

# ダイオキシン類の生成機構と物性

## Formation Mechanism of Dioxins and Their Properties

安 原 昭 夫\*

Akio Yasuhara

### 1. はじめに

ダイオキシン類による環境汚染が話題になってから久しいが、対策が思うように進まない中、ダイオキシン類の毒性が従来考えられていたよりも強いというデータが発表され、人々の不安感が増大している。ダイオキシン問題の難しさのひとつは、騒がれている割には実態や基礎的データが不明な状態が続いており、学問的な解明が十分にはなされていないことによる。ダイオキシン類の生成機構についても、同様の状況であり、学術雑誌に発表されている生成機構もまだ仮説の部分が少なくない。さらに産業界側から提案されているダイオキシン生成機構は従来の仮説と必ずしも合致していないため、何が真実かという点についてはかならずしも明確ではない。ダイオキシン類の物性については、純物質を使った実験や物性データの測定がダイオキシン類の危険性による実験規制から十分には実施されないために、新しいデータがほとんど発表されない状態である。

以上のような状況から、ここでは既に発表されている仮説や部分的なデータの中から、いくつかを紹介する。本解説では、ダイオキシンとはポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン (PCDD) 及びポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) を意味している。

### 2. 生成機構

ダイオキシンは量の多少を問わなければ、我々のまわりはかなり普遍的に存在している。大気中や食品中からは定量できるだけのダイオキシン類が検出される。物を燃やしても、タバコを吸ってもダイオキシン類が生成すると言われており、車の排ガス中からもダイオキシン類が検出される。当然、大気を呼吸し、これら

の食品を摂取している我々の体内にもダイオキシンが存在している。どうして、至る所でダイオキシン類が生成するのか、考えてみる。

#### 2.1 前駆体からの有機化学反応

ダイオキシン類の生成機構が学問的にもはっきりと解明されているのが、前駆体からの有機化学反応によるダイオキシン生成である。代表的な反応をいくつか説明する。

##### (1) 置換反応による塩素化

芳香族炭化水素は塩素ガス、次亜塩素酸ナトリウム、塩化スルフリルなどの塩素化試剤で陽性置換反応をうけ、塩素化芳香族炭化水素になる。無置換のジベンゾ-p-ジオキシンやジベンゾフランは塩素ガスなどで簡単に低塩素化のダイオキシン類になる。高塩素化のダイオキシン類は触媒を使ったり、五塩化リンのような強力な試薬を使うと生成する。塩素化試剤で塩素化するような化学プロセスを使う事業場ではダイオキシン類が副産物として生成することがある。代表的なものはパルプ製造での塩素漂白である。パルプ製造におけるダイオキシン類生成機構については不明の部分も多いが、いろいろな実験データから次の4つの生成経路が考えられている。(a) パルプに含有されているジベンゾフランやジベンゾ-p-ジオキシンが直接塩素化される；(b) リグニンに結合した形のジベンゾフランやジベンゾ-p-ジオキシンが直接塩素化されると同時にリグニンとの結合が切れてダイオキシン類が遊離する；(c) 塩素化でリグニンから生成したクロロフェノール類が二量化してダイオキシン類になる；(d) リグニン中に存在するプレダイオキシン骨格構造が塩素化されると同時にリグニンから遊離・閉環してダイオキシン類になる。以前は(a)の経路が主反応と考えられてきたが、最近の研究<sup>1)</sup>では(b)~(d)の経路も重要な反応経路であることが分かってきた。塩素化ジベンゾフランの大部分は(a)の経路による逐次的塩素化で生成し、一方塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン

\* 環境庁国立環境研究所 地域環境研究グループ  
有害廃棄物対策研究チーム 総合研究官  
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

ンの大部分は (b)~(d) の経路で生成すると考えられる。

## (2) 縮合反応による生成

最もよく知られているのはクロロフェノール類の縮合反応である。2, 4, 5-トリクロロフェノールを加熱すると、脱塩化水素が起り、2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシンが生成する。水酸基に対して塩素置換位置がオルト位である必要はなく、メタ位やパラ位の塩素はスマイル転移でオルト位に移ることが出来る。この反応は2分子が縮合して1分子のダイオキシンになる反応である。多くの塩素系農薬は製造工程でダイオキシン類を副生することが知られている。イタリアのセブソなどで起こった化学工場の事故によるダイオキシン類の発生はこの反応様式によるものである。

