

・ 研究課題名

ダイオキシン類汚染底質の間接加熱処理に伴うダイオキシン類の除去挙動に関する研究

・ 研究番号 = K1820, K1937

・ 国庫補助金精算所要額 (円) = 12,302,000-

・ 研究期間 (西暦) = 2006-2007

・ 代表研究者名 = 細見 正明 (東京農工大学大学院共生科学技術研究部・環境化学工学)

・ 共同研究者名 = なし

・ 研究目的

間接加熱処理法は、ダイオキシン類汚染土壌を無害化できる技術として注目されている。これまで環境省により実証試験等が行われ、特に能勢町土壌等では環境基準値を十分に下回るまで汚染土壌を浄化できる事が示された。但し間接加熱処理法では、加熱分解過程でダイオキシン類の分解が認められるものの、少量ではあるが発生する排ガスに含まれるダイオキシン類を確実に処理する必要があった。当然のことながら、汚染底質の無害化にあたって、新たなダイオキシン類の生成を伴う事は望ましくない。

しかし申請者らは、河川や港湾底質を間接加熱処理した際にダイオキシン類の一種である PCDFs が副生成する事を確認した。例として 10%酸素雰囲気下、450℃にて能勢町土壌及び田子の浦港底質を 5 分間間接加熱処理した際の結果を図 1 に示す。なお、加熱処理後の実測濃度は、間接加熱処理後の底質と反応管及びトラップから回収したダイオキシン類の総量を、土壌・底質 g 当たりに換算した数値である。

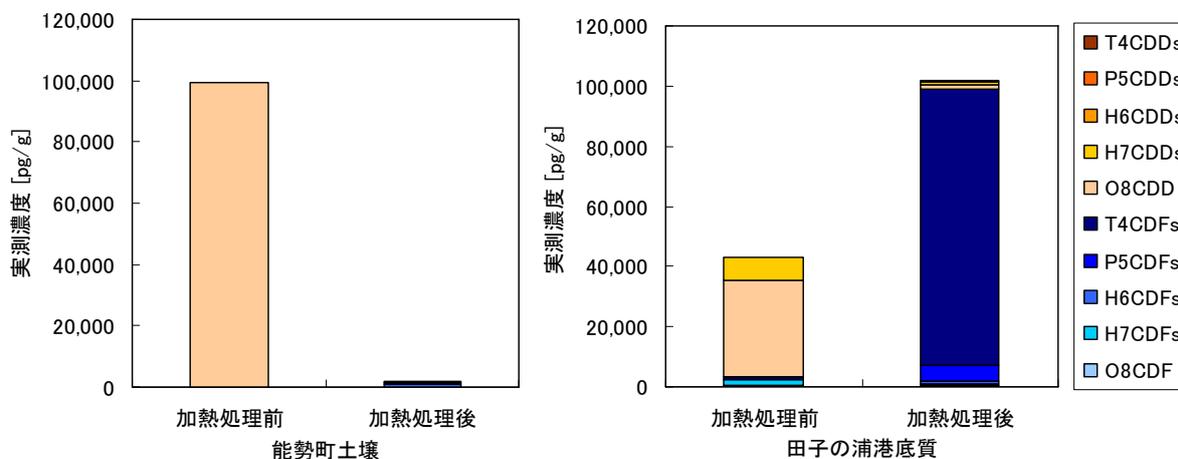


図 1 加熱処理前後の PCDD/Fs 実測濃度

図 1 から分かるように、焼却由来のダイオキシン類を含む能勢町土壌では、間接加熱処理による高いダイオキシン類除去効果が確認された。同様に焼却由来のダイオキシン類を含む首都圏中央連絡自動車道の土壌や、ペンタクロロフェノール由来のダイオキシン類を含む富岩運河底質を処理した結果、実測濃度で 99% 以上分解されたことも認められた。

これに対し、PCBs や他の有機塩素化合物を含む田子の浦港、神崎川、横十間川底質の処理では、PCDDs の分解が認められたものの、T4CDFs や P5CDFs 等 PCDFs の顕著な増加が認められた。これより、これら河川や港湾の底質には PCDFs の副生成原因となる前駆体が含まれている可能性が示唆された。前駆体としては第一に PCBs が、他にクロロフェノール類、クロロベンゼン類、多環芳香族炭化水素が考えられた。

そこで本研究では、PCDFs の副生成が認められたダイオキシン類汚染底質について、PCDFs が生成する条件を把握し、その生成経路を明らかにする。これらを基にダイオキシン類汚染底質を安全確実に間接加熱処理する為の条件を見出す事を最終的な目的とする。

