (1.86% Cu+5% AC+2% Cl+BN) も作成し測定した。メノウ鉢で十分にすりつぶした飛灰 200 mg を FT-IR 用の錠剤成形器を用いて成形し、ディスク状とした。このディスクを Fig. 5 に示す in situ セル内で焼却炉の二次生成ゾーンを模擬した昇温・雰囲気変化条件に従って加熱し、銅の化学形態を測定した。雰囲気ガスとしては、室温から 400°C までは 10%  $\text{O}_2$  ( $\text{N}_2$  バランス) ガスを用いた。なお、実飛灰においては塩化水素による銅の塩化を確認するため、400°C において 10%  $\text{O}_2$  + HCl 1000 ppm ( $\text{N}_2$  バランス) ガスに変更した。実飛灰は、19 素子 Ge 検出器を用いた蛍光法により測定した。できるかぎり短い時間で連続的にスペクトルを採取するため、XANES 領域の 1 スキャンを約 6.5 分に設定した。

実飛灰中の銅の変化の一例を Fig. 6 に示す。室温においてはアタカマイト ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_3$ ) が 75%、CuCl が 14% で存在した。これは、上記の 8 つの飛灰と比べても一般的な組成である。室温から 300°C へ昇温・保持すると銅は大きく化学状態を変えた。300°C への昇温により 2 価の銅が存在しなくなり、0 価銅単体および 1 価の銅化合物のみで構成された。これは飛灰中が極めて還元雰囲気にあることを示唆している。この変化は、およそ 200°C という低温で生じていることがわかった。さらに 400°C へ昇温すると、CuCl の割合は 61% まで上昇し、Cu、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の割合はそれぞれ 20% 程度に減少した。雰囲気ガスを 10%  $\text{O}_2$  ガスから 10%  $\text{O}_2$  + HCl 1000 ppm ガスに切换え、HCl によ

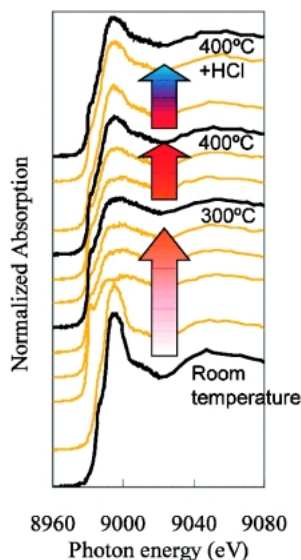


Fig. 6 Dynamic change of Cu K edge XANES spectra in real fly ash during heating.

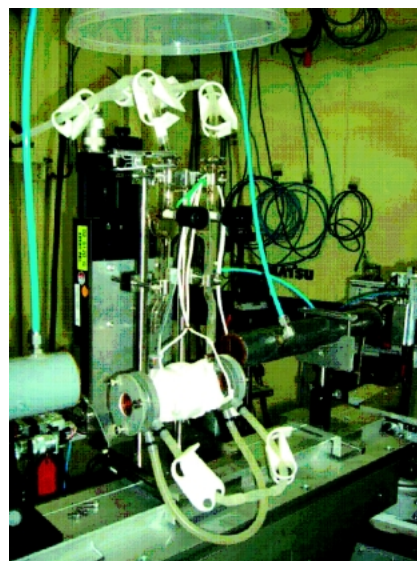


Fig. 7 In situ experiment using a small electric furnace at BL28B2.

