

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

2010年

藤森 崇

目次

第 1 章	序論	1
1.1	都市ごみ焼却飛灰中における芳香族有機塩素化合物の生成	1
1.2	微量金属のはたらき	3
1.3	X線吸収微細構造による研究	4
1.4	研究の目的および本論文の構成	5
第 2 章	銅、鉄、鉛、亜鉛の化学形態による影響の定量的評価	7
2.1	はじめに	7
2.2	実飛灰中主要塩素源である無機塩の同定とその影響評価	7
2.2.1	導入	7
2.2.2	試料および芳香族有機塩素化合物の定量	8
2.2.3	塩素の NEXAFS 測定および解析	10
2.2.4	実飛灰中の芳香族有機塩素化合物濃度	13
2.2.5	実飛灰中の主要塩素源の化学形態	13
2.2.6	無機塩の影響	14
2.3	銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物および酸化物	16
2.3.1	導入	16
2.3.2	実飛灰および金属添加模擬飛灰の加熱実験	16
2.3.3	多変量解析	18
2.3.4	芳香族有機塩素化合物の生成量および平均塩素化数	18
2.3.5	金属化合物のグループ分け	21
2.3.6	都市ごみ焼却飛灰の同族体分布パターン	25
2.3.7	実飛灰中微量金属による影響評価	27
2.4	銅、鉄の硫化物	34
2.4.1	導入	34
2.4.2	模擬飛灰と加熱実験の概要	35
2.4.3	銅および鉄の硫化物による影響評価	35
2.5	固相中微量金属による気相中 Aromatic-Cl _s に対する生成影響	37
2.5.1	導入	37
2.5.2	気相中低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム測定	38

2.5.3	実飛灰再加熱により生成する気相中低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム変化	39
2.5.4	固相中銅、鉄、鉛、亜鉛の気相中クロロベンゼン類生成の時間変化に与える影響評価	39
2.6	おわりに	45
第3章	銅による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構	46
3.1	はじめに	46
3.2	塩化銅(II)	46
3.2.1	導入	46
3.2.2	実験試料および方法	48
3.2.2.1	模擬飛灰	48
3.2.2.2	銅の in situ XAFS 測定および解析	48
3.2.2.3	塩素の NEXAFS 測定・解析	54
3.2.2.4	有機物および無機物による塩素の NEXAFS の区別 ..	54
3.2.2.5	放射光による in situ XRD 測定および解析	55
3.2.2.6	フーリエ変換赤外分光法	56
3.2.2.7	未燃炭素量の測定	57
3.2.3	結果および考察	57
3.2.3.1	塩化銅(II)による直接塩素化の証拠	57
3.2.3.2	塩化銅(I)および酸化銅(II)の影響評価	66
3.2.3.3	炭素消費	67
3.2.3.4	塩化銅(II)による生成促進機構	69
3.3	アタカマイト	70
3.3.1	導入	70
3.3.2	模擬飛灰および実験方法の概要	71
3.3.3	アタカマイトによる炭素の塩素化機構	73
3.4	硫化銅(II)	76
3.4.1	導入	76
3.4.2	模擬飛灰および実験方法の概要	76
3.4.3	硫化銅(II)による炭素の塩素化の証拠	76

3.4.4	硫化銅(II)による間接塩素化機構	83
3.5	おわりに	84
第4章	鉄による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構	85
4.1	はじめに	85
4.2	塩化鉄(III)	85
4.2.1	導入	85
4.2.2	模擬飛灰および実験方法の概要	86
4.2.3	鉄の in situ XAFS測定および解析	86
4.2.4	結果および考察	88
4.2.4.1	鉄の化学形態の温度変化	88
4.2.4.2	塩化鉄(III)のオキシクロリネーションによる炭素 の塩素化	92
4.2.4.3	鉄塩化物による表面複合酸化物の生成触媒サイクル	95
4.2.4.4	塩化鉄(III)による生成促進機構	96
4.3	おわりに	97
第5章	都市ごみ焼却飛灰中微量金属の役割	98
5.1	はじめに	98
5.2	亜鉛は芳香族有機塩素化合物生成を促進するか	98
5.2.1	導入	98
5.2.2	定量および定性実験の概要	99
5.2.3	X線光電子分光法による表面分析	99
5.2.4	実飛灰中の亜鉛の化学形態	100
5.2.5	亜鉛の影響評価	100
5.3	鉛の役割	105
5.3.1	導入	105
5.3.2	定量および定性実験の概要	106
5.3.3	実飛灰中鉛の化学形態	106
5.3.4	鉛の酸化物および塩化物の化学形態変化	108
5.3.5	飛灰中鉛の影響評価	110

5.4	混合状態における銅および鉄の役割	113
5.4.1	導入	113
5.4.2	定量および定性実験の概要	113
5.4.3	混合状態による芳香族有機塩素化合物の生成促進効果.....	114
5.4.4	混合時の塩素周辺環境の温度変化	118
5.4.5	混合時の銅の熱化学的挙動	121
5.4.6	混合時の鉄の熱化学的挙動および金属同士の結合による複 合的塩化物が存在する証拠	125
5.5	おわりに	131
第6章	本研究の総括および今後の研究展望	133
6.1	本研究の総括	133
6.2	今後の研究展望	135
	略記	138
	Supporting Information	140
S.1	X線吸収微細構造の原理および理論	140
S.2	GC/MS分析でのPCBsおよびCBzsの定量について	141
S.3	FeOClの作成方法	143
S.4	主成分分析の理論	143
S.5	階層的クラスター分析の原理	147
S.6	透過法用試料の最適重量の決定方法 Cuを例にして	149
	参考文献	151
	謝辞	165
	研究業績	167

第1章 序論

都市ごみ焼却処理場から発生するダイオキシン類に端緒を發し、人為的な燃焼プロセスからの芳香族有機塩素化合物の生成が今や世界的な社会・環境問題として憂慮されている。本章では芳香族有機塩素化合物の都市ごみ焼却処理場からの生成、一次燃焼後に捕集される灰への濃縮の問題を述べ、灰中の微量金属が芳香族有機塩素化合物生成を促進する点を指摘する。近年利用され始めたX線吸収微細構造による促進機構研究に触れ、課題点を炙り出し、本研究の目的を設定すると共に本論文の構成を示す。

1.1 都市ごみ焼却飛灰中における芳香族有機塩素化合物の生成

1977年のOlie *et al.*による報告¹⁾以来、都市ごみ焼却処理場(MSWI: municipal solid waste incinerator)はダイオキシン類の発生源のひとつとして認知され、人為的な燃焼プロセスから非意図的に発生するダイオキシン類に強い科学的・社会的関心が集まった²⁾⁻⁵⁾。近年に入り、都市ごみの一次燃焼後に巻き上げられるなどして移行し、施設内部の壁面や集じん装置などに集まった灰(飛灰: fly ash)に高い濃度のダイオキシン類をはじめとした芳香族有機塩素化合物が生成することが分かった。飛灰の発生量はごみ重量の約2-3%^{6),7)}と少ないが、ごみ焼却施設での主灰、飛灰、排ガスを合わせたダイオキシン類総排出量に占める飛灰中ダイオキシン類の割合は90%以上に達する場合もある^{8),9)}。以下、本論文では芳香族有機塩素化合物をAromatic-Cl_sと記し、芳香環に塩素の結合した有機塩素化合物全般の意味で用いる。特に本論文に関連の深いAromatic-Cl_sをFigure 1.1に示す。2,3,7,8-TCDD(図中のIにおいて2,3,7,8-位に塩素が結合したダイオキシン)は国際がん研究機関(IARC: international agency for research on cancer)により「人に対する発がん性がある」と評価されており、他のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン類(PCDDs: polychlorinated dibenzo-p-dioxins)、フラン類(PCDFs: polychlorinated dibenzofurans)、ビフェニル類(PCBs: polychlorinated biphenyls)の類縁化合物も毒性を持つとされている。クロロベンゼン類(CBzs: chlorobenzenes)およびフェノール類(CPs: chlorophenols)はダイオキシン類の前駆物質として知られ、ヘキサおよびペンタクロロベンゼンは残留性有機汚染

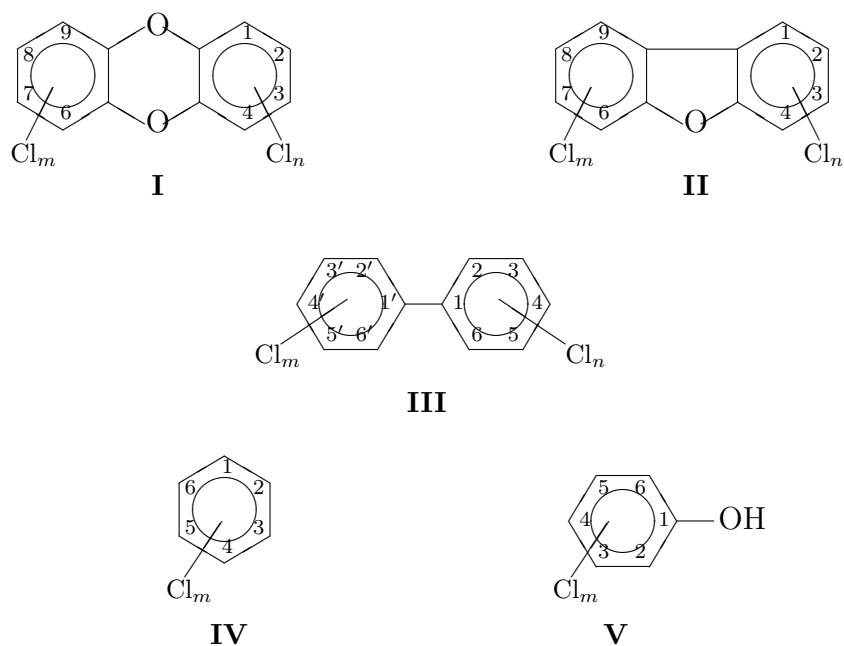


Figure 1.1 Some chlorinated aromatic compounds: polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs (I); polychlorinated dibenzofurans, PCDFs (II); polychlorinated biphenyls, PCBs (III); chlorobenzenes, CBzs (IX); and chlorophenols, CPs (V).

物質 (POPs: persistent organic pollutants) に挙げられてもいる。ここに挙げた Aromatic-Cl_s はほんの一部に過ぎず、Tuppurainen *et al.* による総説ではダイオキシン類前駆体だけでも 21 種類の Aromatic-Cl_s が候補として表示されている¹⁰⁾。また、都市ごみ焼却排ガスから発生する Aromatic-Cl_s の内、PCDDs、PCDFs、PCBs 由来の塩素が占める割合は 1.4 mol% 以下であるとの報告¹¹⁾ もあり、ダイオキシン類以外にも有害な Aromatic-Cl_s の排出が危惧される。包括的に捉えると、芳香環に塩素が結合した有機物 (すなわち、Aromatic-Cl_s) は知られている物質群以外にも、人体への毒性および環境に対する残留性・移動性を有している物質である潜在的な存在可能性がある。ある特定の有害化学物質への対応策を講じるための抑制方法の研究をする意義はあるが、新規の有害物質が発見される度に、新たな方策を模索する必要が生じてしまう。なぜ飛灰という固相において特異的に Aromatic-Cl_s が生成してしまうのか。どのような元素がその生成を助長するのか。Aromatic-Cl_s の生成をその原因から解明しなければ、場当たり的かつ対処療法的な抑制方法をとらざるを得ないといっても決して過言では

ない。したがって将来的に、人為的な熱処理過程での Aromatic-Cl_s 生成機構に関する根本的かつ科学的な知見が必要である。

1.2 微量金属のはたらき

とはいうものの、都市ごみ焼却飛灰中には実に多くの無数の元素が混在し、元素の化学形態も塩化物、酸化物、硫化物、炭酸化物などと多岐に渡っているため、Aromatic-Cl_s の主たる生成因子を特定することは容易ではない¹²⁾⁻¹⁷⁾。しかし、芳香族の骨格を形成する炭素、炭素と結合する塩素、また化合物によっては芳香環を架橋する酸素が、Aromatic-Cl_s 生成に関与する本質的な元素であることは間違いない。これらの元素に加えて、飛灰中の微量金属が生成を促進するはたらきを有していると考えられている^{5), 10), 18)-21)}。飛灰そのものの実験・分析に加えて、金属を添加し飛灰の組成に類似した試料を Aromatic-Cl_s の生成が非常に多くなる一次燃焼後の温度 (200-400) において一定時間加熱する実験が多く行われている^{18), 22)-24)}。そのような実験の中でも本論文に関連して、まず重要となるのは、複数の金属種に対する定量実験により Aromatic-Cl_s 生成促進能を比較評価した研究である。金属塩化物に関する比較は Halonen *et al.* や Oberg *et al.* による論文^{25), 26)}と、学会などの発表資料 (proceedings) の中に幾篇も見受けられる²⁷⁾⁻²⁹⁾。実飛灰中の金属量と Aromatic-Cl_s の濃度との関係を統計的に解析し、強い関連性のある金属を抽出した研究もある³⁰⁾。金属の塩化物以外の化合物の検討は少ないが、例えば酸化物³¹⁾および硝酸化物²⁵⁾に関する比較研究が存在する。これらの先行研究および発表資料から、金属塩化物に関しては固相中および気相中の Aromatic-Cl_s の生成のどちらに対しても銅、鉄、鉛、亜鉛、スズは生成促進能を有すると考えられ、ニッケル、クロム、水銀は生成促進の効果を持つ可能性がある。酸化物に関しては、銅に関してのみ Aromatic-Cl_s 生成を促進する触媒作用があるとほぼ断言出来る。銅以外の酸化物では、特にバナジウム、コバルト、クロムには逆に生成を阻害するはたらきがみられ、実際、気相中の Aromatic-Cl_s 除去のための酸化触媒として使用されている³²⁾⁻³⁴⁾。

銅は最もよく研究されている金属種であり、数ある金属の中でも最大級の飛灰中 Aromatic-Cl_s の生成促進能を有すると評価されている金属である³⁵⁾⁻⁴²⁾。塩化銅 (II)^{35), 36), 39), 42), 57)}、酸化銅 (I, II)^{37), 38), 56)}、および硫酸銅^{40), 41)}などが研究対象

となっている。銅に関する一連の研究から、塩化銅(II)には炭素骨格を直接塩素化^{18),21)}する効果が、酸化銅(II)にはDeacon反応^{21),43)}と呼ばれる塩素の生成触媒としての働きや、前駆体の縮合(二量体化: dimerization)^{10),21)}を触媒すると報告されている。鉄に関しても促進効果が報告されており、促進機構の研究が行われてきている^{44)–47)}。銅と同様に塩化鉄(II, III)^{45),46)}および酸化鉄(III)⁴⁷⁾が研究の対象として注目されている。飛灰中亜鉛とAromatic-Cl_sの含有量はそれぞれ正の相関を持ち、亜鉛がAromatic-Cl_s生成を促進している可能性が指摘されている^{17),48),49)}。鉛による生成促進能は塩化鉛に関して確認されているものの、Aromatic-Cl_sの生成総量を比較しているのみである^{27)–29)}。以上の様々な研究から、提案されているものの中で確実性が高いと考えられる飛灰中の微量元素によるAromatic-Cl_sの促進機構は、金属の塩化物および酸化物などの化学形態に依存し、

- (i) 炭素骨格の直接塩素化
- (ii) 塩素化の触媒 (Deacon 反応)
- (iii) 前駆体を縮合 (二量体化) する触媒

の3つのいずれか、または、複数が重なり合ったものである。(i) および (ii) は炭素の塩素化に関わる反応であり、(iii) はとりわけダイオキシン類などの酸素架橋構造を有したAromatic-Cl_sの生成に関与する反応であるといえる。そのためAromatic-Cl_s全体の生成に関連するより本質的な反応は(i) および (ii) であると考えられる。いずれにせよ促進機構は提案であるものが多く、それを支持する実験的な直接的証拠が求められている。

1.3 X線吸収微細構造による研究

近年、放射光を利用したX線吸収微細構造(XAFS: X-ray absorption fine structure)の測定から促進機構の直接的な解明が期待されている。XAFS^{50)–54)}は対象元素の化学状態を知ることのできるキャラクタリゼーション法のひとつで、組成の複雑な試料を非破壊で低濃度まで測定できる利点から、環境科学の分野での応用が盛んになってきた測定方法である(Supporting InformationのS.1の原理および理論を参照)。測定する元素により解析方法の工夫が必要であり、得

られたスペクトルから抽出できる情報も化学形態、結合距離、配位環境など多岐に渡る。現状の生成促進機構研究では、対象元素は銅、抽出された情報はXAFSの吸収端近傍の構造(XANES: X-ray absorption near edge structure または NEXAFS: near-edge X-ray absorption fine structure)[†]を用いた化学形態の解析に留まっている^{17),56)–58)}。銅以外の元素の測定例は実飛灰への適用例^{59)–62)}に限られ、生成促進機構研究の分野では銅元素に関する報告のみである。広域X線吸収微細構造(EXAFS: extended X-ray absorption fine structure)を利用した結合距離、配位環境などの化学情報の抽出例は実飛灰中の銅に関する研究例^{63),64)}があるものの、促進機構研究においては存在しない。解析手法の不足はあるものの、銅によるAromatic-Cl_s生成促進機構研究では、Farquar *et al.*⁵⁶⁾およびTakaoka *et al.*⁵⁷⁾が独自の測定用セルを開発し、試料の温度やガス雰囲気を変化させながら測定する *in situ/ex situ* XANES測定を成功させている。しかしながら、現時点では金属によるAromatic-Cl_s促進機構へのXAFSの応用は始まったばかりの萌芽的研究分野であり、未成熟な部分が残されていると考えられる。今後は、測定セルを使用したXAFS測定とEXFAS領域にも踏み込んだより高度なXAFS解析とを融合させた研究へと発展させることにより、金属による促進機構解明に迫ることが十分に予見される。

1.4 研究の目的および本論文の構成

微量金属が飛灰中Aromatic-Cl_sの生成を、どのような仕組みで促進するかを究明することが本研究の目的である。過去の促進機構研究を踏まえ、1.2で整理した提案されている機構の実験的な直接的解明に研究の重心を置くこととした。対象とした金属元素には、促進効果の知見の多い銅および鉄、促進効果が示唆されている亜鉛および鉛を選択した。化学形態の影響を見るため、金属の塩化物および酸化物などを検討した。当該分野で従来から広く用いられてきたガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS: gas chromatograph/mass spectrometry)によるAromatic-Cl_sの定量実験を基礎として、XAFSによる測定を発展させXANESおよびEXAFSを総合的に利用した確実性の高い解析方法により、各元素の化

[†]一般にXAFSの吸収端直前直後の構造の呼称にはXANESを用いることが多いが、酸素、窒素、炭素、塩素などの軽元素に対してはNEXAFSと呼ぶのが慣例となっている⁵⁵⁾。本論文では吸収端直前直後そのものの意味の場合XANESを用いる。また測定対象が銅や鉄など金属元素に対してはXANES、塩素に対してはNEXAFSを文脈に応じて適宜使用する。

学情報を深く抽出することで、定量・定性の両面からアプローチした。

本論文はAromatic-Cl_sの基礎的な定量分析にはじまり、XAFSによる各元素の応用的な定性分析による結果および考察に進む構成とした。第2章では、単純な組成の模擬試料を用いて、金属種や金属の化学形態による促進効果の違いを定量的に比較し分類した。第3章および第4章では、XAFSによる分子レベルでの実験により微量金属の熱化学的な挙動解明を試みた。第3章は銅、第4章は鉄に関する内容である。金属化合物それぞれの各論を経て、第5章では、実際の飛灰およびそれに近い金属を混合した試料による定量・定性実験を行った。混合条件による研究から実飛灰中で亜鉛および鉛の果たす役割について論じた。最後に、銅および鉄の熱化学的挙動の混合による変化について記述し、実飛灰中の微量金属によるAromatic-Cl_s生成促進機構について本論文のひとつの結論を示した。第6章では以上の結果をまとめ本研究の結論および今後の展望を述べた。

第2章 銅、鉄、鉛、亜鉛の化学形態による影響の定量的評価

2.1 はじめに

都市ごみ焼却飛灰において Aromatic-Cl_s が多量に生成してしまう要因は、飛灰という固相に含まれている様々な元素が固相-固相および固相-気相との界面で熱化学的に反応するためであり、その中で鍵となる要因物質を探索する必要がある。中でも Aromatic-Cl_s の骨格中に存在する塩素の由来物質が一体何であるかを突き止め、Aromatic-Cl_s 生成に与える影響を評価する必要がある。そのため、本章のはじめの 2.2 において実飛灰中の主要塩素源である無機塩に関する評価を行ったうえで、飛灰中微量金属による Aromatic-Cl_s 生成促進効果の重要性を指摘した。この予備的な検討結果を受けて、2.3 で本章の主題である微量金属の化学形態による Aromatic-Cl_s 生成促進効果の定量的評価について述べる。飛灰中微量金属は多種類の金属種だけでなく、その化学形態も複数の形態で存在している^{17),57),59),63)}。1.2 で述べたように塩化物か酸化物かなど金属の化学形態に依存して、Aromatic-Cl_s の生成促進は異なった効果を示す。そこで統一した実験条件下での銅、鉄、鉛、亜鉛それぞれの化学形態による促進効果を定量実験により評価することを主たる目的とした。また、階層的クラスタ分析を援用することで、Aromatic-Cl_s の生成促進機構に関する有益な示唆が得られた。主要な金属化学形態は塩化物、酸化物以外にも存在する。そこで銅と鉄の硫化物を対象として、それらによる Aromatic-Cl_s の生成促進効果も定量的に評価した。本論文で着目している Aromatic-Cl_s 生成の主たる反応場は、飛灰、つまり固相である。しかし、都市ごみ焼却飛灰から発生する Aromatic-Cl_s のうち、特に揮発性が高く気相中への移行量が多い低塩素化クロロベンゼン類の影響は無視できない。そこで気相中の低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム挙動が金属化合物の存在によって、どのように変化するかを定量的に検討した。

2.2 実飛灰中主要塩素源である無機塩の同定とその影響評価

2.2.1 導入

Zhu *et al.* による実飛灰中の塩素化学形態を塩素の NEXAFS により同定した研

究によると、実飛灰中の塩素の化学形態は塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、塩化カルシウム (CaCl_2) といった無機塩により支配的に構成されていることが報告されている⁶¹⁾。金属の Aromatic-Cl_s 生成促進効果を調べる前の予備的検討として、飛灰中に存在する主要な塩素の化学形態を塩素の NEXAFS により改めて同定し、主要な塩素源と考えられる無機塩による Aromatic-Cl_s 生成の影響を評価した。

2.2.2 試料および芳香族有機塩素化合物の定量

実飛灰は、Aromatic-Cl_s の測定を行うために人為的な添加物のなされていないものを使用せねばならないことから、NO_x、水銀、および有機物除去のための活性炭噴霧、および HCl や SO_x 除去目的の消石灰噴霧の行われていない飛灰を採取した。実飛灰の組成で本研究に関連する量は、炭素が 1.5% (TOC-V: 島津製作所製)、塩素が 15% (XRF-1700: 島津製作所製)、Cu (0.3%)、Fe (0.5%)、Zn (1.4%)、K (6.7%)、Na (6.0%)、Ca (10%) (ICPS-8000: 島津製作所製) であった。実飛灰中の PCDDs および PCDFs は外部機関に測定を委託した。PCBs および CBzs は試料前処理後、文献⁶⁵⁾⁻⁶⁷⁾を参考に内標準法により GC/MS で定量した (前処理手順は後述する)。GC として HP6890 (Hewlett Packard 社製) を、MS として HP5973 (Hewlett Packard 社製) を用いた。GC (HP6890) 部において、分離管としてキャピラリーカラムを、キャリアガスには He ガスを用いた。内標準物質には、PCBs は ¹³C によってラベル化した IUPAC No. 28 (¹³C-2,4,4'-T₃CB)、52 (¹³C-2,2',5,5'-T₄CB)、118 (¹³C-2,3',4,4',5-P₅CB)、138 (¹³C-2,2',3,4,4',5-H₆CB) を、CBzs は ¹³C-1,4D₂CBz、¹³C-1,2,3T₃CBz、¹³C-1,2,3,4T₄CBz、¹³C-P₅CBz、¹³C-H₆CBz (Wellington Lab. 製) を用いた。PCBs の標準物質としては IUPAC No. 14、18、28、52、66、95、103、105、129、149、156、157、169、180、187、194、199 (AccuStandard 製) を用いた。PCBs および CBzs のクロマトグラムの読み取りに関しては S.2 に詳述した。

無機塩による Aromatic-Cl_s 生成効果を評価するために、無機塩 1 種を添加した単純な組成の試料を準備した。以下、本論文では飛灰に似せた組成の単純な試料のことを模擬飛灰と称することにする。本予備検討で用いた模擬飛灰の組成は無機塩 (10% 塩素換算)、活性炭 (AC; 3.0%; 武田薬品工業製, 粒状白鷺 C2C 20/48, やし殻ベース)、二酸化ケイ素 (SiO₂; 残り; 特級, ナカライテスク製)

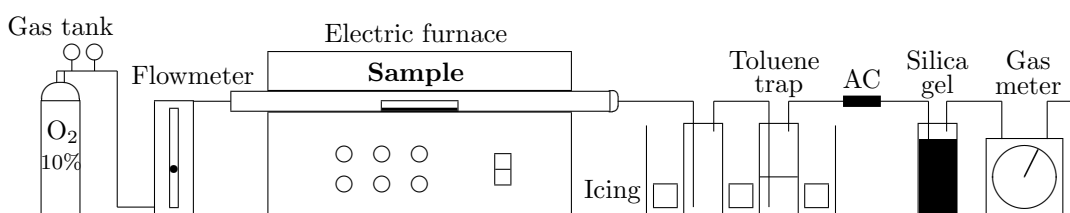


Figure 2.1 Heating device for simulated condition of post-combustion zone at municipal solid waste incinerator.

を乳鉢で約10分混合したものとした。活性炭は事前に窒素ガスを100mL/minを流しながら、500℃で60分間加熱し有機物を除去した。以下、特に断りがない限り活性炭は有機分を除去した後のものの意味で用いる。使用した無機塩はNaCl (99.5%; 和光純薬工業製) およびKCl (99.5%; ナカライテスク製) である。

一次燃焼後段において実飛灰が曝される温度や雰囲気ガスを再現するために、本実験で用いた加熱装置の概念図をFigure 2.1に示す。インピンジャー以降は安全のため活性炭チューブ(柴田科学器械工業製)、シリカゲルを取り付けた。5gの飛灰または模擬飛灰を石英ボートに均等に乘せ、10%酸素/90%窒素ガスを50mL/min流しながら300℃および400℃で加熱した石英管内中央へ入れ30分間加熱した。加熱後自然冷却した後、模擬飛灰の残渣とトルエン(残留農薬試験用・PCB試験用; 関東化学製)中のPCBsおよびCBzsを、上述の通りにそれぞれ定量した。以下、このような実験のことを本論文では単に加熱実験と呼称することにする。

ここで、PCBsおよびCBzsのGC/MS測定の前処理手順について述べる。手順のフロー図をFigure 2.2に示す。実飛灰試料や加熱後の模擬飛灰残渣は2N HCl 50mLで2時間静置した後、吸引ろ過し2日間デシケーター内で風乾した。乾燥後、灰にPCBsおよびCBzsの内標準(IST: internal standard)を10 μ L添加し、ソックスレー抽出以下の作業を行った。インピンジャー内のトルエンはナス形フラスコに移し、PCBsおよびCBzsのISTを10 μ L添加しロータリーエバポレーターによる濃縮以下の手順を行った。クリーンアップはカラム内にガラスウール少量、シリカゲル(ワコーゲル, カラムクロマトグラフ用; 和光純薬工業製) 5g、無水硫酸ナトリウム(残留農薬試験用; ナカライテスク製)少量を下から順に積層させたシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。ヘキサン(残留農

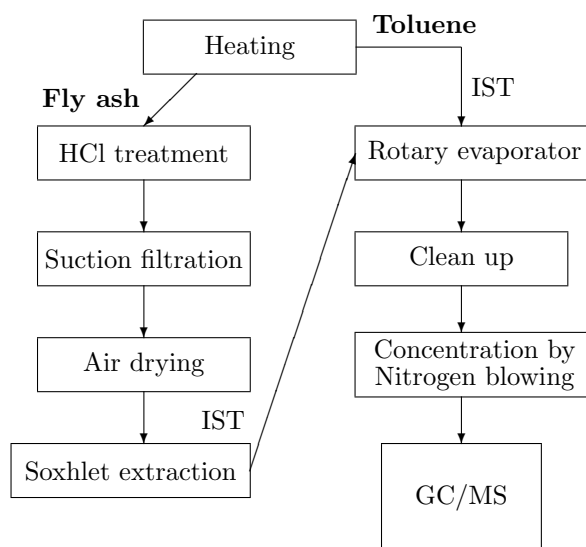


Figure 2.2 Pre-treatment flow of measurement of PCBs and CBzs by GC/MS.

薬試験用・PCB試験用; 関東化学製) 4mLを流下させ、試料をカラムに通し、その後ヘキサン4mLでピペット内およびカラム内壁を洗浄しながら入れた。

2.2.3 塩素のNEXAFS測定および解析

飛灰の塩素の化学状態を知るために、試料に軟X線を照射しCl-K吸収端(2820 eV)前後2810-2860 eVのNEXAFSを測定した。Cl-K NEXAFSの測定はPhoton Factory (PF)のビームラインBL-11BおよびBL-9Aで実施した。11Bは試料測定時に真空にする必要があるが、9AではHe雰囲気満たすことで大気圧での測定が可能である。そのため潮解性および昇華性のある標準試料については9Aで測定した。ここで標準試料とは、塩素を有する純粋な試薬のことであり、標準試料のNEXAFS測定により未知のNEXAFSスペクトルの推定に利用することができる。試料形態は粉末であり、それをカーボンテープ(日新EM製)に塗布し測定に供した。11Bでは全電子収量(TEY: total electron yield)法で標準試料を、全蛍光収量(TFY: total fluorescence yield)法で低塩素濃度の試料を測定した。9Aでは転換電子収量(CEY: conversion electron yield)法により測定した。得られたCl-K NEXAFSはKClの吸収端(最大ピークの位置)2822.8 eVで補正した⁶⁸⁾。

塩素の化学状態を判別する標準試料として、塩素を持つ有機物および無機物

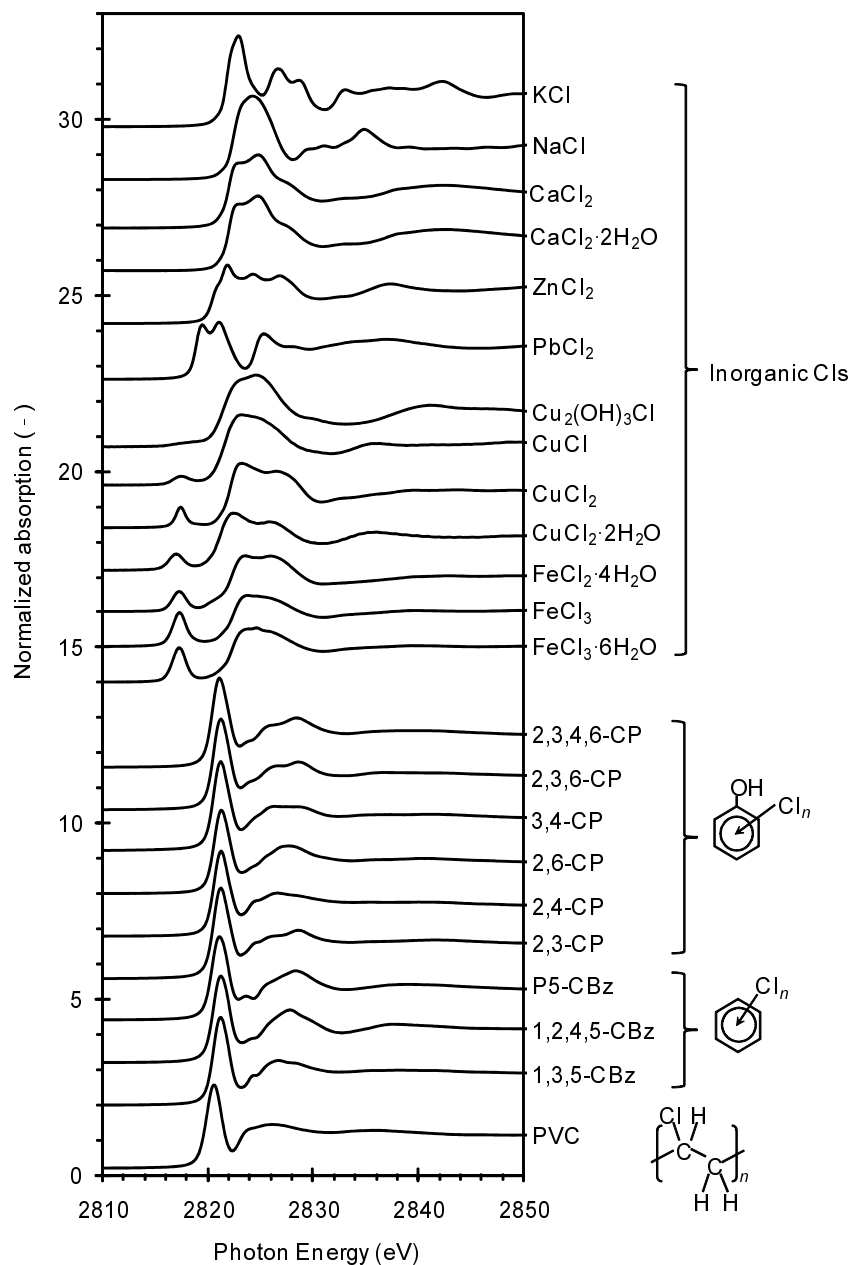


Figure 2.3 Cl K-edge NEXAFS of reference Cl materials connected with copper, iron, lead, zinc, potassium, sodium, calcium, and aromatic and aliphatic carbon, which have different maximum peak positions. CP, CBz, and PVC are chlorophenol, chlorobenzene, and polyvinyl chloride, respectively.

のCl-K NEXAFSスペクトルを測定した。有機物は鎖状のポリ塩化ビニル(PVC: polyvinyl chloride)、環状のクロロベンゼン類から3種類(1,3,5-, 1,2,4,5-, ナカライテスク製; ペンタ, 東京化成製)、クロロフェノール類から6種類(2,3-, 2,4-, 2,6-, 3,4-, ナカライテスク製; 2,3,6-, 2,3,4,6-, 東京化成製)を選んだ。無機物はCuCl₂·2H₂O(97%; ナカライテスク製)、CuCl₂(98%; ナカライテスク製)、CuCl(95%; ナカライテスク製)、Cu₂(OH)₃Cl(高純度; 日本地科学社製)、FeCl₃·6H₂O(99%; ナカライテスク製)、FeCl₃(97%; ナカライテスク製)、FeCl₂·4H₂O(>99%; ナカライテスク製)、FeOCl(自作した試薬)、PbCl₂(99%; ナカライテスク製)、ZnCl₂(98%; ナカライテスク製)、NaCl、KCl、CaCl₂·2H₂O、CaCl₂である。鉄のオキシクロライド(FeOCl)はFeCl₃·6H₂Oを還元雰囲気加熱することにより得た^{46), 69), 70)}。作成方法の詳細はSupporting InformationのS.3を参照されたい。スペクトルのバックグラウンド除去、標準化、および解析はスペクトル解析ソフトREX2000 Ver. 2.5.5(リガク製)により行った。吸収端前の任意の2点を取り、Victoreen式⁵³⁾

$$F(x) = Dx^4 + Cx^3 + (\text{const.}) \quad (2.1)$$

により吸収端後のスペクトルと平行になるようにし、バックグラウンドを除去した。標準化は吸収端後の高さが1になるようにした。Figure 2.3にバックグラウンド除去および標準化をした後の標準試料のClのK吸収端NEXAFSスペクトルを全て示す。塩素が結合する元素によってNEXAFSスペクトルの形状が異なっていることが分かる。また、未知のNEXAFS(またはXANES)スペクトルを既知の標準試料由来のスペクトルにより重ね合わせて、未知の実飛灰中塩素の化学形態の存在割合を算出した。この手法を線形重ね合わせ(LCF: linear combination fit)といい、フィッティングの尺度はR因子と呼ばれる重ね合わせの残差で表される:

$$R = \frac{\sum(X_{\text{obs}} - X_{\text{calc}})^2}{\sum X_{\text{obs}}^2} \quad (2.2)$$

X_{obs} : 測定したスペクトル, X_{calc} : LCFで計算したスペクトル

R値が小さいほど実測値と計算値がよく一致している。また、解析上の留意点としてLCFの重み付けがプラスであること、標準物質が化学的に存在しうる形態であるものを選択することとした。

2.2.4 実飛灰中の芳香族有機塩素化合物濃度

これから測定結果を述べるに当って、最初に実飛灰中の Aromatic-Cl_s の濃度を基本的な情報として提示する。実飛灰中のダイオキシン類の量は採取してきた状態、つまり室温状態 (rt) での量に比べ、300 もしくは 400 で加熱した後の Aromatic-Cl_s 生成量のほうが 1、2 オーダー以上大きかった。再加熱することで、飛灰中の未燃炭素、種々の塩素源などと、気相中の酸素ガスが反応した結果、大量の Aromatic-Cl_s が生成したと考えられる。Table 2.1 に実飛灰に関する各温度での CBzs、PCBs、PCDDs および PCDFs の同族体ごとの生成量を示す。300 および 400 加熱後の値は実飛灰の加熱後残渣およびトルエンの分析値を合算した値である。飛灰の性状は今回測定した実飛灰では 400 でのダイオキシン類生成量が 3 条件中で最大を示した。一般的に 200-400 で、飛灰でのダイオキシン類の生成量は最大になることが多数の研究者により報告されており、この実飛灰も同様の傾向を示した²⁴⁾。ダイオキシン類の生成量はおおよそ CBzs > PCDDs, PCDFs > PCBs の序列であった。この傾向も先行研究と一致した³⁶⁾。また、Table 2.1 から各温度での CBzs および PCBs の濃度が PCDDs および PCDFs の濃度と正の相関関係を示していることが容易に判断される。そのため、本節以降での加熱実験後の Aromatic-Cl_s 測定には CBzs および PCBs の 2 種を測定すれば十分と考えた。

2.2.5 実飛灰中の主要塩素源の化学形態

飛灰中の塩素の主要な化学形態が Cl-K NEXAFS 測定により分かった。Figure 2.4 に飛灰の Cl-K NEXAFS スペクトルを示す。飛灰を採取してきたときの状態 (rt: room temperature) および 300 における加熱実験後とも、NEXAFS スペクトルの形状は変化せず、標準試料の NaCl (Figure 2.4 中の実線) および KCl (破線) 2 つの特徴を主に有していることが分かった。未知の NEXAFS スペクトルを標準試料のスペクトルにより重ね合わせて、未知の実飛灰中塩素の化学状態を同定した。重ね合わせの際には存在しうる塩素の化学形態は無数にあるため、実験方法で示した標準試料すべてを用いた結果、300 加熱の前後どちらも約 3 割が KCl 約 6 割が NaCl により構成されていた。このように、Cl-K NEXAFS 測定から実飛灰の塩素の大部分は無機塩であることが分かった。薬剤噴霧なし

Table 2.1 Concentrations of chlorinated aromatic compounds, CBzs, PCBs, and CBzs in fly ash at each temperature.

	ng/g	rt	300 °C	400 °C
CBzs	D2	19	320	5200
	T3	11	880	4300
	T4	32	2200	4400
	P5	34	2300	3100
	H6	28	870	1200
	Total	120	6600	18000
PCBs	D2	1.3	12	670
	T3	1.7	15	650
	T4	2.6	21	340
	P5	1.6	19	220
	H6	1.3	16	110
	H7	0.9	11	44
	O8	0.7	7.8	24
	Total	10	100	2100
PCDDs	T4	2.3	190	570
	P5	3.0	240	410
	H6	5.3	390	440
	H7	6.7	160	180
	O8	10	76	110
Total	27	1100	1700	
PCDFs	T4	17	71	420
	P5	16	110	390
	H6	13	120	290
	H7	8.1	69	130
	O8	2.7	26	31
Total	57	400	1300	

の類似の実飛灰を用いた研究ではNaClおよびKClのほかにCaCl₂が存在する⁶¹⁾が、本研究では同定されなかった。先行研究と比べて、本研究で用いた実飛灰中のKとNaの量は倍以上であり、Caは半分以下であった。CaCl₂は存在すると考えられるが、大部分の塩素がKとNaに結合しているため、Cl-K NEXAFSの測定では検出されない濃度であったか、もしくはCaは塩素以外の元素と結合した形態であった可能性が考えられる。以上から、やはり実飛灰中の主要な塩素源はNaClおよびKClといった無機塩でその大部分が占められていることが確認された。

2.2.6 無機塩の影響

実飛灰の測定により、塩素は無機塩で大部分が存在していた。そこで、NaClまたはKClのみを混合した模擬飛灰の加熱実験後に発生するAromatic-Cl_sを測定した。NaCl添加模擬飛灰の300、400 加熱後のCBzsおよびPCBs生成量はそれぞれ、CBzsが14、11 ng/g、PCBsが22、15 ng/gであり、実飛灰の加熱実験後のCBzs(6600、18000 ng/g)、PCBs(100、2100 ng/g)に比べ桁違いに低かった(実

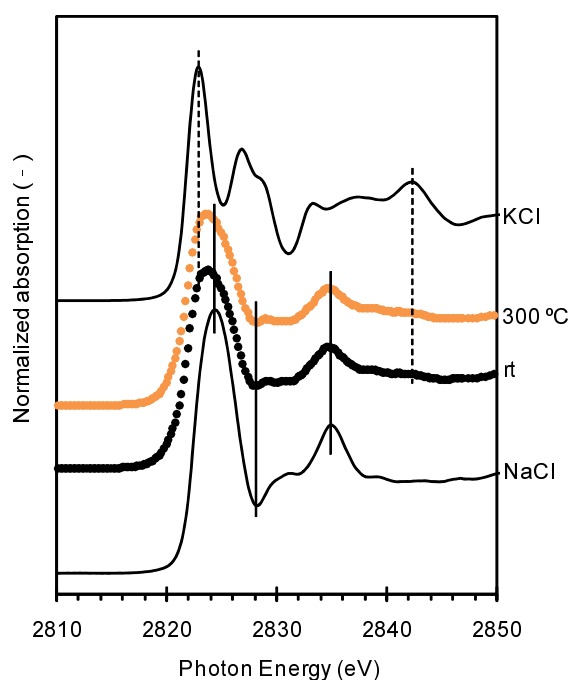


Figure 2.4 Cl-K NEXAFS spectra of real fly ash at room temperature (rt), heated at 300 degree C during 30 min, KCl, and NaCl.

飛灰のデータは Table 2.1 を参照されたい)。実飛灰中に塩素の形態として最も存在割合の高かった NaCl は、既報⁷¹⁾にもあるようにダイオキシン類の生成促進能は非常に低いといえる。また KCl 添加模擬飛灰の 300, 400 加熱実験後の Aromatic-Cl_s の生成量はそれぞれ CBz_s が 25, 58 ng/g、PCBs が 19, 67 ng/g であり、NaCl 同様、実飛灰で発生するそれらに比べ桁違いに低いことが分かった。KCl は NaCl よりも 400 での CBz_s、PCBs の生成量がそれぞれ 2 倍弱、4.5 倍であった。しかしながら、KCl に関しても Aromatic-Cl_s の生成促進能は非常に低いといえる。以上より、実飛灰における Aromatic-Cl_s の生成因子となる塩素源は塩素形態の大部分を占めている KCl や NaCl といった無機塩だけでは足りず、それ以外の Cl-K NEXAFS では捉えられなかった実飛灰中の微量な塩素源を考える必要がある。また固相中の反応を考えたときに無機塩が直接的な塩素供給源となるのではなく、他の化合物と反応することで間接的な塩素源として機能している可能性も考えられる。このような観点から、飛灰中微量金属の影響が最も Aromatic-Cl_s の生成に影響力のある候補として挙げられる。次節では、微量金属に関する評価（つまり本章の主題）の結果を示す。

2.3 銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物および酸化物

2.3.1 導入

前節での予備的検討結果から、無機塩以外の飛灰中微量金属による Aromatic-Cl_s 生成促進の可能性が大いに示唆された。そこで、都市ごみ焼却処理場の一次燃焼後の状態を実験室系の加熱炉で再現し、飛灰中の銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物および酸化物が Aromatic-Cl_s 生成に与える影響を統一した同一条件化で定量的に検討した。Aromatic-Cl_s として PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs をそれぞれ GC/MS 法により測定した。また、多岐に渡るデータ項目の処理方法として多変量解析による分析を行い、それぞれの金属の塩化物・酸化物特有の性質を客観的に評価した。

2.3.2 実飛灰および金属添加模擬飛灰の加熱実験

日本における4つのストーカ式都市ごみ焼却施設から、石灰噴霧のされていない電気集じん機の前後およびバグフィルターから5種類の実飛灰を採取した。Aromatic-Cl_s として PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs を 2.2.2 で述べた GC/MS 法により測定した。

塩化物および酸化物ごとの Aromatic-Cl_s 生成の違いを検討するために、実飛灰より単純化した金属化合物1種を添加した模擬飛灰を作成した。本節での模擬飛灰は、金属化合物(0.2% 金属換算)、活性炭(AC; 3.0%)、塩化カリウム(KCl; 10% 塩素換算)、二酸化ケイ素(SiO₂; 残り)を乳鉢で約10分混合したものとした。採取したうち4種類の実飛灰中の銅の含有率の平均から、金属換算で0.2% 添加することとした。金属の含有率を揃えることにより、Aromatic-Cl_s 生成に対する金属化合物の影響を相対的に評価できる。ブランク灰(blank)は金属化合物を添加せず、AC、KCl、SiO₂ から成る模擬飛灰であり、対照実験用に作成した。使用した金属化合物は CuCl₂·2H₂O (97%)、Cu₂(OH)₃Cl (高純度; 日本科学社製)、CuO (97.5%)、FeCl₃·6H₂O (99%)、FeCl₂·4H₂O (>99%)、Fe₂O₃ (95%)、PbCl₂ (99%)、PbO (99%)、ZnCl₂ (98%)、ZnO (99%) である。Cu₂(OH)₃Cl 以外の試薬はナカライテスク製である。

模擬飛灰に対し2.2.2で述べた加熱実験を300 °Cで行い、PCDDs、PCDFs、PCBs、

Table 2.2 Concentrations (ng/g) of PCDDs, PCDFs, PCBs and CBzs in residues of heated model fly ashes at 300 degree C for 30 min under 50 mL/min of 10% oxygen gas (balance of nitrogen gas) stream. n(Cl) is average number of chlorine.

	ng/g	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	FeCl ₃ ·6H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	CuO	Fe ₂ O ₃	Blank	ZnCl ₂	PbCl ₂	ZnO	PbO
PCDDs	T4	29	68	83	68	37	4	1.8	6.3	3.8	0.11	0.045
	P5	63	230	250	98	21	1.5	1.4	1.7	1.2	0.0041	0.022
	H6	1200	2000	830	180	6.7	0.99	1.5	0.42	0.38	0.047	0.04
	H7	4700	3800	960	120	2.2	0.39	0.63	0.17	0.35	0.055	0.032
	O8	19000	13000	730	75	1	0.28	0.78	0.2	1.2	0.18	0.072
PCDFs	T4	140	440	63	19	9.7	0.15	0.17	0.54	0.39	0.079	0.034
	P5	880	750	230	52	7.9	0.068	0.12	0.29	0.32	0.042	0.017
	H6	2200	1700	610	150	6.9	0.051	0.13	0.22	0.35	0.047	0.026
	H7	5100	3500	1000	270	6.1	0.053	0.17	0.16	0.41	0.074	0.033
	O8	12000	7900	1500	420	4.8	0.072	0.3	0.15	0.79	0.15	0.055
PCBs	D2	5.4	8.1	9.2	3	2.1	2.1	2.3	1.2	1.6	1.1	1.5
	T3	42	38	38	13	6.3	10	12	11	8.3	5.9	9.8
	T4	420	390	140	41	8.8	6	3.5	2.7	16	2.4	1.5
	P5	210	78	24	6.9	2.9	1.2	1.3	2.4	7.7	0.78	2.9
	H6	190	130	33	7.2	2.5	1.4	0.78	0.38	5	0.77	3.3
	H7	260	190	24	6.9	0.52	0.66	0.52	0.33	0.58	0.35	0.33
	O8	300	190	19	6.2	0.13	0.32	0.2	0.13	0.29	0.04	0.13
CBzs	D2	1400	2300	3900	530	78	1000	410	120	70	44	56
	T3	4100	3200	1300	340	160	150	81	16	25	8.9	9.4
	T4	10000	7800	4500	1300	49	31	10	9	11	1.7	4.8
	P5	7500	5000	4500	1400	57	17	5.1	12	17	1.7	6
	H6	7900	5600	2600	1100	29	10	4.8	9.3	40	1.5	4
Sum	PCDDs	25000	19000	2900	540	68	7.2	6.1	8.8	6.9	0.40	0.21
	PCDFs	21000	14000	3400	910	35	0.39	0.89	1.4	2.3	0.39	0.17
	PCBs	1400	1000	290	84	23	22	21	18	40	11	20
	CBzs	31000	24000	17000	4700	370	1200	510	170	160	58	80
n(Cl)	PCDDs	7.7	7.5	6.6	5.9	4.6	4.7	5.4	4.4	4.9	6.2	6.1
	PCDFs	7.3	7.1	7.0	7.0	5.5	5.4	6.1	5.2	6.2	6.2	6.1
	PCBs	5.5	5.3	4.4	4.3	3.8	3.5	3.3	3.4	4.1	3.5	3.7
	CBzs	4.3	4.1	3.7	4.2	3.2	2.2	2.2	2.4	3.2	2.3	2.5

Table 2.3 Concentrations (ng/g) of PCDDs, PCDFs, PCBs and CBzs in toluene trap in impinger after heated model fly ashes at 300 degree C for 30 min under 50 mL/min of 10% oxygen gas (balance of nitrogen gas) stream.

	ng/g	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	FeCl ₃ ·6H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	CuO	Fe ₂ O ₃	Blank	ZnCl ₂	PbCl ₂	ZnO	PbO
PCDDs	T4	0.48	0.026	0.018	0.022	0.36	0.020	0.0096	0.0064	0.0022	0.0038	0.0026
	P5	0.32	0.015	0.012	0.017	0.21	0.012	0.0066	0.0044	0.0014	0.0034	0.0016
	H6	0.37	0.017	0.014	0.024	0.24	0.013	0.012	0.0064	0.0030	0.0072	0.0028
	H7	0.40	0.028	0.011	0.016	0.50	0.009	0.022	0.0060	0.0048	0.011	0.0032
	O8	3.0	0.20	0.050	0.030	10	0.040	0.17	0.040	0.030	0.14	0.016
PCDFs	T4	0.28	0.013	0.0046	0.0060	0.20	0.004	0.0050	0.0024	0.0022	0.16	0.0024
	P5	0.35	0.0074	0.0060	0.0070	0.16	0.005	0.0070	0.0026	0.0012	0.0024	0.0018
	H6	0.45	0.016	0.010	0.011	0.29	0.008	0.014	0.0048	0.0024	0.0044	0.0030
	H7	0.83	0.064	0.019	0.016	1.2	0.015	0.034	0.0098	0.0064	0.0090	0.0066
	O8	5.0	0.12	0.034	0.022	12	0.028	0.092	0.016	0.014	0.034	0.0080
PCBs	D2	1.1	1.0	0.58	0.25	0.025	0.45	0.13	0.080	1.0	0.066	0.11
	T3	0.59	0.21	0.63	0.19	0.023	0.39	1.4	0.22	1.2	0.38	0.57
	T4	0.77	0.35	0.63	0.14	0.058	0.52	3.9	0.67	2.0	0.24	0.95
	P5	0.2	0.37	0.63	0.10	0.029	0.10	2.2	0.25	0.70	0.42	0.34
	H6	0.28	0.37	0.051	0.069	0.98	0.073	2.1	0.31	0.98	0.24	0.31
	H7	0.45	0.40	0.081	nd	nd	nd	1.1	0.26	0.79	0.34	0.18
	O8	0.53	0.60	0.11	nd	nd	0.022	0.83	1.0	0.63	0.14	2.7
CBzs	D2	2800	1400	11000	540	100	140	36	18	15	18	28
	T3	850	440	440	43	20	32	2.8	2.8	1.8	2.7	4.0
	T4	650	260	120	16	1.2	7.3	0.58	0.89	1.3	0.90	0.90
	P5	300	130	10	7.2	0.53	3.2	3.5	1.3	1.3	2.2	1.6
	H6	84	70	1.5	8.8	0.30	1.5	13	0.48	1.1	1.2	2.7
Sum	PCDDs	4.6	0.29	0.11	0.11	11	0.094	0.22	0.063	0.041	0.17	0.026
	PCDFs	6.9	0.22	0.074	0.062	14	0.060	0.15	0.036	0.026	0.21	0.022
	PCBs	3.9	3.3	2.7	0.75	1.1	1.6	12	2.8	7.3	1.8	5.2
	CBzs	4700	2300	12000	620	120	180	56	24	21	25	37

nd: not detected

CBzs を GC/MS 法にて定量した。再現性のある分析のため、PCBs および CBzs の濃度はひとつの条件につき 2 回定量した。CuCl₂·2H₂O を混合した模擬飛灰の PCDDs および PCDFs の濃度は 3 回測定し、再現性を確認した。CuCl₂·2H₂O 模擬飛灰における加熱後残渣中の Aromatic-Cl_s の濃度の平均と標準偏差 (ng/g) はそれぞれ、PCDDs が 25,000 ± 15,000、PCDFs が 21,000 ± 6,400、PCBs が 1,400 ± 150、CBzs が 31,000 ± 3,200 であった。このうち PCDFs、PCBs、CBzs の濃度は Stieglitz *et al.* の報告³⁶⁾と同じ生成量のオーダーであったため、分析は正しく行われていることが確認された。そのため、CuCl₂·2H₂O 模擬飛灰以外の PCDDs および PCDFs の定量分析は 1 回測定とした。模擬飛灰の加熱後残渣およびトルエン中の Aromatic-Cl_s の測定結果 (平均値) を Table 2.2 および 2.3 に示す。

2.3.3 多変量解析

本実験で測定した Aromatic-Cl_s の種類は PCDDs、PCDFs、PCBs、および CBzs の 4 種類であり、塩素数による同属体はそれぞれ Cl₄-Cl₈、Cl₄-Cl₈、Cl₂-Cl₈、および Cl₂-Cl₆ からなるため、測定した濃度情報は沢山の情報を含んでいる。また金属化合物も 11 種類存在するため、データの項目数が多岐に渡り、有意な結果を得るためには極力主観性を除きつつも最大限広範にデータを利用することが望ましい。そこで、多数の因子から成るデータを数学的に処理し、客観的な結論を得る解析方法である多変量解析を導入した。データの情報を集約するために主成分分析 (PCA: principal component analysis)⁷²⁾⁻⁷⁴⁾、データ間の類似性からグループ化を行う階層的クラスタ分析 (hierarchical cluster analysis)^{72), 75)-77)} を適宜利用した。計算には Excel (Microsoft Corp. 製) のアドインソフトである Mulcel を使用した⁷²⁾。Mulcel では最短距離法、最長距離法、重心法、メディアン法、群平均法、ワード法の 6 種類の階層的クラスタ分析ができるため、その全てを行い計算結果を比較検討し、確実性の高いと考えられる結果を採用した。PCA の理論および階層的クラスタ分析の原理については、それぞれ Supporting Information の S.4 および S.5 にまとめた。

2.3.4 芳香族有機塩素化合物の生成量および平均塩素化数

ここから、本 2.3 節の実験結果および考察に入る。最初に金属の化学形態に

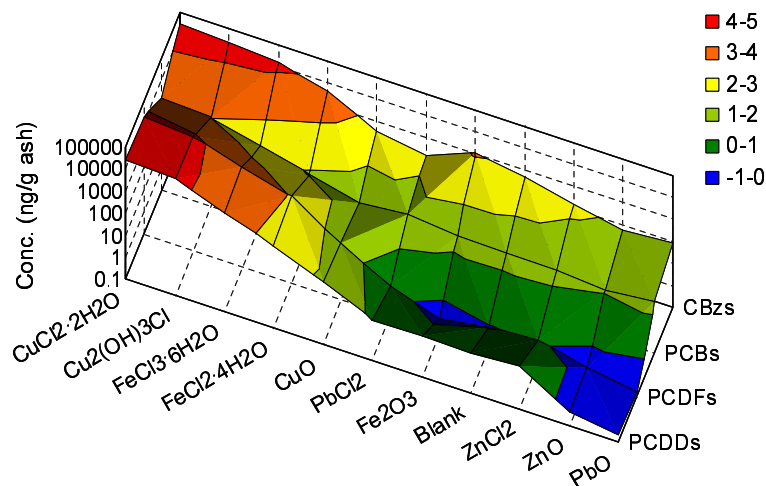


Figure 2.5 Concentrations for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), furans (PCDFs), PCBs, and chlorobenzenes (CBzs) in residues of model fly ashes to which various metal species had been added before heating at 300 degree C for 30 min.