## ・研究方法

上記目的を達成する為、本研究では以下の 4 つの実験を柱として検討を行った。

### ①ダイオキシン類汚染底質の適切な処理条件の検討

本実験では、PCDFs の副生成が認められている田子の浦港底質を処理対象として、ベンチスケールの実験（底質処理量：10 kg/h）を行った。試験には加熱炉が直列に 2 段備え付けられている装置を使用した（図 2）。処理条件は以下の表 1 に示す通りである。DXNs の分析は処理前底質、2 段処理後底質、排気ガスについて行い、この結果を基に適切な処理条件の検討を行った。

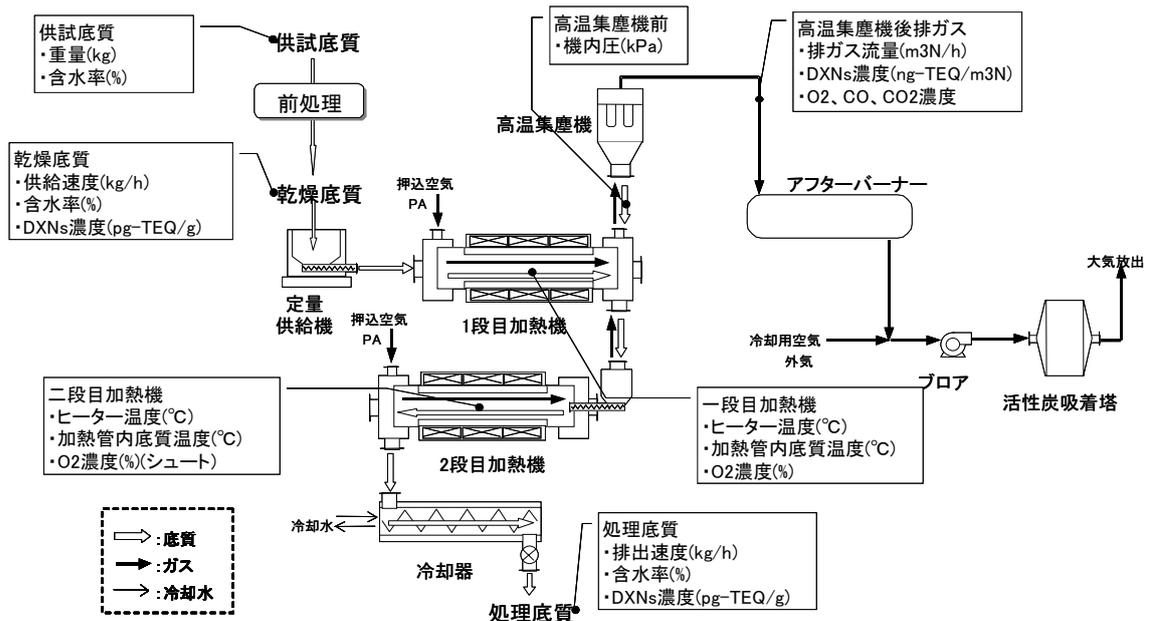


図 2 実験装置概略図

なお試料は『ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル<sup>1)</sup>』（平成 12 年 3 月，環境庁水質保全局水質管理課（当時））の内容に準拠して前処理を行い、高分解能 GC/MS にてダイオキシン類の分析を行った。以下同様である。

表 1 実験条件

項目		単位	Run1	Run2	Run3
供給速度		kg/h	10		
処理段数		—	2段処理		
1段目	加熱管内底質温度	°C	450	550	650
	滞留時間	min	20		
	押し込み空気量	m <sup>3</sup> N/h	3.0		
2段目	加熱管内底質温度	°C	450	550	650
	滞留時間	min	20		
	押し込み空気量	m <sup>3</sup> N/h	3.0		
高温集塵機温度		°C	500		

②PCDFs 前駆体の検討（PCBs 添加実験）

本実験では PCDFs の副生成が確認された底質の特徴に基づき、PCDFs の前駆体について検討を行った。PCDFs の副生成が認められた底質を分析し、顕著に含まれていた物質があれば、それが副生成に寄与している可能性がある。当研究室におけるこれまでのスクリーニング結果から、前駆体としては PCBs が有力視されている。そこで本実験では、田子の浦港底質に別途 PCBs（KC300）を添加し、このサンプルに間接加熱処理を施して、PCDFs の副生成量について評価を行った。なおダイオキシン類の分析は加熱処理後の『試料』と、トラップ管及び実験装置内で回収した『排ガス分』の 2 サンプルについて各々行った。以下の図 3 に実験装置の概略図を、表 2 に実験条件を示す。