る塩化効果を観察したが、逆に  $\text{CuCl}$  はその割合を49%に減少させ、また  $\text{Cu}_2\text{O}$  もその割合を減少させた。代わりに  $\text{CuO}$  が現れ、 $\text{HCl}$  により塩化が進むというよりは1価の酸化物・塩化物から2価の酸化物への酸化が促された結果となった。以上の *in situ* XAFS 分析から、実飛灰中の銅は温度により非常に複雑な化学変化を示し、酸化還元反応が活発に生じていることが初めて明らかになった。特に興味深いのは室温では2価の銅化合物が加熱することにより単体の銅もしくは1価の銅化合物に変化することである。

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いた模擬飛灰の加熱においても、室温では2価の銅が実飛灰と同様に低温域で強く還元されることが観察された。300°Cまでの雰囲気下では還元状態が強く保たれていたが、さらに温度を400°Cに保持した状態では  $\text{CuCl}$  は5.2%まで減少し、 $\text{CuO}$  が60%と主構成物質になった。焼却飛灰ではないが、ジクロロエタンの生産工程におけるオキシクロロネーション触媒に関する研究において、Lamberti<sup>7)</sup>らは興味深い銅の挙動を報告している。 $\gamma$ アルミナに  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を含浸させた触媒に対して  $\text{C}_2\text{H}_4$  を流し100°Cから350°Cに加熱することによって、 $\text{CuCl}_2$  が還元されることを *in situ* XANES スペクトルにより確認している。この2価のフラクションがなくなる温度は約197-217°Cであることが報告されており、実飛灰および模擬飛灰も同様に200°C付近から還元が始まり、300°Cで  $\text{CuCl}$  を中心とした低価数の化合物が存在したことと一致した。以上より、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いた模擬飛灰と実飛灰を用いた実験では同様の変化が認められ、飛灰中の銅は塩化銅を中心としたサイクルを描いていることがわかった。

## 6. 銅の変化の温度依存性

上記の実験により、飛灰中の銅は温度に依存して、その状態を変化させることがわかった。しかし、19素子 Ge 検出器を用いた測定の場合、1スペクトルを得るために長い測定時間を要し、正確な反応開始温度を決定することができなかった。そこで、エネルギー分散型 XAFS (DXAFS: dispersive XAFS) を用いて、詳細な温度依存性を調べた<sup>8)</sup>。通常のエネギー स्क্যান型 XAFS 法と異なり、白色 X 線を湾曲結晶で分光し、連続的な波長 (エネルギー) スペクトルのまま試料に集光させ、透過 X 線を一挙に検出するため、測定時間をかなり短縮できる。ただし、この方法は原理的に透過法用のサンプルしかできないため、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いた模擬飛灰 (1.86% Cu+5% AC+2% Cl+BN) に対する実験を行った。DXAFS による Cu K XAFS 測定は、SPring-8 のビームライン BL28B2 第三光学ハッチで行った。模擬飛灰はディスク状に成型したものを、Fig. 7 に示す *in situ* セル内に設置した。これにより、Cu K XANES スペクトルを0.5°C~1.0°C毎に測定することができた。

DXAFS により測定した昇温過程での Cu K XANES スペクトルを Fig. 8 に示す。White-line の強度変化やスペクトル形状および吸収端位置の変化から2価から1価への還元反応が起こる温度を同定した。室温において存在する2価の  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が、200°Cから250-270°Cにかけて1価に還元されたことがわかった。更に温度を上昇すると、300°C 保持の間に銅の価数は1価から2価に近づき、再酸化された。300°C以上での挙動は若干 BL01B1 での実験結果と異なり、反応が早く進んだが、これは *in situ* 実験に用いたセルの大きさや飛灰ディスクの大きさなどの違いによると考えられた。しかしながら、最初の昇温時の銅の化

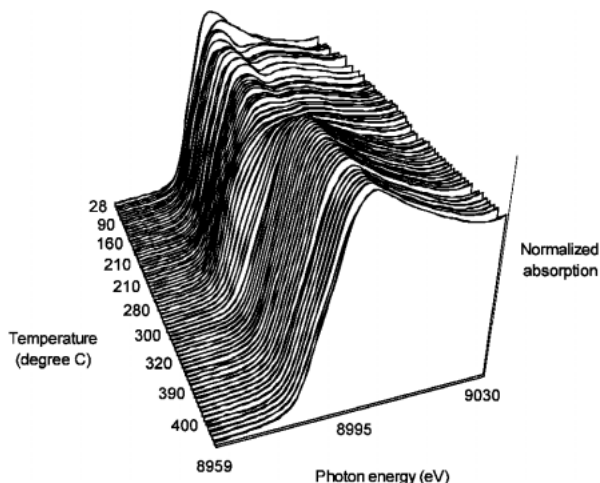


Fig. 8 Temperature resolved Cu K edge XANES spectra of model fly ash #1 during heating.

