

研究テーマ

廃棄物焼却により生成するダイオキシン類の低減化に関する研究：共存有機物の影響

東京理科大学大学院 薬学研究科

薬学専攻 環境科学研究室 岸 智裕

1. 背景および目的

ダイオキシン類の大部分は塩素を含有する有機化合物の熱分解により発生し、都市廃棄物焼却からの排出が実に 80%以上を占めている。現在では 800°C以上の高温で焼却し、さらにエンドオブパイプでの除去及びその残渣を高温溶融炉で分解することによって、環境中に排出されるダイオキシン類の濃度は低いレベルに抑えられている。しかし、高温での施設運営には莫大なエネルギーとコストがかかり、分解炉への輸送、作業時における漏洩などのリスクも伴う。これらの諸問題を解決するためには焼却炉からの発生そのものを削減することが課題となる。

抑制技術の開発にはダイオキシン類生成メカニズムの解明が不可欠である。焼却炉からのダイオキシン類の排出が報告されて以来、焼却炉及びその他の施設における加熱・焼却過程でのダイオキシン類の生成に関する研究が数多く行われてきた。特に塩素化フェノール類はダイオキシン類の前駆物質と考えられており、温度、酸素濃度、滞留時間などさまざまな条件下で焼却実験が行われた。また、実際の焼却炉には前駆物質だけでなく、さまざまな物質が共存しているため、それらの影響についても検討が行われている。これまでも焼却炉内に存在する金属(カルシウム、銅、鉄など)や窒素化合物、硫黄化合物といった共存物質の影響が報告されてきた。これらの物質はダイオキシン類生成反応に影響を及ぼし、触媒または抑制剤として作用することが報告されている。これまでに多くの無機化合物についてダイオキシン類生成反応に及ぼす共存物質としての影響が研究されてきたが、有機化合物に関する報告はほとんどない。焼却炉内には廃棄物や燃料といった形で多くの有機物が投入され、その量は無機物よりも圧倒的に多い。これまで有機物はダイオキシン類の炭素供給源という考え方でとらえられていたが、これら有機物はダイオキシン類の前駆物質としてだけでなく、ダイオキシン類生成反応に影響を与える可能性も十分考えられる。

我々はこれまでに、塩素化フェノール類の焼却に及ぼすさまざまな影響に関する検討から、共存有機物としてフタル酸エステル類を混合させた場合にダイオキシン類の生成が顕著に減少することを発見した。しかし、その抑制メカニズムについては不明な点が多く、解明には詳細なデータが必要となる。そこで本研究では、ダイオキシン類の前駆物質として 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-T₃CP)、共存有機物としてフタル酸エステル類を用いて、焼却時の温度、混合率、混合するエステルの種類などを変化させ、ダイオキシン類をはじめとする塩素化芳香族化合物の生成に及ぼす共存有機物の影響を詳細に検討した。

2. 実験方法

2. 1. 試薬

焼却実験に用いたダイオキシン類前駆物質及び共存有機物を Table 1 に示した。焼却用試薬は予め GC/MS で分析し、不純物としてダイオキシン類を含まないことを確認した。アセトン、ヘキサン、ジエチルエーテル及びトルエンは残留農薬・PCB 試験用（和光純薬）を、塩酸、塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウム試薬特級品（関東化学）を使用した。誘導体試薬は東京化成製の N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) を使用した。ダイオキシン類標準品は AccuStandard 製を用いた。

Table 1. Optimized MS-MS parameters for the analysis of PCBzs, PCPs, PCDFs and PCDDs using the ion-trap mass analyzer Saturn 2200 MS.

Category	Name	Abbreviation	Chemical formula	M.W.	m.p. (°C)	b.p. (°C)
dioxin precursor	2,4,6-trichlorophenol	2,4,6-T ₃ CP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	68	244.5
phthalate ester	di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	-55	386
	phthalic anhydride	PAnh	C ₈ H ₄ O ₄	148.11	130.8	259
	diphenyl phthalate	DPhP	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.31	73	405(759 mmHg)
	dicyclohexyl phthalate	DcHxP	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	332.40	66	225
	diethyl phthalate	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.23	-40.5	295
	di-n-butyl phthalate	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	-35	340
	di-n-hexyl phthalate	DHxP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.46	-27.4	210(5 mmHg)
	di-n-octyl phthalate	DOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	-25	220(3.8 mmHg)
n-alkane	n-pentadecane	C15	C ₁₅ H ₃₂	212.41	10	270.5
	n-eicosane	C20	C ₂₀ H ₄₂	282.54	36.5	205(15 mmHg)
	n-pentacosane	C25	C ₂₅ H ₅₂	352.67	53.3	282-4(40 mmHg)
	n-triacontane	C30	C ₃₀ H ₆₂	422.80	65.9	235(1 mmHg)

