

クロロフェノール類の構造と会合しやすさについて、立体障害のためにフェノールに隣接する位置（オルト位）に塩素がないものの方が会合しやすいだろうと推定される。実際、Co(acac)₃錯体の場合、予想通り、オルト位に塩素が少ないものの方が会合しやすいことがわかっている。（図. 7）
また、フェノール性OHの酸性度が強いほど会合しやすいこともわかる。しかしながらこれらが発光強度の違いには現れていないようと思われる。

図8にモデル化して表した。

4-5. 蛍光発光の経時変化

以上のことから、ALQ3濃度と同等以下の濃度のクロロフェノールが存在するときは、その溶液の発光強度変化を測定することで、クロロフェノール濃度を推定することが可能と思われた。しかしながら、同じサンプルで同一の実験を行った場合に、データの再現性がとれないことがわかった。そこで、蛍光強度の時間経過による変化を測定した。

時間経過とともに、発光強度が減少することがわかった。これはALQ3、クロロフェノール混在状態のときだけでなく、ALQ3だけでも発光強度が減少することがわかった。

ALQ3の劣化が原因と考えられ、クロロホルムまたはその不純物によるALQ3への攻撃、またはALQ3自体の安定性が低い、などがその原因ではないかと思われる。

クロロホルム以外の溶媒では溶解度が非常に低くなり、蛍光強度変化を測定できなかつたので、原因究明はできていない。

次年度の研究で、クロロホルム以外の溶剤で溶解性の高い錯体を合成し、同様の実験を行う予定である。

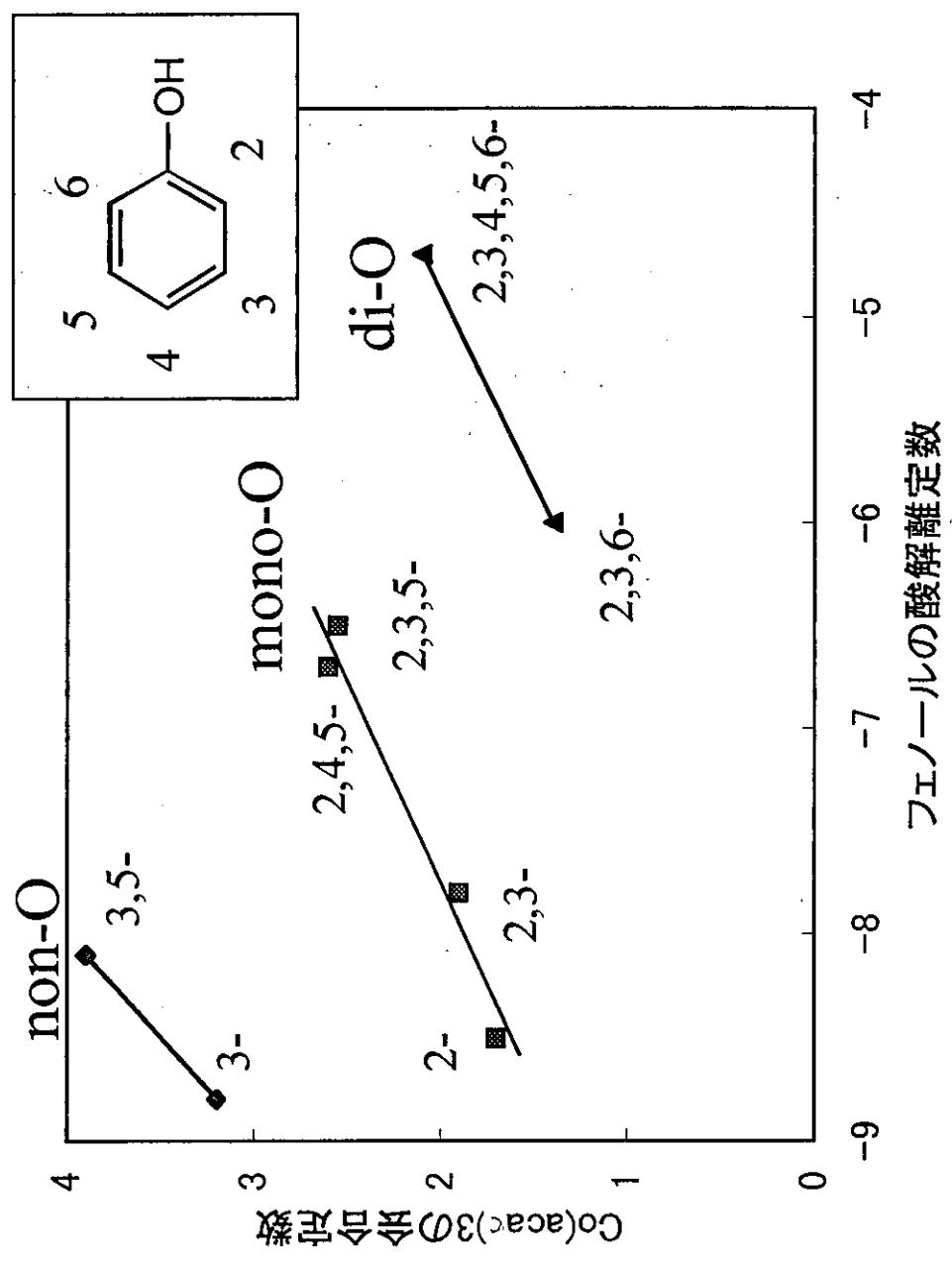
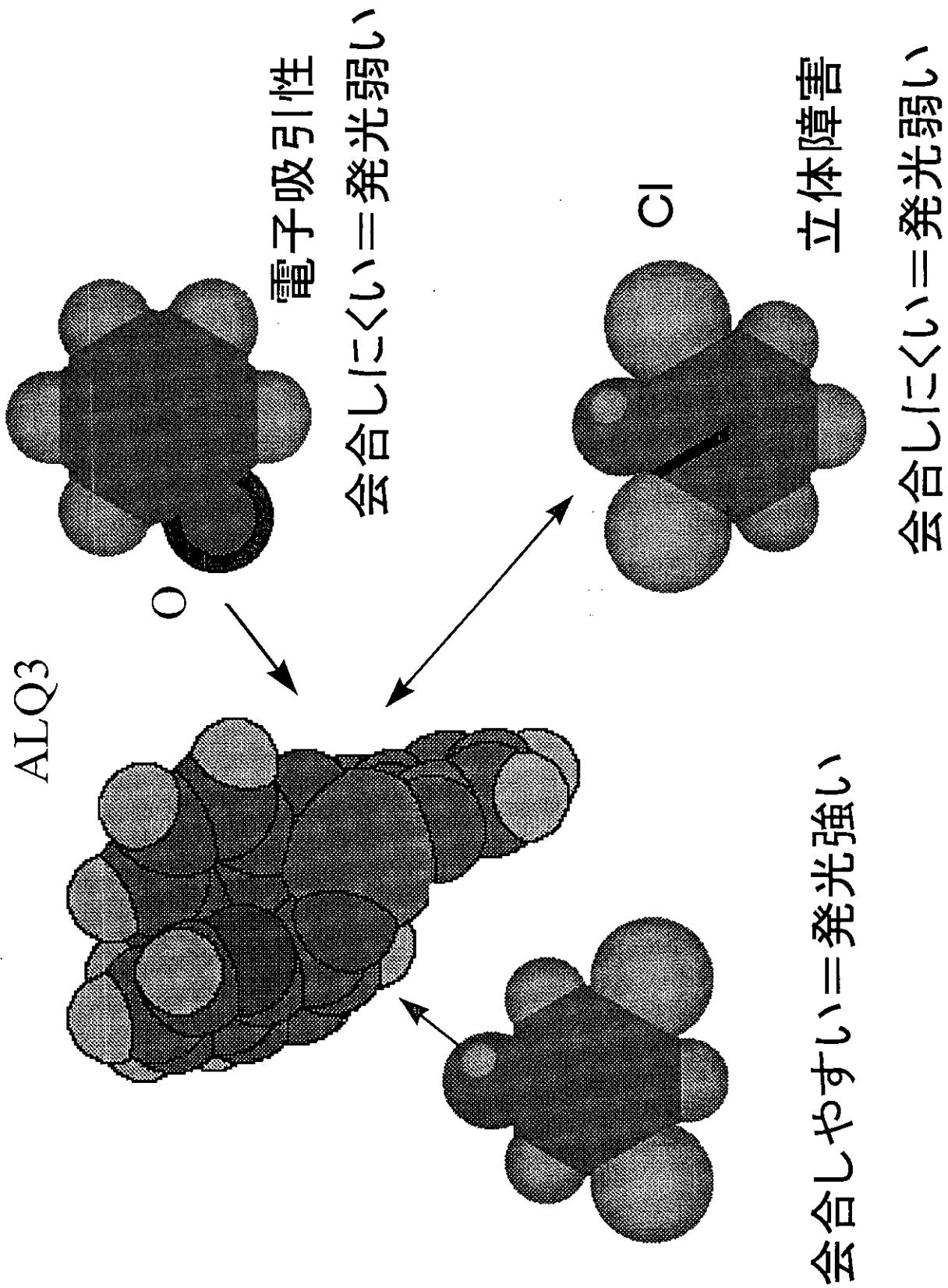
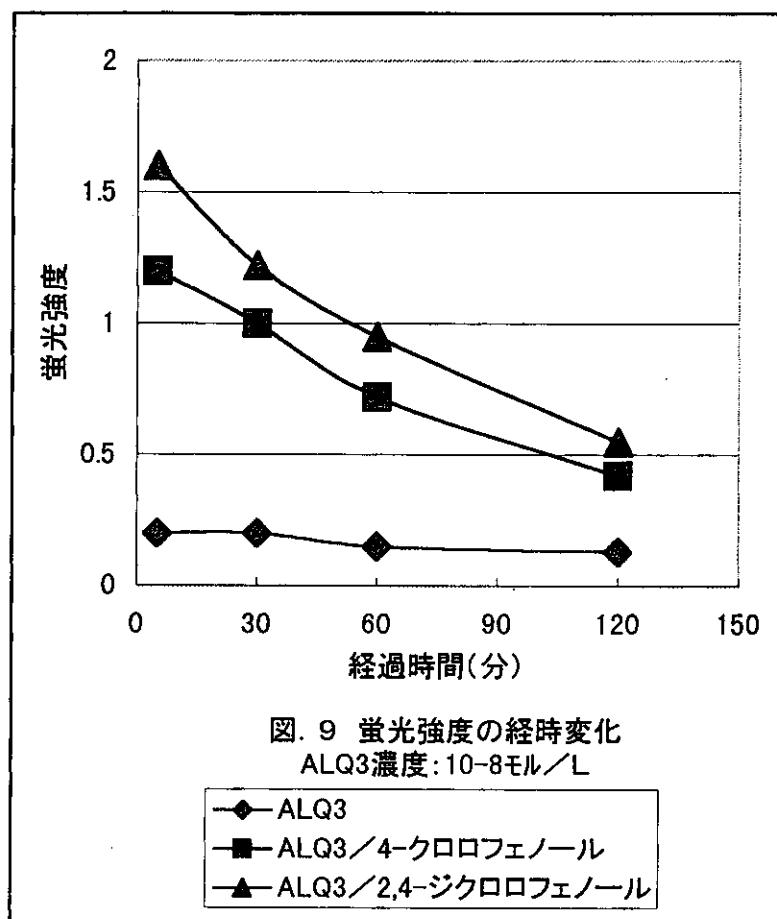


