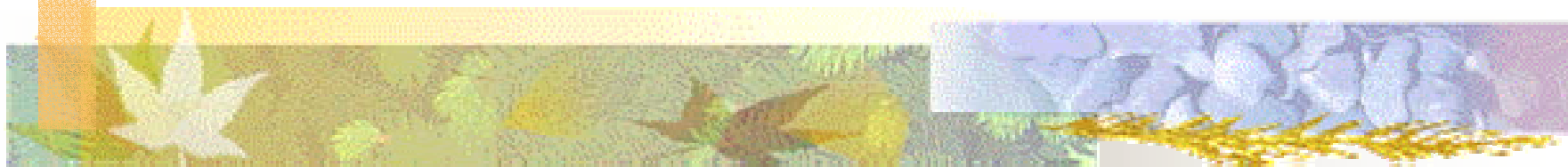


# 環境表面科学講義

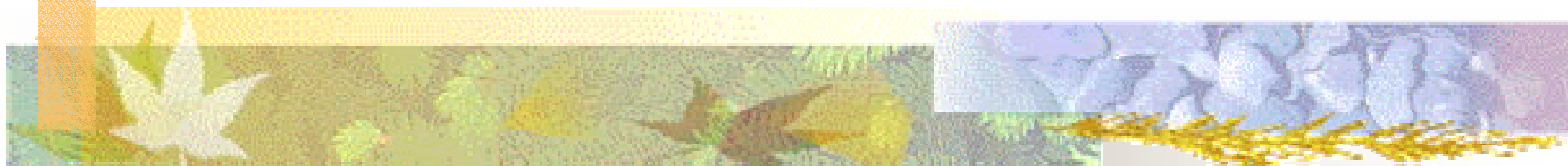


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

村松淳司

# 環境触媒





# 環境触媒とは何だ？

- 脱硝触媒
  - 光触媒
  - 脱硫触媒
- など

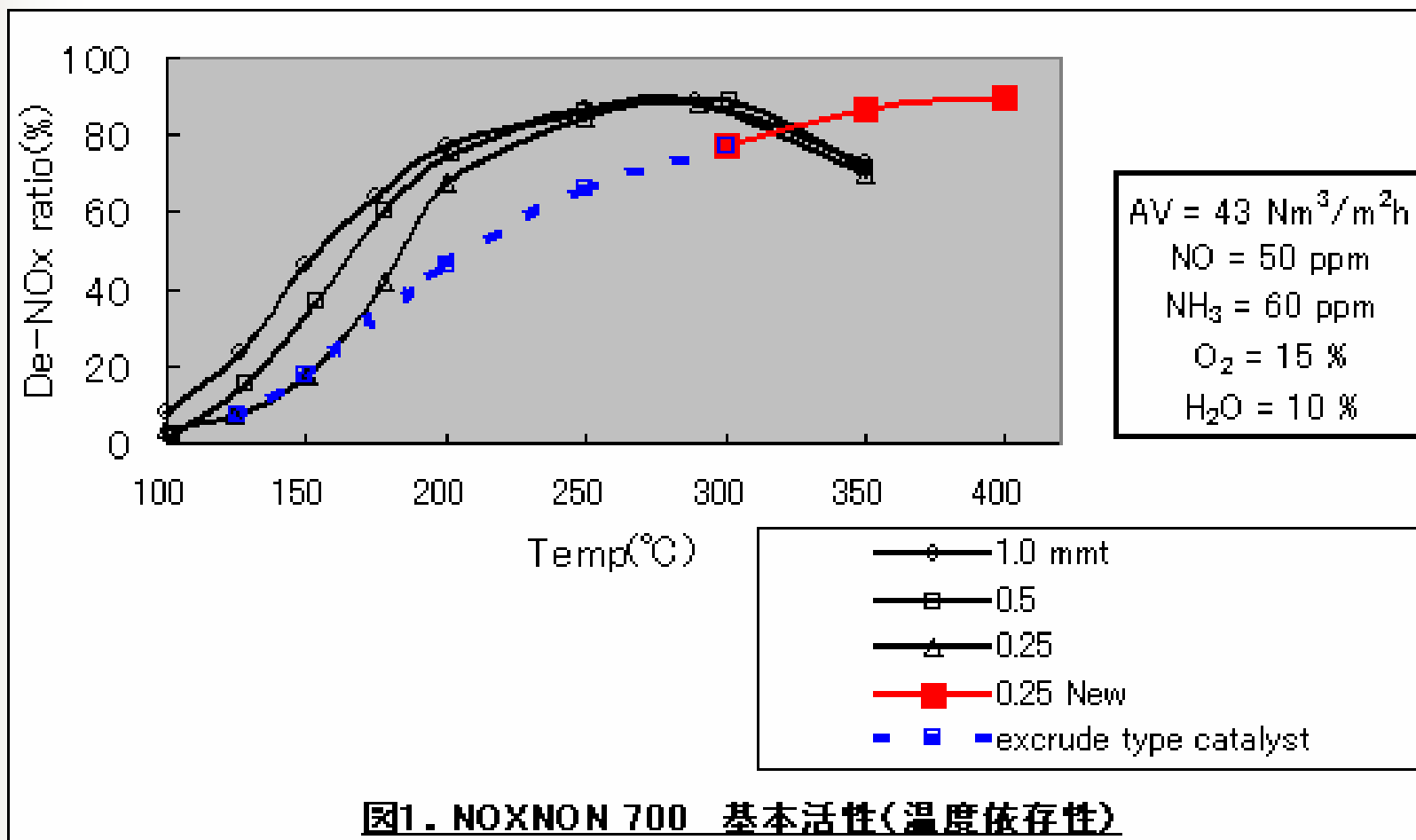
# 環境触媒

- 自動車排ガス浄化触媒 (NO<sub>x</sub>、CO、HC)
- 脱硝触媒 (火力発電所などのNO<sub>x</sub>)
- ディーゼルパーティキュレート浄化触媒
- ダイオキシン分解触媒
- フロン分解触媒
- 環境光触媒 (NO<sub>x</sub>、VOC、有機成分など)
- VOC分解触媒 (揮発性有機成分、sickhouse症候群の原因)
- オゾン分解触媒
- 脱臭触媒
- 自動車をはじめ、身の水浄化触媒 (硝酸イオン、アンモニアなど) などなど

# 脱硝触媒といっても2種類ある

- ボイラー、自家発電装置、燃焼炉等各種固定燃焼装置、金属エッチングなどから発生する窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の除去。還元剤としてアンモニアを使用する選択的還元法触媒。
- $\text{NO}_x$ (窒素酸化物)の分解反応触媒。炭化水素(HC)、CO、 $\text{NO}_x$ の3成分を同時処理する三元触媒 = **自動車触媒**

# 脱硝触媒

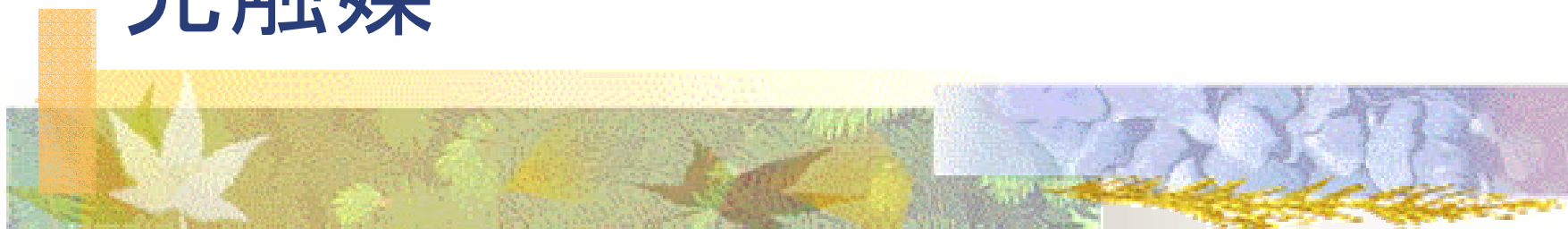


応用例

# 自動車触媒

- 現在、アルミナをベースとし白金、パラジウム、ロジウムを加えた三元触媒が主。
- ロジウムは窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の還元能力が高く、白金とパラジウムは炭化水素(HC)と一酸化炭素(CO)の酸化能力が高い。
- ガソリンエンジンの排ガス組成ではHC、CO、 $\text{NO}_x$ のバランスがとれているため、HCとCOの酸化反応と $\text{NO}_x$ の還元反応を同時に行わせることができる。

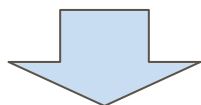
# 光触媒





# 光触媒の特異性

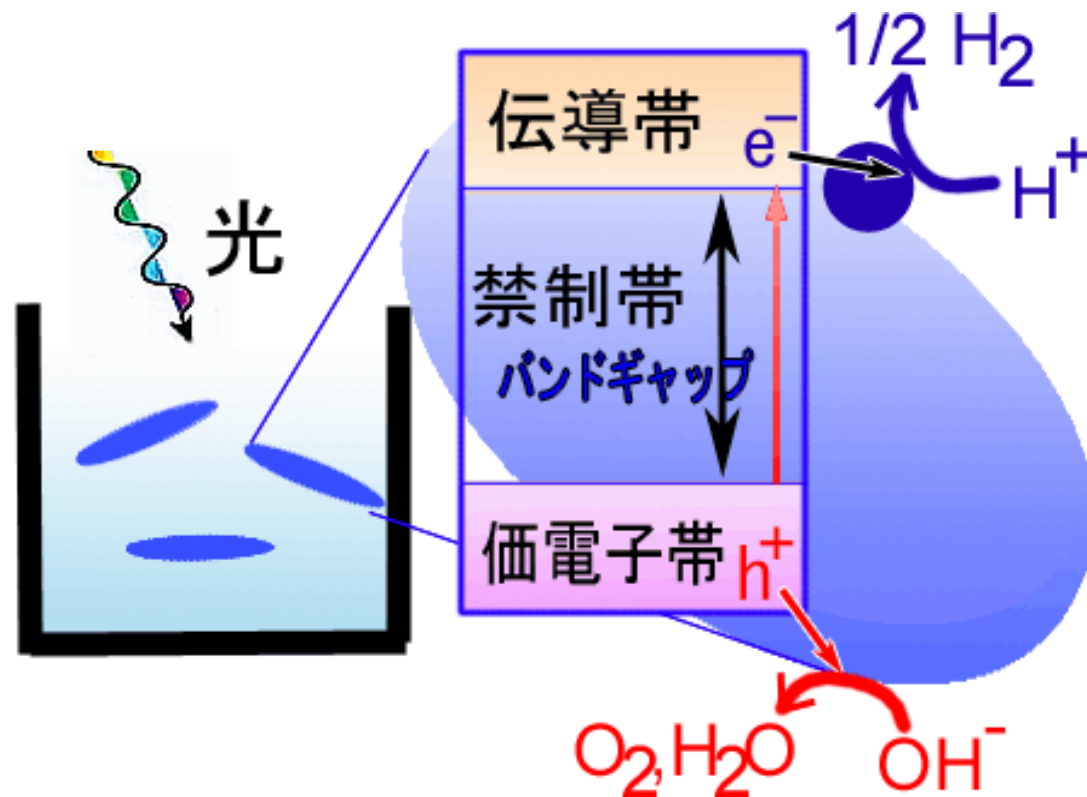
- 電子と正孔の生成
  - 光励起はバルクの役割
- 電子 + プロトン → 水素生成
  - 水素生成は表面触媒機能



- 表面機能とバルク機能の両方の制御が必要

# 本多・藤嶋効果

# 水→水素発生



解説

光利用効率を上げることが必須

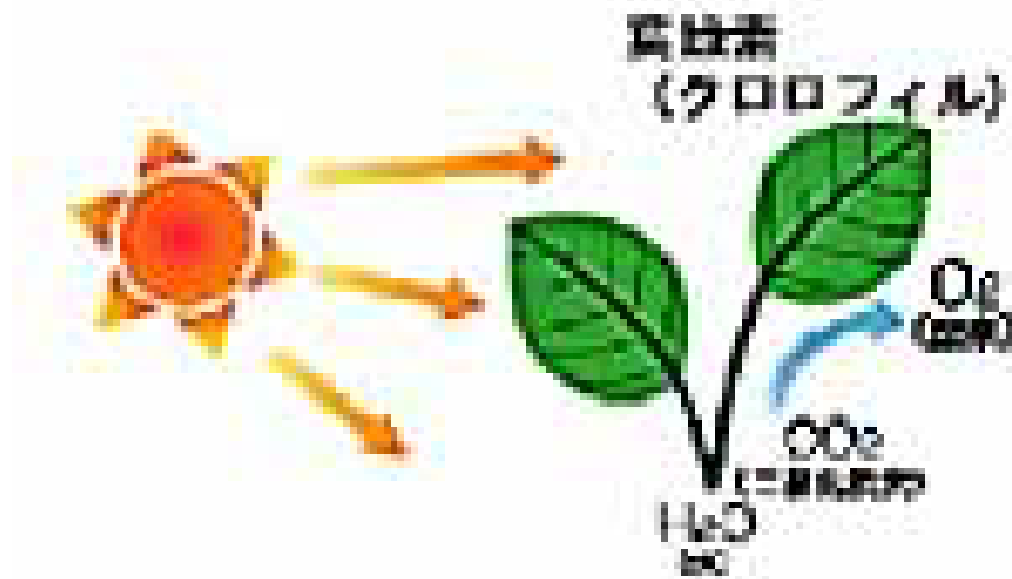


図1 植物の光合成も一種の光触媒反応

# 光触媒の用途別マスコミ発表件数

- 空気清浄機、脱臭フィルター等 52
- 外壁、外装、建材、テント等の防汚 36
- 抗菌・脱臭用繊維および紙 15
- 蛍光ランプ、街路灯関連の防汚 14
- 浄水・活水器 14
- 防汚・抗菌タイル(内装、外装) 10
- 道路、コンクリート、セメント 10
- キッチン関連の防汚・抗菌 10
- 自動車の防汚コーティング 3
- 防藻 3



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

## 図2 光触媒を応用した商品の例

(a)空気浄化用疑似観葉植物、(b)蛍光灯、(c)自動車サイドミラー用水滴防止フィルム、(d)自動車のコーティング、  
(e)光触媒をコートしたテント(右側は未処理)、(f)光触媒コートしたビルの壁面、(g)街灯のカバー、(h)コップ