上述のクロロフェノール類はフェノール化合物を塩素化試剤と反応させると容易に生成する。その時に加熱工程が含まれていると、ダイオキシン類の生成に繋がる。

塩素化2-ヒドロキシジフェニルエーテル（プレダイオキシンと呼ばれる）を加熱すると、容易に塩化ジベンゾ-p-ジオキシンになる。以前に話題となった殺菌剤イルガサンDP300（商品名。正式名称は2, 4, 4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル）からのダイオキシン生成<sup>2, 3)</sup>はこの反応によるものである。ポリ塩化ビフェニル（PCB）を高温の状態空気さらしているとき、ポリ塩化2-ヒドロキシビフェニルが生成し、縮合でポリ塩化ジベンゾフランになる。日本や台湾で発生した油症事件でのダイオキシン類の一部はこのようにして生成したものである。

## 2.2 C<sub>2</sub>ラジカルからの生成

ごみ焼却工場の飛灰（フライアッシュ）中に高濃度

のダイオキシン類が含まれていることはよく知られている。燃やすごみの種類に拘わらず類似のダイオキシン生成が観察され、また世界各地の飛灰中から検出されたダイオキシン類は異性体の分布パターンが共通していることを考えると、ダイオキシンの生成が特定の前駆体によるものでないことが分かる。さらに、金属精錬工場でも高濃度のダイオキシン類が生成する<sup>4)</sup>ことが明らかとなったことから、ダイオキシン生成の基本要因がはっきりしてきた。その基本要因は炭素源、塩素源、空気、触媒が共存した状態で、高温にさらされることである。このようなダイオキシン類の生成機構をデノボ合成<sup>5)</sup> (de novo synthesis) と呼ぶ。いろいろな生成機構が考え出されたが、筆者らの実験結果<sup>6)</sup>と合致するデノボ合成の反応機構<sup>7)</sup>を図-1に示す。デノボ合成の出発化学種はC<sub>1</sub>ラジカルが2個集まって出来たC<sub>2</sub>ラジカルであると思われる。C<sub>2</sub>ラジカルが3個集まるとベンゼン骨格に、5個集まるとナフタレン骨格になる。またベンゼン骨格にC<sub>2</sub>ラジカルが反応するとスチレン化合物になり、さらにC<sub>2</sub>ラジカルが付加するとナフタレンになる。ベンゼン骨格が2個集まると、ビフェニル化合物になり、有機化学的な酸化と縮合によってポリ塩化ジベンゾフランになる。一方、ベンゼン骨格が酸化を受けるとポリ塩化フェノールが生成し、それにC<sub>2</sub>ラジカルが付加して閉環するとポリ塩化ベンゾフランになる。ポリ塩化ベンゾフランに2個のC<sub>2</sub>ラジカルが反応するとポリ塩化ジベンゾフランになる。ポリ塩化フェノールがベンゼン骨格に付加してポリ塩化ジフェニルエーテルができ、有機化学的酸化でダイオキシン類になる。図-1の反応図式で示された生成物のほとんどがポリ塩化ビニリデンの熱分解<sup>6)</sup>で実際に検出されていることから、仮説が合理的と考えられる。

