

短報

ダイオキシン類特別措置法規制対象外施設からのダイオキシン類生成条件の解明

加藤陽一，飯田勝彦
(環境保全部)

行政依頼研究[平成 15 年度～]

1 はじめに

平成 13 年度の県内における環境調査においてダイオキシン類の水質環境基準を超過する地点が認められたため，発生源の追跡調査を行ったところダイオキシン類特別措置法規制対象外事業所の排水からダイオキシン類が検出された。そこで当該事業所の作業工程毎の排水及び排ガスのダイオキシン類測定を行ったところ，銅部品の半田付け工程における排水及び排ガスからダイオキシン類が検出されることが判明した。

半田付け工程では，部品表面の洗浄および熔融半田が均一に広がるように「フラックス」と呼ばれる有機酸，有機アミン，無機酸，無機塩及び脱脂のための界面活性剤の混合水溶液が使用される。

我々は，このフラックスが熱分解する際に銅など金属の影響でダイオキシン類が生成すると考え，その要因の解明を試みた。その結果について一部を速報として報告する。

2 実験方法

2.1 ダイオキシン類生成反応装置

反応装置の概要を図 1 に示す。反応装置は，加熱部分と反応生成物の捕集部分に大別される。

試験方法は，金属約 10g を燃焼ポートに取り試験液 1 ml を添加する。この燃焼ポートを 350～400 に温度制御した三陽理化学器械製作所製管状炉の石英管(38mm)内に 20 分間静置する。この間の反応生成物は，反応系内に空気を流通することにより，反応生成物全量をヘキサン洗浄水とエチレングリコールで捕集した。

捕集液はジクロロメタンで抽出後，迅速分析法¹⁾により分析を行った。

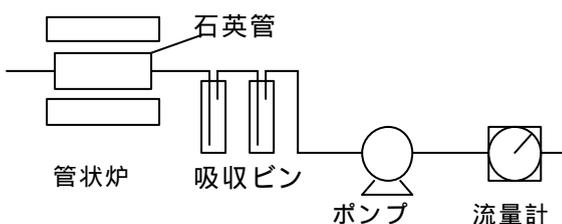


図 1 装置概要

2.2 試験用金属および試験用水溶液

試験用金属は，鉄(電解鉄 塊状 関東化学(株)製)，銅(粒状 関東化学(株)製)，亜鉛(粒状 関東化学(株)製)，チタン(スポンジ 和光純薬工業(株)製)，スズ(粒状 関東化学(株)製)，鉛(粒状 関東化学(株)製)，コバルト(粒状 和光純薬工業(株)製)，マンガン(片状 関東化学(株)製)，銀(粒状 関東化学(株)製)，アルミニウム(粒状 関東化学(株)製)，クロム(フレーク 和光純薬工業(株)製)，ニッケル(粒状 関東化学(株)製)を用いた。

試験用水溶液はフラックスを模して A～D の 4 種類調整した。詳細を以下に記す。

水溶液 A は，ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル(和光純薬工業(株)製) 2ml と，塩酸(関東化学(株)製)30ml をヘキサン洗浄水で 100ml に定容した。

水溶液 B は，ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテル(和光純薬工業(株)製)2g と，塩酸(関東化学(株)製)30ml をヘキサン洗浄水で 100ml に定容した。

水溶液 C は，塩酸エチルアミン(和光純薬工業(株)製)3.6g を，ヘキサン洗浄水で 100ml に定容した。

水溶液 D は，塩酸エチルアミン(和光純薬工業(株)製)3.6g と，塩酸(関東化学(株)製)30ml をヘキサン洗浄水で 100ml に定容した。

その他に有機酸としてシュウ酸，ステアリン酸，安息香酸(和光純薬工業(株)製)を用いた。

3 結果と考察

3.1 金属類によるダイオキシン類の生成量の比較

金属 10g (Ti のみ 5g) に対し，試験用水溶液 A を 1ml 加えた場合のダイオキシン類生成量全量(測定値及び TEQ 換算値)を表 1 に，銅におけるダイオキシン類生成量全量(TEQ 換算値)を 100 とした場合の各金属における生成量の比を図 2 に示す。

ダイオキシン類生成量を絶対量で評価せずに，相対値で評価したのは，装置による特性に左右されることなく，より普遍的な考察が可能であると考えたからである。

この結果から，鉄や銅など一般的に使用される金属及び亜鉛，スズ，鉛など半田として使われる金属の存在下でダイオキシン類が生成することが分かった。特に，鉄によるダイオキシン類生成は，銅の 5.4 倍にも達した。また，亜鉛で銅の約 1/5，スズ，鉛で銅の約 1/20 のダイオキシン類が生成することが分かった。このことからポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルのような比較的大きな分子量を持つ有機物と，塩化物イオンの存在する条件下で半田付け等の加熱を伴う工程を行う場合，ダイオキシン類の生成は避けられないと考えられる。