M.W.: Molecular Weight, m.p.: melting point, b.p.: boiling point

2. 2. 焼却実験

焼却実験は Fig. 1 に示したモデル焼却装置を用いて行った。石英製反応管及び石英製サンプルポートをあらかじめベンゼンバーナーを用いて空焼きし、妨害物質を除去した。試料を diethyl ether に溶解し、(2,4,6-T₃CP: 50 mmol l⁻¹, 共存有機物: 0.25-5 mmol l⁻¹) 混合溶液を作成した。混合溶液をサンプルポートに 500 µl 投入し、溶媒を乾固させた後反応管中央に導き、空気気流中で 3 分間熱分解し、発生ガスは捕集管（氷冷水 200 ml、エタノール 100 ml）に通した。このとき、気流速度を調節することで発生ガスの反応管内滞留時間を約 10 秒に設定した。発生ガスを捕集した氷冷水は塩酸を加えて pH 2 とした後、塩化ナトリウム 15 g を加え diethyl ether 40 ml で 2 回抽出した。反応管及びサンプルポート上の残渣は acetone/n-hexane 溶液 (50:50, v/v) で超音波洗浄し、氷冷水からの抽出液と合わせた後に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。ロータリーエバポレーター及び窒素気流下で濃縮し、toluene に転溶した後内標準物質として phenanthrene-d10 を添加し 1 ml に調整した。抽出サンプル 50 µl に BSTFA 50 µl を加えて誘導体化後、10 倍に希釈して分析用試料とした。

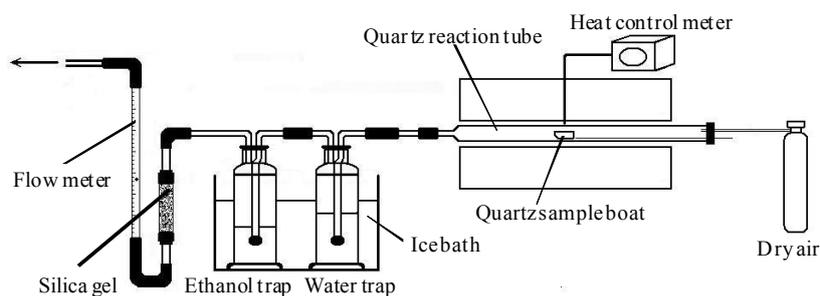


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used for combustion of samples.

2. 3. 分析装置及び測定条件

焼却実験で得られた抽出物はガスクロマトグラフ/質量分析法の使用により定性・定量分析を行った。ガスクロマトグラフは Varian の VF-5ms キャピラリーカラム (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm) 装着の VARIAN CP-3800 型ガスクロマトグラフ及び VARIAN SATURN2200 を使用した。キャリアーガスとして He ガスを 1 mL min^{-1} の流速にし、試料注入口の温度は $280 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。カラムオープン時は $40 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5 分間保持後、 $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で $220 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、さらに $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で $300 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し 5 分保持した条件で操作した。試料注入量は $1 \text{ }\mu\text{L}$ 、注入モードはスプリットレスとした。マニホールド、トランスファーライン及び MS イオン化室の温度はそれぞれ 80 、 285 及び $200 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。イオン化電流は $300 \text{ }\mu\text{A}$ 、イオン化電圧は 70 eV の条件で操作した。

焼却生成物の定量はタンデムモード (MS/MS) で行った。それぞれの化合物のイオン化パラメータ、定量限界値 (LOQ) 及び検出限界値 (LOD) を Table 2 に示した。

Table 2. Optimized MS-MS parameters for the analysis of PCBzs, PCPs, PCDFs and PCDDs using the ion-trap mass analyzer Saturn 2200 MS.

Compounds	Precursors ions (m/z)	Waveform type	Excitation storage level (m/z)	CID (V)	Product ions (m/z)	Microscans	LOQ (ng ml^{-1})	LOD (ng ml^{-1})
DCBz	146	Non-Resonant	64.2	84	74	4	10	1
T ₃ CBz	182	Non-Resonant	75.0	88	109	4	10	2
T ₄ CBz	216	Non-Resonant	75.0	88	108	4	10	2
P ₃ CBz	250	Non-Resonant	80.0	86	142	4	50	10
phenol-TMS	151	Non-Resonant	66.4	76	93	4	10	1
MCP-TMS	185	Non-Resonant	81.4	74	149	4	10	2
DCP-TMS	219	Non-Resonant	96.5	74	183	4	10	2
T ₃ CP-TMS	255	Non-Resonant	112.4	92	217	4	10	2
T ₄ CP-TMS	289	Non-Resonant	110.0	80	251	4	20	5
DF	168	Resonant	73.9	0.9	139	4	10	2
MCDF	202	Resonant	89.0	0.8	139	4	10	5
DCDF	236	Resonant	104.0	1.6	173	4	10	5
T ₃ CDF	272	Resonant	119.9	2.1	209	4	10	5
T ₄ CDF	306	Resonant	135.0	1.2	243	4	10	5
P ₃ CDF	340	Resonant	150.0	1.4	277	4	25	10
DD	184	Resonant	81.0	0.8	128	4	10	2
MCDD	218	Resonant	96.0	0.9	155	4	10	5
DCDD	252	Resonant	111.1	0.6	189	4	10	5
T ₃ CDD	288	Resonant	127.0	1.1	225	4	10	5
T ₄ CDD	322	Resonant	142.0	1.6	249	4	10	5
P ₃ CDD	356	Resonant	157.1	1.6	293	4	25	10
phenanthrene-d ₁₀	188	Non-Resonant	75.0	88	160	4	-	-

CID: Collision-induced dissociation, LOQ: Limit of quantification, LOD: Limit of detection

3. 結果および考察

3. 1 DEHP によるダイオキシン類生成抑制効果

まず、フタル酸エステル類のうち日本で最も多く使用されている DEHP を共存有機物として用い、2,4,6-T₃CP をダイオキシン類前駆物質として DEHP 存在下と非存在下で焼却実験を行った。焼却温度は $450 \text{ }^\circ\text{C}$ から $850 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。予備実験として DEHP を単独で焼却したサンプルを分析したが、DEHP の未変化体を除き、焼却生成物と思われるピークは検出されなかった。このことから、本研究では DEHP 由来の焼却生成物は無視できるものと考えられた。