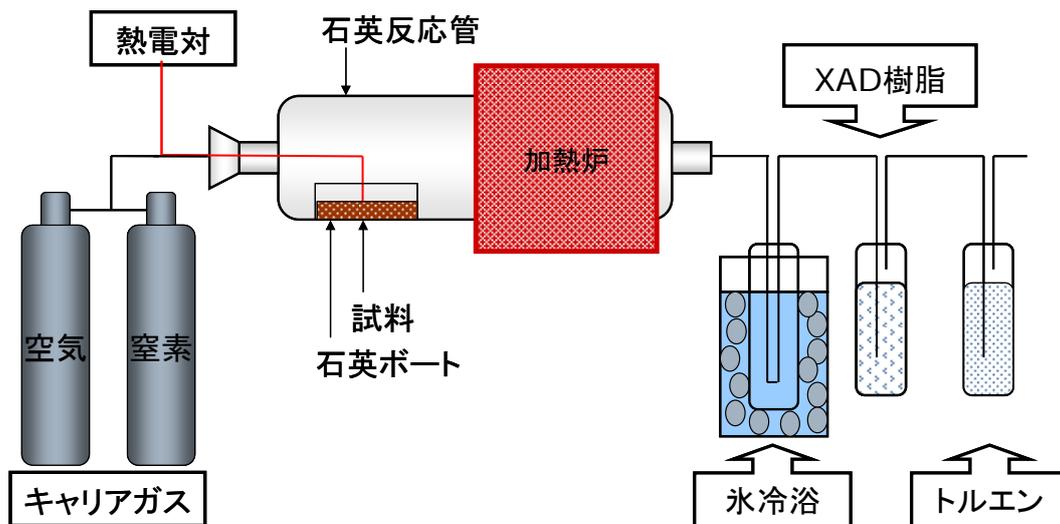


図 3 実験装置概略図

表 2 実験条件

Run	PCBs添加量	加熱炉温度	処理時間	雰囲気	流量	処理圧
4	0 ug/g	450°C	5 min	10%O <sub>2</sub>	1000 ml/min	常圧
5	20 ug/g					
6	40 ug/g					
7	60 ug/g					

### ③前駆体の同定実験

前述の PCBs 添加実験では、PCBs の添加量にほぼ比例して PCDFs の副生成量が増加する傾向を確認した。従って田子の浦港底質においては、PCBs が PCDFs の前駆体として一つ可能性が高いという結論に至った。そこで本実験では、田子の浦港底質に別途 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCBs を添加し、これらから <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDFs が生成するか否か確認を行った。以下の表 3 に実験条件を示す。実験にはラボスケールの装置を用いた (図 3)。

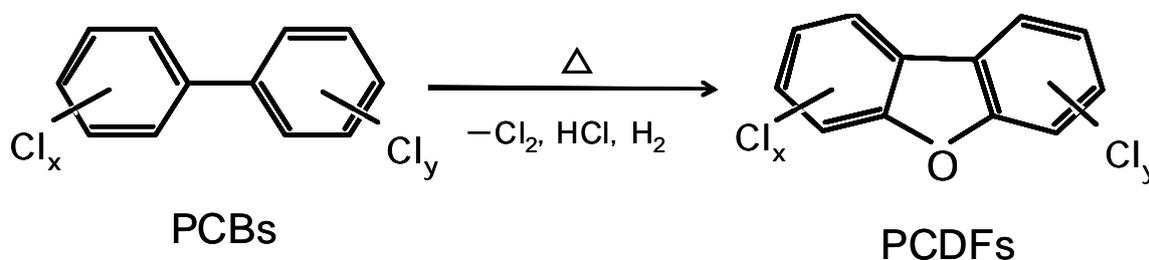


図 4 予想される PCDFs の反応経路

表 3 実験条件

Run	添加 <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB	反応管長さ	加熱炉温度	雰囲気	流量	処理圧
8	#155	1m	450°C	10%O <sub>2</sub>	1,000 ml/min	常圧
9	#77					

### ④低塩素化 PCDFs の測定実験

これまで当研究室では PCDD/Fs の濃度を測定する際、4 塩素化以上の異性体・同族体を対象としてきた。しかし PCDFs の副生成を正確に評価する為には、4 塩素化未満の異性体・同族体の濃度も測定する事が望ましい。そこで本実験では、分析対象を 1 - 8 塩素化の PCDD/Fs に拡大して実験を行い、PCDFs の副生成について検討を行った。以下の表 4 に実験条件を示す。実験はラボスケールの装置を用いた (図 3)。