表1 金属類によるダイオキシン類の生成量全量

金属	生成量 pg	pg-TEQ
Fe	4,400,000	76,000
Cu	630,000	14,000
Zn	110,000	2,900
Ti	94,000	1,900
Sn	38,000	960
Pb	33,000	760
Co	32,000	760
Mn	19,000	340
Ag	10,000	210
Al	3,800	87
Cr	1,600	37
Ni	1,100	18

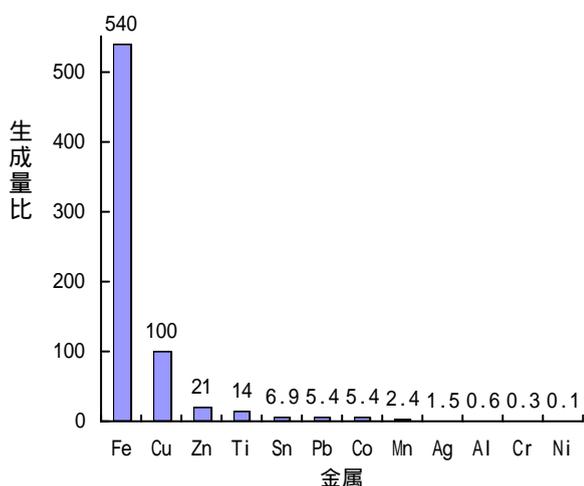


図2 銅を100とした場合の各金属におけるダイオキシン類 (TEQ換算) の生成量の比

銅や鉄によるダイオキシン類の生成メカニズムについて考えると、塩化銅や塩化鉄は酸素存在下でベンゼンと塩化水素からクロロベンゼンを生成する際の触媒として用いられる²⁾。このことから、これらの金属類が芳香環の塩素化に寄与していることが推定される。

3.2 有機化合物によるダイオキシン類の生成量の比較

芳香族有機化合物を含む溶液が熱分解して、ダイオキシン骨格を形成する前駆体が生成するとともに、金属の触媒作用による芳香環の塩素化からダイオキシン類が生成することが推定された。次に、芳香族及び非芳香族有機化合物のダイオキシン類生成に対する影響について検討した。界面活

性剤としてポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテルを、また、フラックスとして用いられる有機アミンとして塩酸エチルアミンを、有機酸として、シュウ酸、ステアリン酸、安息香酸を、無機酸として塩酸を用いた。

実験は、前項と同様の方法で銅を触媒として行った。試験用水溶液 A~D は 1ml 採取してそのまま用いた。有機酸は、試験用水溶液 C 1ml に 100mg 添加して用いた。試験用水溶液 A によるダイオキシン類生成量(全量:TEQ-pg)を 100 とした場合の各水溶液による生成量の比を表 2 に示す。

表2 ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテルを100とした場合の有機成分によるダイオキシン類 (TEQ換算) の生成量の比

成分(1ml 水溶液)	相対値
エチルアミン 塩酸塩 36mg+ 安息香酸 100mg	460
ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテル 10mg +塩酸 0.3ml	100
ポリオキシエチル(23)ラウリルエーテル 10mg +塩酸 0.3ml	58
エチルアミン 塩酸塩 36mg+ ステアリン酸 100mg	31
エチルアミン 塩酸塩 36mg+ シュウ酸 100mg	0.24
エチルアミン 塩酸塩 36mg	0.19
エチルアミン 塩酸塩 36mg+ 塩酸 0.3ml	0.11

この結果から、低分子量有機物 (エチルアミン, シュウ酸: C2) と、塩化物イオンの存在する条件では、ダイオキシン類はほとんど発生しないことが分かった。しかし、比較的大きな分子量を持つ有機物 (ステアリン酸: C18) では、ダイオキシン類が生成する。また、芳香族有機物 (ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテル, 安息香酸) が存在する場合ダイオキシン類の生成量は増加した。

4 まとめ

半田付け等加熱を伴う工程で、比較的大きな分子量を持つ有機化合物と塩化物イオンの存在する条件では、金属の影響によりダイオキシン類が生成した。特に、鉄や銅と芳香族化合物が共存する場合、多量のダイオキシン類が発生することが分かった。

参考文献

- 1)加藤陽一, 長谷川敦子, 飯田勝彦: ダイオキシン類の迅速な抽出・分離法の開発, 神奈川県環境科学センター研究報告, 26, 52 - 59(2003)
- 2)日本化学会編: 化学便覧応用編(改定2版), 735