2,4,6-T₃CP 単独及び DEHP を 2,4,6-T₃CP に対してモル比で 10% 混合した試料を $650 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼却した際の焼却生成物から得られた特徴的なマスプロットグラムを Fig. 2 に示した。2,4,6-T₃CP の単独焼却では二つの T₄CDD 異性体が主生成物として検出され、これらは標準品のリテンションタイムとの比較から 1,3,6,8-及び

1,3,7,9-T₄CDD と同定された。さらに、副生成物として T₄CDFs, P₅CDFs, T₃CDDs 及び P₅CDDs が検出された。一方、DEHP10%混合試料を焼却サンプルでは、2,4,6-T₃CP 単独と比べて T₄CDDs のピークエリアの顕著な減少が認められた。その他のダイオキシン類異性体のピークエリアも同様に減少したが、2,7-/2,8-DCDD 及び 2,8-DCDF は DEHP 混合試料の焼却物でのみ新たに検出された。

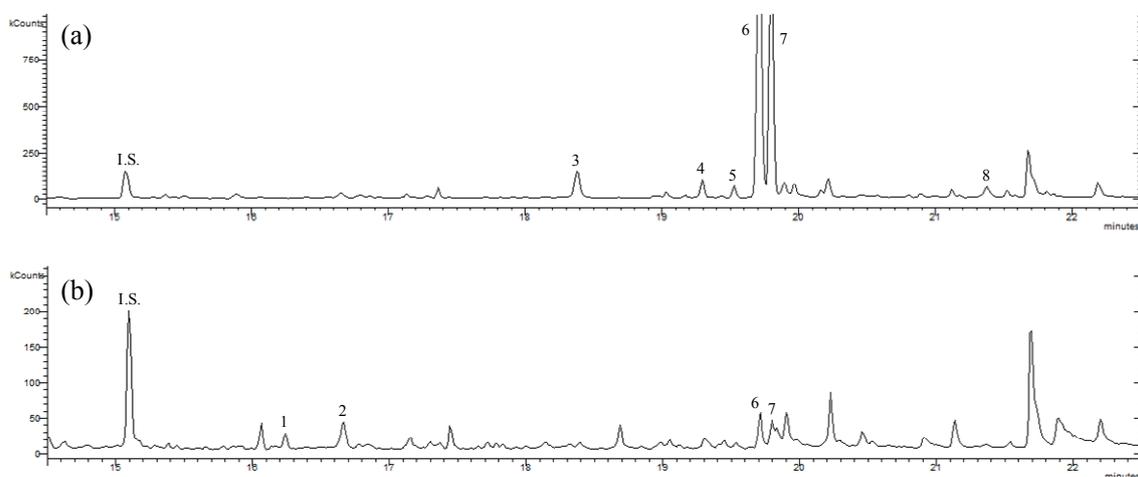


Fig. 2. Total ion chromatogram of the products formed during the combustion of 2,4,6-trichlorophenol alone (a) and DEHP 10% mixture (b) at 650 °C. Numbered peaks were (1) 2,7-/2,8-DCDD, (2) 2,8-DCDF, (3) T₃CDD, (4) 1,3,6,8-T₄CDF, (5) 2,4,6,8-T₄CDF, (6) 1,3,6,8-T₄CDD, (7) 1,3,7,9-T₄CDD, and (8) P₅CDD.

2,4,6-T₃CP に DEHP をモル比で 1%及び 10%混合した場合と混合しない場合について 500°C から 800°C で焼却実験を行い、出発物質の残存率及び主生成物である T₄CDDs の生成量を Fig. 3 に示した。

2,4,6-T₃CP に DEHP を 1%混合して焼却した場合、実験を行った全ての温度域で T₄CDDs 生成量の顕著な減少が認められた。DEHP を 1%混合した場合における 650°C での T₄CDDs 生成量は 10.4 mmol mol⁻¹であり、非混合時に比べて 56.4%減少した。DEHP を 10%混合した場合には T₄CDDs の生成量はさらに減少し、650°C における抑制率は 98.0%であった。750°C においては非混合時の生成量がわずかなこともあり、生成量に大きな差は認められなかった。一方 2,4,6-T₃CP の残存率は、焼却温度が同じ場合と比較すると DEHP 混合試料のほうが高くなる傾向が見られた。650°C における 2,4,6-T₃CP 残存率は DEHP1%混合試料で 46.3%、2,4,6-T₃CP 単独試料で 12.8%であった。この傾向は特に高温条件下で顕著であり、非混合時は 700°C でほぼ全ての 2,4,6-T₃CP が分解したが、DEHP10%混合試料では 750°C でも 2,4,6-T₃CP の残存が認められた。このことから共存有機物が存在することによって 2,4,6-T₃CP の分解及び二量体化が抑制される可能性が考えられた。しかし、T₄CDDs の生成量が最大となる温度が 2,4,6-T₃CP 単独焼却では 650°C であったのに対し、10%では 750°C と高温側にシフトしたことから、共存物質が存在することによって PCDD/Fs の熱分解も妨げられている可能性が考えられた。