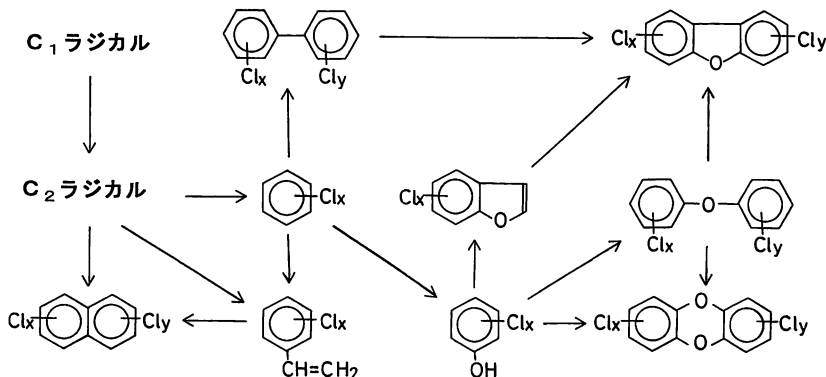


図-1 デノボ合成によるダイオキシンなどの生成機構

表1 ポリ塩化フェノール類からのダイオキシン類生成に関するラジカル反応

反応式	速度定数	単位
$P \rightarrow P \cdot + H$	$10^{15.5} \exp [-86500 / (RT)]$	$s^{-1}$
$P + OH \rightarrow P \cdot + H_2O$	$10^9$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$P \cdot \rightarrow Pr$	$10^{13.6} \exp [-57654 / (RT)]$	$s^{-1}$
$P + P \cdot \rightarrow PD + Cl$	$10^9 \exp [-26000 / (RT)]$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$PD \rightarrow D + HCl$	$10^{14} \exp [-45000 / (RT)]$	$s^{-1}$
$PD + OH \rightarrow D + H_2O$	$10^9$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$P \cdot + R \rightarrow P + R \cdot$	$10^8 \exp [-26000 / (RT)]$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$P \cdot OH \rightarrow Pr$	$10^9$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$D \rightarrow Pr$	$10^{15.5} \exp [-8000 / (RT)]$	$s^{-1}$
$D + OH \rightarrow Pr$	$10^8$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$P \cdot + O_2 \rightarrow Pr$	$10^8$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$R + OH \rightarrow R \cdot + H_2O$	$10^9$	$L \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$
$R \rightarrow Pr$	$10^{16} \exp [-90000 / (RT)]$	$s^{-1}$

P=ポリ塩化フェノール, P・=ポリ塩化フェノキシラジカル, PD=プレダイオキシン, D=ダイオキシン, R=燃料物質の分子, R・=燃料物質の分子から水素ラジカルがとれて生じたラジカル, Pr=不特定の生成物

表2 有害廃棄物の燃焼で生成するヘキサクロロベンゼンとダイオキシンの量

焼却場	塩素含量 (%)	ヘキサクロロベンゼン ( $\mu g / Nm^3$ )	テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン全量 ( $\mu g / Nm^3$ )	テトラクロロジベンゾフラン全量 ( $ng / Nm^3$ )
A	3.9	2.8	1.2	22
B	約4	5.1	3.4	62
C	0.6	3.5	0.6	4.5
D	0.6	0.041	0.3	4
E	0.6	0.94	0.5	21
F	0.01	0.03	<0.25	<0.4

表1にポリ塩化フェノールからダイオキシン類が生成する際のラジカル反応<sup>9)</sup>をまとめた。不完全燃焼では燃焼ガス中に炭素源が豊富になるため、ダイオキシン類が生成しやすくなる。不完全燃焼中での反応はラジカルによるものが主流であり、反応種はHラジカル, OHラジカル, Oラジカル, O<sub>2</sub>Hラジカルである。これらのラジカルは塩素原子よりも水素原子の引き抜きを優先する。また反応系に存在する塩化水素あるいは塩素は水素原子を塩素原子と置換していくために、燃焼系での塩素化生成物では低塩素化合物は少なく、高塩素化合物が高い割合を占める<sup>9)</sup>ことになる。

デノボ合成ではダイオキシンと共にクロロベンゼン類やクロロフェノール類などが同時に生成する特徴がある。このことより、燃焼系ではデノボ合成と同時に有機化学的生成反応も起こっていると考えられる。ラジカル反応によるクロロベンゼン類とクロロフェノール類の生成では、熱力学的あるいは構造化学的な安定性に応じた異性体の分布が観察され、これらの異性体から有機化学的生成で生成するダイオキシンの異性体が予測できる<sup>9)</sup>。実際に観察された異性体比率は予測

のものによく一致している。

燃焼系排ガス中のダイオキシン類の定量では高度の熟練と高額の分析装置が不可欠と言われているが、デノボ合成ではいくつかの生成物の間に量的相関が存在する可能性がある。表2にダイオキシン類とヘキサクロロベンゼンの生成量を示した。完全な相関関係はないが、大まかな比例関係<sup>10)</sup>が認められる。

デノボ合成に関係する触媒としては銅<sup>11)</sup>がよく知られている。また飛灰が触媒作用を示すという報告<sup>12)</sup>もある。無機の塩化物と銅が共存すると、揮発性の塩化銅を経由して塩素ラジカルが生成しやすくなる。ダイオキシンの生成を抑制するためには燃焼系から銅などの触媒を除去しておくことが重要である。

無機の塩化物と炭素粒子からもデノボ合成でダイオキシンが生成<sup>13)</sup>する。珪酸塩に4%の活性炭と7%の塩化第二銅を混合して、300℃に加熱した時のダイオキシンとクロロベンゼンの生成量を表3に示した。高塩素化体が生成しやすいことがわかる。