学状態変化に関する温度依存性は BL01B1 における実験と同じであり、この結果から、200°Cにおいてその還元反応が始まることがわかった。この200°Cという温度はダイオキシン類の生成が認められる最低温度と合致しており、銅の還元酸化反応との関係がより明確となった。

## 7. 塩素の変化

これまで述べた実験では、銅をターゲットとして測定してきたが、塩化銅が変化する場合塩素も変化するはずである。したがって、塩素の挙動を調べることににより、一層塩化銅の変化が確かなものとなる。そこで、Photon Factory のビームライン BL-11B において、軟 X 線領域 (1.8-3.9 keV) の単色光を用い、Cl K 吸収端 XANES を測定した。実験試料は、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いた模擬飛灰 (1.86% Cu + 5% AC + 2% Cl + BN) に対し、大学の実験室にある電気炉によりダイオキシン類が生成する200~400°Cの温度領域を50°C刻みで設定し加熱・成型したものを供した。XAFS 測定方法は対象元素濃度が濃い場合は電子収量法 (TEY) で、薄い場合は蛍光法 (TFY) を適宜選択して、測定を行った。

各温度での Cl K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 9 に示す。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のスペクトルに特有の2820 eV の pre-edge ピークおよび2830 eV の post-edge ピークが200°C以上の温度域で減衰しつつ、最終的に CuCl のスペクトルに近づいた。250-350°Cの温度域では XANES スペクトルが大きく変化した。特に300°Cで、2830 eV の post-edge ピークは潰れ、そこまで2826 eV にあった white-line は約1.0 eV 低エネルギー側にシフトした。この XANES スペクトルは  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、CuCl とは異なるものであった。250°Cでは2価、350°Cでは1価の塩化銅に近いスペクトル形状であるため、300°Cの XANES スペクトルは銅

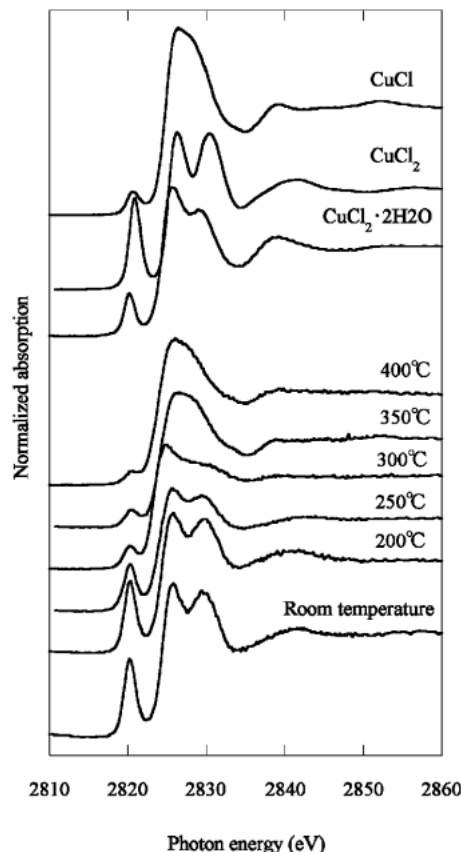
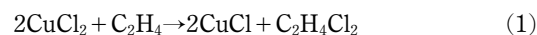


Fig. 9 Cl XANES spectra in model fly ash #2.