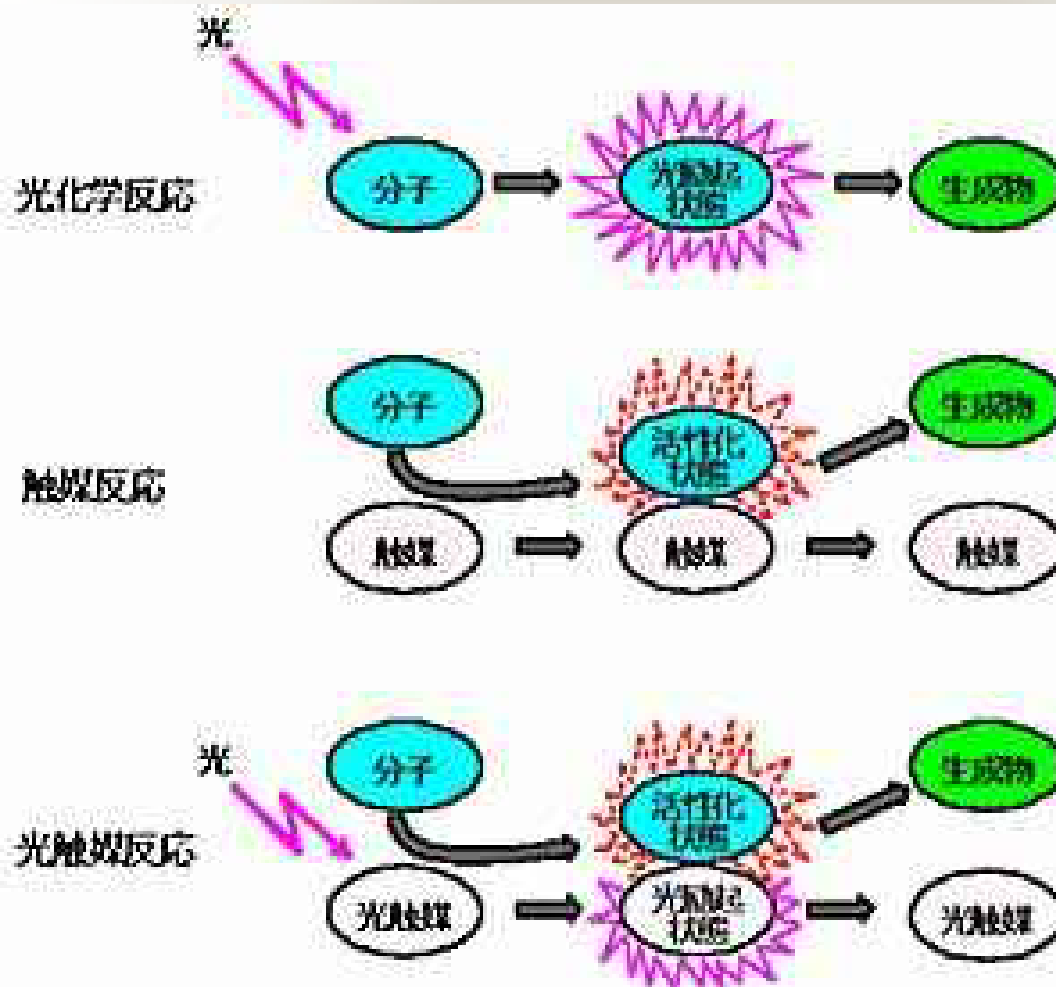


図3 光化学反応、触媒反応と光触媒反応の違い

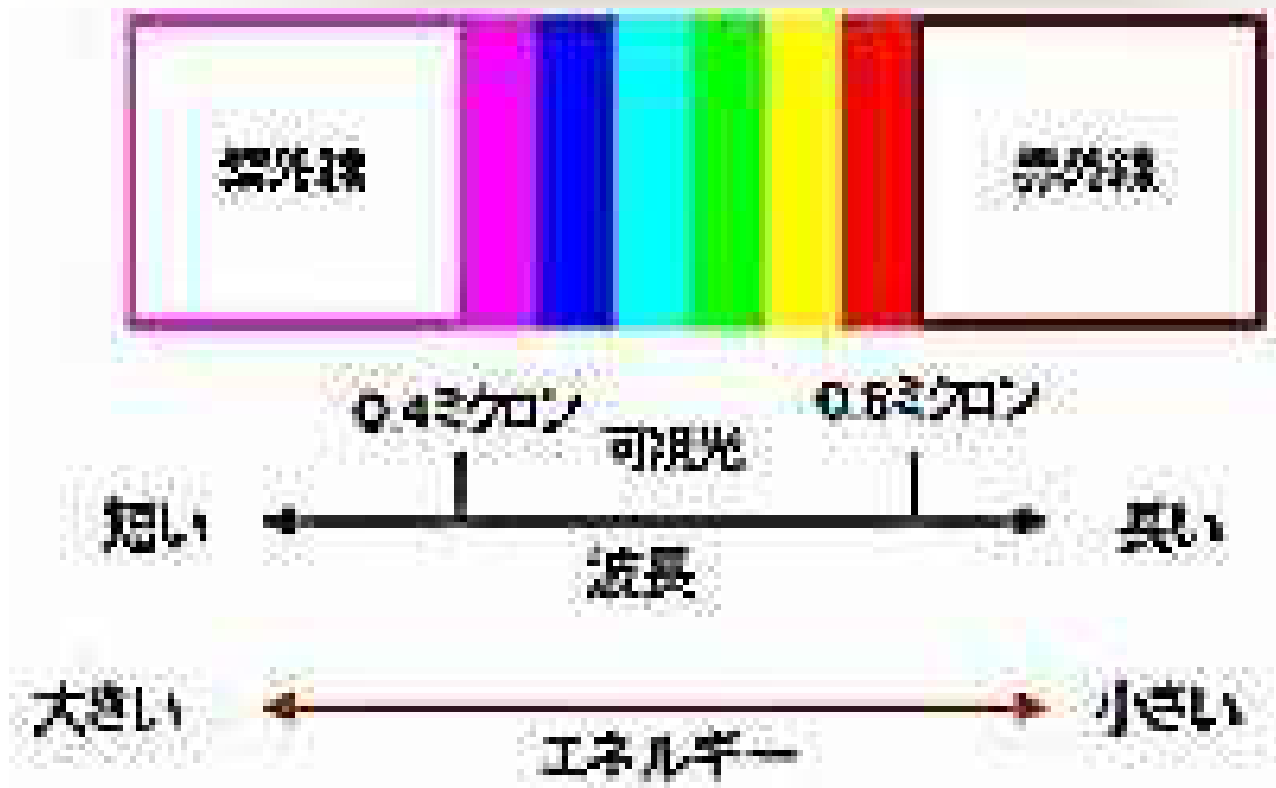


図4 光のエネルギーと波長

- 光のエネルギー (eV, 電子ボルト)  

$$= (\text{プランクの定数}) \times (\text{光の速度}) \div \text{波長 (nm、ナノメートル)}$$

$$= 1240 \div \text{波長 (nm)}$$

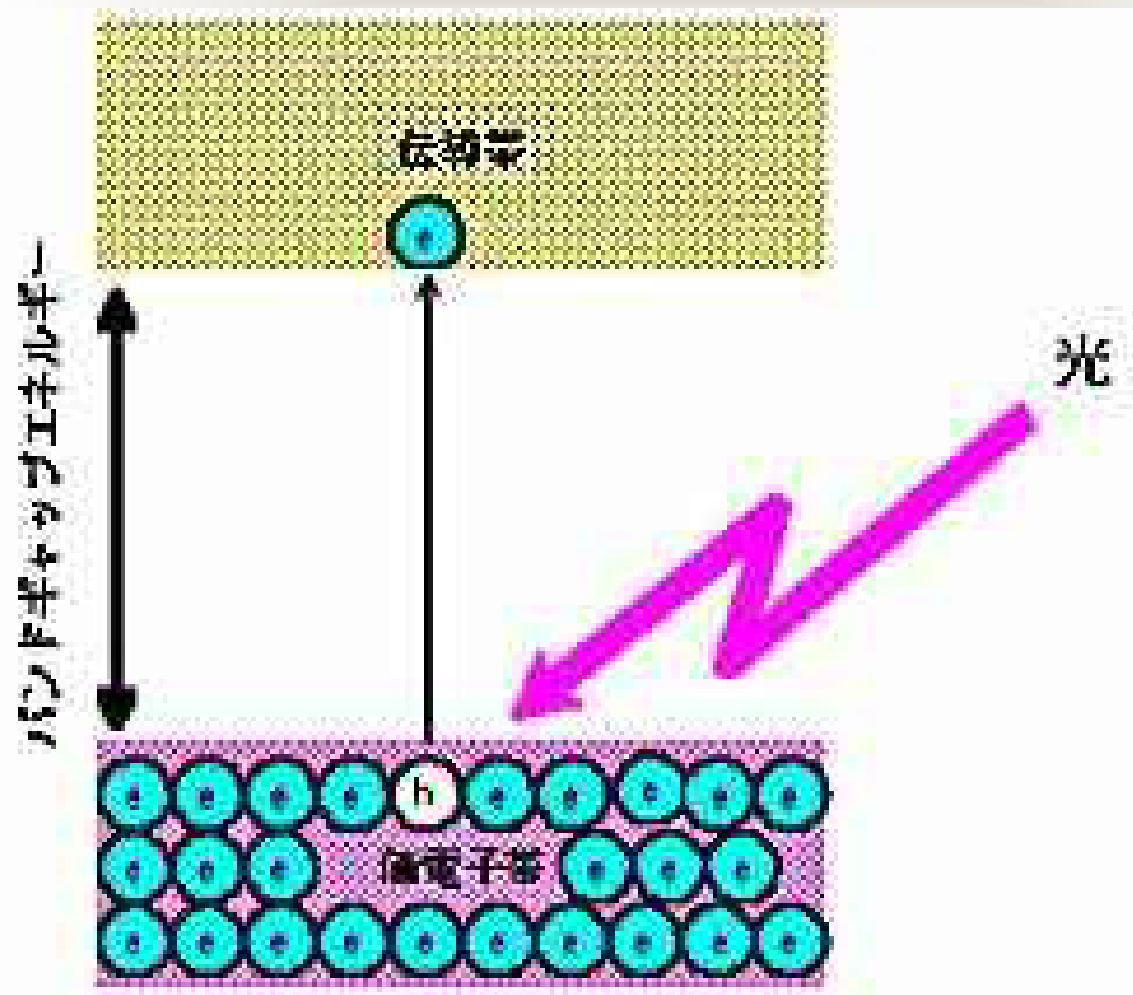
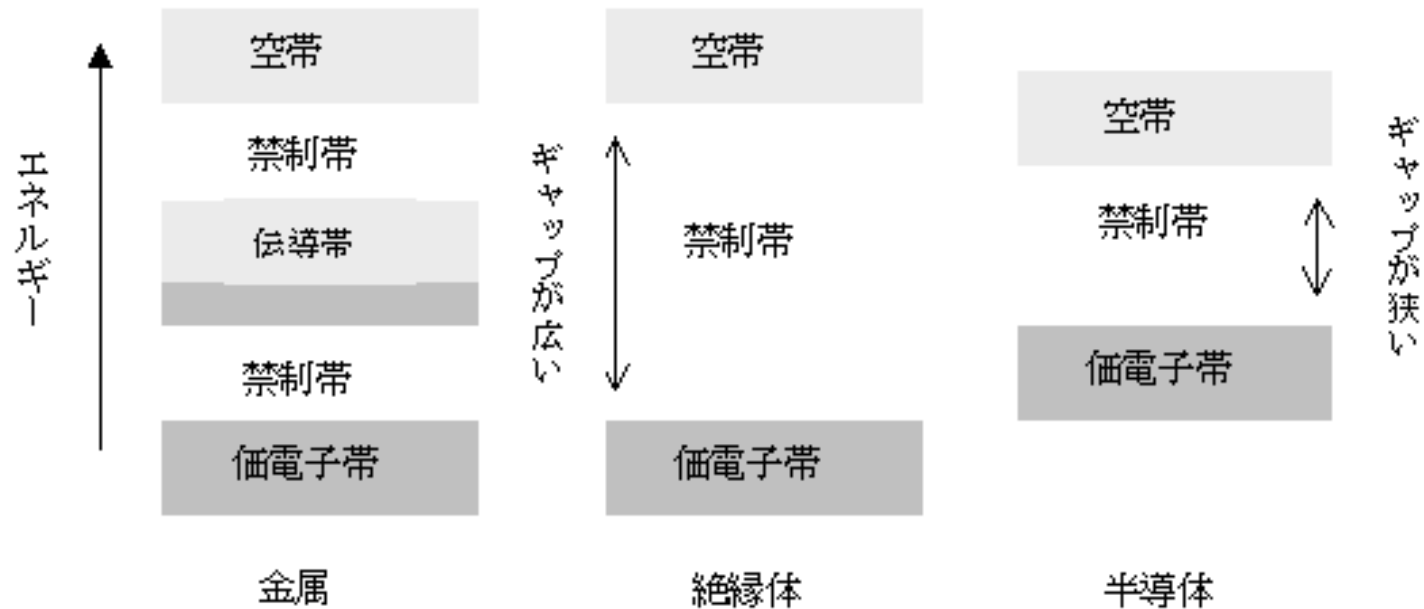


図5 光による半導体のバンドギャップ励起



# バンドギャップ



## 価電子帯(valence band)

共有結合型の結晶内電子の量子状態エネルギー準位において電子が完全に満たされているエネルギーバンドをいう。充満帯ともいう。

## 伝導帯(conduction band)

共有結合型の結晶内電子の量子状態エネルギー準位において電子が一部分だけ満たされているエネルギーバンドをいう。伝導帯があると電子が結晶内を移動できるので導電性を生じる。

