

厚生科学研究費補助金（厚生科学特別研究事業）

総轄研究報告書

プラスチック類の熱分解、燃焼反応による有害化学物質生成の抑制に関する研究

主任研究者 久松 由東 国立公衆衛生院 地域環境衛生学部

プラスチック類の熱分解、燃焼反応では有機塩素系化合物など有害化学物質が多種生成し、どのような物質が生成するかは素材であるポリマーの構造が主要因である。本年度はポリ塩化ビニルとポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性試験とそれに及ぼす酸化銅等の金属化合物の共存の影響や多環芳香族炭化水素の生成等を主に行った。ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原活性は過熱温度約400℃でTA100(+S9mix)菌株に対し最も高くなる。一方、酸化銅等の共存によりTA100(-S9mix)菌株に対して変異原活性が非常に高くなるものの、酸化鉄等の共存により反応生成物のTA98,TA100菌株に対する変異原比活性は抑制された。これら金属化合物の共存により、多環芳香族炭化水素の生成量も抑制された。また、ポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物（400℃）の変異原比活性は低いが、上記の両金属化合物を共存させると共に変異原比活性が増加した。

分担研究者

久松由東 国立公衆衛生院地域環境衛生学部
環境管理計画室長山田正人 国立公衆衛生院廃棄物工学部
主任研究官稲津晃司 東京工業大学大学院総合理工学研
究科化学環境学専攻 助手

質や金属化合物等の影響による二次生成反応も検討する必要がある。本研究ではポリ塩化ビニルやポリエチレン等の使用量の多い数種のポリマーの熱分解、燃焼反応による有機塩素系化合物や変異原性試験に基づいた変異原物質の生成など有害化学物質の生成反応を酸化銅等の金属化合物の共存下で行い、生成機構を解明する。これらの成果を基に、金属化合物の触媒作用や添加物等との二次生成反応を利用した誘導体化反応による有害化学物質生成の抑制法について研究する。

A. 研究目的

ポリ塩化ビニル等の焼却処理過程におけるダイオキシン類の生成が社会的に問題となり、その対策が急がれている。プラスチック類の熱分解、燃焼反応では有機塩素系化合物など有害化学物質が多種生成する。どのような物質が生成するかは素材であるポリマーの構造が主要因であるが、さらに共存するガス状物

B. 研究方法

ポリ塩化ビニル、ポリエチレンやポリウレタン等数種のポリマーの熱分解、燃焼反応を全自動開閉環状炉を用いて行った。熱分解、燃焼反応生成物の捕集にはU字管を2本使い、一方にはガス状物質の捕集材としてTENAX-TAを充填し、もう一方には揮発性有

機化合物の凝縮物（タール状物質）の捕集材として石英繊維ウールを詰めて捕集した。反応は窒素及び空気中で行い、流速は約200ml/minに調整した。反応生成物はアセトンに超音波抽出し、濃縮、乾固した。抽出物中に金属化合物が共存するため、再度、n-ヘキサン/NaOH溶液で液-液分配を行い、n-ヘキサン相に抽出した。抽出した反応生成物の変異原性試験は *Salmonella typhimurium* TA98,TA100菌株を用い、Amesらの方法を一部改良したプレインキュベーション法により行った。反応生成物の分析は主にガスクロマトグラフ/質量分析計（GCMS）を用い、ベンゾ(a)ピレンなど多環芳香族炭化水素の分析には高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用い、各化合物に特定の励起波長と蛍光波長を設定して行った。

C. 結果及び考察

ポリ塩化ビニルを加熱すると、200℃付近で脱塩化水素反応が起こり、250℃以上に加熱すると熱分解反応によって生成したタール状物質の変異原比活性は高くなり、300℃～400℃付近で最も高くなる。変異原比活性値は窒素及び空気中共にTA100菌株、S9mix添加の系で最も高い。用いた他の菌株に対する変異原比活性と比べると大きな値を示し、塩基対置換型の間接変異原物質が多く生成していることが認められた。また、600℃以上の高温域においても反応生成物の変異原比活性は低くない。ポリ塩化ビニルの400℃における熱分解、燃焼反応生成物（タール状物質）を分取型HPLCを用いて1～2分間隔に分離、分取し、各フラクションのTA100菌株（+S9mix）に対する変異原比活性を調べると、保持時間が短く、分子量が小さく、極性の低い物質が溶出するフラクションが高いことが認められた。この保持時間には多環芳香族炭化水素類が分析される。しかしTA100菌株（+S9mix）に対する変異原性はベンゾ（a）ピレンを除くと低い、多環芳香族炭化水素