表 4 実験条件

Run	反応管長さ	加熱炉温度	雰囲気	流量	処理圧
10	1m	450°C	10%O <sub>2</sub>	1,000 ml/min	常圧

・結果と考察

1) ①の実験について

以下の図 5, 6 に実験結果をまとめた。なお本実験では、図 2 に示した各項目について測定を行ったが、本報告書ではこれらの測定結果について割愛する。

図 5 から分かるように、2 段処理後底質のダイオキシン類濃度は各 Run とも環境基準値をクリアした。除去率は  $450^{\circ}\text{C} < 550^{\circ}\text{C} \approx 650^{\circ}\text{C}$  となった。一方排ガスに関しては、処理温度の高温化に伴いダイオキシン類濃度（毒性等量基準）は低減された。これより底質からのダイオキシン類の除去を目的とすれば、処理温度は  $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$  でも問題ないと考えられる。しかしこの温度領域では、高温集塵機後の排ガスのダイオキシン類濃度が高くなるので、後段の排ガス処理に留意する必要がある。処理全体の安全性、確実性を高める為には、底質からのダイオキシン類除去と同時に、排ガスのダイオキシン類濃度を低減する事のできる  $650^{\circ}\text{C}$  で処理を行う必要があると考えられる。

処理前底質		
	実測濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]
Run1	200,000	290
Run2	190,000	270
Run3	190,000	280

2段処理後底質		
	実測濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]
Run1	850	11
Run2	250	2.9
Run3	240	2.4

高温集塵機後排ガス		
	実測濃度[ng/m <sup>3</sup> ]	毒性等量[ng-TEQ/m <sup>3</sup> ]
Run1	15,000	94
Run2	34,000	130
Run3	530	2.2

図 5 実測濃度と毒性等量の変化

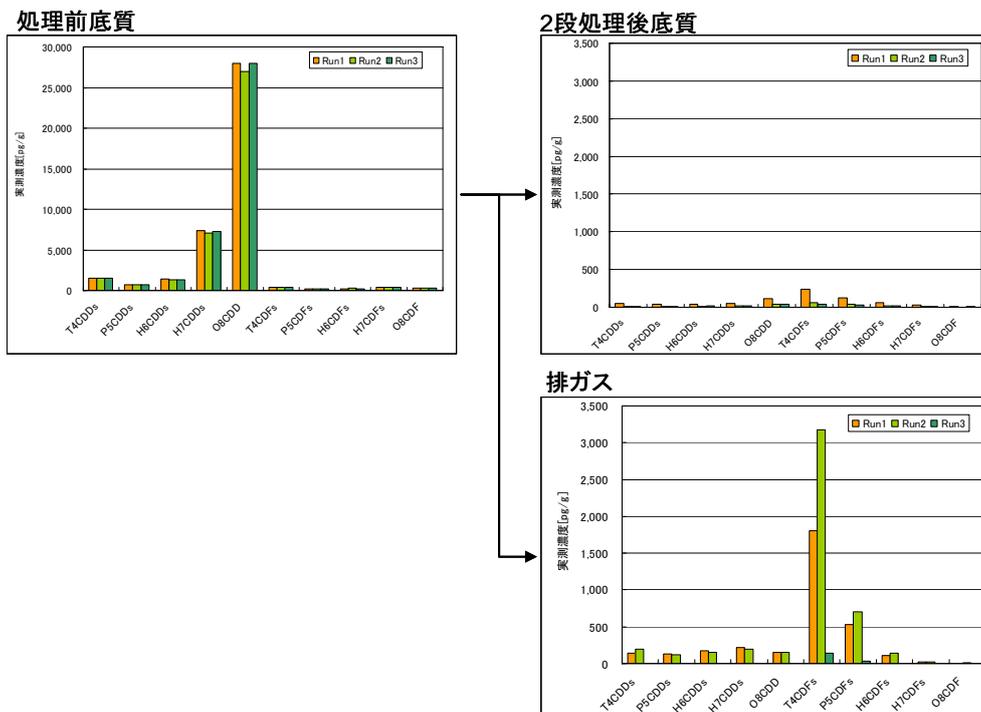


図 6 PCDD/Fs 同族体分布 (実測濃度基準)

2) ②の実験について

以下の図 7, 8 に実験結果をまとめた。図 8 から分かるように、本実験では PCBs の添加量にほぼ比例して PCDFs の副生成量が増加する傾向を確認した。処理後底質の挙動のみに着目するとこの傾向にあてはまらないが、排ガスと合わせた総量で各 Run を比較すると、おおむね増加傾向にある。従って田子の浦港底質においては、PCBs が PCDFs の前駆体として一つ可能性が高いという結論に至った。

処理前底質						
Run	田子の浦港底質(KC300無添加)		添加KC300中Co-PCBs		総計	
	実測濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]	濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]	濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]
4			-	-	100,000	120
5	100,000	120	160,000	9	260,000	130
6			320,000	18	420,000	140
7			470,000	26	570,000	150

処理後底質			排ガス		
Run	実測濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]	Run	実測濃度[pg/g]	毒性等量[pg-TEQ/g]
4	43,000	890	4	100,000	1,100
5	40,000	1,100	5	320,000	2,000
6	40,000	1,000	6	470,000	2,800
7	36,000	970	7	660,000	2,800