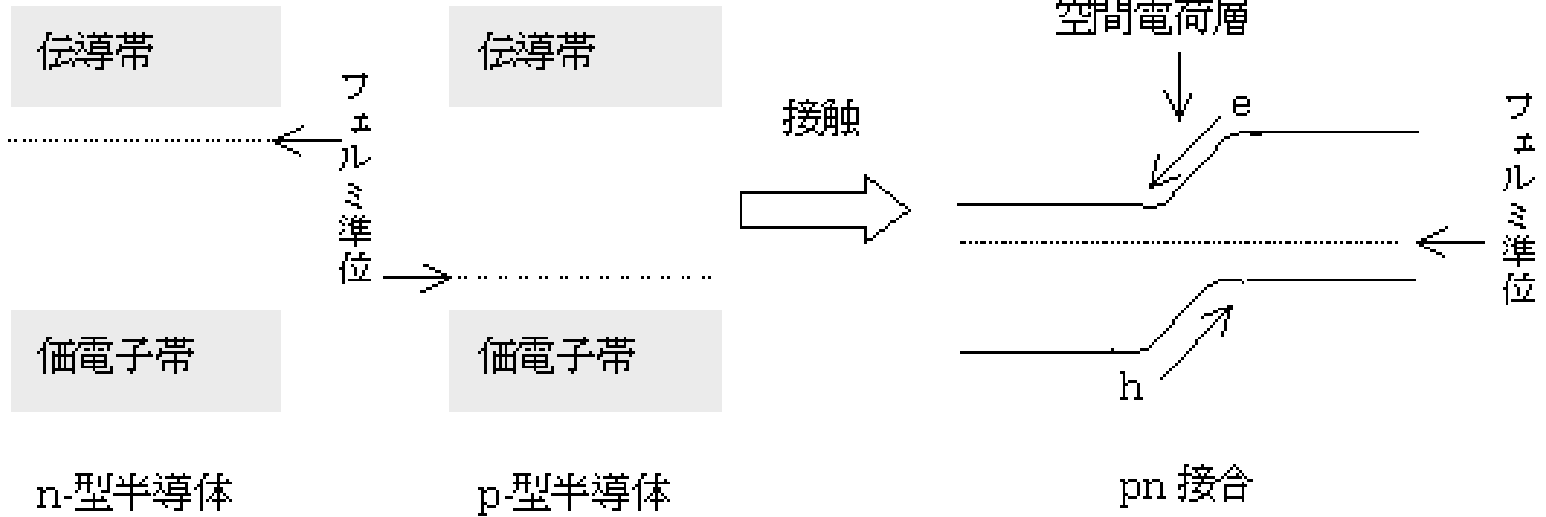
表 1 金属酸化物半導体

半導体	バンドギャップ	半導体	バンドギャップ
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	TiO <sub>2</sub> (rutile)	3.0
Cu <sub>2</sub> O	2.2	TiO <sub>2</sub> (anatase)	3.2
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	SrTiO <sub>3</sub>	3.2
WO <sub>3</sub>	2.7	ZnO	<3.3
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	<2.8	BaTiO <sub>3</sub>	3.3
PbO	2.8	CaTiO <sub>3</sub>	3.4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.8	KTaO <sub>3</sub>	3.5
FeTiO <sub>3</sub>	2.8	SnO <sub>2</sub>	3.6
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	ZrO <sub>2</sub>	5.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0		

表 2 単体半導体および金属酸化物半導体以外の化合物半導体  
(指定のないものはn, p両型あり)

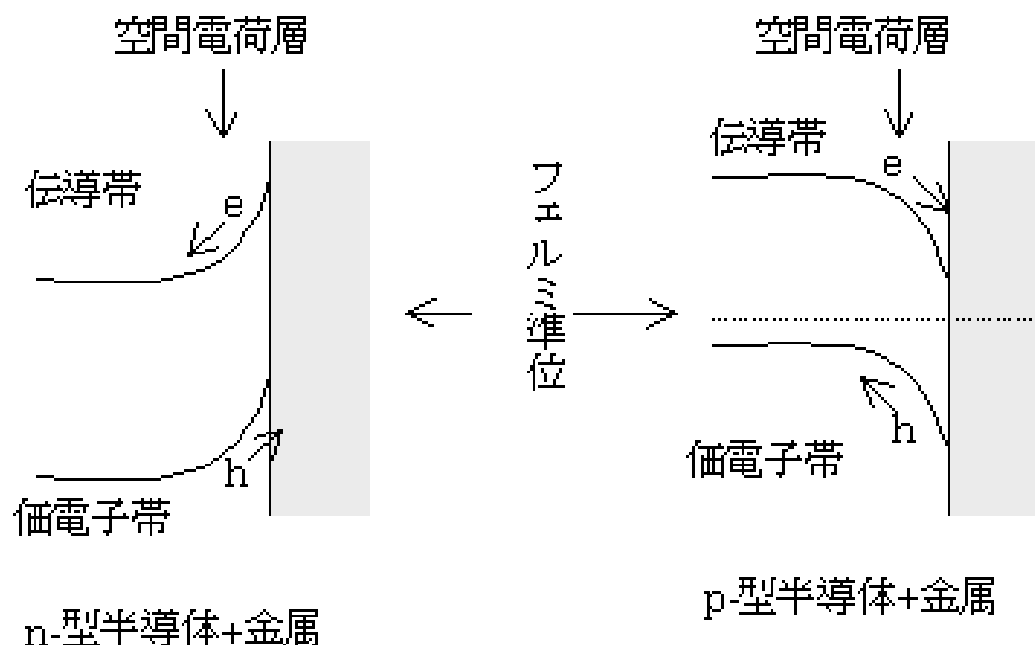
半導体	バンドギャップ
Si	1.1
GaAs	1.4
CdSe, n	1.7
GaP	2.25
CdS, n	2.4
ZnS, n	3.5

# pn接合



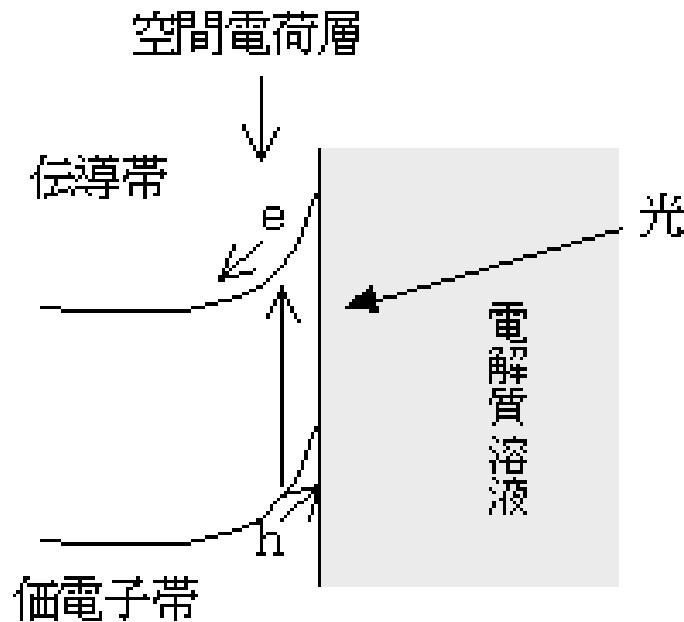
接触させると二つの半導体のフェルミ準位は同じ準位になり、その結果、伝導帯と価電子帯は曲がって接続することになる。このpn接合部は空間電荷層と呼ばれ、電場勾配があるためにキャリアー(電子や正孔)はほとんど存在しない。pn接合は整流作用があるのでダイオードとして用いられる。さて、空間電荷層とその近辺が光照射されて価電子帯から伝導帯に電子が励起されると、電場勾配のために電子はn-型領域に、正孔はp-型領域に流れることになり起電力が生じる。これがp-n接合太陽電池である。

# 半導体+金属



n-型およびp-型半導体と金属の接触による半導体の電子構造の変化を図に示す。金属のフェルミ準位がn-型半導体のそれより低く、p-型半導体のそれより高い場合にはフェルミレベルが同じになるように電子移動が起こり、半導体表面の伝導帯と価電子帯に曲がりが生じる。すなわち、空間電荷層ができる。この空間電荷層は整流作用をするのでショットキー障壁(Shottky barrier)と呼ばれる。また、接合面に光照射すると起電力(pn接合より小さい)を生じ太陽電池となる。

# 半導体+水溶液



半導体と電解質溶液が接触すると、半導体と金属との接触と同様のことが起こる。図にn-型半導体と電解質溶液との接触による空間電荷層の形成を示す。p-型半導体については省略する。このようなショットキー型の障壁ができることは実験により確かめられている。この空間電荷層に光照射して電子-正孔対ができると、電場勾配のために電子はバルク方向へ、正孔は表面へと分離する。このような分離を電荷分離といい、半導体光電極や半導体光触媒で重要な役割を果たす。

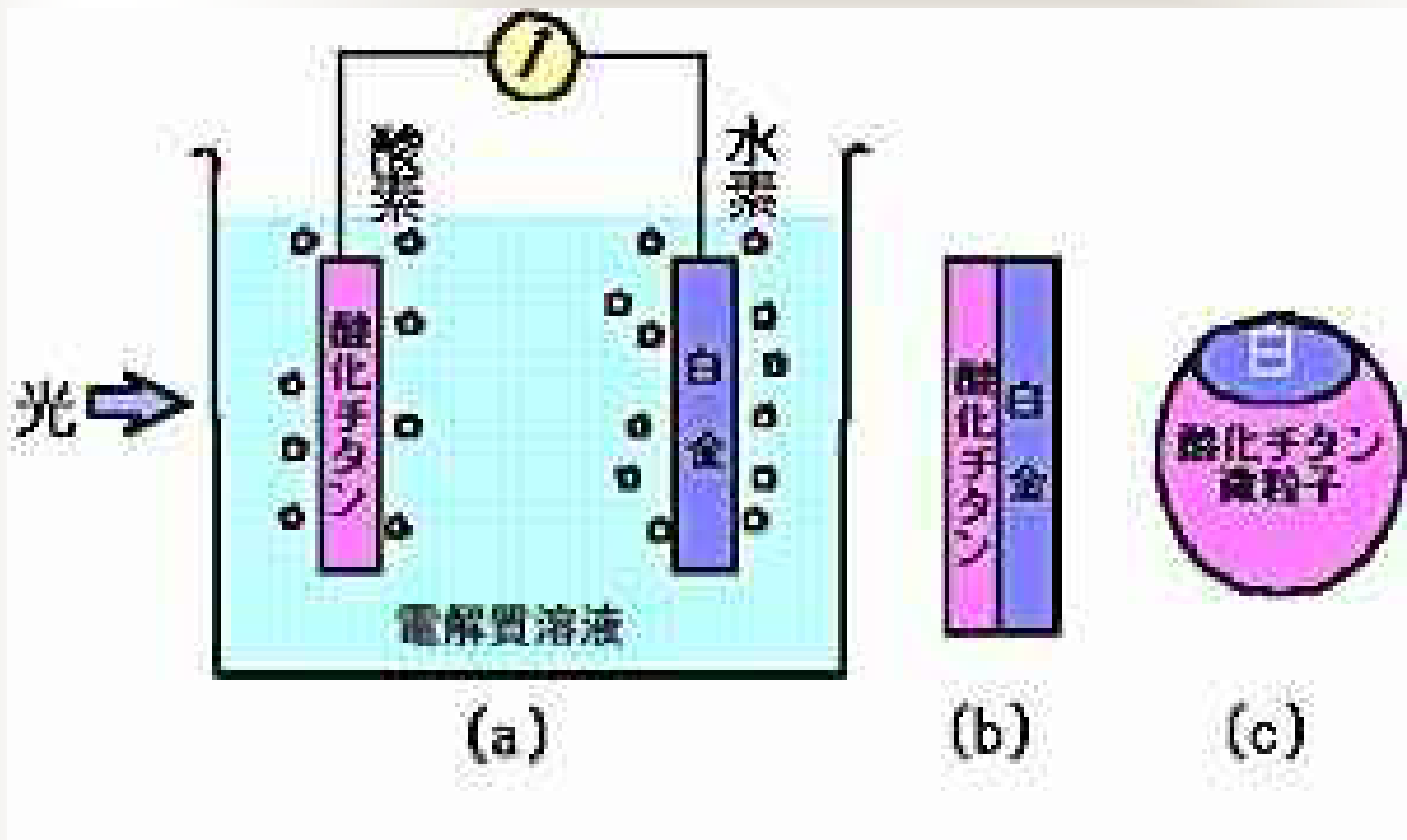
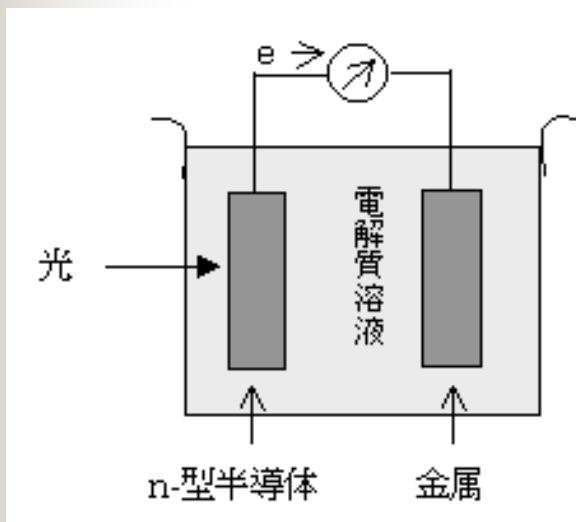
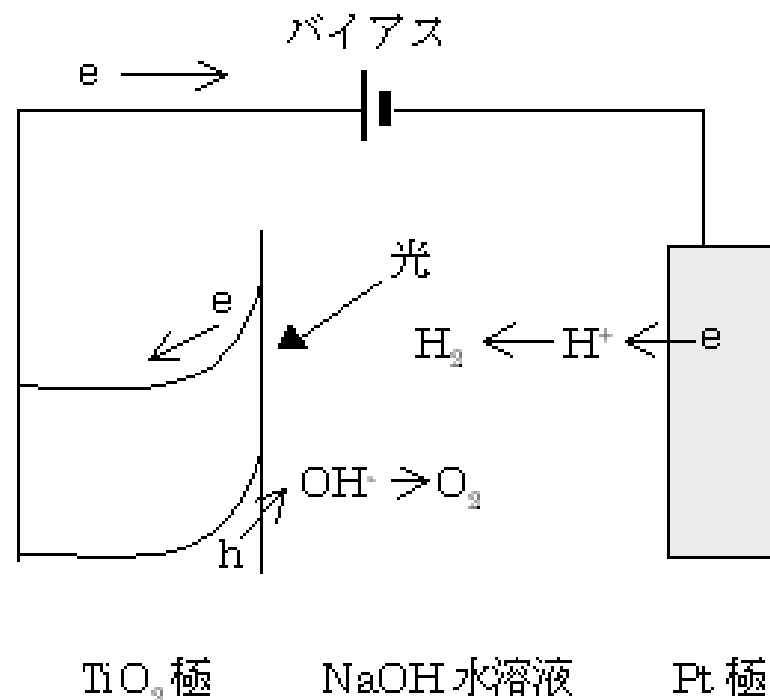