類は有機物質の熱分解や燃焼反応により容易に生成することから、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、ベンゾ [a] ピレンなど9種について分析した結果、フェナントレンの生成量が最も多く、400℃の加熱温度で約135nmol/mg.tar生成し、9種の生成量はフェナントレン>>>クリセン、ナフタレン>アントラセン、ピレン、フルオランテン>ベンゾ [a] ピレン>ベンゾ [e] ピレン、ベンゾ (k) フルオランテンの順であった。2、3環系は250℃の加熱温度で容易に生成し、4環系以上では次第に生成量が増加し350～400℃付近で生成量が最も多くなる。ポリ塩化ビニルの熱重量分析（TGA）曲線から、220℃付近から熱分解反応が始まり、330℃付近で急激な重量変化が起こっている。この温度付近では脱塩化水素反応と主鎖の分解からなる低分子量の揮発性有機化合物やポリエチン等の生成が考えられる。次いで450～470℃付近で重量変化が起こり、800℃で完全に分解する。

1) 種々の金属化合物の共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

焼却過程ではプラスチック類が種々の金属化合物と混在し、焼却されることから、ポリ塩化ビニルと金属化合物の共存下における熱分解、燃焼反応生成物の変異原性と生成物に対する共存金属化合物の影響及び金属化合物の触媒作用について検討した。用いた金属化合物はCuO,Cu,CuCl,FeO,Fe₂O₃,Fe₃O₄である。これらの金属化合物をポリ塩化ビニルと1:1 (v/v) に混合し、空気中、加熱温度400℃で熱分解、燃焼反応を行い、反応生成物のタール状物質について変異原性試験を行った。

FeO,Fe₂O₃,Fe₃O₄ の酸化鉄、すなわちFe(II)O,Fe(III)₂O₃,FeO,Fe₃O₄(Fe(II)OFe(III)₂O₃)の金属酸化物を共存させると反応生成物の変異原比活性はポリ塩化ビニルのみの変異原比活性に比べいずれの菌株に対しても、また代

謝活性化の有無に関わらず低くなる。前記したように、加熱温度 400℃において、TA100菌株 (+S9mix)に対してはポリ塩化ビニルのみの変異原比活性は非常に高い。この系に酸化鉄を共存させると 1/4~1/10 倍に反応生成物の変異原性が著しく低くなる。他の系、TA98菌株(-S9mix)に対しても同様に低くなり、酸化鉄が変異原物質の生成に対し触媒的に抑制作用を示すものと思われる。また硫化鉄を添加しても同様に著しい抑制作用を示した。

一方、酸化銅、CuO、が共存すると、非共存下、変異原比活性が高かったTA100 (+S9mix)菌株に対して約 1/3 倍に低くなるが、TA100(-S9mix)及びTA98(-S9mix)菌株に対して著しく高くなる。TA100菌株に対してはS9mix添加より無添加の下で約 40 倍も高くなり、TA98菌株に対してはS9mix無添加の下で約 28 倍高くなる。また塩化銅、CuCl₂、や銅、Cu、が共存しても同様な影響が認められた。すなわち銅化合物が共存するとポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応によって直接変異原物質の生成し、変異原比活性の強さから多種または強変異原物質が生成するものと思われる。反応生成物の変異原比活性は加熱温度が低い程大きいことが分かった。しかし硫化銅、CuS、

が共存すると反応生成物の変異原比活性は抑制され、添加量がポリ塩化ビニルの 2 倍以上の量になるとほとんど抑制される。

2) 熱分解、燃焼反応生成物の分離、分析

前記したようにポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応により多環芳香族炭化水素類は生成する。そこで、Fe₃O₄やCuOを当量共存させると多環芳香族炭化水素類の生成量は減少する。CuOを共存させるとベンゾ (a) ピレンは極く微量生成するに過ぎない。さらにGC/MSにより分離、分析を行うと、ポリエチレンや一、二、三環系のメチル化物、塩素化物、酸化物など多種類生成することが認められ、各種金属化合物共存下における生成について検討している。

3) ポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

ポリエチレンの反応生成物の変異原比活性は低い (55~85 revertants/mg tar)。CuOやCuCl₂が等量共存するとTA100、TA98菌株共にS9mix添加の有無に関わらず変異原比活性は高くなる (1,000~3,000 revertants/mg tar)。またFeO、Fe₂O₃やFe₃O₄が共存しても変異原比活性は同様に高くなる (500~1,000 revertants/mg tar)。これらの結果はポリ塩化ビニルのそれと異なり、さらにポリウレタン等と共に検討している。