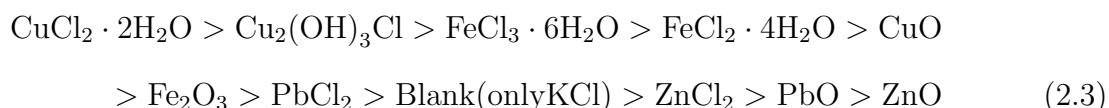
よる Aromatic-Cl_s の生成量の違いについて、データから明らかに判断できる結果について述べる。銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物および酸化物によって Aromatic-Cl_s の生成量は桁違いに異なっていた。また全ての金属種において、模擬飛灰加熱後の残渣中の PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs の濃度がインピンジャー内トルエンにトラップされたそれら（つまり気相中へ移行した Aromatic-Cl_s）よりも大きい結果となった。Table 2.2 および 2.3 から読み取れるように、Aromatic-Cl_s 濃度の気相に対する固相中の割合は数倍から 100 倍以上を示した。とりわけ、銅および鉄の塩化物での PCDDs および PCDFs の固相中濃度は気相の 1,000 倍を超えていた。対照的に、CBzs の固相/気相中濃度の比は 2 から 10 であった。この傾向は、Aromatic-Cl_s それぞれの揮発性に関連していると考えられる。以上から Aromatic-Cl_s の生成は固相への分配が大きいといえる。実飛灰中に濃縮した Aromatic-Cl_s との比較を行う観点から、これ以降、固相中の Aromatic-Cl_s の濃度データ (Table 2.2) を使用して考察する。Figure 2.5 に示すように模擬飛灰加熱後残渣中に濃縮した Aromatic-Cl_s は 0.1 から 10⁴ ng/g の大きな幅を持った。このうち CBzs は最も高い濃度を示した。

PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs の生成量の情報を集約し Aromatic-Cl_s の生成促進効果を評価するために PCA を行った。濃度情報は桁違いに異なっているので

常用対数を取り桁情報を抽出した。PCDDs、PCDFs、PCBs、およびCBzsの常用対数をとった生成量 ($p = 4$) を変数、金属の種類 ($n = 11$) を標本数とした。今の場合、各 Aromatic-Cl_s によって、生成量の分散が大きいため、式 (S7) で示した相関行列 R を用いたほうが適切である (Supporting Information の S.4 参照)。これにより標本分散が 1、標本平均が 0 になる。相関行列 R の固有値、固有ベクトルの計算から第 1 主成分 z_1 の固有値が非常に大きく、その結果寄与率は 95% と非常に高くなった。一般に、累積寄与率が 80% 以上で情報が良く集約されるため、4 変数が 1 つの合成変数 z_1 により集約できたといえる。固有ベクトルの値から、

$$z_1 = 0.5\text{PCDDs}_i + 0.5\text{PCDFs}_i + 0.5\text{PCBs}_i + 0.5\text{CBzs}_i$$

と表された。 i は 11 種の金属化合物を意味する。係数はそれぞれの Aromatic-Cl_s 濃度に対する重み付けを意味するため、第 1 主成分 z_1 は Aromatic-Cl_s の生成「総量」を意味する指標であると解釈できる。各金属化合物に対応した主成分の値 (主成分得点) を計算し、PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs の生成総量に影響する金属化合物を客観的に序列化することができる。その結果得られた序列が、以下である。



この序列や Figure 2.5 から明らかなように、無機塩である KCl のみの場合 (blank) に比べて、鉛、亜鉛の化合物 3 種以外の金属の塩化物および酸化物を添加した場合のほうが多くの Aromatic-Cl_s 生成促進能を有していると結論できる。このことは実飛灰中の微量金属が Aromatic-Cl_s 生成を促進する大きな因子であることの証拠のひとつであると考えられる。

4 種類の Aromatic-Cl_s の塩素置換数の平均をそれぞれとり、平均塩素化数 $n(\text{Cl})$ を算出した。塩化銅による Aromatic-Cl_s の最も強い高塩素化傾向がみられた。Figure 2.6 に示すように、PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs の $n(\text{Cl})$ は塩化銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) および $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) で、それぞれ 7.7、7.3、5.5、4.1 と最も高い値であったためである。次いで強い高塩素化能を有していたのは塩化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を添加した場合であった。一方、酸化銅 (CuO)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、

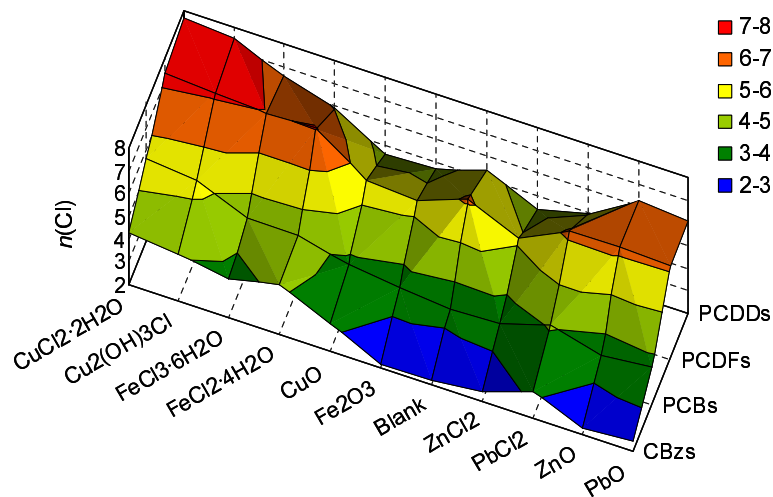


Figure 2.6 Average number of chlorine [$n(\text{Cl})$] for PCDDs ($\text{Cl}_4\text{-Cl}_8$), PCDFs ($\text{Cl}_4\text{-Cl}_8$), PCBs ($\text{Cl}_2\text{-Cl}_8$), and CBzs ($\text{Cl}_2\text{-Cl}_6$) in residues of model fly ashes to which various metal species had been added before heating at 300 degree C for 30 min.

鉛と亜鉛の化合物添加時および無添加のblankの場合は、低塩素化傾向がみられ、 $n(\text{Cl})$ はそれぞれ4.4-6.6 (PCDDs)、5.2-6.4 (PCDFs)、3.5-4.1 (PCBs)、2.2-3.1 (CBzs)であった。Aromatic-Cl_s生成量と平均塩素化数 $n(\text{Cl})$ とは正の相関関係がみられ、Aromatic-Cl_sの生成を促進する金属化合物ほど高塩素化能を有していることが分かった。相関係数はそれぞれ、PCBs ($r=0.93$)、CBzs (0.78)、PCDFs (0.77)、PCDDs (0.62)と算出された。

2.3.5 金属化合物のグループ分け

金属化合物によるAromatic-Cl_sの生成の違いは、生成量だけでなく同族体分布のパターンも情報として含まれている。金属化合物による模擬飛灰加熱後残渣のAromatic-Cl_s生成量および同族体分布の特徴から、階層的クラスター分析を行うことで、金属化合物をいくつかのグループに分類することを試みた。まず、生成量データは桁違いの大きな値であるため、そのままでは空間尺度が揃わないため、生成量オーダーを常用対数をとることで抽出し、そのデータを

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (2.4)$$

により標準化した。ここで、 X は変数、 μ は平均、 σ は標準偏差である。同族体

Table 2.4 Order of concentration and average number of chlorines [$n(\text{Cl})$] for PCDDs, PCDFs, PCBs and CBzs in each group.

Group	Metal Cmpd.	PCDDs (Cl ₄ -Cl ₈)		PCDFs (Cl ₄ -Cl ₈)		PCBs (Cl ₂ -Cl ₈)		CBzs (Cl ₂ -Cl ₆)	
		Conc. ng/g	$n(\text{Cl})$	Conc. ng/g	$n(\text{Cl})$	Conc. ng/g	$n(\text{Cl})$	Conc. ng/g	$n(\text{Cl})$
A	CuCl ₂ ·2H ₂ O	10 ⁴	7.5-7.7	10 ⁴	7.1-7.3	10 ³	5.3-5.5	10 ⁴	4.1-4.3
	Cu ₂ (OH) ₃ Cl								
B	FeCl ₃ ·6H ₂ O	10 ² -10 ³	5.9-6.6	10 ² -10 ³	7.0	10 ¹ -10 ²	4.3-4.4	10 ³ -10 ⁴	3.7-4.2
	FeCl ₂ ·4H ₂ O								
C	CuO	10 ⁰ -10 ¹	4.6-4.9	10 ⁰ -10 ¹	5.5-6.2	10 ¹	3.8-4.1	10 ²	3.2
	PbCl ₂								
D	Fe ₂ O ₃	10 ⁰	4.4-5.4	10 ¹ -10 ⁰	5.2-6.1	10 ¹	3.3-3.5	10 ² -10 ³	2.2-2.4
	Blank								
	ZnCl ₂								
E	ZnO	10 ⁻¹	6.1-6.2	10 ⁻¹	6.1-6.2	10 ¹	3.5-3.7	10 ¹	2.3-2.5
	PbO								

分布パターンはPCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsそれぞれの分布パターンを百分率の存在比率として整理し直し尺度を揃えた後、式(2.4)により標準化した。標本としての金属化合物の数 $n = 11$ で、Aromatic-Cl_sの濃度および同族体分布パターン全てを含んだ変数は $p = 26$ である (Supporting InformationのS.5参照)。距離はユークリッド平方距離を用いて、6種類の距離の計算方法で逐次的にクラスターを結合させた。その結果、最短距離法、重心法、メディアン法では得られた樹形図に階段状の構造が見られ、これは空間濃縮により引き起こされるチェイニング効果と考えられ、良い結果を与えなかった⁷⁵⁾。またメディアン法では距離の逆転も生じていた。このような不備の無い結果だったのは最長距離法、群平均法、ワード法でありほぼ同じ樹形図が得られた。6つの手法のうち3つで一致した樹形図が得られた結果となり、生成量、同族体分布パターン全てを反映した金属化合物によるグループ分けが可能であると結論した。

階層的クラスタ分析の結果を受けて分類した5つのグループのAromatic-Cl_sの同族体分布パターンを配置すると、Figure 2.7のようになった。各グループでの同族体分布のパターンの類似性は明確であった。またTable 2.4に示すように、Aromatic-Cl_sの生成量オーダーおよび平均塩素化数に関してもAからEのグループで階層的に分類された。これらの結果も、階層的クラスタ分析の有効性を示しており、客観的に妥当な分類に成功した。クラスター間の距離が最も離れ(樹形図の分岐が最初に起こる)部分で分類すると、グループ群(A,

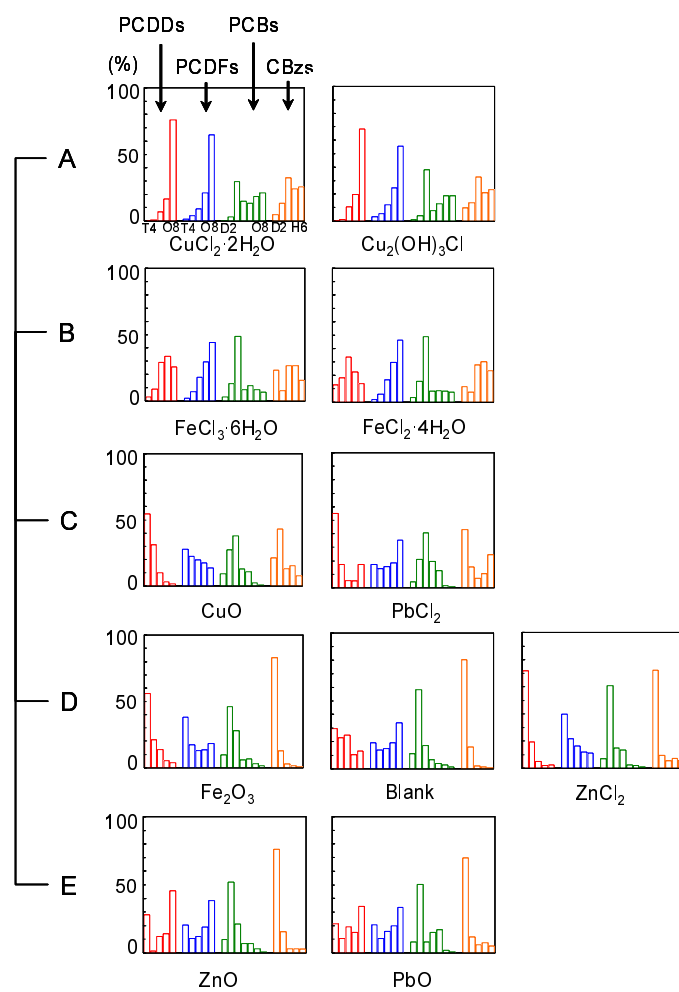


Figure 2.7 Normalized distribution patterns of chlorinated aromatic compounds, PCDDs, PCDFs, PCBs, and CBzs, found in fly ashes, classified according to five groups from A to E of metallic compounds that were admixed with the model fly ash prior to heating.

B)と(C, D, E)に分割された。前者と後者のグループ群を比較すると、前者の(A, B)はAromatic-Cl_sの生成量が非常に多く高塩素化傾向にあり、後者の(C, D, E)は逆に生成量はそれほど大きくなく低塩素化している傾向にあった。金属化合物の分類に関する大枠の結果説明はここまでとし、以下では各グループ内の金属化合物に関して述べる。

グループAは塩化銅(II)($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)およびアタカマイト($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)の2種からなり、最も大きいAromatic-Cl_s濃度および平均塩素化数を示した。このグループで特に着目すべきはアタカマイトが塩化銅(II)と同じグループに属している点である。これはアタカマイトが塩化銅(II)と同じだけのAromatic-Cl_s生成促進能を有していることを意味している。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は実飛灰中の銅の化学形態として多く存在している形態であることがTakaoka *et al.*により報告されている⁵⁷⁾。したがって、実飛灰中でのAromatic-Cl_s生成の促進する銅化合物の内、主要な形態はアタカマイトもしくはそれに類似した銅化合物である可能性が示唆された。

グループBは塩化鉄2種($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)により構成され、グループAに次いで大きなAromatic-Cl_s生成量および $n(\text{Cl})$ を示した。PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsそれぞれの生成量は塩化鉄(III)添加時の方が塩化鉄(II)添加時よりも3-6倍大きい値を示した(Table 2.2参照)。この原因のひとつとして、塩化鉄(III)および塩化鉄(II)に含まれている塩素含有量の違いが考えられた。しかしながら、同族体分布パターンは同グループ内で酷似しており、Aromatic-Cl_sの生成経路への寄与は同じであると考えられる。

グループCに含まれた金属化合物は酸化銅(II)(CuO)および塩化鉛(II)(PbCl_2)であった。Table 2.2から分かるように、無添加のblank(つまりKClのみが塩素源)と比べて、 CuO を添加した模擬飛灰加熱後残渣中のPCDDsおよびPCDFsはそれぞれ11倍および39倍高い濃度を示した。この場合、KClを固相中の唯一の塩素源として、 CuO が低塩素化PCDDsおよびPCDFsの生成を触媒したことになる(Figure 2.7中の CuO 参照)。一方、 PbCl_2 添加時のPCDDs、PCDFs、PCBs濃度および CuO 添加時のPCBsおよびCBzs濃度はblankとほぼ同じ値であった。対照的に、 PbCl_2 添加の模擬飛灰加熱後残渣中のCBzsはblankの1/3の生成量であった。したがって、 PbCl_2 は化学的・物理的に固相中のCBzs生成を抑

制するはたらきを有している可能性が示唆された。

グループDは酸化鉄(III) (Fe_2O_3), 塩化亜鉛(II) (ZnCl_2) および blank から構成されるグループであり、最も低い $n(\text{Cl})$ を示した (Table 2.4 参照)。Figure 2.7にあるように、blank での PCDFs を除いて、顕著に低塩素化傾向を示した同族体分布パターンを見ることでも確認できる。このグループでの PCDDs、PCDFs、PCBs の生成量は blank (PCDDs: 6.1, PCDFs: 0.89, PCBs: 21 ng/g) とほぼ同程度のものであった。 Fe_2O_3 添加時の加熱後残渣中の CBzs 濃度は blank での濃度 510 ng/g のほぼ倍であったのに対し、 ZnCl_2 では逆に blank の 1/3 程度であった。それゆえ、実際の実飛灰固相中の CBzs 生成に対して Fe_2O_3 は生成促進するが、 ZnCl_2 はむしろ生成抑制する可能性がある。

グループEは鉛および亜鉛の酸化物の2種類を含む結果となった。本グループは全グループの中で最も小さい PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs 生成量を示した。金属を添加していない KCl のみの blank と比較した場合、ZnO 添加時は PCDDs は 1/15、PCDFs は 1/2、PCBs は 1/2、CBzs は 1/8 であり、PbO 添加時は PCDDs は 1/30、PCDFs は 1/5、CBzs は 1/6 であった (Table 2.2 参照)。PbO には前駆体からの PCDDs の生成を阻害する作用が報告されている⁷⁸⁾。また、PbO および ZnO は CBzs の脱塩素化反応を促進する効果もみられる⁷⁹⁾。したがって、PbO および ZnO は炭素源の酸化を阻害し、かつ/または無機塩由来の反応による CBzs および PCDDs の生成を妨害していると考えられる。

2.3.6 都市ごみ焼却飛灰の同族体分布パターン

模擬飛灰の加熱実験後残渣中および、実際の都市ごみ焼却処理場の飛灰中の Aromatic-Cl_s 生成量の同族体分布パターンを比較することで、金属化合物による Aromatic-Cl_s 生成機構への関連性を明らかに出来る。その分析の準備として、都市ごみ焼却飛灰の一般的な同族体分布パターンを文献および採取した実飛灰の分析結果から集計・抽出した。

研究例の多い PCDDs および PCDFs の飛灰中濃度データは、1987年から2008年の間に渡る、ヨーロッパ(チェコ、ドイツ、スウェーデン、スイス)、アジア(日本、台湾)、北アメリカ(アメリカ)で採取された39種類の実飛灰の分析値を集計した^{49), 58), 80)-87)}。このうち Takaoka *et al.* による分析値は本研究で用いた実飛

灰と同じものである⁵⁸⁾。Table 2.5 に示すように実飛灰中の PCDDs および PCDFs の濃度は、飛灰の種類によって非常に広い範囲の値をとっていることが分かった。しかしながら、濃度情報を取り除き分布パターンのみを抽出して標準化した 4 塩素化物 (T4) から 8 塩素化物 (O8) までの PCDDs および PCDFs の分布パターンは飛灰ごとの誤差が少なく、ある一定の分布パターンを示した (Figure 2.8)。同族体の分布パターンは各 Aromatic-Cl_s の総濃度に対する各同族体濃度の割合を計算することで求めた。PCDDs は高塩素化した分布パターンであり $n(\text{Cl})$ は 6.5 ± 0.05 、逆に PCDFs は低塩素化した分布パターンを示し $n(\text{Cl})$ は 5.4 ± 0.07 であった。また、PCDD/PCDF の比 (重量ベース) は 1.1 ± 0.18 であった。標準化分布パターン、 $n(\text{Cl})$ 、および PCDD/PCDF 比はそれぞれ標準誤差が十分小さく、採取された国、年、採取方法にほとんど依存せず、ほぼ一定の値を示した。したがって、標準化分布パターンおよび各数値情報は一般的な年ごみ焼却飛灰の特徴を反映していると結論した。

PCBs および CBzs の実飛灰中濃度は本研究で使用している実飛灰 5 種類を分析することで、データを得た (Table 2.5)。Figure 2.8 に示すように、この場合もやはり、2 塩素化物 (D2) から 8 塩素化物 (O8) の PCBs および 2 塩素化物 (D2) から 6 塩素化物 (H6) の CBzs で標準化分布パターンは、標準誤差が小さい結果となった。PCBs および CBzs の $n(\text{Cl})$ はそれぞれ、低塩素化傾向の 4.2 ± 0.14 および平均的な塩素数の 4.2 ± 0.23 であった。また PCB/CBz 比 (重量ベース) は 0.049 ± 0.0098 であった。標準化分布パターン、 $n(\text{Cl})$ 、および PCB/CBz 比は実飛灰の採取方法に依存せず、PCDDs および PCDFs 同様都市ごみ焼却飛灰を特徴付ける値であると判断した。

2.3.7 実飛灰中微量金属による影響評価

塩素置換数ごとに特徴的な分布形状を有していることを利用して、Figure 2.7 に示した 11 種類の金属の塩化物、酸化物による標準化した同族体分布パターンと、Figure 2.8 の都市ごみ焼却飛灰の標準化分布パターンとの間の類似性を議論することで、各 Aromatic-Cl_s の生成因子を推定し、銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物および酸化物による PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs 生成への影響評価を行った。各 Aromatic-Cl_s の標準化分布パターン同士の類似性を客観的に解析するた

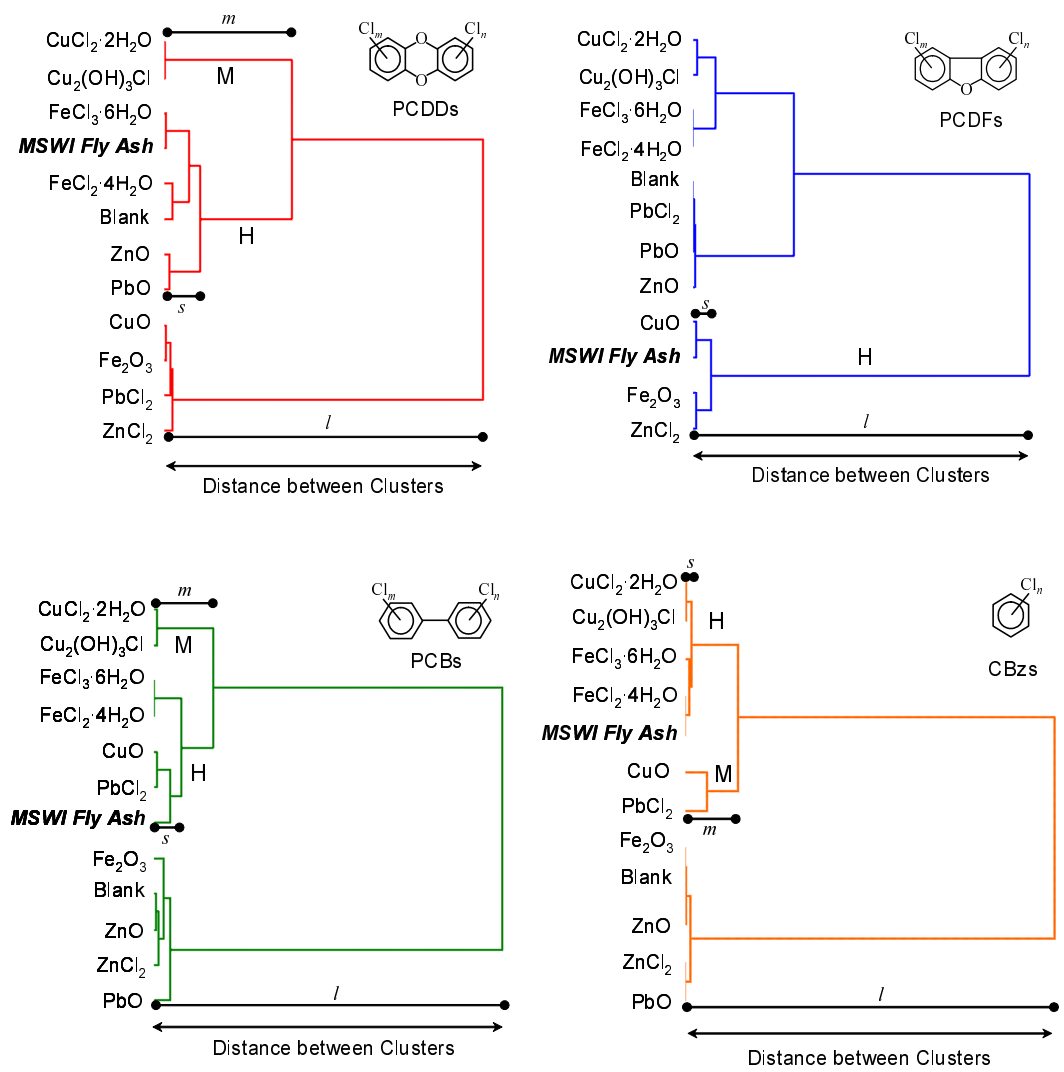


Figure 2.9 Similarity of normalized distribution patterns generated by hierarchical cluster analyses of PCDDs, PCDFs, PCBs, and CBzs, comparing model fly ashes with added metallic compounds and MSWI fly ash.

めに階層的クラスター分析を用いた。2.3.5で6種類の階層的クラスター分析を比較検討した結果を述べたようなかたちで、解析結果の妥当性を吟味した。その結果分類感度がよく妥当と考えられたウォード法⁷⁷⁾によるクラスター分析によりPCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsについて描いた樹形図をFigure 2.9に示す。標準化分布パターンの各同族体のデータは式(2.4)により標準化した[†]。都市ごみ焼却飛灰中のAromatic-Cl_sの標準化分布パターンと金属化合物の標準化分布パターンとの間の類似性を議論するために、以下のような類似性の度合いとなる基準を設けた。同じクラスターに存在する標準化分布パターン同市は類似性が高いと捉えることができるため、クラスター間の距離に応じて類似性の度合を高い類似性(H: high similarity)、中位の類似性(M: medium similarity)、および低い類似性(low similarity)の3種類に分類した。クラスター間の比較的近い距離(Figure 2.9中の*s*)が最も離れたクラスター間距離(Figure 2.9中の*l*)に比べてかなり小さい1/10以下のとき、高い類似性であると定義した。中位の類似性は、Figure 2.9中の*m*で表されるような中程度の距離のクラスター間の距離であるときと定めた。数値的な定義は、*s/l*および*m/s*といった比を用いて以下のように決めた:

$$\begin{aligned}
 & \text{H : high similarity,} & s/l < 1/10, \\
 & \text{M : medium similarity,} & s/l > 1/10 \text{ and } m/s > 2, \\
 & \text{low similarity,} & \text{i.e., different clusters.}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

金属化合物と都市ごみ焼却飛灰とのPCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsそれぞれの類似性の度合いをTable 2.6に整理して示した。表中の空白部分は低い類似性を意味する。

PCDDsの標準化分布パターンはblank、塩化鉄添加時(グループB)およびPbO、ZnO添加時(グループE)の模擬飛灰と高い類似性を示した。都市ごみ焼却飛灰中のPCDDsは、blankの高い類似性から、固相中においてKClのような無機塩による塩素化により生成している可能性を指摘できるが、固相中の圧倒的な生成量および同族体分布パターンから、グループBの塩化鉄が都市ごみ焼却飛灰中PCDDsの生成に対して特に重要な役割を担っているといえる

[†]標準化分布パターンの標準化と式(2.4)による標準化は意味が異なる。「標準化」の語意は文脈により適宜とってもらいたい。

Table 2.6 List of the similarity of normalized distribution patterns between model fly ashes with added metallic compounds and MSWI fly ash. H: high similarity, M: medium similarity, and blank: low similarity.

Group	Metal Cmpd.	Distribution pattern			
		PCDDs	PCDFs	PCBs	CBzs
A	CuCl ₂ ·2H ₂ O	M		M	H
	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	M		M	H
B	FeCl ₃ ·6H ₂ O	H		H	H
	FeCl ₂ ·4H ₂ O	H		H	H
C	CuO		H	H	M
	PbCl ₂			H	M
D	Fe ₂ O ₃		H		
	Blank	H			
	ZnCl ₂		H		
E	ZnO	H			
	PbO	H			

(Table 2.4 参照)。生成量の比較からはPbOおよびZnOはPCDDsの生成を阻害するはたらきを持っていたが、分布パターンに関しては高い類似性を示した。これは、PbOまたはZnOと共存している模擬飛灰中のKClによる塩素化のはたらきによるものと考えられた。つまり、鉛や亜鉛の酸化物は無機塩によるPCDDs生成を同族体分布を保存したまま阻害すると考えられ、これはKCl由来の塩素と炭素との反応機会が減少することにより一因があると考察される。塩化銅2種(グループA)は中位の類似性を示した。これは都市ごみ焼却飛灰の高塩素化傾向 [$n(\text{Cl}) = 6.5$] よりも更に強い高塩素化傾向 [$n(\text{Cl}) = 7.7$] を示す分布パターンに起因してクラスター間距離が離れる結果となったと考えられる。しかしながら、その最も強いPCDDs生成促進効果から、都市ごみ焼却飛灰中での塩化銅、アタカマイトなどから構成されるグループAの寄与は大きな部分を占めていると考えられる。対照的に、グループC(CuOおよびPbCl₂)、Fe₂O₃、ZnCl₂は低い類似性を示す結果となった。

PCDFsの標準化同族体分布パターンと高い類似性を示したのは、酸化銅(II)、酸化鉄(III)、および塩化亜鉛(II)の3種類であったのみであり、他の金属化合物は低い類似性を示し、同族体分布パターンという観点からはPCDFs生成への寄与は低いと評価された。PCDFsの生成機構に関する研究から、飛灰中炭素網上でのCuOによる気相中の前駆体の二量体化の触媒機構によりPCDFsが生成する経路がよく知られておりほぼ確実であるとされている^{10),21),56)}。二量

体化の触媒としてのCuOの仕組みはAltarawneh *et al.*により2009年にまとめられた最新の総説が特に詳しい²¹⁾。一方、酸化銅(II)の研究ほどの確実性はないが、酸化鉄(III)にも気相中前駆体の二量体化の触媒としてのほたらきがあるとの研究報告がある⁴⁷⁾。本研究のCuOおよびFe₂O₃添加模擬飛灰中の塩素源は無機塩(KCl)のみであることを考えると、固相中の無機塩により生成されたCBzsやCPsといった前駆体が気相中に移行し、炭素網表面上のCuOおよびFe₂O₃により二量体化反応が触媒されたと示唆される。グループD中のFe₂O₃およびZnCl₂は4種類のAromatic-ClisのうちPCDFsのみが高い類似性を示した点にも注意したい。塩化亜鉛(II)に関しては、研究例が見当たらないため確証はないが、Fe₂O₃と同じグループDに属することや都市ごみ焼却飛灰の分布パターンとの高い類似性から、PCDFs前駆体の二量体化触媒としての作用を有している可能性がある。

PCBsの標準化同族体分布パターンはグループB(塩化鉄2種)およびグループC(CuOおよびPbCl₂)で高い類似性を示した。両グループでの固相反応によるPCBs生成量のオーダー(Table 2.4 参照)から考えて、塩化鉄2種のPCBs生成促進に与える影響がCuOもしくはPbCl₂よりも大きいと考えられる。PCDFsにおける結果と同じ類推から、CuOは気相中前駆体の二量体化の触媒として機能していると思われる。グループAの塩化銅2種はPCBsの $n(\text{Cl}) > 5.3$ が都市ごみ焼却飛灰中でのPCBsの $n(\text{Cl}) = 4.2$ を大幅に越えていたため、分布パターンは中位の類似性を示した。グループDおよびEでは低い類似性であり、最も割合の高い同族体が3塩素化(T3)ビフェニル類であり、都市ごみ焼却飛灰で最も高い割合であった4塩素化(T4)ビフェニル類よりも低塩素化傾向がみられた(Figure 2.7 参照)。

CBzsの標準化同族体分布パターンは塩化銅2種(グループA)および塩化鉄2種(グループB)と高い類似性を示す結果となった。グループAおよびBはCBzsの生成量の観点からも、非常に強い生成促進効果を有しており、実飛灰中でのCBzs生成への寄与が極めて大きいと評価した。また、両グループによりCBzsの高塩素化物のうち、POPsとしてその生成および毒性が危惧されているペンタ(P5)およびヘキサ(H6)クロロベンゼンの生成割合が高い点も特筆に値する。これらのグループよりも低塩素化傾向であったグループC(CuOおよ

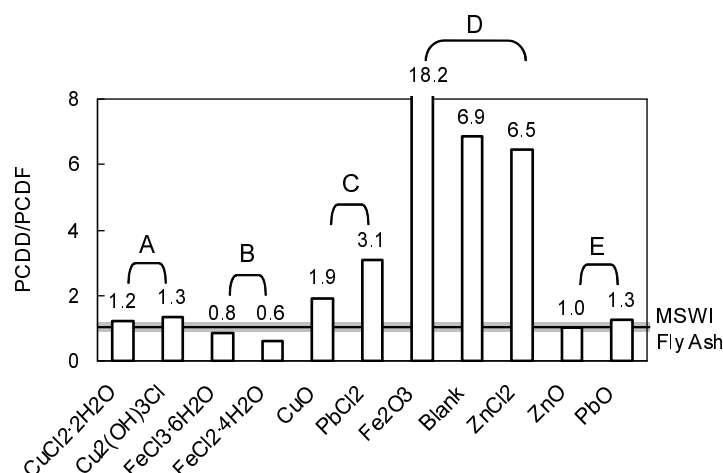


Figure 2.10 PCDD/PCDF ratio of model fly ashes added various metallic compounds. PCDD/PCDF ratio of MSWI fly ash is 1.1 ± 0.18 (mean \pm standard error).

びPbCl₂)は中位の類似性を示し、最も低いレベルの塩素化能 [$n(\text{Cl}) = 2.2-2.5$]であったグループDおよびEでは低い類似性を示した (Table 2.4 参照)。

既に2.3.6でのデータ整理で述べたように、PCDD/PCDF比およびPCB/CBz比も都市ごみ焼却飛灰を特徴づける値である。各グループの金属の酸化物および塩化物の違いによって、模擬飛灰加熱実験後残差中のこれらの比が特徴づけられることが分かった。Figure 2.10 および Figure 2.11 に示すように、PCDD/PCDF比およびPCB/CBz比はグループA (1.2-1.3 および 0.043-0.046)、B (0.6-0.8 および 0.017-0.018)、およびE (1.0-1.3 および 0.020-0.024)のそれぞれのグループ内でほぼ同じ値を示した。都市ごみ焼却飛灰中のPCDD/PCDF比は1.1であり、グループA、B、Eが類似の値であることが分かった。都市ごみ焼却飛灰中ではPCBsに比べた場合、CBzsが選択的に生成する特徴 (PCB/CBz比 0.049) とほぼ同じ性質を示したのは、グループAおよびblankであった。塩化銅2種 CuCl₂·2H₂O、Cu₂(OH)₃ClからなるグループAはPCDD/PCDF比およびPCB/CBz比のいずれも近い値を示したため、実飛灰でのAromatic-Cl_s生成量の分配比率への寄与が高いことが分かった。グループCおよびDは、高いPCDD/PCDF比を示したことからPCDFsの生成に比べてPCDDsの選択的生成が生じている結果が得られた。このPCDDの選択的生成は、前駆体由来の合成経路で顕著に見られる特徴であることが知られている^{39),88)}。前述のようにCuO (グループC) および

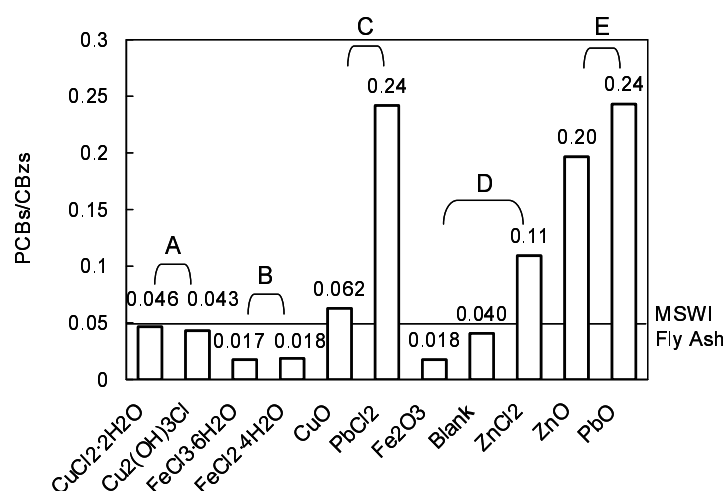


Figure 2.11 PCBs/CBzs ratio of model fly ashes added various metallic compounds. PCBs/CBzs ratio of MSWI fly ash is 0.049 ± 0.0098 (mean \pm standard error).

Fe₂O₃、ZnCl₂ (グループD) は前駆体からの二量体化の触媒機構が示唆されており、PCDD/PCDF比からも前駆体経路の生成経路を支持する結果となった。

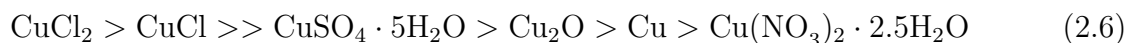
以上、GC/MSによる定量実験および多変量解析の利用により、銅、鉄、鉛、亜鉛の酸化物および塩化物による飛灰中Aromatic-Cl_s生成への影響を評価することができた。実飛灰中でのPCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsの生成経路はそれぞれの金属化合物グループによって大きく異なった。Aromatic-Cl_sの高塩素化は銅および鉄の塩化物により影響されていた。逆に低塩素化には鉛および亜鉛の酸化物が影響し、むしろAromatic-Cl_sの生成を抑制する効果が見られた。気相中の前駆体の縮合(二量体化)を触媒するはたらきの証拠がCuO、Fe₂O₃、ZnCl₂にみられ、PCDFsの生成機構に寄与している可能性が高い。これらの結論は金属化合物を単独添加した模擬飛灰による結果であり、金属化合物を複数混合した場合の影響は評価していない。そのため、混合による影響を別に研究する必要がある。しかしながら、Table 2.6で示した都市ごみ焼却飛灰との類似性に関する結果から、PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsの全てと高い類似性を示した金属化合物が存在しなかった点は重要な示唆を与える。実際の飛灰中の微量元素は混合された状態であり、Table 2.6のリストが重なりあった状態になると考えられる。全ての金属をカバーしているわけではないが、銅、鉄、鉛、亜鉛の酸化物および塩化物(さらには無機塩のみの影響)を合成した場合、PCDDs、

PCDFs、PCBs、CBzs の全てに高い類似性を示すことが読み取れ、実際の飛灰中での Aromatic-Cl_s 生成状況を再現できている。本研究により、個別的な金属化合物の性質とともに、実飛灰中での Aromatic-Cl_s 生成経路への混合状態をも含めた寄与を評価でき、複雑な組成の飛灰中の Aromatic-Cl_s 因子分析に対して合理的な結論を与えた。また、階層的クラスター分析による標準化同族体分布パターンの類似性評価は、都市ごみ焼却飛灰以外の試料に関しても援用できる可能性がある。例えば、鉄鋼焼結プロセスは次なる Aromatic-Cl_s の燃焼発生源として研究対象となっており^{89),90)}、同様の手法を用いることで固相中 Aromatic-Cl の生成への金属化合物の寄与が検討できると考えられる。

2.4 銅、鉄の硫化物

2.4.1 導入

飛灰中微量金属の中で、銅および鉄の塩化物はグループ A および B に属する Aromatic-Cl_s の生成を非常に促進する金属化合物であることが示された。また、銅および鉄の酸化物にも前駆体を二量体化する触媒としてののはたらきを示唆された。このように、飛灰中の銅および鉄は Aromatic-Cl_s の生成促進作用を持つ金属種として、塩化物や酸化物以外の化学形態を検討しておく必要がある。Addink and Altwicker⁴⁰⁾は、蒸留水およびトルエンで洗浄した実飛灰中に硫酸銅(II)を含む6種類の銅化合物を添加し 350 °C で1時間の加熱実験を行った。その結果、PCDFs 濃度は



の順であった。塩化銅(I, II)に比べると硫酸銅(II)の影響は小さいが、それでも Cu₂O よりも強い生成促進作用を有している。しかしながら、硫黄系化合物は飛灰中の Aromatic-Cl_s 生成を抑制すると考えられており、硫酸銅(II)は気相中の二酸化硫黄(SO₂)と固相中酸化銅(II)との反応生成物として、むしろ Aromatic-Cl_s の生成を抑制する因子として捉えられていることの方が多い⁹¹⁾⁻⁹⁴⁾。そこで、本節では銅および鉄の硫化物が飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成に影響を与えるか否かを定量的に評価することを目的とした。

Table 2.7 Concentrations (ng/g) of PCDDs, PCDFs, PCBs and CBzs in residues of model fly ashes added CuS, FeS, or no metal (blank).

	ng/g	CuS	FeS	Blank
CBzs	D2	6700	190	410
	T3	4000	35	81
	T4	5600	18	10
	P5	7000	14	5.1
	H6	2300	10	4.8
	Total	26000	260	510
PCBs	D2	9.0	1.0	2.3
	T3	35	n.d.	12
	T4	170	4.0	3.5
	P5	78	1.4	1.3
	H6	160	0.24	0.78
	H7	200	n.d.	0.52
	O8	170	n.d.	0.20
	Total	820	6.7	21
PCDDs	T4	520		1.8
	P5	1000		1.4
	H6	3400		1.5
	H7	4400		0.63
	O8	15000		0.78
Total	24000		6.1	
PCDFs	T4	480		0.17
	P5	990		0.12
	H6	2000		0.13
	H7	3900		0.17
	O8	9500		0.30
Total	17000		0.89	

2.4.2 模擬飛灰と加熱実験の概要

硫化銅(II)(CuS; 99.99%, Aldrich製)あるいは硫化鉄(II)(FeS; 99.9% Aldrich製)を金属換算で0.2%添加した模擬飛灰を作成した。他の含有試薬は、活性炭(3.0%)、塩化カリウム(10%塩素換算)、二酸化ケイ素(残り)であり、300℃における加熱実験を実施した。

2.4.3 銅および鉄の硫化物による影響評価

銅あるいは鉄の硫化物を添加した模擬飛灰の加熱実験後残渣中のAromatic-Cl_s濃度をTable 2.7に示す。まず、CBzsおよびPCBsの生成量を比較すると、CuSには非常に強力な促進作用が確認されたのに対して、FeSにはblankに対してCBzsで1/2、PCBsで1/3の生成量を示し、むしろ抑制効果を持っていることが分かった。硫化物の検討を行うに当たって、先行研究の報告例から当初はFeSが示すような抑制効果が予想されたのであるが、CuSは非常に強い生成促進

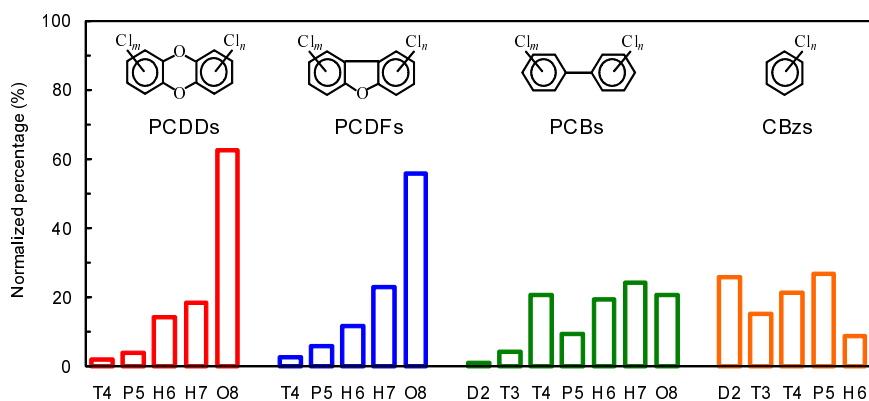


Figure 2.12 Normalized distribution patterns of PCDDs, PCDFs, PCBs, and CBzs in model fly ash added CuS.

