

[自主研究]

燃焼による発生ダイオキシン類の組成解析

昆野信也 杉崎三男 竹内庸夫 唐牛聖文 蓑毛康太郎

1 目的

本研究は環境大気中のダイオキシン類の起源が、主として廃棄物焼却に由来するとの観点から、各種の焼却炉排ガス中のダイオキシン類のパターン解析を行なうと共に、一般廃棄物に占めるプラスチックの種類の多さに着目して、各種プラスチックの燃焼実験を実施して、発生ダイオキシン類のパターンを検討することを目的とする。

前年には燃焼実験装置の試作と、ダイオキシン類の同族体分布型解析に用いる照合原型の作成を目的に掲げたが、燃焼実験において、同じ素材を「ばい焼」するか「着火燃焼」させるかで大きく分布型が異なることが見出され、環境大気で観測される多くの型は、いくつかの代表素材のばい焼と燃焼の結果をそれぞれ重みづけ合成すれば、ほぼ近似できる見通しとなった。この場合、発生ダイオキシン類の捕捉が正確でないと重みづけ合成は無意味となるので、試作した装置の回収系には再検討を必要としている。またこれと同時に、生成メカニズムを考察する立場からは、ダイオキシン類に併せて、クロロフェノール類、クロロベンゼン類を分別定量する必要もあるし、将来的には単品試薬を用いての塩素化実験も実施する方向で、装置の改善と実用化試験を行なう。

2 方法

2.1 燃焼実験装置の改良

前年度は装置を開発し、塩化ビニル材料等の燃焼実験を行なったが、ダイオキシン類の捕捉において、発生煤を濾紙捕集しただけでは4塩素化物に欠損を生じていることが判明した。そこで回収系全体を見直し、濾紙の後段に石英ウールのバックアップトラップを設け、吸収液にはヘキサソル洗浄水を用い、ここまですべてをダイオキシン類捕集区分とした。またつづく吸着塔は2段構成として、前段にXAD樹脂、後段に活性炭を用いることとした。

2.2 実験装置の転用

塩化水素によるベンゼンの気中塩素化の可能性を探る実験のため、装置に若干の手直しを行なった。燃焼皿に白金皿を重ね、これを加熱して反応炉とする。試料は溶媒を介してスポイトで反応炉へ回分投入する。回収系としては、濾紙ホルダーとウールトラップの代替にガラス管を用い、ガス流を燃焼室から直接吸収液に導く。

3 結果

3.1 燃焼実験によるダイオキシン類の生成

試料(mg)	生成量(ng)			
	fum.D	fum.F	bur.D	bur.F
st.300	30	15	1.7	3.4
st.200&vc.100	85	40	1.5	9.4
st.100&vc.200	68	61	3.0	29
vc.300	23	68	2.3	38

スチロール樹脂と塩化ビニル樹脂を合計300mgとして、混合比を変えて軟質ポリエチレンで包み、400℃で共融させたが、ばい焼(fum.)ではDDが総量として樹脂量の0.1~0.2ppm、DFも同様のレベルで生成した。この同じ物を着火燃焼(bur.)させると、DDは90~98%が失われる。DFも失われるが44~77%で、結果的には燃焼パターンと呼ばれる組成を示すようになる。

3.2 ばい焼生成物としてのクロロベンゼン類

PETとサランの共融(400℃)におけるばい焼生成物ではクロロベンゼン類が注目される。サラン単独でばい焼した場合、熱分解生成物としてDCB、TCBは相当量検出されるが、4~6塩素化物は検出されない。しかるにPETと共融すると、DCB、TCBはかなり余分に生成するし、4~6塩素化物の生成も認められる。つまり、サラン由来の塩化水素によるPET由来のベンゼン環の多塩素化が示唆されている。

3.3 ベンゼンの塩素化実験

塩酸・エタノール(1:4)1mLにベンゼンを計画量混合したものを、数十回にわけて反応炉に投入した。炉温400℃での生成物は、3~6塩素化物の総量でベンゼンの46ppmであり(最高値)、生成比率は概ね5:4:3:1であった。

4 今後の研究方向等

ダイオキシン類の骨格や断片に相当する化合物について、個々の塩素化過程を切り離して観測する方法が見出されたので、これを活用して、同族体分布型を示す由来となる塩素化と脱塩素化の競合について検討する。