図6 (a)光電気化学セル、(b)光化学ダイオード  
(c)Pt担持光触媒

# 本多・藤嶋効果



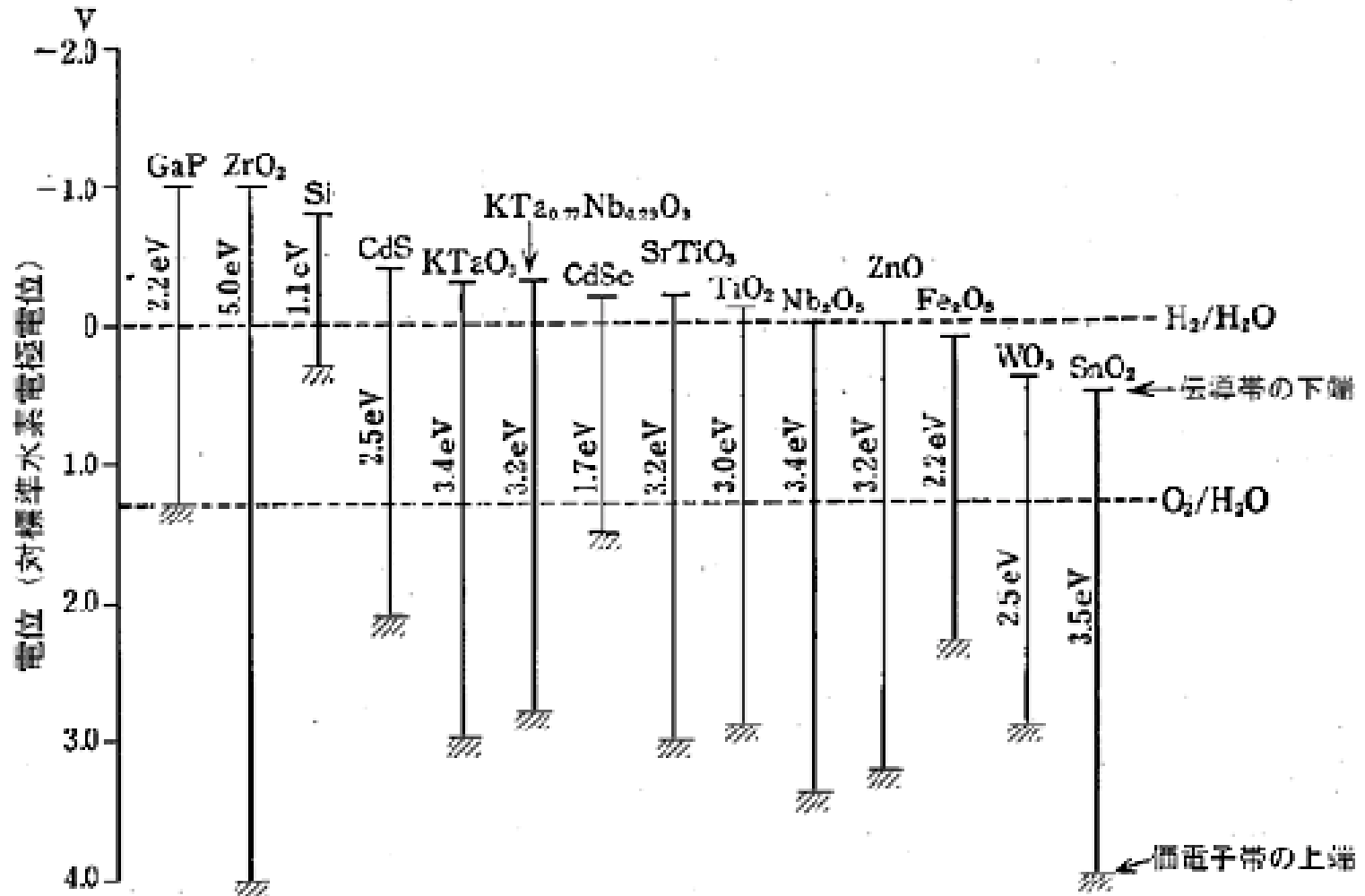
n-型半導体電極と金属対極から構成される半導体光電極セル



TiO<sub>2</sub>光電極による水の光分解  
—本多・藤嶋効果—



# バンドギャップと、水の酸化・還元電位

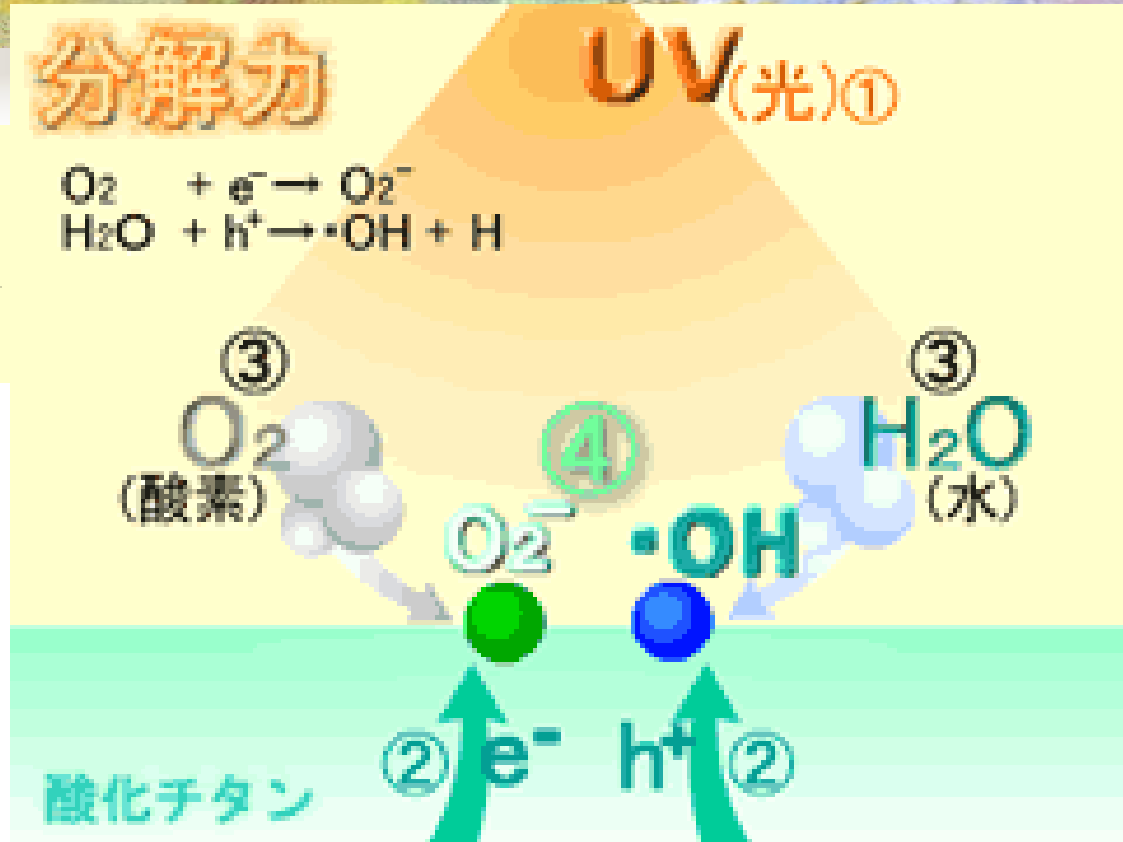


# 分解力

UV(光)①



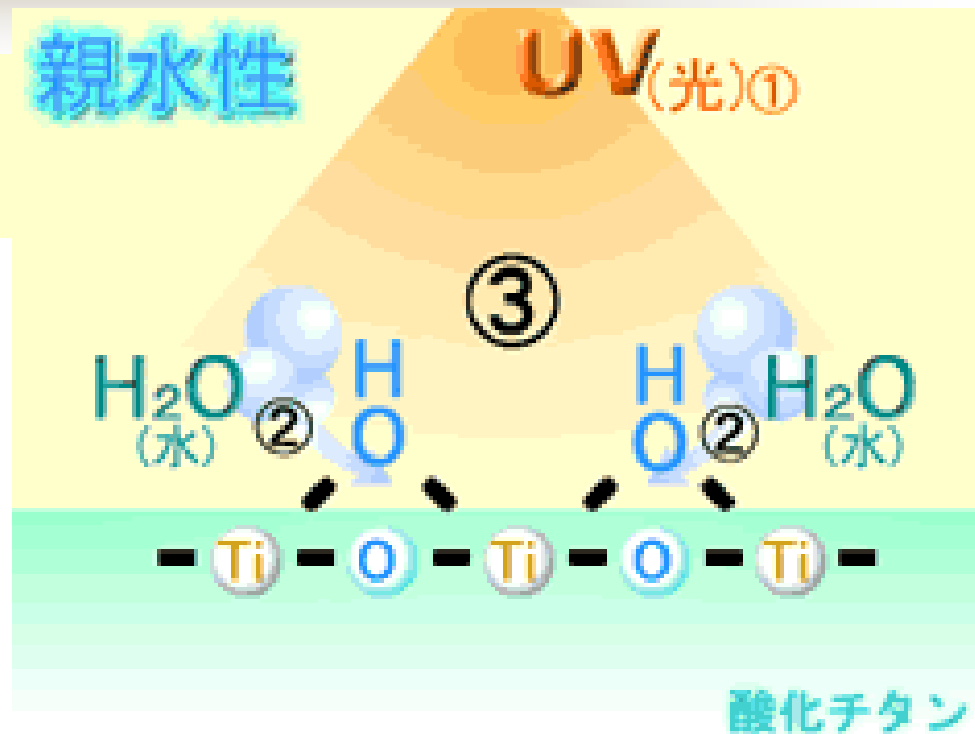
- ② $e^-$ (電子)と $h^+$ (正孔)が生じます。
- ③空気中の $\text{O}_2$ と $e^-$ が、 $\text{H}_2\text{O}$ が $h^+$ とそれぞれ反応を起こします。
- ④酸化チタン表面に $\text{O}_2^-$ (スーパーオキシドイオン)、 $\cdot\text{OH}$ (水酸ラジカル)という分解力を持つ、2種の活性酸素を発生させます。



## 分解力

様々な有機物を分解。雑菌や細菌をなくしたり、汚れのこびりつきや臭いの発生を防ぎます。

- ②酸化チタンを構成しているO(酸素)のうちの一つと、空気中のH<sub>2</sub>Oが反応を起こす。
- ③OとH<sub>2</sub>Oが反応した結果、酸化チタン表面に、水とのなじみが非常によい-OH(親水基)ができる。



## 親水性

様水の汚れの下に入り込み、浮き上がることによって、汚れが流れ落ちます。



光照射前



光照射後

図7 酸化チタン薄膜についた水滴は光照射によって一様な水膜となる

# Q: 光触媒とはなに？ 光触媒になるものは？

- A: 光触媒とは簡単に言うと光で働く触媒です。普通の触媒は熱によって化学反応を速くしますが、光触媒は光を吸収して化学反応を促進します。光触媒になる物質は主に半導体と色素（有機金属錯体）です。いずれも内部の電子が光で励起されることにより光触媒作用をします。市販されている光触媒はほとんど二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）です。植物の光合成をしている葉緑素（クロロフィル）もまた一種の光触媒です。

# Q: 光触媒はどういう働きをするのか？

- A: 一般に使われている酸化チタン光触媒では酸化反応が起こります。光触媒表面に吸着した有機物が空気中の酸素によって酸化、分解されて除去されます。これにより脱臭、殺菌、防汚、公害物質除去、などができます。また、酸化チタン表面は光によって超親水性になるので鏡やガラスの曇り防止ができます。

# Q: 光触媒に必要な光の波長と強さは？

- A: 酸化チタン光触媒の吸収する光は波長400nm(0.4ミクロン)以下の紫外線です。この紫外線は太陽光中に約5%含まれており、蛍光灯の光にもわずかに含まれています。空気中の有害物質は通常ppm(百万分の一)程度であり、蛍光灯の弱い光でも除去することができます。しかし、汚れのひどい場合には弱い光では間に合わなくなるので使用条件を考えて使う必要があります。

## Q: 光触媒は人体に無害か？

- A: 酸化チタンは昔からペンキや化粧品に使われている身近にある物質です。肌に直接つけて光にあてるようなことをしない限り無害です。また、光触媒の表面には活性酸素種ができますが、これが空気中に飛び出して漂うようなことはありません。光触媒により有害物質が分解されてさらに有害なものになることは一般にありません。



## Q: 光触媒の効果は持続するか？

- A: 光触媒の効果が続くかどうかは、光触媒の表面にやってくる汚染物質の量と光の強度のバランスによって決まります。光が弱ければ処理できる汚染物質量は少なくなりますし、逆に汚染物質量が少なければ弱い光でも間に合います。一般に、室内では紫外線の量が少ないので汚れのひどい場所には不向きです。

# セルフクリーニング

■ 酸化チタンは酸素があると非常に強い光酸化力を示す。表面に吸着している有機物はこの光酸化力によって水と炭酸ガスにまで酸化されてしまう。大気中から器物に吸着する汚れはほとんどは有機化合物であり、その量もそれほど多くない。窓ガラスに酸化チタンを薄くコーティングすると、ほとんど透明な膜となるが、太陽光中の紫外線を吸収して光酸化反応が起こり、その表面は常に清浄な状態に保たれる。窓ガラスが自分自身でクリーニングしていることになるのでセルフ(自己)クリーニングと呼ばれる。汚れの量が少なければ室内の蛍光灯の光でもセルフクリーニングを行うことができる。ガラスコップに酸化チタンをコーティングしたセルフクリーニングコップが市販されている(写真1)。しかしながら、台所のように汚れがひどい場所でのセルフクリーニングは期待できない。



# 超親水性と曇らない鏡

- 湯気で鏡が曇るのは表面に小さな水滴がびっしりと付くためである。曇っている鏡に水をかけると見えるようになることからわかるように、水が水滴とならずに水膜となれば鏡は曇らない。酸化チタンの表面を光照射すると、水の吸着が促進されることが見出されており、これにより超親水性という機能が発現する。鏡の表面に薄く酸化チタンをコーティングすると、表面の汚れが光酸化で取れるとともに、水の接触角が非常に小さくなる。その結果、鏡に吸着した水は水滴を作ることなく表面全面をぬらすことになり、鏡は曇らなくなる。これを応用した透明フィルムが市販されており、自動車のバックミラーに張り付けると曇らなくなる(写真2)。超親水性はまた、光触媒表面に付着した油汚れを浮き上がらせて水に流れやすくする。建物外壁、テント、自動車などにTiO<sub>2</sub>をコーティングすると汚れを防ぐことができる。