図. フェノールの酸解離定数と $\text{Co}(\text{acac})_3$ の会合定数
2,6-[Cl]が無い方が会合しやすい(発光する)





5. ダイオキシン類とクロロフェノール類との相関

装置は三浦工業株式会社所有の焼却炉を用いて、ゴミ質や燃焼温度を変化させて排ガス中のダイオキシン類（Co-PCB を含む）とクロロフェノール類との相関関係があるかを測定した。今年度はおおまかな相関をとるために広い範囲でのダイオキシン濃度で測定した。（排ガス出口には活性炭フィルターを装備しているため基準値を越える大気中へのダイオキシン放散はない）

表. 5 クロロフェノール類とダイオキシン類の相関関係 (ng/Nm³) () は TEQ 換算

	クロロフェノール	ダイオキシン類	フラン類	Co-PCB
Sample 1	214400	2400(73. 2)	18000(340)	369 (4. 3)
Sample 2	173800	3800(96. 8)	11000(230)	203. 4(2. 83)
Sample 3	16210	2300(46. 3)	5500(94. 1)	796(11. 4)
Sample 4	43200	1100(19. 9)	3200(68. 1)	205. 4(2. 73)
Sample 5	5662	250(5. 7)	720(13. 5)	82. 7(1. 35)

燃焼由来のダイオキシン類はジオキシン骨格よりもフラン骨格のものの方が圧倒的に多いことがわかる。これは従来からも言われている。

クロロフェノール類とダイオキシン類の相関関係を棒グラフで示したのが図. 10 と図. 11 である。

2つのグラフから、燃焼排ガスのクロロフェノール類とダイオキシン類濃度には、強い正の相関関係があることがわかる。このように同一の焼却炉で測定することで、代替指標を用いてもある程度の精度でダイオキシン類の発生量を推定することができると思われる。

