

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	藤 森 崇
論文題目	都市ごみ焼却飛灰中の微量金属による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構の解明		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、都市ごみ焼却施設からの芳香族有機塩素化合物の排出制御技術の開発に資するため、都市ごみ焼却飛灰における芳香族有機塩素化合物の生成機構について研究した成果をとりまとめたものである。特に、飛灰に存在する微量金属が芳香族有機塩素化合物の生成に及ぼす影響を多方面より追求した成果をまとめたものであって、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、関連する先行研究を調査・分析すると共に、本論文の背景と目的を述べている。</p> <p>第2章では、実飛灰を用いた基礎実験により、芳香族有機塩素化合物の生成因子として重要な主要塩素源が無機塩（塩化カリウムおよび塩化ナトリウム）であること、および共存する微量な金属が芳香族有機塩素化合物生成促進の大きな潜在力を有していることを示した。具体的には、実飛灰中に含まれる金属種から銅、鉄、鉛、亜鉛の4種を研究対象金属として選択し、その酸化物、塩化物、また硫化物などがもたらす飛灰中芳香族有機塩素化合物生成量への影響を実験的に評価した。芳香族有機塩素化合物の生成量および標準化同族体分布パターンを階層的クラスタ分析により解析することにより、芳香族有機塩素化合物の生成に対する寄与を類別し、最大の生成量と高塩素化能を有する塩化銅 (II) を含むグループから、生成阻害効果および低塩素化能を有する鉛および亜鉛の酸化物を含むグループまでの5グループを同定した。</p> <p>第3章では最も強い芳香族有機塩素化合物生成促進作用を示したグループに属する塩化銅 (II)、アタカマイトおよび硫化銅 (II) の3種類の金属化合物に注目し、それらを1種類のみ含む模擬飛灰を作成して加熱実験を実施し、模擬飛灰中での関連元素のX線吸収微細構造を温度依存的に測定することにより、銅および塩素（硫化銅においては硫黄も含む）の物理化学的存在形態および分子レベルでの配位環境の変化を把握し、各化合物による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構を明らかにした。塩化銅 (II) は、約300℃において塩化銅 (I) へ還元されることにより塩素を放出し、この塩素により芳香環および鎖状の炭素が直接塩素化される機構を見出した。アタカマイトは約220℃までに酸化銅 (II) への酸化反応を完了し、この反応によって放出される塩素が芳香環および鎖状の炭素を直接塩素化することを明らかにした。また、硫化銅 (II) は固相中無機塩との反応性が高く、200 - 300℃の温度域において中間生成物としての塩化銅 (II) を形成し、この塩化銅 (II) が塩化銅 (I) に還元される反応により塩素を放出し、間接的に炭素を塩素化する機構を有していることを見出した。</p>			

第4章では、塩化銅(II)のグループに次いで強い芳香族有機塩素化合物生成促進能を示したグループに属する塩化鉄(III)に注目し、塩化鉄(III)のみを添加した模擬飛灰を用いて加熱実験を実施、模擬飛灰中での関連元素のX線吸収微細構造を温度依存的に測定することにより、鉄および塩素の物理化学的存在形態および分子レベルでの配位環境の変化を把握し、芳香族有機塩素化合物の生成促進機構を明らかにした。飛灰中芳香族有機塩素化合物の生成量が増加する300から400℃の温度域において、塩化鉄(III)のオキシクロリネーション反応による炭素網の塩素化が進行し、固相中芳香族有機塩素化合物の生成を強力に促進することを明らかにした。これらの発見は、鉄のK吸収端拡張X線微細構造振動を解析することにより得られたものであり、本解析手法が鉄の化学形態の把握に有効であることを示した。