能を有していたため、CuS 模擬飛灰に関しては PCDDs および PCDFs の定量も行った。PCDDs および PCDFs においても CuS 添加により非常に大量の生成を示した。CBzs、PCBs、PCDDs、PCDFs の総量はそれぞれ 26,000、820、24,000、17,000 ng/g であり、これらの値は $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加の模擬飛灰の値に匹敵する量である (Table 2.2 参照)。硫酸銅 (II) は硫化度 (II) と似た反応をすると予想されるが、Addink and Altwicker の加熱実験からは硫酸銅 (II) には、 CuCl_2 に匹敵するほどの生成促進能はみられなかった⁴⁰⁾。実際に以下の 2.5 において示すように、硫酸銅 (II) が硫化銅 (II) とほぼ同様にして、気相中の低塩素化クロロベンゼン類の生成を促進し、やはりグループ A に属していることが示唆された。先行研究とのこの食い違いは、事前の蒸留水による実飛灰の処理により実飛灰中の無機塩量が減少したことに起因すると考えられる。つまり、固相中の塩素源の存在が、硫黄系の銅化合物による Aromatic-Cl_s 生成促進機構としては決定的な重要性を担っていると予想される。Figure 2.12 に示すように、CuS 模擬飛灰加熱後残渣中の Aromatic-Cl_s の標準化分布パターンをみると、生成量オーダーだけでなくグループ A とほぼ同じパターンを示していることが分かった (Figure 2.7 および Table 2.4 参照)。よって、CuS は Table 2.6 に示した類似性の解析結果をそのまま当てはめることができ、CBzs の生成と高い類似性、PCDDs および PCBs の生成と中位の類似性、PCDFs の生成には低い類似性を示すことが分かった。CuS 自体には塩素が存在していないにもかかわらず、最も強い生成促進作用を

有するグループAに属しているため、CuSによる促進機構を深く研究する必要性がある。塩素源はKClであるため、この無機塩との相互作用が生じていると考えられる。同族体分布パターンが構造中に塩素を持つ塩化銅(II)やアタカマイトと同じであるということは、Aromatic-Cl_sの生成促進時において硫化銅(II)が化学状態を変化させ、塩化銅(II)もしくはアタカマイトと同じ化学的变化を生じていることが示唆される。3.4でCuSによるAromatic-Cl_sの生成促進機構に関する研究結果について述べた。

2.5 固相中微量金属による気相中Aromatic-Cl_sに対する生成影響

2.5.1 導入

本研究で対象としている主たる反応場は飛灰、すなわち「固相」であり、固相中におけるAromatic-Cl_sの生成量が注目する実験データとして種々の解析に利用してきた。しかしながら固相中における微量金属の影響により、Aromatic-Cl_sの内、低塩素化クロロベンゼン類など揮発性の高いものは気相へ生成する分配量が大きくなる。このことはインピンジャー内のトルエン中のAromatic-Cl_sを定量することで既に示した。1から3塩素化クロロベンゼン類(低塩素化クロロベンゼン類)は、POPsに登録されている5、6塩素化クロロベンゼン類ほど話題にされないものの、その有害性が問題視されており⁹⁵⁾、世界保健機構(WHO; world health organization)による揮発性有機化合物(VOCs; volatile organic compounds)の定義⁹⁶⁾である沸点が50 - 260 °Cである有機物でもある。焼却プロセスなどの人為的排出源から環境中の大気、土壌、水へと放出された低塩素化クロロベンゼン類は高い移動性を持ち、食物連鎖中において濃縮されていく^{95),97),98)}。そのため、飛灰から気相中へ移動しやすい低塩素化クロロベンゼン類に関する知見が必要である。気相中の低塩素化クロロベンゼン類はダイオキシン類の指標物質として利用できる可能性があり^{99),100)}、近年では、リアルタイム測定技術が開発されてきた^{100),101)}。リアルタイム測定技術は時間依存性のある気相中有機化合物に関する研究分野において、新たな研究方法として期待されている¹⁰²⁾⁻¹⁰⁴⁾。そこで、本節では感度の高い気相中低塩素化クロロベンゼン類のモニタリング測定装置である真空紫外-1光子イオン化-イオントラップ-飛行時間型質量分析計(VUV-SPLIT-TOFMS)¹⁰⁰⁾を利用した実験結果につい

て報告する。本研究対象である銅、鉄、鉛、亜鉛の酸化物および塩化物をはじめとする金属化合物を混合した模擬飛灰を用いて、気相中へ移行する低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム変化に関する知見を得た。それだけでなく、実飛灰の再加熱により発生する気相中低塩素化クロロベンゼン類の測定から、その生成に寄与している金属種の同定を試みた。

2.5.2 気相中低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム測定

実飛灰は2つの都市ごみ焼却場の電気集じん機およびバグ・フィルターにより補修されたものを採取した。模擬飛灰の組成は本章の加熱実験と同じ、金属化合物を金属換算で0.2%、活性炭(AC)を3.0%、KClを塩素換算で10%、母材としてSiO₂を混合したものとした。

低塩素化クロロベンゼン類のセッティングは、300℃に加熱保持した電気炉に設置した石英管出口にVUV-SPI-IT-TOFMSとインピンジャーへの分岐点を設け、後段に設置された流量計が約50mL/minになるよう調節し、トルエントラップに流れ込む流量を揃え、VUV-SPI-IT-TOFMSへ流量50mL/minにして排ガスを供給した。VUV-SPI-IT-TOFMSは真空紫外(VUV; vacuum ultra-violet)光照射部、イオン化およびイオン選別を行うチャンバー、飛行時間型質量分析計(TOFMS; time-of-flight mass spectrometer)で構成されている。1光子イオン化(SPI; single-photon ionization)ではイオン化効率が低下せず¹⁰⁵⁾、イオン化強度の低さは積算することで実用強度まで高めることができる。測定には2つの測定モードがあり、ひとつはモノクロロベンゼン(M1CBz)、ジクロロベンゼン(1,4-D2CBz)、トリクロロベンゼン(1,2,4-T3CBz)の3つの質量数に相当するピークをモニタリングするモード(CBzモード)で、もうひとつは全ての質量数(50~250)のピークをモニタリングするモード(全マスモード)である。VUV-SPI-IT-TOFMSによるCBzモードでのM1CBz、D2CBz、T3CBzのリアルタイム測定を行った。以下、本論文中においてVUV-SPI-IT-TOFMSで測定したM1CBz、D2CBz、T3CBzの経時変化グラフ全てについて、20secおきの変化を灰色の破線で示し、ある時刻での値を中心にして前後の5点(ある時刻から0、±20、±40、±60、±80、±100秒のppb値)の計11点のppb平均値の変化(20秒おきよりもなめらかな変化)を実線で示した。

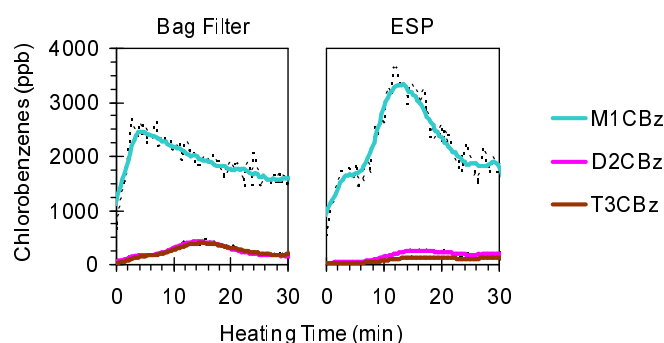


Figure 2.13 Real-time change of low-chlorinated chlorobenzenes in gas phase from real fly ashes heated at 300 degree C for 30 min.

2.5.3 実飛灰再加熱により生成する気相中低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム変化

2種類の実飛灰を300℃で30分間加熱したときの気相中低塩素化CBzsのリアルタイム変化を測定した。Figure 2.13に示すようにD2CBz、T3CBzに比べて高い値を示したM1CBzの生成量は、測定時のバックグラウンドに影響されていると考えられ、実際はそれを差し引いた値であると考えた。飛灰の捕集方法によらず300℃での加熱開始20分間にM1CBz、D2CBz、T3CBzの生成量は最大値をとることが示された。塩素の置換数によって生成量が異なり、M1CBzが最も多く生成し、D2CBzおよびT3CBzは同程度生成した。低塩素化物になるほど揮発性が高いため排ガス中で多く検出されると考えられた。また、最大値をとった後に一旦CBzsは生成量を減少させ、その後一定もしくは微増する傾向がみられた。実飛灰でのCBzsリアルタイム変化が類似していることから、その生成に関与する因子の存在が示唆された。以下で述べるように、いくつかの金属化合物含有模擬飛灰において実飛灰でみられた開始後20分間の変化と同様のリアルタイム変化を示すものが確認された。

2.5.4 固相中銅、鉄、鉛、亜鉛の気相中クロロベンゼン類生成の時間変化に与える影響評価

高分解能のリアルタイム測定により、金属種により特徴的な気相中の低塩

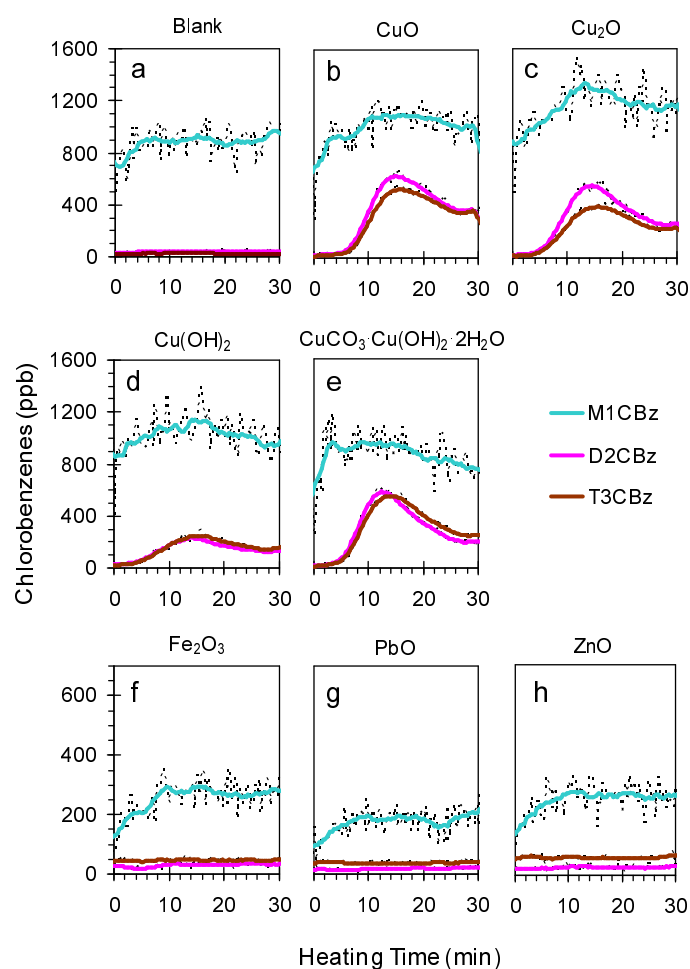


Figure 2.14 Real-time change of low-chlorinated chlorobenzenes in gas phase from model fly ashes added metal compounds such as Cu, Fe, Pb, and Zn oxides heated at 300 degree C for 30 min.

素化クロロベンゼン類の変化パターンを得ることが出来た。加熱開始後30分間のリアルタイム測定から算出されるCBZsの値と実際にインピンジャーに捕集された低塩素化CBZsの定量値を比較すると、その値のオーダーは一致していた。これより、低塩素化CBZsのリアルタイム測定は正常に行われていたことを確認した。

Figure 2.14aに示すように、金属化合物を添加しないblankでは気相中への低塩素化クロロベンゼン類の移行はほとんど見られなかった。鉄、鉛、亜鉛の酸化物を添加した模擬飛灰においてもblankと同じく、気相中へのM1からT3CBZの移行はほぼなかった (Figure 2.14f, g, h)。一方、酸化銅 (I, II) および酸素と

の結合を有した銅化合物 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加した模擬飛灰の場合、気相中への低塩素化 CBzs の特徴的なリアルタイム変化パターンが共通して観測された (Figure 2.14b, c, d, e)。300 °C 加熱保持後およそ15分で M1、D2、T3CBz のピークが現れる傾向を示した。塩素源は固相中の KCl のみであるため、炭素の塩素化を酸化銅やその類縁銅化合物が触媒的なはたらきを示したと考えられる。酸化銅には1.2で述べたような (ii) Deacon 反応^{21),43)} と呼ばれる塩素の生成触媒としての働きがあることが知られているため、固相中 KCl 由来の塩素系ガスを Deacon 反応で塩素ガスへと変化させる触媒作用を発揮したものと考えられる。したがって、酸化物系統の金属種では銅にのみ気相中への低塩素化 CBzs 生成を促進し特徴のあるリアルタイム変化をもたらすことが判明したことになる。特に、D2 および T3 のピークが出現する時間が実飛灰の再加熱時と類似しており、酸化銅系の化合物が実飛灰中で影響している可能性が示唆された。

定量実験からも酸化物よりも金属塩化物に強い Aromatic-Cl_s 生成促進作用が確認されたように、気相中への M1 から T3CBz の生成にも強い促進効果のあることが VUV-SPI-IT-TOFMS から確認された。加えて、リアルタイム測定をすることで初めて明らかになった低塩素化クロロベンゼン類の挙動に関する知見が得られた。グループ A に属する塩化銅 (II) (Figure 2.15a) およびアタカマイト (Figure 2.15b) を添加した模擬飛灰では全条件中最大レベルの低塩素化 CBzs の気相中への移行が観察され、300 °C 加熱保持後約12分で M1、D2、T3CBz の極大ピークが出現し、約30分までの生成量の序列は $M1 > D2 > T3$ の順であった。加熱保持する時間を120分に延長したリアルタイム測定の結果、アタカマイト混合模擬飛灰からは、Figure 2.16a に示すように加熱保持後30分以降に低塩素化 CBzs の生成序列が $T3 > D2 > M1$ へと逆転する変化を示した。20分以降、M1 は徐々に減少し、D2 は生成量を持続させ、T3 は徐々に増加する傾向であった。120分の測定において、リアルタイム変化パターンに周期的な振動構造が観察された。電気炉は300 °C に保持している間、約 ± 10 °C の周期的な温度振動が影響していると考えられた。このようなリアルタイム変化パターンの予兆が塩化銅 (II) 二水和物および塩化銅 (I) 添加模擬飛灰の30分間の加熱保持実験においても観察された (Figure 2.15a, c)。このリアルタイム変化により、塩化銅系

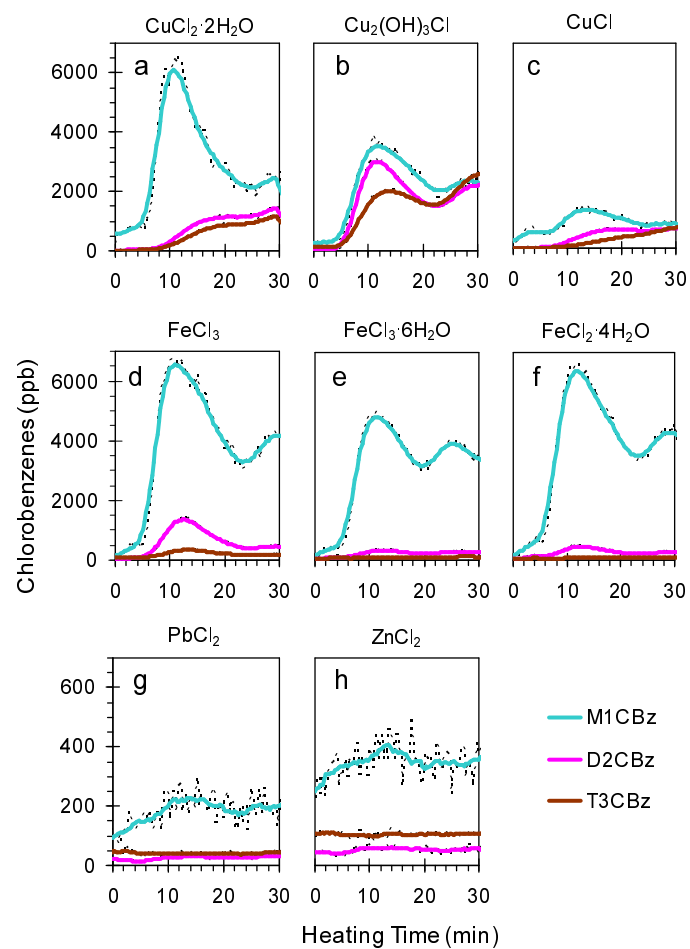


Figure 2.15 Real-time change of low-chlorinated chlorobenzenes in gas phase from model fly ashes added metal compounds such as Cu, Fe, Pb, and Zn chlorides heated at 300 degree C for 30 min.

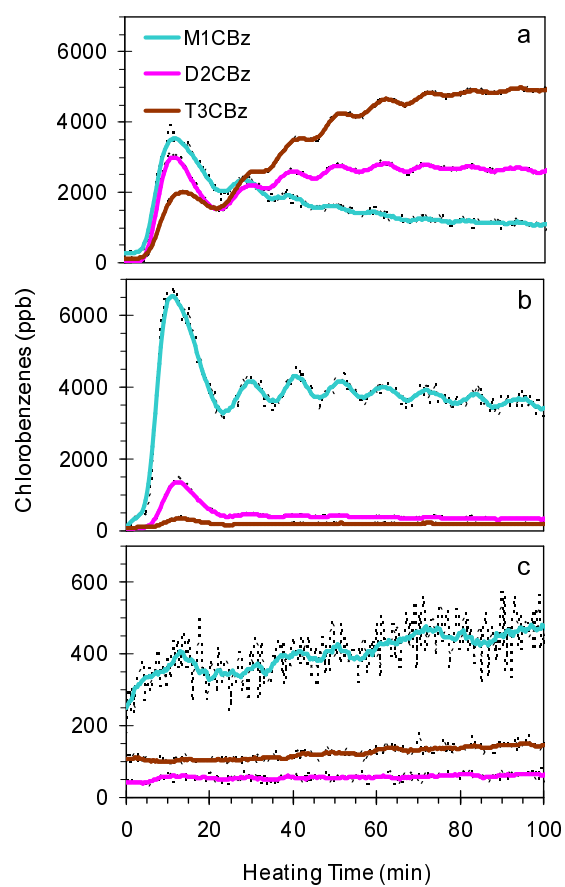


Figure 2.16 Real-time change of low-chlorinated chlorobenzenes in gas phase from model fly ashes added (a) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, (b) FeCl_3 , and (c) ZnCl_2 heated at 300 degree C for 120 min.

の化合物には、300 °C 加熱保持後約 30 分までは気相中 Aromatic-Cl_s の低塩素化物が優先的に生成し、それ以降は高塩素化物の生成量が増加していく可能性が示唆された。定量実験でグループ A に分類された塩化銅 (II) およびアタカマイトは、固相中 Aromatic-Cl_s を高塩素化する促進効果を有していた。興味深いのは揮発性の低い高塩素化物が気相中においても低塩素化物よりも生成する傾向がみられた点であり、その理由のひとつとして塩化銅 (II) などの熱化学的变化により生じる酸化銅 (II) による固相中炭素のガス化促進機構が、気相中への高塩素化物の移行を促進している可能性がある。詳しいメカニズムについては第 3 章で述べた。

図には示していないが、硫化銅 (II) および硫酸銅 (II) といった硫黄系の銅化合物の場合も、Figure 2.16a で示したような塩化銅 (II) やアタカマイトと類似の気相中低塩素化 CB_{Zs} のリアルタイム変化パターンを示した。硫化銅 (II) は上述の通りグループ A に属すると考えられ、気相中への M1 から T3CB_Z の移行に関する時間依存性も同じグループに入るといえる。この結果からも、構造中に塩素を持たない硫化銅 (II) および硫酸銅 (II) の示す、塩化銅 (II) などと類似の固相および気相での Aromatic-Cl_s 生成促進機構に関して更なる研究を行う必要があるといえる。

グループ B に属した塩化鉄 (II, III) を添加した模擬飛灰からも大量の低塩素化 CB_{Zs} の気相中への移行がみられるとともに、塩化銅 (II) 系とは異なる低塩素化 CB_{Zs} のリアルタイム変化パターンを示した (Figure 2.15d, e, f および Figure 2.16b)。最大ピークは加熱開始後約 12 分において生じており、これは塩化銅 (II) やアタカマイトと同様であるが、他の金属化合物との大きな違いは、低塩素化 CB_{Zs} の生成量が 300 °C 加熱保持の時間によらず桁違いに大きい傾向を示したところにある。同じ条件での加熱実験でインピンジャー中に捕集されたクロロベンゼン類 (D2 から H6 まで) は、2 塩素化物が全 CB_{Zs} 量の約 90% を占めており、気相中 CB_{Zs} のリアルタイム変化と対応する結果を示した。300 °C では純粋に塩化鉄由来の塩素による炭素の直接塩素化により Aromatic-Cl_s が生成されており、その揮発性の序列に従って、より低い塩素数で揮発性の高い CB_{Zs} ほど大量に気相中へと移行するものと考えられる。塩化鉄による炭素の塩素化機構の詳細に関しては第 4 章に譲る。塩化鉛 (II) および塩化亜鉛 (II) を添加した

模擬飛灰からは低塩素化CBzsはほとんど生成しなかった (Figure 2.15g, h および Figure 2.16c)。ここで、塩化銅および塩化鉄系で共通して見られた約12分で出現するM1のピークは、実飛灰加熱時でも似た時間に観察されており、気相中での低塩素化CBzsの実飛灰からの生成に参与している可能性があると考えられた。

2.6 おわりに

定量的な一連の研究結果から、実飛灰中における微量金属によるAromatic-Cl_sの生成促進への影響の大きさを改めて認識するとともに、金属種および金属の酸化物、塩化物、硫化物といった化学形態により固相中および気相中での促進機構に大きな違いがあることが明らかになった。1.2で述べた(i)から(iii)の生成促進機構のうち、本研究での分析結果とこれまでの研究報告数からCuOによる(iii)前駆体の二量体化の触媒機構はほぼ間違いないだろうと考えられる。また、銅および鉄の塩化物が非常に強いAromatic-Cl_sの高塩素化能を有し、(i)または(ii)の直接的・間接的な塩素化機構を有している可能性も示唆される。硫化銅(II)には意外にも塩化銅(II)と同じ程度の生成促進能が確認された。しかしながら、PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsそれぞれの標準化同族体分布パターンによる解析は、類似性を尺度とした評価であり、実際にAromatic-Cl_s生成の反応現場を観察しているわけではない。式(2.3)に示したように、Aromatic-Cl_sの生成量の観点から特に問題視される塩化銅(II)、アタカマイト、硫化銅(II)からなるグループAおよび塩化鉄(II, III)のグループBによる生成促進機構を解明することが望まれる。続く第3章および第4章では銅および鉄による生成促進機構のXAFS法による直接的解明に関して報告する。

第3章 銅による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構

3.1 はじめに

4種の金属に関する Aromatic-Cl_s 生成促進効果の比較検討の結果、グループ A に属する塩化銅(II)およびアタカマイトが最も強い促進効果を有していることが評価された。また、従来生成促進効果は低いと予測された硫化銅(II)にもグループ A と同様の Aromatic-Cl_s 生成促進効果および高塩素化能を有していることが模擬飛灰加熱実験により示された。これら銅化合物による都市ごみ焼却飛灰中での Aromatic-Cl_s 生成への影響力は非常に大きいと考えられる。塩化銅系の銅化合物は、PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs のみならず Aromatic-Cl_s 生成の根幹となる炭素の塩素化機構を促進している可能性が強く示唆される。しかしながら、既に何度か述べてきたように、炭素の塩素化機構を直接的に観察した研究はこれまでなかった。このような経緯から、本章では塩化銅(II)、アタカマイト、および硫化銅(II)の生成促進機構を放射光を用いた X 線吸収法および X 線回折法により直接的に観察した結果についてまとめた。

3.2 塩化銅(II)

3.2.1 導入

第2章の結果、塩化銅は飛灰中で最も強い Aromatic-Cl_s 生成促進効果を有している可能性が確認されるとともに、同族体分布パターンから高塩素化能を有し、都市ごみ焼却飛灰中 PCDDs および PCBs の分布パターンと中位の類似性が、CBzs の分布パターンと高い類似性があり、PCDD/PCDF 比および PCB/CBz 比はほぼ同じ値を示しており、飛灰中 Aromatic-Cl_s の生成経路への強い関連性が示された。また、酸化銅には実飛灰中において気相中前駆体の二量体化触媒の証拠となるデータが得られた。前駆体の二量体化触媒としての CuO のはたらきは多くの先行研究から示されており、科学的な確実性が高いレベルにある^{10),21),56)}。実飛灰中の銅は酸化物および塩化物どちらもが共存した状態で存在している¹⁷⁾。したがって、塩化銅由来の高塩素化反応および酸化銅由来の前駆体縮合反応がともに生じていると考えられる。前章での定量実験の結果から、Aromatic-Cl_s 生成量の観点から考えると、塩化銅による生成量は酸化銅に

よる生成量にくらべて100-1,000倍以上であることが分かった (Table 2.4 参照)。また、Luijk *et al.* の研究によると、炭素のみを塩化水素共存下で加熱した実験からは、前駆体由来のダイオキシン類合成反応が支配的であったのに対して、炭素に塩化銅を共存させることで前駆体由来の合成反応の影響がほとんどなくなり、2.3.6で述べた都市ごみ焼却飛灰中の分布パターンおよびPCDD/PCDF比に近づくことが分かっており、これは本研究での塩化銅模擬飛灰と酷似した結論である³⁹⁾。これらの研究結果から、実飛灰中でのAromatic-Cl_s生成促進に関与する銅のうち、その生成量および生成経路に最も強い影響力を持つ化学形態は塩化銅である可能性が高い。塩化銅(II)によるAromatic-Cl_s生成促進機構に関する研究はStieglitz *et al.* による銅濃度や温度などのパラメータを振った初期の研究にはじまり^{35),36)}、化学量論比的に炭素の塩素化反応を示したWeber *et al.* の研究への発展をみせている⁴²⁾。近年では、Takaoka *et al.* によって作成された *in situ* セルを用いた銅のXANES測定結果から、塩化銅の熱化学的な酸化・還元反応がAromatic-Cl_s生成に及ぼす影響に関する報告もされている⁵⁷⁾。しかし、1.3で述べたように、XANESからの情報のみを利用したため、銅の近傍元素の振る舞いを記述するには至っていない。また温度分解能が低く、特定の温度における銅の酸化・還元を詳細に理解出来ていない。そして、ここが最大のポイントであるが、塩化銅(II)由来の塩素によって炭素が塩素化されている様子を示した分光学的証拠が存在していない。これは、1.2でまとめた最も本質的な機構の(i)炭素の直接塩素化を示す非常に重要な点である。このように塩化銅(II)に関するこれまでの研究の流れからも、Aromatic-Cl_sの生成と塩化銅の熱化学的挙動とを直接観察する結果は得られていない状況にある。本節では、塩化銅(II)による炭素の塩素化機構を直接的に解明した分光学的な実験結果について述べる。温度分解能を約10 刻みに確保し、EXAFS領域までの銅の *in situ* XAFS測定を行うことで、銅近傍の配位元素の温度変化までを含めた酸化・還元反応を測定・解析した。また、塩素のNEXAFSも同じ温度条件で測定することで、塩化銅(II)に結合した塩素が温度変化により、銅から炭素に結合先を変化させるかを追跡した。この測定によりまさに(i)炭素の直接塩素化を直接的に示す証拠が得られる可能性がある。これらの測定方法以外にも、裏付けとなるデータを放射光による *in situ* での粉末X線回折(SR-XRD:

powdery X-ray diffraction by synchrotron radiation) により測定した。

3.2.2 実験試料および方法

3.2.2.1 模擬飛灰

本実験では、EXAFS領域までの質の高いスペクトルを得るために、組成を単純化した模擬飛灰を作成した。その組成は塩化銅(II)二水和物($\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1.9% Cu, 2.0% Cl)、2.2.2で述べたように有機物を事前除去した活性炭(AC; 5.0%)、そして母材としてのチッ化ホウ素(BN; 91.1%)の混合粉末である。塩化カリウム(KCl)を混合しなかった理由は、塩化銅(II)由来の塩素と炭素との反応のみを観察したかったためである。一般的に模擬飛灰の母材には二酸化ケイ素(SiO_2)を用いているが、XAFS測定に際してディスク状に成型する必要性、Cl-K NEXAFS測定においてSiが妨害元素となってしまうスペクトルのバックグラウンドが上がってしまうこと、そして、BN母材の場合での加熱実験後のAromatic-Cl_s生成量は SiO_2 母材の場合の場合と比べて大きな違いがないこと⁵⁷⁾、などの理由から本実験ではBNを母材として用いた。Cl-K NEXAFS測定においては、更に2種類の銅化合物模擬飛灰に関して測定を行った。それぞれの組成は塩化銅(I)(CuCl ; 3.0%) + AC (5.0%) + BN (残り) および酸化銅(II)(CuO ; 2.5%) + KCl (4.7%) + AC (5.0%) + BN (残り) を混合したものとした。酸化銅(II)の模擬飛灰はCu/Clのモル比が1mol/2molとなるように調整した。

3.2.2.2 銅の *in situ* XAFS 測定および解析

銅のEXAFS領域までのXAFSを測定することで、分子レベルでの化学的な構造変化の直接観察を試みた。Cu-K端XAFSの測定(透過法)はSPring-8(兵庫)のビームラインBL01B1において行った。塩化銅(II)模擬飛灰を乳鉢で10分、メノウ鉢で10分混合し200mgを直径13mmのディスク状に成型したものを使用した。詳細はSupporting InformationのS.6に譲るが、模擬飛灰重量およびディスク直径は、透過法により最適な吸収端の高さを得るために事前の理論式による計算により決定した。作成した模擬飛灰ディスクは専用の支持台(横1cm、縦1.5cm、高さ0.3cm)に載せ、*in situ*セルの中央に設置した。Figure 3.1に示すように *In situ* セルはT字型をしており、ガラス製のセルとマントルヒーターと温

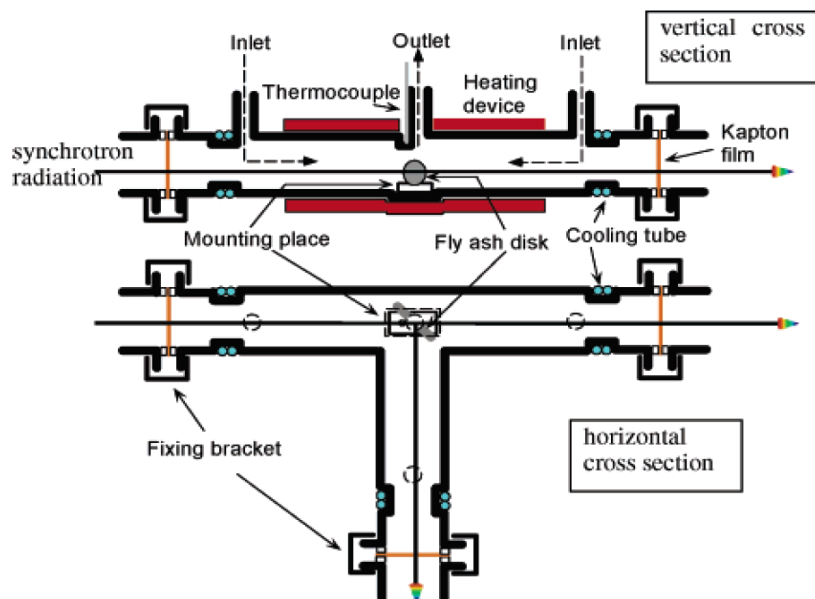


Figure 3.1 *In situ* T-type cell.⁵⁷⁾

度調節器からなる。セルは内径4cmの管状で、一片11.5cmのT字型である。X線が通過する窓については、カプトン製のフィルムにした。ガスについては、それぞれT字型の端、つまりイオンチャンバーやライトル検出器に近い3箇所から50mL/minで導入した。これは、それぞれの検出器およびカプトンフィルムを冷却するためおよび3方向から導入することで、セル内を均一なガス雰囲気にするためである。排気についてはサンプルの直上から排出した。各方向から導入したガスが中央のサンプル付近に到達するまでに所定の温度に到達することは、熱伝導計算および実験により確認した。また、カプトンフィルムおよびイオンチャンバーやライトル検出器に熱的な負荷をかけないため、T字の各端ではその外部に銅管を巻き、循環冷却水装置を用いて、冷却を行った。

熱電対の温度 T_c から試料部分の温度 T_s に補正する式は実験をおこない、相関をとり以下とした:

$$T_s = 0.8678T_c, \quad T_c < 350 \quad (3.1)$$

$$T_s = 1.041T_c - 58.652, \quad T_c \geq 350 \quad (3.2)$$

補正の結果得られた試料部分の昇温プロファイルをFigure 3.2に示した。目安となる温度約200、300、400では一定時間(約20分程度)保持した。測定開始時に銅単体の薄膜を用いてエネルギー位置を補正した。EXAFS領域まで

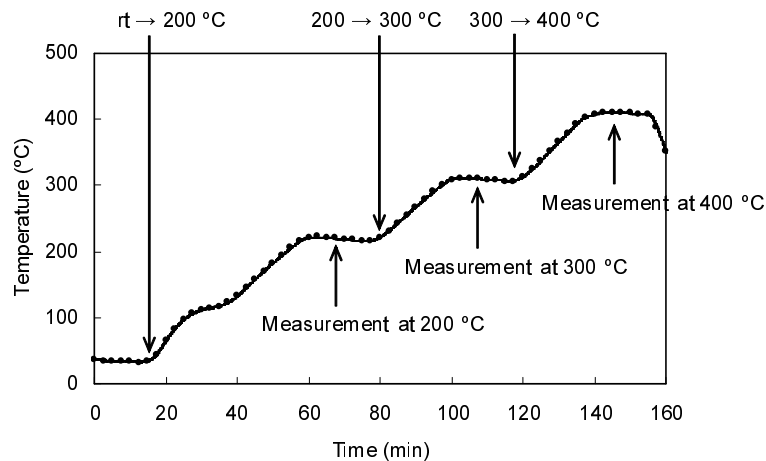


Figure 3.2 Temperature profile at the sample position of the in situ Cu K-edge XAFS measurement. The circles () are the start points of each XAFS measurement.

含んだ 8730-9820eV のエネルギー範囲で Cu-K XAFS スペクトルを 1 スペクトルあたり 2.5min で測定した。つまり、プロファイルの 5.0 /min 昇温過程において 12.5 毎にスペクトルを取得した。Si(111) 結晶面を連続的に駆動させて、自動的にかつ比較的短時間で繰り返し XAFS の測定ができるこのような XAFS 測定方法はクイック XAFS (QXAFS; quick XAFS) 法と呼ばれる。昇温過程において QXAFS では XAFS スペクトルの低エネルギー側から高エネルギー側までを掃引する間に温度が上昇していくため、温度に幅が生じる。以下、図や文中で述べる QXAFS 実験に関する温度は、XAFS を掃引する中間の温度の 1 オーダーを四捨五入した値とした。ただし 1桁が 5 の場合は、そのまま五入せず表記した。

Cu-K XANES による指紋的解析 (2.2.3 で述べた LCF) を行うために、銅化合物の標準物質 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 CuO 、 Cu_2O 、 Cu (薄膜)、 CuCO_3 の XAFS スペクトル (EXAFS 領域まで含む) をそれぞれ測定した。XANES の解析の詳細は 2.2.3 で述べた通りである。銅の標準 XANES スペクトルから、その吸収端の位置が銅の価数と関連性があることが分かる。Figure 3.3 に示すように、価数の低い化合物ほど吸収端のエネルギー位置が小さいといえる。XANES の吸収端を客観的な数値として取り出すために、XANES の微分スペクトルを利用した。微分が最初に極大値を取るエネルギー位置を銅の XANES の

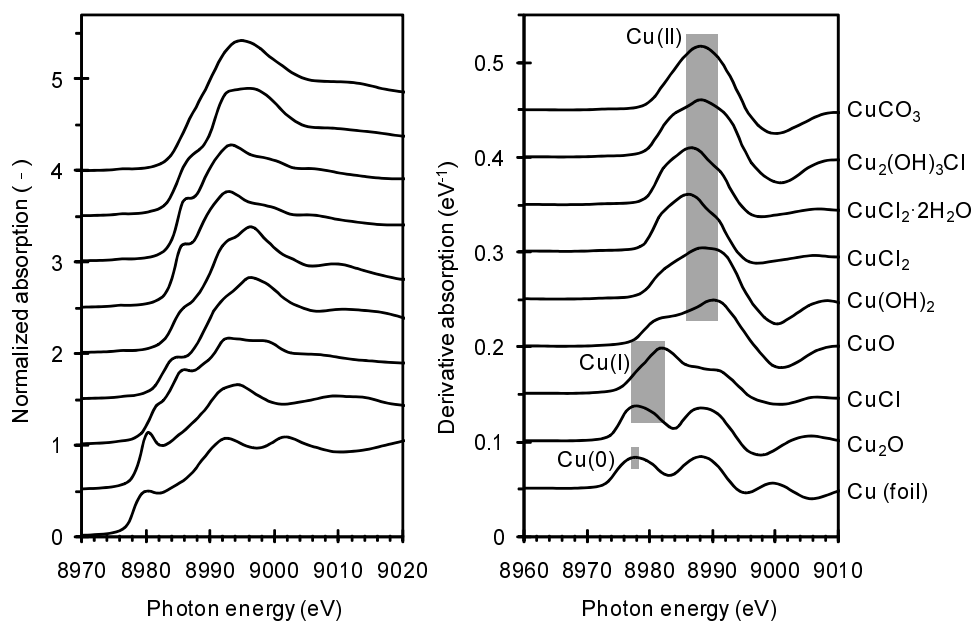


Figure 3.3 Cu K-edge XANES (left) and derivative XANES (right) of reference Cu materials.

吸収端として定めれば、その位置はI価とII価物で明確に異なっていることが示された。ただし、0価とI価の吸収端は非常に近いため、吸収端のみからこの2つを区別することは出来ない。

ここから、銅のXAFS測定の一の目的であるEXAFSの測定および解析方法について述べる。EXAFSスペクトルは対象元素の $(= 10^{-10}\text{m})$ レベルでの周辺環境を記述することのできる情報源であるため、質の良いEXAFSスペクトルが得られるならば、対象元素の化学状態を分子一つ一つの微視的階層において観察が可能となる。上述のCu-K XAFS測定の手順において、そのエネルギー領域はEXAFSまでを含んだものとしたと述べた。実は、この測定に際して予備的測定を行っている。解析に十分耐えうるEXAFSスペクトルを得るための最適な銅濃度を事前に予測することは困難であるため、銅濃度を4段階分けて0.05、0.2、0.5、1.9%と振り分けた模擬飛灰ディスクを作成し、それぞれの昇温中スペクトルを比較することで、解析に利用する模擬飛灰中銅濃度を1.9%に決定した。得られたCu-K XAFSからEXAFS振動を抜き出すために、REX 2000を用いてVictoreen式(2.1)でバックグラウンドの除去および標準化をおこなった後、 k^3 (\AA^{-3})で重み付けし振動を拡大したEXAFS振動関数 $k^3\chi(k)$ を得た(k 空間)。その後、 $k > 12$ (\AA^{-1})で振動構造が見分けられる最大の値ま

で Hanning 窓関数を当てはめてフーリエ変換し横軸が R () の動径分布関数 $F(R)$ を得た (R 空間)。厳密な一般的定義はないが、本論文において「EXAFS 解析」とは「 k 空間の EXAFS 振動構造 $k^n \chi(k)$ ($n = 1, 2, 3$) および R 空間の動径分布関数 $F(R)$ のそれぞれを解析すること」の総称という意味で用いている。追々詳しく検討することになるが、概して、前者の k 空間からは XANES と同じような化学形態を反映した情報が得られ、後者の R 空間からは配位元素および配位している元素の位置 (原子間距離) などの情報を知ることができる。測定対象とする元素の種類や得られたスペクトルの質などといった要因で、EXAFS 振動までの解析に留まることもある。今回の銅の EXAFS スペクトルはフーリエ変換後までの解析に耐えうる十分なスペクトルを得たので、周辺元素の配位環境までを含めた詳細な解析が可能であった。このような背景のもと、Cu-K EXAFS の動径分布関数を次のように解析した。得られた動径分布関数 $F(R)$ の中から着目するピークを窓関数により切り出し、逆フーリエ変換により k 空間に戻した振動構造を、最小二乗法でのフィッティングにより、周辺元素の配位数や原子間距離を REX 2000 により求めた。ピークが 1 つの場合 (one shell) の解析は、EXAFS 振動一回散乱の理論式 (S2) に基づき計算することができる。その際、後方散乱因子 $f(k)$ および位相シフト $\delta(k)$ は計算プログラム FEFF による理論計算値を利用して補正するか、構造が既知の標準スペクトルから抽出した値を利用する。ここで、FEFF とはワシントン大学の Rehr らによって開発された多重散乱理論に基づく解析プログラムのことで、今日、XAFS 解析の標準的なツールとして広く利用されている¹⁰⁶⁾。今回の場合、FEFF ver 8.10 を用いて構造既知の Cu-Cl (2.26 Å)¹⁰⁷⁾ および Cu-O (1.95 Å)¹⁰⁸⁾ の散乱経路に対してそれぞれ理論的な EXAFS 振動を抽出し、動径分布関数の R が 1.0 - 2.2 Å までを Hanning 窓関数にて逆フーリエ変換した後、 k が 2.7 - 12.0 Å⁻¹ の範囲における k 空間でのフィッティング (カーブフィッティング) に利用した。解析項目のうち配位数、結合距離、デバイ-ワラー因子 (Debye-Waller factor) およびエネルギーシフト (dE) の 4 つを解析した。1 つのスペクトルについて解析できる項目数は $2 + (2\Delta k \Delta R) / \pi$ 個であることが知られている¹⁰⁹⁾。 Δk は k の幅、 ΔR は切り出す R の幅を意味する。この解析の場合、解析できる項目数は 9 であり、上記の 4 項目を自由にして解析することに問題はない。周期のずれが大きくなりすぎ

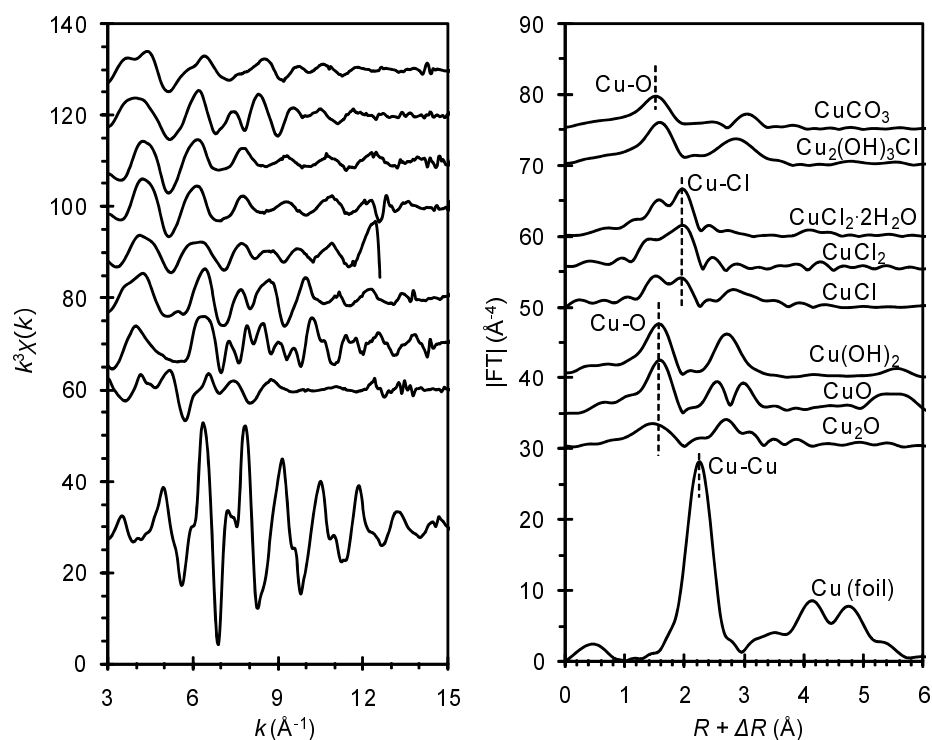


Figure 3.4 Cu K-edge EXAFS oscillations (left) and its Fourier-transformed spectra (right) of reference Cu materials.

ない範囲にある必要から dE の絶対値が $20 \text{ (Å}^{-1}\text{)}$ であること、熱振動の因子であるデバイ-ワラー因子が正の値であり、かつ、温度の増加に伴ってその値を増加させること¹¹⁰⁾を解析上の制約条件とした。ところで、Cu-Cl対とCu-O対が近い距離に存在しピーク分離は困難であるため、2つのピークが共存していると考えられる場合、2ピークの同時フィッティングは誤差が大きいため解析結果から除外した。

上記のEXAFS解析は理論的な計算によるアプローチであるが、測定した標準スペクトルを使用することで化学形態(EXAFS振動の利用)および近傍元素の位置(動径分布関数の利用)を類推することも可能である。Figure 3.4に示すように、銅の化学形態によってEXAFS振動構造の周期および振幅が各々異なっていることが分かる。またフーリエ変換した動径分布関数では、CuOやCuCl₂のように近傍元素が1種類のみ化合物に関しては、one shellのカーブフィッティングを容易に行えるため、近傍の酸素および塩素の配位環境を把握することが出来る。Figure 3.4を見ればCu-OとCu-Clの位置は明確に異なっており、

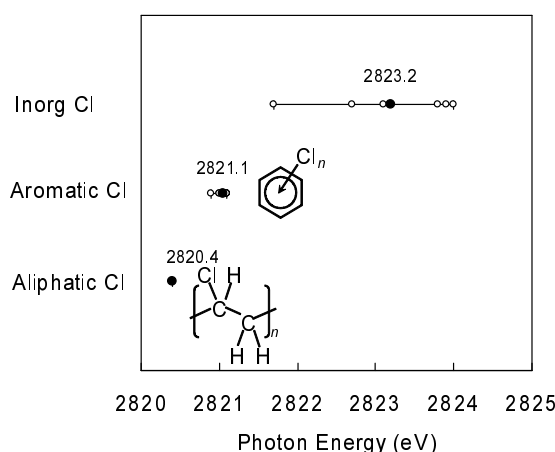


Figure 3.5 Energy position of reference Cl-K NEXAFS maximum peak. ● : average.

かつ、複数の標準物質において同じ元素対を有する化合物がほぼ同じ位置にピークを有していることが分かる。

以上のように、XANESのLCFによる化学形態の同定、微分XANESによる価数分析、EXAFSを利用した配位環境の情報抽出など、質のよいスペクトル測定が実現できた場合にひとつのXAFSに含まれている情報量は非常に多く、そこから得られる情報を複合的に組み合わせることによって確実性の高い分子レベルでの元素の描像が得られることになる。

3.2.2.3 塩素のNEXAFS測定・解析

室温および200、250、300、350、400 °Cなどで30分間、10%酸素雰囲気下(50mL/min)で模擬飛灰を加熱した後に、出来る限り早く密封した模擬飛灰残渣を高輝度放射光施設(PF)に持参し、塩素のNEXAFSを測定した。その実験方法やLCFによるCl-K NEXAFSの解析手順は2.2.3で示した通りである。次の3.2.2.4では、とりわけ塩素のNEXAFSによるキャラクタリゼーションの内容について詳細に検討する。

3.2.2.4 有機物および無機物による塩素のNEXAFSの区別

Figure 2.3の標準試料のCl-K NEXAFSスペクトルの最大ピーク位置に着目すると、塩素が有機物に結合している状態か、無機物に結合している状態かで、

最大ピーク位置が異なっていることが分かる。最大ピーク位置を読み取り、無機塩 (inorg Cl)、環状の有機物 (aromatic Cl)、鎖状の有機物と結合した塩素 (aliphatic Cl) にグループ分けし、Figure 3.5 に示す。無機塩素の最大ピークは酸化数に依存しているためエネルギーに幅を持っている。無機塩素よりも有機物に結合した塩素のピーク位置のエネルギーが低くなっており、かつ 2821.1 ± 0.1 eV と限定された範囲にピーク位置が集中する特徴がある。鎖状の有機塩化物は (PVC1種であるが)、環状のものより低い 2820.4 eV にピークを有しているため区別できる。以上のことは先行研究と一致しており、これは炭素に結合した塩素の $1s$ 電子が反結合性の π^* 軌道や σ^* 軌道に遷移することにより、NEXAFS のピークのエネルギー位置が低くなることに起因する⁶⁸⁾。つまり原理的にも有機炭素と結合した塩素のもつ結合性が弱い電子を遷移させるエネルギーは、無機物と結合した塩素のもつ電子のそれよりも低いといえる。以上から、Cl-K NEXAFS のピーク位置によって無機物塩素と有機物に結合した塩素を明確に区別出来ることが示された。Cl-K NEXAFS のこの性質を利用すれば、塩化銅由来の塩素による炭素の直接塩素化に関する重要な結果が得られると期待できる。

3.2.2.5 放射光による in situ XRD 測定および解析

X線回折 (X-ray diffraction: XRD) とは、X線が結晶格子によって回折される現象である¹¹¹⁾⁻¹¹³⁾。逆に、この回折現象を利用して物質の結晶構造を調べることもX線回折と呼ぶ。無数の結晶粒子からなる粉末試料などによる回折X線は、異なる面指数に対する同心円状のいくつかの環 (デバイ-シェラー環; Debye-Scherrer ring) となる。粉末のX線回折実験では、フィルムや種々のX線検出器を用いこの回折環を検出する。

SPring-8のビームラインBL02B2で、高エネルギーの放射光X線 (波長 1.0) による粉末X線回折を行った。実験ハッチには、透過型粉末回折計である大型デバイ-シェラーカメラが設置されている。Figure 3.6に示すように、放射光X線が中央にある粉末試料に入射し、回折X線がデバイ-シェラー環としてイメージングプレート (IP; imaging plate) で検出される。塩化銅を添加した模擬飛灰を直径 0.5 mm の石英製キャピラリー (X線回折試料用, W. Muller 社製) にパス

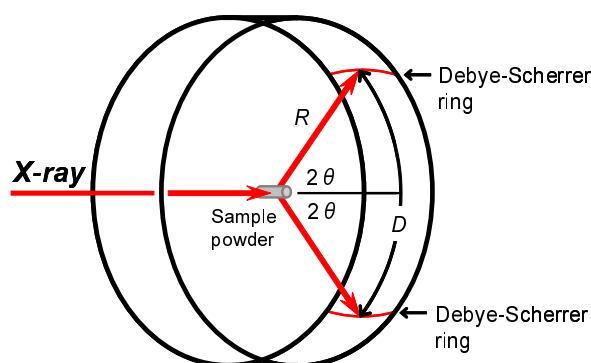


Figure 3.6 Powdery X-ray diffraction by synchrotron radiation.

ツールピペットを用い約0.6 mg 充填し、末端をバーナーで焼き切ったものを実験試料としてデバイ-シェラーカメラに設置した。加熱時に発生するCO₂などの気体によりキャピラリーが破損する危険性を回避するため、また、模擬飛灰に熱的な影響を与えないため、模擬飛灰粉末とバーナー焼き切り部分まで十分な空間を取るようにした。窒素ガス吹き付け装置を使用し、実験試料を室温から400 までの温度にして、X線回折強度を測定した。2θの測定範囲は、通常のXRDより10倍の角度分解能である0.01度ステップで0-75度までとした。

本研究では、X線回折データの処理にPDFデータベースを有する解析ソフトウェアMDI Jade 6j (理学電機社製)を使用した。単品の回折図形を収録したデータベースとして現在の世界標準は国際回折データセンターICDD (international centre for diffraction data)の粉末回折データファイルPDF (powder diffraction file)である。Hanawalt *et al.*¹¹⁴⁾が1000化合物の回折図形を発表し、Dow Chemical Co. Ltd.から最初のPDFが作られ、その後ASTM (American society of testing and materials)により編集されていた時期を経て、JCPDS (joint committee of powder diffraction standard)が引き継ぎ、1978年に呼称をICDDに変え現在に至る。

3.2.2.6 フーリエ変換赤外分光法

波長 λ (= 2.5 -15 μm)の赤外線を分子に照射すると、分子が赤外線を吸収し励起され、その振動や回転状態を変化させる。分子による赤外線吸収を利用して、赤外吸収パターンを測定し、分子構造を解析する手法を赤外分光法 (IR;

infrared spectroscopy) という¹¹⁵⁾。有機化合物の官能基の特定や、構造解析に有効な手段である。IR スペクトルでは波数 $\nu = 10^4/\lambda$ を使い、普通 $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の領域が用いられる。

IR 測定 (FT-IR8400; 島津製作所) は KBr 錠剤を作成して行った。一晚 100 程度で乾燥させた KBr と共に、塩化銅と活性炭 (AC) を重量比 1:1 で混ぜた模擬飛灰を約 0.5% に薄め、めのう乳鉢で混ぜ合わせ、錠剤成型器で円盤状に成型して、測定に供した。KBr は空気中の水分を吸収しやすいため、試料は薬包紙で包みシリカゲルの入ったシャーレ内に保存した。チツ化ホウ素 (BN) を用いて IR スペクトルを測定した場合、BN のバックグラウンドとしての影響が強すぎ、他の IR スペクトルが埋もれてしまった。よって、BN を使用しない銅化合物および活性炭のみの組成とした。

3.2.2.7 未燃炭素量の測定

飛灰中の未燃炭素については、全有機炭素計 (TOC-V: 島津製作所製) および固体試料燃焼装置 (SSM-5000A) を用いて測定した。全有機炭素 (TOC; total organic carbon) の量は、全炭素 (TC; total carbon) から無機炭素 (IC; inorganic carbon) を引くことで測定した。TC 測定の条件は炉温度 900°C 、キャリアーガスは酸素 (99.9%) 雰囲気、圧力 $4 - 5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、流量 150 mL/min 、測定範囲 $0.1 - 30.0 \text{ mg}$ で行った。標準物質としては、既知 TOC40% の D-(+) グルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) を使い、検量線を引いた。IC 測定条件は炉温度 900°C 、キャリアーガスは酸素 (99.9%) 雰囲気、圧力 $4 - 5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、流量 150 mL/min で行った。標準物質に炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を使い、検量線を引いた。

3.2.3 結果および考察

3.2.3.1 塩化銅 (II) による直接塩素化の証拠

放射光による X 線吸収および回折実験の結果、銅および塩素の化学状態の温度変化を捉えることに成功した。Cu-K XANES および EXAFS のスペクトル (Figure 3.7A および 3.8A)、SR-XRD の回折パターン (Figure 3.9)、そして Cl-K NEAXFS のスペクトル (Figure 3.10A) のいずれも温度の増加に従ってその形状を変化させている様子がみられた。これらのデータは個別に結果を述べるよ

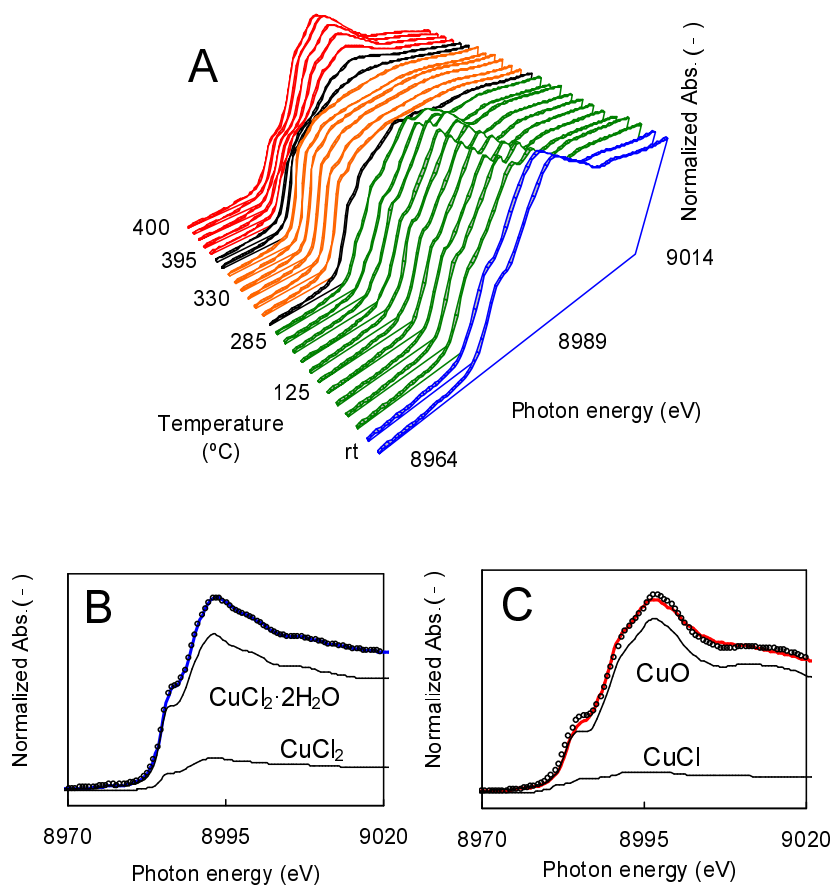


Figure 3.7 Cu K-edge XANES (A) spectra of MFA upon heating from room temperature (rt) to about 400 degree C. The chemical forms of Cu at each temperature were revealed by a linear combination fit of XANES; rt (B) and 400 degree C maintained for about 18 min (C) show the goodness of fit (R value = 0.004 and 0.020). The dotted and bold lines shown in (B) and (C) are the calculated and measured spectra, respectively.