# グレッツェル太陽電池 (Grätzel cell) (色素増感太陽電池)

- 新しいタイプの太陽電池がスイスのGrätzel教授らによって開発され、ひろく研究が行われている。この電池は多孔質の酸化チタン薄膜に太陽光を吸収する色素を吸着させた電極と対極の白金電極から構成される、一種の湿式太陽電池である。色素の中には可視光を吸収して光触媒として働くものがあり、さらに、太陽光によって発電ができる可能性のある色素も多い。しかし、色素に光照射するだけでは光励起状態がすぐに緩和するためには電気は取り出せない。

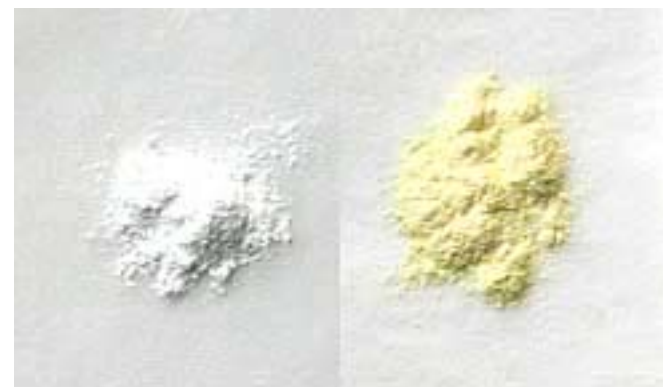
半導体表面の電荷分離機能と色素を組み合わせる、太陽電池のアイデアは古くからあったが効率はきわめて低かった。Grätzel教授らは大表面積の多孔質酸化チタン膜を用いることで色素の吸着量を飛躍的に増大させることによって効率を大きく向上させることに成功した。簡単な構造なので安価に太陽電池が作れる可能性がある。




# 可視光で働く酸化チタン光触媒

現在、光触媒として使われている $\text{TiO}_2$ は光触媒活性は高いが紫外光しか吸収しないので太陽光では使えない。 $\text{TiO}_2$ を可視光でも働くように改質する試みはすでに30年以上前から行われている。もっとも一般的なものは、Ti以外の金属を入れ込む(ドーピングする)方法である。この方法では、吸収波長端が長波長側に広がって可視光応答性はでるが、紫外光領域の反応率が低下するので実用化されることはなかった。

最近、 $\text{TiO}_2$ に窒素をドーピングすることで可視光応答性を持たせることが流行っている。 $\text{TiN}$ や $\text{Ta}_3\text{N}_5$ などの窒化物を酸化したオキシナイトライドが可視光触媒活性を示すことも報告されている。窒素ドーピングと同様のメカニズムである可能性がある。その他、 $\text{TiO}_2$ を水素中でプラズマ処理することによる可視光応答化が報告されているが、メカニズムは不明である。可視光応答光触媒についてこれからの研究の発展が期待される。

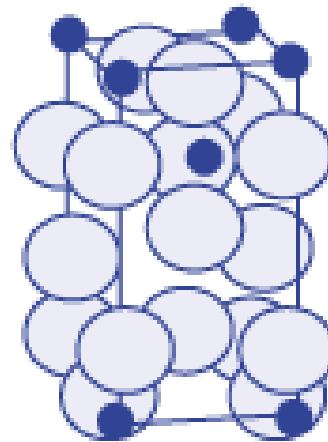
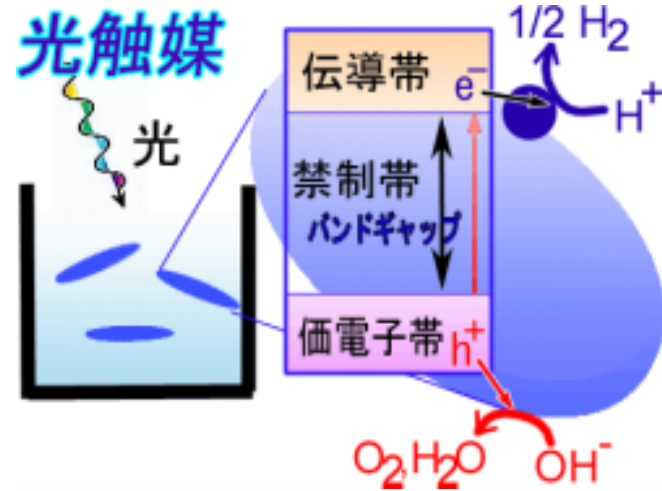
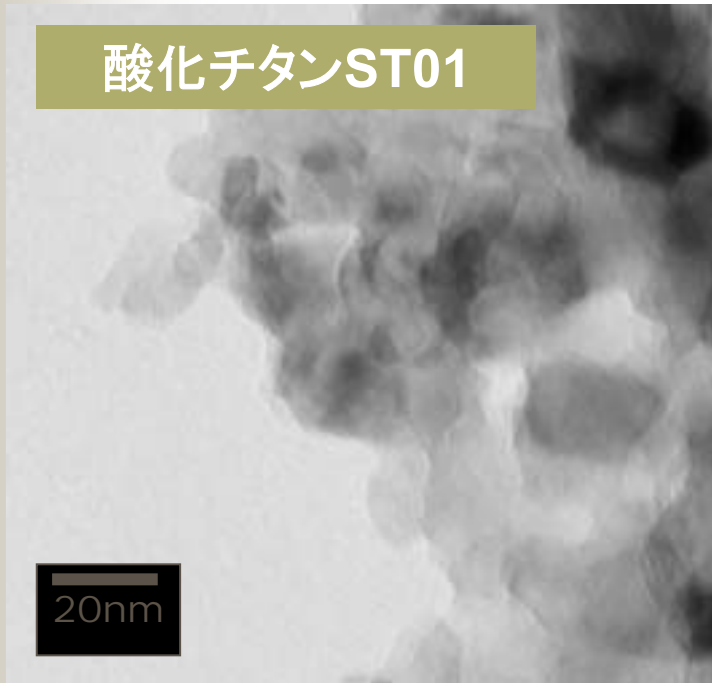




佐藤先生のページはこれで終わり

# 石原産業TiO<sub>2</sub> - ST01

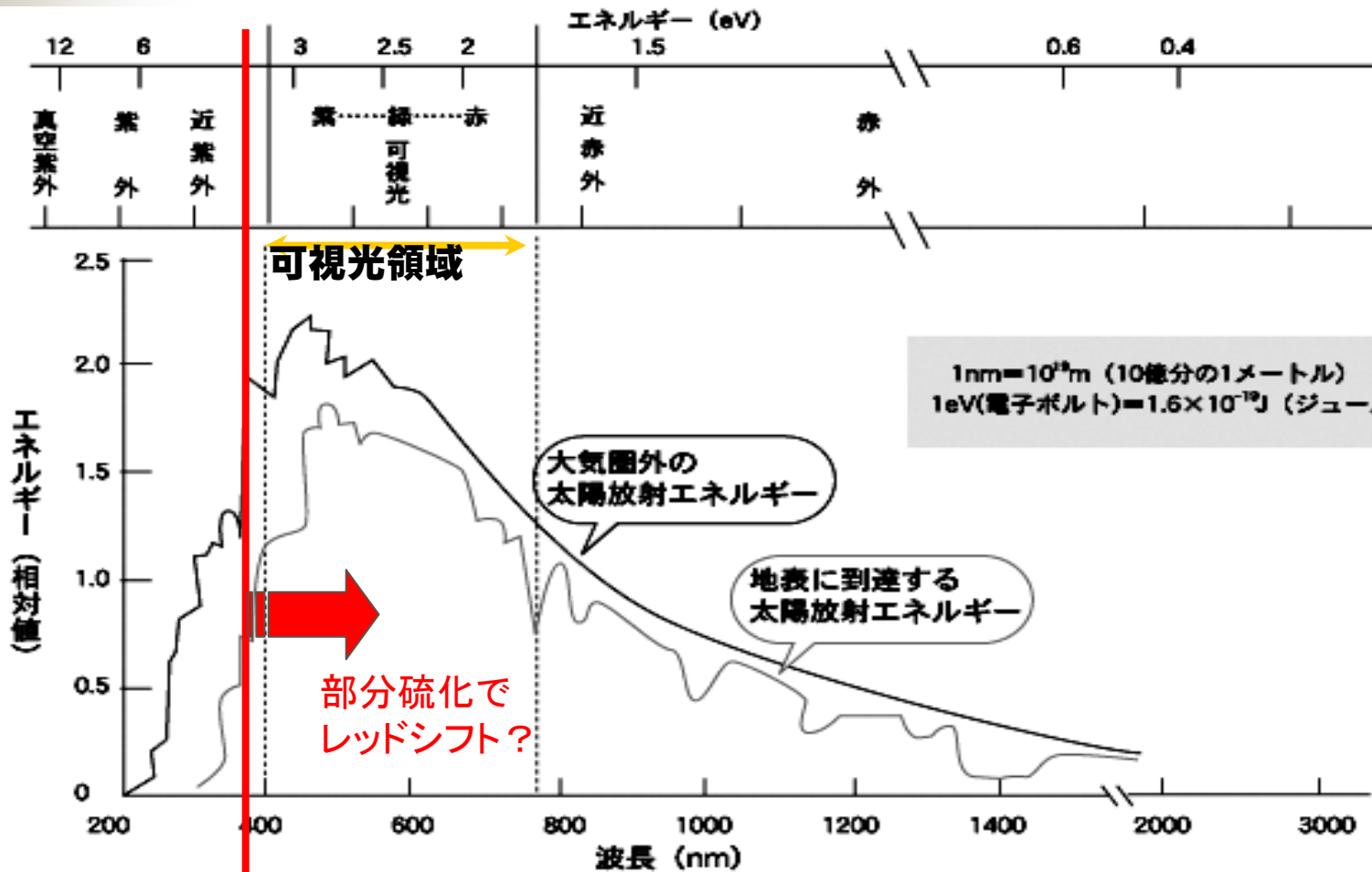
酸化チタンST01



アナターズ構造

村松研の成果

# 太陽光とTiO<sub>2</sub>



TiO<sub>2</sub>アナタース  
バンドギャップ

村松研の成果



# TiO<sub>2</sub>-ST01の部分硫化

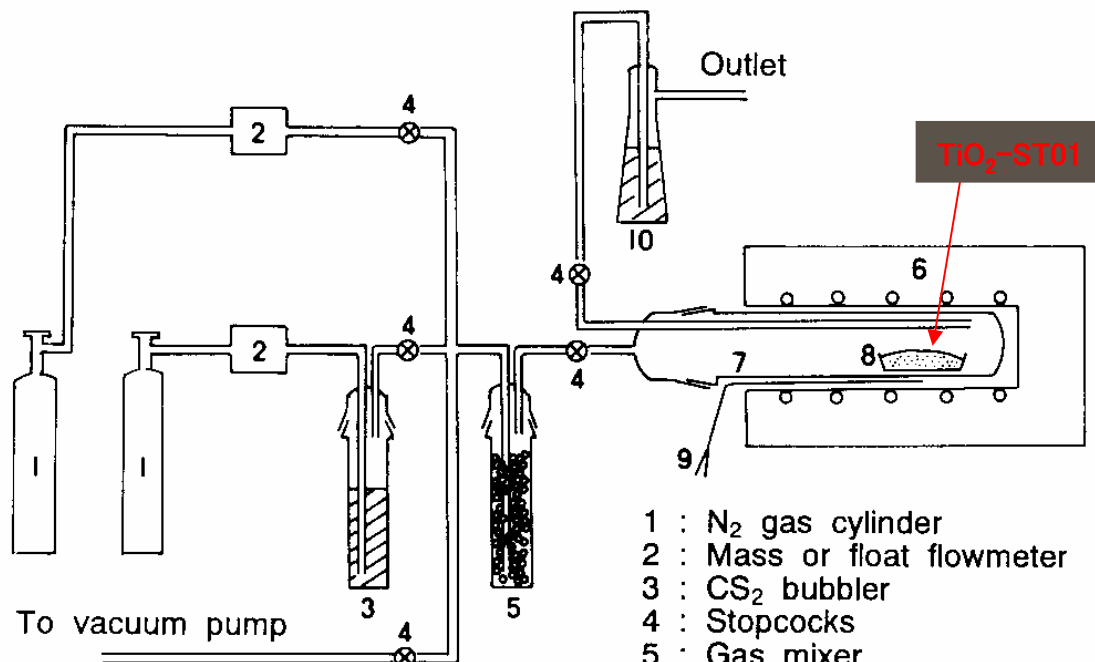
TiO<sub>2</sub>-ST01のTG

T > 450°C

顕著な重量増加  
硫化物生成

T < 450°C

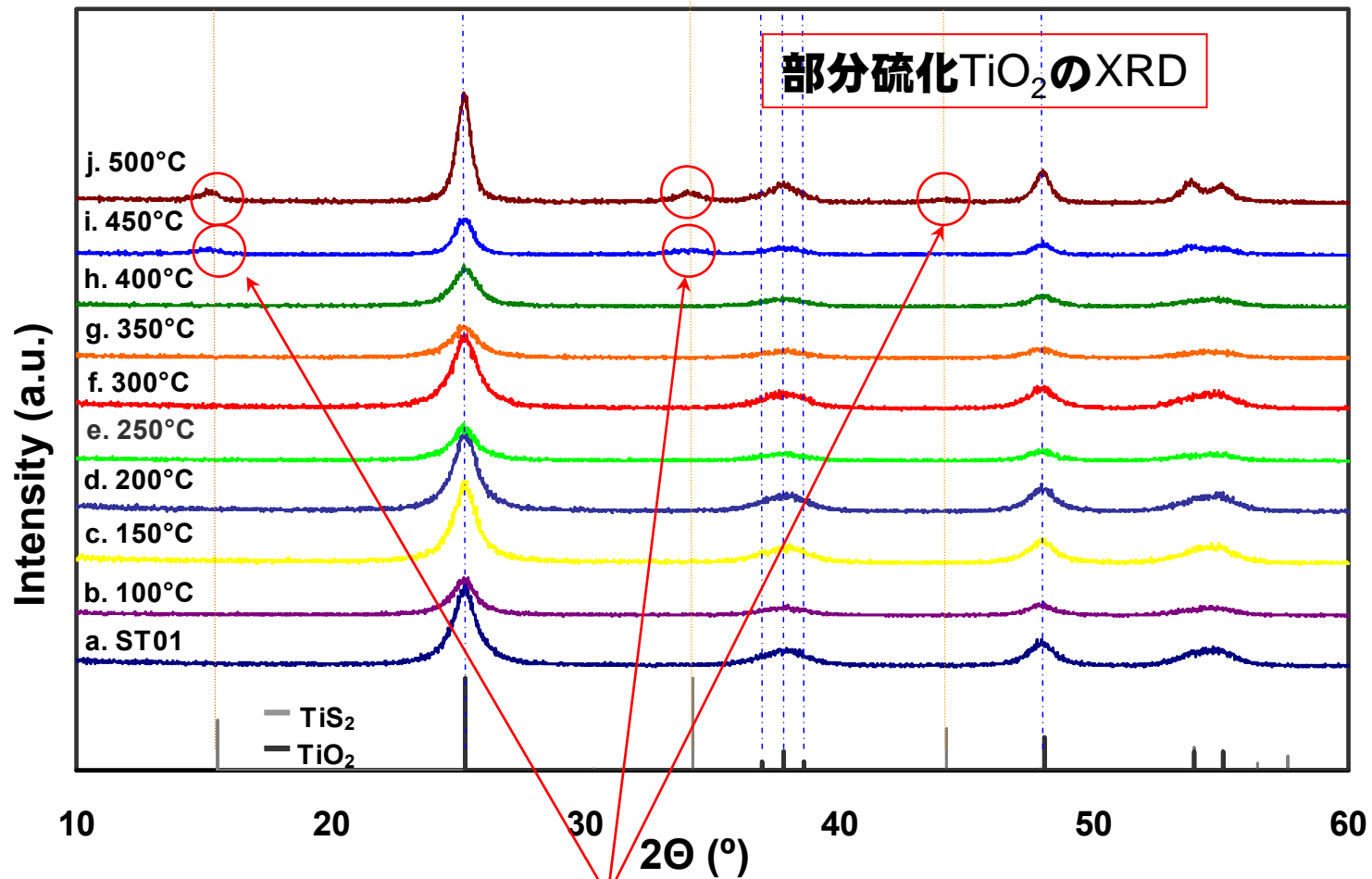
硫化反応？



- 1 : N<sub>2</sub> gas cylinder
- 2 : Mass or float flowmeter
- 3 : CS<sub>2</sub> bubbler
- 4 : Stopcocks
- 5 : Gas mixer
- 6 : Resistance furnace
- 7 : Quartz tube
- 8 : Crucible
- 9 : Thermocouple
- 10 : Bubbler

