

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=臭素系ダイオキシン類生成および排出抑制に関する基礎的研究

国庫補助金精算所要額(円)=41,577,000

研究期間(西暦)=2002-2005

研究年度(西暦)=2002-2004

代表研究者名=中村 崇(東北大学)

共同研究者名=柴田悦郎(東北大学) 川本克也(国立環境研究所) 倉持秀敏(国立環境研究所)

研究目的=本研究は臭素系ダイオキシン類および類縁化合物の物理化学パラメータの測定・計算を行い、焼却処理過程や循環廃棄過程からの環境中の臭素系ダイオキシンおよび類縁化合物の排出防止対策の科学的基盤を、具体的には臭素系難燃剤および類縁化合物の蒸気圧、融解エンタルピー、および融点、水の溶解度、1-オクタノール/水分配係数およびヘンリー定数を測定する。また量子化学計算により、臭素化ダイオキシン類全異性体および339種臭素化塩素化ダイオキシン類異性体、242種臭素系難燃剤化合物異性体の熱力学データを計算し、計算熱力学データを用いて、廃棄物焼却排ガス中臭素系ダイオキシン類生成挙動に関する詳細な熱力学的検討を行う。

研究方法=【蒸気圧測定】クヌッセンセル法より蒸気圧を測定。測定化合物は以下の通りである。プロモジフェニルエーテル類(4-MoBDE, 4,4'-DiBDE, DecaBDE)、プロモフェノール類(2,4-DiBPh, 2,4,6-TrBPh, PeBPh)、プロモベンゼン類(1,2,4-TrBBz, 1,2,4,5-TeBBz, HxBBz)、テトラプロモビスフェノール A (TBBPA)、八臭素化ダイオキシン(OBDD)。

【融解エンタルピーおよび融点測定】示差熱分析装置(DSC)を用いて4,4'-DiBDE, DeBDE, 2,4-DBPh, 2,4,6-TBPh, PeBPh, 1,2,4-TBBz, 1,2,4,5-TBBz, HxBBz, TBBPAの融解エンタルピーおよび融点を測定。

【熱力学データの計算】比熱標準生成エンタルピーおよびエントロピーの熱力学データの計算を密度汎関数法より行う。計算対象は臭素化ダイオキシン類(PBDD/Fs)全異性体、339種臭素化塩素化ダイオキシン類(PBCDD/Fs)、242種臭素系難燃剤化合物異性体。

【燃焼排ガス中の生成挙動に関する熱力計算】臭素系ダイオキシン類の熱力学データを用いて多成分平衡熱力学計算ソフトウェア FactSageにより、廃棄物燃焼排ガス中における臭素系ダイオキシン類の生成を熱力学的に検討。

【水の溶解度および1-オクタノール/水分配係数】フラスコ法、ジェネレータカラム法およびHPLC法を用いて4,4'-DiBDE, 2,2',4,4'-TeBDE, 2,2',4,4',5-PeBDE, 2,2',4,4',5,5'-HxBDE、DecaBDE, 4-MoBPh, 2,4-DiBPh, 2,4,6-TrBPh, PeBPh, 1,4-DiBBz, 1,2,4-TrBBz, 1,2,4,5-TeBBz, HxBBz, TBBPA、ヘキサプロモシクロドデカン(HBCD)の水溶解度および1-オクタノール/水分配係数を測定。

【UNIFAC モデルの有機臭素化合物の拡張】 UNIFAC モデルを用いて得られた水の溶解度と1-オクタノール/水分配係数の実測データから Br-H₂O 間および Br-ACOH 間の UNIFAC パラメータを決定した

【運命予測による環境挙動の計算】本研究で得られた有機臭素化合物の物理化学パラメータをマルチメディア型運命予測モデルに適用した

結果と考察【蒸気圧測定】以下蒸気圧の温度依存性より得られた昇華エンタルピーを示す

DecaBDE ($\Delta H_{\text{Sub}}=144.80\text{KJ/mol}$) 2,4-DiBPh ($\Delta H_{\text{Sub}}=75.11\text{KJ/mol}$) 2,4,6-TrBPh ($\Delta H_{\text{Sub}}=90.55\text{KJ/mol}$) PeBPh ($\Delta H_{\text{Sub}}=111.10\text{KJ/mol}$) 1,2,4-TrBBz ($\Delta H_{\text{Sub}}=77.94\text{KJ/mol}$) 1,2,4,5-TeBBz ($\Delta H_{\text{Sub}}=94.14\text{KJ/mol}$) HxBBz ($\Delta H_{\text{Sub}}=113.67\text{KJ/mol}$)