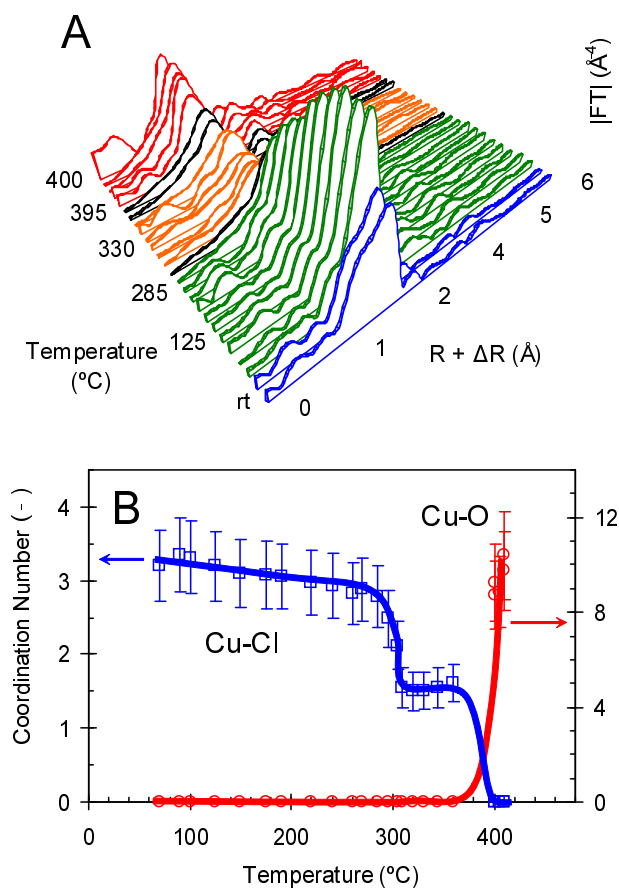


Figure 3.8 Fourier-transformed EXAFS (A) spectra of MFA upon heating from room temperature (rt) to about 400 degree C. The coordination numbers of the Cu–Cl and Cu–O shells as a function of temperature are shown in (B) as fitted from the EXAFS spectra upon heating.

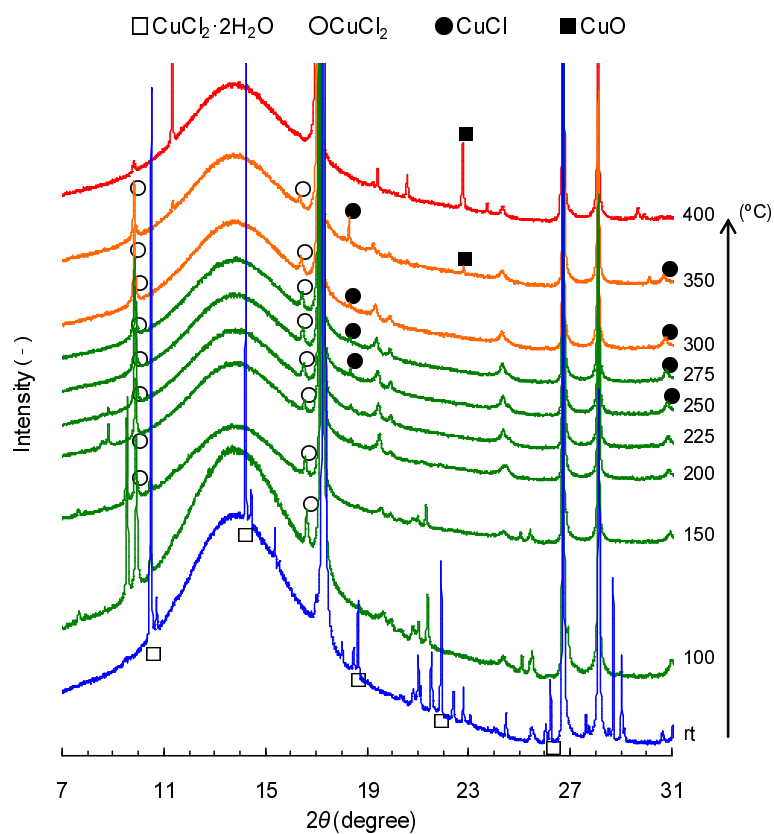


Figure 3.9 In situ synchrotron powder X-ray diffraction pattern of MFA during heating from room temperature (rt) to 400 degree C. The main acute peak pattern (no symbol) was derived from boron nitride, and the halo peak before and after 14 degree was derived by activated carbon.

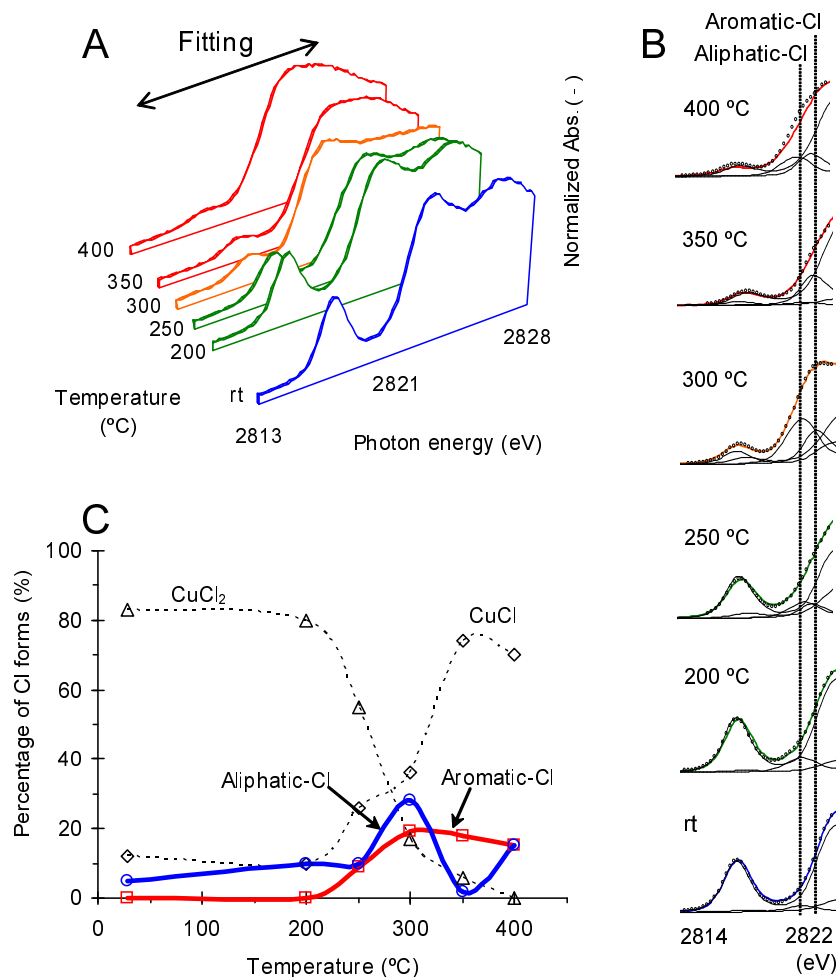


Figure 3.10 Cl K-edge NEXAFS spectra (A) after MFA was heated for 30 min under a 10% oxygen gas stream (50 mL/min) at constant temperatures up to 400 degree C. Linear combination fit using reference materials of chlorine shown in (B). The calculated spectral fits (dotted line) and measurement spectra (bold line) at each temperature were good (R value = 0.016-0.035). The percentage of Cl-species as a function of temperature is shown in (C). The “ aromatic-Cl ” represents the sum of the ratio of chlorophenols and chlorobenzenes based on the spectral analyses, and “ aliphatic-Cl ” is the ratio of the C-Cl bond derived from polyvinyl chloride.

りも相互の関連性に注意して、その共通点や相違点を比較しつつ論じることにより、より有用な考察が可能になる。そのため、以下の議論では頻繁にこの4つの図を引用しつつ、データ間を行き来することにする。

温度に依存して銅および塩素の化学状態が変化していくことから、特徴的な温度領域に区切って結果とそれに関する考察を行う。本段落では室温から約100 までの温度域および400 に近い温度の2つの温度領域について記述した。塩化銅二水和物を添加した模擬飛灰は測定前に混合されたり、Cu-K XAFS測定時にはディスク状へ成型されるなど物理的な外力が加わっているが、昇温を始める直前の模擬飛灰中の銅はほぼ塩化銅二水和物のまま存在していることがCu-K XANES (Figure 3.7B) およびSR-XRD (Figure 3.9中のrtの回折パターン)により分かった。つまり、塩化銅二水和物は物理的な外力によって化学形態に影響はほとんど受けないといえる。約100 未満で銅はまだ水和物のままであると考えられ、Cu-Cl対およびCu-O対が共存していたため、フーリエ変換した動径分布関数のカーブフィッティングでの誤差が大きくなった。それゆえ、Figure 3.8B中の室温からの数点に関しては配位数を示していない。水和物としての結晶構造の変化が100 以下で起きていることはSR-XRDの回折パターンから明らかになった(Figure 3.9)。つまり100 において水和水は脱水され、塩化銅(II)無水和物に変化した。このとき、Cu-Clの配位数は 3.3 ± 0.5 であり、結合距離は 2.26 ± 0.01 であった。一方、塩素側から観た場合、Figure 3.10Aに示すように、200 以下では2817 eVにプレッジを有するほぼ同じNEXAFSスペクトルであり、これは塩化銅(II)の無水和物もしくは二水和物に由来するが2つを明確に区別することは難しい(標準のNEXAFSスペクトルはFigure 3.5参照)。そのため塩化銅の脱水をCl-K NEXAFSで捉えることは困難であると考えられた。しかしながらSR-XRDによる結果から、100 以上では塩化物(II)は無水和物として存在していると考えられた。したがって、模擬飛灰作成時から塩化銅(II)無水和物を添加した場合も、100 以上での振る舞いは水和物使用時と変わらないといえる。一方、400 において銅の形態は酸化物(CuO)であることが、Cu-K XANESスペクトル、フーリエ変換後の動径分布関数、SR-XRDの回折パターンからそれぞれ示された(Figure 3.7C、3.8B、および3.9)。動径分布関数のカーブフィッティングにより、このとき、Cu-Oの配位数は 8.7 ± 1.4 、結

合距離は 1.92 ± 0.01 であり、塩化物の時の塩素の位置よりも近傍に酸素が配位していた。400 において、主要な塩素は塩化銅 (I) として存在していることが Cl-K NEXAFS の LCF から分かった (Figure 3.10C)。Figure 3.7C に示した Cu-K XANES の LCF から、CuCl と比較した際、400 での銅の化学形態として CuO の方が存在割合が大きいため、銅の XAFS 測定や SR-XRD では CuCl がほとんど検出されなかったと考えられる。さて、Figure 3.2 に示した銅の XAFS 測定の昇温プロファイルによると、XANES の LCF から CuO の出現は昇温開始後 150 min で始まった。これは 400 に温度を維持してから約 10 min の時点である。対照的に、200 および 300 で約 20 min 維持された間に銅の化学形態はほとんど変化しなかった。これらの結果より、400 での銅の酸化反応の速度は 200 および 300 での銅の変化速度に比べて速いといえる。

100 以上の塩化銅 (II) 二水和物の脱水反応と 400 での酸化銅 (II) への酸化反応の間の温度域において、Aromatic-Cl_s 生成に關与する重要な変化が銅および塩素に生じていることが明らかになった。塩化銅 (II) は 300 において還元され、その還元状態が 350 まで安定的に持続することが分かった。3.2.2.2 において、Cu-K XANES の微分スペクトルが最初の極大値をとるエネルギーを吸収端と定義し、吸収端の位置によって銅の価数 (つまり酸化・還元状態) を記述できることを示した (Figure 3.3 参照)。Figure 3.11 に塩化銅 (II) 模擬飛灰中の銅の微分 XANES の温度変化を示す。吸収端のエネルギー位置が約 300 において 8981.0 eV に変化していることが分かり、標準物質の微分 XANES と比較しても明らかに II 価よりも低い価数へと還元されていた。したがって、銅は Cu(II) から Cu(I) もしくは Cu(0) まで還元されていると考えられる。動径分布関数のカーブフィッティングの結果、310 から 350 までの間における塩素の配位数は、100 における CuCl₂ の塩素の配位数から半減し 1.5 ± 0.3 となり (Figure 3.8B)、Cu-Cl の結合距離はより短い 2.19 ± 0.02 となった。また、SR-XRD の回折パターンから 275 から 350 の間、CuCl が最も確実性の高い結晶構造として同定された (Figure 3.9)。塩素の NEXAFS スペクトルからも、CuCl₂ から CuCl への還元反応が 300 以上で生じていることが、NEXAFS の LCF から示された (Figure 3.10C)。これらの結果を総合すると、ここでの銅の化学形態は塩化銅 (I) (CuCl) であるといえる。よって、塩化銅 (II) の大部分が約 300 から還元さ

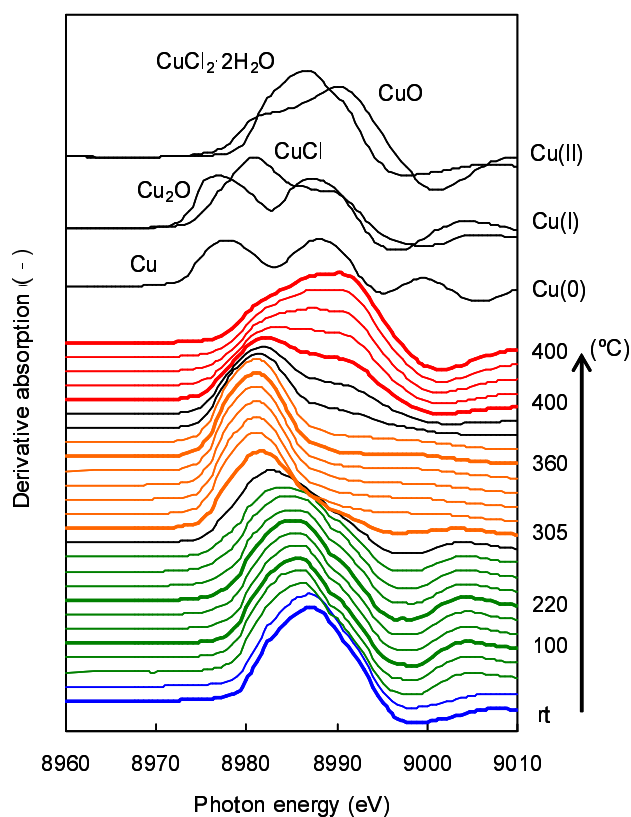
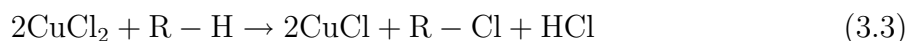


Figure 3.11 Derivative of Cu K-edge XANES spectra shown in Figure 3A and reference copper compounds, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuO , Cu_2O , and Cu .

れ始め、安定な塩化銅 (I) に変化し 350 °C までその化学形態を維持すると結論した。そして、 CuCl の一部が 360 °C 以上で徐々に CuO へと酸化されはじめ、その大部分が 400 °C で劇的に CuO へと酸化される (Figure 3.8B)。約 300 °C での塩化銅 (II) の還元反応および約 400 °C での塩化銅 (I) の急激な酸化反応により、銅に結合した塩素化が外れる脱塩素化反応が生じているといえる。ここで、370 °C から 390 °C の間は、動径分布関数を第一近傍の $\text{Cu}-\text{O}$ および第二近傍の $\text{Cu}-\text{Cl}$ の 2 つを同時にカーブフィッティングしたところ誤差が非常に大きくなってしまったため、解析結果から外し Figure 3.8B 中には示していない。しかしながら、 $\text{Cu}-\text{Cl}$ および $\text{Cu}-\text{O}$ の配位数は温度と共に連続的に減少および増加していると考えられるため、実線でその温度区間を補完した。なぜなら、Figure 3.7A および Figure 3.8A に示すように $\text{Cu}-\text{K}$ XANES および動径分布関数のそれぞれが、当該温度域において連続的に変化しているためである。

約300 °CでのCuCl₂からCuClへの1段階目の脱塩素化反応(銅の還元反応)が生じた際に、炭素と塩素が結合する様子をCl-K NEAXSにより捉えることができた。これはAromatic-Cl_sの生成現場を分子レベルで直接観察した重要な実験的証拠であり、先行研究では確認されてこなかった本研究の成果である。1段階目の銅の脱塩素化反応が生じた300 °Cにおいて、Cl-K NEXAFSスペクトルの最大ピーク位置が全てのスペクトル中最も低いエネルギー(2821.1 eV)を示した(Figure 3.10A)。Figure 2.3に示した塩化銅のNEXAFSは、300 °Cよりも大きい2822.0 eVに最大ピークを持っている。一方、芳香環と結合した塩素の最大ピーク位置はFigure 3.5でも説明したように2821.1 eVに集中し、このエネルギー位置はまさしく300 °Cのピーク位置と一致している。つまり、スペクトルの形状から、300 °Cにおいて塩素の一部が活性炭中の炭素と結合していることが分かる。2814から2823 eVの範囲でのLCFは非常に良いフィッティング結果となり、芳香環および鎖状の炭素と結合した塩素の割合は300 °Cにおいてそれぞれ約20%および約30%(両者合わせて50%以上)と室温から400 °Cの間で最大を示した(Figure 3.10Bおよび3.10C)。無機塩や塩化水素ガスなどが存在していないため、塩化銅(II)が唯一の塩素源である。したがって、芳香環および鎖状の炭素と結合した塩素は、塩化銅(II)の脱塩素化反応に由来するものであることに間違いなく、これはすなわち塩化銅(II)による炭素の直接塩素化を直接観察したことに他ならない。つまり、本論文冒頭の1.2で述べた(i)炭素の直接塩素化を証明したことになる。塩化銅(II)による炭素の直接塩素化機構はWeber *et al.*⁴²⁾により提案されている機構が信頼度が高いと思われ、その反応は以下である:



ここで、Rは有機炭素である。CuCl₂のCuClへの銅の還元反応



は熱力学的平衡状態において224 °C以上でギブスの自由エネルギーの変化が負になり、反応が右に進む。この熱力学的平衡計算はFactSage ver.5.2(計算力学研究センター製)により行った。また、気相中塩素の化学種の中でも、Cl₂はR-Hとの置換反応の主たる要因であると考えられている¹¹⁶⁾。本研究の結果は、

以上の説明の全てを銅および塩素の両側面から分子レベルで裏付けるものとなっている。飛灰中の Aromatic-Cl_s は約 300 °C において最大の生成量を示すことが多い^{22),24)}。飛灰中の Aromatic-Cl_s 生成量の温度プロファイルと、塩化銅(II)の直接塩素化により生成した芳香環および鎖状の炭素と結合した塩素の割合の温度プロファイルは一致している (Figure 3.10C)。よって、塩化銅(II)による炭素の直接塩素化は、飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成の主たる要因となる促進機構のひとつであると考えられる。一方、約 400 °C での2段階目の脱塩素化反応である塩化銅(I)から酸化銅(II)への変化により放出される塩素により生じる芳香環および鎖状の炭素と結合した塩素の割合は、300 °C のときよりも小さくなった (Figure 3.10C)。1段階目の脱塩素化反応に比べ塩素供給量は増えるはずであるが、400 °C においては同時に二酸化炭素などへのガス化反応により炭素自体の消費が増加しており、その差し引きの結果 300 °C よりも塩素化される炭素量が減少したと考えられる。この点に関しては以下で詳しく述べる。

3.2.3.2 塩化銅(I)および酸化銅(II)の影響評価

さて、ここまでは塩化銅(II)による炭素の直接塩素化機構を詳細に述べてきたが、ここでは塩化銅(I)および酸化銅(II)による塩素化への寄与を Cl-K NEXAFS により評価した。それぞれの模擬飛灰の組成は 3.2.2.1 で述べた通りである。Figure 3.12 に示すように、塩化銅(I)および、酸化銅(II)(塩素源として KCl 添加)の模擬飛灰はどちらも室温から 400 °C まで塩素の周辺環境はほとんど変化しなかった。塩化銅(I)は標準スペクトルとほぼ同じままであり (Figure 3.12A)、酸化銅(II)模擬飛灰では塩素源 KCl のスペクトル形状のまま変化しなかった (Figure 3.12B)。塩化銅(I)および KCl の標準 NEXAFS スペクトルは Figure 2.3 を参照されたい。塩化銅(II)がみせた 300 °C での還元反応は塩化銅(I)ではみられなかったが、400 °C においては酸化銅(II)への酸化反応が生じていると予想される。しかしながら、最も Aromatic-Cl_s の生成に影響する 300 °C での脱塩素化反応を有していない CuCl は CuCl₂ に比べて、塩素化能は弱いものと考えられる。酸化銅(II)が固相中無機塩(KCl)と共存した場合、塩素の状態はカリウムを結合したままほとんど変化をみせておらず、酸化銅(II)との相互反応性は低いをいえる。また、第2章で述べてきたように、KCl による Aromatic-Cl_s の生

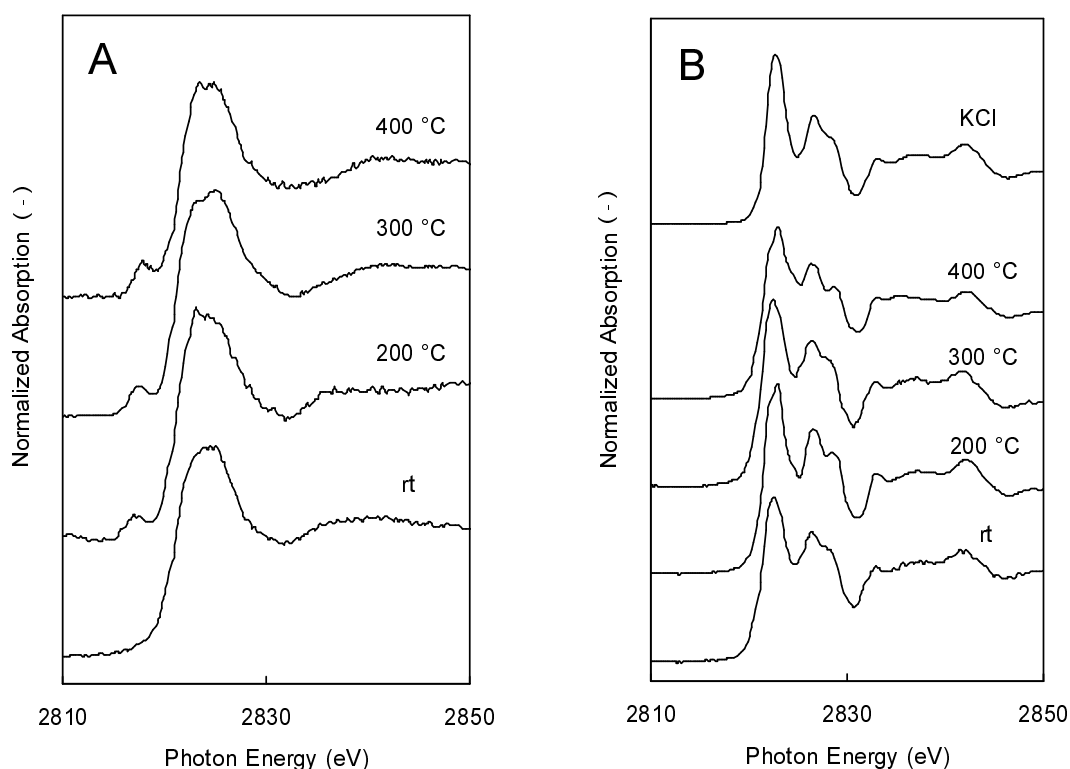


Figure 3.12 Cl K-edge NEXAFS spectra of CuCl (A) and CuO+KCl (B) MFA. A XANES of reference inorganic Cl (KCl) is shown in (B).

成量は塩化銅(II)よりも4,5桁低く、その生成促進能はほとんどない。加熱実験により、CuOが無機塩と共存した場合には、前駆体の二量体化反応を触媒していると考えられ、KClのみの場合よりも強い生成促進能を示したが、その場合でも塩化銅(II)よりは低いレベルであった。このような比較からも、塩化銅(II)による約300 °Cでの炭素の直接塩素化による影響力が、飛灰中Aromatic-Cl_s生成の卓越した因子であることを支持する。

3.2.3.3 炭素消費

Aromatic-Cl_sの骨格を形成する最も重要な元素は炭素である。塩化銅(II)が以上で述べてきたような熱化学的变化をしている最中に、炭素はどのような影響を受けているかを知る必要がある。本節では、TOCによる有機炭素の消費量、およびFT-IRによる表面官能基に関する情報について述べる。

Figure 3.13A に示すように、活性炭のみを400 °Cまでの各温度で加熱実験した

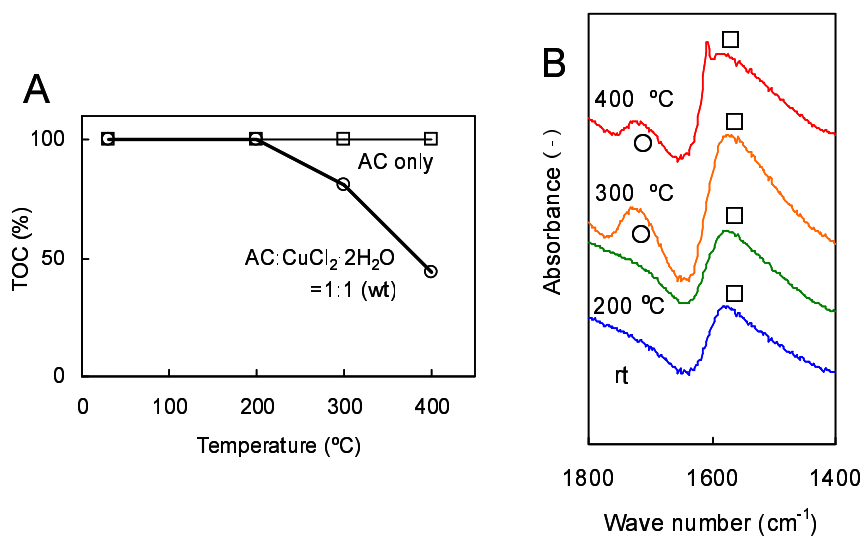


Figure 3.13 Thermal behavior of carbon in MFA. Organic carbon was consumed by copper chloride(II) at temperatures over 200 degree C compared with the activated carbon (AC)-only sample (A). Absorption bands of the FT-IR with peaks around 1720 cm^{-1} () and 1570 cm^{-1} () indicated surface oxygen complexes (SOCs) such as lactone and diketone on the carbon matrix and changed with increasing temperature (B).

後の残渣中のTOC量は加熱前と変化しなかった。一方、塩化銅(II)を混合した場合は、200 °C以上でTOC量が減少しはじめた。300 °Cにおいて塩化銅(II)の大部分は塩化銅(I)へ還元している。炭素表面での塩化銅(I)は気相中酸素と炭素との反応を触媒し、二酸化炭素などへのガス化を促進するとされている。この炭素表面での塩化銅(I)による触媒機構はスピルオーバー効果 (spill-over effect) と呼ばれる触媒サイクルのひとつであると考えられている¹¹⁷⁾。また400 °Cでは銅の大部分は酸化銅(II)へと酸化される。炭素のガス化は酸化銅(II)により触媒されることは良く知られており¹¹⁸⁾、400 °Cでは酸化銅(II)による炭素のガス化プロセスが主に生じているために炭素消費が300 °Cより加速されると考えられる。表面の炭素が酸化される様子はFT-IRの測定によっても明らかになった。表面複合酸化物 (SOC; surface oxygen complex) と呼ばれる表面炭素網中に酸素が結合したような構造由来の赤外スペクトルの吸収帯の強度が300 °Cで最大を示した (Figure 3.13B)。SOCの生成は活性炭のみの加熱の場合では観察されず、塩化銅(II)を混合することで初めてみられた。表面のSOCはCuCl

によるスピルオーバー効果により生成量が300 で最大を示し、400 では酸化銅(II)による炭素のガス化により表面上のSOC量が300 よりも減少したと考えられる。

3.2.3.4 塩化銅(II)による生成促進機構

放射光を利用したX線吸収および回折により、銅および塩素の分子レベルでの熱化学的振る舞いを記述することに成功し、その結果、塩化銅(II)による炭素の直接塩素化機構が解明された。以上の結果および考察をまとめる。Aromatic-Clsの生成しやすい温度域において、塩化銅(II)の熱化学的変化による生成促進機構へ果たす役割は大別して3つ存在する。第一に、炭素網の直接塩素化への寄与であり、これは2段階の脱塩素化反応による塩化銅(II)および塩化銅(I)由来の塩素によるものである。1段階目は約300 で終了する塩化銅(II)が塩化銅(I)へと還元する反応(3.4)によるもので、2段階目は約400 での塩化銅(I)が酸化銅(II)へと酸化される反応



によるものである。第二に、250 以上から生成し始めるCuClや400 で生成し始めるCuOによる炭素網のガス化を触媒するはたらきである。第三に、300 から350 の温度域でCuClが炭素表面でSOCの生成を触媒することである。

このような塩化銅(II)の熱化学的変化の与えるAromatic-Cls生成への寄与を図示したものをFigure 3.14に示す。炭素の直接塩素化やSOCの増加はAromatic-Clsの生成増加へ影響し、炭素のガス化はAromatic-Clsの生成減少へ影響すると考えられるため、それらの影響を差し引きしたものが実際のAromatic-Cls生成の温度プロファイルを与えると考えた。その結果、約300 で最大の生成量を示す実飛灰の温度プロファイルを再現しうる。このように、飛灰中の微量な塩化銅(II)はAromatic-Clsの生成機構において極めて重要なはたらきを有している可能性が強く示唆される。焼却処理上の構造上、不可避免的に存在する200 から400 、とりわけ300 の温度領域を出来る限り少なくすることで、Aromatic-Clsの生成量を少なくできる可能性があり、実際、温度勾配を急にした方がAromatic-Clsの生成を抑えることができることが実験的に示されている¹¹⁹⁾。Aromatic-Clsの骨格となっている炭素、塩素、酸素の各元素は社会活動や

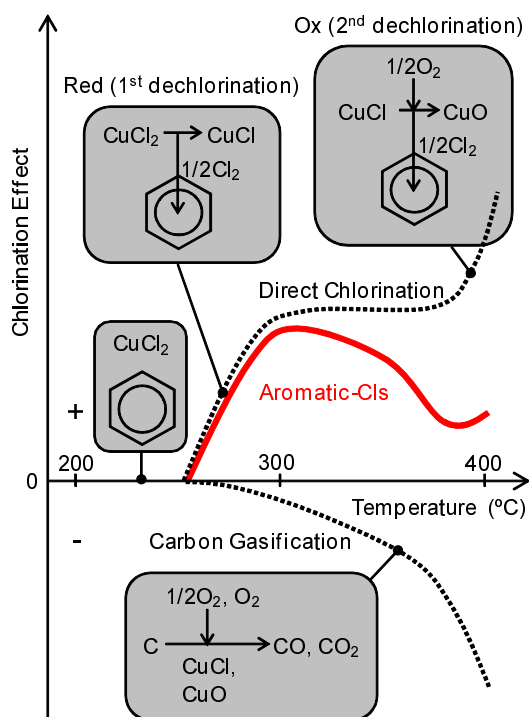


Figure 3.14 Formation mechanism of aromatic-Cl by copper(II) chloride in the thermal process.

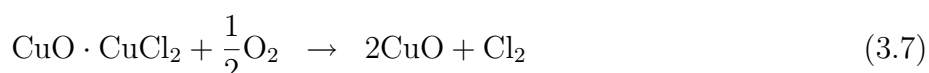
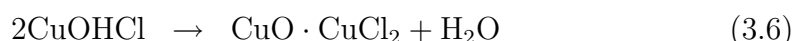
自然に普遍的に存在する元素であり、処理過程から除去することは不可能であるため、それらの元素を制御することは困難である。Aromatic-Clの生成しやすい危険な温度域において酸素濃度を制御することは可能であると考えられる¹²⁰⁾が、それによる処理場の高度化に伴うコスト増は避けられない。このような困難に対するひとつの回答は、飛灰中の微量な銅を制御することである。ごみ焼却過程に微量な銅を流入させないこと、塩化銅(II)に効果的な抑制剤を適切な量添加することなどにより飛灰中のAromatic-Cl濃度を劇的に減らせる可能性が十分に見込まれる。骨格を形成し、かつ大量に存在する元素を制御する以上の有効な効果があると予想され、Aromatic-Clによる環境への残留や人体への潜在的健康リスクの削減に貢献できると考えられる。塩化銅(II)に効果的な抑制剤の探索については今後の研究課題としたい。

3.3 アタカマイト

3.3.1 導入

アタカマイト (atacamite) は銅鉱物の一種であり、化学式で $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ もし

くは $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ で表される。この銅の化学形態は、実飛灰中の銅がとる化学形態として最も多い割合で存在している可能性があることが実飛灰の Cu-K XANES の測定から示されている⁵⁷⁾。アタカマイトの特徴は、構造中に塩素および酸素を有していることである。熱化学的反応に関する研究が Sharkey and Lewin¹²¹⁾により行われており、化学量論的に以下の2段階の反応が生じていると報告されている:



ここで CuOHCl がアタカマイトに相当する化学形態として考えられており、これと類似した脱水反応 (3.6) が生じている。反応における最初のステップ (3.6) は約 270 - 300 °C、次の酸化反応 (3.7) は約 400 - 440 °C で反応が進むと考えられている。特に、二番目の酸化反応 (3.7) は塩素を放出する反応であり、飛灰中 Aromatic-Cl_s の生成促進に関与している可能性がある。第2章で述べたように、アタカマイトは塩化銅 (II) に匹敵する Aromatic-Cl_s 生成促進能を持つと共に、塩化銅 (II) と類似の Aromatic-Cl_s 生成促進機構を有している可能性が示唆された。そこで、塩化銅 (II) で有効な結果を与えた *in situ* QXAFS 測定および Cl-K NEXAFS 測定を利用して、Aromatic-Cl_s 生成をアタカマイトがどのように促進しているかを調べた。

3.3.2 模擬飛灰および実験方法の概要

模擬飛灰はアタカマイト、塩化カリウム、活性炭、二酸化ケイ素もしくはチッ化ホウ素を混合したものとした。この模擬飛灰を用いて、前述の *in situ* QXAFS および Cl-K NEXAFS 測定を行った。*In situ* QXAFS 測定の模擬飛灰組成は、アタカマイト (1.9% 銅換算)、塩化カリウム (10% 塩素換算)、活性炭 (3.0%)、二酸化ケイ素 (残り) からなり、これをディスク状に成型し実験に供した。Cl-K NEXAFS 測定の模擬飛灰組成は、アタカマイト (1.9% 銅換算)、活性炭 (5.0%)、チッ化ホウ素 (残り) を混合した粉末体をカーボンテープに塗布し、実験に供した。

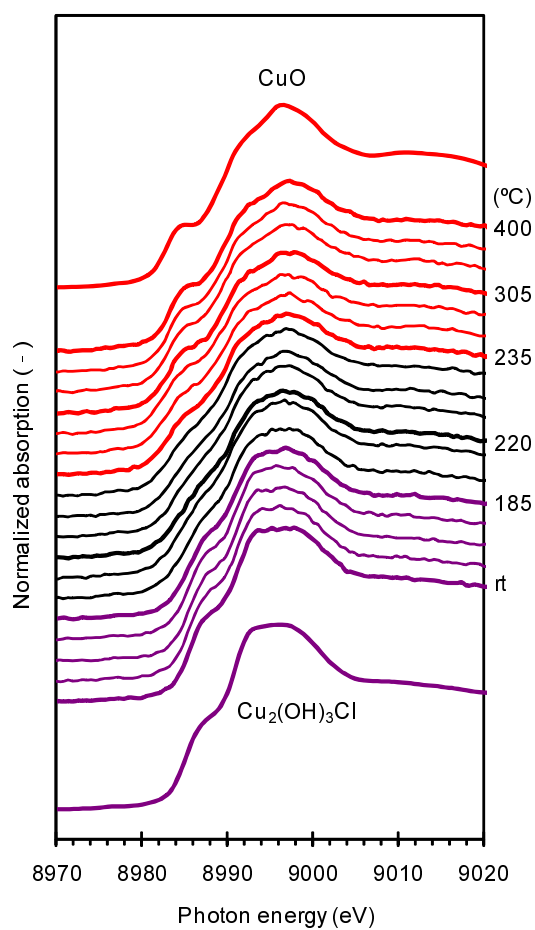


Figure 3.15 Change of Cu-K XANES spectra upon heating MFA added atacamite from room temperature (rt) to 400 degree C.

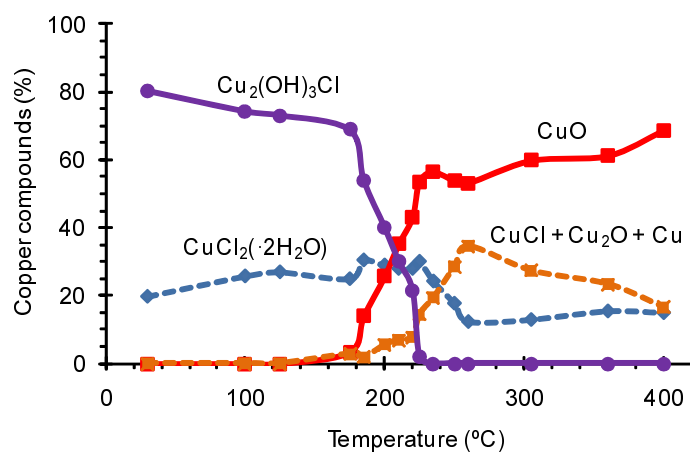


Figure 3.16 LCF results of MFA added atacamite.

3.3.3 アタカマイトによる炭素の塩素化機構

Figure 3.15に示すように、Cu-K XANESスペクトルの形状を見ると、室温 (rt) から 400 °C への昇温に伴ってアタカマイト標準試料のスペクトル形状 (吸収端: 8980 eV、肩: 8988 eV、最大ピーク: 8993 - 8997 eV の範囲) から、段々と吸収端が低エネルギー側にシフトし続け、アタカマイトに特徴的な扁平な最大ピークが先鋭化し、CuO スペクトルの特徴 (吸収端: 8976 eV、プレエッジ: 8984 eV、肩: 8991 eV、最大ピーク: 8997 eV) に変化していく様子がみられ、塩化銅 (II) 模擬飛灰とは異なる XANES スペクトルの変化の仕方を示した。LCF の結果からも、室温時で 80% がアタカマイトであった状態から、400 °C で 70% が CuO の状態と算出された (Figure 3.16)。約 180 °C から 220 °C にかけて、アタカマイトの存在割合が減少し、その代わりに酸化銅 (II) の割合が増加することが分かった。室温時でアタカマイトの一部 20% が塩化銅 (II) に変化していた点は注目に値する。塩化銅 (II) の割合は、235 °C までほとんど変化せずにいるが、250 - 260 °C

で約 10% に減少し、I 価および 0 価に還元された銅 ($\text{CuCl} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$) の割合が増加した。260 °C での塩化銅 (II) の存在割合は 400 °C まで持続し、その時点で増加した Cu(I) と Cu(0) の割合は減少傾向を示し、CuO の割合が増加傾向を示した。この小さな変化は、塩化銅 (II) 模擬飛灰でみられた XANES スペクトルの変化に対応している。

ここで、XANES スペクトルと同様に Figure 3.17 に示す EXAFS スペクトルの形状によって銅の化学状態を議論する。室温時アタカマイトの標準が示す 3 つのピークと同じ箇所にピークを有していた動径分布関数が、温度上昇に伴い $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ に相当するピーク位置から近距離側にわずかに移動し、400 °C においては CuO と同じ箇所にピークをもつ形状に変化した。アタカマイトの動径分布関数の形状は、EXAFS の原理から周辺原子は八面体の各頂点に OH が 4 個か 5 個、Cl が 1 個か 2 個結合した構造を反映しているといえる¹²¹⁾。そのうち、最近傍のピーク (第一近接) は酸素および塩素のどちらもの影響を反映していると考えられる。その位置は Figure 3.4 で示したように Cu-O 結合のピーク位置よりもわずかに大きく、Cu-Cl 結合のピーク位置よりも小さいことがわかる。この第一近接ピークが CuO の持つピークに相当する位置まで距離を短くしたことで、第一近接に酸素原子しか持たない CuO 構造に近づいたと思われる。こ

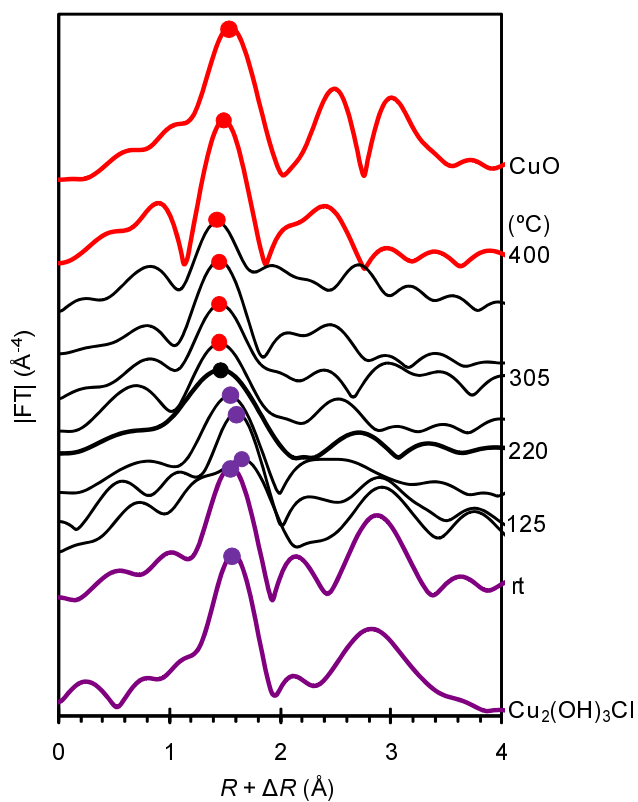


Figure 3.17 Fourier-transformed EXAFS spectra of MFA added atacamite from room temperature (rt) to 400 degree C.

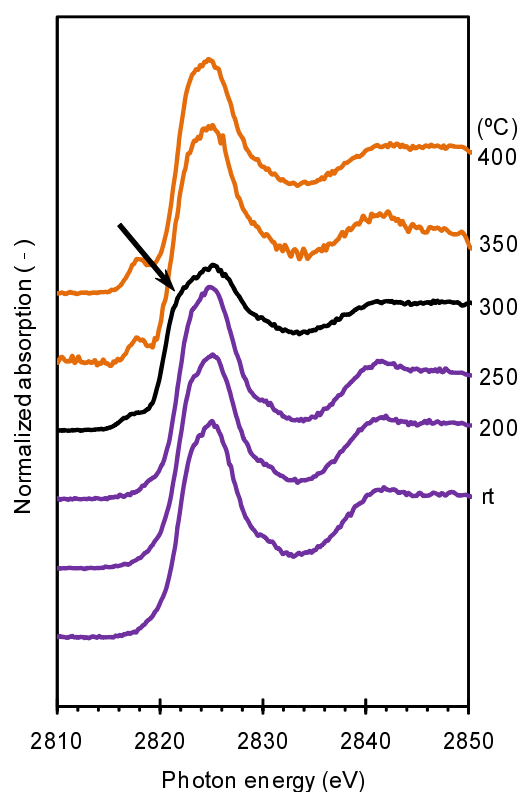


Figure 3.18 Cl-K NEXAFS spectra after MFA added atacamite was heated for 30 min at up to 400 degree C.

の際、銅原子の第一近接から塩素が脱け出し、直接塩素源として炭素骨格の塩素化に関与していると示唆された。

アタカマイトを含む銅模擬飛灰のCl K 吸収端のNEXAFSスペクトルの変化をFigure 3.18に示す。室温から250 °Cまで、スペクトル形状は変わらず、最大ピーク以上のエネルギーですり鉢型の強度のくぼみを持つアタカマイト特有のスペクトルを示した。300 °Cでは最大ピーク位置が、炭素と結合した塩素のエネルギー位置にまで減少する(Figure 3.18中の矢印)と共に、2820 eVにプレエッジの成長が始まった。350 - 400 °Cでアタカマイト特有のくぼみは浅くなり2820 eVのプレエッジが成長した。このプレエッジはI価の塩化銅(CuCl)と強度、エネルギー位置ともに酷似しているため、銅はアタカマイトから塩化銅(I)に還元されたと考えられる。300 °CにおけるCl-K NEXAFSスペクトル形状の大幅な変化は、塩化銅(II)模擬飛灰と同じであり、アタカマイトもまたこの温度において銅の周辺元素の状態が変わり、Aromatic-Clsが増加していると考えら

れる。実際にLCFの結果、全ての温度中において300 °Cで芳香環および鎖状の炭素と結合した塩素の割合が最大を示した。300 °C塩素化機構の塩化銅(II)模擬飛灰との相違点は、アタカマイトでは昇温に伴う300 °CまでのCuClへの還元反応ではなく、Cu₂(OH)₃ClからCuOへの酸化反応に起因してAromatic-Cl_sの生成が促進される点にあると考えられる (Figure 3.16)。

3.4 硫化銅(II)

3.4.1 導入

塩化銅(II)およびアタカマイトには構造中に塩素を含んでいるため、これらの化合物中から開放された塩素が炭素を直接に塩素化するという上記の説明は理解しやすいと思われる。しかしながら、触媒作用のよく知られた酸化銅(II)を除いた場合、構造中に塩素を有していない硫化銅(II)が塩化銅(II)とほぼ同じ強力なAromatic-Cl_s生成促進能を示した実験結果は極めて不思議であり、硫化銅(II)が外部の塩素源を得てAromatic-Cl_s生成を促進する作用を有すると考えられる。以下では固相中塩素源としてKClを混合した模擬飛灰を用いた種々の定性実験結果を用いて、硫化銅(II)によるAromatic-Cl_s生成促進機構の解明を試みる。

3.4.2 模擬飛灰および実験方法の概要

模擬飛灰の組成は硫化銅(II)(CuS)5%、無機塩として塩化カリウム(KCl)5%、有機物を除去した活性炭(AC)5%、母材としてチッ化ホウ素(BN)を乳鉢で約10分混合したものとした。SR-XRD、銅の*in situ* QXAFS、およびCl-K NEXAFSの測定をそれぞれ行った。

3.4.3 硫化銅(II)による炭素の塩素化の証拠

SR-XRDによる回折パターンの温度変化をFigure 3.19に示す。SR-XRDの高分解能により、通常では識別の困難な微小なピークが分離できた。10 - 25 °Cに見られるハローピークはAC由来のものであり、記号を付けていない先鋭なピークはBNによるものであることが、それぞれ単独での測定から結論された。そこで、微小ピークに着目して化学種を同定したところ室温(rt)から250 °Cまで

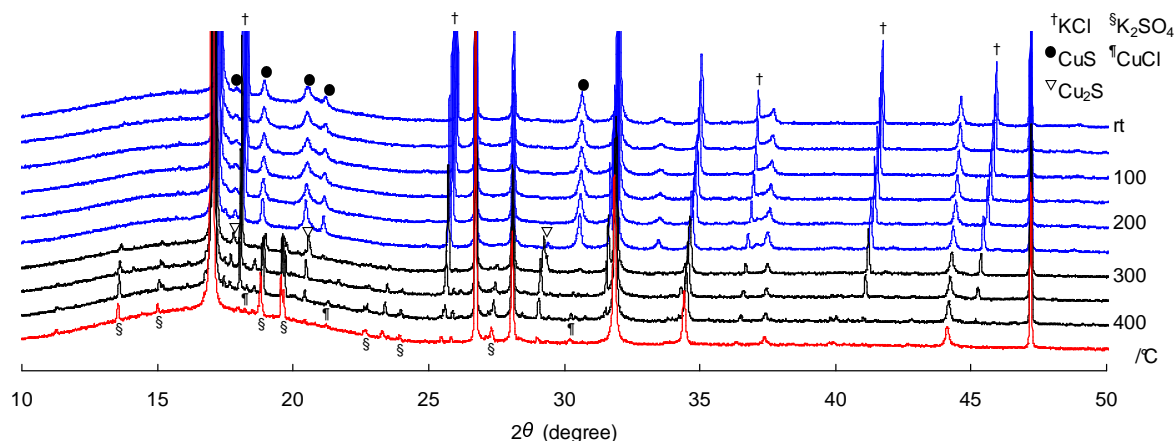


Figure 3.19 X-ray diffraction pattern of MFA mixed with CuS, KCl, AC, and BN.