村松研の成果

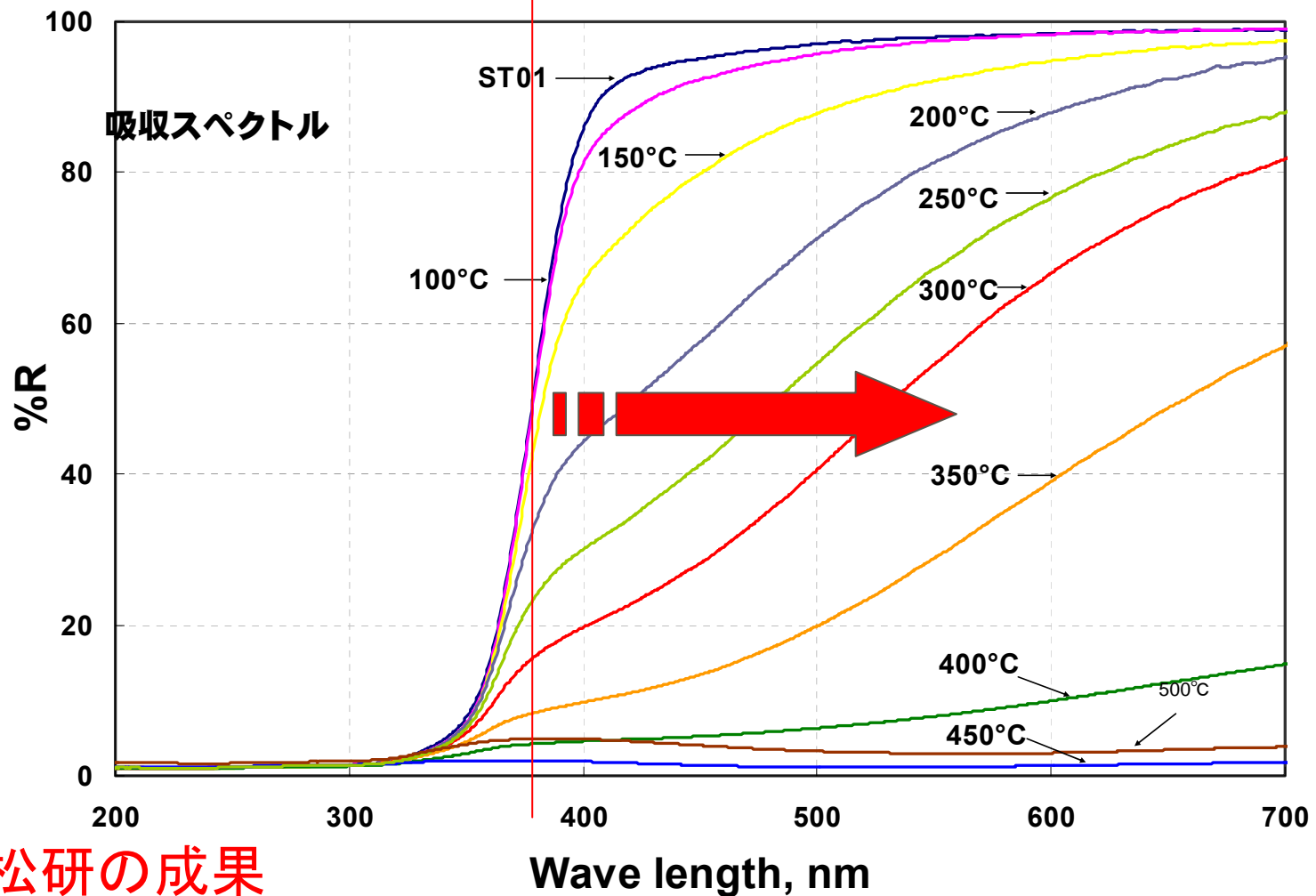
部分硫化装置概略図



村松研の成果

硫化温度を450°C以上にすると、TiS<sub>2</sub>(二硫化チタン)が生成してしまう

# 部分硫化TiO<sub>2</sub>の吸収スペクトル



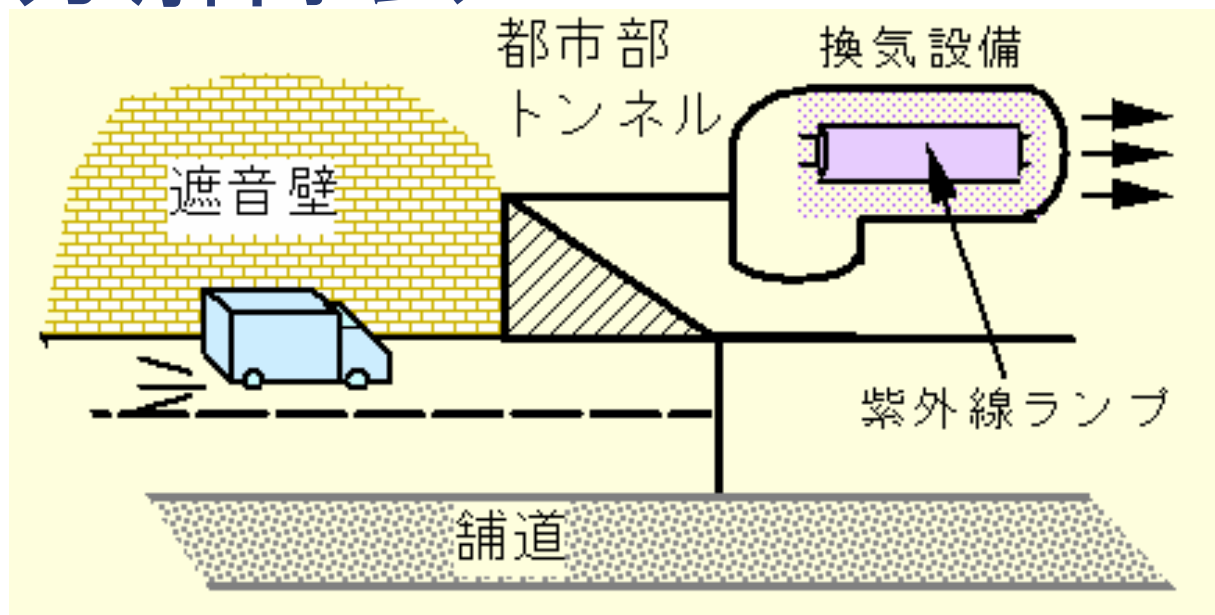
村松研の成果

処理温度	外観	結晶構造	紫外線 光触媒性能	可視光 光触媒性能
未処理	白色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	505	4.0
100°C	白色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	745	8.4
150°C	白色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	780	6.8
200°C	ベージュ	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	743	8.8
250°C	薄茶色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	833	9.5
300°C	薄茶色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	637	8.5
350°C	黄土色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	516	4.3
400°C	焦茶色	TiO <sub>2</sub> (a)のみ	595	0.0
450°C	黒色	TiO <sub>2</sub> (a) + TiS <sub>2</sub>	93	0.0
500°C	黒色	TiO <sub>2</sub> (a) + TiS <sub>2</sub>	109	0.0

# 要約

- 酸化チタン微粒子ST01の二硫化炭素による硫化挙動を解明した。
- 硫化物が生成し始める温度(500°C)以下で部分硫化した。
- 部分硫化酸化チタンの構造は、部分的に付着しているか、格子上の酸素と一部置換しているか、あるいは結晶構造の格子内に入り込んでチタンや酸素と結合している状態にある。
- この状態の部分硫化酸化チタンは、可視光吸収性を示し、可視光動作型光触媒としても有用であることがわかった。(特許出願済)