図. 10, 図. 11から、

クロロフェノール類濃度／ダイオキシン類濃度=約 10

また、毒性等価容量で比較すると

クロロフェノール類濃度／ダイオキシン類毒性等価容量=約 500

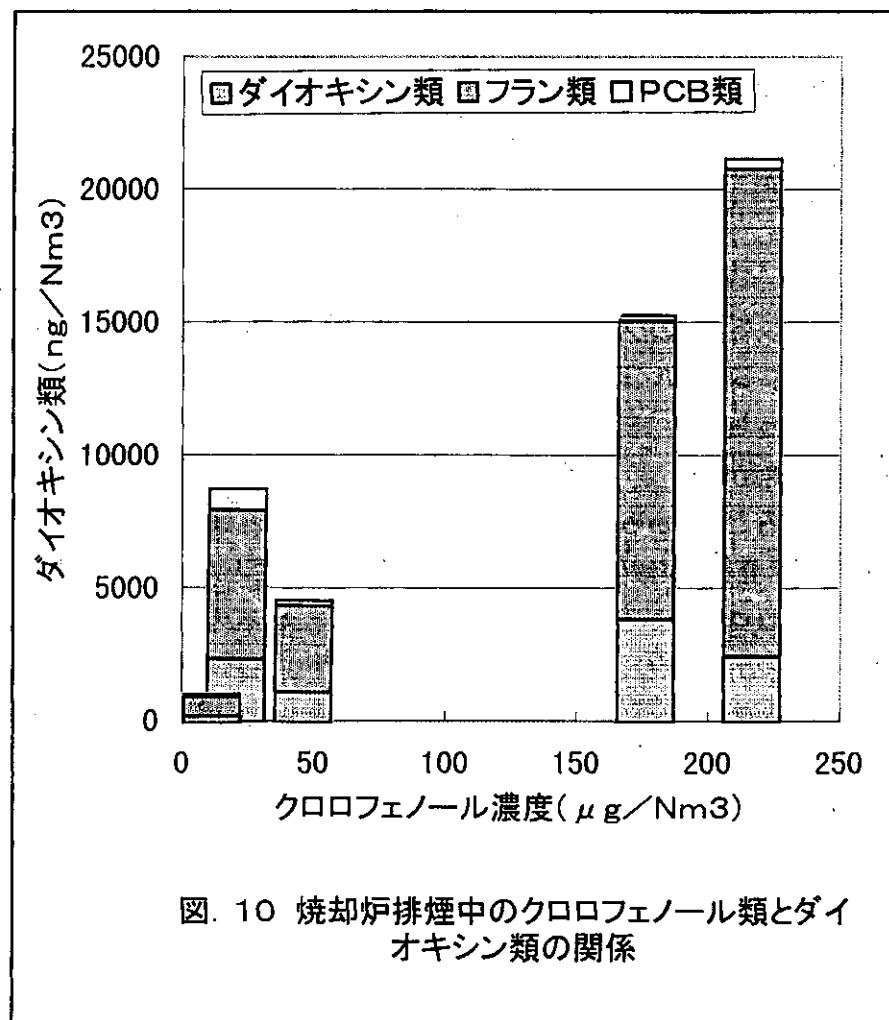
という係数が得られる。

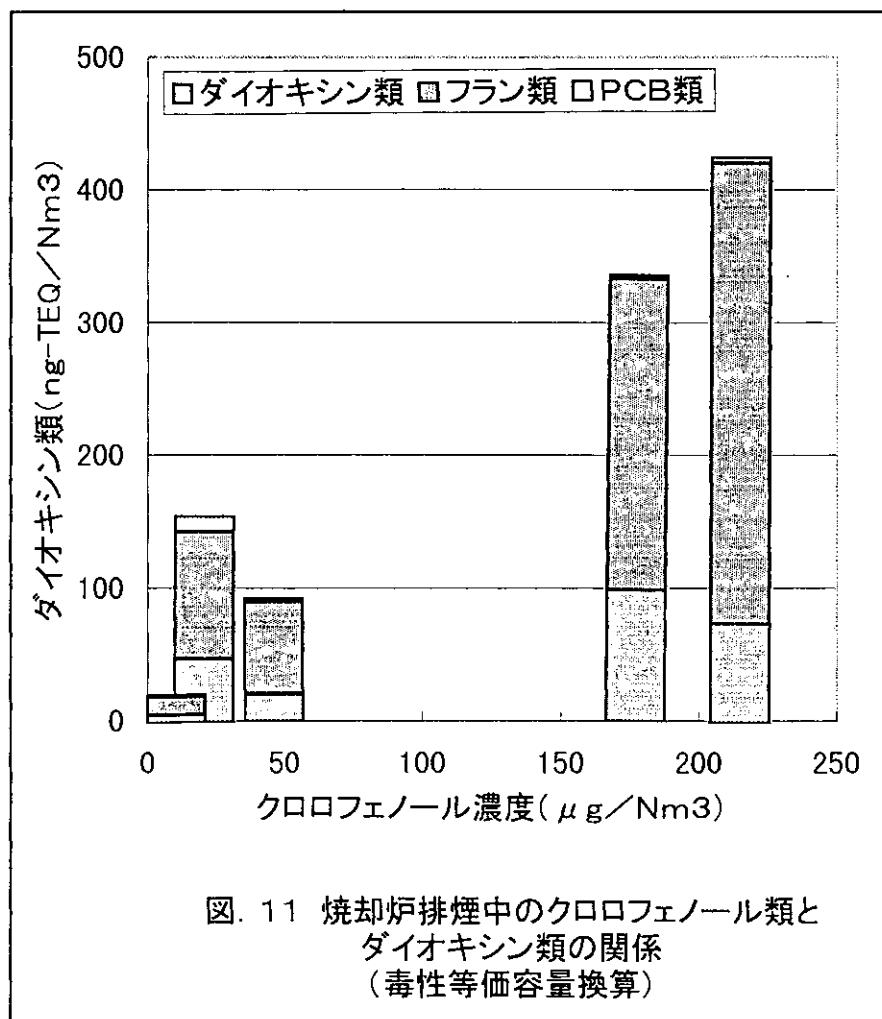
従来、このような相関関係を測定したものは両対数か片対数グラフで表示されるのが普通であるが、今回の測定結果は実数でよい相関関係を示している。

これは同一の焼却炉を用いたという条件の影響が大きいと思われる。従来は汎用性を持たせるために、形式や後処理工程設備、それに燃焼条件なども異なる状態で比較していたのがデータのばらつきの一因であると思われる。

以上のことから、燃焼由来の排ガスのクロロフェノール類濃度が測定できれば、そのときのダイオキシン類毒性等価容量はおおまかにいって、その数百分の一と見積もることができる。

ただし、焼却プラントの型式、排ガス処理設備の有無、その型式など形態は千差万別である。あるいは温度や酸素分圧などの燃焼条件、ゴミ質によっても変化するであろう。したがって、焼却プラントごとに、色々な条件でクロロフェノール類濃度／ダイオキシン類毒性等価容量を測定して、係数はそれぞれに見積もる必要がある。ただし、日常の運転管理という目的であるならば、クロロフェノールを管理指標とすることも可能であろう。





6. 結論

今年度の研究では、つぎのことがわかった。

- (1) 焼却炉排ガス中のクロロフェノール類濃度とダイオキシン類濃度との間には強い相関がある。
- (2) 試薬レベルでのクロロフェノール類・金属錯体混合系と蛍光発光強度との間にクロロフェノール類<金属錯体で比例関係があり、クロロフェノール類>金属錯体では蛍光強度一定である。
- (3) 蛍光強度の大きさはクロロフェノール類の種類には依存しない。
- (4) フェノールやクロロベンゼンでは蛍光強度増加効果はなかった。

次年度には、さらに土壌や焼却灰について、相關関係が成り立つかどうか検証するとともに、再現性の高い（保存安定性のよい）錯体・溶液系の探索を行なう予定である。