CuSは存在していたが、300 °CになるとCuSの回折パターンは無くなり、Cu₂Sが現れ、400 °CではCuClも出現していることが分かった。つまりCuSは300 °C以上で還元し、400 °Cでは塩素と結合した形態も存在するということである。一方、KClの回折パターンは300 °Cで急激に強度が減少し、代わりにK₂SO₄が現れていた。このことは、KClは構造中の塩素を外部に放出し、代わりに硫黄を取り込んでいることを意味している。とくにCuSが存在する場合、KClから塩素が外れる300 °Cで、有機塩素化合物の生成が、KClのみを混合した模擬飛灰の場合に比べ、格段に大きいことを定量実験により確認している。したがって、300 °Cで外れた塩素はCuにより炭素への結合を触媒されていると考えられる。

塩素および硫黄のNEXAFSを測定したところ、X線回折により得られた結果と対応するデータが得られた。また、Cl-K NEXAFSの測定結果を解析したところ、SR-XRDでは見られなかった塩素と炭素が結合している様子が解析から明らかになった。各温度での塩素のK吸収端NEXAFSスペクトルをFigure 3.20Aに示す。銅の純物質のNEXAFSスペクトルとの比較から、塩素は300 °CまでKClが支配的なスペクトル形状を維持し、400 °CでCuClが支配的なスペクトル形状を示しており、SR-XRDの結果と対応することが分かった。塩素の化学種の構成割合をLCFにより計算した結果をFigure 3.20Bに示す。300 °Cにおいて環状の炭素に結合した塩素の形態割合が室温 - 400 °Cで最大となり、KClの存在比は半減した。300 °Cは飛灰においてAromatic-Cl_sが最も多く生成される温度で

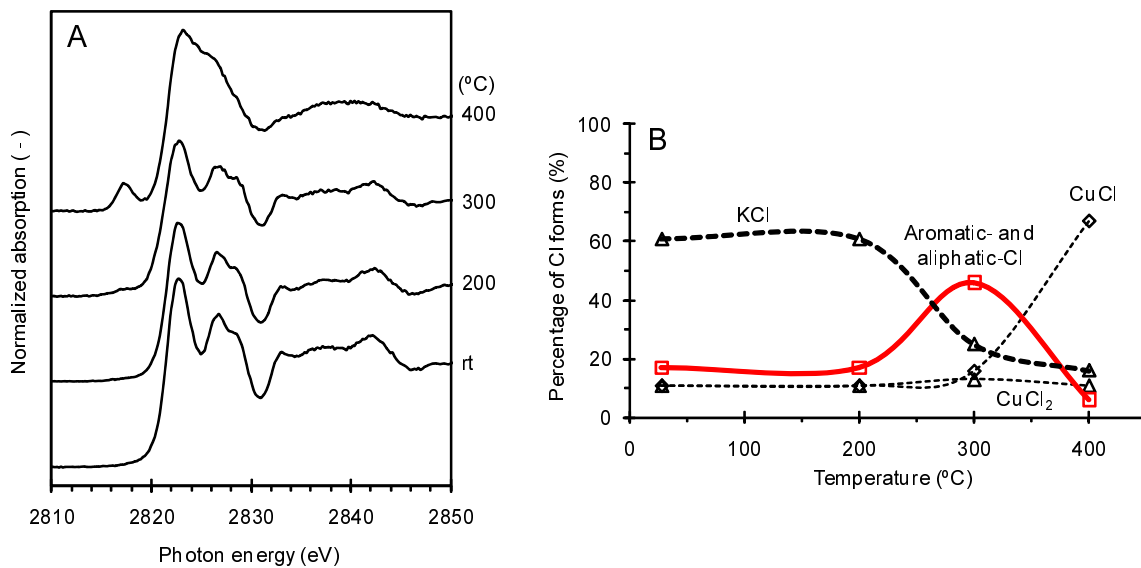


Figure 3.20 Cl-K NEXAFS spectra (A) and chemical form of Cl by LCF (B).

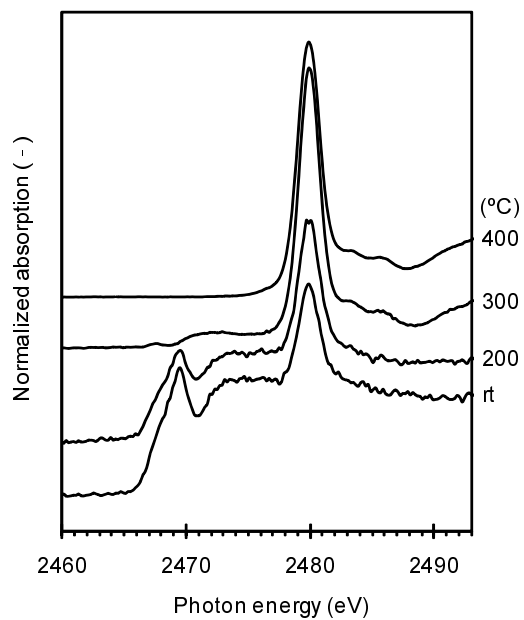


Figure 3.21 S-K NEXAFS spectra of MFA added CuS and KCl.

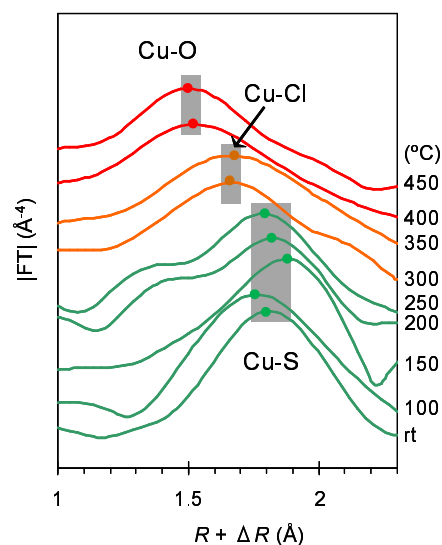


Figure 3.22 Fourier-transformed Cu-K EXAFS spectra upon heating model fly ash added CuS and KCl.

あり、LCFの結果はそれを裏付けている。一方、硫黄のK吸収端NEXAFSスペクトルの温度変化をFigure 3.21に示す。塩素同様、硫黄の純物質のスペクトルとの比較から、200 °CまではCuSが支配的なスペクトル形状であったものが、300 °Cで崩れK₂SO₄特有のピーク¹²²⁾を持つ形状に変化した。CuSからK₂SO₄への変化はSR-XRDの結果と対応していることが確認された。

k^3 で重み付けしたCu-K EXAFS振動をフーリエ変換した動径分布関数をFigure 3.22に示す。以下ではXANESも含め50 °Cから450 °Cまで50 °C刻みでスペクトルを示した。標準試料のフーリエ変換スペクトルとの比較から、Cu-S、Cu-Cl、およびCu-O対に帰属するピークが存在した。後方散乱因子および位相シフトを補正したFEFFテーブルを用いて対象とするピークの帰属する元素を求めたところ、Cu-Sは250 °Cまでほぼ一定であり、350 °C前に結合が消失した。Cu-Cl対は250-300 °Cの間に生じ始め、350 °C以上で減少していく傾向にあった。350 °CでのCu-Cl配位数は約2.0であり、塩化銅(II)添加模擬飛灰において示された、還元された状態での配位数に一致しており、CuClである可能性が高い。Cu-Oは350 °C以上から400 °Cまでに急増した。400 °Cまでに酸素ガスにより銅の酸化が進行することも、塩化銅(II)添加模擬飛灰と同様の傾向を示した。

Cu-K XANESの温度変化をFigure 3.23に示す。室温時はCuSと同じ形状のスペクトルを有していたが、200 °C以上からスペクトルに変化が生じ始めている

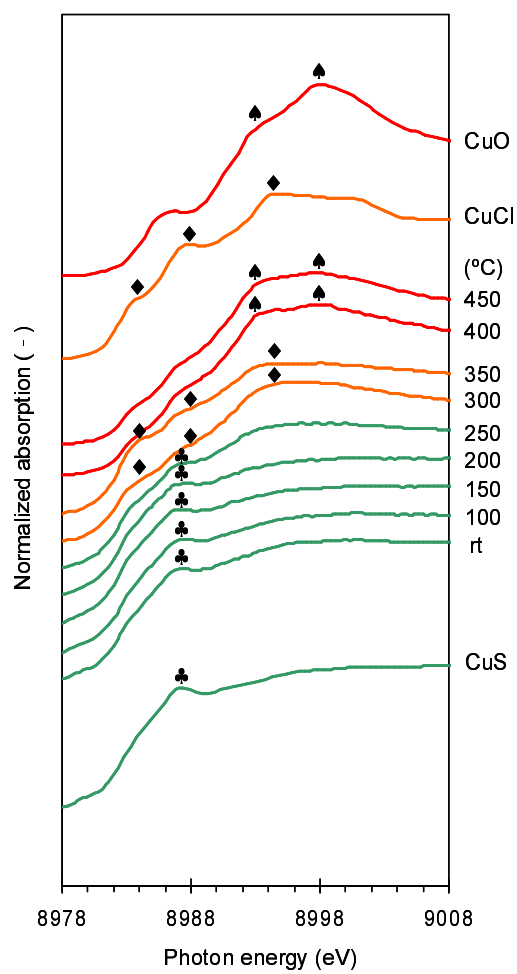


Figure 3.23 Cu-K XANES spectra upon heating model fly ash added CuS and KCl.

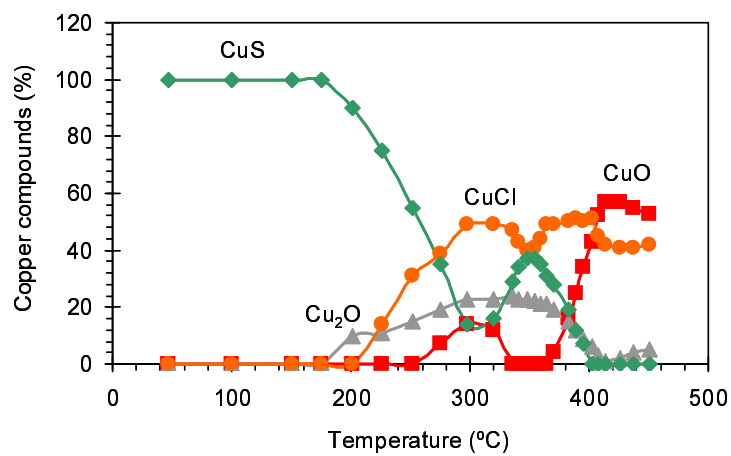


Figure 3.24 Chemical forms of copper by LCF analysis of Cu-K XANES.

ことが分かった。XANES スペクトルの形状から、300 - 350 °C においては CuCl、400 °C 以上では CuO に近い形状に変化し、その形態が動の形態として支配的に存在していることが示唆された。そこで、Figure 3.24 に示すように、各温度での銅の化学形態の存在割合を LCF による解析によって算出した。EXAFS の解析結果から、300 °C 以上での化学形態として CuCl₂ をとり得ることは考えがたい。このことは、Cl-K XANES の結果からもいえる。よって XANES スペクトルの標準試料スペクトルによる重ね合わせ (LCF) には制約条件として 300 °C 以上で CuCl₂ を含まないこととした。解析結果をみると CuS のみで存在する安定な状態が 200 °C まで続き、そこから約 300 °C までの 100 °C の温度上昇で約 20% まで存在割合を減少させた。その後約 350 °C に一度 40% まで割合を増し、400 °C でほぼ消失した。この CuS の変化に対応して Cu₂O、CuCl、および CuO が出現・変化することが分かった。275-400 °C では CuCl、400-450 °C では CuO が最も存在割合が高かった。CuCl の出現は SR-XRD の測定の結果と対応している。一方、スペクトル形状からは類似性の低いと考えられた Cu₂O が 175-400 °C で一部の銅の形態として存在し、300-350 °C で約 20% 弱の割合で存在していることが分かった。酸化銅 (CuO および Cu₂O) は SR-XRD では検出されなかった銅の化学形態である。

Figure 3.25 に微分 XANES スペクトルの温度変化および CuS、CuCl、CuO の標準微分 XANES スペクトルを示す。微分 XANES は特徴的な 2 つのピークに着目することで解析を試みた。微分スペクトルの変化を観察すると、室温から 200 °C までは約 8983 eV のピーク (ピーク A) が強い状態であるが、200 °C 以上では昇温につれて約 8992 eV のピーク (ピーク B) が成長していく様子がみられた。ピーク A は CuS、ピーク B は CuO において特徴的な微分 XANES の特徴である。ピーク A の強度のピーク B の強度に対する比、A/B を計算すると CuS では 5.6 と高く、CuO では 0.6 と低い。A/B は 1 を境界として、1 以上ならばピーク A が、1 以下ならばピーク B が他のピークよりも高いことを示しているといえる。他に CuCl では 1.8、Cu₂O では 0.8 であった。微分 XANES の変化は単なる XANES の変化よりも視覚的に判断しやすいため、A/B なる指標を用いれば、化学形態の変化を明確に追跡しうると考えた。A/B の値の温度変化を Figure 3.26 に示す。室温から 225 °C までは CuS に、250-380 °C では CuCl に 400 °C 以上では Cu₂O および

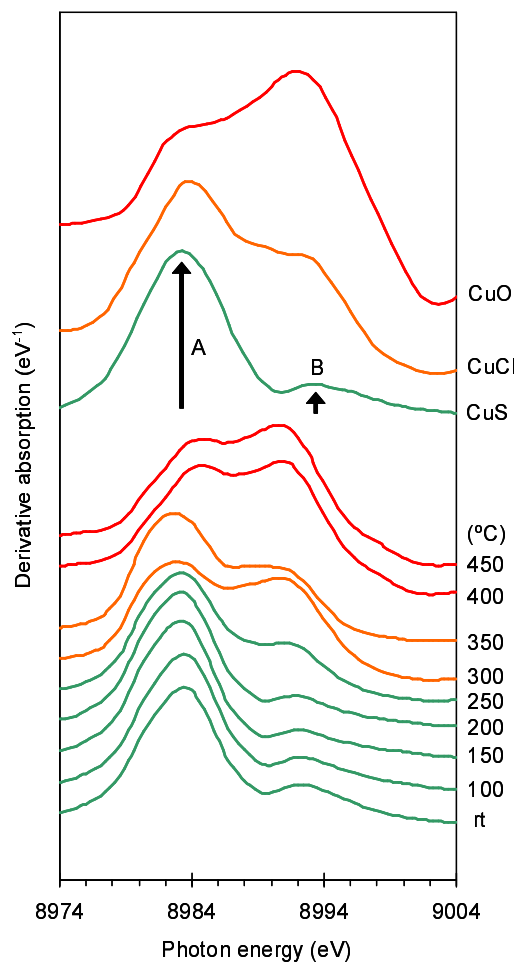


Figure 3.25 Cu-K derivative XANES spectra upon heating model fly ash added CuS and KCl.

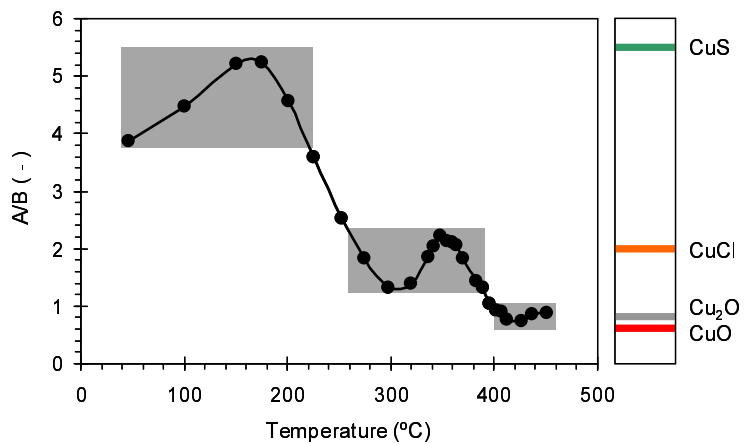


Figure 3.26 Change of A/B value upon heating.

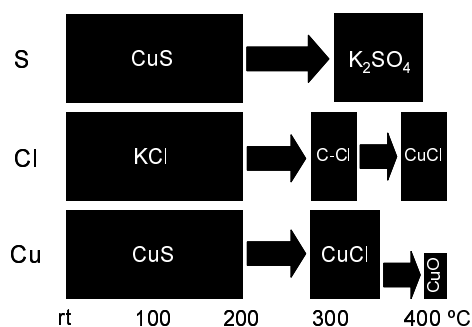
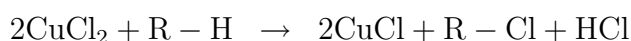


Figure 3.27 Chemical change of Cu, Cl, and S elements by X-ray absorption analyses.

CuOに近い形態であることが読み取れた。ただし、Cu₂OのA/B値こそ0.8であるが、2つのピーク位置およびその微分XANESスペクトル形状は明らかにCuOや400 - 450 °Cでのスペクトル形状と違い、この温度域ではCu₂Oはほとんど存在せず、CuOが支配的であると考えられた。このように、400 °C以上で酸化銅(II)に変化することは微分XANESからも示された。

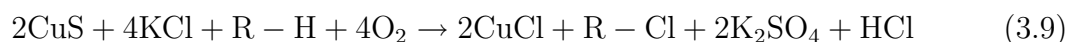
3.4.4 硫化銅(II)による間接塩素化機構

放射光による硫化銅(II)模擬飛灰の一連の実験から、銅の触媒的なはたらきの直接的な観測に成功した。銅、塩素、硫黄、各元素のXAFSから得られた結果から、各温度域で最も存在割合の高い化合物をFigure 3.27に示す。元素の温度変化とSR-XRDの分析結果とは対応が取れており、ほぼ矛盾することなく整合性が取れた。有機塩素化合物の生成に最も重要なのは約300 °Cで生じている銅の化学変化であるといえる。また、約400 °Cで生じる銅の酸化反応によってもCuClからの塩素放出が生じていると考えられるが、酸化銅による炭素の網状骨格破壊も進行しているため、影響は小さいと考えられる。以上の結果から、特に約300 °Cで生じると考えられる、硫化銅(II)による炭素の間接塩素化機構を以下に示す:



反応(3.8)は約300 °C付近で進行する反応と考えられ、KClからK₂SO₄への変化に相当し、外れた塩素は一度Cuと結合しCuCl₂になる。2つ目の反応は反応

式(3.3)と同じで、 CuCl_2 により芳香環の炭素(R)を塩素化して有機塩素化合物($\text{R}-\text{Cl}$)が生じる反応であり、この反応により一端 CuCl_2 になったCuが1価の CuCl に還元される。2つの反応は同時に生じると考えられ、2つの反応を合わせると、次の反応式にまとめられる:



この反応(3.9)には CuCl_2 はみかけ上存在しない、すなわち生成したとしても、すぐに消失するため、SR-XRDおよびXANESでは検出されなかったと考えられる。

3.5 おわりに

塩化銅(II)、アタカマイト、硫化銅(II)それぞれを添加した模擬飛灰中でのAromatic-Cl_s生成促進機構を放射光X線を利用した種々の実験・解析により、分子レベルで直接確認することに成功した。化学形態、配位環境を含めた詳細な銅および塩素の近傍構造が温度上昇に伴って動的に変化する様子を明瞭に捉えることが出来た。飛灰中Aromatic-Cl_sの生成を最も強く促進し、高塩素化物を多く生成させる、グループAに属している3種類の銅化合物による生成促進機構を以下に簡潔に要約する。

塩化銅(II)は、約300℃における塩化銅(I)への還元反応により塩素を放出し、この塩素が芳香環および鎖状の炭素を直接塩素化する。アタカマイト($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)は約220℃までに完了する酸化銅(II)への酸化反応により塩素を放出し、この塩素が芳香環および鎖状の炭素を直接塩素化すると考えられる。また、硫化銅(II)は固相中無機塩素との反応性が非常に高く、200 - 300℃の温度域での中間生成物として塩化銅(II)を経由した塩化銅(I)への還元反応により塩素を放出し、この塩素が間接的に芳香環および鎖状の炭素を塩素化する機構を有している。

第4章 鉄による芳香族有機塩素化合物の生成促進機構

4.1 はじめに

XAFSによる定性的実験は、Aromatic-Cl_s生成促進機構研究に対して非常に有益な知見をもたらすことを、第3章において示した。同方法を利用すれば、第2章でグループAに次ぐ強力な生成促進能を示した塩化鉄(II, III)からなるグループBによる促進機構を解明できる可能性がある。一般に銅のXAFSはスペクトルの形状が化学形態により大きく異なるため、標準試料によるXANESのLCFで化学形態に関する正確な情報を比較的得やすい。一方、鉄のXAFS解析は銅よりも簡単ではなく、プレエッジを用いた配位環境の解析やEXAFS振動のLCFを利用した化学形態の同定など、解析に一層の工夫が必要であり場合に依じた最適な手法を選択する必要がある^{123),124)}。本章では、EXAFS振動を用いた信頼性の高い解析方法を採用し、塩化鉄(III)によるAromatic-Cl_s生成促進機構を解明する。

4.2 塩化鉄(III)

4.2.1 導入

塩化鉄(III)による飛灰中Aromatic-Cl_sの生成促進に関する研究は、塩化銅(II)に比べて少ないものの、いくつかの重要な報告が存在する。2004年のRyan and Altwickerによる、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、鉄のオキシクロライド(FeOCl)のそれぞれを添加した模擬飛灰を、加熱時間、温度、鉄濃度、母材などを変化させPCDDsおよびPCDFs濃度を測定した結果は、最も重要な研究報告のひとつである⁴⁶⁾。それによると、上記3種の塩化鉄系化合物を添加すると、300以上でPCDDs、PCDDsの飛灰中生成量が増加した。またHoffman *et al.*は実飛灰中における塩化鉄の重要性を指摘しており、スピルオーバー効果のような触媒作用による飛灰中ダイオキシン類の生成に塩化鉄が関与していると指摘した^{44),117)}。都市ごみ焼却処理場以外にも、飛灰と類似した鉄鋼焼結プロセス中の固相でのAromatic-Cl_s生成が問題視されており^{89),90)}、そこでは鉄が最も重要な促進因子となる金属種であると考えられる。実飛灰中の鉄濃度は一般的に銅よりも高いことがNganai *et al.*により一覧表にまとめられており⁴⁷⁾、都市ご

み焼却飛灰中での Aromatic-Cl_s 生成にも銅よりも強い促進効果を鉄がもっている可能性さえある。以上の経緯から、塩化鉄(III)による飛灰中 Aromatic-Cl_s の生成促進機構を熱化学的挙動と共に解明することは、銅の促進機構解明以上に重要な課題であると考えられるが、詳しい促進機構に関する先行研究は存在しないに等しい状況である。本節では、これまで着手されてこなかった塩化鉄(III)による Aromatic-Cl_s 生成促進の証拠となる分光学的な実験結果を示す。実験手法は、第3章の方法を全体的に援用するとともに、鉄特有の解析上の工夫を施した。特に非晶質である塩化鉄(III)の熱化学的変化はX線回折では捉えることができず、XAFS法の有効性がクローズアップされる結果となった。

4.2.2 模擬飛灰および実験方法の概要

模擬飛灰は、塩化鉄(III)、事前に有機物を除去した活性炭(AC)、窒化ホウ素(BN)の混合物である。測定は *in situ* QXAFS による鉄の測定、Cl-K NEXAFS による塩素の測定、*in situ* SR-XRD による結晶物の同定、FT-IR による表面状態観察、TOC 計による有機炭素の測定をそれぞれ行った。鉄の XAFS 測定以外の測定方法に関しては3.2で記述した方法に準じた。鉄の XAFS 測定には FeCl₃·6H₂O (1.5% Fe, 2.9% Cl)、AC (10%)、BN (残り)を混合しディスク状に成型したものをを用いた。鉄の標準 XAFS スペクトルは FeCl₃、FeCl₃·6H₂O、FeCl₂·4H₂O、FeOCl、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO(OH)、Fe₃C を透過法によりそれぞれ測定した。FeOCl の作成方法は Supporting Information の S. 3 に示した通りである。Cl-K NEXAFS 測定には、FeCl₃ (2.0% Fe, 3.8% Cl)、AC (5.0%)、BN (残り)を混合した模擬飛灰を 400 °C までの各温度で加熱した実験後の残差をカーボンテープに塗付し測定に供した。FeCl₃、FeCl₃·6H₂O、および FeCl₂·4H₂O の Cl-K NEXAFS の標準スペクトルは Figure 2.3 に示した。SR-XRD 測定には、FeCl₃·6H₂O (1.0% Fe, 2.0% Cl)、AC (5.0%)、BN (残り)の混合粉末をキャピラリーに封入したものをを使用した。FT-IR 測定には FeCl₃·6H₂O と AC を 1:1 で混合したのち 400 °C までの各加熱実験後の残渣を 99.5% KBr で薄めたディスクを作成し測定に供した。

4.2.3 鉄の *in situ* XAFS 測定および解析

鉄の *in situ* QXAFS には Figure 3.1 で示したセルと同型のものをを用いた。先行

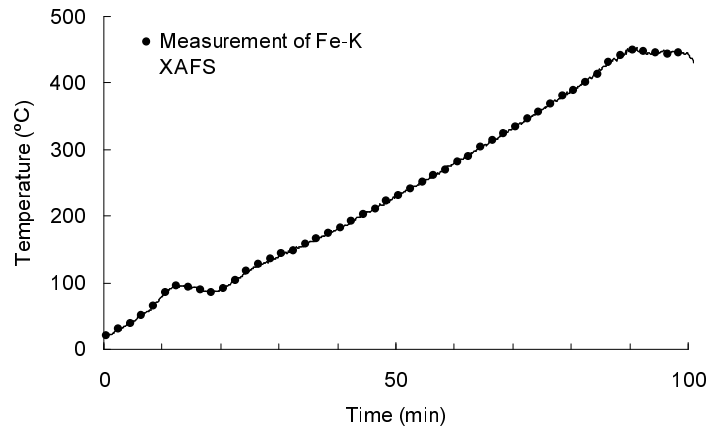


Figure 4.1 Temperature profile at the sample position of the in situ Fe K-edge XAFS measurement. The circles () are the start points of each XAFS measurement.

研究から 300 °C 以上の温度域が特に重要と考えられたため⁴⁶⁾、5 °C/min の昇温速度に設定し 450 °C までを測定対象温度域とした。補正の結果得られた試料部分の昇温プロファイルを **Figure 4.1** に示した。EXAFS 領域まで含めた 6600 から 8700 eV までのエネルギー領域の Fe-K XAFS を約 2 分間で繰り返し QXAFS モードにより測定した。鉄の化学形態の同定は Fe-K EXAFS 振動の最小二乗法による線形重ね合わせ (LSF; least square linear combination fit) により行った。 k^3 で重み付けした EXAFS 振動スペクトルを使用し、SixPACK ver. 0.63 を用い LSF による解析を行った¹²⁵⁾。重ね合わせの良さを表す尺度として、以下に示すスペクトル同士の残差が算出される:¹²⁶⁾

$$reduced\chi^2 = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N (\chi_i^{obs} - \chi_i^{fit})^2 \quad (4.1)$$

χ_i^{obs} は測定した EXAFS 振動スペクトルの i 番目のエネルギー、 χ_i^{fit} はフィッティングさせた EXAFS 振動スペクトルの i 番目のエネルギーである。 N は k 空間で切り出したフィッティング範囲内のデータ (点) の数で、 P はフィットに使用した標準スペクトルの数である。また主成分分析 (PCA) を用いて 10 種類ある標準 EXAFS 振動スペクトルから LSF に用いるスペクトルの数を決定した。その詳細は結果の部分において後述する。それ以上の詳細は Ressler *et al.*¹²⁷⁾ および Manceau *et al.*¹²⁸⁾ による論文を参照されたい。

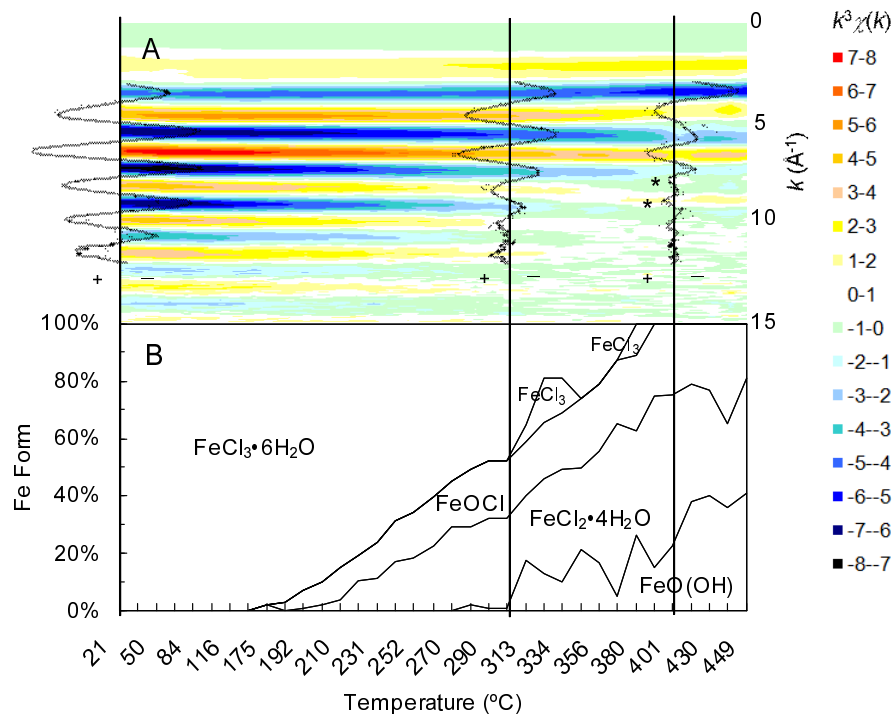


Figure 4.2 Contour plot of the k^3 -weighted Fe K-edge EXAFS spectra (A) and the percentage of iron in different forms, calculated by linear square fitting (LSF) of Fe K-edge EXAFS spectra (B), at each temperature.

4.2.4 結果および考察

4.2.4.1 鉄の化学形態の温度変化

Fe-K EXAFS 振動の解析を行うことにより、以下で述べるように Aromatic-Cl_s の生成に関連する、模擬飛灰中の塩化鉄 (III) の脱塩素化および酸化反応の証拠を得ることが出来た。化学形態の解析に EXAFS 振動を採用した理由は、XANES 領域よりも EXAFS 領域の周期および振幅の温度変化がより明瞭であったためと、標準スペクトル自体の化学形態による違いが EXAFS 振動スペクトルにおいて顕著であったためである。Figure 4.2A に示すように、 k^3 で重み付けした EXAFS 振動スペクトルは温度によって大きく変化しており、それはつまり、鉄の分子レベルでの周辺環境が変化していることに他ならない。そこで、鉄の化学形態の同定を EXAFS 振動の LSF により行った。3 - 15 \AA^{-1} の範囲における各温度 35 つの Fe-K EXAFS スペクトルに対する PCA 分析により、LSF に使用する主要な 6 種類の鉄化合物を抽出した。6 種類の選定基準として、SixPACK を使用して計算される Malinowski¹²⁹⁾ が定義したインディケータ (*IND*; indicator)

Table 4.1 *reduced* χ^2 and *SPOIL* value of ten iron references.

	<i>reduced</i> χ^2	<i>SPOIL</i>
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.505	2.3
Fe ₂ O ₃	5.05	2.5
FeCl ₃	0.529	2.7
FeO(OH)	1.39	2.8
FeOCl	2.04	2.9
Fe	34.2	3.0
Fe ₃ C	4.72	3.1
FeCl ₂ ·4H ₂ O	0.537	3.2
FeO	6.62	3.5
Fe ₃ O ₄	6.48	4.7

を利用した。*IND*が最小を示す要素数が最適な標準スペクトルの数を意味する。PCA分析により必要な標準スペクトルの数が決定したため、今度は10の標準スペクトルに対してターゲット変換(target transform)^{127),128)}を行い、使用する鉄化合物6種を選択した。その結果、塩化鉄系統(FeCl₃, FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O, FeOCl)、酸化鉄(III)(Fe₂O₃)およびオキシ水酸化鉄[FeO(OH)]の6種類を使用することとした。Manceau *et al.*¹²⁸⁾が定義した*SPOIL*、式(4.1)で定めた*reduced* χ^2 、および、ターゲット変換によるスペクトル同士の類似性¹²⁶⁾の3つを総合的に判断して6種類に決定した。ここで、*SPOIL*の値はSixPACKにより計算され、3.0未満の場合良い(good)ターゲット変換であると評価される。Table 4.1に示すように、FeO、Fe₃O₄、Fe₃Cは大きい*SPOIL*(> 3.0)および*reduced* χ^2 の値であり、EXAFS振動自体も異なっていた。Feは最も大きい*reduced* χ^2 を示した。そのため、Fe、FeO、Fe₃O₄、Fe₃Cは除外した。一方、選択した6種は小さい*SPOIL*(< 3.0; FeCl₂·4H₂Oは除く)と*reduced* χ^2 (Fe₂O₃除く)を示し、EXAFSスペクトルの類似性も高かった。

以上の6種類を使用したLSFによる鉄の化学形態の温度変化をFigure 4.2Bに示す。35つのFe-K EXAFSスペクトルに対して行ったLSFによる*reduced* χ^2 の平均および標準偏差は0.79 ± 0.53であった。Figure 4.3に示すように、模擬飛灰に添加した塩化鉄(III)六水和物は事前の混合やディスク成型による影響はほとんど受けず、化学形態は変化しなかった。FeCl₃·6H₂Oの割合は、180 から 380 までに線形的に減少し続けた。その代わりに、塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂·4H₂O)

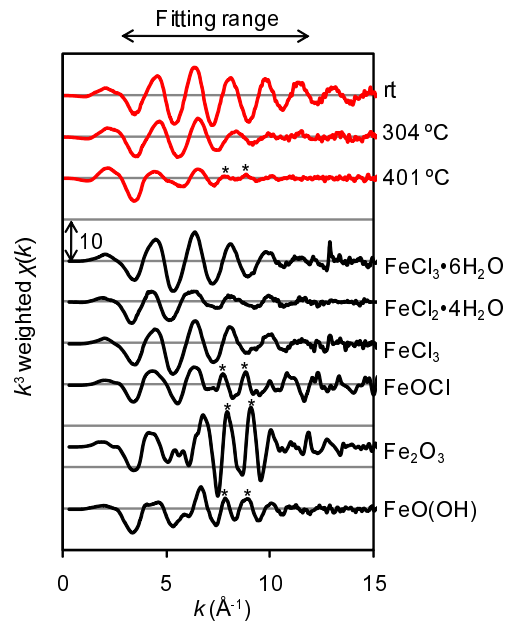


Figure 4.3 The k^3 -weighted Fe K-edge spectra at room temperature (rt), ca. 300, and 400 degree C, and the spectra of six forms of iron.

およびオキシクロライド (FeOCl) が増加した。これは Fe-K EXAFS 振動の 7 \AA^{-1} 以上の領域における振幅の減衰に起因すると考えられる。FeCl₂·4H₂O および FeOCl の標準 EXAFS 振動スペクトルはそれぞれ同じように 7 \AA^{-1} 以上の領域における振幅が小さい (Figure 4.3)。ここで、塩化鉄に結合した水和水は温度の上昇に伴って脱水するものと考えられる。しかしながら、LSF の結果からは塩化鉄の水和水は高温でも存在する。Fe-K EXAFS 振動スペクトルは塩化鉄 (III) 六水和物と塩化鉄 (III) 無水和物とで酷似したスペクトル形状を有している (Figure 4.3)。したがって、Fe-K EXAFS 振動スペクトルは鉄塩化物の水和水に対してあまり敏感でなく、その振動構造は周辺の塩素の影響を最も強く受けているといえる。LSF による化学形態の同定は鉄塩化物に関しては、鉄の価数および塩素の配位状態に関して敏感である。特に必要のない限り、これ以降は水和水に関する議論はしない。約 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度になると、FeO(OH) が一部生じ始めた (Figure 4.2B)。例えば、400 $^{\circ}\text{C}$ での EXAFS 振動スペクトルは $7 - 10 \text{ \AA}^{-1}$ の区間に特徴的な振動パターンを示しており、これは FeO(OH)、Fe₂O₃、FeOCl が有している 2 周期パターンである (Figure 4.2A および Figure 4.3 中の*印)。ただし Fe₂O₃ では少し高い k 値に位置している。LSF から、塩化鉄 (II) が 50%、オ

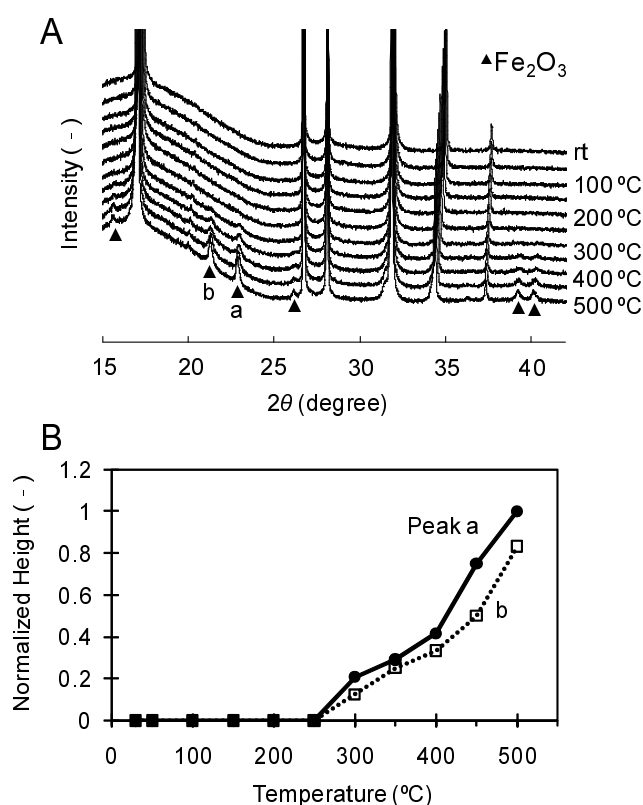


Figure 4.4 Thermal change of SR-XRD spectra (A) and two-peaks height (B) during heating of the MFA. Normalized height of main two peaks, labeled a and b, was calculated by the peak divided by the strongest peak a at 500 degree C.

キシクロライドが30%、FeO(OH)が20%という存在割合を示し、Fe₂O₃は一致しなかった。これは特徴的な2周期パターンの位置の微妙なズレによるものと考えられた。しかしながら、FeO(OH)は別の表記で、Fe₂O₃·H₂Oと同じであり、これは酸化鉄(III)の水和物を意味している。すなわち、FeO(OH)はFe₂O₃とほとんど変わらない。鉄の化学形態の同定方法としてSR-XRDの測定を実施した。Figure 4.4Aに回折パターンの温度変化を示す。アモルファス(amorphous)である塩化鉄は回折パターンを示さないが、250 - 300 からFe₂O₃の結晶構造に由来する回折パターンが成長し始めた。Figure 4.4A中に2つの鋭敏なaおよびbで示したピークは、温度の増加に伴ってその強度を大きくさせていることが分かった(Figure 4.4B)。つまり鉄の化学種全体に占める酸化鉄(III)の割合が約300以上の加熱と共に増加したといえる。また、FT-IR測定から200 - 300 から700 - 400 cm⁻¹にFe₂O₃特有の吸収帯がみられ、それよりも高い温度で吸光度

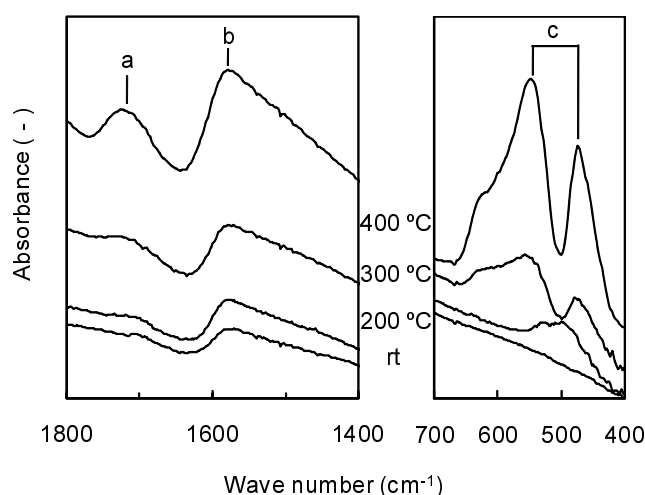


Figure 4.5 Thermal changes in the FT-IR absorbance. Peaks at ca. 1720 (a) and 1570 cm^{-1} (b) are surface oxygen complexes (SOCs), such as lactones and diketones. The two peaks at 700 - 400 cm^{-1} (c) indicate Fe_2O_3 .

が増加した (Figure 4.5)。EXAFS 振動、SR-XRD、FT-IR それぞれの結果をまとめると、 Fe_2O_3 への鉄の酸化反応が約 300 から始まるといえる。

鉄の周辺配位環境の温度変化を Figure 4.6A に示すフーリエ変換後の動径分布関数により調査した。塩化鉄(III)の割合が直線的に減少する約 180 から 380 までの温度域で、Fe-Cl の結合対が変化した。Fe-Cl 対に相当する位置 ($R + \Delta R = 1.72 - 1.90$)[†]でのフーリエ変換後のピーク強度は約 60 から 400 までの間に線形的に減少した (Figure 4.7)。7 - 10 Å^{-1} の範囲に存在する 2 周期のピークを有する EXAFS 振動をフーリエ変換した場合、鉄の周辺環境に Fe が配位するピークが生じる。Figure 4.3 中の*印および Figure 4.6B の Fe-(O)-Fe 対をそれぞれ参照されたい。酸化鉄(III)が増加する約 300 以上において、フーリエ変換後の Fe-(O)-Fe のピーク ($R + \Delta R = 2.61 - 2.79$) の強度が増加した (Figure 4.7)。

4.2.4.2 塩化鉄(III)のオキシクロリネーションによる炭素の塩素化

室温での混合時には唯一鉄と結合していた塩素の、昇温に伴う塩化鉄からの脱塩素化プロセスによる炭素網との相互作用を Cl-K NEXAFS により捉える

[†] ΔR は実際の結合距離との差を表す。

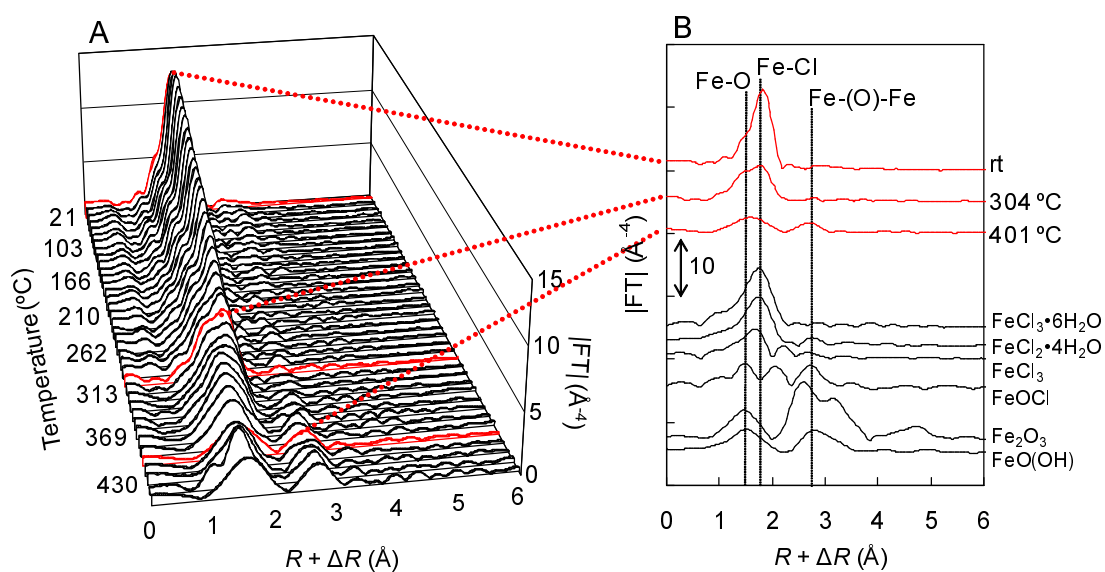


Figure 4.6 Thermal dynamic change in Fourier-transformed Fe K-edge EXAFS spectra (A) and representative spectra at three temperatures [room temperature (rt), ca. 300, and 400 degree C], with spectra of six forms of iron (B). Fe–O, Fe–Cl, and Fe–(O)–Fe bonds were derived from the comparison and analysis of six reference spectra.

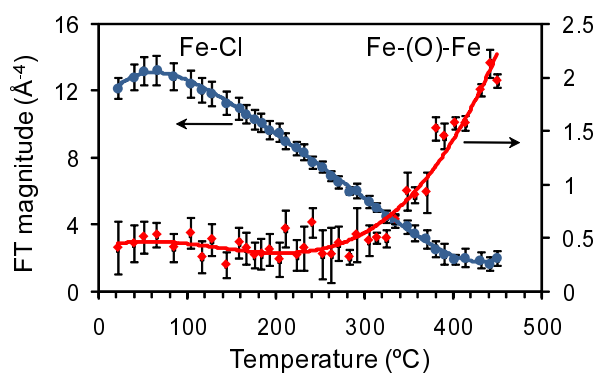


Figure 4.7 Magnitudes of changes in Fe–Cl and Fe–(O)–Fe in Fourier-transformed Fe K-edge EXAFS.

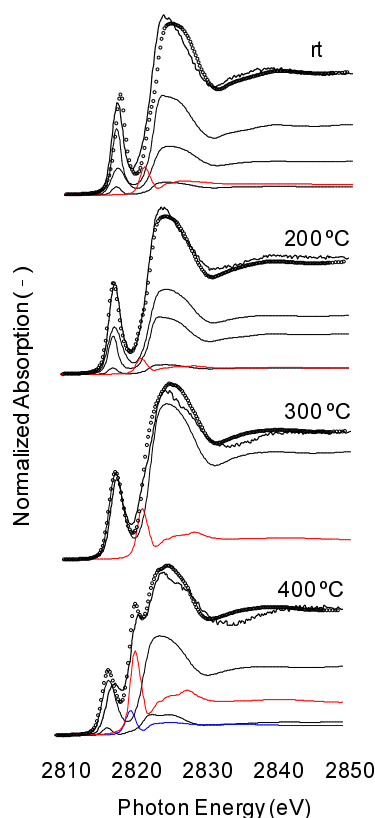
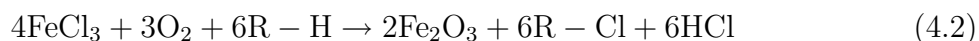


Figure 4.8 Cl-K edge NEXAFS spectra at room temperature (rt), 200, 300, and 400 degree C, indicated by the bold solid line. Dotted circles indicate calculated spectra from combined Cl references (thin solid line). Red and blue thin lines indicate aromatic- and aliphatic-Cl, respectively.

事が出来た。各温度でのCl-K NEXAFSスペクトルを **Figure 4.8** に示す。3.2.2.4で述べた、芳香環に結合した塩素に由来する特徴的な2821 eVの尖鋭なピークが、400 °CのCl-K NEXAFSに明瞭に出現した。NEXAFSのLCFにより、芳香環に結合した塩素の割合は400 °Cで最大値を示した（aromatic-Clの割合が約30%）。塩素源である塩化鉄（III）の割合が減少し、脱塩素化が進行するとき（**Figure 4.2B**および**4.7**） aromatic-Clの割合は200 - 300 °C以上で増加した。さらに、酸化鉄（III）は約300 °C以上で増加する。つまり、塩化鉄（III）のオキシクロリネーション反応により Aromatic-Cls が生成している、次の反応が起きていると考えられる：



ここで、Rは芳香族炭素を意味する。塩化鉄（III）を添加した模擬飛灰の加熱実

験によると、加熱後の PCDDs、PCDFs 濃度は 300 から 400 にかけて急激に増加した⁴⁶⁾。また、自身の研究において PCBs および CBzs の濃度も同様の温度依存性を示すことを加熱実験により確認した。Cl-K NEXAFS の LCF による aromatic-Cl の割合は PCDDs、PCDFs、PCBs、CBzs 濃度と同じ温度変化を示した。したがって、塩化鉄(III)のオキシクロリネーション反応(4.2)は、広く熱処理過程の固相中 Aromatic-Cl_s 生成機構の鍵となる反応である可能性がある。

4.2.4.3 鉄塩化物による表面複合酸化物の生成触媒サイクル

180 から 300 の間に塩化鉄(III)の割合が減少し、塩化鉄(II)およびオキシクロライドが増加する際、以下のような反応がそれぞれ生じていると考えられる:

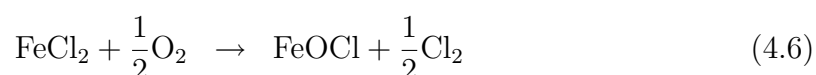


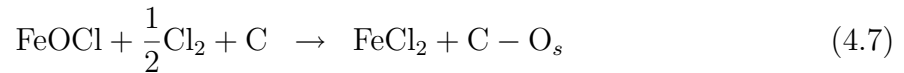
FeCl₃ の還元反応(4.3)は、FactSage による熱力学的平衡計算によりギブスの自由エネルギーの変化が負になるのは 150 以上であった。これ以外の反応は特に温度の制約はなく反応が進む熱力学的計算結果を得たため、以下では特に断らない。反応(4.4)は塩化鉄(III)の酸化反応を示す。先行研究の結果からは、2つの反応によって生じる塩素による Aromatic-Cl_s の生成への影響は約 300

以下では小さいと考えられる⁴⁶⁾。表面複合酸化物(SOC)に注目することで、この塩素が炭素により消費されない現象を説明できる証拠を得た。Figure 4.5 に示す IR スペクトルから、200 - 300 から 1720 および 1570 cm⁻¹ に存在する SOC 由来の吸収帯の吸光度が成長する。SOC の生成は以下のように簡潔に表現される:



ここで C-O_s は SOC を意味する。AC のみを 400 まで加熱しても SOC は生じなかった。したがって、SOC の成長には明かに鉄塩化物が関与している。そこで SOC の生成反応(4.5)は、スピルオーバー効果¹¹⁷⁾のような触媒サイクルを鉄塩化物が担っていると考えられる:





ここで示した2つの反応(4.6)および(4.7)を経由した触媒サイクルを示した理由を以下で述べる。まず、EXAFS振動スペクトルのLSFから、FeCl₂およびFeOClが当モルの割合で温度変化した点である(Figure 4.2B)。そして、反応サイクル中にやりとりがなされるCl₂は、反応(4.3)および(4.4)によって生じるCl₂を使用していると考えられる。触媒サイクル中にCl₂は利用される結果として、炭素とはあまり反応しないと説明できる。Figure 4.5に示すように、300 から400 にかけてSOCはさらに成長した。FeCl₂およびFeOClの割合はこの温度範囲においてほとんど変化しない(Figure 4.2B)。そのためSOCの増加には、他の理由が考えられ、それは約300 からの鉄の酸化プロセスの寄与である。Fe₂O₃には炭素のガス化を促進する触媒作用がある¹¹⁸⁾。塩化鉄(III)六水和物をACと1:1(重量比)で混合した場合、300 からTOCの消費が始まった。よって、約300 以上からFe₂O₃が炭素消費を促進していると考えられる。C-O_sが二酸化炭素などのへと変化することにより反応(4.5)の右辺の量が減少するため、それを補うために反応は右側に進む。また、ガス化により生じた反応性の高い炭素網の末端部分が増加することにより、400 でのSOCの増加に影響しているとも考えられる。

4.2.4.4 塩化鉄(III)による生成促進機構

以上から、塩化鉄(III)による飛灰中Aromatic-Clsの生成促進機構についてまとめた。固相中において、FeCl₃は温度上昇と共に、その化学形態をFeCl₂、FeOCl、およびFe₂O₃へと変化させる。これらの鉄塩化物およびオキシクロライドは固相中炭素との反応や、自身の還元反応、気相中酸素をとる反応による塩素放出などが進む。特に飛灰中Aromatic-Clsの生成量が増加する300から400の温度域において、(i)塩化鉄(III)のオキシクロリネーション反応(4.2)による炭素網の塩素化、(ii)酸化鉄(III)による炭素のガス化促進、(iii)塩化鉄(II)とオキシクロライドによる触媒サイクル(4.3)および(4.4)によるSOCの生成増加のいずれもが同時に進行し、固相中Aromatic-Clsの生成を強力に促進している。約300 以上でのFe₂O₃の増加とAromatic-Clsの増加との対応関係は、Fe₂O₃の炭素のガス化触媒による反応性の高い炭素網末端の形成の与える影響の大

きさを示唆している。熱処理過程の固相において、炭素と共に微量に含まれる鉄により有害な Aromatic-Cl_s 生成へ深刻な影響を与えている可能性がある。これまでの銅に偏った飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成に関して鉄の影響も含めた再評価が必要であるかもしれない。最後に、Fe-K EXAFS 振動スペクトルはアモルファスな鉄化合物のキャラクタリゼーション手法として非常に有効であり、本研究以外の環境分析への適用可能性が十二分にあることもまた重要な結論として指摘しておく。

4.3 おわりに

X線吸収実験により得られたスペクトルを解析することにより、塩化鉄(III)による炭素の塩素化機構を解明することが出来た。塩化鉄(III)は、酸化鉄(III)へのオキシクロリネーション反応を介して、飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成を促進していることを示した。銅のキャラクタリゼーションに比較してより困難であるとされる鉄のキャラクタリゼーションに Fe-K EXAFS 振動を解析することに挑戦し、确实性の高い化学形態の温度依存的変化を確認した。

本章までは金属化合物を1種類添加した単純な組成の模擬飛灰を用いた実験系であった。しかしながら、現実の飛灰は無数の元素により構成された非常に複雑な粉末体である。共存元素の数が増すにつれて、今まで明かにしてきた銅や鉄の果たす役割が変化する可能性がある。次の第5章において、より複雑な模擬飛灰を用いる実験の結果を報告する。

第5章 都市ごみ焼却飛灰中微量金属の役割

5.1 はじめに

これまでの章において、金属化合物を単独で添加した模擬飛灰を使用した実験的評価を行ってきた。このような実験系を以下では単独添加系と呼ぶこととする。単独添加系での一連の研究により、金属化合物の個別具体的な Aromatic-Cl_s 生成機構の詳細を記述することに成功した。本章では、特に詳細に検討した銅、鉄による生成促進機構に加えて、飛灰中亜鉛および鉛それぞれの Aromatic-Cl_s 生成に果たす役割について 5.2 および 5.3 で述べる。亜鉛および鉛は、単独添加系の実験のみでは Aromatic-Cl_s の生成を促進するのか、逆に阻害するのかを明確に結論付けることができなかった。現実の都市ごみ焼却飛灰は多数の元素から構成される非常に複雑な組成を有しており、実飛灰そのものの測定や、そういった混合状態を加味した模擬飛灰実験を行うことで、亜鉛および鉛の影響を評価することを試みる。

最後に、単独添加系で詳解した銅および鉄による Aromatic-Cl_s 生成促進機構を基にして、4種類の金属塩化物を添加した模擬飛灰を用いた実験により、銅および鉄の熱化学的挙動に関して主として分光学的に研究した結果を述べ、実飛灰における Aromatic-Cl_s 生成促進機構の実像に迫ることを目指す。使用した金属塩化物は、本研究で使用してきた銅、鉄、鉛、亜鉛4種類の塩化物であり、XAFS測定の対象元素は銅、鉄、塩素であり、解析はこれまで述べてきたそれぞれの元素に適した方法を採用する。

5.2 亜鉛は芳香族有機塩素化合物生成を促進するか

5.2.1 導入

都市ごみ焼却飛灰中に微量に含まれる亜鉛の含有量と、PCDDsおよびPCDFs、また、PCBsおよびCBzといった Aromatic-Cl_s の生成量とには強い正の相関関係があることが報告されている^{17),49)}。しかしながら、飛灰中亜鉛による Aromatic-Cl_s 生成促進機構の有無については、あまり報告がみられない。第2章の1種類の金属化合物を混合した模擬飛灰を用いた加熱実験からは、塩化亜鉛に Aromatic-Cl_s 生成促進作用があり、酸化亜鉛にはむしろ生成を抑制する効果があること

が分かった。また、硝酸亜鉛を実飛灰に添加した場合PCDDsの生成を促進するとの報告がある⁴⁸⁾。しかし同研究では、硝酸亜鉛と硝酸銅2種類を実飛灰に添加した場合、それぞれを単独で添加した場合よりもPCDDs生成量が減少した。この結果は、亜鉛が他の金属と共存することでAromatic-Cl_sの生成をむしろ抑制する働きがあるかもしれないことを示唆しており、Aromatic-Cl_s生成量との相関関係と矛盾する。本節では、飛灰中亜鉛がAromatic-Cl_s生成に与える影響を評価した。まず、実飛灰中の亜鉛の化学形態を亜鉛のEXAFSにより調査した。そして、亜鉛を強いAromatic-Cl_s促進能のある金属種と共存させることで、亜鉛による促進効果の有無を、定量・定性の両面から実験的に評価した。固相表面における元素分布をX線光電子分光(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)により測定した。

5.2.2 定量および定性実験の概要

国内の3つの都市ごみ焼却処理場から3種類の実飛灰を採取した(RFA-A, B, Cとする)。模擬飛灰は金属化合物、活性炭(事前に有機物除去)、塩化カリウム(KCl)、二酸化ケイ素(SiO₂)を混合したものをを用いた(本節ではMFAと表記)。Zn-K EXFAS測定はSPring-8のBL01B1にて、Cl-K NEXAFS測定はPhoton FactoryのBL-9AおよびBL-11Bにて行った。飛灰の加熱実験の条件は、300℃で30分間、酸素10%雰囲気(50mL/min)とした。TOCも測定した。

5.2.3 X線光電子分光法による表面分析

XPSは放出された光電子のエネルギーを測定することにより試料表面の情報を得ることができる方法であり、試料粒子表面の化学形態の推定が可能である¹³⁰⁾。アルゴンイオンによる表面スパッタリング(イオンエッチング)によって試料の深さ方向の変化も測定できる。X線光電子分光分析装置としてESCA-3200(島津製)を使用した。測定条件は高岡らの研究¹⁶⁾を参考にして決定した。エッチング時は試料を均一に削るために試料回転キット(SR-200)を用い、エッチング時間は0秒、10秒、1分、3分とした。XPSにより得られたスペクトルはC_{1s} = 284.6 eVで帯電補正し、化学結合状態を推定した。ピークのバックグラウンドの除去はShirleyの方法を用いた。スムージング手法は2次式に近似

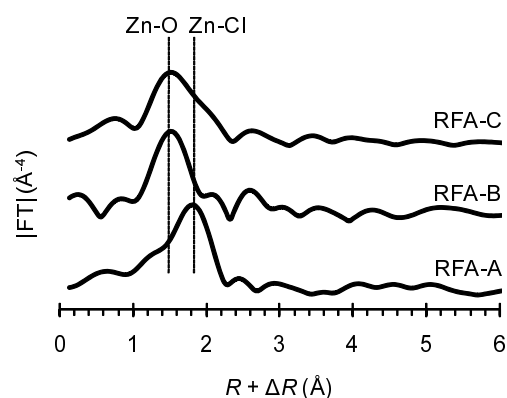


Figure 5.1 Zn-K Fourier-transformed EXAFS spectra of RFA-A, B, and C.