図 7 DXNs 実測濃度及び毒性等量の変化

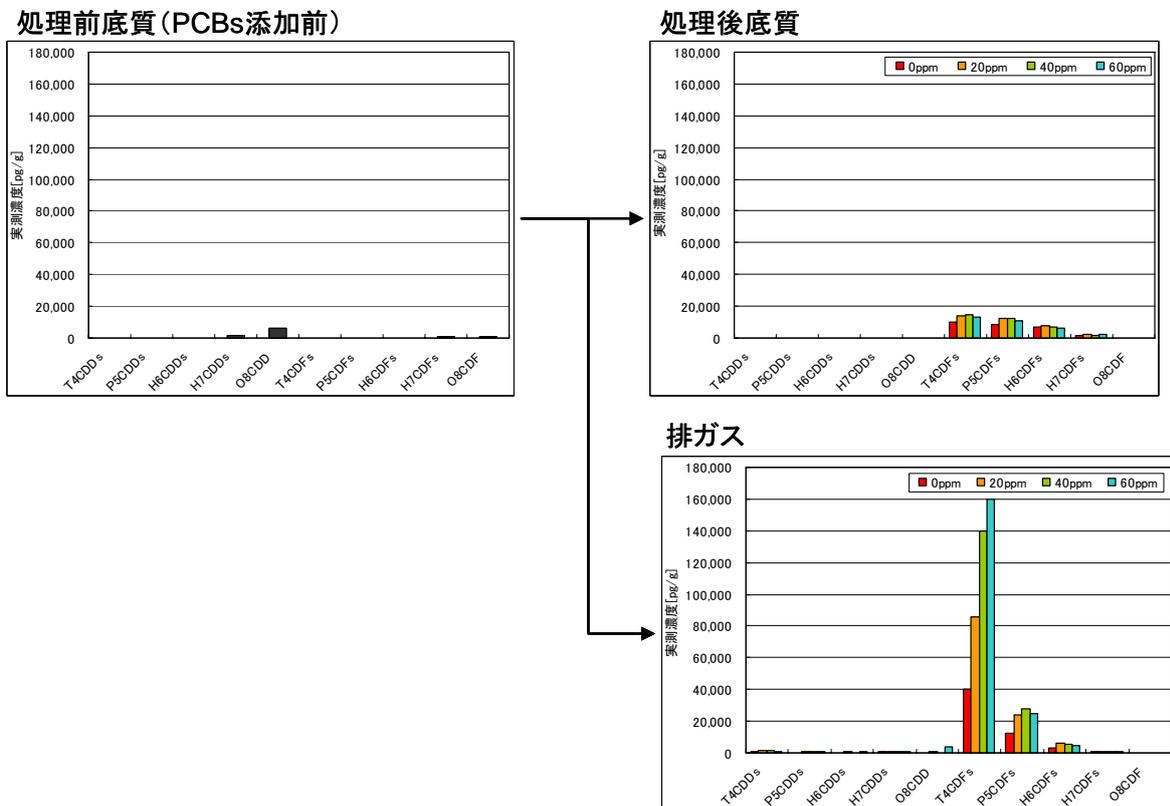


図 8 PCDD/Fs 同族体分布 (実測濃度基準)

また図 8 より各同族体の副生成傾向に着目すると、6 塩素化よりも 5 塩素化、5 塩素化よりも 4 塩素化の PCDFs の副生成が顕著であるという事が分かる。さらに処理後底質側よりも排ガス側で PCBs の添加量と PCDFs の副生成量との間に強い相関性が確認された事から、副生成の主たる反応場は気相ではないかと考えられる。今後の課題としては、PCBs を前駆体として同定する為に、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBs を添加した系での処理実験が必要になると考えられる。

### 3) ③の実験結果

以下の表 5 に  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF の検出結果をまとめた。同表において、○印をつけた箇所では  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF が検出された。本報告書では Run9 のクロマトグラム ( $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF) のみ図 9 に示す。個々の異性体は、飛灰及びダイオキシン類定量用 STD のクロマトグラムを参考に同定を行った。なお本実験では処理後のサンプルから  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF が検出される事が予想された為、各分析サンプルにダイオキシン類定量用の内標準物質を添加していない。その為、各  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF の定量は行っていない。

表 5  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF の検出結果

	Run 8		Run 9	
	処理後底質	排ガス	処理後底質	排ガス
T4CDFs	-	○	-	○
P5CDFs	-	○	-	-
H6CDFs	-	-	-	-
H7CDFs	-	-	-	-
OCDF	-	-	-	-

