

報 告

プラスチックの燃焼による多環芳香族炭化水素の生成

辰 市 祐 久 岩 崎 好 陽 泉 川 碩 雄

1 はじめに

大気中の多環芳香族炭化水素（以下、「PAH」と記する）は、自動車排ガス等の移動発生源や燃焼施設の排ガス等の固定発生源からの排出が知られている。

固定発生源の内、都市ごみの焼却炉からPHAが多く生成しており、特に安田らは都市ごみに含まれる廃プラスチック類の混入率が増加するに従い、排ガス中のPAH濃度が高くなることを指摘している。

ただし、廃プラスチックの種類とPAHの関係については明らかにされておらず、わずかにR.A.Hawley-Fedderらによって、塩化ビニル、ポリスチレンについての調査がある程度であった。

そこで本報告では、窒素又は純粋空気を通して都市ごみに混入してくると思われる8種類のプラスチック片を電気炉内で加熱燃焼し、排ガス中のPAHを測定した結果について述べる。なお、排ガス中のPAHは、大部分が気体状であるため、吸着剤としてXAD樹脂又はウレタンフォームを用いて抽出、分析する方法があるが、今回はEPA-Method 5に基づく固体吸着法で採用している吸着剤のTENAXを用い、n-ペンタンで抽出する方法とした。

2 実験方法

(1) プラスチック試料

硬質及び軟質塩化ビニル、ベークライト、ポリスチレン、発泡スチロール、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリルの市販の製品を数mm角に裁断して用いた。

(2) 加熱装置

図1に示すように、電気炉に管径2cmの硬質ガラス管を通し、清浄空気又は窒素ガスを流速100~150ml/minで通過させながら、ポート上にプラスチックを乗せ、電気炉の中央付近まで導入した。炉温を150℃→300℃→

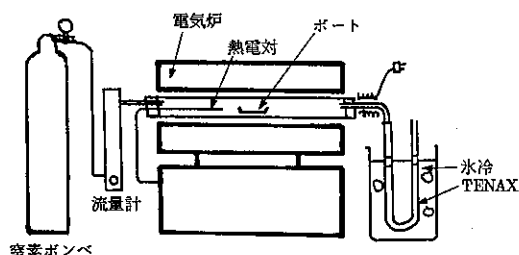


図1 プラスチックの加熱及びガス吸着装置

600℃と一定のプログラムにより上昇させた。硬質ガラス管の出口にTENAX0.5gを充填したU字ガラス管をつなぎ、冷却してPAHを吸着した。

なお、炉温の上昇に対するプラスチック分解ガスの発生状態を知るため、プラスチックと同条件で炉温を上昇させ、排ガスを全炭化水素（T-HC）計に導入し、前もって分解ガスの発生を把握した。ここで用いたTENAXは、窒素を0.2ℓ/minで流しながら、エージング装置内で240℃、4時間保持し、U字ガラス管の両端を密封して保管後使用した。

(3) 試 薬

TENAXからの抽出には、関東化学製のn-ペンタンを用い、カラム溶出用には、和光純薬製残留農薬分析用のn-ヘキサン、ベンゼン、メタノールを用いた。カラム分離用のシリカゲルは、和光純薬製ワコーゲルC-100を130℃で1昼夜加熱により活性化して使用した。

(4) 分 析

TENAXをU字ガラス管より取り出し、n-ペンタンを約150cc用いて、超音波抽出を約40分間行った。n-ペンタン溶液をろ過後、分液ロートを使って1N水酸化ナトリウム、10%硫酸、水で洗浄した。更に、窒素ガスでn-

ペンタンを蒸散後、*n*-ヘキサンを1ml添加した。シリカゲル10gを管径1cm、長さ約30cmのガラス管に*n*-ヘキサンを使って充填し、*n*-ヘキサン溶液をシリカゲル上端に添加した。PAHとその他の化学物質の分離は4種類の溶剤 (Fr.1 *n*-ヘキサン, Fr.2 *n*-ヘキサン:ベンゼン1:1, Fr.3 ベンゼン, Fr.4 ベンゼン:メタノール1:1) を用いて、4段階のフラクションに各成分を分離した。Fr.2のフラクション成分を1mlに濃縮後、ガスクロマトグラフ (以下、「GC」と記す) 及びガスクロマトグラフ・質量分析計 (以下、「GC-MS」と記す) によってPAHの定性定量を行った。