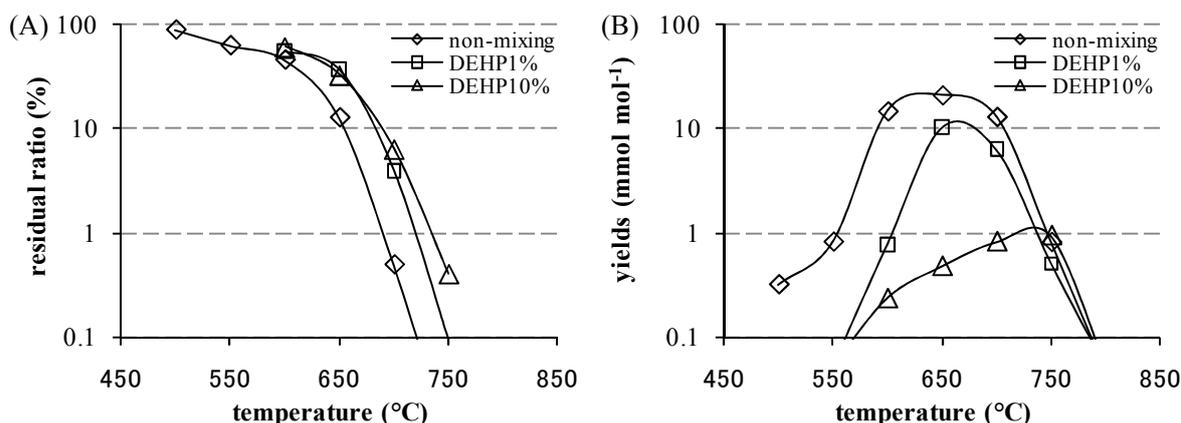


Fig. 3. Residual ratio of 2,4,6-T₃CP (A) and the total yields of T₄CDDs (B) formed during the combustion of 2,4,6-T₃CP in the presence or absence of DEHP, as a function of temperature.

次に、T₄CDDs の生成量が最大となる 650°C の条件で DEHP の混合率を変えて焼却実験を行い、T₄CDDs の生成量に対する DEHP の混合率の量的依存性について検討した。出発物質の残存率及び T₄CDDs の生成量を Fig. 4 に示した。

DEHP の混合率を増加させるにつれて T₄CDDs の生成量が減少する傾向が認められた。このことから、T₄CDDs 生成量の減少は確かに DEHP の混合によるものであることが示唆された。DEHP の混合率を増加させると総 PCDD/Fs 量も減少する傾向が認められたが、DEHP の混合率を増加させるにつれて T₄CDDs の抑制率と総 PCDD/Fs の抑制率の差が開く傾向が認められた。これは、DEHP を混合した場合、高塩素化 PCDD/Fs の生成量は顕著に減少したが、低塩素化 PCDD/Fs の生成量が逆に増加したためである。

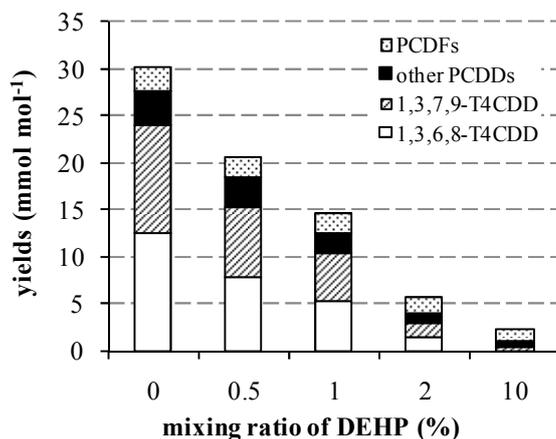


Fig. 4. Yields of PCDD/Fs obtained from the combustion of 2,4,6-T₃CP in the presence or absence of DEHP at 650 °C, as a function of the mixing ratio of DEHP.

DEHP の混合によって 2,4,6-T₃CP から T₄CDDs が生成する反応とは異なる反応経路が優位となった可能性が考えられたが、DEHP 混合時の反応経路を推測するためには主生成物以外の生成物に関する詳細なデータが必要となる。そこで、PCBz、PCPs、PCDFs 及び PCDDs について焼却サンプル中の焼却生成物の定量を行った。実験は 650°C で非混合時、DEHP を 1%及び 10%混合した場合について行い、その結果を Fig. 5 に示した。

DEHP の混合によって、T₄CDDs のほかに T₄CBzs、T₄CDFs、P₅CDFs、T₃CDDs、及び P₅CDDs の生成量減少が確認された。一方、DCBzs、T₃CBzs、DCPs 及び T₄CPs の生成量は DEHP の混合率に依存して増加した。また、DEHP1%混合試料の焼却では 2-MCP、4-MCP 及び 2,8-DCDF が、さらに 10%混合試料の焼却では phenol が新たに検出された。全体として、高塩素化化合物及び二量体の生成量は減少し、逆に低塩素化化合物及び単量体の生成量は増加する傾向が認められた。混合率の増加につれてより塩素置換数の低い phenol 類が新たに検出されることから、DEHP の混合によって脱塩素化が促進される可能性が考えられた。また、4-MCP を単独で焼却すると 2,8-DCDF が主に生成することがすでに知られている。このことから、混合焼却で検出された 2,8-DCDF は 2,4,6-T₃CP の脱塩素化によって生じた 4-MCP を出発物質として生成したと考えられた。

