

代田 寧, 福井 博*
(環境工学部, *水質環境部)

Note

Studies on Combustion Products of Di(2-ethylhexyl) phthalate

Yasushi DAITA, Hiroshi FUKUI*
(Environmental Engineering Division, *Water Quality Division)

キーワード: 燃焼実験, 可塑剤, フタル酸ジ(2-エチルヘキシル), 多環芳香族炭化水素

1. はじめに

フタル酸エステル類は、ポリ塩化ビニル(以下 PVC とする)製品の可塑剤として用いられており、そのなかでもフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(以下 DEHP とする)の使用量が最も多く、全可塑剤の半分を占めている。また、シートなどの軟質 PVC 製品では、可塑剤の含有量が多く、重量で 30 ~ 40 % 添加されているものもある。これらが廃棄物となった場合に、添加されている DEHP 等が環境中へ拡散したり、人体へ影響を与えることが懸念されており^{1), 2)}、実際に廃棄物埋立地の浸出水中から DEHP が検出されている^{3), 4)}。また、DEHP は内分泌攪乱作用を有すると疑われている物質であり、この点からも DEHP を直接環境中に排出させない努力が必要と思われる。

現在、PVC をはじめとした廃プラスチックは、主に埋立や焼却により処理・処分されているが、熱分解油化のような再資源化も行われつつある。また、埋立処分する場合にも、プラスチックはかさばるため、150 ~ 250 °C 程度の温度で加熱熔融する減容固化処理を行うことがある。このように減容固化処理、熱分解油化、焼却処理を行った場合、PVC 中に多量に含まれるフタル酸エステル類の熱分解生成物等が環境中に放出されることが考えられる。

そこで本研究は、廃プラスチックの処理や再資源化時における DEHP の挙動を明らかにするための基礎的研究として、市販標準品を供試料に用いて、電気炉による燃焼(熱分解)実験を行い、その燃焼生成物について GC/MS を用いた定性的検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

燃焼実験に用いた DEHP は、東京化成工業製を用いた。また、燃焼生成物の同定に用いた 2-エチル-1-ヘキセン、スチレン、3-ヘプタノン、2-エチルヘキサナール、2-エチルヘキサノール、アントラキノン、ピレンは東京化成工業製、ベンズアルデヒド、フェノール、ナフタレン、安息香酸、無水フタル酸、2-メチルナフタレン、1-メチルナフタレン、ビフェニル、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテンは和光純薬工業製を用いた。

2.2 燃焼実験方法

2.2.1 装置

図 1 に示した実験装置を用いた。装置は内径 32mm、長さ 510mm の石英ガラス製反応管を備えた電気炉であり、反応管出口には燃焼生成物の捕集用として、氷冷トラップ管 2 個とその後にテドラーバックを取り付けてある。

2.2.2 実験方法及び条件

DEHP 標準品 0.1g をセラミック製のボートに入れて反応管に挿入し、温度及び雰囲気を変化させて燃焼実験を行った。燃焼生成物は、反応管出口及び 2 個の氷冷トラップ管で凝縮捕集したものを液体状成分とし、その後テドラーバックにより捕集したものを気体状成分とした。実験条件を以下に示す。

条件 1 : 250 °C-空気雰囲気(減容固化処理に相当する条件)

条件 2 : 400 °C-窒素雰囲気(熱分解油化に相当する条件)

条件 3 : 600 °C及び 800 °C-空気雰囲気(焼却処理に相当する条件)