(5) GC及びGC-MSの測定条件

GCはHEWLETT PACKARD 製5890Aを使い、以下の条件で測定した。

分離カラム DB-5、膜厚0.25 μ m、内径0.25mm、長さ30m

検出器 FID

カラム温度 70°C(1min)-200°C(5°C/min)-300°C(6°C)

注入部温度 250°C

試料注入方法 スプリットレス

注入量 1 μ l (オートサンブラ注入)

キャリアーガス ヘリウム 2ml/min

GC-MSのMS部分にはHEWLETT PACKARD 製5970を用い、GCの型及び条件は上記とほぼ同様とした。MSの条件は

イオン化電圧 70 eV イオンマルチ電圧 1800 V

3 結 果

電気炉内でプラスチックを加熱し、排ガスを連続式炭化水素計で測定した場合の炭化水素が発生した温度を表1に示した。また、一つの事例として、27mgの軟質塩化ビニルを空气中で加熱したときの炉内温度と炭化水素濃度の経時変化を図2に示した。炭化水素濃度が最も高いときの温度とPAHの発生温度は必ずしも一致しないと思われるが、さらに高温の状態まで排ガスをTENAXに吸着しているため、生成した大部分のPAHは捕集されたと考えられる。

各プラスチックから高い濃度で炭化水素が発生する温度は、空气中と窒素ガス中を比べると、窒素ガス中の方が全般に高い傾向を示していた。空气中では、酸化分解

を受けやすいプラスチックが低温側で炭化水素を発生したと思われる。塩化ビニル等の炭化水素のピークが二つ以上あるものは、低い温度側でのピークは可塑剤の添加剤によるものと思われる。

表2にGC-MSで定性し、GCによって定量したプラスチック単位重量当たりのPAHの測定結果を示す。

プラスチック類の中の、硬質及び軟質の塩化ビニルを空气中、窒素ガス中の両方で加熱したときに、そのどちらからも多くの種類のPAHが生成した。また同時に、そのPAHの濃度も高く検出された。硬質塩化ビニルから発生するPAHは、空气中、窒素ガス中とも種類や濃度のオーダー値に大差がなく、PAHは塩化ビニル自体の

表1 プラスチックから炭化水素が発生した温度
単位(°C)

プラスチック	窒素中 (100ml/min)		空气中 (100ml/min)	
	温度範囲	ピーク温度	温度範囲	ピーク温度
硬質塩化ビニル	240~300 300~500	290 490	360~540	400
軟質塩化ビニル	270~380 400~500	330 460	230~300 380~550	270 420
ベークライト	370~600	440	300~560	500
ポリスチレン	350~500	460	250~600	400
発泡スチロール	410~520 580~600	470 580	350~480	400
ポリプロピレン	350~550	420	210~300 600	270 600
ポリエチレン	320~500	470	330~510	390
アクリル	300~430	390	260~520	300

*1) ピークが二つあるものは2段で表示

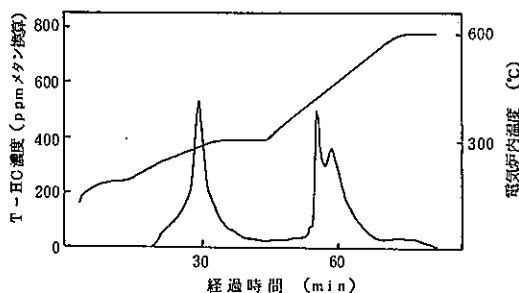


図2 軟質塩化ビニルを空气中で加熱した時の温度上昇曲線とT-HC濃度

表2 プラスチック燃焼排ガス中のPAH分析結果

単位 (μg/g)