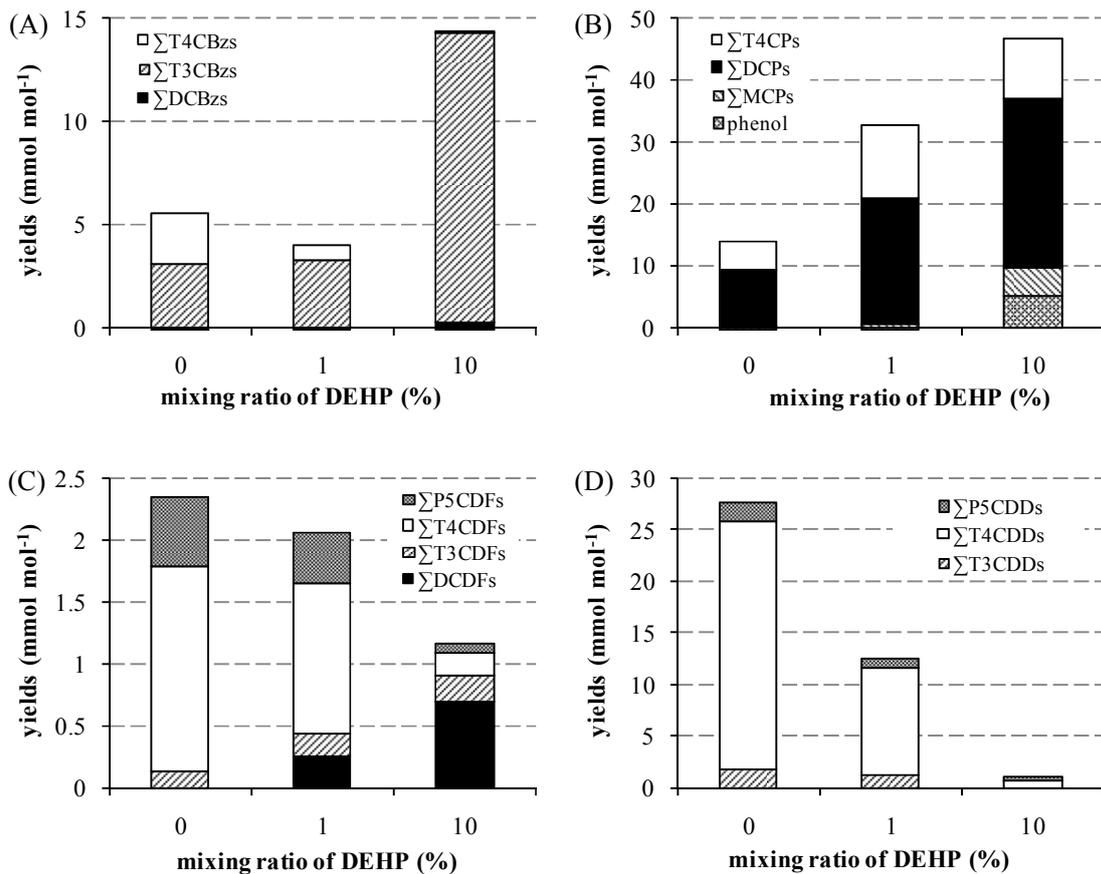


Fig. 5. Distribution of PCBzs (A), PCPs (B), PCDFs (C) and PCDDs (D) congeners during combustion of 2,4,6-T₃CP with or without DEHP at 650°C.

以上のことから、DEHPの混合によるPCDD/Fs生成抑制のメカニズムとして二つの反応経路が考えられた。この反応経路をFig. 6に示した。

予想された抑制メカニズムの一つ目はフェノキシラジカル化の抑制である。フェノールの二量体化によるダイオキシン骨格の生成は、水酸基から水素ラジカルがはずれることによるフェノキシラジカルの生成が第一段階であると考えられている(Sidhu and Edwards, 2002)。本研究において、DEHPを混合して焼却した場合、出発物質である2,4,6-T₃CPの残存量が顕著に上昇することが確認された(Fig. 3-A)。これはフェノキシラジカルを経る分解ルートが抑制されたためであると考えられた。DEHPを焼却すると、まずエステル結合の開裂が起こることが報告されている(Saido et al., 1977)。また、炭化水素の熱分解ではラジカル連鎖反応によって爆発的に反応が進み、アルキルラジカルや水素ラジカルなどが生成する(Kaiser et al., 1983; George and Robert, 1984)。2,4,6-T₃CPの焼却時にDEHPが共存する場合、アルキル鎖の熱分解によって生成する水素ラジカルやアルキルラジカルが水素供与体として作用し、2,4,6-T₃CPのフェノキシラジカル化が抑制される可能性が考えられた。

二つ目の予想抑制メカニズムは脱塩素化の促進である。本研究において、DEHPの混合率増加につれて、より塩素置換数の少ないMCPs及びphenolの生成が確認された。熱化学反応において塩素原子はラジカル置換反応を受けやすく、水素ラジカルやアルキルラジカルが反応開始剤となって容易に脱塩素化が起こる。PCPsの焼却によって生成するPCDD/Fs異性体は出発物質の種類によってある程度決まっており、低塩素化フェノールからはT₄CDDsは生成しない。このことから、DEHPの混合によって脱塩素化反応が優位となり、T₄CDDsの生成量が減少した可能性が考えられた。本研究ではDEHPの混合によってDCDFの生成量が増加したが、

であった。一方、側鎖炭素数が 8 の DOP を混合した場合に最も抑制率が高く、その抑制率は 67.4%であった。フタル酸エステルの側鎖炭素数が増加するにつれて抑制率は大きくなる傾向が認められた。これは、共存する炭素鎖の量が増えることで分解によって生成する水素ラジカルやアルキルラジカルの量が増大したためと考えられた。このことから、共存有機物による PCDD/Fs 抑制効果は炉内に共存する炭素鎖の量に影響を受ける可能性が示唆された。