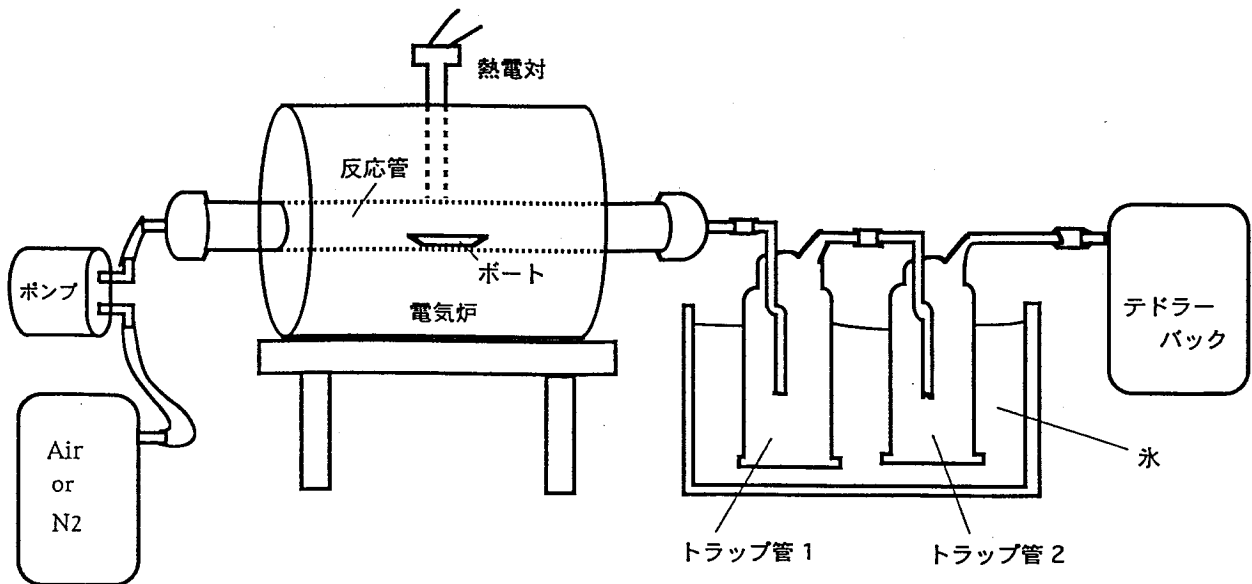


図1 燃焼実験装置

2.3 燃焼生成物の分析方法

2.3.1 同定方法

燃焼生成物の同定は、GC/MS を用いて標準品の保持時間及びマススペクトルと比較することにより行った。なお、液体状成分は凝縮物を酢酸エチルで溶解した後、また気体状成分は、直接 GC/MS に注入した。

2.3.2 GC/MS条件

GC/MS は、ヒューレットパッカード社製 5890 型の GC 及び 5989 A 型の MS を用いた。分析条件を以下に示す。

カラム	: DB-1 (J&W 製) 長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.1 μm
カラム温度	: 40 °C で 2 分間保持し、昇温速度 10 °C/分 で 280 °C まで昇温後、5 分間保持
注入口温度	: 250 °C
試料注入方法	: スプリットレス (2 分)
キャリアガス	: ヘリウム
カラムヘッド圧	: 15psi
イオン源温度	: 250 °C
イオン化電圧	: 70eV

3. 結果及び考察

表 1 に各実験条件における燃焼生成物のうち、同定できた物質をまとめて示した。

3.1 250°C-空気雰囲気 (条件 1)

廃プラスチックの減容固化処理を想定した 250 °C-空気雰囲気の条件では、気体状成分として未反応

の DEHP の他にトータルイオンクロマトグラム (TIC) 上に 10 個のピークが認められた。このうち同定できたのは 2-エチル-1-ヘキセン、3-ヘプタノン、2-エチルヘキサナール、2-エチルヘキサノール、無水フタル酸であった。これらのピークは未反応の DEHP より小さく、DEHP が気体状成分の主成分であると推測された。

液体状成分は、気体状成分と比較して TIC 上のピーク数は多かったが、同定できたのは 3-ヘプタノン、2-エチルヘキサナール、2-エチルヘキサノール、無水フタル酸、安息香酸であった。

以上同定された気体及び液体状成分のうち 2-エチル-1-ヘキセン、2-エチルヘキサノール、無水フタル酸は、DEHP の熱分解生成物として知られている^{5),6)}。このように、250 °C という比較的低温でも、廃 PVC 製品を減容固化処理する場合には、DEHP の熱分解生成物が環境中に放出される可能性がある。さらに、PVC 樹脂が共存すると DEHP の熱分解開始温度が低下するという報告もされており⁷⁾、実際の廃 PVC を処理する場合には、250 °C 以下の低温度から分解が始まることが推測されるため、環境への影響が一層大きくなると考えられる。また、未反応の DEHP が気体状成分の主成分として認められたため、減容固化処理工程においては、作業上の安全性についても考慮する必要がある。

3.2 400°C-窒素雰囲気 (条件 2)

廃プラスチックの再資源化方法のひとつである熱分解油化を想定した 400 °C-窒素雰囲気では、気体及び液体状成分ともに TIC 上のピークの数も条件 1 より多く、熱分解が進行していることがうかがわれた。しかし、気体状成分では条件 1 以外の物質は

表1 実験結果 (同定した生成物)

	条件 1		条件 2		条件 3			
	250℃、Air		400℃、N ₂		600℃、Air		800℃、Air	
	Gas	Li q.	Gas	Li q.	Gas	Li q.	Gas	Li q.
2-エチル-1-ヘキセン	○		○		○	○		
スチレン					○		○	○
3-ヘプタノン	○	○	○	○				
ベンズアルデヒド				○				
2-エチルヘキサナール	○	○	○	○	○	○		
フェノール				○		○		○
2-エチルヘキサノール	○	○	○	○		○	○	○
ナフタレン					○	○	○	○
安息香酸		○		○		○	○	○
無水フタル酸	○	○	○	○		○	○	○
2-メチルナフタレン						○	○	○
1-メチルナフタレン						○	○	○
ビフェニル						○	○	○
アセナフチレン						○	○	○
フルオレン						○	○	○
フェナントレン						○	○	○
アントラセン						○	○	○
アントラキノ						○	○	○
フルオランテン						○	○	○
ピレン						○	○	○