家庭で使用される都市ガスに塩化水素を0.7%から4.5%濃度まで添加して燃焼させてもダイオキシンが

表3 デノボ合成によるダイオキシンとクロロベンゼン類の生成

化合物	反応時間(時間)				
	0.25	0.5	1	2	4
ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン類					
四塩素化体	2	4	14	30	100
五塩素化体	110	120	250	490	820
六塩素化体	730	780	1600	2200	3800
七塩素化体	1700	1840	3500	4100	6300
八塩素化体	800	1000	2000	2250	6000
合計	3342	3744	7364	9070	17020
ポリ塩化ジベンゾフラン類					
四塩素化体	240	280	670	1170	1960
五塩素化体	1360	1670	3720	5550	8300
六塩素化体	2500	3350	6240	8900	14000
七塩素化体	3000	3600	5500	6700	9800
八塩素化体	1260	1450	1840	1840	4330
合計	8360	10350	17970	24160	38390
クロロベンゼン類					
1, 3, 5-三塩素化体	80	90	220	290	520
1, 2, 4-三塩素化体	330	1080	1620	3470	4500
1, 2, 3-三塩素化体	660	2580	2890	5700	6300
1, 2, 4, 5-四塩素化体	440	1700	2380	5150	6000
1, 2, 3, 5-四塩素化体	1080	4200	6300	9400	11300
1, 2, 3, 4-四塩素化体	2280	9700	11250	19100	20500
五塩素化体	4240	...	21000	37000	40300
六塩素化体	2640	11500	10700	18300	21380

単位: ng/g

生成<sup>10)</sup>する。その時のデータの一部を表4に示した。ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)の方がポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDD)より多く生成している。また酸素濃度と塩化水素濃度の濃度関係によってダイオキシンの生成量が大きく変化している。最近の研究<sup>15)</sup>によれば、酸素濃度が少なくとも多すぎても、ダイオキシンの生成量は小さい。酸素濃度が5%程度

の時にダイオキシン中の塩素含量が最大になる。

デノボ合成でダイオキシン生成が最大になる温度は300°C付近<sup>16, 17)</sup>であるといわれる。ただし、これはデノボ合成がこの温度域で最も起こりやすいというよりも、デノボ合成による生成反応と高温におけるダイオキシンの分解反応との収支結果と考えるのが妥当である。400°C付近で塩素と塩化水素の相互変換(Deacon反応)が最も起こりやすい<sup>18)</sup>ので、触媒反応からは400°C付近が好ましい温度域となる。

デノボ合成における炭素の状態を調べた結果、ダイオキシン生成の機構としてまず炭素原子がラジカル反応で芳香環を形成し、次に金属(銅など)イオンと錯体を作り、最後にオキシクロ化が起こる<sup>19)</sup>と考えられる。PCDDとPCDFの生成比率は共存する水蒸気の量に左右される。これらのことから燃焼系における塩素含量と水素含量の比率がダイオキシン生成に大きく関係している。