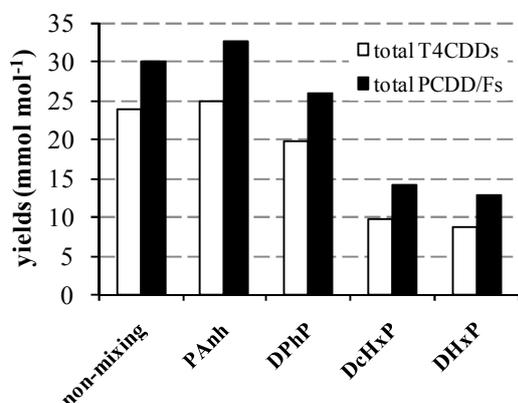


Fig. 7. Total yields of T₄CDDs and PCDD/Fs during combustion of 2,4,6-T₃CP with phthalate esters or phthalic acid anhydride at 650°C. Mixing ratio of phthalate esters was 1% in molar ratio.

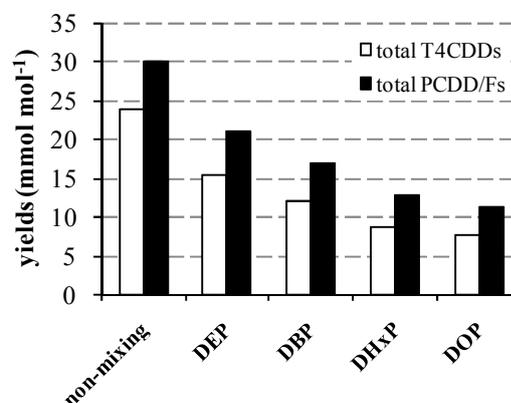


Fig. 8. Total yields of T₄CDDs and PCDD/Fs during combustion of 2,4,6-T₃CP with straight-chain phthalate esters at 650°C. Mixing ratio of phthalate esters was 1% in molar ratio.

3. 3. 直鎖炭化水素によるダイオキシン類生成抑制効果に及ぼす鎖長の影響

フタル酸エステルの混合によってダイオキシン類の生成量が減少すること、その抑制作用はフタル酸エステルの分子内構造のうち側鎖に起因しノルマルアルカンを側鎖に持つフタル酸エステル類で抑制効果が大きいこと、さらに側鎖が長いほど抑制効果が大きいことを報告した。このことから分子構造内に炭化水素鎖を持つ化合物は同様の効果を発揮する可能性が考えられた。炭素鎖を分子構造内にもつ化合物は数多くあるが、もっとも単純な鎖状炭化水素は重油の主成分であり、焼却炉の立ち上げ、温度維持の際に燃料として大量に焼却炉に投入されるため、共存有機物として影響を検討すべき物質であると考えられる。

まず重油成分中に多く含まれている n-pentacosane(C25)に着目し、500-850°Cでの焼却過程におけるフェノール類からのダイオキシン類生成反応に及ぼす炭化水素の影響を検討した。さらに、鎖長の異なる炭化水素を混合して実験を行い、炭素鎖長がダイオキシン類生成抑制作用に及ぼす影響についても検討した。

C25を混合した場合も T₄CDDsをはじめとする高塩素化 PCDD/Fs のピーク面積が減少し、phenol や MCPs といった 2,4,6-T₃CP の脱塩素化体が新たに検出された。これは DEHP を混合した場合と同様の傾向であった。また、2,4,6-T₃CP の単独焼却では検出されないが、C25 を混合した場合に検出された化合物は DEHP を混合した場合のそれとほぼ同様であった。このことから、フタル酸エステルの共存による PCDD/Fs 生成抑制と C25 の共存によるそれは同じメカニズムによるものと考えられた。低塩素化フェノールなどの脱塩素化体の増加が認められたが、この塩素原子は水素ラジカルやアルキルラジカルによって引き抜かれ、塩化水素や塩素化炭化水素として排出されたと考えられた。しかし、本研究における分析条件では短鎖の塩素化炭化水素などの低沸点化合物は分析できなかった。

2,4,6-T₃CP に C25 をモル比で 1%及び 10%混合した場合、または混合しない場合について焼却実験を行った。出発物質の残存率及び主生成物である T₄CDDs の生成量を Fig. 9 に示した。

2,4,6-T₃CP の焼却時に C25 を混合した場合もフタル酸エステルを混合した場合と同様、T₄CDDs の生成量

が減少した。650°Cにおける抑制率はC25を1%混合した場合で約35%、10%混合した場合で約85%であった。C25の混合によるPCDD/Fs抑制率はDEHPを混合した場合と比べて同等か若干低い程度であった。DEHPの側鎖炭素数は合計で16であり、C25のほうが多い。直鎖アルキルエステルを混合した場合に炭素鎖が長いほうが高い抑制率を示す傾向から、抑制率は共存する炭素量に依存する可能性を示したが、この結果はその予想とは異なる結果であった。DEHPは炭素鎖がエステル結合で結合しているため反応性が高く、分解が起りやすい。また、DEHPはアルキル鎖が二つに分かれており、それぞれの炭素数は8である。炭化水素は鎖長が短いほど分解反応が進みやすいので、これら二つのことからDEHPの炭素鎖のほうが分解しやすいと考えられた。2,4,6-T₃CPの二量体化反応に対して長鎖炭化水素が作用するとは考えにくく、短鎖アルキルもしくは水素の状態では反応に関与する可能性が高い。そのため、共存有機物によるPCDD/Fs生成抑制作用に対しては炭素鎖の量に加えてその分解の起りやすさも影響する可能性が考えられた。