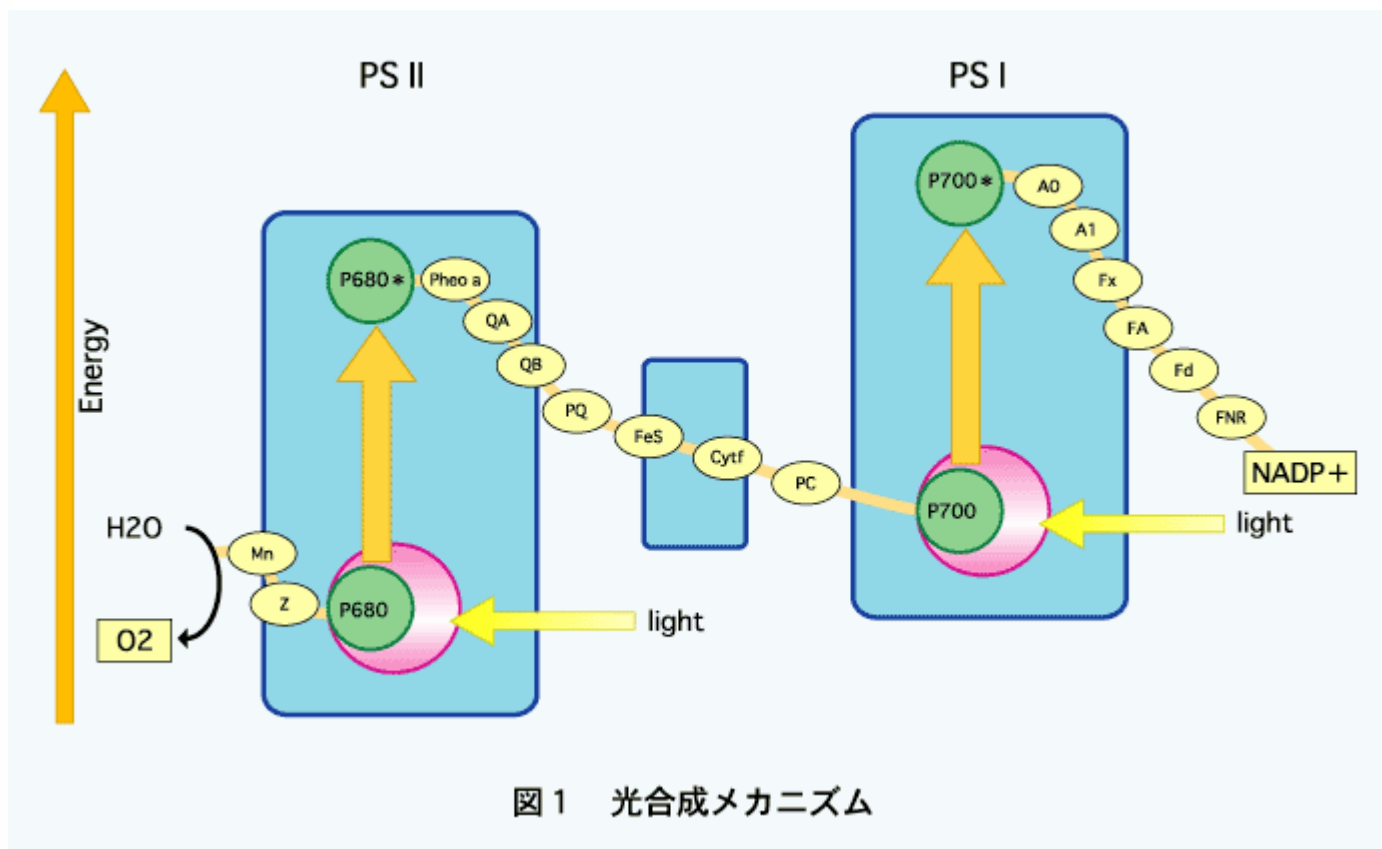
# 自動車由来有害大気汚染物質 の光分解除去



低濃度NO<sub>x</sub>の分解除去から、アルデヒド類、BTX、多環芳香族炭化水素、粒子状物質中の有機分など各種の有害大気汚染物質の除去へ。

光触媒の固定化・性能向上が必要

# 人工光合成システムで可視光による水の完全分解に世界で初めて成功（産総研・光反応制御研究センター）



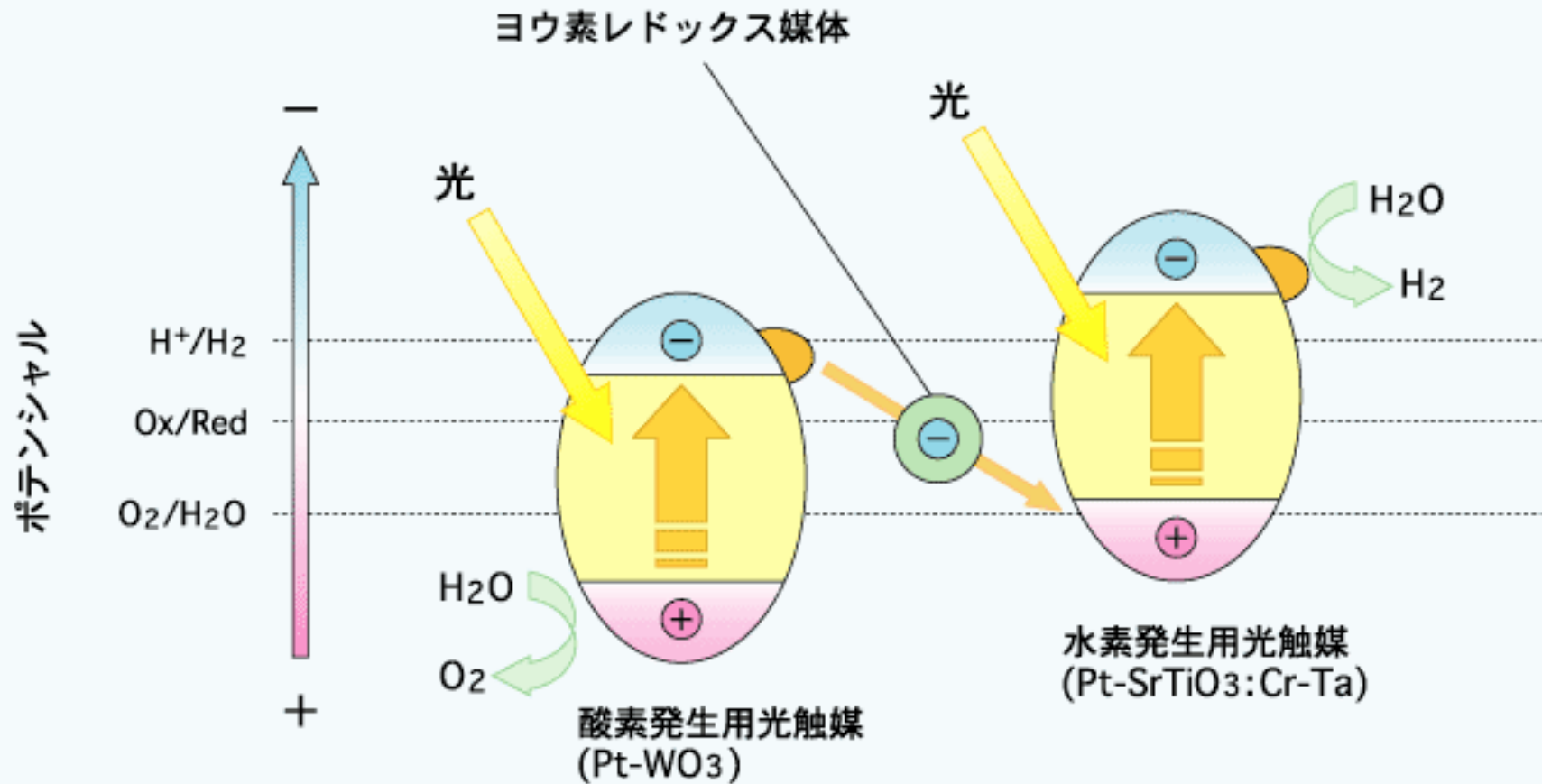
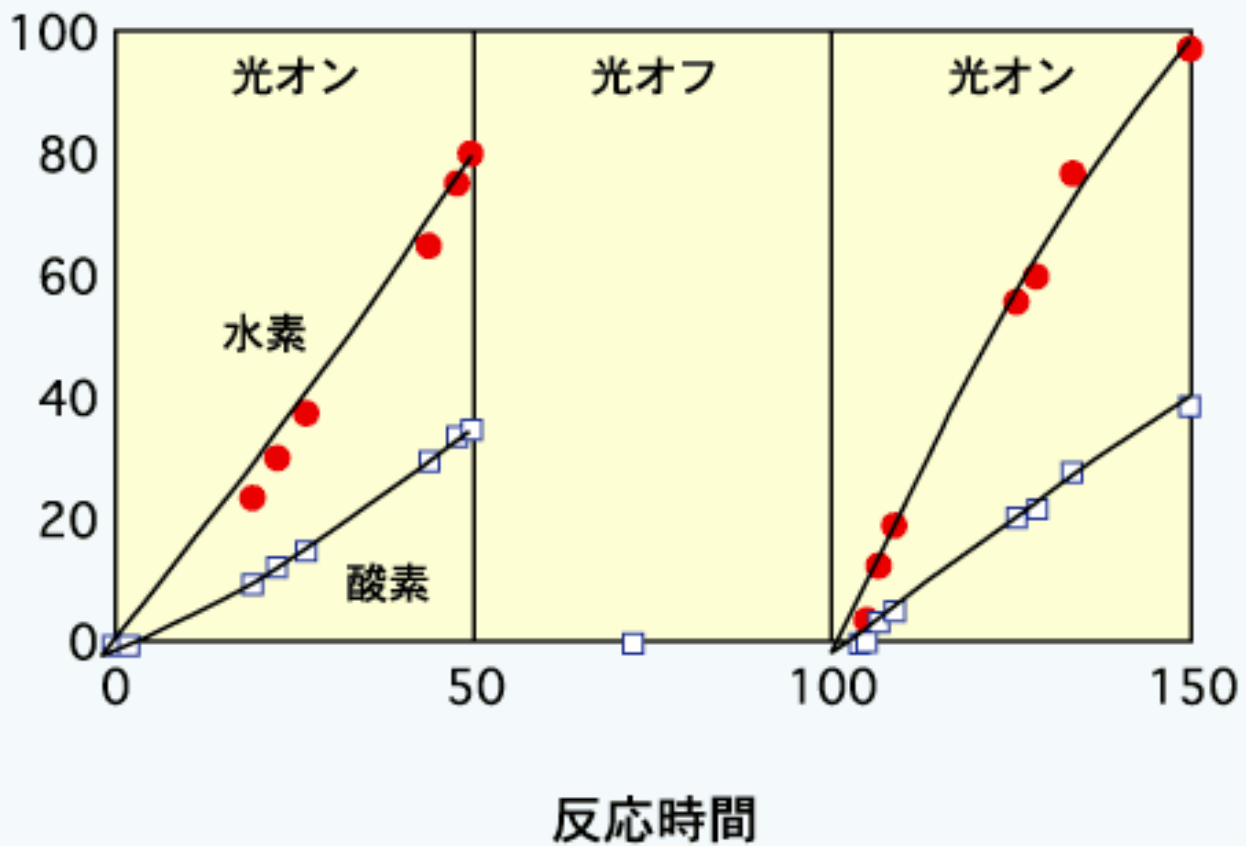


図2 二段階光励起反応のメカニズム

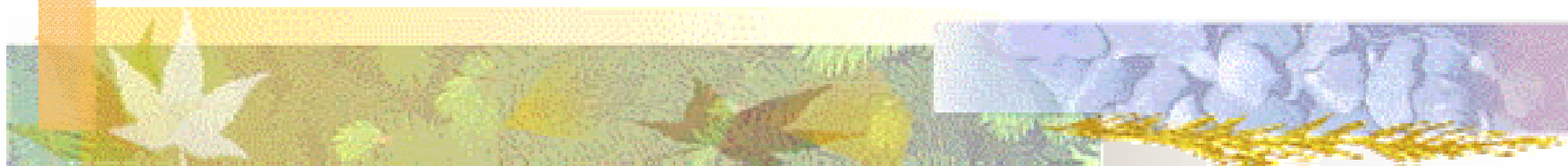


ガス発生量 / マイクロモル



光触媒による可視光での水の完全分解による水素と酸素発生の際時変化

# ダイオキシン問題





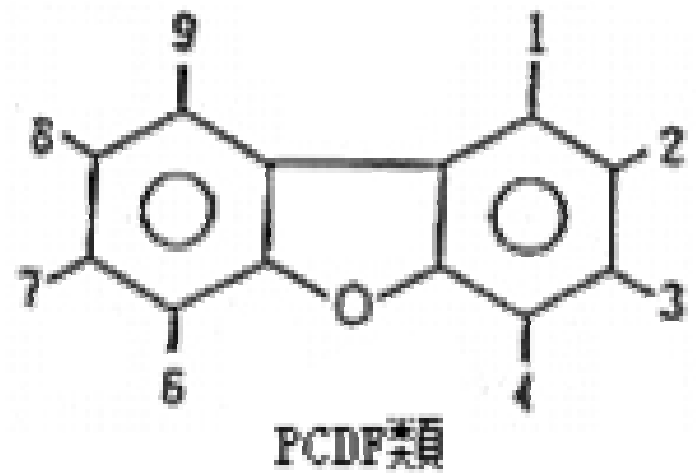
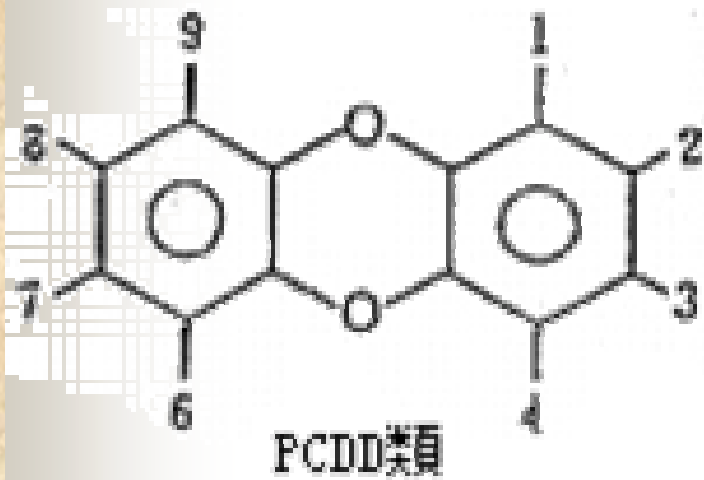
# ダイオキシン

- 正確にはダイオキシンは1種類
- 環境問題では「ダイオキシン類」として一緒に扱われている

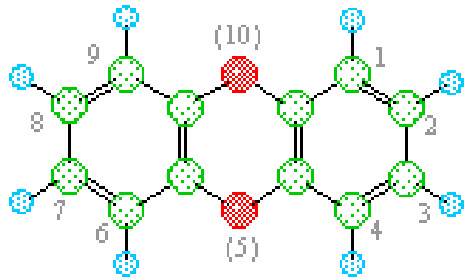
# ダイオキシン

- ポリ塩化ジベンゾパラダイオキシンとポリ塩化ジベンゾフランの総称である。PCBと同じく塩素のつく位置や数により、多くの種類があり、種類によって毒性が異なる。特にダイオキシンの一種である2、3、7、8-テトラクロロジベンゾパラダイオキシン（2、3、7、8-TCDD）は動物実験でごく微量でもがんや胎児に奇形を生じさせるような性質を持っている。

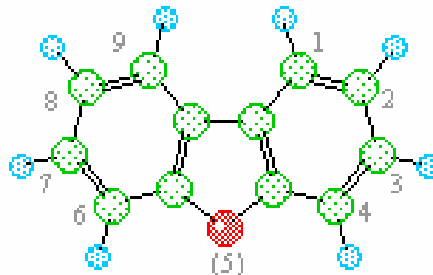
# ダイオキシン



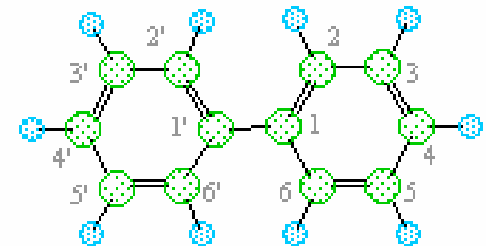
# ダイオキシン



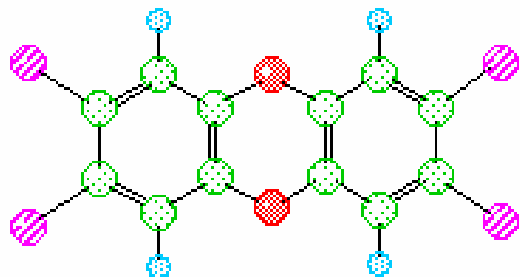
dibenzo-*p*-dioxin



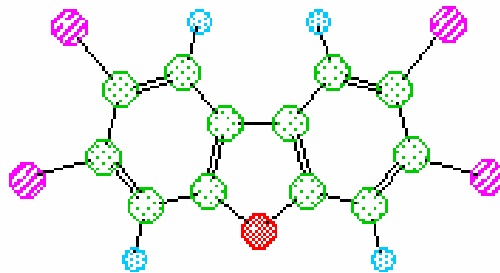
dibenzofuran



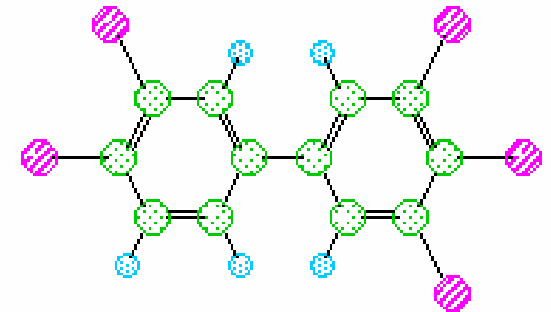
biphenyl



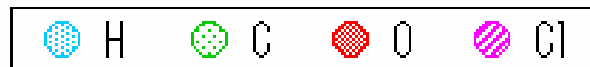
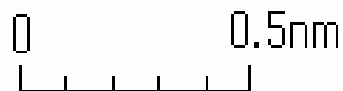
2,3,7,8-TCDD



2,3,7,8-TCDF



3,3',4,4',5-PeCB



● ダイオキシン類の代表例と骨格構造

	2,3,7,8-TCDD	OCDD
分子量	322	456
融点 (°C)	305	130
分解温度 (°C)	> 700	> 700
溶解度 (ppm)		
O-ジクロロベンゼン	1,400	1,830
クロロベンゼン	720	1,730
キシレン	—	3,580
ベンゼン	570	—
クロロホルム	370	560
n-オクタノール	48	—
メタノール	10	—
アセトン	110	380
水	0.072 ppb	—
蒸発速度 (水) cm/day	1.7 × 10 <sup>2</sup>	—
化学的安定性		
通常の酸	安定	安定
酸化剤	強酸化剤により分解	安定
アルカリ	安定	条件により分解
光	分解	分解

## 2,3,7,8-TCDDの物理化学的性質

- 分子量: 321.9
- 融点: 305~306° C
- 溶解度: 水  $2 \times 10^{-7}$  (g/l 25° C)
- メタノール       0.01 (g/l 25° C)
- クロロホルム       0.55 (g/l 25° C)
- 0-ジクロロベンゼン   1.8 (g/l 25° C)
- 最大吸収スペクトル   : 310nm (クロロホルム)
- オクタノール/水分配係数:  $\log K_{ow} 5.82 \pm 0.02$