第5章では、対象金属を1種のみ含む模擬飛灰(単独添加系)での実験成果を受けて、銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物を同時に混合した模擬飛灰(混合系)および実飛灰を用いて芳香族有機塩素化合物生成促進特性を実験的に検討し、各金属種が芳香族有機塩素化合物生成に及ぼす効果を明らかにしている。すなわち、飛灰中亜鉛は芳香族有機塩素化合物の生成阻害作用を有し、鉛は化学形態の存在割合により生成に対する効果が異なることが分かった。飛灰中の銅および鉄はその化学形態が変化する主な温度域が異なること、銅と鉄(さらには可能性として亜鉛)による複合金属塩化物が形成される可能性を示した。また、模擬飛灰中芳香族有機塩素化合物濃度が最大になる300℃付近での芳香族有機塩素化合物の生成促進の鍵は、約300℃において複合金属塩化物から放出される塩素による芳香環および鎖状炭素の直接塩素化であることを提案した。単独添加系と混合系における実験結果を総合することにより、銅および鉄による炭素の直接塩素化機構が飛灰中芳香族有機塩素化合物の生成に寄与する最も重要な機構であること、実飛灰中では銅および鉄が単独で化学的反応を進行させるだけでなく、銅と鉄が複合金属塩化物を構成し芳香族有機塩素化合物の生成を促進する機構が併存している可能性を示した。

第6章は総括および展望であり、本論文で得られた成果について要約し、今後の研究の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、都市ごみ焼却施設からの芳香族有機塩素化合物の排出制御技術の開発に資するため、都市ごみ焼却飛灰における芳香族有機塩素化合物の生成機構を解明している。本研究によって得られた主な成果は次のとおりである。

1. 飛灰中に含まれている金属種から銅、鉄、鉛、亜鉛の 4 種を研究対象金属として選択し、その酸化物、塩化物、また硫化物などがもたらす固相中芳香族有機塩素化合物生成量および生成促進効果を実験的に評価するとともに、統計的解析手法を用いて、生成促進効果の強さに応じて 5 グループに類型化した。
2. 最も強い芳香族有機塩素化合物生成促進作用を示したグループに属する塩化銅 (II)、アタカマイト、硫化銅 (II) の 3 種類に関して、X 線吸収微細構造を利用して、銅および塩素 (硫化銅においては硫黄も含む) の物理化学的存在形態および分子レベルでの配位環境の変化の温度依存性に明らかにし、それぞれの形態の金属による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構を明らかにした。
3. 塩化銅 (II) に次いで強い芳香族有機塩素化合物生成促進作用を示した塩化鉄 (III) による炭素の塩素化機構を X 線吸収微細構造などを測定することにより、明らかにした。飛灰中芳香族有機塩素化合物の生成量が増加する 300 から 400 °C の温度域において、塩化鉄 (III) のオキシクロリネーション反応により炭素網の塩素化が進行し、この反応が固相中芳香族有機塩素化合物の生成を強力に促進していることを明らかにした。また、鉄の K 吸収端拡張 X 線微細構造振動を解析することが鉄の化学形態の把握に有効であることを示した。
4. 飛灰中亜鉛は芳香族有機塩素化合物の生成阻害作用を有し、鉛は化学形態の存在割合により生成に対する効果が異なることを明らかにした。
5. 銅および鉄の化学形態変化により放出される塩素による炭素の直接塩素化機構が飛灰中芳香族有機塩素化合物の生成に寄与する最も重要な機構であること、飛灰中の銅および鉄はその化学形態が変化する主な温度域が異なること、すなわち、銅と鉄では芳香族有機塩素化合物生成を促進する温度域が異なることを明らかにした。また銅と鉄が共存する場合には銅と鉄 (さらには可能性として亜鉛) による複合金属塩化物が形成され、複合金属塩化物が芳香族有機塩素化合物生成を促進する可能性を示した。

以上要するに本論文は、模擬および実都市ごみ焼却飛灰を用いて、飛灰中に共存する微量の銅、鉄、鉛、亜鉛等に着目し、芳香族有機塩素化合物の生成促進機構を検討した成果を取りまとめており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認めた。また、平成 22 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。