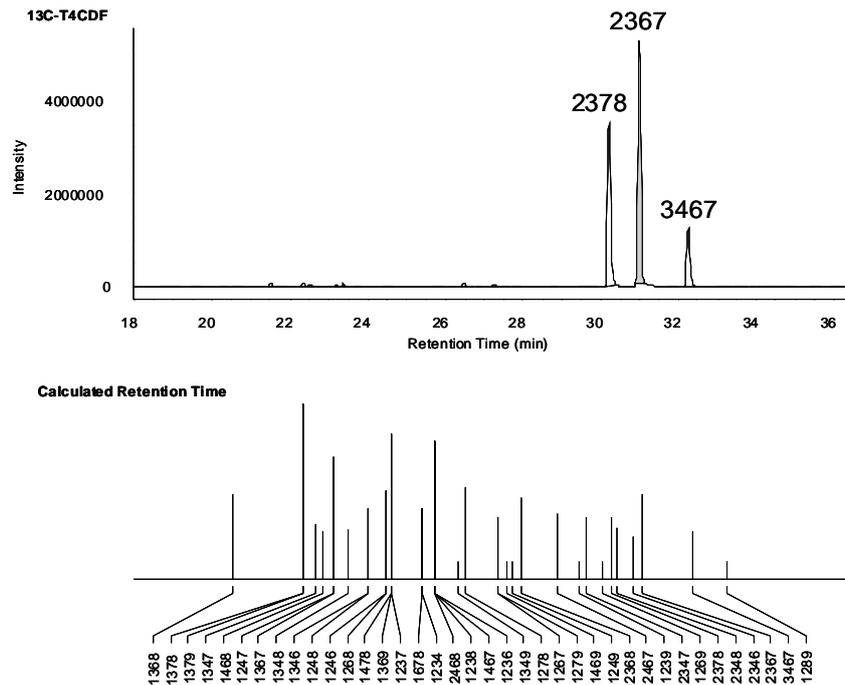


図9 Run9, 排ガス:  $^{13}\text{C}_{12}$ -T4CDF クロマトグラム

PCBsの加熱処理に伴うPCDFsの生成については、Buser,Rappe<sup>2,3)</sup>やGroce<sup>4)</sup>らにより研究報告がなされている。これらの報告はいずれも、PCBsを封入したガラスアンプルに加熱処理を施し、その後PCDFsの生成を確認するというものである。GroceはBuser,Rappeらが確認した4つの反応経路(PCBs→PCDFs)を参考に、T4CDFs, P5CDFs, H6CDFsの合成実験を行い、新たに2つの反応経路を確認したと報告している<sup>4)</sup>。これまでにBuser,RappeやGroceらにより報告されている6つの反応経路を以下に示す。

\* 反応経路 \*

- |  |   |           |
|--|---|-----------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>① オルト位の <math>\text{Cl}_2</math> の脱離</li> <li>② オルト位の <math>\text{HCl}</math> の脱離</li> <li>③ 2→3位への塩素の転位を伴う <math>\text{HCl}</math> の脱離</li> <li>④ オルト位の <math>\text{H}_2</math> の脱離</li> </ul> | } | Buserらが報告 |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>⑤ 2→3位への塩素の転位を伴う <math>\text{H}_2</math> の脱離</li> <li>⑥ 2→3位及び2'→3'位への2つの塩素の転位を伴う <math>\text{H}_2</math> の脱離</li> </ul>  | } | Groceが報告  |

Run9について底質に添加した $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBsと、加熱処理後に検出された $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDFの関係をもとめると図10が得られる。なお同図において毒性を持つ異性体はそれぞれ赤字で示してある。この結果を上を示すBuser, Groceの報告と比較すると、その反応経路はそれぞれよく一致した(Run8: 反応経路①②(本報告書では割愛), Run9: 反応経路④)。これよりダイオキシン類汚染底質の間接加熱処理に伴うPCDFsの副生成機構は、Buser, RappeやGroceらによるアンプルを用いたPCBsの加熱実験処理と同じ反応機構にあると