【融解エンタルピーおよび融点測定】以下測定された融解エンタルピーおよび融点を示す

4,4'-DiBDE ($\Delta H_{\text{fus}}=20.77\text{ kJ/mol}$, $T_m=330.36\text{ K}$) DeBDE ($\Delta H_{\text{fus}}=43.58\text{ kJ/mol}$, $T_m=576.03\text{ K}$) 2,4-DiBPh ($\Delta H_{\text{fus}}=20.26\text{ kJ/mol}$, $T_m=309.38\text{ K}$) 2,4,6-TrBPh ($\Delta H_{\text{fus}}=22.67\text{ kJ/mol}$, $T_m=358.66\text{ K}$) PeBPh ($\Delta H_{\text{fus}}=15.72\text{ kJ/mol}$, $T_m=494.54\text{ K}$) 1,2,4-TrBBz ($\Delta H_{\text{fus}}=17.85\text{ kJ/mol}$, $T_m=314.21\text{ K}$) 1,2,4,5-TeBBz ($\Delta H_{\text{fus}}=26.78\text{ kJ/mol}$, $T_m=453.12\text{ K}$) HxBBz ($\Delta H_{\text{fus}}=30.52\text{ kJ/mol}$, $T_m=598.09\text{ K}$) TBBPA ($\Delta H_{\text{fus}}=31.16\text{ kJ/mol}$, $T_m=452.06\text{ K}$)

【熱力学データの計算】臭素化ダイオキシン類 (PBDD/Fs) 全異性体 339 種臭素化塩素化ダイオキシン類 (PBCDD/Fs) 242 種の臭素系難燃剤化合物異性体 (TBBPA, PBDEs, HBCD, BPhs, PBBzs) の標準生成エンタルピー、エントロピー、および 298K から 1500K の比熱を密度汎関数法により計算した

【燃焼排ガス中の生成挙動に関する熱力計算】多成分平衡熱力学計算により、廃棄物焼却排ガス組成における臭素系ダイオキシン類の生成挙動を検討した結果、臭素系ダイオキシン類生成に関与する温度、雰囲気ガスの影響と熱力学的傾向を把握した

【水溶解度および1-オクタノール/水分配係数】298Kの水の溶解度はBPhsが17.4g/L ~ 0.123mg/L、BBzsが7.4mg/L ~ 0.110 μg/L、PBDEsが216 μg/L ~ 0.0504 μg/Lと、TBBP-AとHBCDの溶解度はそれぞれ約170 μg/Lと約20 μg/Lであり、分子内の臭素数が増加すると溶解度が約一桁減少した。温度条件を変えた溶解度測定から溶解度の温度依存性を明らかにするとともに、融解エンタルピーと融点から活量係数を決定し、その活量係数を無限希釈活量係数と仮定し、ヘンリー一定数を導出した

298Kにおける1-オクタノール/水分配係数はBPhsが2.62 ~ 5.30、BBzsが3.62 ~ 6.07、PBDEsが5.86 ~ 8.05と、TBBP-Aの分配係数は6.53であり、分子内の臭素数の増加とともに分配係数は大きくなった

さらに一連の結果から、臭素数が増加した場合、PBDEの水の溶解度はBPhsや2-3臭素化BBzsよりも数桁以上低く、PBDEsの分配係数はBBzsやBPhsよりも二桁高くなった。PBDEsのヘンリー一定数はBBzsよりも一桁以上低く、BPhsよりも一桁高い

【UNIFAC モデルの有機臭素化合物の拡張】本研究で蓄積された実測データから新たに Br-H₂O 間および Br-ACOH 間の UNIFAC パラメータを決定し、UNIFAC パラメータによる計算値と実測値とを比較し、定量的に一致し、本研究は有機臭素化合物拡張した UNIFAC モデルの有用性を示した。この UNIFAC モデルを用いて 2,3,7,8-T4BDD の水の溶解度および1-オクタノール/水分配係数の推算を試みた

【運命予測による環境挙動の計算】上記の物理化学パラメータをマルチメディア型運命予測モデルに適用し、臭素系難燃剤類ならびに 2,3,7,8-T4BDD の環境排出後の挙動を解析した

結論=蒸気圧関はクヌッセンセル法より 4-MoBDE,4,4'-DiBDE,DecaBDE,2,4-DiBPh,2,4,6-TrBPh,PeBPh,1,2,4-TrBBz,1,2,4,5-TeBBz,HxBBz,TBBPA,OBDD を測定した熱力学データに関しては4,4'-DiBDE,DeBDE,2,4-DBPh,2,4,6-TBPh,PeBPh,1,2,4-TBBz,1,2,4,5-TBBz,HxBBz,TBBPAの融解エンタルピーおよび融点を測定さらにPBDD/Fs 全異性体 339 種,PBCDD/Fs 242 種臭素系難燃剤化合物異性体 (TBBPA,PBDEs,HBCD,PBPhs,PBBzs)の標準生成エンタルピー、エントロピーおよび298Kから1500Kの比熱を密汎関数法計算による成分平衡熱力学計算により燃焼排ガス中における臭素系ダイオキシン類の生成挙動に関して温度、雰囲気ガスの影響を熱力学的に考察した

上記の臭素系難燃剤類の水に対する溶解度 (17.4g/L ~ ng/L 以下)と1-オクタノール / 水分配係数の測定 (2.62 ~ 8.05まで)を行い、物理化学特性を考察するために溶解度データと熱物性値から活量係数およびヘンリー定数の導出を行った。また得られた実測データを用いてUNIFACモデルを有機臭素化合物へ適用できるようにUNIFACパラメータを拡張するために運命予測モデルで臭素系難燃剤類および臭素系ダイオキシン類の環境動態を評価した