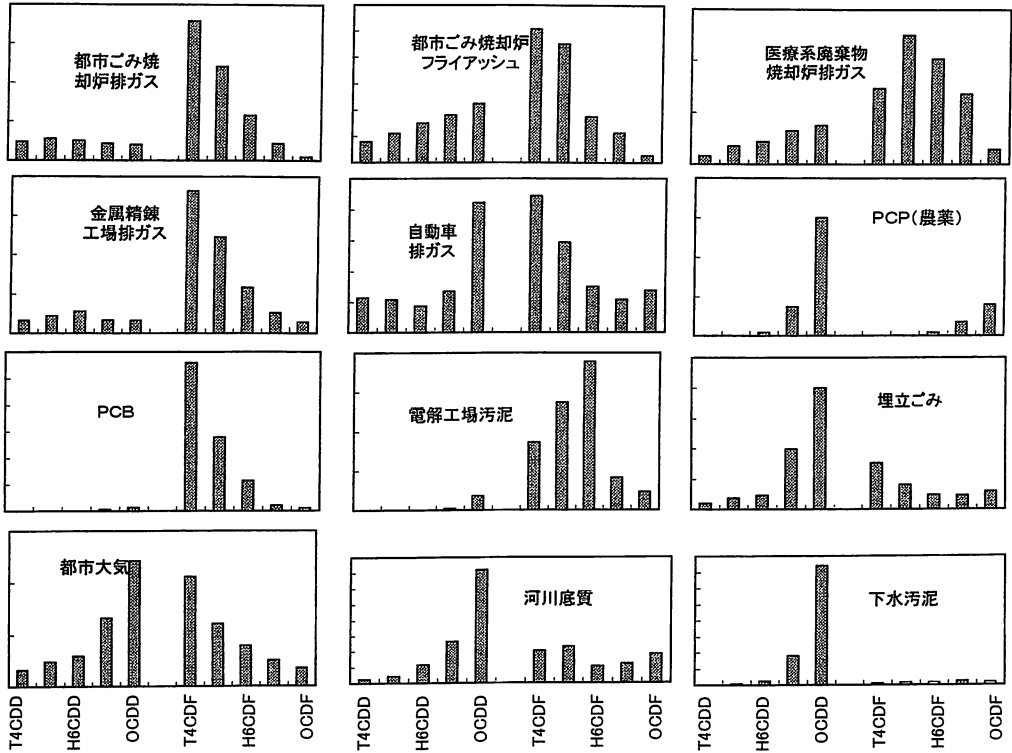
### 2.3 各種発生源での生成機構

いろいろな環境試料中からダイオキシンが検出されている。ごみ焼却炉からのダイオキシン排出が大きな関心を持たれている。ごみ焼却炉でのダイオキシン生成機構はデノボ合成によるものと、デノボ合成で生成したクロロフェノールやポリ塩化ビフェニルから有機化学的反應で生成するものが混じっていると考えるのが合理的である。

図-2に各種試料中のダイオキシンの塩素原子数ごとの分布パターン<sup>20)</sup>を示した。ごみ(廃棄物)焼却の排ガス、飛灰、金属精錬工場の排ガス中のダイオキシンパターンはお互いに酷似しており、同じ生成機構によるものと推測される。自動車の排ガス中のダイオキシ

表4 低濃度の塩化水素を含む都市ガスを燃焼させた時のダイオキシンの生成量 (ng/Nm<sup>3</sup>)

塩化水素濃度	酸素濃度5%			酸素濃度11%		
	0.7%	1%	4.5%	0.7%	1%	3.7%
PCDD総量	45	313	2177	3741	1403	4885
四塩素化物	...	28	126	1119	369	924
五塩素化物	9.8	73	386	1006	432	1408
六塩素化物	...	99	534	618	335	1384
七塩素化物	...	78	665	241	179	846
八塩素化物	35	35	466	756	86	324
PCDF総量	499	3875	25569	8190	5559	53813
四塩素化物	79	714	3100	3454	1677	18627
五塩素化物	158	1217	5595	2629	1222	16330
六塩素化物	154	1242	8525	1546	1732	12931
七塩素化物	86	557	5763	466	738	4737
八塩素化物	22	145	2586	95	190	1188



縦軸は含有量：T4Cは四塩素化物

H6Cは六塩素化物，OCは八塩素化物で，DDはジベンゾジオキシンを，DFはジベンゾフランを表す。

図-2 各種試料中のダイオキシンプロフィール

表5 ダイオキシンの物性

	2, 3, 7, 8-四塩化ジベンゾ-p-ジオキシン	2, 3, 7, 8-四塩化ジベンゾフラン	八塩化ジベンゾ-p-ジオキシン
融点	305°C		330°C
水溶解度	483ng/L	419ng/L	0.07ng/L
粒子/水分配係数(log Kp)	6.6	7.1	7.5
オクタノール/水分配係数(log Kow)	7.1	7.7	8.2
生物濃縮係数(ニジマス)	9270		85

ンパターンは焼却排ガスのものにかかなり似ており、類似の生成機構と考えられる。大気中のダイオキシンパターンは自動車排ガスのものに非常に似ており、大気中のダイオキシンは自動車排ガスに由来する部分が多い。河川底質のパターンは埋立ごみのパターンによく似ている。農薬、PCB、電解工場汚泥、下水汚泥中のダイオキシンはそれらのパターンから、デノボ合成ではなく、有機化学的反応による生成機構が主反応である。

### 3. 物性

ダイオキシンは平面構造を有する縮環含酸素複素環化合物で、室温では極めて安定な結晶である。室温で

の蒸気圧はわずかであるが、加熱すると容易に気化していく。表5に各種物性を示した。物性データはいくつか報告されており、融点などは比較的データの数値がそろっているが、水溶解度などはデータが非常にばらついている。粒子/水分配係数から判断すると、ダイオキシンは圧倒的に粒子に吸着されやすい。オクタノール/水分配でも、ダイオキシンは水よりも脂肪分に溶けやすいことがわかる。このために、生物濃縮性が高い。

太陽光などの紫外線に対しては、ダイオキシンは数時間で分解される。分解生成物については十分に研究されていないが、いくつかの研究では塩素原子が逐次的に脱離していくことが報告されている<sup>21)</sup>。