P A H	硬質PVC		軟質PVC		ベークライト		ポリスチレン		発泡スチロール		ポリプロピレン		ポリエチレン		アクリル	
	AIR	N ₂	AIR		AIR	N ₂	AIR	N ₂	AIR	N ₂	AIR	N ₂	AIR	N ₂	AIR	N ₂
Naphthalene	720	1300	570		18	-	18	-	92	93	-	-	78	-	-	-
2-Methyl naphthalene	340	970	330		31	-	-	-	33	-	-	23	31	-	-	-
1-Methyl naphthalene	400	750	300		220	-	11	-	33	-	12	-	34	-	-	-
Diphenyl	250	270	110		-	-	76	-	26	29	94	540	28	11	-	-
1,3-Dimethyl naphthalene	130	240	89		14	-	-	-	13	-	-	-	7	-	-	-
1,4-Dimethyl naphthalene	130	250	81		18	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,5-Dimethyl naphthalene	120	170	81		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dimethyl naphthalene	150	180	95		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthene	120	170	67		-	-	7	-	15	120	-	-	19	89	-	-
Fluorene	220	270	140		5	-	6	-	-	-	-	-	9	-	-	-
Phenanthrene	360	340	270		5	13	150	-	170	25	-	-	28	28	-	-
Anthracene	120	120	67		10	39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Phenyl naphthalene	85	91	56		-	13	2100	140	-	-	-	-	-	22	-	-
2-Methyl anthracene	75	73	40		19	52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9-Methyl anthracene	68	-	28		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	60	-	42		-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyrene	38	110	56		5	23	37	-	-	-	-	4	-	-	-	-
1,2-Benzo fluorene	210	620	130		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (a) anthracene	25	-	14		-	-	-	-	-	-	20	200	-	-	-	-
Chrysen	93	45	35		-	-	-	-	-	-	5	22	-	-	-	-
Benzo (b) fluoranthene	-	-	-		-	-	810	640	-	-	-	-	-	28	-	-
Benzo (k) fluoranthene	-	-	-		-	-	18	-	-	-	-	10	-	-	-	-
Benzo (e) pyrene	-	-	-		-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (a) pyrene	-	-	-		-	-	17	47	-	-	-	-	-	-	-	-
Perylene	-	-	-		-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,5,6-Dibenzo anthracene	-	-	-		-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (ghi) perylene	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*1) (ー) は未検出

熱分解の過程で生成すると思われる。

次いでPAHが比較的多く検出されたのは、ポリスチレンであり、窒素ガス中より空気の方がPAHの生成濃度が高かった。特に空気中における1-フェニルフラレンが高濃度で検出された。また、他のプラスチックに比べ、空気中及び窒素ガス中とも、ベンゾ (b) フルオランテン等の高分子のものが比較的多く検出された。更にポリスチレンや発泡スチロールでは、GC-MSで同定されなかった成分がGCのチャート上に多数あり、これらは、表2以外のPAHも多く生成していたと見られる。

ベークライトは、空気中でナフタレン等の比較的低分

子の物を多く生成していた。

都市ごみのプラスチックの中に混入する割合の高いポリエチレン、ポリプロピレンでは、検出されたPAHの種類が他より少なく、濃度も低くなり、特に空気中では高分子の成分が少ない。

アクリルでは、空気中、窒素ガス中ともPAHがほとんど検出されなかった。

なお、今回の報告では高分子のPAHはあまり検出されていない例が多かったが、さらに感度の高い蛍光分光検出器を備えた高速液体クロマトグラフを使用して分析を行う予定である。

参考文献

- 1) 泉川碩雄ら：ディーゼル自動車排ガス中の多環芳香族炭化水素について—エンジンダイナモメーターによる調査—, 東京都環境科学研究所年報1990, p.3~10.
- 2) 泉川碩雄ら：ガソリン自動車の排気浄化対策による排出ガス中の多環芳香族炭化水素の変化, 東京都環境科学研究所年報1989, p.24~35.
- 3) 安田 憲二ら：都市ごみ焼却に伴うPAHの排出挙動 (I), 第26回大気汚染学会講演要旨集, p.418 (1985).
- 4) 太田正雄ら：固定発生源から排出されるPAH濃度 (II), 第26回大気汚染学会講演要旨集, p.419 (1985).
- 5) 安田憲二ら：都市ごみ焼却に伴うPAHの排出挙動 (II), 第27回大気汚染学会講演要旨集, p.357 (1986).
- 6) R.A.Hawley-Fedder, M.L.Parsons : Products Obtained during Combustion of Polymers under Simulated Incinerator Conditions II Polystyrene, Journal of Chromatography., 315, p.201~210 (1984).
- 7) R.A.Hawley-Fedder, M.L.Parsons: Products Obtained during Combustion of Polymers under Simulated Incinerator Conditions III Polyvinyl Chloride, Journal of Chromatography., 315, p.211~221 (1984).
- 8) P.W.Jones, R.D.Giammar : Efficient Collection of Polycyclic Organic Compounds from Combustion Effluents, Environmental Science & Technology., 10, 8, p.806~809 (1976).