し、Savitsky-Golay 法¹³¹⁾を用いて9点間隔で20回繰り返した。それぞれの元素のピーク面積と相対感度係数 ($C_{1s} = 1$) を用いて試料表面における原子個数濃度 (atomic concentration) を算出した。この濃度から Si を基準として、各種元素の比率を求めた。

5.2.4 実飛灰中の亜鉛の化学形態

実飛灰中の亜鉛の主な化学形態は塩化物もしくは酸化物であることが EXAFS 測定により明らかになった。なぜなら、Figure 5.1 に示すように、亜鉛元素の周辺環境には塩素もしくは酸素が配位した状態にあったためである。Struis *et al.* により、標準実飛灰 (BCR176) 中の亜鉛は大半が塩化亜鉛として存在していると報告されており、本研究の RFA-A と類似したスペクトルを示した⁵⁹⁾。これまでの加熱実験結果から、酸化亜鉛には Aromatic-Cl_s 促進効果が認められなかったため、以下の実験では塩化亜鉛を実飛灰中で Aromatic-Cl_s 生成に影響を与える因子として主に使用した。

5.2.5 亜鉛の影響評価

Table 5.1 に示すように、塩化亜鉛1種を混合した模擬飛灰 (MFA-Zn などと表記、ただし図表中では MFA- を表記していないので注意) を 300 °C で加熱すると、金属無添加の MFA よりも CBZs および PCBs が多量に生成した。塩化銅および塩化鉄を単独添加した MFA-Cu および MFA-Fe については MFA-Zn よりも多

Table 5.1 Chlororbenzenes (CBzs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and total organic carbon (TOC) in each MFA after heating at 300 degree C. Inhibition of CuZn and FeZn were calculated by $(Cu - CuZn)/Cu$ and $(Fe - FeZn)/Fe$, respectively.

		Blank (ng/g)	Zn (ng/g)	Cu (ng/g)	CuZn (ng/g)	Inhibition of CuZn (%)	Fe (ng/g)	FeZn (ng/g)	Inhibition of FeZn (%)
CBzs	D2	18	100	230	1400	-530	78	810	-940
	T3	0.86	62	670	620	6.8	460	610	-32
	T4	0.33	75	5900	820	86	3000	1600	47
	P5	0.30	94	5300	1300	75	4900	2300	54
	H6	1.1	36	2500	2600	-4.4	3700	2800	24
PCBs	D2	0.94	2.7	4.4	6.1	-39	9.7	14	-45
	T3	7.3	5.5	41	23	43	34	20	41
	T4	7.5	4.2	54	16	71	36	20	45
	P5	1.2	1.4	130	10	92	14	7.5	46
	H6	1.0	0.25	180	13	93	32	11	64
	H7	n.d.	0.34	320	12	96	36	12	65
	O8	n.d.	0.015	430	16	96	49	16	68
TOC at 300 °C (%)		103	102	79	84		67	82	

量の生成量を示した。しかしながら、塩化銅と塩化亜鉛の2種を混合した場合 (MFA-CuZn)、塩化銅の単独添加に比べてCBzsおよびPCBsの生成量が減少した。とくに、CBzsの4、5塩素化物、PCBsの4塩素化物以上の同族体において減少割合が高く、MFA-Cuにおける生成量よりも7割以上小さい値を示した。また、MFA-FeZn (塩化銅および塩化鉄の2種を混合) の場合、CBzsおよびPCBs生成量はMFA-Feと比べて小さくなり、CBzsの4、5塩素化物、PCBsの4塩素化物以上の同族体は45%以上減少した。以上のように、300 °Cでの加熱実験からは塩化亜鉛が他の金属塩化物と共存すると、それらの持つAromatic-Cl_s生成促進作用をむしろ打ち消す効果 (抑制効果) を示すといえる。これは硝酸亜鉛と硝酸銅2種を混合したHinton and Laneの模擬飛灰加熱実験と同様の結果である⁴⁸⁾。とりわけ塩化銅に対する抑制効果が高いが、塩化鉄に対してもその効果を発揮した。ここで、PCBsの生成を抑制する効果のほうがCBzsよりも大きいことは特筆に値し (Table 5.1)、塩化亜鉛の存在によりダイオキシン類などの芳香環が架橋されている構造が生成しにくくなっていることが示唆される。

Figure 5.2に示すように、MFA-Znの場合、Aromatic-Cl_sの生成しやすい温度域まで上昇させても、亜鉛の周辺環境には塩素のみが配位した状態にある様子がZn-K EXAFS測定から示された。MFA中の塩化亜鉛の化学状態は室温から

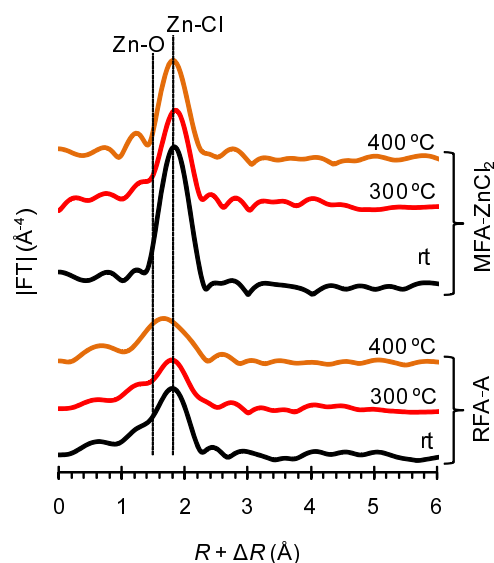


Figure 5.2 Zn-K Fourier-transformed EXAFS spectra of MFA added ZnCl₂ and RFA-A at each temperature.

400 °Cまで加熱しても、ほとんど変化しないといえる。一方、塩化亜鉛が亜鉛の形態として豊富に含まれる実飛灰(RFA-A)を加熱したところ、400 °Cで酸化亜鉛が一部生じている様子がみられた。400 °Cの亜鉛の近傍には酸素元素との結合位置へのピークの移動がみられたためである。実飛灰には無数の元素が共存しており、共存元素が亜鉛の熱化学的変化へ影響を及ぼしていると考えられる。とはいうものの、混合状態になれど塩化亜鉛の化学形態は300 °Cではほとんど変化せず、Aromatic-Clの生成温度域において固相中の塩化亜鉛は熱的に安定であると考えられる。

混合状態において亜鉛周辺には塩素が存在したまま安定しているが、他の金属に結合した塩素が熱的に安定なのかどうかを塩素のNEXAFSにより調べた。Figure 5.3Aに示すように、塩化銅と塩化亜鉛を混合した状態で300 °Cまで加熱すると(MFA-CuZn)、塩化銅に由来するプレッジ(図中のp)がほぼ存在せず、Aromatic-Clのピーク位置にブロードに広がった肩もなくなり、MFA-Znを300 °Cで加熱した後の形状に近づいた。300 °C加熱後のMFA-CuとMFA-Znのスペクトルをそのまま重ね合わせ、理論的な混合状態を再現した場合、プレッジは存在し、ブロードな肩もみられる(Cu+Zn参照)。すなわち、塩素の周辺環境から、混合状態の300 °Cにおいて塩素は亜鉛と結合したままであり、塩化

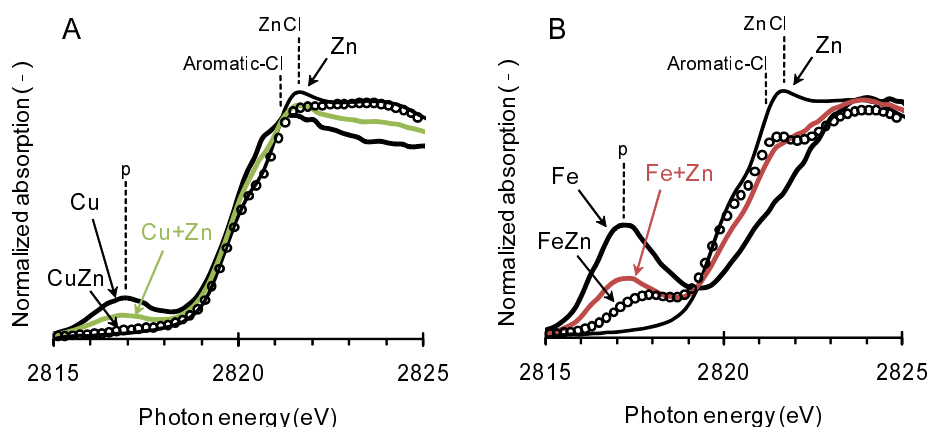


Figure 5.3 Cl-K NEXAFS spectra of (A) MFAs of Cu and Zn, and (B) MFAs of Fe and Zn at 300 degree C. Cu+Zn and Fe+Zn showed calculated spectra by 50% Cu + 50% Zn and 50% Fe + 50% Zn, respectively.

銅からの脱塩素化は促進されている (Cu+ZnよりもCuZnのプレッジのほう
が減少している) にもかかわらず、Aromatic-Clは生成しにくい (Cu+Znで存在
するはずのブロードな肩がCuZnで消滅している) ことが結論される。塩化鉄
と塩化亜鉛2種が共存し300 で加熱した場合 (MFA-FeZn) でも、MFA-CuZnと
似た塩素の周辺環境を示した (Figure 5.3B)。Cl-K NEXAFSスペクトルの形状
は、MFA-Znに近づき、理論的に重ね合わせたスペクトル (Fe+Zn) のプレエッ
ジのピーク (塩化鉄に由来) よりも低いピークを示した。したがって、塩化鉄
との混合においても、300 で塩素は亜鉛と結合したままであり、塩化鉄か
らの脱塩素化は促進されているといえる。ただし、Aromatic-Clの生成が抑制
される様子はスペクトルからは観測されなかった。これは塩化銅に対する抑制
効果のほうが塩化鉄に対する抑制効果よりも高いこと (Table 5.1参照) に関連
して、スペクトルの変化として検出されるほど有機塩素濃度が変化していな
いためと考える。いずれにせよ塩化亜鉛との共存により、金属触媒の脱塩素化
が促進された。これは脱塩素化反応が低温で進むことを意味しており、まだ炭
素の反応性の乏しい低温域 (300 以下) で塩素ガスとして気相中へ移行して
しまう結果、固相中のAromatic-Clの生成量を減少させる一因となっていると
考えられる。

塩化銅や塩化鉄との混合状態での模擬飛灰加熱実験や塩素のNEXAFS測定
により、銅や鉄から塩素は放出されているがAromatic-Clの生成は促進される

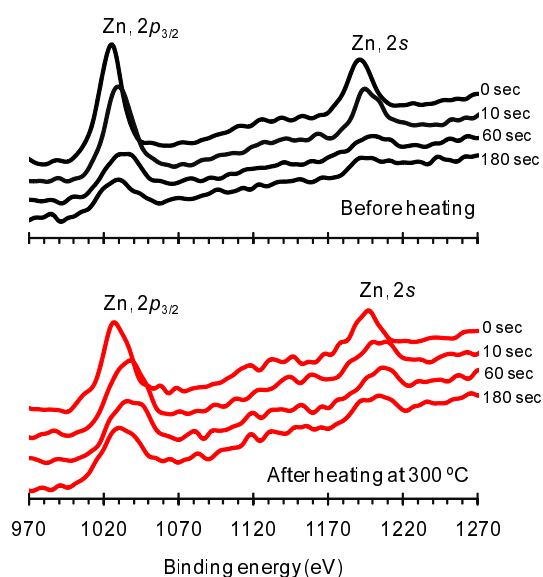


Figure 5.4 XPS spectra of MFA added zinc chloride at before and after heating. Etching time, 0, 10, 60, and 180 second, indicates depth information of MFA surface.

どころか抑制されてしまうことが示された。抑制機構の原因は塩化亜鉛のどのような性質に起因するのだろうか。その重大な知見がXPS測定により与えられた。MFA-Znを室温と300℃加熱後でのXPS測定をし、亜鉛の結合エネルギーでのピークのエッチング時間による分布をみたところ、室温においても300℃においても亜鉛が固相表面付近に高濃度で存在していることが分かった（Figure 5.4）。亜鉛の表面付近への高濃度分布は、塩化銅あるいは塩化鉄と塩化亜鉛が共存したときにも加熱の前後で観察された。Figure 5.5に示すように、とくに加熱により亜鉛が表面に濃縮する傾向があった。塩素に関しても、MFA-Zn、MFA-CuZn、およびMFA-FeZnにおいて加熱前後ともに表面に濃縮する傾向を示した（図は示していない）。亜鉛と塩素の表面付近の分布状態の類似性は亜鉛の化学形態が塩化物であることを示唆しており、塩化亜鉛がMFAの表面に加熱前後で濃縮していると結論される。塩化亜鉛の表面濃縮は実飛灰においても生じていると考えられる¹⁶⁾。

塩化亜鉛が固相表面状態に与える影響は、金属触媒の作用を阻害する大きな要因となっていると考えられるため、以下で議論する。第3章で述べたようにAromatic-Cl_sの生成温度域において、塩化銅は化学形態を変化させ炭素網上の表面複合酸化物(SOC)の生成が促進されダイオキシン類などの架橋構造が

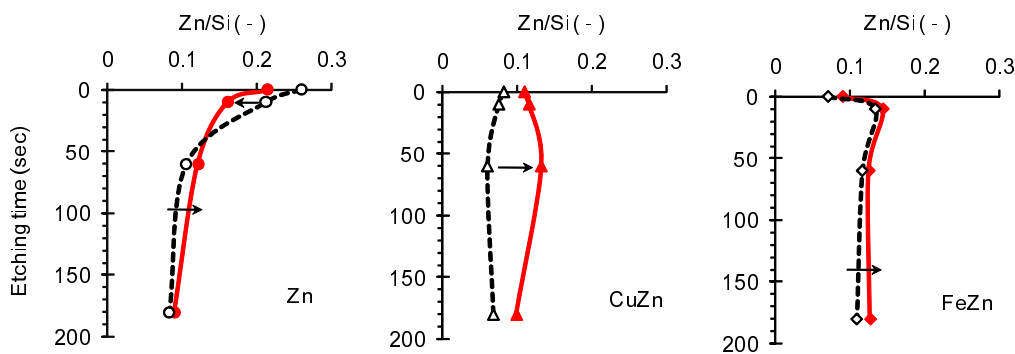


Figure 5.5 Surface-Zn state of MFA-Zn, CuZn, and FeZn at before (dash line) and after heating at 300 degree C (solid line) by XPS analysis.

作られるとともに、炭素のガス化も促進され反応性の高い炭素末端が形成される。塩化鉄に関しても同様の効果のあることが確認された(第4章)。金属触媒による炭素との表面上での反応が、塩化亜鉛が表面に分散・濃縮するため反応機会が減少し、その結果、SOCの生成およびガス化による炭素消費が進行しにくくなるものと考えられる。実際、加熱後の有機炭素の量を測定すると、単独混合と比較して、塩化亜鉛が塩化銅と共存した場合5%、塩化鉄と共存した場合15%増加し、炭素消費の進行が抑制されていた(Table 5.1参照)。SOCの生成阻害に関しては今後の測定により明らかになる可能性がある。塩化亜鉛の表面濃縮による金属触媒の阻害機構にしたがえば、PCBsがCBzsより生成が阻害されることが説明できる。なぜなら、炭素との反応機会の減少により、SOCの成長が阻まれ架橋構造が作られにくくなるからである。

以上から、単独ではAromatic-Cl_s生成を促進する塩化亜鉛は、混合すると銅や鉄の強い金属触媒作用を阻害すると結論した。金属触媒の脱塩素化反応の低温度化による塩素のガス相への移行、塩化亜鉛の固相表面濃縮による金属触媒の反応機会の減少、が主な阻害機構と考えられる。

5.3 鉛の役割

5.3.1 導入

都市ごみ焼却飛灰中に存在する鉛は、重金属の鉛自体の持つ中毒性や飛灰の再利用といった観点から、鉛の化学形態の評価を含めた比較的詳細な研究が行われてきた^{13), 16), 60), 62)}。鉛は飛灰中に比較的多量に存在しているが、その

鉛と飛灰中の Aromatic-Cl_s 生成との関連性について述べた研究はほとんどない。第2章で述べた鉛化合物1種類を混合した模擬飛灰の加熱実験からは、塩化鉛(PbCl₂)に Aromatic-Cl_s 生成促進作用がみられた。Stieglitz and Vogg²⁷⁾、古角ら²⁸⁾、鈴木と川本²⁹⁾による研究会での発表(proceedings)からは、銅や鉄ほどの Aromatic-Cl_s 生成促進能はなく、本研究による加熱実験での評価結果と類似していた。一方、酸化鉛(PbO)には生成阻害作用がみられた(2.3を参照されたい)。実飛灰中の鉛は塩化物、酸化物、硫化物などが混在した状態である^{13), 60), 62)}と考えられ、塩化鉛により飛灰中 Aromatic-Cl_s の生成が促進されている可能性がある。しかしながら、上記の研究発表では Aromatic-Cl_s の生成量に関する比較のみであり、本論文2章で行った同族体分布に関する解析などは行われていない。また、Aromatic-Cl_s の生成温度域において鉛自信の化学形態の測定は行われておらず、実飛灰中での鉛の役割を適正に評価できる結果は得られていない。そこで、実飛灰および模擬飛灰を利用した定量・定性実験を行い、飛灰中鉛が Aromatic-Cl_s 生成に果たす役割を評価した。具体的には、実飛灰中の鉛の化学形態を Pb の L_{III} 端 XANES により求め、先行研究との整合性を確かめた。飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成を促進すると考えられる鉛として塩化鉛と、非常に強い生成促進作用を持つ塩化銅または塩化鉄とを混合した模擬飛灰による加熱実験を行い、混合状態での鉛の影響を評価した。また、実飛灰および模擬飛灰中鉛の化学形態の温度変化を Pb-L_{III} XANES の測定から求め、実飛灰中で鉛の果たす役割について論じた。

5.3.2 定量および定性実験の概要

国内の3つの都市ごみ焼却処理場から3種類の実飛灰を採取した(RFA-A, B, C)。模擬飛灰は金属化合物、活性炭(事前に有機物除去)、塩化カリウム(KCl)、二酸化ケイ素(SiO₂)を混合したものをを用いた(MFA)。加熱実験の条件は、300 および 400 で30分間、酸素10%雰囲気(50mL/min)とした。Pb-L_{III} XANES 測定は SPring-8 の BL01B1 にて行った。

5.3.3 実飛灰中鉛の化学形態

Figure 5.6 に示すように、実飛灰3種の Pb-L_{III} XANES のスペクトル形状は PbCl₂

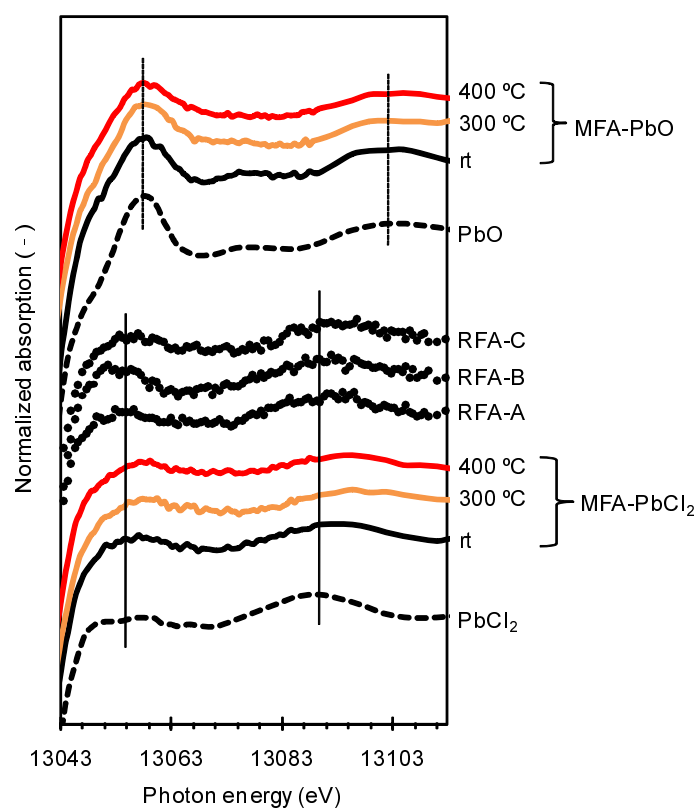


Figure 5.6 Pb-L_{III} XANES spectra of three RFAs, two MFAs, and reference PbO and PbCl₂.

Table 5.2 Chemical speciation of Pb in RFAs and MFAs by linear combination fit (LCF) of Pb-L_{III} XANES. Fitting results were very good concluded by the *R* values (*R* = 0.006 - 0.018).

Pb samples		Chloride (%)	Oxide (%)	Sulfide (%)
RFA-A	rt	89	11	
	300 °C	44	56	
	400 °C	59	41	
RFA-B	rt	26	43	31
RFA-C	rt	47	53	
MFA-PbO	rt		100	
	300 °C	25	75	
	400 °C	28	72	
MFA-PbCl ₂	rt	60	40	
	300 °C	55	45	
	400 °C	56	44	

に酷似していた。化学形態の存在比率を LCF により算定したところ、塩化物の割合が RFA-A、B、C でそれぞれ 89%、26%、47%であった (Table 5.2)。残りの形態は酸化物および硫化物で構成されていた。この結果は、Pb-L_{III} XANES による飛灰中鉛の化学形態に関する研究と同じ結果を与えたため、分析は妥当であると考えられた^{60),62)}。

5.3.4 鉛の酸化物および塩化物の化学形態変化

実飛灰のキャラクタリゼーションの結果を受けて、塩化鉛 (PbCl₂) および酸化鉛 (PbO) それぞれを、KCl (10%塩素換算) + AC (3.0%) + SiO₂ (残り) に Pb 換算で 1.0%混合した模擬飛灰 MFA-PbCl₂ および MFA-PbO を作成し、鉛の化学形態の温度変化を調べた。

塩化鉛は模擬飛灰混合時にその 4 割が酸化物へ変化しており、塩化物の存在割合は 6 割であった。温度による Pb-L_{III} XANES スペクトルの変化はほとんどみられず、300 および 400 で全体の約 4, 5%が塩化物から酸化物へ変化したものの、温度による塩化物の化学形態変化はそれほど大きなものとはいえなかった (Figure 5.6 および Table 5.2 参照)。しかしながら、Table 5.3 に示すように、加熱実験の結果から 300 および 400 で塩化鉛 (表中の Pb の項目) は PCBs および CBzs の生成を促進しており、塩化鉛の一部酸化による塩素放出が炭素の塩素化に影響している可能性が示唆された。MFA-PbCl₂ は塩化鉛を 1 種類のみ混合した模擬飛灰であり、現実の複雑な組成をもつ実飛灰とは大きな開きがある。

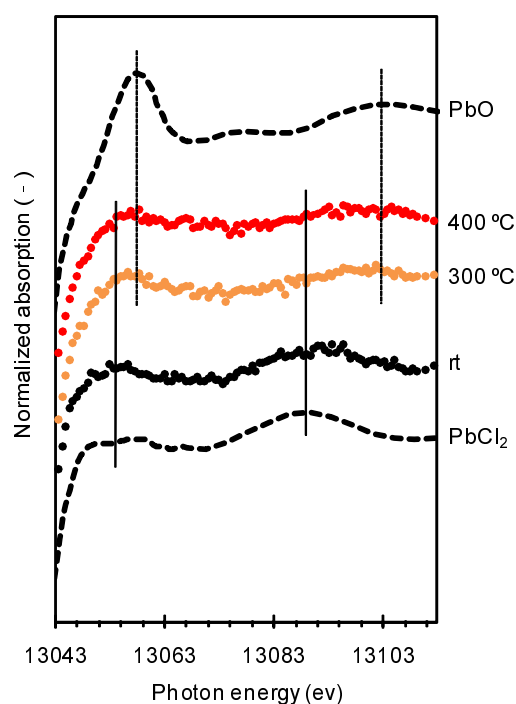


Figure 5.7 Pb-L_{III} XANES spectra of RFA-A, reference PbO, and PbCl₂.

実飛灰中とくに塩化物の割合が89%と大きかったRFA-Aを300 および400 で再加熱した場合のPb-L_{III} XANESスペクトルをFigure 5.7に示す。スペクトルはPbCl₂の特徴である2つのピーク(Figure 5.7中の実線)を有しながらも、PbOの特徴であるPbCl₂よりも高エネルギー側の2つのピーク(破線)へと移行している様子が明確にみられた。LCFの結果、飛灰中の塩化物の割合は300 および400 への加熱により89%から44-59%へと、単独添加の模擬飛灰と比べて大幅に減少し、その減少分が酸化物へと変化した(Table 5.2)。このことは、スペクトルからも分かる明確な変化を支持している。つまり、実際の複雑な混合状態のほうが塩化鉛の反応性は高まり、塩化鉛の酸化反応による炭素への塩素供給効果は大きいといえる。したがって、飛灰中塩化鉛によるAromatic-Cl_s生成促進効果は無視できないものである可能性がある。

一方、酸化鉛は模擬飛灰作成時の混合による化学形態の変化は起きなかった。このことは、Figure 5.6のMFA-PbOの室温時(rt)およびPbO標準のスペクトルを見ることでも明らかである。300 および400 へと加熱することで鉛全体の約1/4が塩化鉛に変化した(Table 5.2)。測定したMFA-PbO中には塩素源

として唯一 KCl が混合されているため、酸化鉛が KCl 由来の塩素と反応した結果一部 PbCl_2 が生成したと考えられる。金属を添加しない KCl のみの条件（いわゆる blank）においても、その影響力は非常に小さいと評価されるものの飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成を促進するが、PbO を混合すると無機塩由来の Aromatic-Cl_s 生成をむしろ阻害することが分かっている。PbO による飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成阻害機構の一因が、Pb-L_{III} XANES の解析結果から説明できる。それはつまり、酸化鉛が固相中無機塩由来の塩素の一部と反応してしまう結果、炭素への塩素供給量が減少し、その結果 Aromatic-Cl_s の生成量を減少させるといった、酸化鉛による塩素のいわば「優先的消費」が生じることによる阻害機構である。塩化鉛および酸化鉛の化学形態変化の解析からも、飛灰中に存在する鉛のうち塩化物が重要な Aromatic-Cl_s 生成促進因子である可能性が示された。

5.3.5 飛灰中鉛の影響評価

塩化鉛を 1 種類添加した模擬飛灰（MFA-Pb と表記する）の 300 および 400 での加熱実験の結果、どちらの加熱温度においても金属無添加の blank よりも CBzs および PCBs が多量に生成した。ここで、特に 400 のにおける CBzs の 2 から 4 塩素化物の生成量がとりわけ多かった点に注意しておく（Table 5.3）。塩化銅および塩化鉄をそれぞれ単独添加した MFA-Cu および MFA-Fe において生成が促進された CBzs および PCBs は、そこに PbCl_2 を更に混合することでその生成量をより増加させた。「更に混合」した模擬飛灰とは、塩化銅と塩化鉛を混合した MFA-CuPb および塩化鉄と塩化鉛を混合した MFA-FePb のことである。塩化鉛との混合によって、CBzs および PCBs の生成量がどれだけ増加したかを Figure 5.8 に示す。塩化鉛との混合による Aromatic-Cl_s の生成量の増加率（以下、生成増加率とする）は塩化鉛を混合した模擬飛灰と混合しない模擬飛灰の比で表現した量（例えば、CuPb/Cu は MFA-CuPb と MFA-Cu での生成量の比）であり、1 より大きければ生成量が増加したといえる。全般的に、生成増加率は 300 よりも 400 のほうが多くの同族体において高い値を示した。300 における特徴は MFA-CuPb および MFA-FePb のいずれの場合も、2 塩素化および 6 塩素化の CBzs の生成増加率が 3.4-4.2 および 1.6-2.7 と高い値を示した点である。これらと MFA-CuPb の PCBs の 2 塩素化物（D2）を除き、300 での生成増加率は

Table 5.3 Chlorobenzenes (CBzs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in each MFA after heating at 300 and 400 degree C.

		After heatig experiment at 300 °C							
		Blank (ng/g)	Pb (ng/g)	Cu (ng/g)	CuPb (ng/g)	CuPb/Cu	Fe (ng/g)	FePb (ng/g)	FePb/Fe
CBzs	D2	18	61	230	790	3.4	78	330	4.2
	T3	0.86	43	670	680	1.0	460	400	0.9
	T4	0.33	94	5900	2400	0.4	3000	2500	0.8
	P5	0.30	92	5300	4600	0.9	4900	2900	0.6
	H6	1.1	26	2500	6700	2.7	3700	6100	1.6
PCBs	D2	0.94	4.2	4.4	6.0	1.4	10	7.9	0.8
	T3	7.3	24	41	31	0.7	34	21	0.6
	T4	7.5	4.1	54	42	0.8	36	23	0.6
	P5	1.2	2.0	130	40	0.3	14	14	1.0
	H6	1.0	2.4	180	47	0.3	32	23	0.7
	H7	n.d.	0.39	320	82	0.3	36	28	0.8
	O8	n.d.	n.d.	430	130	0.3	49	39	0.8
		After heatig experiment at 400 °C							
CBzs	D2	29	730	17	25	1.4	28	40	1.4
	T3	4.5	960	28	180	6.4	170	130	0.8
	T4	4.3	490	290	1100	3.8	630	890	1.4
	P5	4.5	91	950	2400	2.5	1000	1900	1.9
	H6	4.0	6.0	2600	1400	0.5	1800	2700	1.5
PCBs	D2	1.8	1.1	2.5	3.1	1.2	2.9	4.3	1.5
	T3	30	12	3.2	6.2	2.0	12	17	1.4
	T4	29	19	6.6	20	3.1	17	68	4.0
	P5	3.2	11	5.9	11	1.8	27	40	1.5
	H6	1.2	11	5.3	35	6.6	72	130	1.8
	H7	n.d.	2.9	15	33	2.2	110	160	1.5
	O8	n.d.	1.3	31	42	1.4	96	170	1.8

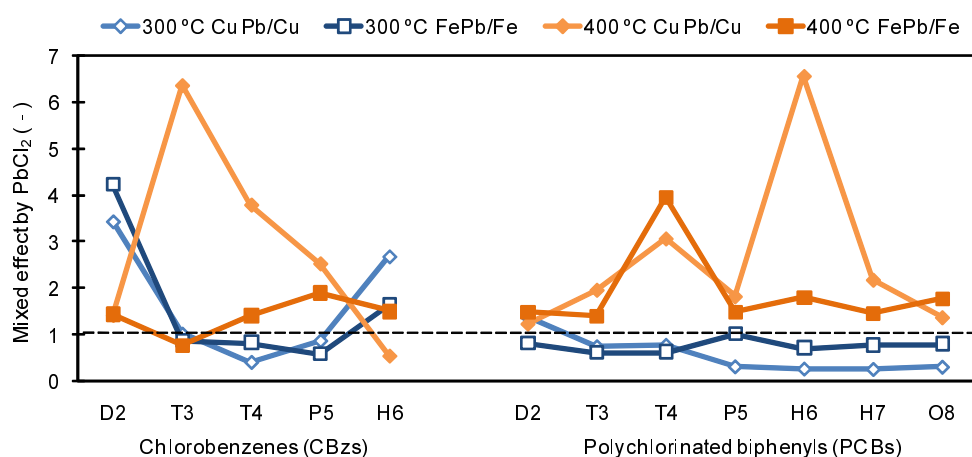


Figure 5.8 Mixed effect by PbCl_2 with copper or iron chloride heating at 300 and 400 degree C.

0.3 から 1.0 の値を示し、 PbCl_2 の混合による影響は混合しない場合と比べて同じ生成量オーダー以下であり、むしろ抑制効果を示した (Table 5.3 参照)。

400 °C での生成増加率は MFA-CuPb の H6CBz および MFA-FePb の T3CB の 2 つを除いた、22 の CBzs および PCBs の同族体で 1 より高い値を示し、 PbCl_2 の混合により Aromatic-Cl_s 生成が大幅に促進されていることが分かった。Figure 5.8 から読み取れるように、MFA-CuPb および MFA-FePb のどちらにも共通して PCBs の 4 塩素化物 (T4) の生成が約 3 から 4 倍増加した。4 塩素化物は 3,3',4,4'-および 3,4,4',5-といった高いダイオキシン様毒性を有する構造が存在し、実飛灰中の PbCl_2 はそれらの生成を助長している可能性が示唆される。MFA-CuPb において特に PbCl_2 混合による生成増加率が高く、特に CBzs の 3、4 塩素化物 (T3、T4) および PCBs の 4、6 塩素化物 (T4、H6) で 3 倍以上の増加率を示した。CBzs の 3 および 4 塩素化物の生成増加は、上述した PbCl_2 による CBzs 低塩素化物促進の効果によるものと考えられる。塩化鉄と塩化鉛を混合した条件 (MFA-FePb) では、塩化銅と塩化鉛の混合よりも強い生成増加率を示さなかったものの、PCBs の 4 塩素化物の 4 倍という高い増加率と共に、概ね 1.4 から 1.9 倍の増加を示した。

以上の定量・定性分析を総合し、飛灰中鉛は Aromatic-Cl_s 生成を阻害および促進のどちらの効果も有していると評価した。都市ごみ焼却飛灰中の鉛の化学形態は実飛灰の性状により存在割合は異なるものの、塩化物および酸化物として存在している。そのうち塩化物には飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成を促進する

作用があり、その効果は他の金属との混合により更に強まる。その生成促進機構のひとつは塩化鉛の酸化反応による炭素の塩素化機構である可能性があり、その反応性は複雑な混合状態になるほど活発化する。一方、酸化物の場合は、飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成を阻害する。阻害機構のひとつとして、固相中無機塩由来の塩素との反応による鉛酸化物自体の塩化物化による塩素供給量の減少による塩素化の阻害が挙げられる。他の化学形態の及ぼす影響の調査する必要性はあるが、少なくとも飛灰中鉛の塩化物および酸化物の存在割合により、飛灰中の Aromatic-Cl_s の生成は促進側か阻害側かに偏ると考えられ、鉛はその生成を左右する重要な微量金属因子である可能性がある。

5.4 混合状態における銅および鉄の役割

5.4.1 導入

実飛灰中の微量金属による Aromatic-Cl_s 生成促進に果たす影響を評価するために、ここまで銅、鉄、鉛、亜鉛それぞれの生成促進機構を含めた詳細な比較検討を行ってきた。飛灰中亜鉛には生成阻害の作用機構が、鉛は化学形態によって生成促進も阻害もし得る作用機構を有していることが示された。加熱実験による模擬飛灰加熱後残差中の Aromatic-Cl_s の定量から圧倒的に強い促進能を有した金属種は銅および鉄であり、単独添加系におけるそれぞれの炭素の塩素化機構も解明した。最終的に、混合状態での銅および鉄の熱化学的挙動の違いを調べ、実飛灰中での Aromatic-Cl_s 促進機構に関与する塩素化機構が変化するかを実験的に明らかにする必要がある。混合状態での反応性を含めた比較・評価をすることで、実飛灰中での Aromatic-Cl_s 生成に影響している主要因子としての銅および鉄の寄与を示すことができる。具体的には、銅、鉄、鉛、亜鉛4種の塩化物を混合した模擬飛灰を作成し、加熱実験および XAFS 測定による銅および鉄の化学形態の温度変化を測定した。

5.4.2 定量および定性実験の概要

模擬飛灰は CuCl₂、FeCl₃、PbCl₂、ZnCl₂、活性炭 (AC)、母材などを混合したものをを用いた。詳細は既に述べたので省略するが、加熱実験、銅および鉄の *in situ* QXAFS 実験、Cl-K NEXAFS 測定をそれぞれ行った。加熱実験の場合、実

飛灰中の濃度を参考に、重金属は CuCl_2 を Cu 換算 0.2%、 FeCl_3 を Fe 換算 0.5%、 PbCl_2 を Pb 換算 1.0%、 ZnCl_2 を Zn 換算 2.0%、金属化合物以外の塩素源として KCl を Cl 換算 10%、AC を 3.0%、母材として SiO_2 を用いた。XAFS 測定の場合は、金属塩化物を各 5.0% と AC を 5.0%、整型の必要から母材に BN を用いた (KCl は無添加)。

5.4.3 混合状態による芳香族有機塩素化合物の生成促進効果

300 および 400 における加熱後の模擬飛灰残渣中の Aromatic-Cl's (CBzs および PCBs) の定量を行った結果、各金属塩化物の単独添加による生成量を線形的に足しあわせたような結果にはならず、それよりも低い濃度を示した。Table 5.4 に示すように塩化銅 (II)、塩化鉄 (III)、塩化鉛 (II)、塩化亜鉛 (II) を単独添加した場合の 300 加熱後の CBzs 濃度は 15,000、12,000、320、370 ng/g で、それらの総和は約 28,000 ng/g、PCBs 濃度は 1,200、210、37、14 ng/g で、それらの総和は約 1,500 ng/g であったが、4 種類を混合した模擬飛灰では CBzs で 9,100 ng/g と約 1/3、PCBs で 230 ng/g と約 1/7 の生成量であった。400 加熱後の CBzs および PCBs 濃度の総和は $3,900(\text{銅}) + 3,600(\text{鉄}) + 2,300(\text{鉛}) + 550(\text{亜鉛}) = 10,900$ ng/g および $69(\text{銅}) + 340(\text{鉄}) + 59(\text{鉛}) + 31(\text{亜鉛}) = 499$ ng/g であり、4 種類混合模擬飛灰ではそれぞれ 3,300 ng/g で約 1/3 および 110 ng/g で約 1/5 の生成量であった。このような生成量の減少の一因として、上述した亜鉛による阻害機構が考えられる。どちらの温度においても PCBs の減少割合のほうが高いことも ZnCl_2 による阻害効果の結果に一致する。また混合状態になることでそれぞれの金属の反応温度が変化した結果、金属由来の塩素が炭素に消費されずに低温でガス化してしまった可能性もある。温度による生成量の違いは、CBzs、PCBs 濃度は 300 において 9,100、230 ng/g であったのに対して、400 においてはそれらよりも少ない 3,300、110 ng/g を示した。この傾向は塩化銅 (II) および塩化鉄 (III) の単独添加系と同じであり (ただし、塩化鉄 (III) の PCBs を除く) 銅および鉄による寄与が強いことが示唆される。塩化鉛 (II) および塩化亜鉛 (II) の単独添加系および blank では 400 での生成量の方が 300 よりも高い逆の温度依存性を示した。400 になると比較的安定であった塩化鉛 (II) および塩化亜鉛 (II) の一部に酸化反応が生じ始めるため、脱塩素化した塩素に

Table 5.4 Concentrations (ng/g) of PCBs and CBzs in residues of heated model fly ashes at 300 and 400 degree C for 30 min under 50 mL/min of 10% oxygen gas (balance of nitrogen gas) stream.

	ng/g	Blank	Cu	Fe	Pb	Zn	Mix
After heating at 300 °C							
	D2	18	230	78	61	100	120
	T3	0.86	670	460	43	61	140
CBzs	T4	0.33	5900	3000	94	75	3000
	P5	0.30	5300	4900	92	94	3100
	H6	1.1	2500	3700	26	36	2700
	Total	20	15000	12000	320	370	9100
	D2	0.94	4.4	10	4.2	2.7	8.8
	T3	7.3	41	34	24	5.5	31
	T4	7.5	54	36	4.1	4.2	33
PCBs	P5	1.2	130	14	2.0	1.4	18
	H6	1.0	180	32	2.4	0.25	26
	H7	n.d.	320	35	0.39	0.34	47
	O8	n.d.	430	49	n.d.	0.015	70
Total	18	1200	210	37	14	230	
After heating at 400 °C							
	D2	29	17	28	730	180	140
	T3	4.5	28	170	960	190	150
CBzs	T4	4.3	290	630	490	120	870
	P5	4.5	950	1000	91	64	1300
	H6	4.0	2600	1800	6.0	8.8	900
	Total	46	3900	3600	2300	550	3300
	D2	1.8	2.5	2.9	1.1	1.8	1.2
	T3	30	3.2	12	12	10	11
	T4	29	6.6	17	19	11	17
PCBs	P5	3.2	5.9	27	11	4.7	13
	H6	1.2	5.3	72	11	3.4	29
	H7	n.d.	15	110	2.9	0.14	19
	O8	n.d.	31	96	1.3	n.d.	16
Total	65	69	340	59	31	110	

n.d. not detected.

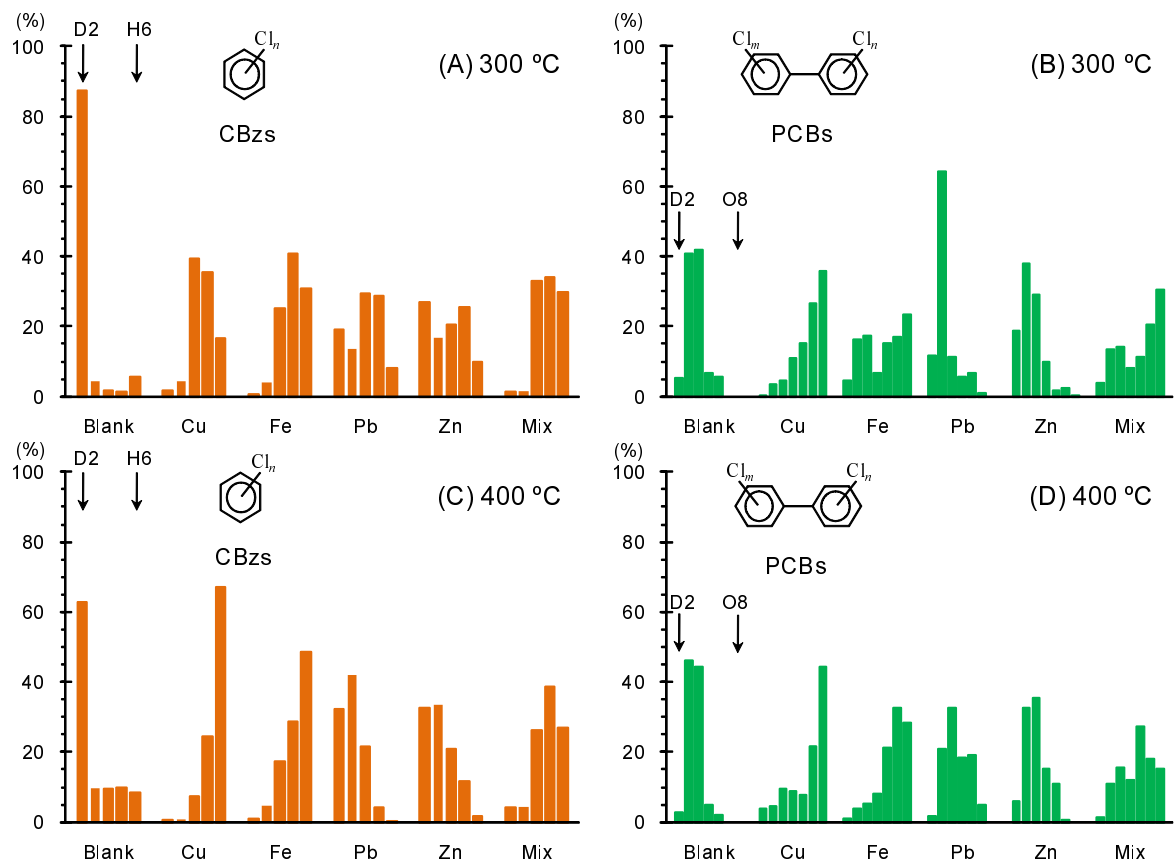


Figure 5.9 Normalized distribution patterns of PCBs and CBzs in model fly ash prior to heating at 300 and 400 degree C. (A) CBzs and (B) PCBs at 300 degree C; (C) CBzs and (D) PCBs at 400 degree C.

より炭素が塩素化されるためと考えられる。混合性が増すほど鉛や亜鉛の反応性が高まることについては既に述べた通りである。塩化銅(II)および塩化鉄(III)の単独添加では300 から400 で減少したとはいえ、CBzs濃度で 10^4 から 10^3 ng/gオーダーへの減少であり、塩化鉛(II)および塩化亜鉛(II)による300 から400 へのCBzsの増加(10^2 から 10^{2-3} オーダーへの増加)よりも量としての影響力は強い。CBzsおよびPCBsそれぞれの生成総量の議論から、混合状態において塩化銅(II)および塩化鉄(III)がAromatic-Cl_sの生成に主たる関与をしていると考えられる。

生成総量だけでなく、CBzsおよびPCBsの標準化同族体分布パターンを比較することによって、混合状態においてAromatic-Cl_s生成に関連性の高い金属種を評価することができる。Figure 5.9にblank、単独添加系、および4種類の混合

条件での300 および400 で加熱した後の残渣中CBzsおよびPCBsの標準化同族体分布パターンを示す。4種類混合系での標準化同族体分布パターンは300 のCBzsではD2、T3の割合が非常に少なく、T4からH6の割合が高く全体の90%以上を占めた分布パターンであり、塩化銅(II)および塩化鉄(III)とほぼ同じ分布パターンであった(Figure 5.9A)。4種類混合模擬飛灰中PCBsの300 での標準化分布パターンはその形状が塩化鉄(III)に酷似していた(Figure 5.9B)。このことから塩化銅(II)にはCBzs、塩化鉄(III)にはCBzsおよびPCBsの生成機構への強い関連性のあることが示唆された。300 における塩化鉛(II)、塩化亜鉛(II)の単独添加およびblankはCBzs、PCBsともに低塩素化物が多い分布を示し、混合時の影響力は小さいものと評価された。400 における4種類混合系の分布パターンからも、金属種の関連性が示された。400 におけるCBzsの分布パターンは、 Figure 5.9C に示すようにH5が最大の割合を示す分布であり、全く同様の分布を持つ金属種は存在しなかったが、やはりT3以上の高塩素化物の湿る割合の高い塩化銅(II)および塩化鉄(III)の寄与が高いと考えられる。混合条件での400 におけるPCBsの分布パターンはP5以上の同族体が全体の約7割を占めており、塩化銅(II)における約8割、塩化鉄(III)における約9割に匹敵する高塩素化を示した(Figure 5.9D)。一方、300 のときと同様に塩化鉛(II)、塩化亜鉛(II)およびblankは低塩素化物が多い分布を示した。300 に比べると、混合状態の400 では完全に一致する分布パターンが存在しなかったが、どちらかというが高塩素化される傾向を示した。塩化銅(II)および塩化鉄(III)の高塩素化作用が塩化鉛(II)および塩化亜鉛(II)による低塩素化作用よりも優っているためと考えられるが、400 になると反応性の増した鉛や亜鉛による低塩素化の効果も現れ始めるといえる。

生成総量および標準化同族体分布パターンによる評価の結果、混合状態でのAromatic-Cl_s生成には、300 では塩化銅(II)および塩化鉄(III)による強い関連があり、400 では塩化銅(II)および塩化鉄(III)による高塩素化作用の影響が主として作用するが、塩化鉛(II)および塩化亜鉛(II)による低塩素化作用の影響もみられた。いずれの温度においても、塩化銅(II)と塩化鉄(III)の果たすAromatic-Cl_s生成総量への影響力は塩化鉛(II)および塩化亜鉛(II)よりも桁違いに強いといえ、混合状態での銅と鉄の熱化学的な挙動を解明し、塩

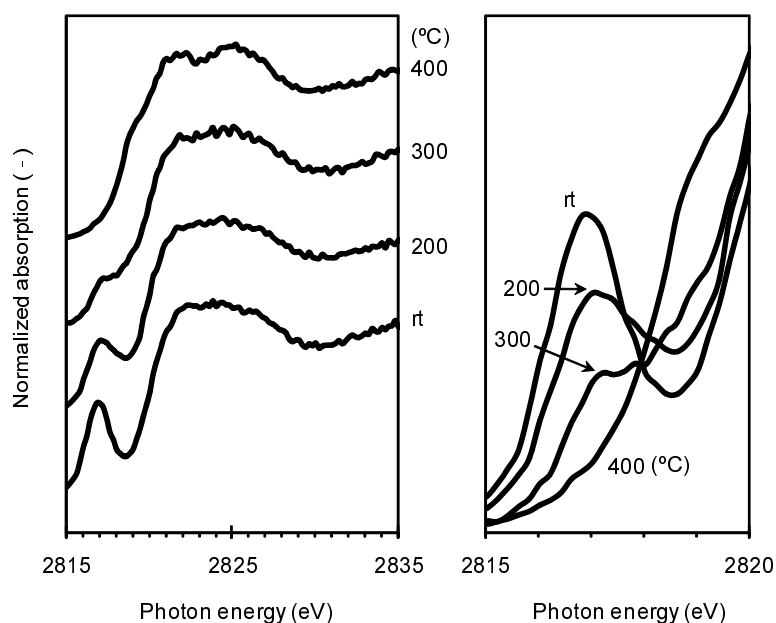


Figure 5.10 Cl-K NEXAFS spectra of model fly ash added Cu, Fe, Pb, Zn chlorides at room temperature (rt) and after heating at 200, 300, and 400 degree C.