考えられる。

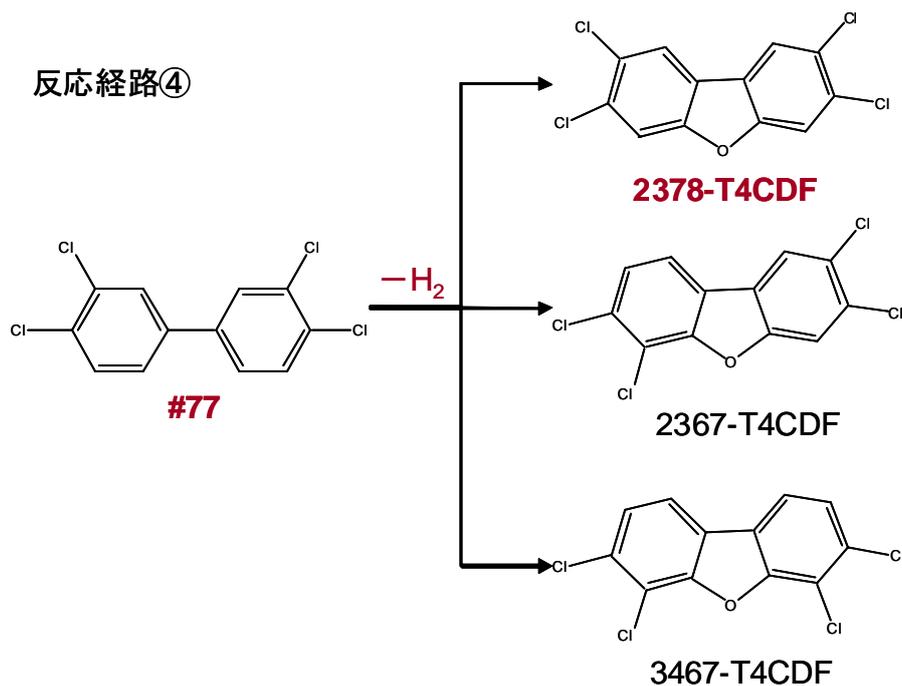


図 10 反応経路：Run9

4) ④の実験について

図 11 に実験結果を示す。同図から間接加熱処理により PCDFs が副生成した事が確認できる。これまで PCDFs の副生成量は、T4CDFs が最も多いと考えられていた。しかし今回初めて低塩素化の PCDFs (1-3 塩素化) にまで分析対象を拡大した事で、実際には T4CDFs ではなく D2CDFs の副生成量が最も多いという事が分かった。

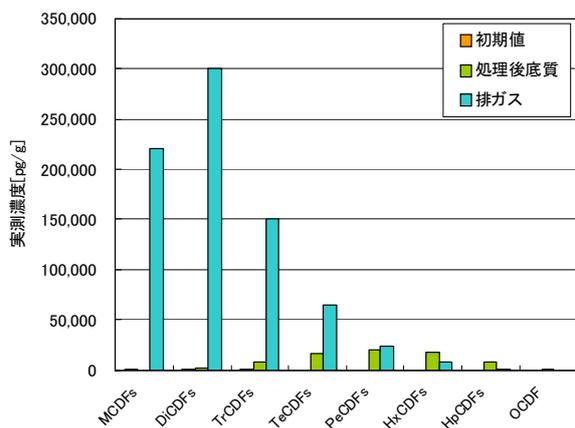


図 11 PCDFs 同族体分布：実測濃度基準

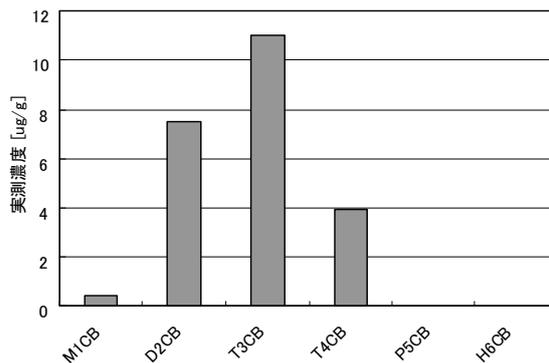


図 12 初期 PCBs 同族体分布：実測濃度基準

今回の実験で得られた PCDFs の同族体分布は、処理対象である田子の浦港底質の PCBs 同族体分布から説明がつくと考えられる。図 12 に今回実験に使用した田子の浦港底質の初期 PCBs 同族体分布を示す。同図から今回実験に使用した田子の浦港底質は、三塩素化の PCBs を中心としたダイオキシン類汚染底質であるという事が分かる。先ほど述べたように、間接加熱処理における PCDFs の副生成反応は、PCBs を前駆体として Buser, Rappe<sup>2)</sup>

3) や Groce<sup>4)</sup> らが確認した反応経路に沿うものと考えられる。すなわち PCDFs の副生成反応は、PCBs のオルト位の塩素や水素の脱離 ( $-Cl_2$ ,  $-HCl$ ,  $-H_2$ ) を伴う。従って PCDFs の副生成反応が  $Cl_2$ ,  $HCl$  の脱離を伴う反応経路で進行する場合、副生成する PCDFs の塩素数は、元の PCB の塩素数よりも 1~2 減少する事となる。図 12 (PCBs 同族体分布) と図 11 (PCDFs 同族体分布) を比較すると、この変化を確認する事ができる。

## ・結論

### 1) ①の実験について

2 段処理後底質のダイオキシン類濃度は各 Run とも環境基準値をクリアした。除去率は  $450^{\circ}C < 550^{\circ}C \approx 650^{\circ}C$  となった。一方排ガスに関しては、処理温度の高温化に伴いダイオキシン類濃度 (毒性等量基準) は低減された。これより、底質からのダイオキシン類の除去を目的とすれば、処理温度は  $450 \sim 550^{\circ}C$  でも問題ないと考えられる。しかしこの温度領域では、高温集塵機後の排ガスのダイオキシン類濃度が高くなるので、後段の排ガス処理に留意する必要がある。処理全体の安全性、確実性を高める為には、底質からのダイオキシン類除去と同時に、排ガスのダイオキシン類濃度を低減する事のできる  $650^{\circ}C$  で処理を行う必要があると考えられる。