が2価から1価へと還元される過渡状態を表していると考えられるが、塩素は銅以外の物質と結合している可能性がある。つまり、この300°Cの状態は、一部の塩素が銅から離れて炭素と結合していることを示唆している。この結果は塩素の行き先として極めて重要である。現在 Photon Factory のビームライン BL-9A にて有機塩素化合物の塩素の状態を測定しており、今後さらなる調査により、どのような塩素化合物が生成しているかを明確にすれば、炭素源にどのように塩素が供給されてダイオキシン類が生成されるのかがより理解できるようになる。

## 8. ダイオキシン類生成時の銅の挙動

本研究により、実飛灰、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いた模擬飛灰共に200°Cに昇温すると、銅の還元が生じ、銅化合物の半分近くが CuCl として存在することが明らかになった。また、実飛灰中の銅の室温下での状態がオキシ塩化銅の一種であることがわかり、飛灰においては銅を介としたオキシクロリネーション反応が生じていることが明らかになった。オキシクロリネーション反応とは下記の反応が連続的に生ずるものと考えられている。



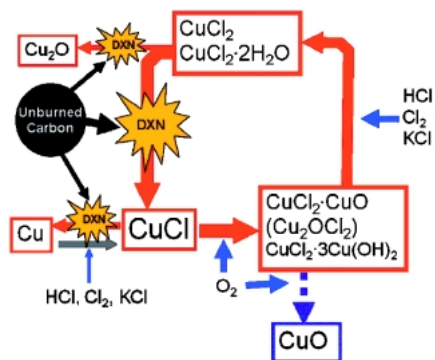
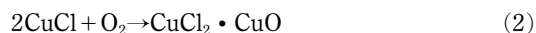


Fig. 10 Copper cycle in dioxin formation.



Born らは、10年以上前にモノクロロフェノールを飛灰と接触させることで塩素化合物が生成することを見出し、飛灰上でオキシクロリネーション反応が生じていることを報告している<sup>9)</sup>。しかしながら、金属触媒の観点から直接的に証明しておらず、本研究によって飛灰中でオキシクロリネーション反応が起こりうることはじめて裏付けられたといえる。また Born らの研究は前駆体物質の利用であったが、本研究により、固定炭素（飛灰中の未燃炭素あるいは模擬飛灰中の活性炭）の利用、つまり、「*de novo* 合成」においてもオキシクロリネーションが主反応でありうることを、明らかにした意義は大きい。

ダイオキシン類生成時のオキシクロリネーション反応の模式図を Fig. 10 に示す。加熱時の飛灰中の銅をとりまく環境は局所的に酸化雰囲気と還元雰囲気になっており、それらが連続してサイクルを形成すると考えられる。CuCl はこの温度域の主形態であるが、時に CuCl<sub>2</sub> や CuO まで酸化され、あるいは Cu まで還元されると考えられる。事実、飛灰は主に 0 価と 1 価、模擬飛灰においては 1 価、2 価の銅が混在していた。この反応サイクルの各過程における支配的な銅化合物種は、温度やとりまく雰囲気、飛灰中の組成変化などに依存するものと考えられる。これまで、塩化銅を触媒として論じてきたが、もちろん塩化銅は塩素源でもある。特に CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O を用いた模擬飛灰の場合は他に塩素の供給源がないため、単なる塩素の放出とも受け取れる。しかし、本稿では詳しく述べなかったが、ダイオキシン類は CuO あるいは Cu<sub>2</sub>O においても Cu 化合物を添加しないものと比べると明らかに多量に生成しており<sup>10)</sup>、非塩化銅化合物も塩素化の媒介になっていると示唆されている。また、飛灰中の塩化銅は工業的なオキシクロリネーション触媒と同様の挙動を示す。これらのことから、現実の飛灰において、塩化銅は塩素源であるとともに触媒としても作用しているといえよう。