素化機構に果たす役割を追求する必要がある。

5.4.4 混合時の塩素周辺環境の温度変化

定量実験の結果を受け、ここからは各金属種の化学形態に関する定性的な実験結果に関して述べる。いま、混合条件において塩素はすべての金属種に結合しているため、Cl-K NEXAFSにより統一的な各金属種の化学形態の温度変化を知ることの出来る可能性がある。塩化銅(II)、塩化鉄(III)、塩化鉛(II)、塩化亜鉛(II)を活性炭、窒化ホウ素と共に混合した模擬飛灰を400 °Cまでに加熱した後の残渣中の塩素の化学状態をCl-K NEXAFSの測定・解析により検討した。混合した後の加熱していない室温(rt)でのCl-K NEXAFSスペクトルはCuCl₂、FeCl₃、PbCl₂、ZnCl₂のスペクトル重ね合わせでスペクトルの約95%が再現され、Cl-K NEXAFS測定が正しく行われていることを確認できた。Figure 5.10に示すように、温度が200、300、400 °Cと増加するに連れてNEXAFSスペクトルの形状が変化していく様子がみられた。これは塩素の周辺環境の変化を反映したものである。特に塩化銅(II)および塩化鉄(III)特有の2817 eV付近のブレイジが減衰していく様子がスペクトル形状から明瞭に判断でき、塩

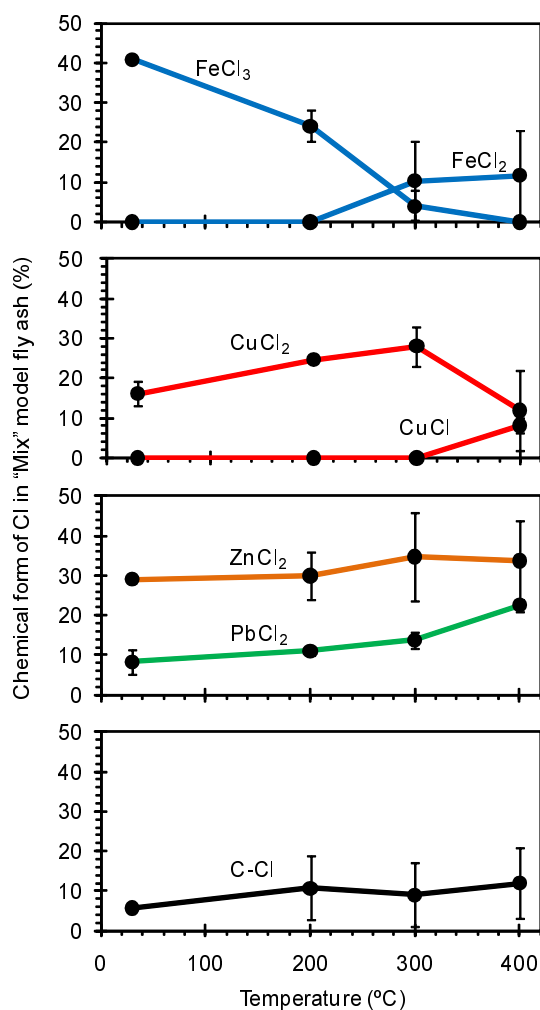


Figure 5.11 LCF results of Cl-K NEXAFS spectra of model fly ash added Cu, Fe, Pb, Zn chlorides. C-Cl indicates sum of ratio of aromatic- and aliphatic-Cl.

化銅 (II) および塩化鉄 (III) それぞれの割合が減少していくことが示唆された。Figure 5.11 に Cl-K NEXAFS を LCF した結果得られた、各塩素の化学形態の温度変化を示す。室温時に塩素の形態の約 40% を占めていた FeCl₃ は 200 で約 25% に減少し、300 以上ではほとんど存在しなくなった。その代わりに、300 以上の温度域では FeCl₂ が生じ始めている可能性が LCF から示された。混合条件では LCF に用いる標準スペクトル数の増加に伴って、解析が煩雑かつ正確な情報を得ることが難しくなる。出来るだけ精度の高い分析を行うために、標準スペクトルやエネルギー範囲を様々にとり、複数の方法で LCF を行い、平均値を塩素の化学形態の割合として採用した。FeCl₂ は LCF で算定される場合と、そうでない場合が存在し、誤差が非常に大きいため上述のような 300 以上で

の FeCl_2 生成の可能性を指摘する程度の表現に抑えた。しかし、 FeCl_3 の割合が約 300 までにはほぼゼロになることはほぼ確実と考えられる。この結果は非常に重要である。何故ならば、第 4 章において詳述したように、塩化鉄 (III) を単独添加した場合、塩化鉄 (III) の割合の減少は温度増加と共に進行する点は共通しているが、その割合がほぼ消失する温度は約 400 であり、混合条件ではそれよりも約 100 低い 300 で FeCl_3 が消失しており、単独添加と混合条件では塩化鉄 (III) の反応性に大きな違いがみられたためである。これは塩化鉄 (III) のオキシクロリネーション反応による Aromatic-Cl_s の生成促進機構の反応温度も約 100 減少している可能性を示唆しており、もしそうであれば、塩化鉄 (III) による Aromatic-Cl_s 生成が塩化銅 (II) よりも主たる因子であるかもしれない。Cl-K NEXAFS のみでこのような議論をするのは不十分であるため、これまでの実験結果や以下の Fe-K XAFS の測定結果を受けてから最後にまとめて議論することとする。以下、本節では主に Cl-K NEXAFS によって読み取れる情報に関して整理していく。LCF により同定された塩化銅 (II) の割合は、300 までには約 20 から 30% の割合で大きな変化は見られなかったが、400 においてその割合を約 10% 付近まで減少させている可能性が示された (Figure 5.11)。誤差が大きいため、確証はないが、 CuCl_2 が減少する代わりに 400 では還元され CuCl が生じているという解析結果が得られた。だが、解析の誤差範囲に含まれるため、塩化銅 (II) の温度変化の詳細が記述できているかは、他の測定方法による定性実験結果を見た上で判断すべきである。他の方法については以下で Cu-K XAFS を行った。塩化亜鉛 (II) の割合は全ての温度を通じてほぼ 30% 程度にあり、安定して存在していることが分かった。塩化亜鉛 (II) の熱的安定性は本章の冒頭で得られた結論と同じである。一方、塩化鉛 (II) の割合は温度上昇と共に約 10% から 20% へと増加した。他の金属に比べると、Pb は質量数が大きいため同じ添加量である本実験の場合、Cl 濃度が最も低い。温度上昇に伴い塩化鉄 (III) の減少や塩化銅 (II) の減少可能性が示されたため、他の金属種と結合した塩素濃度が相対的に減少した結果、 PbCl_2 の割合が増加したものと考えられた。芳香環および鎖状の炭素と結合した塩素の割合は誤差が大きいため、その熱的変動の詳細を知ることは出来なかった。これは、金属種に結合した塩素濃度が高いことに起因すると思われる。

Cl-K NEXAFSにより混合条件での各金属に結合した塩素の温度変化を把握した。その結果、単独添加に比べて塩化鉄(III)の還元反応が低温化している可能性や、塩化銅(II)のAromatic-Cl_s生成促進機構も温度変化している可能性を指摘した。一方、塩化亜鉛(II)は熱的に安定であり、塩化鉛(II)も同様にその形態を大きく変化させている可能性は低い。金属種に結合した塩素濃度が相対的に高いため、炭素に結合した塩素の割合に関する情報を得ることは困難であると考えられた。

5.4.5 混合時の銅の熱化学的挙動

混合条件での定量実験から、Aromatic-Cl_sの最も強い生成促進作用および高塩素化能を有した塩化銅(II)が混合状態においても主たる寄与をしている可能性が示された。標準化分布パターンの類似性を利用した、生成機構への寄与度の評価だけでは、本当に塩化銅(II)が300 °C や400 °C でのAromatic-Cl_s生成に関与しているかについて断言することは出来ない。類似性と観点からは後述する塩化鉄(III)も示しており、Aromatic-Cl_sが生成する温度において銅が化学状態をどのように変化させているのかを、これまで様々な側面で測定してきたCu-K XAFSにより明らかにすることで、ひとつの結論を得られると考えられる。

4種類の金属塩化物を混合した模擬飛灰(ディスク状)を室温から450 °C まで温度を上げながら、Cu-K XAFSの連続的な測定を行った。一見、単独添加系と同じようなXANESスペクトルの変化を示したが、その変化する温度を注意深く見ると各反応の開始・終了温度に変化が示唆された。吸収端のエネルギー位置(微分XANESの第一ピーク)は3つの注目すべき変化があった。**Figure 5.12**に混合状態の模擬飛灰中のCu-K XANESおよび微分XANESの温度変化を示す。まず、約50 °C 以上から170 °C 付近までの急激な吸収端のエネルギー位置の減少である。減少した吸収端の位置から、銅の価数は0価もしくはI価の状態であることがわかり、加熱開始後早々に塩化銅(II)が還元したと考えられる。LCFの結果、室温状態では塩化銅(II)の形態であった状態から、約170 °C では約50%が酸化銅(I)(Cu₂O)、約40%が単体の銅にまで還元された状態である可能性が示された。このときの*R*値はそれほどいい値ではないため、これら以外の化学形態

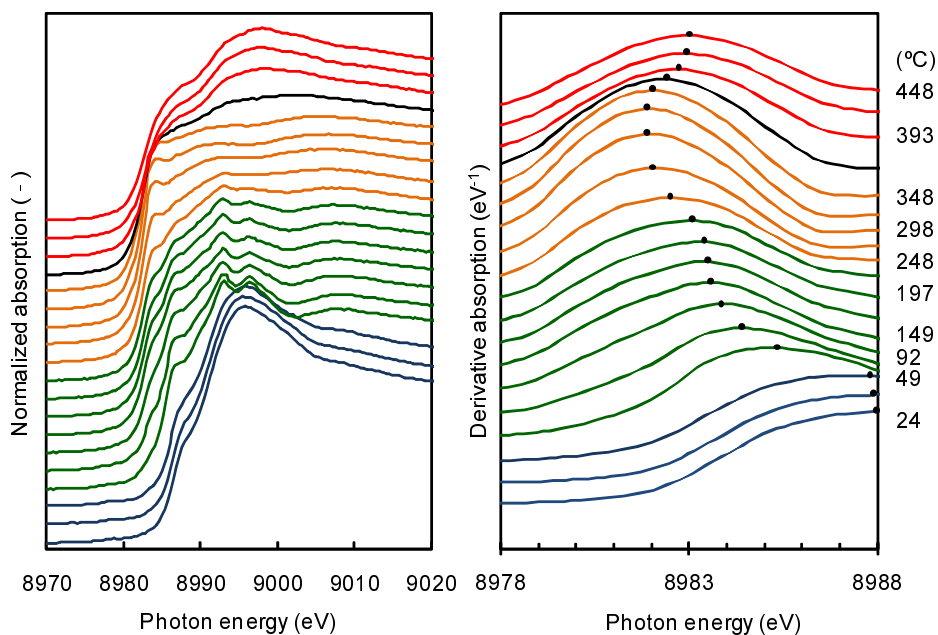


Figure 5.12 Cu K-edge XANES (left) and its derivative (right) spectra of "Mix" model fly ash upon heating from room temperature to about 450 degree C.

を銅が取っている可能性があるが、還元状態に置かれていることに間違いはなさそうである。Cl-K NEXAFSからは、銅に結合した塩素は200 °CにおいてCuCl₂の状態が存在し、CuClは見られなかった。そのため170 °C付近の還元された銅の形態としてCu₂OおよびCuがLCFで検出されたのはある意味妥当ともいえる。しかしながら、Cu-K EXAFSの解析からCuClへと還元されていることを示す解析結果も得られており、CuCl、Cu₂O、Cuがそれぞれ存在するものと考えられる。EXAFSの結果については後述する。つまり、300 °Cで終了した単独添加系よりも脱塩素化反応が低温度(約170 °C)で終了してしまうといえる。2つ目の着目すべき点は、約200 °C付近から300 °Cにかけて吸収端が約8983.5 eVから8981.8 eVの若干の低エネルギー側に移行する点である。吸収端の低エネルギー側への更なる移動はより強い還元状態に銅が変化したことを意味していると考えられる。実際に、この変化に応じて、Cu-KXANESの形状は非常に扁平になり、LCFからは単体の銅の割合が更に約10%増加した。3つ目に、約350 °Cから吸収端の位置が高エネルギー側に再度シフトする点である。温度上昇に伴ってCu-K XANESのスペクトル形状は酸化銅(II)に近づいていき、LCFからも酸化銅(II)の占める割合が400 °Cで約12%、450 °Cで約24%と増加した。酸

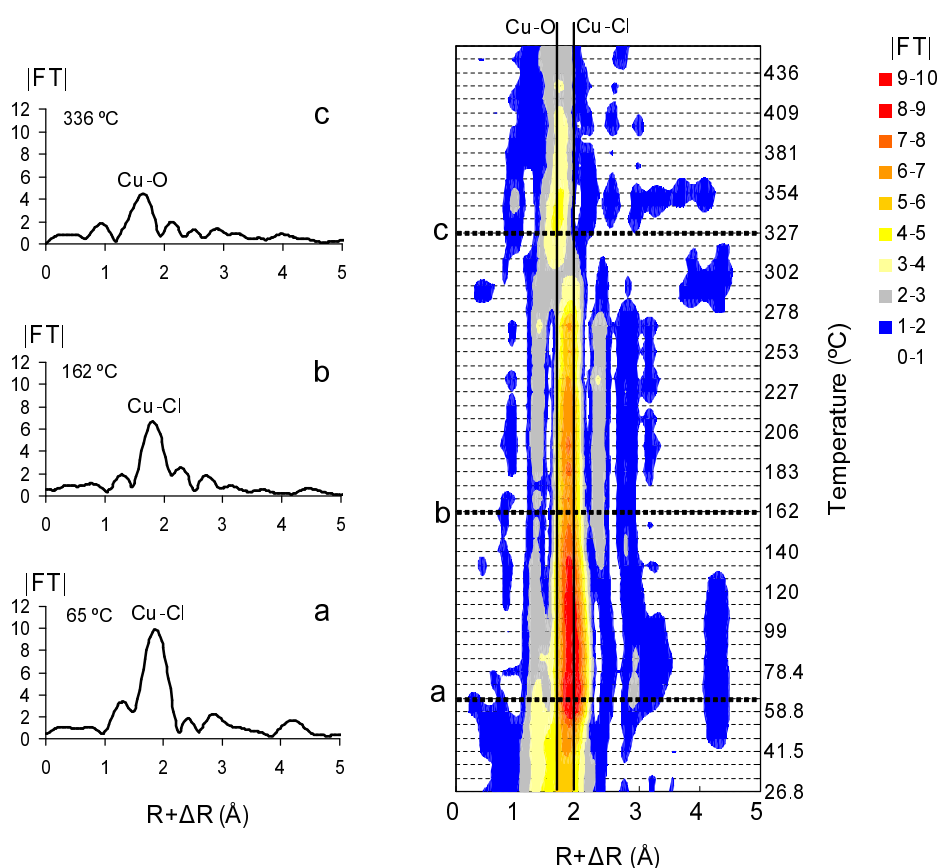


Figure 5.13 Fourier-transformed Cu-K EXAFS spectra of "Mix" model fly ash upon heating from room temperature to about 450 degree C.

化銅(II)の割合が増加する状況にあっても、吸収端の位置はCu(I)およびCu(0)を示す位置で維持したままであり、LCFによっても大部分はそれらの化学形態で占められていることが分かった。単独添加系においては混合状態でみられたような強い還元状態はみられず、400 °Cにおいて80%近くが酸化銅(II)へと酸化された状態であった。XANESおよび微分XANESの解析から、塩化銅(II)の形態変化に伴うAromatic-Cl_s生成促進効果は混合により大きく変化したことが明らかになった。

銅のXANESのLCFからは、還元状態の銅としてCuClが検出されなかった。Figure 5.13に示すフーリエ変換した動径分布関数からは、Cu(I)あるいはCu(0)が大部分を占める約170 °CにおいてCu-Cl対の位置に明確なピークが存在し、還元状態の銅としてCuClが存在する証拠を得た。Cu-ClおよびCu-O対のピーク強度の変化をFigure 5.14に示す。以下の議論で必要のため同図中には、単独

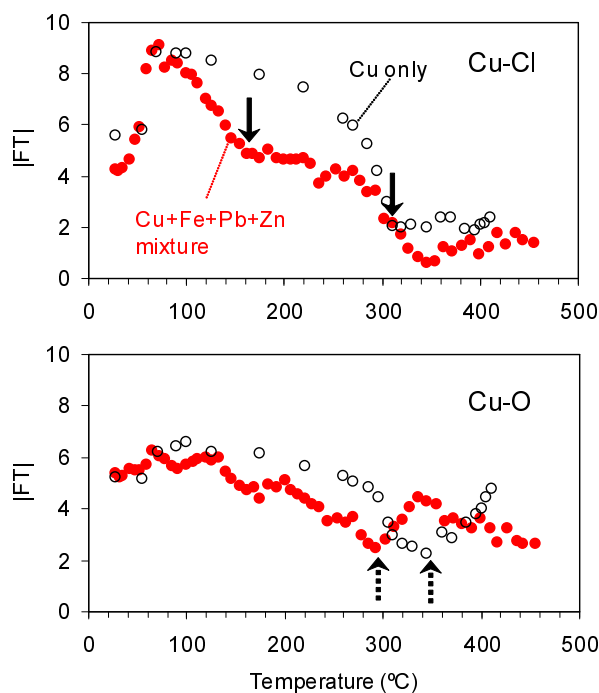


Figure 5.14 Change of Cu-Cl and Cu-O upon heating.

添加系でのそれぞれのピーク強度の変化を比較のため示した。加熱開始最初の急激な還元反応に対応して、Cu-Cl対のピーク強度は減少した。65 において約10近かったピーク強度 (Figure 5.13a) が170 では半分の5まで減少した (Figure 5.13b)。ちょうど半減したピーク強度から CuCl_2 から CuCl への還元反応が進行した可能性が高い。単独添加系において Cu-Cl対の配位数が半減した温度域で、Cu-Cl対のピーク強度もほぼ半減しているため、同様の還元反応が進行しているといえる (Figure 5.14)。Cu-Cl対のピーク強度は約240 あたりから300 にかけて減少していき、ほぼ強度がないと考えられるレベルに達する。吸収端の分析から、ここはもう一段階更なる還元が進む温度域であり、加熱当初の還元で一部生じた CuCl がここにきて完全に失われる過程であると思われる。ここにおいても脱塩素化反応が進行する。Cu-Cl対の消滅する300 付近から Cu-O対のピークが成長し始める (Figure 5.13c および 5.14)。約300 以上においては、最早銅の塩化物は存在せず、かつ、I価以下の銅の割合の高い還元状態である。つまり酸化物としての形態は Cu_2O である可能性が極め

て高く、約 350 から CuO への酸化反応が一部で進行する。このような結果から、300 付近で消滅する CuCl の脱塩素化反応は、Cu(I) への酸化反応もしくは Cu(0) への還元反応である可能性がある。混合状態においては、これらの反応による塩素放出の影響のほうが固相中 Aromatic-Cl_s の生成促進機構の鍵となっていると考えられる。

実飛灰により近い混合状態において、塩化銅(II)の熱化学的挙動は単独添加系に比べて大きく変化した。塩化銅(II)は約 170 までに大部分が還元され、CuCl、Cu₂O、Cu などに変化すると共に塩素を放出するが、炭素の反応性の低い温度域であるため、このプロセスによって Aromatic-Cl_s の生成する量は少ない結果となる。更に温度が増し、約 300 までに CuCl は完全に Cu₂O および Cu にまで還元され、ここにおいて 2 段階目の塩素放出がなされる。定量実験において混合条件は 300 において最大の生成量を示したことから、CuCl に由来する炭素網の塩素化機構が促進機構の一要因である可能性がある。約 350 以上からの酸化銅(II)の部分的増加や、すでに存在している Cu₂O などによって炭素網のガス化が触媒され、Aromatic-Cl_s 生成量を減少させる効果を発揮すると考えられる。

5.4.6 混合時の鉄の熱化学的挙動および金属同士の結合による複合的塩化物が存在する証拠

混合条件での加熱実験の結果、300 における CBzs および PCBs の生成機構に塩化鉄(III)が関連している可能性が強く示唆された。混合模擬飛灰に含まれた塩化鉄(III)は 300 までにその割合を減少させていき、脱塩素化している様子が Cl-K NEXAFS の LCF から明らかになり、塩化鉄(III)由来の塩素による炭素網の直接塩素化が混合模擬飛灰中の Aromatic-Cl_s 生成促進機構の支配的な要因のひとつであると考えられた。混合状態における塩化鉄(III)の脱塩素化終了温度は単独添加系よりも約 100 低い温度で進行しているといえる。鉄に結合した塩素から見た配位環境と対応するように、鉄の配位環境が変化していることが示されれば以上の結果はほぼ間違いなく進行しているといえ、塩化鉄(III)による Aromatic-Cl_s 生成への寄与は、場合によっては塩化銅(II)よりも高いという、今までの研究報告ではあまり見られない結論に達する。

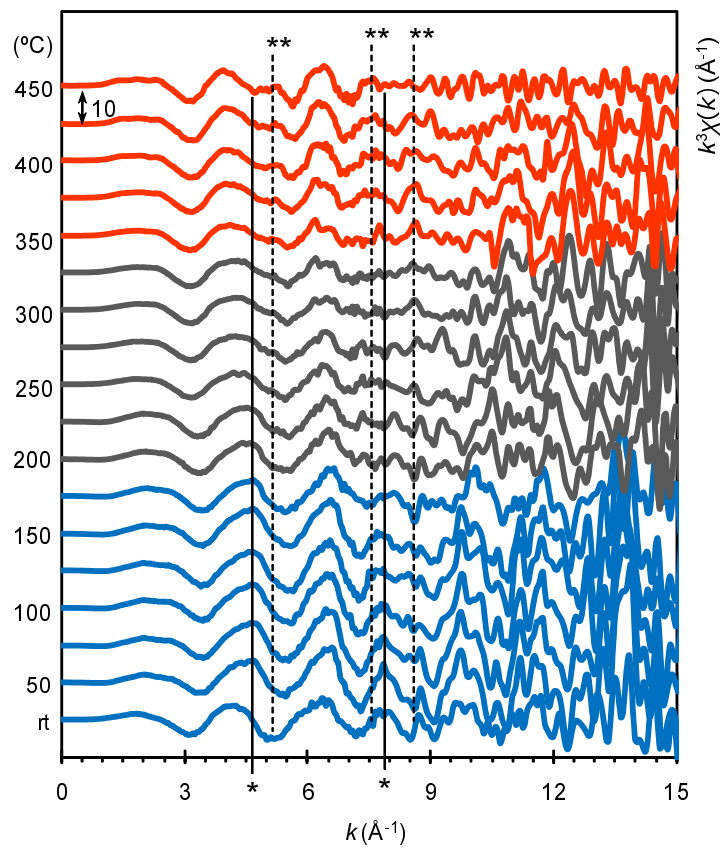


Figure 5.15 k^3 -weighted Fe K-edge EXAFS spectra of "Mix" model fly ash at each temperature.

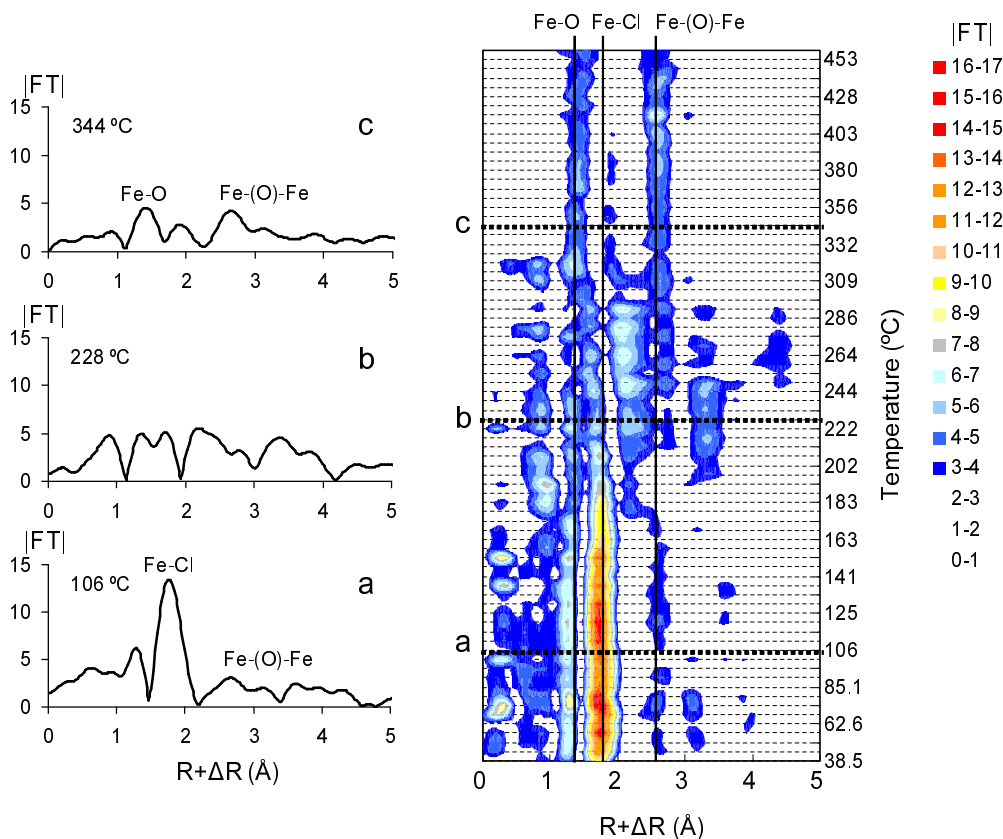


Figure 5.16 Fourier-transformed Fe-K EXAFS spectra of "Mix" model fly ash upon heating from room temperature to about 450 degree C.

塩化銅(II)、塩化鉄(III)、塩化鉛(II)、塩化亜鉛(III)を混合した模擬飛灰ディスク中の鉄の化学状態の温度変化を *in situ* QXAFS により測定した。鉄のキャラクタリゼーションには、第4章で述べたようにEXAFS振動スペクトルが適しているため、ここでも同様にFe-K EXAFS振動スペクトルの温度変化に着目した。Figure 5.15に示すように加熱開始後、塩化鉄(III)および塩化鉄(II)に特有の振動構造(図中*)を持ったEXAFS振動スペクトルは、温度の上昇と共に連続的にその形状を変化させていき、約300℃以上では鉄に酸素が結合した化合物(Fe_2O_3 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 FeOCl)の持つ振動構造に類似した形状(図中**)が現れ始めた。この変化傾向は単独添加系においても同様であったが、反応の開始・終了温度は混合状態のほうが低くなることが分かった。鉄周辺の配位環境をより明瞭に示すために、EXAFS振動をフーリエ変換した動径分布関数を見ると、混合状態において加熱後に鋭いピーク(Figure 5.16a)を示したFe-Cl

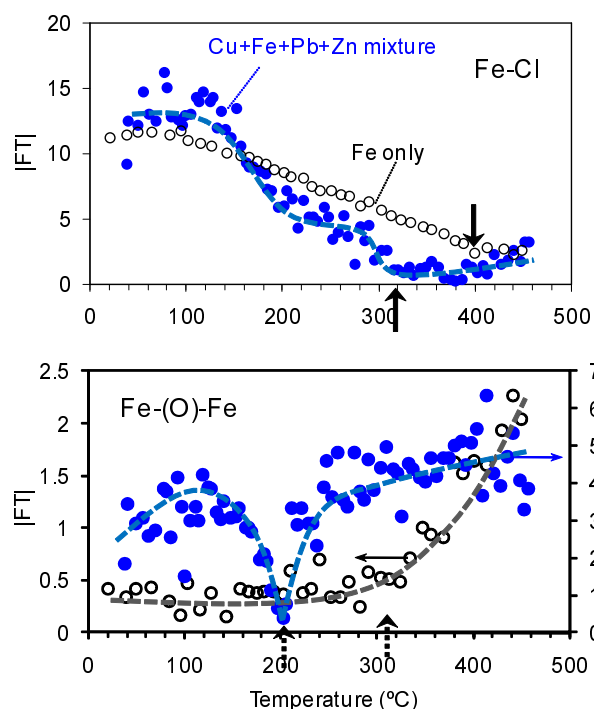


Figure 5.17 Change of Fe-Cl and Fe-(O)-Fe upon heating.

対のピーク強度は300 °Cまでに非常に低いレベルに達し、塩化鉄(III)の脱塩素化反応が終了している様子をはっきりと示していた。つまり、鉄の側からの測定(Fe-K EXAFS)によっても、塩素側からの測定(Cl-K NEXAFS)によっても、塩化鉄(III)の脱塩素化は300 °Cまでに終了することが示されたといえ確証度の高い結果を得られた。単独添加系の場合とFe-Cl対のピーク強度の温度変化を比較することで、脱塩素化反応の終了温度の低温化はFigure 5.17に示すように視覚的にも明らかである。他方、塩化鉄(III)のみを混合した模擬飛灰では約300 °C以上から酸化鉄(III)への酸化反応が進行することが分かっており、その変化はFe-(O)-Fe対のピーク強度の温度変化と対応している。この性質を利用して、混合状態におけるFe-(O)-Fe対のピーク強度の温度変化をプロットしたところ、200 °Cで一度ほぼ強度を失い、それ以上の温度増加に伴って再び強度が増加した。特に200 °Cから約260 °Cまでは急激に増加した。200 °Cでの鉄配位の急減は、鉄の脱塩素化反応が進行している途中で起こっており、EXAFS振動(Figure 5.15)および動径分布関数(Figure 5.16)をみても約200 °Cから300

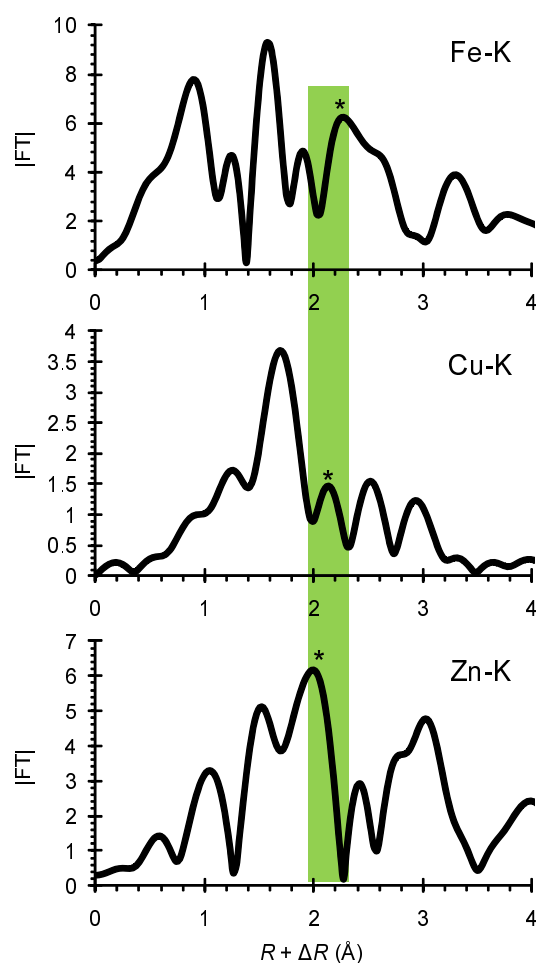


Figure 5.18 Fourier-transformed Fe, Cu, and Zn-K EXAFS spectra of "Mix" model fly ash at 250 degree C.

まではそれ以外の温度域とは異なる化学状態であると考えられる。この状態は、**Figure 5.16b**に代表されるように第一近傍にはFe-O対が存在し、第二近傍にFe-Cl対は完全に消えてはならず存在する。さらに第三近傍にFe-(O)-Fe対よりも近い距離に何らかの元素が配位している様子が200 - 300 の領域で安定的に存在している様子がみられた。

そこでこの第三近傍のピークを切り出し、FEFFを用いてカーブフィッティングした結果、CuもしくはZnが良い一致を示した。これはつまり、200 - 300 において、銅および亜鉛が鉄に配位している可能性を示している。**Figure 5.18**に200 - 300 の調度中間である250 での混合状態の模擬飛灰中の鉄、銅、亜鉛のフーリエ変換した動径分布関数をそれぞれ示す。同じ混合模擬飛灰による

Table 5.5 Bond distance (R) and coordination number (N) of Fe–Cu, Fe–Zn, and Cu–Zn in "Mix" model fly ash at 250 degree C.

	R (Å)	N (-)
Fe-Cu	2.55	0.7
	2.53	0.4
Fe-Zn	2.23	2.7
	2.52	0.4
Cu-Zn	2.21	4.2
	2.52	1.1

銅および亜鉛の同じ温度域での動径分布関数からも、相対的にほぼ同じ距離に、銅に対しては鉄もしくは亜鉛、亜鉛に対しては銅もしくは鉄が配位していることがカーブフィッティングにより算定された。カーブフィッティングをせずとも、鉄、銅、亜鉛の周辺構造（つまり動径分布関数）のほぼ同じ位置にピークが存在していることから、この3種が相互に結合した複雑かつ安定な形態で存在している可能性が示唆される。元素同士の相対的な位置関係を、同一条件におけるそれぞれの元素の動径分布関数を見ることによる解析は、二元系合金触媒での研究をまとめた Sinfelt *et al.* による先駆的な総説¹³²⁾があり、相互に同じ位置に出現するピークは、異種元素間の結合を意味すると考えられる。Fe、Cu、Znの結合は全部でFe–Cu、Fe–Zn、Cu–Znの3種類が存在し、カーブフィッティングはそれぞれの結合について2通りの計算結果を与える。250 での計算結果を Table 5.5 に示す。2通りの計算結果の違いが非常に小さく、誤差範囲であった結合はFe–Cu対であった。一方亜鉛との結合は2通りの計算間での誤差が大きく、結合が存在している可能性はFe–Cu対よりも低いと考えられた。200 - 300 では鉄および銅は還元されてはいるが、塩素がまだ結合した状態であり、主としてFeとCuの結合状態に塩素との結合対が混在した状態で存在していると考えられる。このように、実飛灰に近い混合状態では金属同士の反応があり、複合的な金属塩化物（「複合金属塩化物」と表現することにする）の形態で存在することが明らかになった。特に従来から強い Aromatic-Cl_s 生成促進作用のある銅および鉄による複合金属塩化物の形成はこれまで報告されたことのない発見であり、この形態が Aromatic-Cl_s 生成機構に極めて強く関与していることが予想される。

さて、Fe-(O)-Fe対の温度変化に話を戻すと、200 以上でのピーク強度を急増は、上述のように酸化鉄(III)の増加を示唆している。約300 未満の温度までは銅と鉄の複合金属塩化物が存在し、鉄、銅、塩素、酸素などの配位よりも遠い距離に鉄が配位していく様子を描くことが出来る。第三近傍の銅あるいは可能性として結合の考えられた亜鉛に由来するピークは300 までにほぼ消滅すると共に、近傍の塩素も配位しなくなり放出される。すなわち、鉄、銅、塩素、酸素が近傍で互いに配位した緊密な結合構造から塩素および銅(可能性として亜鉛)が飛び出し、中心元素の鉄に対して酸素の外殻から配位した鉄(Fe-(O)-Fe)は結合したまま残るため、約300 以上では酸化鉄(III)と同じような化学形態であると考えられる(Figure 5.16c)。複合金属塩化物から飛び出した銅は上述のように、強い還元状態へと還元あるいは酸化されていくといえる。

鉄の近傍構造を解析することで、塩化鉄(III)の脱塩素化反応が単独添加系よりも約100 低い300 で終了することが確認された。動径分布関数の特徴的なピークに着目し解析を行った結果、200 - 300 の温度範囲に存在する安定な鉄と銅によると考えられる複合金属塩化物の形成が示された。この構造体に結合する塩素は300 までに系外に放出され、混合状態の Aromatic-Cl_s の生成促進機構の根本原因になっている可能性が示されたといえる。

5.5 おわりに

本論文はここまで、単独添加系、実飛灰に近い混合状態での実験系により銅、鉄、鉛、亜鉛の飛灰中 Aromatic-Cl_s 生成促進機構に果たす役割を、定量的・定性的な側面から追求してきた。その結果、飛灰中亜鉛には生成阻害作用、飛灰中鉛には化学形態の存在割合により生成促進か阻害機構のどちらかに偏ることが分かった。単独添加系の実験により Aromatic-Cl_s の生成濃度および生成機構への影響が最も強いと結論された銅および鉄は、混合状態での定量・定性実験により、反応する温度依存性が変化すること、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ことが示された。脱塩素化の反応温度は銅および鉄共に、混合状態で低温化し、金属からの塩素放出の1段階目が比較的低温域で進行するため Aromatic-Cl_s 生成の本質的な要因に

はなりえない可能性がある。むしろ、300 で最大の模擬飛灰中濃度を示した Aromatic-Cl_s の生成促進の鍵は、約 300 において完全に複合金属塩化物から放出される塩素による炭素の塩素化機構である可能性がある。銅、鉄、(亜鉛) 塩素、酸素による緊密な結合構造が崩れ、金属は酸化もしくは還元されその大部分が炭素を消費する酸化物に変化していく塩素化機構の新しい描像を得た。実飛灰中において、金属は単独で様々な還元・酸化反応を起こすと同時に、金属同士が結合したいわば塩素供給のための複雑なネットワークを構築する。実飛灰中の局所状態に依存して、影響力を示す金属種、化学形態、反応は異なると考えられるが、微量に存在する銅および鉄が Aromatic-Cl_s 生成促進に大きく寄与していることは確実である。

第6章 本研究の総括および今後の研究展望

6.1 本研究の総括

都市ごみ焼却飛灰中に共存する微量金属による芳香族有機塩素化合物(Aromatic-Cl_s)の生成促進機構を解明するために、本研究では金属化合物を単独で混合した模擬飛灰(単独添加系)、金属の混合数を増加させた模擬飛灰(混合系)および実飛灰を実験試料として使用し、Aromatic-Cl_sの生成しやすい温度域(200 - 400)において加熱実験を行い、主に固相中のAromatic-Cl_s生成量のGC/MSによる定量、金属および塩素の化学状態のXAFSによるキャラクタリゼーションを行った。各章で得られた主要な結論を要約し本研究の総括とする。

第2章では、Aromatic-Cl_sの生成因子として重要な実飛灰中の主要塩素源が無機塩(KClおよびNaCl)であることを述べ、それ以外の微量な金属がAromatic-Cl_s生成促進の大きな潜在力を有していることを示した。実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Aromatic-Cl_s生成量への影響を評価した。生成量、標準化同族体分布パターンによって、最大の生成量と高塩素化能を有する塩化銅(II)系列のグループAから、阻害効果および手塩素化能を有する鉛および亜鉛の酸化物からなるグループEまでの5グループに分類した。実際の都市ごみ焼却飛灰中のAromatic-Cl_sの標準同族体分布との階層的クラスター分析により導入した類似性尺度から、各グループによる生成機構への関連性を議論できることが示された。また、固相中微料金属による気相中低塩素化クロロベンゼン類のリアルタイム変化をVUV-SPI-IT-TOFMSにより測定した結果、時間に依存した特徴的な変化パターンを観察することに成功した。

第3章では最も強いAromatic-Cl_s生成促進作用を示したグループA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(XAFS)を利用した実験により、銅および塩素(硫化銅においては硫黄も含む)の分子レベルでの配位環境の温度変化を明らかにし、以下に記すそれぞれによるAromatic-Cl_sの生成促進機構を解明した。塩化銅(II)は、約300 における塩化銅(I)への還元反応により放出された塩素により、芳香環および鎖状の

炭素が直接塩素化される。直接塩素化の解明に関して、Cl-K NEXAFS スペクトルの解析により芳香環および鎖状の炭素との結合を直接的に把握する手法が重要な役割を果たした。アタカマイトは約220 °Cまでに完了する酸化銅(II)への酸化反応により放出される塩素による直接塩素化機構を有している。また、硫化銅(II)は固相中無機塩との反応性が非常に高く、200 - 300 °Cの温度域において中間生成物としての塩化銅(II)を経由した塩化銅(I)への還元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。

第4章では、グループAに次いで強いAromatic-Cl_s生成促進能を示したグループBに属する塩化鉄(III)による炭素の塩素化機構をXAFSを利用して解明した。鉄の化学形態の変化を同定するために、Fe-K EXAFS振動による解析が有効であることを示した。飛灰中Aromatic-Cl_sの生成量が増加すると考えられる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る炭素網の塩素化が進行し、固相中Aromatic-Cl_sの生成を強力に促進している。

第5章では、単独添加系での実験成果を受けて、実飛灰および銅、鉄、鉛、亜鉛の塩化物を混合した模擬飛灰(混合系)を用いてAromatic-Cl_s生成促進機構を実験的に検討した。飛灰中亜鉛は生成阻害作用を有し、塩化鉛はPbCl₂およびPbOそれぞれの化学形態の存在割合により生成促進か生成阻害のどちらかに偏ることが分かった。飛灰中の銅および鉄は主として反応する温度が変化すること、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ことを示した。300 °Cで最大の模擬飛灰中濃度を示したAromatic-Cl_sの生成促進の鍵は、約300 °Cにおいて複合金属塩化物から放出される塩素による炭素の塩素化機構であることを示した。単独添加系と混合系における実験結果を総合すると、銅および鉄による炭素の直接塩素化機構は飛灰中Aromatic-Cl_s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、銅と鉄が反応しあいAromatic-Cl_sの生成を促進する機構も存在していることを結論した。

以上、飛灰中の微量元素(銅、鉄、鉛、亜鉛)がAromatic-Cl_s生成を促進する理由を促進機構のレベルで解明するという本研究の目的は達成された。

6.2 今後の研究展望

本研究で得られた結果に対し、更に検討を深める必要がある項、研究を利用し実用問題へ発展的に適用するために必要な課題を整理すると共に、分析手法の汎用的な応用の可能性などに関して展望する。

本研究を通して測定対象とした金属種は銅、鉄、鉛、亜鉛の4種類であった。第1章で先行研究をまとめたように、これらの金属種以外にスズが飛灰中Aromatic-Cl_sの生成促進能を有する金属として有力である。また、ニッケル、クロム、水銀などにも生成促進の可能性が先行研究から示唆されている。このように、研究対象にした4種類の金属は実飛灰中に存在する金属種の一部であり、それら以外の金属種に対しても検討する必要性が残されている。生成機構にまで踏み込んだ研究をする必要があるか否かは、まずAromatic-Cl_sの生成量を実験により把握し、多量の生成の有無を確認する必要がある。無数に存在するAromatic-Cl_sの中からヒトに対する毒性や生態系に及ぼす環境影響の観点からPCDDs、PCDFs、PCBs、CBzsを定量分析対象としたが、より広範なAromatic-Cl_s全般を示す指標があれば便利である。全有機炭素量(TOC)測定と類似の方法により、有機物の熱的な燃焼性を利用する全有機塩素量(TOCl)の測定などはAromatic-Cl_sの総量の指標として有効である可能性がある。またPCDDsなどを個別に分析するには多大の時間がかかるため、測定時間の削減も重要な検討項目のひとつとして挙げられる。Cl-K NEXAFSを利用すれば、比較的短時間の内に対象試料中の塩素の化学状態を有機か無機かで識別出来る可能性がある。この手法もAromatic-Cl_sの評価指標として検討に値すると考えられる。

混合系における実験では、4種類の金属塩化物を混合した模擬飛灰を用いた。塩化物だけでなく実飛灰中の金属の化学形態として多い酸化物なども含めた、より現実の飛灰に近い組成の模擬飛灰を作成して検討する必要がある。幾種類の金属やそれらの化学形態を考察すれば十分か、つまりどの程度の精密さで実飛灰を「模擬」すれば十分であるかを決定することは容易ではない。金属種や他の元素を増した混合系の検討を要するが、元素の組み合わせは無数に存在するため、本質的な「模擬」は困難であると予想される。*In situ* QXAFSの技術を応用すれば、測定方法および検出器を蛍光法および19素子の半導体

検出器にそれぞれ変更することで実飛灰中の金属のEXAFS領域までのスペクトルを測定出来る可能性がある。この方法であれば「模擬」の必要はなく、実飛灰そのものの中にある金属の化学状態変化を調べることが可能である。測定可能なエネルギー範囲に応じて対象とする元素を変更し、銅、鉄、鉛、亜鉛以外の飛灰中金属の検討にも適用できるようになると期待できる。

微量金属による飛灰中 Aromatic-Cl_s の生成促進機構研究を最も活かすことのできる研究課題は、微量金属のはたらきを抑制する物質に関するものである。従来から知られている窒素系、硫黄系、無機系の各種抑制剤に対して、本研究の成果を比較利用すれば、その抑制機構が飛灰中の微量金属に対して発現しているか否かについて究明することの出来る可能性が十分に見込まれる。抑制機構が解明されれば、適切かつ確実な抑制方法の提案に貢献するだけでなく、他の類似プロセスで発生する Aromatic-Cl_s の生成にも適切に対処するために有用かつ普遍的な情報が得られるだろう。

Aromatic-Cl_s を形成する本質的に重要な元素は、究極的に炭素と塩素である。酸素は PCDDs や PCDFs などその構造中に酸素を有している物質群にとって意味を持つ。塩素の NEXAFS により炭素の直接塩素化を示す決定的な証拠を得られたのは、ある意味で必然であったと考えられる。構造中に「必ず」存在する元素の挙動には最も大きな注意を払い測定すべきである。このような観点からは、最重要となるのは炭素ということになる。炭素の NEXAFS の測定を本研究の模擬飛灰系に適用することで、炭素から見た Aromatic-Cl_s 骨格の化学状態をはっきりと把握できることが期待され、本研究の成果を異なる視点から確認することができると思われる。炭素の NEXAFS は強力な環境分析ツールに成り得る可能性を秘めている。Aromatic-Cl_s は環境中至るところに存在している。そのため都市ごみ焼却飛灰に限らず、広く環境中、人的な循環プロセス中の試料に対して炭素や塩素の NEXAFS によるキャラクタリゼーションを実施することで、簡便かつ的確に Aromatic-Cl_s の環境動態を記述出来る可能性がある。

本研究でも目指したように、近年の環境科学における研究潮流は元素の量 (quantity) から質 (quality) へと重点が変わってきている。XAFS 分析の環境分析への適用・高度化に対して重要な貢献をした Ressler は、自身の 2000 年の論文

のタイトルに「定量的スペシエーション (quantitative speciation)」という表現を用いた¹²⁷⁾。化学種の形態同定を含む定量分析は、将来ますます重要になると予想される。本研究におけるGC/MSによる量の分析と、XAFS法による質の分析の組み合わせは、定量的スペシエーションの強力な手法のひとつとして、今後さまざまな研究課題に対してその威力を発揮するものと期待される。

略記

- Aromatic-Cl**s: chlorinated aromatic compounds; 芳香族有機塩素化合物
- CBz**: chlorobenzene; クロロベンゼン
- CEY**: conversion electron yield; 転換電子収量(法)
- CP**: chlorophenol; クロロフェノール
- EXAFS**: extended X-ray absorption fine structure; 広域X線吸収微細構造
- FT-IR**: Fourier-transformed infrared spectroscopy; フーリエ変換赤外分光(法)
- GC/MS**: gas chromatograph/mass spectrometry; ガスクロマトグラフ質量分析(法)
- IC**: inorganic carbon; 無機炭素(量)
- IST**: internal standard; 内標準
- LCF**: linear combination fit; (XANESやNEXAFSの)線形重ね合わせ
- LSF**: least square linear combination fit; (EXAFS振動の)最小二乗法による線形重ね合わせ
- MFA**: model fly ash; 模擬飛灰
- MSWI**: municipal solid waste incinerator; 都市ごみ焼却処理場
- NEXAFS***: near-edge X-ray absorption fine structure; X線吸収端近傍構造
- PCA**: principal component analysis; 主成分分析
- PCB**: polychlorinated biphenyl; ポリ塩化ビフェニル
- PCDD**: polychlorinated dibenzo-p-dioxin; ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン
- PCDF**: polychlorinated dibenzofuran; ポリ塩化ジベンゾフラン
- PF**: photon factory; フォトンファクトリー
- POPs**: persistent organic pollutants; 残留性有機汚染物質
- QXAFS**: quick XAFS; クイックXAFS

RFA: real fly ash; 実飛灰

rt: room temperature; 室温

SOC: surface oxygen complex; 表面複合酸化物

SPring-8: super photon ring-8 GeV; スプリング8

SR-XRD: X-ray diffraction using synchrotron radiation; 放射光を用いたX線回折

TC: total carbon; 全炭素(量)

TEY: total electron yield; 全電子収量(法)

TFY: total fluorescence yield; 全蛍光収量(法)

TOC: total organic carbon; 全有機炭素(量)

VOCs: volatile organic compounds; 揮発性有機化合物

VUV-SPI-IT-TOFMS: vacuum ultra-violet single-photon ionization ion trap time-of-flight mass spectrometer; 真空紫外-1光子イオン化-イオントラップ-飛行時間型質量分析計

XAFS: X-ray absorption fine structure; X線吸収微細構造

XANES*: X-ray absorption near edge structure; X線吸収端近傍構造

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy; X線光電子分光(法)

XRD: X-ray diffraction; X線回折

* 使用法の違いについては5頁脚注参照

Supporting Information

S.1 X線吸収微細構造の原理および理論

本節ではXAFSの理論に関してまとめた^{52),53)}。X線は波長が原子、分子と同じオーダーの電磁波で、波長によって物質との相互作用が異なる。X線が原子に当たると、内殻電子を励起させ、エネルギーを損失する(X線ラマン散乱)。内殻電子励起の際、X線ラマン散乱の分光スペクトルの微細な構造がXAFSである。 ψ を波動関数、 E をエネルギーとして、XAFSとは内殻電子がX線を吸収し、始状態(ψ_i, E_i)から終状態(ψ_f, E_f)に遷移する過程も意味する。