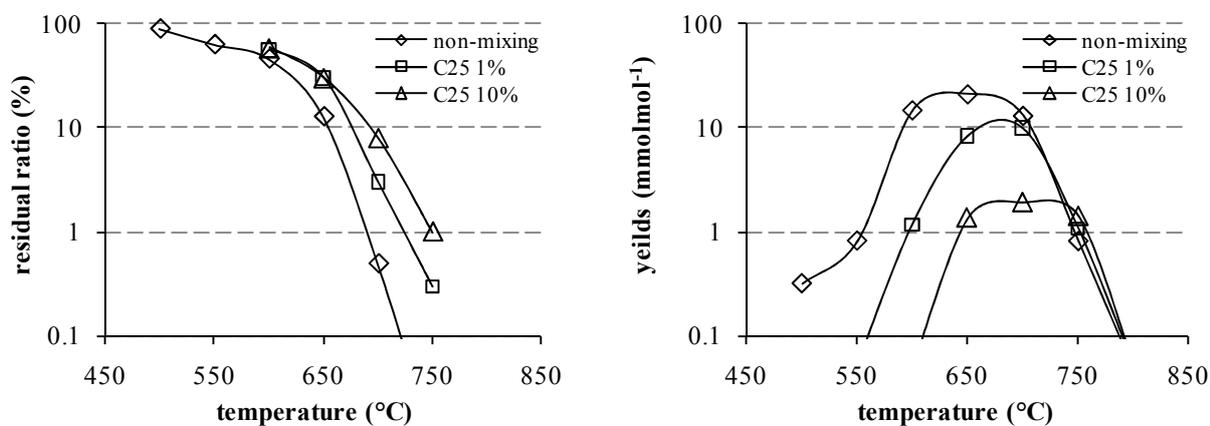


Fig. 9. Residual ratio of 2,4,6-T₃CP (A) and total yields of T₄CDDs (B) during combustion of 2,4,6-T₃CP with or without C25, as a function of temperature.

C25の混合によってPCDD/Fsの生成量が減少することを示したが、n-アルカンもフタル酸エステルの場合と同様、アルキル鎖の長さの影響を大きく受けることが予想される。そこで、n-アルカンのうち、炭素数15、20、25及び30の直鎖炭化水素を共存有機物として2,4,6-T₃CPに混合し、PCDD/Fs抑制効果に対するアルキル鎖長の影響について検討した。共存有機物の混合率はモル比で1%に統一して実験を行った。各試料を650°Cで焼却した際の2,4,6-T₃CPの残存率、T₄CDDs及びPCDD/Fsの生成量をFig. 10に示した。

炭素数15から25までは炭素鎖の長さによらずほぼ同程度のT₄CDDs抑制率であったが、炭素鎖が長いほうが若干抑制率が大きい傾向が認められた。しかし、炭素数が30になるとこの傾向は逆転し、抑制率は減少した。これは、炭素鎖が長いと気化・分解までに時間がかかるため、2,4,6-T₃CPが気化し、縮合反応が起こるまでに抑制効果を発揮する炭素鎖分解物が生成できなかったからであると考えられた。Fig. 10に示した実験では炭化水素の混合率をモル量で統一したが、この場合では炭素鎖の違いによって燃焼炉内に投入された重量及び炭素原子数が大きく異なるので側鎖の違いによる影響を正確に評価することは難しいと考えられた。そこで、混合量をモル量ベースから重量ベースに変更し、共存有機物の混合量を125 µgに統一して焼却実験を行った。この混合量はC15をモル比で約2.5%、C30では約1%混合した場合の混合量に相当する。各試料を650°Cで焼却した際の2,4,6-T₃CPの残存率、T₄CDDs及びPCDD/Fsの生成量をFig. 11に示した。

重量当たりのT₄CDDs抑制率は炭素鎖が短いほど大きい傾向が認められた。C30を混合した場合は41.4%であるのに対し、C15を混合した場合の抑制率は約91.9%で、実験を行った4つの炭化水素の中で最大となった。これは、炭素鎖が短いほうが気化・分解が速やかに起こり、水素ラジカルやアルキルラジカルなどの

PCDD/Fs 生成反応を抑制する物質が生成しやすいためと考えられた。結果は示していないが、炭化水素を単独で焼却した場合、炭素鎖の長さが長くなるにつれて残存率は大きくなり、分解が起こりにくいことが分かっている。また、Watanabeら(2000)が提唱した直鎖炭化水素の分解速度モデルを用いた計算では、C15の分解速度はC25に比べて約2.4倍である。分解の起こりやすい短鎖炭化水素ほど抑制効果が大きいことから、共存有機物の混合によるPCDD/Fsの抑制率は混合したアルキル鎖の重量もしくは炭素量よりも炭化水素の分解によって生成する水素ラジカルやアルキルラジカル量に大きく依存する可能性が示唆された。

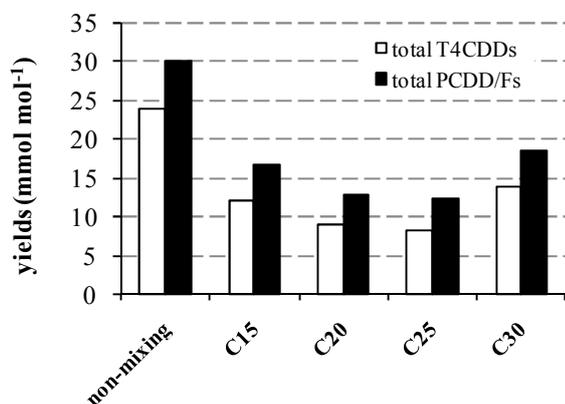


Fig. 10. Total yields of T₄CDDs and PCDD/Fs during combustion of 2,4,6-T₃CP with n-alkane at 650°C. The mixing ratio of 2,4,6-T₃CP and co-existent organic compounds were 100:1 by molar.