# ダイオキシン問題の歴史

- 1957年米国ジョージア州で鶏やその雛が数百万羽突然死する事件が発生した。鳥の餌に混入された油に微量含まれていたダイオキシンのためであることが判明。
- また1958年にはダイオキシンの動物に対する急性毒性に関して、ドイツの学者が初めて報告している。

# ダイオキシン問題の歴史

- ベトナム戦争では、米軍は、ベトコンゲリラの活動拠点となっていたジャングルを枯らすために7,200万Lの除草剤「エージェント・オレンジ」= 2,4-D をばらまいたが、その中に170kgもの量のダイオキシンが含有されていた。戦後、米軍の行った「枯葉作戦」が、ベトナム現地人やこの作戦にかかわった米軍兵士の子孫に大きな悪影響を与えたことが判明。

	流産率		先天異常発生率	
	枯葉剤撒布前	枯葉剤撒布後	枯葉剤撒布前	枯葉剤撒布後
ルンフー村	5.22	12.20		
ルンフア村	4.31	11.57	0.14	1.78
タンディエン村	7.18	16.05		
マイタン村（対照地区）	7.33	7.40	No data	

表 2-1 ベトナムにおける妊娠女性に対する枯葉剤の影響

発生数（発生率）	タンフォン村被曝グループ	ホーチミン市第10区被曝グループ	ホーチミン市第10区非被曝グループ
流産	587 (8.01%)	49 (16.67%)	242 (3.62%)
死産	59 (0.81%)	1 (0.34%)	2 (0.03%)
胞状奇胎	54 (0.74%)	11 (3.74%)	26 (0.39%)
新生児死亡	914 (12.47%)	-	311 (4.65%)
先天異常	81 (1.11%)	16 (5.44%)	29 (0.43%)
新生児までの死亡	1614 (22.03%)	61 (20.75%)	581 (8.68%)
全妊娠数	7327	294	6690

表 2-2 ベトナムにおける妊娠女性に対する枯葉剤の影響

先天異常	対照群発生率(A) [%]	さらされた群発生率 (B) [%]	B/A
不妊	1.20	2.80	2.3
早産	0.61	2.01	3.3
流産	9.04	14.42	1.6
奇形児	0.21	3.14	15.0

表3 ベトナム戦争参加兵士の妻の妊娠異常

# ダイオキシン問題の歴史

- 1976年イタリア・セベソの化学工場事故
  - 化粧品や外科手術用の石鹼の原料になるTCPという化学物質製造中の事故
  - 不純物としてダイオキシン類が混在



# 日本のダイオキシン問題

- カネミ精油工場が1968年2月はじめに製造した米ヌカ油に、脱臭工程の熱媒体として使用されていた「カネクロール400」(PCB)が混入したことが原因で引き起こされたもの。約2,000人の認定患者。
- 典型的な急性中毒症状である末梢神経症状(しびれ、脱力など)、ホルモン異常、肝・腎臓障害など 黒いにきび(クロールアクネ) 原因物質の推定:ダイベンゾフラン(ダイオキシン類)



# 原因物質の追求

- ポリ塩化ビニルは犯人か？
- 一般焼却炉では何が起きているのか？
- 塩素は除去できないか？



表3-10 発生源別ダイオキシン発生量 (gTEQ/年)

発生源	ダイオキシン排出量	備考
<b>&lt;燃焼工程&gt;</b>		
一般廃棄物焼却	4300	ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガ ドラインより
産業廃棄物焼却	547 ~ 707	平岡京都大学名誉教授より(以下の燃焼行程は同 じ)
金属精錬	250	
石油添加剤(潤滑 油)	20	
たばこの煙	16	
回収黒液ボイラー	3	
木材、廃材の焼却	0.2	
自動車排ガス	0.07	
(小計)	(5140 ~ 5300)	
<b>&lt;漂白工程&gt;</b>		
晒クラフトパルプ	0.78	環境庁試算
<b>&lt;農薬製造&gt;</b>		
PCNB	0.06	環境庁試算
合計	5140 ~ 5300	

# ポリ塩化ビニル

- CO<sub>2</sub>排出抑制と石油資源枯渇化を回避する優等生 = ポリ塩化ビニル
- $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})-$  モノマー分子量 62.5
- ポリエチレン  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  28に比べて分子量が大きい
- 単位重量あたりの石油使用量が少ない
- 単位重量あたりのCO<sub>2</sub>排出量が少ない

# ゴミにビニールは含まれていない

- 水＋食塩＋炭化水素類＋触媒
  - この組合せで生成する
  - 触媒としては、銅(酸化銅など)＋シリカやアルミナなどが想定される
- 犯人は水分の多いゴミ類

論文は語る

# ダイオキシン生成は速度論

- 燃焼温度が重要
- 活性化エネルギー
  - 触媒が絡むとダイオキシン生成ルート of 活性化エネルギーが下がる
- 生成経路
  - 完全燃焼への経路を確保せよ

表 1 燃焼温度とダイオキシン類濃度の関係

燃焼温度(°C)		700 未 満	700 以 上 750 未 満	750 以 上 800 未 満	800 以 上 850 未 満	850 以 上 900 未 満	900 以 上 950 未 満	950 以 上 1000 未 満	1000 以 上
ダイオキシン 類濃度 (ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	平 均 値	36	81	77	26	25	17	30	14
	中 央 値	13	33	11	11	7.8	7.8	7	7
	最 大 値	390	500	1800	600	590	210	480	83
	最 小 値	0.2	0.57	0.22	0	0	0	0.01	0
検体数(合計 1111)		79	34	43	206	380	234	85	50

図1 燃焼温度とダイオキシン類濃度の関係

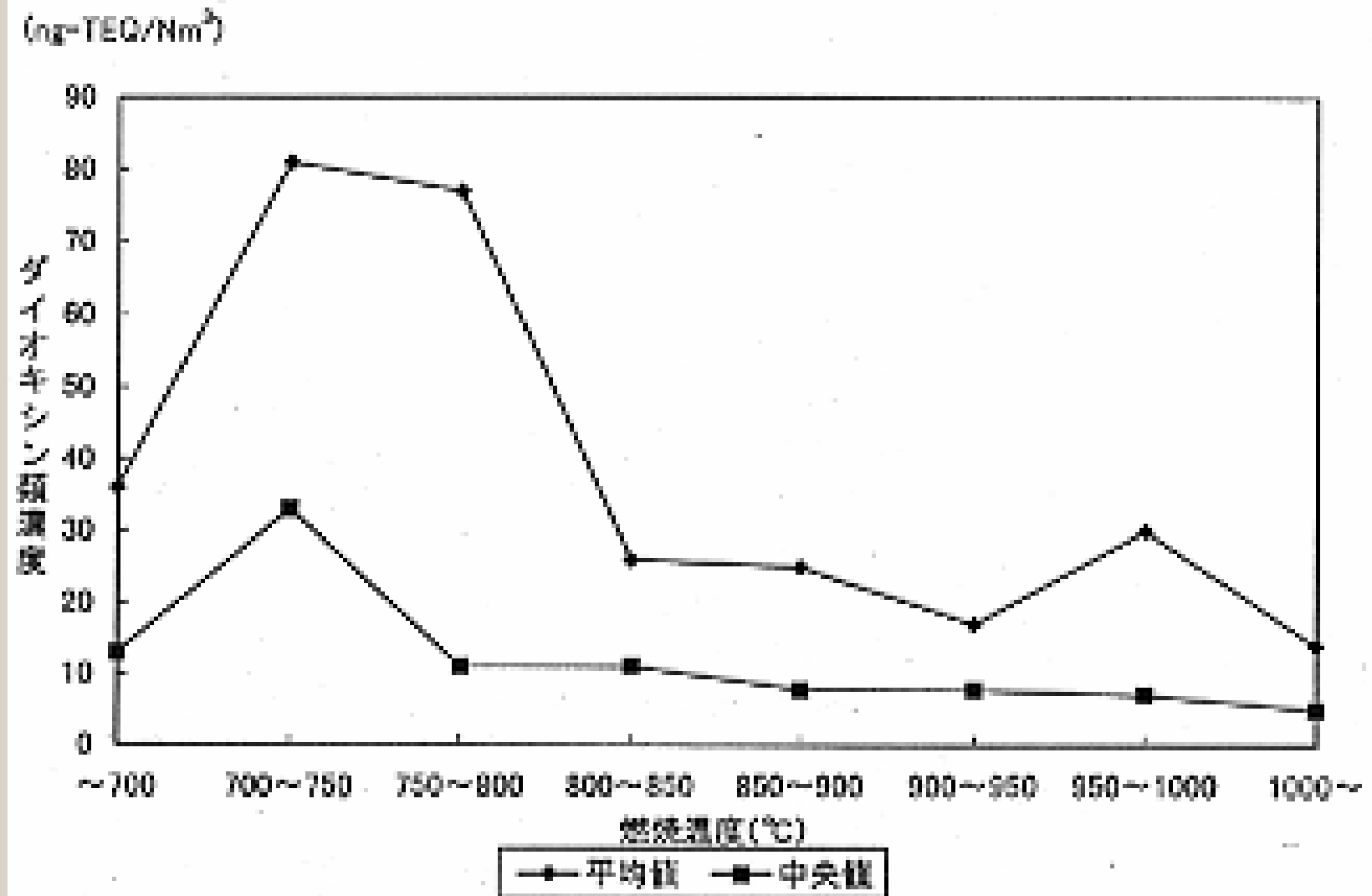
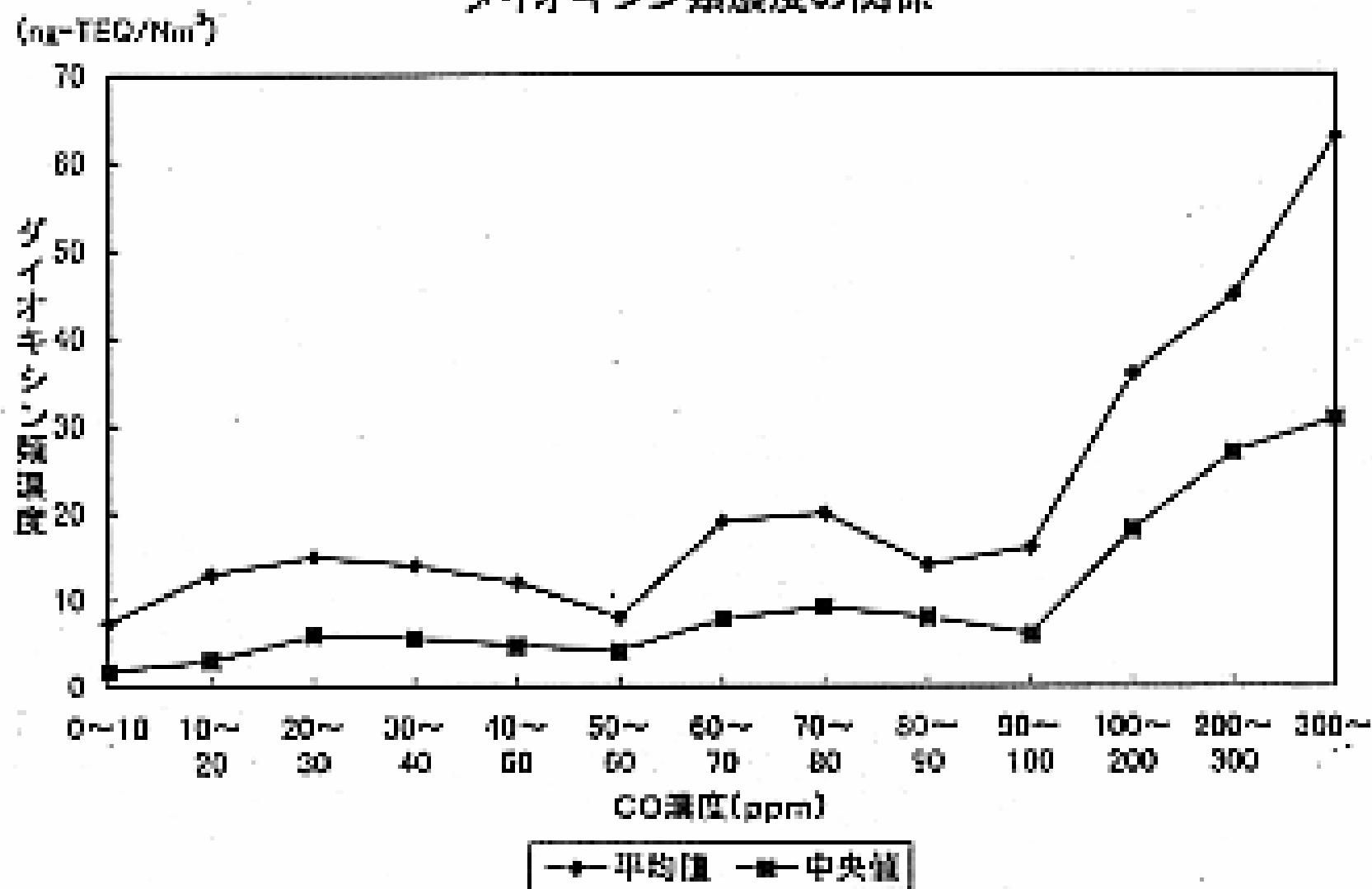


図3 煙突出口における排ガス中のCO濃度と  
ダイオキシン類濃度の関係





# 身の回りのダイオキシン排出抑制

- 生ゴミは出さない
  - 食べ物は残さない
  - 無駄なものは買わない、など
- 出してもちゃんと水切りをする
  - 燃焼温度を下げないようにする
  - 水の供給を避ける
- 分別収集に協力する



# ダイオキシンかCO<sub>2</sub>か

- ゴミの完全燃焼
  - CO<sub>2</sub>排出増加
- ポリ塩化ビニルを止める
  - ポリエチレン等とポリアルケン類の使用
  - → CO<sub>2</sub>排出増加

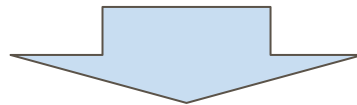
# ダイオキシン 神話の終焉

## ■ 渡辺東大教授による殴り込み！

- リンク1 [書評1](#) [書評2](#)
- リンク2 [賛成1](#) [賛成2](#) [賛成3](#)
- リンク3 [中立1](#)
- リンク4 [反対1](#) [反対2](#)

# 地球環境問題一般に通じること

- 生活が豊かになり排出物増加
- 環境汚染物質は速度論的に言えば、中間生成物
- 最終的にはCO<sub>2</sub>となる



- 省エネルギー、省資源こそ環境問題を解決する最終的解決策