Air : 空気雰囲気 N₂ : 窒素雰囲気 Gas : 気体状成分 Li q. : 液体状成分

同定できなかった。また、液体状成分では条件1で認められた物質の他に、新たにベンズアルデヒドとフェノールが同定できた。また、未反応の DEHP も条件1と同様に認められた。

今回の実験では、DEHP の主要な熱分解生成物として知られている物質^{6), 9)} 以外に、微量物質として3-ヘプタノン、ベンズアルデヒド、フェノールの生成が認められた。また、PVC 共存下では、これらの熱分解生成物の塩素化物が生成することも報告されており⁷⁾、熱分解生成油を燃料として再利用する際には、これらの影響についても検討する必要

があると思われる。

3.3 600℃及び800℃-空気雰囲気 (条件3)

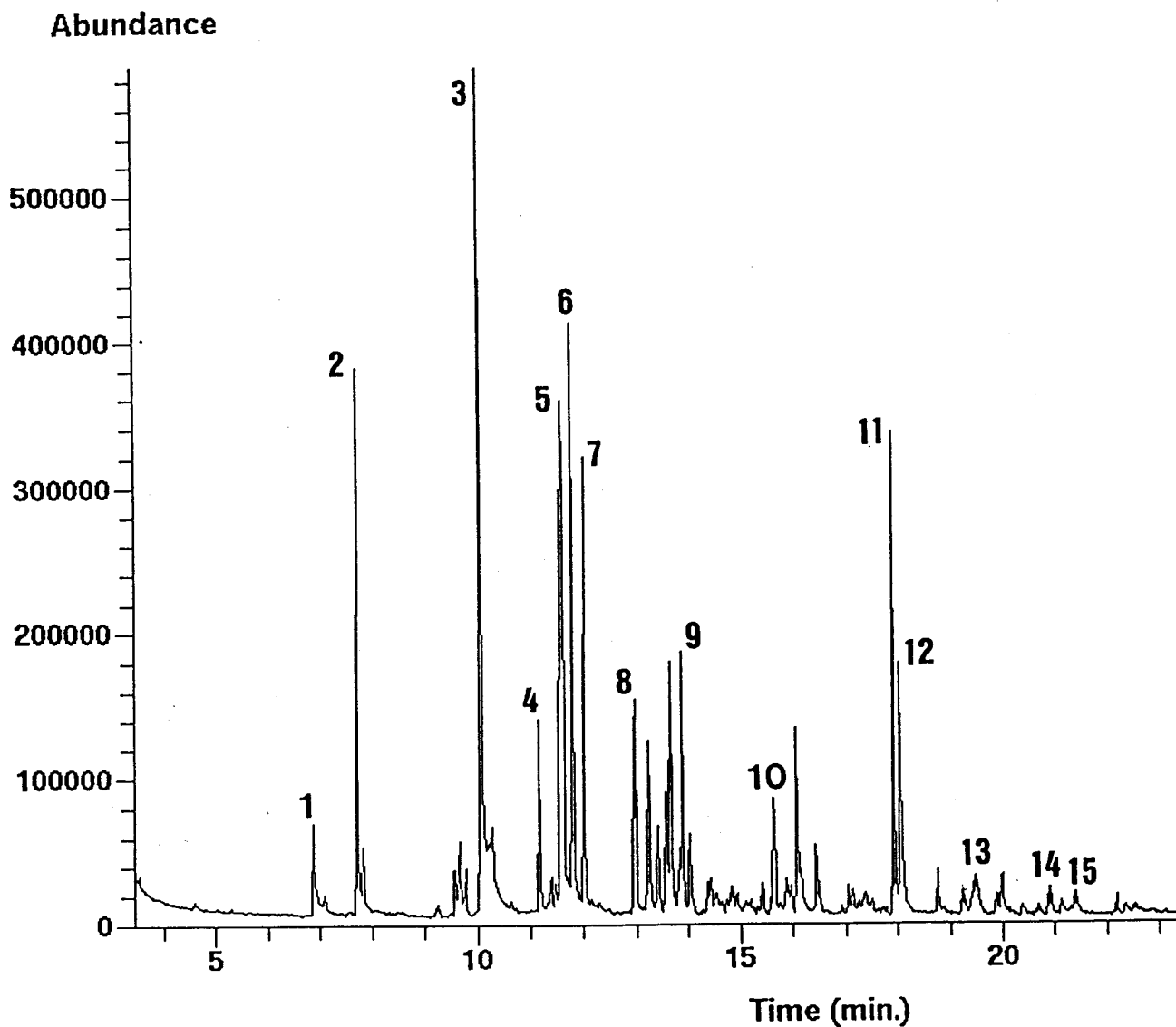
焼却温度の低い場合を想定した 600℃-空気雰囲気での気体状成分では、条件1と2で同定できた2-エチル-1-ヘキセン、2-エチルヘキサナールの他に、新たにスチレンとナフタレンの生成が認められた。液体状成分では、ピークは小さいものの2-メチルナフタレン、1-メチルナフタレン、ビフェニル、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、アントラキノ、フルオランテン、ピ