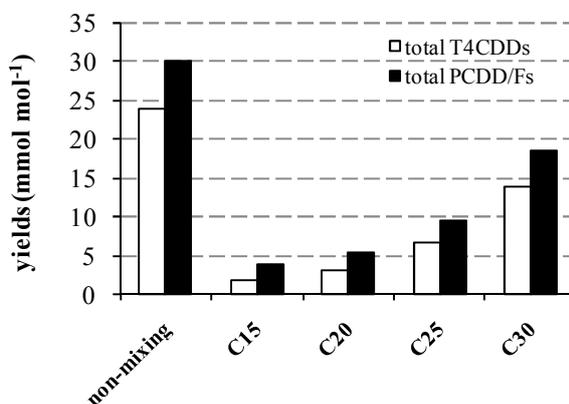


Fig. 11. Total yields of T₄CDDs and PCDD/Fs during combustion of 2,4,6-T₃CP with 125 µg of n-alkane at 650°C.

4. まとめ

本研究の結果から、焼却炉内に存在する重油などの有機物がフェノール類を前駆物質とする気相中でのPCDD/Fs生成を抑制している可能性が示唆された。分子内構造中にアルキル基を含む化合物はフタル酸エステル類やn-アルカンのほかにも界面活性剤など多くの物質があり、これらが焼却炉内に共存する場合にも同様にPCDD/Fsの抑制効果が発揮されると予想される。本研究で得られた共存有機物の影響に関する知見は実際の焼却炉内で起こっているダイオキシン類生成反応を解明する上で非常に重要であると考えられる。そのため、今後も本研究を基に、異なる構造をもつ有機物や有機物の焼却によって生成するガス状低分子化合物がダイオキシン類生成反応に及ぼす影響についても検討していく必要がある。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、資金面でのご支援をいただきました「公益信託エスぺック地球環境研究・技術基金」に深く感謝いたします。

引用文献

- George W.M. and Robert N.H., Pyrolysis of organic compounds containing long unbranched alkyl groups. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1984, 23, 288-294.
- Kaiser E.W., Rothschild G. and Lavoie G.A., Effect of fuel-air equivalence ratio and temperature on the structure of laminar propane-air flames. *Combust. Sci. Technol.* 1983, 33, 123-134.

- Saido K., Satomi M., Kirisawa M., Kuroki T., Kubo T., Watabe T. and Ikemura T., Studies on thermal decomposition of phthalic esters. I.: Thermal decomposition of bis (2-ethylhexyl) phthalate. *Yakugaku Zasshi-J. Pharm. Soc. Jpn.* 1977, 97, 479-485.
- Sidhu S. and Edwards P., Role of phenoxy radicals in PCDD/F formation. *Int. J. Chem. Kinet.* 2002, 34, 531-541.
- Watanabe M., Tsukagoshi M., Hirakoso H., Adschiri T. and Arai K., Kinetics and product distribution of n-hexadecane pyrolysis. *AICHE J.* 2000, 46, 843-856.

本助成研究に基づく成果

学会発表

- 1) 岸 智裕, 鈴木翔太, 河上強志, 小野寺祐夫
焼却過程におけるダイオキシン類の生成と抑制
第 52 回日本薬学会関東支部大会, 野田, 2008 年 10 月
- 2) 岸 智裕, 鈴木翔太, 河上強志, 小野寺祐夫
焼却過程でのダイオキシン類生成抑制に寄与する共存有機物の化学構造
フォーラム 2008 : 衛生薬学・環境トキシコロジー, 熊本, 2008 年 11 月
- 3) 高木麻衣, 岸 智裕, 鈴木翔太, 河上強志, 小野寺祐夫
低塩素化フェノール類の熱分解によるダイオキシン類生成に及ぼす共存有機物の影響
日本薬学会第 129 年会, 京都, 2009 年 3 月
- 4) 岸 智裕, 鈴木翔太, 河上強志, 武田 健, 小野寺祐夫
塩素化フェノール類の焼却過程におけるダイオキシン類生成反応に及ぼす炭化水素化合物の影響
第 18 回環境化学討論会, つくば, 2009 年 6 月
- 5) Tomohiro Kishi, Shota Suzuki, Tsuyoshi Kawakami, Ken Takeda and Sukeo Onodera
Suppression of PCDD/Fs formations by addition of hydrocarbons during combustion of chlorinated phenols
DIOXIN 2009: 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs), Beijing, Aug. 2009.
- 6) 岸 智裕, 江川隼人, 鈴木翔太, 武田 健, 小野寺祐夫
焼却過程におけるダイオキシン類の共存有機物による生成抑制効果 : 炉内酸素濃度の影響
フォーラム 2009 : 衛生薬学・環境トキシコロジー, 沖縄, 2008 年 11 月 (発表予定)

投稿論文

- 1) Tomohiro Kishi, Toshinori Shinkura, Shota Suzuki, Tsuyoshi Kawakami, Ken Takeda and Sukeo Onodera, Suppression of PCDD/Fs formation because of the presence of DEHP during the combustion of 2,4,6-trichlorophenol. *Chemosphere* (投稿中)