ダイオキシンの化学的反応性はPCBのそれに類似しており、空気酸化などに対してはかなり安定な物質である。しかし、アルカリ金属や苛性アルカリとの接触では容易に脱塩素が起こる。

#### 4. おわりに

ダイオキシンの大部分は焼却関係で生成しており、化学製品の製造現場では多くの改良がなされた結果、ダイオキシンの生成は非常に減少している。焼却でのダイオキシン生成はデノボ合成が中心であり、その詳細な生成機構ははまだ未解明の部分が多い。ダイオキシン削減対策の実現には、今、基礎的な研究の積み重ねが必要とされている。

#### 参考文献

- 1) Dimmel, D. R., Riggs, K. B., Pitts, G., White, J., Lucas, S. ; Formation mechanisms of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during pulp chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, No.12 (1993), 2553-2558.
- 2) Kanetoshi, A., Ogawa, H., Katsura, E., Kaneshima, H. ; Chlorination of Irgasan DP 300 and formation of dioxins from its chlorinated derivatives, *J. Chromatogr.*, Vol.389 (1987), 139-153.
- 3) Kanetoshi, A., Ogawa, H., Katsura, E., Kaneshima, H., Miura, T. ; Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin from 2, 4, 4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan(DP 300) and its chlorinated derivatives by exposure to sunlight, *J. Chromatogr.*, Vol.454 (1988), 145-155.
- 4) Oehme, M., Mano, S., Bjerke, B. ; Formation of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins by production processes for magnesium and refined nickel, *Chemosphere*, Vol.18, No.7-8 (1989), 1379-1389.
- 5) Vogg, H., Stieglitz, L. ; Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators, *Chemosphere*, Vol.15, No.9-12 (1986), 1373-1378.
- 6) Yasuhara, A., Morita, M. ; Formation of chlorinated hydrocarbons by thermal decomposition of vinylidene chloride polymer, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.22, No.6 (1988), 646-650.
- 7) Ballschmiter, K., Swerev, M. ; Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and-furans (PCDF) in combustion processes I, *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, Vol.328, No.1-2 (1987), 125-127.
- 8) Shaub, W. M., Tsang, W. ; Dioxin formation in incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.17, No.12 (1983), 721-730.
- 9) Ballschmiter, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., Swerev, M. ; Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and-dibenzofurans (PCDF) in combustion processes : II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and-dibenzofurans in flame chemistry, *Chemosphere*, Vol.17, No.5 (1988), 995-1005.
- 10) Öberg, T., Bergström, J. G. T. ; Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion, *Chemosphere*, Vol.14, No.8 (1985), 1081-1086.
- 11) Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H. ; On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere*, Vol.18, No.1-6 (1989), 1219-1226.
- 12) Ross, B. J., Naikwadi, K. P., Karasek, F. W. ; Effect of temperature, carrier gas and precursor structure on PCDD and PCDF formed from precursors by catalytic activity of MSW incinerator fly ash, *Chemosphere*, Vol.19, No.1-6 (1989), 291-298.
- 13) Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W. ; Carbonaceous particles in fly ash-A source for the de-novo-synthesis of organochlorocompounds, *Chemosphere*, Vol.19, No.1-6 (1989), 283-290.
- 14) De Fre, R., Rymen, T. ; PCDD and PCDF formation from hydrocarbon combustion in the presence of hydrogen chloride, *Chemosphere*, Vol.19, No.1-6 (1989), 331-336.
- 15) Addink, R., Olie, K. ; Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.29, No.6 (1995), 1586-1590.
- 16) Milligan, M. S., Altwicker, E. ; The relationship between de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, No.8 (1993), 1595-1601.
- 17) Milligan, M. S., Altwicker, E. R. ; Mechanistic aspects of the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.29, No.5 (1995), 1353-1358.
- 18) Gullett, B. K., Bruce, K. R., Beach, L. O. ; The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors, *Chemosphere*, Vol.20, No.10-12 (1990), 1945-1952.
- 19) Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W. ; The role of particulate carbon in the de-novo synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and-furans in fly-ash, *Chemosphere*, Vol.20, No.10-12 (1990), 1953-1958.
- 20) Hagenmaier, H., Lindig, C., She, J. ; Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources, *Chemosphere*, Vol.29, No.9-11 (1994), 2163-2174.
- 21) U. S. EPA Research Reporting Series, "Dioxins"; 篠原亮太, 貴戸 東訳, *ダイオキシン入門* (1991), 日本環境衛生センター, 259-266.