## 9. おわりに

放射光を用いることにより、大学の実験室でできなかったダイナミックな研究が可能になり、格段にその生成機構に及ぼす銅の役割が明らかとなった。しかし、実飛灰と模擬飛灰におけるダイオキシン類の生成量や生成パターンは必ずしも一致しているわけではなく、他の金属あるいは有機物が関与した分解・生成反応が示唆される。今後はこれらについても放射光の利用によって明らかにしていく計画である。最終的にはダイオキシン生成機構の解明に基づいた生成抑制技術の開発につなげていく予定である。

本研究は、京都大学大学院 工学研究科材料工学専攻 山本孝助教、京都大学 工学研究科分子工学専攻 田中庸裕教授、勲高輝度光科学研究センター BL01B1 ビームライン担当者 宇賀賀朋哉博士、谷田肇博士、BL28B2 ビームライン担当者 加藤和男博士、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 BL-11B ビームライン担当者 北島義典博士、BL-9A ビームライン担当者 稲田康宏博士に大変お世話になりました。ここに深謝いたします。また、当研究室でご指導いただいた武田信生名誉教授（現立命館大学）をはじめとするスタッフおよび関連研究を行った学生にも感謝いたします。なお、本研究は、環境省廃棄物処理等科学研究費あるいは文部科学省科学研究費により遂行されたことを明記し、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) A. Buekens and H. Huang: *Journal of Hazardous Materials* **62**, 1 (1998).
- 2) F. Karasek: *Organohalogen Compounds* **23**, 315 (1995).
- 3) L. Stieglitz and H. Vogt: *ISWA 88 Proceedings of 5th Int. Solid Wastes Conference* **1**, 331 (1988).
- 4) M. Takaoka, et al.: *Chemosphere* **59**, 1497 (2005).
- 5) T. Ressler, J. Wong, J. Roos and I. L. Smith: *Environ. Sci. Technol.* **34**, 950 (2000).
- 6) M. Takaoka, et al.: *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5878 (2005).
- 7) C. Lamberti, et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2341 (2002).
- 8) T. Fujimori, et al.: The 9th-10th Joint Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment, 589 (2005).
- 9) J. G. P. Born, P. Mulder and R. Louw: *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1849 (1993).
- 10) 高岡昌輝, 山本 孝, 武田信生, 田中庸裕: 焼却飛灰上での微量有機汚染物質の再合成における重金属の役割解明, 平成16年度廃棄物処理等科学研究 研究報告書 (K1632) (2005).

---

● 著者紹介 ●



**高岡昌輝**

京都大学大学院工学研究科都市環境工学  
専攻 准教授

E-mail: takaoka@environ.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

専門：環境工学，廃棄物工学

**【略歴】**

1993年3月京都大学大学院工学研究科  
修士課程修了，1993年4月京都大学工  
学部助手，2002年3月京都大学大学院  
工学研究科助教授 現在に至る。

---

## Investigation on Formation Process of Dioxins Using XAFS

**Masaki TAKAOKA** Department of Urban & Environmental Engineering, Graduate School of  
Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

**Abstract** To reduce total dioxins emissions from municipal solid waste incinerator (MSWI), we have to inhibit secondary formation of dioxins, which occurs in post combustion-zone. Although many researchers have reported that copper chloride is an important catalyst that generates relatively large amounts of dioxins in heat experiments using model fly ash, details on the behavior of copper in fly ash during the process are still unavailable. In this study, we used in situ XANES experiments in SPring-8. Cupric compounds in real fly ash and model fly ash with  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were reduced to cuprous compounds or elemental copper at low temperatures. The changes in the Cu XANES spectra of real fly ash were similar to those of model fly ash with  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and those of an industrial catalyst normally used for the chlorination of ethylene. In this study, we found strong evidence that oxychlorination, the key mechanistic step in the formation of PCDDs, PCDFs, and other chlorinated organics, occurred in both real MSWI and model fly ash.

---