

塩素の NEXAFS による環境分析: ダイオキシン類などの生成機構への適用例

藤森 崇*

都市ごみ焼却過程では、ごみ投入後最初の燃焼後に発生する不完全燃焼の灰（飛灰）中に高濃度のダイオキシン類などが生成する。ダイオキシン類などの構成元素として本質的な「塩素」に着目した研究の多くは、入力としての塩素源の物質質量と出力となるダイオキシン類などの量との関係性を議論したもので、炭素骨格の塩素化の中身は未だブラックボックスであった。

塩素の K 端 X 線吸収端近傍構造（Cl-K NEXAFS）を用いれば、試料中の塩素原子に関する化学的情報が得られるため、炭素が塩素化される様子を、塩素原子の周辺環境の変化という形で直接的にとらえられる可能性がある。本講演では Cl-K NEXAFS により、飛灰における炭素の塩素化機構を明らかにすることを目的として行った研究結果¹⁾および関連研究^{2),3)}を紹介する。

試料は都市ごみ焼却飛灰（実飛灰）および組成を単純化した自作試料（模擬飛灰）を用い、Cl-K NEXAFS 測定は PF の BL-11B および 9A で行った。ダイオキシン類などの定量および Cl-K NEXAFS 測定から、実飛灰におけるダイオキシン類などの生成因子となる塩素源は塩素の形態の大半を占める無機塩だけでは足りず、それ以外の要因を考える必要があったため、他の塩素源として飛灰中の微量金属を検討した。塩化銅（II）、塩化鉄（III）、塩化亜鉛（II）をそれぞれ混合した模擬飛灰の加熱後残渣には、実飛灰の加熱後残渣に匹敵もしくはそれ以上のダイオキシン類などの生成量を示した。金属塩化物を添加した模擬飛灰の加熱後残渣に対する Cl-K NEXAFS の測定・分析の結果、塩素の周辺環境が金属化合物、加熱温度によって変化し、炭素の塩素化機構の直接的な証拠となる「炭素-塩素」結合がスペクトル中に明瞭な形で出現した。このことは、塩素を含有する純物質の Cl-K NEXAFS スペクトルの検討から、鎖状の炭素、環状の炭素、および無機物に結合した塩素によりピーク位置が鋭敏に区別出来るという Cl-K NEXAFS 特有の性質に由来していた（Fig. 1 参照）。分析の結果、塩化銅（II）の 300 °C での還元反応、塩化鉄（III）の 400 °C での酸化反応が実飛灰でのダイオキシン類生成機構に関与している可能性が示された¹⁾。更に、Cu および Fe の *in situ* EXAFS 測定結果と合わせた結果、塩化銅（II）による炭素の直接塩素化²⁾、および塩化鉄（III）のオキシクロリネーション反応による炭素の塩素化³⁾が、ダイオキシン類などの生成機構と密接に関連していることも示すことができた。Cl-K NEXAFS は都市ごみ焼却飛灰の分析に有益な知見をもたらすのみならず、広く環境試料を対象とした塩素の化学状態の「無機か有機か」を判定出来る有効な測定手法といえ、今後の適用可能性を秘めた環境分析手法であると考えられる。

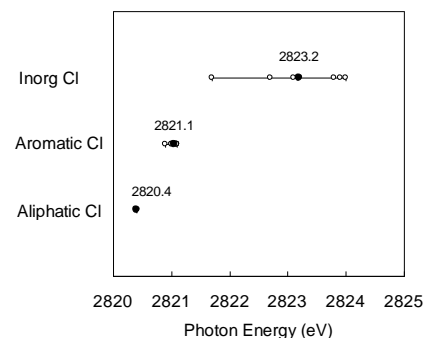


Fig. 1 Peak positions of Cl-K NEXAFS¹⁾.

- 1) 藤森崇ほか. 分析化学 **2009**, 58, 221-229. 2) Fujimori, T. and Takaoka, M. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2241-2246. 3) Fujimori, T. *et al. Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 1974-1979.

* (独) 国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター e-mail: fujimori.takashi@nies.go.jp