レン等多くの物質の生成が認められた。

通常の焼却処理条件である 800 °C-空気雰囲気では、これらの物質のピーク面積が大きくなっており、生成量の増加が推測された。また、800 °C の場合には気体状成分にも 600 °C における液体状成分と同様の多くの物質が認められたが、これは生成量が増加したことと 800 °C という高温条件のために氷冷トラップ管で液体状成分として捕集しきれなかったもの

と考えられる。

図 2 に 800 °C-空気雰囲気における液体状成分 (トラップ管 1 に捕集されたもの) の TIC を示した。このように焼却処理条件では、特徴的かつ重要な物質として多環芳香族炭化水素の生成が認められた。また、未同定の物質も数多くあり、今後これらの同定を進めることが必要である。



- | | | | |
|--------------|-----------------|----------------|-------------|
| 1 : フェノール | 2 : 2-エチルヘキサノール | 3 : ナфтаレン | 4 : 安息香酸 |
| 5 : 無水フタル酸 | 6 : 2-メチルナフタレン | 7 : 1-メチルナフタレン | 8 : ビフェニル |
| 9 : アセナフチレン | 10 : フルオレン | 11 : フェナントレン | 12 : アントラセン |
| 13 : アントラキノン | 14 : フルオランテン | 15 : ピレン | |

図 2 800 °C、空気雰囲気における液体状成分 (トラップ管 1) の TIC

4. まとめ

PVC 製品の可塑剤として使用されている DEHP の標準品について、電気炉による燃焼及び熱分解実験を行い、生成物質について検討した結果、次の知見が得られた。

(1) 250℃という低温条件においても DEHP の熱分解生成物及び蒸発揮散した DEHP が認められたことから、廃 PVC 製品を減容固化処理する際に、それらの物質が環境中に放出される可能性があることがわかった。

(2) 廃プラスチックの再資源化方法のひとつである熱分解油化において、その生成油中に DEHP の熱分解生成物及び未反応の DEHP が混入する可能性があることがわかった。

(3) 800℃-空気雰囲気条件では、多環芳香族炭化水素を含む多種類の物質生成が認められ、廃 PVC を焼却処理した場合には DEHP に起因する多環芳香族炭化水素等が大気中に放出される恐れがあることがわかった。

5. おわりに

今回は、市販の標準品を用いた DEHP 単独の基礎的な実験であったが、多種類の多環芳香族炭化水素が生成し、未同定の物質も数多く認められたことから、引き続き定性・定量等の詳細な検討を行う必要がある。さらに、DEHP が実際の PVC 中に含まれている場合には、廃棄物として処理されたり再資源化される段階で、より複雑な挙動を示すと思われるので、今後はこれらの環境へ与える影響の解明が重要な課題であると思われる。

参考文献

- 1) 富田勲, 中村好志: 公害と対策, 16(3), 15 ~ 23 (1980)
- 2) 中村好志, 富田勲: 衛生化学, 33(2), 71 ~ 89 (1987)
- 3) 安原昭夫, 宇野由利子, 中杉修身: 環境科学, 3(3), 539 ~ 547(1993)
- 4) 福井博, 淡路宣男, 伊藤富晴: 廃棄物学会論文誌, 5(3), 118 ~ 125(1994)
- 5) 道祖土勝彦, 里見政吉, 桐澤誠, 黒木健, 久保隆, 渡部武則, 池村糺: 薬学雑誌, 97(5), 479 ~ 485(1977)
- 6) 道祖土勝彦, 黒木健, 池村糺, 桐澤誠: 日本化学会誌, (7), 1212 ~ 1217(1982)
- 7) K.Saido, T.Kuroki, T.Ikemura and M.Kirisawa: JAOCS, 61(5), 945 ~ 949(1984)