このX線吸収による微細な波うち構造は、量子力学的に電子状態を計算する(電子状態理論)か、放出された光電子が周囲の原子によって散乱されることにより ψ_f を評価する(散乱理論)ことで記述できる。X線吸収係数 μ は(双極子近似の)Fermiの黄金律で与えられる:

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_i | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (S1)$$

\hat{e} : X線の偏光方向の単位ベクトル、 \mathbf{r} : 位置ベクトル、 $\hbar\omega$: X線のエネルギー
式(S1)はX線の特徴が反映されており、電子は始状態(ψ_i, E_i)で原子核近傍に局在しているため、角運動量は1しか増減しない(遷移選択則)。s軌道からはp軌道のみ、p軌道からはsあるいはd軌道への遷移が可能となる。終状態の波動関数 ψ_f を求めることでFermiの黄金律(S1)を用い μ を求め、吸収以前の係数 μ_0 からの損失率の形で、波数 k を変数としたEXAFS関数 $\chi(k)$ が分かる:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

X線を吸収した原子からの光電子波が近傍原子によって一回だけ散乱される(一回散乱理論)か、何回も散乱される(多重散乱理論)かで、議論が異なる。

一回散乱の場合、終状態 ψ_f は吸収原子自身からの光電子波と、近傍原子の一回散乱波の足し合わせで記述できる。加えて、多種原子の配位、内殻電子以外の電子が励起される効果(多体効果)、電子の非弾性散乱、熱振動による減衰を組み込み、K吸収端一回散乱EXAFSの式が導かれる:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j |f_j(k, \pi)|}{kR_j^2} \cdot \exp(-2k^2\sigma_j^2) \cdot \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) \cdot \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (S2)$$

$\frac{N_j |f_j(k, \pi)|}{kR_j^2} \cdot \exp(-2k^2\sigma_j^2) \cdot \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right)$ 部分を振幅とし、 π/R_j を周期、 k を変数とした周期関数の重ね合わせで表される。式中 N_j は吸収原子から距離 R_j にある散乱原子の数、 $|f_j(k, \pi)|$ はその散乱原子の後方散乱振幅、 $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$ は原子の熱振動や構造的歪みによる減衰 (σ_j^2 : Debye-Waller 温度因子)、 $\exp(-2R_j/\lambda)$ は光電子が試料中を伝播するときの減衰 (λ : 電子の平均自由行程) を表す。sin 関数の中には位相因子 (位相シフト) $\delta_j(k)$ が含まれている。これは吸収原子ならびに散乱原子のポテンシャル場の影響で光電子の位相がずれることに起因している。

多重散乱の場合、Green 関数を導入した複雑な計算過程を経て、EXAFS 関数 $\chi(k)$ が導出される。XAFS 理論計算ソフト FEFF¹⁰⁶⁾ や GNXAS では、多重散乱理論を背景として、第二近接以遠の元素に関する情報も比較的容易に解析できるようになった。

一方、XANES の理論は、電子状態の量子力学的計算による方法と、EXAFS の多重散乱理論を低エネルギー側に拡張する方法の2種類が提唱されている。電子状態計算理論は、高エネルギー側の、多重散乱理論の拡張は低エネルギー側の記述に適さないといった問題点があり、XANES の理論は完成していない。固体の XANES に関していえば、クラスターモデルで解く場合を想定すると、XANES の吸収端以降のエネルギー吸収も計算でき、全多重散乱理論で XANES 全体を記述できると期待されている。実際に、Schrödinger 方程式を数値的に直接解く方法により、XANES の再現性が高い結果が得られている。しかしながら、XANES は EXAFS に比べて理論化が発展途上であり、XANES の定量的評価の実現は今後の課題である。

S.2 GC/MS 分析での PCBs および CBzs の定量について

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅 (N) とピーク高さ (S) は、Figure S1 に示すように次のように求める⁶⁷⁾。ピークの半値幅の10倍程度のノイズを計測し、その標準偏差 s の2倍を N とする。もしくは、経験的にノイズの最大値 E_1 と最小値 E_2 との幅はおよそ標準偏差 s の5倍となる為、その2/5を N とする。つまりは下式 (S3) でノイズ幅が求められる。

$$N = 2s = \frac{2}{5}|E_1 - E_2| \quad (\text{S3})$$

一方、ノイズの中央値 C をベースラインとし、ここからピークトップ D を決め

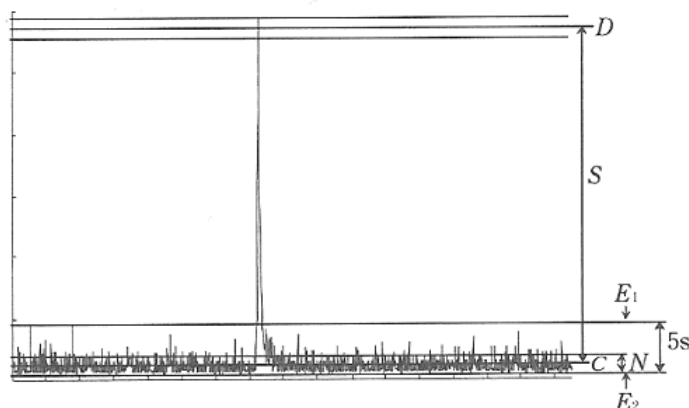


Figure S1 Measurement method of S/N in chromatogram⁶⁷⁾

てこの幅を S とする。式 (S6) がピーク幅を求める式である。

$$S = |D - C| \quad (S4)$$

同定されたピークの面積を使用して内標準法により S/N (ピーク高さ/ノイズの標準偏差の2倍) 比8以上のピークについてCBzsおよびPCBsの各異性体ごとに定量した。

CBzsおよびPCBsの各異性体ごとに下式を用いて定量した。

$$C = \frac{A_{s,m}/A_{st,m}}{A_{is,m}/A_{ist,m}} \times C_{st} \times \frac{V}{W} \quad (S5)$$

C : 未知試料中の各異性体の濃度 (ng/g), $A_{s,m}$: 未知試料中の各異性体のピーク面積平均 (-), $A_{st,m}$: 標準試料のピーク面積平均 (-), $A_{is,m}$: 未知試料中各異性体の内標準物質のピーク面積平均 (-), $A_{ist,m}$: 標準試料の内標準物質のピーク面積平均 (-), C_{st} : 標準試料の濃度 (ng/mL), V : 未知試料の検液量 (mL), W : 試料採取量 (g)

$$R = \frac{A_{s,m}/A_{st,m}}{A_{is,m}/A_{ist,m}}$$

R : 回収率

で回収率が表せるので、式 (S5) は以下のように簡略化出来る。

$$C = R \times C_{st} \times \frac{V}{W}$$

S.3 FeOClの作成方法

Ryan and Altwickerの報文を参照して鉄のオキシクロライド (FeOCl) を以下の手順で作成した⁴⁶⁾。3.12 - 4.35g の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を乳鉢で粉末状に混ぜ合わせ、加熱に供した。N₂ ガス (流量 50 mL/min) 存在下、250 で約30分加熱した。洗浄はろ過により行なった。純水、アセトンで3回ずつ洗浄し、真空で乾燥させた。黄色の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加熱した後に石英ボートに残留した物質は暗赤色⁴⁶⁾であり、純水、アセトンで洗浄することで赤みが強まった。その色は、ラデッシュの赤とすみれの青を混ぜたような色合い⁶⁹⁾で、扁平な結晶状であった。Figure S2に示すようにXRDパターンからFeOClが同定された。作成2週間後に同様にXRD測定を行なったところ、変化はみられなかった。また、Fe-K EXAFSを測定した結果も先行研究のスペクトルに一致した⁷⁰⁾。

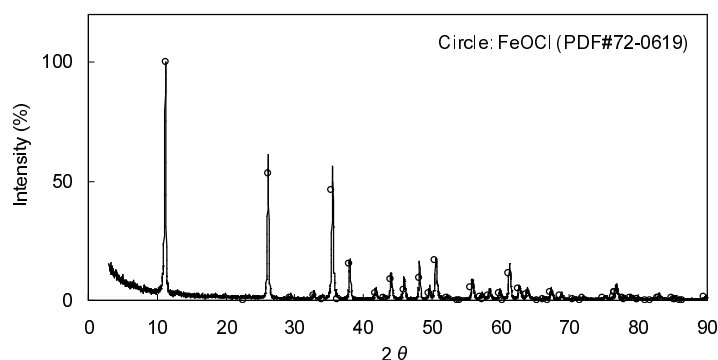


Figure S2 X-ray diffraction pattern of prepared ferric oxychloride (line) and reported FeOCl (circles).

S.4 主成分分析の理論

主成分分析 (PCA: principal component analysis) は多くの変量から新たに少数の合成変量を求め、情報を集約する方法である⁷²⁾⁻⁷⁴⁾。

標本数を n 、変数を p 個とする。 n 次元縦ベクトル x_1, x_2, \dots, x_p を、以下で定義する。

$$x_i = (x_{1i} - \bar{x}_i, x_{2i} - \bar{x}_i, \dots, x_{ni} - \bar{x}_i)^T, p \geq i \geq 1$$

ここで、 \bar{x}_i は変数の標本平均である。「平均からの差」を偏差と呼ぶことから、

\mathbf{x}_i は偏差のベクトルであるといえる。 $n \times p$ 行列 X を

$$X = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p)$$

とする。このとき、

$$S = \frac{1}{n-1} X^T X \quad (\text{S6})$$

なる $p \times p$ の正方行列 S を計算すると、以下のようなになる。

$$S = \frac{1}{n-1} \begin{pmatrix} S_{11} & \dots & S_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{p1} & \dots & S_{pp} \end{pmatrix}$$

行列の対角成分を計算すると、

$$\frac{1}{n-1} S_{ii} = \frac{1}{n-1} \|\mathbf{x}_i\|^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}_i)^2$$

であり、意味を考えると「偏差の2乗の標本平均」、すなわち標本分散といえる。他方、それ以外の部分は次のように計算される ($i \neq j$)。

$$\begin{aligned} \frac{1}{n-1} S_{ij} &= \frac{1}{n-1} \mathbf{x}_i^T \mathbf{x}_j \\ &= \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_j). \end{aligned}$$

これは「偏差の積の標本平均」、すなわち標本共分散である。また対称性 $S_{ij} = S_{ji}$ を有している。以上のような性質を持つ行列 S を分散共分散行列と呼ぶ。多変量解析の最初のステップとして S を計算するところからはじまるため、理論の根幹となる重要な行列である。

一般に、特定の変数の分散がとても大きい場合、変数ごとの単位(スケール)が違う場合、元のデータを標準化する必要がある。そこで、変数の標本標準偏差(分散の平方根)を

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{n-1}} \|\mathbf{x}_i\|$$

と定める。 $n \times p$ 行列 Z を

$$Z = \frac{1}{\sigma_i} X = (\mathbf{x}_1/\sigma_1, \mathbf{x}_2/\sigma_2, \dots, \mathbf{x}_p/\sigma_p)$$

この各成分は偏差を標準偏差で割ったものであり、平均0分散1の標準化を施したことになる。このとき、

$$R = \frac{1}{n-1} Z^T Z = \frac{1}{n-1} \begin{pmatrix} R_{11} & \dots & R_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{p1} & \dots & R_{pp} \end{pmatrix} \quad (S7)$$

を計算すると、標準化の結果対角成分は $R_{ii} = 1$ となり、それ以外の部分は

$$\frac{1}{n-1} R_{ij} = \frac{S_{ij}/(n-1)}{\sigma_i \sigma_j}$$

であり、これは変数 i と j の相関係数そのものである。したがって、変数の標準化により得られる行列 R のことを相関(係数)行列と呼び、これも多変量解析で頻繁に用いられる。

主成分分析では、以上の行列 S (もしくは R) の固有値および固有ベクトルを求め、スペクトル分解することが理論的基礎を与えている。 p 個の変数から計算された、分散共分散行列 S から得られる固有値は p 個存在し、 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ とする(固有方程式などで求めることができる)。これら各固有値に対して、

$$S\omega_i = \lambda_i \omega_i$$

を満たすような固有ベクトル (p 次元単位縦ベクトル)

$$\omega_i = (\omega_{1i}, \omega_{2i}, \dots, \omega_{pi})^T, p \geq i \geq 1$$

が存在する。行列 S は対称行列であることから、固有ベクトルには次のような単位性、直交性を有している。

$$\omega_i^T \omega_i = 1, \omega_i^T \omega_j = 0, i \neq j \quad (S8)$$

この性質を持った固有ベクトルを並べてできる $p \times p$ 行列

$$W = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_p)$$

は直交行列である。一般に $p \times p$ の対称行列は、自身の直交行列により対角化可能である。そのため、分散共分散行列 S (当然、相関行列 R もだが) は対角化可能であり、以下のように計算できる。

$$W^T S W = \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_p \end{pmatrix}$$

これより、次の計算が導出される。

$$\begin{aligned} S &= W\Lambda W^T \\ &= \lambda_1\omega_1\omega_1^T + \lambda_2\omega_2\omega_2^T + \cdots + \lambda_p\omega_p\omega_p^T \end{aligned}$$

これを(対称)行列 S のスペクトル分解という。式(S8)に注意すると

$$\omega_i^T S \omega_i = \lambda_i$$

が成り立つことが分かる。詳細は略すが、この左辺は合成変量

$$z_i = \omega_i^T \mathbf{x} = \omega_{1i}x_1 + \omega_{2i}x_2 + \cdots + \omega_{pi}x_p \quad (\text{S9})$$

の標本分散である。ここで、 p 個の変数からなる p 次元縦ベクトルを

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \cdots, x_p)$$

とした。

さて、いま仮に固有値 λ_1, λ_2 の値は大きく ($\lambda_1 > \lambda_2$)、それ以外の固有値はゼロに近いとすると、スペクトル分解は

$$S \approx \lambda_1\omega_1\omega_1^T + \lambda_2\omega_2\omega_2^T$$

と考えることができる。すなわち、 p 個の変数に基づく分散共分散行列 S を2つの合成変数 z_1 および z_2 に基づいて近似的に表現することができる。 z_1 を第1主成分、 z_2 を第2主成分と呼ぶ。式(S9)から分かるように、主成分を構成する各変数の重みは固有ベクトルにより与えられる。標本分散の合計は $\text{tr}(S) = \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_p$ である。そこで、

$$\frac{\lambda_i}{\text{tr}(S)}$$

を第 i 成分の寄与率と呼ぶ。上述のように、各主成分の標本分散は固有値により与えられ、大きいほど寄与率が高い。これを感覚的に表現すると、PCAとは、元の変数による軸に対して、新たな軸 (z_1 や z_2) の持つ分散(ばらつき)を最大化するように、軸を設定し直す(情報の集約)ことだといえる。

S.5 階層的クラスター分析の原理

データ間の距離を定義して似たもの同士のグループ(部分集合)を形成させる方法をクラスター分析(cluster analysis)という。ここでは、グループの数(クラスターの数)を徐々に減らしていく階層的(hierarchical)クラスター法について述べる^{72),75),76)}。

標本数を n 個、変数を p 個とする。 p 次元空間に n 個の点が存在することになる。任意の2点 x_1 と x_2 の距離 $D(x_1, x_2)$ からクラスター間の距離 $D(C_1, C_2)$ を計算し、距離が小さいほど2点の類似性が高いと考える。階層的クラスター分析では距離による行列(非類似度行列)を用いて、以下の手順で行う。

- I: 1つずつを構成単位とする n 個のクラスターから出発する。
- II: クラスター間の非類似度行列から、最も類似性の高い2つのクラスターを融合して1つのクラスターを形成する。
- III: クラスターが1つになった時点で終了する。そうでなければIVへ行く。
- IV: IIで作られたクラスターと他のクラスターの非類似度を計算し、非類似度行列を更新してIIに戻る。

このように、逐次的に最も距離の近い2つのクラスターを併合していき、最終的に樹形図(デンドログラム: dendrogram)によって表示される。

クラスター C_1 と C_2 の距離 $D(C_1, C_2)$ の計算方法は以下のようなものがある。

最短距離法:

$$D(C_1, C_2) = \min_{\mathbf{x}_1 \in C_1, \mathbf{x}_2 \in C_2} D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

最長距離法:

$$D(C_1, C_2) = \max_{\mathbf{x}_1 \in C_1, \mathbf{x}_2 \in C_2} D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

群平均法:

$$D(C_1, C_2) = \frac{1}{n_1 n_2} \sum_{\mathbf{x}_1 \in C_1} \sum_{\mathbf{x}_2 \in C_2} D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

重心法:

$$D(C_1, C_2) = D(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2)$$

ここで \mathbf{c}_i はクラスター C_i の重心点である。

メディアン法: 重心法に似た方法。クラスター C_{1a} と C_{1b} を併合して C_1 にするとき、

$$D(C_1, C_2) = D\left(\frac{c_{1a} + c_{1b}}{2}, c_2\right)$$

ワード法:

$$D(C_1, C_2) = E(C_1 \cup C_2) - E(C_1) - E(C_2),$$

$$E(C_i) = \sum_{\mathbf{x} \in C_i} D(\mathbf{x}, c_i)$$

非類似度を与える距離にも種類がある、上記のいずれの方法でも使用できるのが、ユークリッド平方距離であり、以下で定義される。

$$D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{i=1}^p (x_{i1} - x_{i2})^2$$

距離の次元を保ったまま、拡張したミンコフスキー距離もあり、最短距離法、最長距離法、群平均法に利用できる。

$$D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \left\{ \sum_{i=1}^p |x_{i1} - x_{i2}|^k \right\}^{1/k}$$

$k = 2$ の場合、ユークリッド距離で、 $k = 1$ の場合、市街地距離と呼ぶ。

最短距離法は、空間濃縮という性質を持っているため、極めて外乱に弱く、実データではあまり良い結果は得られない。空間濃縮とは、併合されてできた新たなクラスターが以降の併合対象として選ばれやすくなる現象をいう。一方、最長距離法、逆に新たなクラスターが併合されにくくなる空間拡散という性質がある。本来のクラスターから偶然離れてしまった場合、過剰に分割される可能性がある。重心法およびメディアン法はクラスター間の距離の逆転が起こる可能性があり、樹形図の単調性が確保されない場合がある。群平均法およびワード法は以上のような問題点はなく、比較的分類感度が高いとされる。

神鷲⁷⁵⁾は階層的クラスター分析のうち、一番にワード法を推奨している。一方、ベクトルとしての情報が与えられておらず、対象間の距離(非類似度)のみ場合は、群平均法の適用するとよい。この2つ以外の手法は、これらの方法で意に反する結果が導かれた場合に検討すると良いだろう。また、柳井⁷²⁾はいくつかの方法を複数使用し、複合的に得られた情報から確からしい結論を検討することも注意している。

S.6 透過法用試料の最適重量の決定方法 Cuを例にして

以下、主に文献⁵³⁾によった。測定対象となる試料の線吸収係数、厚さを $\mu(\text{cm}^{-1})$ 、 $t(\text{cm})$ と定めたときX線の吸収は

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t)$$

で表される。試料の厚みが増すほど、透過X線の強度 $I(-)$ と入射X線の強度 $I_0(-)$ の比が小さくなる。したがって、最適な試料の厚みを決定する必要がある。

質量吸収係数 μ_M は吸収端の直前、直後の吸収を求めるため、Victoreenの式から求める:

$$\mu_M = C\lambda^3 - D\lambda^4 \quad (\text{S10})$$

μ_M : 質量吸収係数 (cm^2/g), C, D : Victoreen 係数, λ : 吸収端波長 ()

混合物、化合物の場合は

$$\mu_M = \sum_i \mu_{M_i} w_i \quad (\text{S11})$$

μ_{M_i} : 成分元素 i の質量吸収係数 (cm^2/g), w_i : 成分元素 i の重量分率 (-)

を用いて計算する。

μ と μ_M はディスク状試料の重量 $x(\text{g})$ および円断面積 $S(\text{cm}^2)$ により関係式が作られる:

$$\mu = \mu_M \times \frac{x}{S} \quad (\text{S12})$$

銅(Cu)のK吸収端波長 λ は1.380 (エネルギー $E = 8.98\text{keV}$)であり、吸収端直前、直後のエネルギーを前後0.30keVに設定し、8.68、9.28keVにした。波長 λ ()はエネルギー $E(\text{keV})$ と

$$\lambda = \frac{12.40309}{E}$$

なる関係式があるので、吸収端直前、直後の波長 λ, λ' は1.43、1.34 と算出される。

Table S1のVictoreen係数を用いて、Victoreen式(S10)によりCuの吸収端直前、直後の質量吸収係数 μ_M, μ'_M を求める。Cuの吸収端の直前波長1.43 (エネルギー8.68keV)より大きい波長(小さいエネルギー)の元素(Table S1中Cuの上側にある元素)については $\lambda = 1.43$ として質量吸収係数を計算するだけでよ

Table S1 Victoreen coefficient⁵³⁾

Element	C_1	D_1	λ_{abs}	C_2	D_2
C	1.22	0.0142			
Na	8.67	0.330			
Cl	33.4	3.03	4.3969		
K	47.4	5.59	3.4364		
Cu	176	48.3	1.380	15.6	0.779

$$i = 1: \lambda < \lambda_{K_{\text{abs}}} \quad (E_{K_{\text{abs}}} < E)$$

$$i = 2: \lambda_{K_{\text{abs}}} < \lambda < \lambda_{L_{\text{abs}}} \quad (E_{L_{\text{abs}}} < E < E_{K_{\text{abs}}})$$

い。wt % の値から (S11) 式により化合物の μ_M を算定したら、式 (S12) により直前、直後の線吸収係数 μ 、 μ' が決まる。線吸収係数の立ち上がりは

$$\Delta\mu = \mu' - \mu = \frac{x}{S}(\mu'_M - \mu_M)$$

で求め、この値が約 0.7cm^{-1} 付近になるように試料重量 x (g) を調節する。

参考文献

- [1] Olie, K.; Vermeulen, P. L.; Hutzinger, O. Chlorobenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some incinerators in the Netherlands, *Chemosphere* **1977**, *8*, 455-459.
- [2] Bumb, R. R.; Crummett, W. B.; Cutie, S. S.; Gledhill, J. R.; Hummel, R. H.; Kagel, R. O.; Lamparski, L. L.; Luoma, E. V.; Miller, D. L.; Nestruck, T. J.; Shadoff, L. A.; Stehl, R. H.; Woods, J. S. Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins. *Science* **1980**, *210*, 385-390.
- [3] Czuzuwa, J. M.; Hites, R. A. Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans. *Environmental Science & Technology* **1984**, *18*, 444-450.
- [4] 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* **1988**, *17*, 995-1005.
- [5] Huang, H.; Buekens, A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere* **1995**, *31*, 4099-4117.
- [6] 廃棄物学会編. 廃棄物ハンドブック. オーム社 **1998**, 985-998.
- [7] 綱本博孝, 木村哲雄. 焼却残渣の処理技術. 環境技術 **1998**, *27*, 46-52.
- [8] 酒井伸一, 鶴飼隆広, 浦野真弥, 高月紘, 中村一夫, 木下小百合. 都市ごみ焼却における PCDDs/DFs のマテリアルフローに関する研究. 廃棄物学会論文誌 **1998**, *9*, 123-132.
- [9] Chi, K. H.; Chang, S. H.; Chang, M. B. Reduction of dioxin-like compound emissions from a Waelz plant with adsorbent injection and a dual baghouse filter system. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 2111-2117.

- [10] Tuppurainen, K.; Halonen, I.; Ruokojarvi, P.; Tarhanen, J.; Ruuskanen, J. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review. *Chemosphere* **1998**, *36*, 1493-1511.
- [11] 三宅祐一, 加藤みか, 浦野紘平. 廃棄物焼却排ガスからの半・難揮発性有機ハロゲン化合物の排出実態. 廃棄物学会論文誌 **2005**, *16*, 245-255.
- [12] Kirby, C. S.; Rimstidt, J. D. Mineralogy and surface-properties of municipal solid-waste ash. *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 652-660.
- [13] Eighmy, T. T.; Eusden Jr., J. D.; Krzanowski, J. E.; Domingo, D. S.; Staempfli, D.; Martin, J. R.; Erickson, P. M. Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environmental Science & Technology* **1995**, *29*, 629-646.
- [14] Kida, A.; Noma, Y.; Imada, T. Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes. *Waste Management* **1996**, *16*, 527-536.
- [15] 高岡昌輝, 中塚大輔, 武田信生, 藤原健史. ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性. 廃棄物学会論文誌 **2000**, *11*, 333-342.
- [16] 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史. X 線光電子分光分析による飛灰表面上の亜鉛, 鉛, 銅の化学形態の推定. 廃棄物学会論文誌 **2001**, *12*, 102-111.
- [17] Takaoka, M.; Yamamoto, T.; Shiono, A.; Takeda, N.; Oshita, K.; Matsumoto, T.; Tanaka, T. The effect of copper speciation on the formation of chlorinated aromatics on real municipal solid waste incinerator fly ash. *Chemosphere* **2005**, *59*, 1497-1505.
- [18] Addink, R.; Olie, K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environmental Science & Technology* **1995**, *29*, 1425-1435.
- [19] 葛原俊介, 葛西栄輝. 炭素材の低温酸化に伴うダイオキシン類生成反応. 鉄と鋼 **2003**, *89*, 811-818.

- [20] 鈴木和将, 川本克也. 焼却飛灰を用いた加熱実験からのダイオキシン類生成. *環境化学* **2004**, *14*, 239-251.
- [21] Altarawneh, M.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.; Mackie, J. C. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science* **2009**, *35*, 245-274.
- [22] Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L., Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration, *Waste Management & Research* **1989**, *5*, 285-294.
- [23] Stanmore, B. R. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame* **2004**, *136*, 398-427.
- [24] Everaert, K.; Baeyens, J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere* **2002**, *46*, 439-448.
- [25] Halonen, I.; Tarhanen, J.; Ruokoarvi, P.; Tuppurainen, K.; Ruuskanen, J. Effect of catalysts and chlorine source on the formation of original chlorinated compounds. *Chemosphere* **1995**, *30*, 1261-1273.
- [26] Oberg, T.; Bergback, B.; Oberg, E. Different catalytic effects by copper and chromium on the formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in fly ash. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 3741-3746.
- [27] Stieglitz, L.; Vogg, H. Carbonaceous particles in the fly ash - A source for the formation of PCDD/PCDF in incineration process. *ISWA 88 Proceedings of 5th Int. Solid Wastes Conference* **1988**, *1*, 331-335.
- [28] 古角雅行, 釜田陽介, 倉田雅人. 排ガス処理過程におけるDXNの挙動と未燃炭素の関係 ~ 炭素の低温酸化における飛灰構成金属の触媒作用 ~. 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集 **2003**, 747-749.

- [29] 鈴木和将, 川本克也. 固体試料の加熱によるクロロベンゼン類の生成に対する塩化物および酸化物の影響. 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集 **2003**, 753-755.
- [30] Oberg, T.; Ohrstrom, T.; Bergstrom, J. Metal catalyzed formation of chlorinated aromatic compounds: A study of the correlation pattern in incinerator fly ash. *Chemosphere* **2007**, *67*, 185-190.
- [31] Oberg, T.; Bergback, B.; Filipsson, M. Catalytic effects by metal oxides on the formation and degradation of chlorinated aromatic, compounds in fly ash. *Chemosphere* **2008**, *71*, 1135-1143.
- [32] Padilla, A. M.; Corella, J.; Toledo, J. M. Total oxidation of some chlorinated hydrocarbons with commercial chromia based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *22*, 107-121.
- [33] Kang, M.; Song, M. W.; Lee, C. H. Catalytic decomposition of methylene chloride on oxidative carbon supported metal oxide catalysts - I. Cobalt oxide catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2003**, *80*, 123-129.
- [34] Moon, S. W.; Lee, G. D.; Park, S. S.; Hong, S. S. Catalytic combustion of chlorobenzene over supported metal oxide catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2004**, *10*, 661-666.
- [35] 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* **1989**, *18*, 1219-1226.
- [36] Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.; Roth, W. Carbonaceous particles in fly ash - A source for the de-novo-synthesis of organochloro compounds. *Chemosphere* **1989**, *19*, 283-290.
- [37] 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* **1990**, *20*, 1945-1952.

- [38] Gullett, B. K.; Bruce, K. R.; Beach, L. O.; Drago, A. M. Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion. *Chemosphere* **1992**, *25*, 1387-1392.
- [39] Luijk, R.; Akkerman, D. M.; Slot, P.; Olie, K.; Kapteijn, F. Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon. *Environmental Science & Technology* **1994**, *28*, 312-321.
- [40] Addink, R.; Altwicker, E. R. Role of copper compounds in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans. *Environmental Engineering Science* **1998**, *15*, 19-27.
- [41] Fermo, P.; Cariati, F.; Santacesaria, S.; Bruni, S.; Lasagni, M.; Tettamanti, M.; Collina, E.; Pitea, D. MSWI fly ash native carbon thermal degradation: A TG-FTIR study. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 4370-4375.
- [42] Weber, P.; Dinjus, E.; Stieglitz, L. The role of copper(II) chloride in the formation of organic chlorine in fly ash. *Chemosphere* **2001**, *42*, 579-582.
- [43] Hisham, M. W. M.; Benson, S. W. Thermochemistry of the Deacon process. *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 6194-6198.
- [44] Hoffman, R. V.; Eiceman, G. A.; Long, Y.-T.; Collins, M. C.; Lu, M.-Q. Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface on fly ash from municipal incinerators. *Environmental Science & Technology* **1990**, *24*, 1635-1641.
- [45] Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere* **1991**, *23*, 1255-1264.
- [46] Ryan, S. P.; Altwicker, E. R.; Understanding the role of iron chlorides in the de novo synthesis of polychlorinated dibenze-p-dioxins/dibenzofurans. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 1708-1717.
- [47] Nganai, S.; Lomnicki, S.; Dellinger, B. Ferric oxide formation of PCDD/Fs from 2-monochlorophenol. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 368-373.

- [48] Hinton, W. S.; Lane, A. M. Effect of zinc, copper, and sodium on formation of polychlorinated dioxins on MSW incinerator fly ash. *Chemosphere* **1992**, *25*, 811-819.
- [49] Chang, M.-B.; Chung, Y.-T. Dioxin contents in fly ashes of MSW incineration in Taiwan. *Chemosphere* **1998**, *36*, 1959-1968.
- [50] Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*; John Wiley and Sons: New York, **1987**.
- [51] Koningsberger, D. C.; Prins, R. *X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; John Wiley and Sons: New York, **1988**.
- [52] 宇田川康夫編. X線吸収微細構造 XAFSの測定と解析. 学術出版センター **1993**.
- [53] 太田俊明編. X線吸収分光法 - XAFSとその応用 -. アイピーシー **2002**.
- [54] 田中庸裕, 山下弘巳. 固体表面キャラクタリゼーションの実際 - ナノ材料に利用するスペクトロスコピー -. 講談社 **2005**.
- [55] Chen, J. G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds. *Surface Science Reports* **1997**, *30*, 1-152.
- [56] Farquar, G. R.; Alderman, S. L.; Poliakov, E. D.; Dellinger, B. X-ray spectroscopic studies of the high temperature reduction of Cu(II)O by 2-chlorophenol on a simulated fly ash surface. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 931-935.
- [57] Takaoka, M.; Shiono, A.; Nishimura, K.; Yamamoto, T.; Uruga, T.; Takeda, N.; Tanaka, T.; Oshita, K.; Matsumoto, T.; Harada, H. Dynamic change of copper in fly ash during de novo synthesis of dioxins. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 5878-5884.
- [58] Takaoka, M.; Shiono, A.; Yamamoto, T.; Uruga, T.; Takeda, N.; Tanaka, T.; Oshita, K.; Matsumoto, T.; Harada, H. Relationship between dynamic change of copper and dioxin generation in various fly ash. *Chemosphere* **2008**, *73*, S78-S83.

- [59] Struis, R. P. W. J.; Ludwig, C.; Lutz, H.; Scheidegger, A. M. Speciation of zinc in municipal solid waste incineration fly ash after heat treatment: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 3760-3767.
- [60] Takaoka, M.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Takeda, N.; Oshita, K.; Uruga, T. Direct speciation of lead, zinc and antimony in fly ash from waste treatment facilities by XAFS spectroscopy. *Physica Scripta* **2005**, *T115*, 943-945.
- [61] Zhu, F.; Takaoka, M.; Shiota, K.; Oshita, K.; Kitajima, Y. Chloride chemical form in various types of fly ash. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 3932-3937.
- [62] Shah, P.; Strezov, V.; Nelson, P. F. X-Ray absorption near edge structure spectrometry study of nickel and lead speciation in coals and coal combustion products. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1518-1525.
- [63] Hsiao, M. C.; Wang, H. P.; Yang, Y. W. EXAFS and XANES studies of copper in a solidified fly ash. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 2532-2535.
- [64] Tian, S.; Yu, M.; Wang, W.; Wang, Q.; Wu, Z. Investigating the speciation of copper in secondary fly ash by X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 9084-9088.
- [65] 高岡昌輝, 谷垣信宏, 武田信生, 藤原健史. 粒径別に分画した飛灰におけるポリ塩化ビフェニルおよびクロロベンゼン類の再合成挙動. 廃棄物学会論文誌 **2004**, *15*, 336-346.
- [66] 高管卓三, 井上毅, 大井悦雅. 各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法. 環境化学 **1995**, *5*, 647-675.
- [67] (社)産業環境管理協会発行, 公害防止の技術と法規編集委員会編. 公害防止の技術と法規3版. 丸善 **2001**
- [68] Myneni, S. C. B. Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material. *Science* **2002**, *295*, 1039-1041.

- [69] Kikkawa, S.; Kanamaru, F.; Koizumi, M. Preparation and properties of intercalation compounds FeOCl (organic compounds)_{1/n}. *Physica B & C* **1981**, *105*, 249-252.
- [70] Kauzlarich, S. M.; Teo, B. K.; Averill, B. A. Extended x-ray absorption fine-structure and powder x-ray-diffraction study of feocl intercalated with tetrathiafulvalene and related molecules. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 1209-1215.
- [71] Addink, R.; Espourteille, F.; Altwicker, E. R. Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 3356-3359.
- [72] 柳井久江. エクセル統計実用多変量解析編. OMS **2005**.
- [73] 永田靖. 統計学のための数学入門30講. 朝倉出版 **2005**.
- [74] 大野高裕. 多変量解析入門 - 自由自在に使いこなすコツ -. 同友館 **1998**.
- [75] 神鷲敏弘. データマイニング分野のクラスタリング手法(1) - クラスタリングを使ってみよう! -. 人工知能学会誌 **2003**, *18*, 59-65.
- [76] 池上博. 階層的クラスタ分析 (Hierarchical Cluster Analysis) . June, 20, 2009. <http://puh.web.infoseek.co.jp/clusterhp1.htm>
- [77] Ward, J. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association* **1963**, *58*, 236-244.
- [78] Qian, Y.; Zheng, M.; Liu, W.; Ma, X.; Zhang, B. Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol. *Chemosphere* **2005**, *60*, 951-958.
- [79] Stach, J.; Pekaarek, V.; Endrst, R.; Hetflejs, J. Dechlorination of hexachlorobenzene on MWI fly ash. *Chemosphere* **1999**, *39*, 2391-2399.
- [80] Stach, J.; Pekarek, V.; Grabic, R.; Lojkasek, M.; Pacakova, V. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins and benzofurans on fly ash. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1881-1887.

- [81] Vogg, H.; Stieglitz, L. Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere* **1986**, *15*, 1373-1378.
- [82] Hagenmaier, H.; Kraft, M.; Brunner, H.; Haag, R. Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environmental Science & Technology* **1987**, *21*, 1080-1084.
- [83] Hagenmaier, H.; Lindig, C.; She, J. Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources. *Chemosphere* **1994**, *29*, 2163-2174.
- [84] Lundin, L.; Marklund, S. Distribution of mono to octachlorinated PCDD/Fs in fly ash from a municipal solid-waste incinerator. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 1245-1250.
- [85] Buser, H. R.; Dolezal, I. S.; Wolfensberger, M.; Rappe, C. Polychlorodibenzothiophenes, the sulfur analogs of the polychlorodibenzofurans identified in incineration samples. *Environmental Science & Technology* **1991**, *25*, 1637-1643.
- [86] Asada, S.; Matsushita, H.; Morita, M.; Hamada, Y. Determination of chlorodibenzodioxins and chlorodibenzofurans discharged from several municipal incinerators in Japan. *Chemosphere* **1987**, *16*, 1907-1910.
- [87] Kuykendal, W. B.; Lamason, W. H.; Miles, A. J.; Keating, M. H. Ash data from combustion sources: results of tier 4 of the national dioxin study. *Chemosphere* **1989**, *18*, 1227-1234.
- [88] Altwicker, E.R., Milligan, M.S., Formation of dioxins: Competing rates between chemically similar precursors and de novo reactions, *Chemosphere* **1993**, *27*, 301-307.
- [89] Anderson, D.; Fisher, R. Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources. *Chemosphere* **2002**, *46*, 371-381.

- [90] Cieplik, M. K.; Carbonell, J. P.; Munoz, C.; Baker, S.; Kruger, S.; Liljelind, P.; Marklund, S.; Louw, R. On dioxin formation in iron ore sintering. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 3323-3331.
- [91] Griffin R. D. A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion. *Chemosphere* **1986**, *15*, 1987-1990.
- [92] Gullett, B. R.; Bruce, K. R.; Beach, L. O. Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors. *Environmental Science & Technology* **1992**, *26*, 1938-1943.
- [93] Raghunathan, K.; Gullett, B. R. Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation. *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, 1827-1834.
- [94] Buekens, A.; Huang, H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. *Journal of Hazardous Materials* **1998**, *62*, 1-33.
- [95] Malcolm, H. M.; Howe, P. D.; Dobson, S. Chlorobenzenes Other than hexachlorobenzene: environmental aspects. World Health Organization. *Concise International Chemical Assessment Document (CICAD)* **2003**, *60*.
- [96] World Health Organization. Indoor air quality: Organic pollutants, *EURO Reports & Studies* **1989**, *111*.
- [97] Rathbun, R. E. Transport, behavior, and fate of volatile organic compounds in streams. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2000**, *30*, 129-295.
- [98] Oliver, B. G.; Nicol, K. D. Chlorobenzenes in sediments, water, and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie, and Ontario. *Environmental Science & Technology* **1982**, *16*, 532-536.
- [99] Zimmermann, R.; Heger, H. J.; Blumenstock, M.; Dorfner, R.; Schramm, K.-W.; Boesl, U. Kettrup, A. On-Line measurement of chlorobenzene in waste incineration

- flue gas as a surrogate for the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (I-TEQ) using mobile resonance laser ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, *13*, 307-314.
- [100] Kuribayashi, S.; Yamakoshi, H.; Danno, M.; Sakai, S.; Tsuruga, S.; Futami, H.; Morii, S. VUV single-photon ionization ion trap time-of-flight mass spectrometer for on-line, real-time monitoring of chlorinated organic compounds in waste incineration flue gas. *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 1007-1012.
- [101] Heger, H. J.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Beckmann, M.; Griebel, H.; Kettrup, A.; Boesl U. On-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 46-57.
- [102] Ferge, T.; Maguhn, J.; Hafner, K.; Muhlberger, F.; Davidovic, M.; Warnecke, R.; Zimmermann, R. On-line analysis of gas-phase composition in the combustion chamber and particle emission characteristics during combustion of wood and waste in a small batch reactor. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 1393-1402.
- [103] Oudejans, L.; Touati, A.; Gullett, B. K. Real-Time, On-line characterization of diesel generator air toxic emissions by resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 2517-2524.
- [104] Welthagen, W.; Schnelle-Kreis, J.; Zimmermann, R. Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography?time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter. *Journal of Chromatography A* **2003**, *1019*, 233-249.
- [105] 鶴我薫典, 二見博, 山越英男, 団野実, 山下一郎, 栗林志頭真. 真空紫外光-イオントラップ/イオン化TOFMSによるごみ焼却炉排出ガス中のダイオキシン前駆体TCBのリアルタイム計測. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **2004**, *52*, 295-300.

- [106] FEFF Project Home Page. December, 14, 2009.
<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- [107] Burns, P. C.; Hawthorne, F. C. Tolbachite, CuCl_2 , the first example of Cu^{2+} octahedrally coordinated by Cl. *American Mineralogist* **1993**, *78*, 187-189.
- [108] Asbrink, S.; Norrby, L. J. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d. 's. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1970**, *26*, 8-15.
- [109] Stern, E. A. Number of relevant independent points in x-ray absorption fine-structure spectra. *Physical Review B* **1993**, *48*, 9825-9827.
- [110] Sevillano, E.; Meuth, H.; Rehr, J. J. Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monatomic crystals. *Physical Review B* **1979**, *20*, 4908-4911.
- [111] 平林真, 岩崎博共訳. X線結晶学の基礎. 丸善 **1973**.
- [112] 高良和武編. 実験物理学講座 20 X線回折. 共立出版 **1988**.
- [113] 山中高光. 粉末X線回折による材料分析. 講談社 **1993**.
- [114] Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W.; Frevel, L. K. Chemical analysis by X-Ray diffraction. *Industrial and Engineering Chemistry (Analytical Edition)*, **1938**, *10*, 457-512.
- [115] 野村正勝ら訳. 有機化学のためのスペクトル解析法 - UV, IR, NMR, MS の解説と演習 - . 化学同人 **2000**, 27-59.
- [116] Wikstrom, E.; Ryan, S.; Touati, A.; Telfer, M.; Tabor, D.; Gullett, B. K. Importance of chlorine speciation on de novo formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 1108-1113.
- [117] Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides. *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, *12*, 33-47.

- [118] McKee, D. W. Metal oxides as catalysts for the oxidation of graphite. *Carbon* **1970**, *8*, 623-635.
- [119] Fangmark, I.; Stromberg, B.; Berge, N.; Rappe, C. Influence of postcombustion temperature profiles on the formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a pilot incinerator. *Environmental Science & Technology* **1994**, *28*, 624-629.
- [120] Addink, R.; Olie, K. Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash. *Environmental Science & Technology* **1995**, *29*, 1586-1590.
- [121] Sharkey, J. B.; Lewin, S. Z. Thermochemical properties of the copper(II) hydroxy-chlorides. *Thermochimica Acta* **1972**, *3*, 189-201.
- [122] Takahashi, Y.; Kanai, Y.; Kamioka, H.; Ohta, A.; Maruyama, H.; Song, Z.; Shimizu, H. Speciation of sulfate in size-fractionated aerosol particles using sulfur K-edge X-ray absorption near-edge structure. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 5052-5057.
- [123] Wilke, M.; Farges, F.; Petit, P. E.; Brown, G. E.; Martin, F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* **2001**, *86*, 714-730.
- [124] Schroth, A. W.; Crusius, J.; Sholkovitz, E. R.; Bostick, B. C. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean. *Nature Geoscience* **2009**, *2*, 337-340.
- [125] Webb, S. M. SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Physica Scripta* **2005**, *T115*, 1011-1014.
- [126] Slowey, A. J.; Johnson, S. B.; Rytuba, J. J.; Brown, G. E. Role of organic acids in promoting colloidal transport of mercury from mine tailings. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 7869-7874.
- [127] Ressler, T.; Wong, J.; Roos, J.; Smith, I. L. Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl)manganese

- tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 950-958.
- [128] Manceau, A.; Marcus, M. A.; Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Sciences.* **2002**, *49*, 341-428.
- [129] Malinowski, E. R. Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix. *Analytical Chemistry* **1977**, *49*, 612-617.
- [130] 日本表面科学会編. X線光電子分光法. 丸善 **1998**, 1-50.
- [131] Savitzky, A.; Golay, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 1627-1639.
- [132] Sinfelt, J. H.; Via, G. H.; Lytle, F. W. Application of EXAFS in catalysis. Structure of bimetallic cluster catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1984**, *26*, 81-140.

謝辞

本研究は京都大学工学部地球工学科環境コースの学部四回生当時に配属された環境デザイン工学講座において与えて頂いた研究課題を、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻における同講座での博士前期後期課程での期間を経て、内容を発展させてまとめたものです。博士学位論文の完成に到るまで、多くの方々のご理解、ご援助を賜りました。以下、感謝の気持ちを込めて、簡単ではありますがお名前とお世話になった内容を列挙し、謝辞に代えさせていただきます。

森澤眞輔教授（京都大学）には本論文の主査として、また、博士後期課程の間ご指導頂きました。

酒井伸一教授（京都大学）、米田稔教授（京都大学）には副査としてご指導頂きました。

高岡昌輝准教授（京都大学）には学部、博士前後期課程の全期間において研究テーマに関する直接の指導教諭としてご指導頂きました。

武田信生教授（当時・京都大学、現・立命館大学）は学部、博士前期課程の期間にご指導頂きました。

山本孝准教授（徳島大学）にはXAFS測定・解析に関してのご指導を頂きました。

大下和徹助教（京都大学）、松本忠生助教（当時・京都大学）、水野忠雄助教（京都大学）には研究やゼミにおいてご指導頂きました。

塩田憲司技術員（京都大学）には実験機器の測定に際して技術指導をして頂きました。

同研究室の谷野佑太様は特に第5章に関する多くの実験を共同で研究してくださいました。服部成真様、藤永泰佳様は本論文の発展的テーマである抑制剤の研究に関して協力を頂きました。

塩野淳弘様、小松 Jenny 清香様には研究の初期においてお世話になりました。他にも、ここでは書ききれないほど大勢の研究室の学生、先輩の皆様にお世話になりました。

SPring-8での放射光実験において、宇留賀朋哉博士（BL01B1）、谷田肇博士

(BL01B1)、加藤和男博士(BL28B2)、加藤健一博士(BL02B2)、高田昌樹博士(BL02B2)、寺村健太郎助教(京都大学)、田中庸裕教授(京都大学)のお世話になりました。

Photon Factoryでの放射光実験において、野村昌治博士(BL-9A)、稲田康宏博士(当時・BL-9A、現・立命館大学)、北島義典博士(BL-11B)のお世話になりました。

VUV-SPI-IT-TOFMS測定に際して、三菱重工業(株)の仙波範明様、鶴我薫典様、雫石広悦様にお世話になりました。菱日エンジニアリング(株)ではダイオキシン類を委託分析して頂きました。

最後に、学生生活を支えてくれた方々の名前を以下に挙げ、感謝の意を表します。

庄司諭史様、山川智子様、藤森広志様、藤森宰子様

研究業績

査読付き論文

- 1) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Takeda, N. Influence of Cu, Fe, Pb and Zn Chlorides and Oxides on Formation of Chlorinated Aromatic Compounds in MSWI Fly Ash. *Environmental Science & Technology* 43, pp.8053-8059, 2009.
- 2) **Fujimori, T.**; Takaoka, M. Direct Chlorination of Carbon by Copper Chloride in a Thermal Process. *Environmental Science & Technology* 43, pp.2241-2246, 2009.
- 3) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Morisawa, S. Chlorinated Aromatic Compounds in a Thermal Process Promoted by Oxychlorination of Ferric Chloride. *Environmental Science & Technology* accepted.
- 4) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Tanino, Y.; Oshita, K.; Morisawa, S. A Metal Mixture Lowers the Reaction Temperature of Copper Chloride as Shown Using In Situ Quick XAFS. *Journal of Physics: Conference Series* 190, 012183, 2009.
- 5) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Kato, K.; Oshita, K.; Takeda, N. Observing Copper Chloride during Dioxin Formation Using Dispersive XAFS. *X-ray Spectrometry* 37, pp.210-214, 2008.
- 6) **Fujimori, T.**; Tanino, Y.; Takaoka, M.; Morisawa, S. Chlorination Mechanism of Carbon during Dioxins Formation by Cl-K Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure. *Bunseki Kagaku* 58, pp.221-229, 2009.
- 7) Takaoka, M.; **Fujimori, T.**; Shiono, A.; Yamamoto, T.; Takeda, N.; Oshita, K.; Uruga, T.; Sun, Y.; Tanaka, T. Formation of Chlorinated Aromatics in Model Fly Ashes Using Various Copper Compounds. *Chemosphere* submitted. (Corresponding author)

国際会議における発表

- 1) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Tanino, Y.; Oshita, K.; Morisawa, S. A Metal Mixture Lowers the Reaction Temperature of Copper Chloride as Shown Using In Situ

- Quick XAFS. *14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*. Camerino, Italy, Jul. 2009.
- 2) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Tanino, Y.; Oshita, K.; Morisawa, S. Reaction Temperature of Copper Chloride in Metal-Mixture Fly Ash during Dioxins Formation by Using In Situ Quick XAFS. *The 17th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment*, Kyoto, Japan, Oct. 2009; *Proceedings* pp.406-471.
 - 3) Takaoka, M.; **Fujimori, T.**; Oshita, K.; Shiota, K.; Tanida, H.; Morisawa, S. Determination of Catalytic Reaction with Copper during Dioxin Formation. *The 15th Joint Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment*, Toyohashi, Japan, Sep. 2008; *Proceedings* pp.341-347.
 - 4) Takaoka, M.; **Fujimori, T.**; Oshita, K.; Shiota, K.; Tanida, H.; Morisawa, S. Determination of Catalytic Reaction with Copper during Dioxin Formation. *Dioxin 2008 International Symposium*, Birmingham, UK, Aug. 2008; *Organohalogen Compounds* 70, pp.2260-2263.
 - 5) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Kato, K.; Oshita, K.; Takeda, N. Understanding Atacamite as a Copper Catalyst for de Novo Synthesis by Heating Experiment and Dispersive XAFS. *Dioxin 2007 International Symposium*, Tokyo, Japan, Sep. 2007; *Organohalogen Compounds* 69, pp.319-322.
 - 6) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Oshita, K.; Takeda, N.; Yamamoto, T.; Kato, K.; Tanaka, T. Formation of Dioxins in Model Fly Ash Using Atacamite. *4th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control (4th i-CIPEC)*, Kyoto, Japan, Sep. 2006; *Proceedings of the 4th i-CIPEC* pp.656-658.
 - 7) **Fujimori, T.**; Takaoka, M.; Oshita, K.; Takeda, N.; Yamamoto, T.; Kato, K.; Tanaka, T. Dynamic Change of Copper Chloride in Model Fly Ash Using in situ DXAFS Experiment. *The 9th-10th Joint Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment*, Kunming, China, Oct. 2005; *Proceedings* pp.341-347.

国内学会・シンポジウム等における発表

- 1) 藤森崇, ダイオキシン類生成時における飛灰中金属の相互作用. SPring-8 萌芽的研究支援ワークショップ, 東京, 9月1日; 受賞講演, SPring-8シンポジウム・SPring-8産業利用報告会合同コンファレンス, 東京, 9月3日, 2009.
- 2) 滝本陽一, 高岡昌輝, 大下和徹, 塩田憲司, 森澤眞輔, 水野忠雄, 藤森崇. 熔融スラグ中PbおよびCaの化学形態とPbの溶出特性の関係について. 廃棄物資源循環学会, 第20回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.375-376, 名古屋, 9月, 2009.
- 3) 藤森崇, 高岡昌輝, 大下和徹, 塩野淳弘, 武田信生. 飛灰加熱時の排ガス中クロロベンゼン類のリアルタイム変化. 廃棄物資源循環学会, 第19回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 585-587, 京都, 11月, 2008.
- 4) 谷野佑太, 藤森崇, 高岡昌輝, 大下和徹, 森澤眞輔. 模擬飛灰での芳香族塩素化合物生成における重金属塩化物の相互作用. 廃棄物資源循環学会, 第19回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.579-581, 京都, 11月, 2008.
- 5) 藤永泰佳, 藤森崇, 服部成真, 高岡昌輝, 森澤眞輔, 大下和徹. アルカリ剤添加による飛灰上でのダイオキシン類生成抑制. 廃棄物資源循環学会, 第19回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.884-886, 京都, 11月, 2008.
- 6) 藤森崇, 高岡昌輝. 有機塩素化合物生成時に炭素塩素化を触媒する銅の存在. 日本材料学会, 第52回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集, pp.212-213, 京都, 10月, 2008.
- 7) 藤森崇, 高岡昌輝, 武田信生, 山本孝, 加藤和男. 塩化銅模擬飛灰中における銅の化学形態変化に関するDXAFSによるin situ昇温実験. 廃棄物資源循環学会, 第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.839-841, 仙台, 11月, 2004.