### 2) ②の実験について

PCBs の添加量にほぼ比例して PCDFs の副生成量が増加する傾向を確認した。従って田子の浦港底質においては、PCBs が PCDFs の前駆体として一つ可能性が高いという結論に至った。今後の課題としては PCBs を前駆体として同定する為に、 $^{13}C_{12}$ -PCBs を添加した系での処理実験が必要になると考えられる。

### 3) ③の実験について

本実験では間接加熱処理により、 $^{13}C_{12}$ -PCBs から  $^{13}C_{12}$ -PCDFs が生成する事を確認した。従ってこれまでに報告した、間接加熱処理に伴う PCDFs の副生成には、処理前の底質に元来含まれていた PCBs が前駆体として関与していたという事が明らかとなった。またその副生成反応経路は、Buser, Rappe<sup>2, 3)</sup> や Groce<sup>4)</sup> らが報告している PCB のアンブル処理実験と同様であると考えられる。これより PCBs の含有量が高いダイオキシン類汚染土壌・底質を処理する際には、PCDFs の副生成に留意する必要があると考えられる。

### 4) ④の実験について

田子の浦港底質に間接加熱処理を施すと、PCDFs の中では D2CDFs が最も多く副生成するという事が確認された。これは田子の浦港底質が T3CBs を中心とした PCB 同族体分布をもっており、且つ PCDFs が副生成する際に、PCB に置換している塩素が  $Cl_2$  或いは  $HCl$  の形で脱離する為であると考えられる。

## ・総括

### 1) 反応機構について

間接加熱処理に伴う PCDFs の副生成には、ダイオキシン類汚染底質に元来含まれてい

る PCBs が前駆体として寄与している事が明らかとなった。またその反応経路は Buser, Rappe<sup>2, 3)</sup> や Groce<sup>4)</sup> らが報告している PCDFs の反応機構と同様であると考えられる。副生成反応には酸素が必須であるという事も明らかとなり、実規模で処理を行う際には①汚染土の PCB 含有量と、②キャリアガスの酸素濃度の 2 つに特に留意する必要があると考えられる。

## 2) 実規模の処理条件について

ベンチスケールの処理実験の結果から、底質からのダイオキシン類の除去を目的とすれば、汚染土の処理温度は 450～550℃でも問題ないと考えられる。しかしこの温度領域では、高温集塵機後の排ガスのダイオキシン類濃度が高くなるので、後段の排ガス処理に留意する必要がある。処理全体の安全性、確実性を高める為には、底質からのダイオキシン類除去と同時に、排ガスのダイオキシン類濃度を低減する事のできる 650℃で処理を行う必要があると考えられる。

### ・参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル（2000）
- 2) Buser H R, Rappe C ; Chemosphere, Vol.7, pp.109-119 (1978)
- 3) Buser H R, Rappe C ; Chemosphere, Vol.8 No.3, pp.157-174 (1979)
- 4) Groce D F, Alley C C ; Chemosphere, Vol.19 No.1/6, pp.225-232 (1989)

• 英語概要

Research program title: Behavior of dioxins in the cleanup process of dioxin-contaminated sediment by indirect heating treatment

Research program leader: Masaaki Hosomi

Institute of Symbiotic Science and Technology

Tokyo University of Agriculture and Technology

Abstract

Although indirect heating treatment (IHT) of the dioxin-contaminated soil is a very effective treatment technology, it is necessary to clarify the behavior of dioxin because there is a possibility that polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are generated in IHT. In IHT at 450°C under 10%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, PCDD/Fs were sufficiently removed; however the exhaust gas contained a significant amount of PCDFs which was twenty seven times higher than that in the sediment sample prior to IHT, thereby confirming the occurrence of unintended PCDFs formation from precursors such as PCBs. Increase of the pilot-scale IHT treatment temperature to 650°C resulted in apparent PCDFs degradation. Addition of <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCBs and PCBs showed that PCBs in dioxin-contaminated sediment contribute to by-product of PCDFs as precursors of dioxin in IHT. It is also shown that oxygen was indispensable to by-product of PCDFs in IHT. The formation mechanism of PCDFs is explained by dechlorination or dehydrochlorination with oxidation of biphenyls. It is suggested that it is necessary to note the content of PCB of bottom sediment and the oxygen concentration of the career gas when dioxin-contaminated sediment is processed on a real scale of IHT.

Key words: dioxin, PCBs, polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), sediment, indirect heating treatment