厚生科学研究費補助金（厚生科学特別研究事業）
分担研究報告書

プラスチック類の熱分解、燃焼反応による有害化学物質生成の抑制に
関する研究

分担研究者 久松 由東 国立公衆衛生院 地域環境衛生学部

生活関連材料の材料として使用されているプラスチック類の中でその素材として多量に生産されているポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性及び共存する酸化銅、塩化銅、塩化鉄や酸化鉄等の金属化合物の影響を主に検討した。ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性は約400℃付近でTA100菌株(+S9mix)に対し最も高くなり、塩基対置換型の間接変異原物質が最も多く生成していることが認められた。この反応系にCuOやFeO等の金属化合物を共存させると反応生成物の各々の菌株に対する変異原比活性は大きく変動し、CuOやCuCl₂等の共存ではTA100、TA98菌株共にS9mix無添加で非常に高くなり直接変異原物質の生成することが認められた。一方、FeOやFeCl₂等の共存では反応生成物の変異原比活性はポリ塩化ビニルのみの1/4～1/10倍に著しく低くなる。硫化鉄を添加しても同様に著しい抑制作用を示した。

A. 研究目的

プラスチック類は建築設備関連材料、家庭用品、合成繊維や種々のプラスチック類等の素材として用いられており、機能的にも多岐にわたっているため、その使用量は年々増加の一途を辿っている。それらの廃棄処分として、リサイクル、埋め立てや再資源化など色々な方法で進められているが、焼却処分による廃棄処分の比率がかなり高い。焼却処分により生成する化学物質は、例えばダイオキシン等有機塩素系化合物のように環境や生体に与える影響は大きく、社会的に大きな問題とされている。

ポリ塩化ビニル、ポリスチレンやポリアセタール等の高分子化合物（ポリマー）の熱分解および燃焼反応に伴い、ガス状および有機揮発性凝縮物（タール状物質）が容易に生成する。ポリマーの熱分解、燃焼反応による生

成物の研究では、高分子鎖切断による低分子量化やモノマーの生成、ならびに芳香族炭化水素類や有機塩素系化合物の生成が対象とされて来た。本研究では使用量の多い塩化ビニルの熱分解、燃焼反応による反応生成物の変異原性試験に基づいた変異原物質の生成など有害化学物質の生成反応を、酸化銅等の金属化合物の共存下で行った。

B. 研究方法

1) 熱分解、燃焼反応実験

熱分解、燃焼反応実験には全自動開閉管状炉（いすゞ製作所製、炉長50cm）を用いた。反応管（25mmφ、700mm）は石英ガラス製のものを、試料皿は磁性のものを用い、試料皿は炉の中央になるように挿入した。実験装置を図1に示す。熱分解、燃焼反応生成物の捕集はU字管を2本用い、一方にはガス

状物質の捕集剤としてTENAX TA(Mesh 60-80,ジールサイエンス社製)を0.4g充填し、もう一方には石英繊維製ウールを詰めて揮発性有機化合物の凝縮物(タール状物質)を捕集した。また、反応生成物が反応管の出口とU字管の接続部で凝縮しないように、接続部分にリボンヒーターを巻いて加熱、保温した。

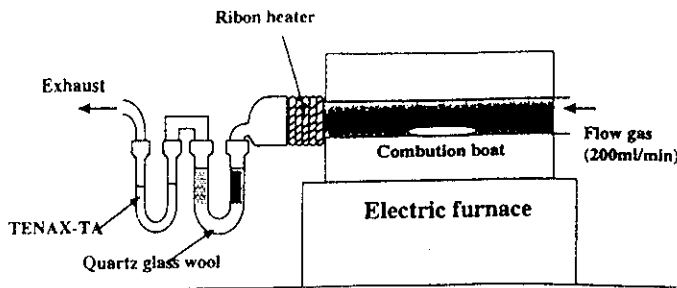


図1 熱分解、燃焼反応実験装置

反応は窒素及び空気中で行い、窒素及び空気の流速は約200ml/minに吸引ポンプを用いて調整した。反応管内の窒素及び空気は市販ボンベ充填窒素及び空気を10分間流して置換した。試料は1~2g用いた。管状炉の昇温速度は20~23℃/minである。

2) 反応生成物の抽出

反応生成物の抽出は熱分解、燃焼反応終了後、石英繊維製ウールとTENAX TAを各々三角フラスコに取り出し、アセトンを30ml加え、10分間超音波抽出を行った。次いで抽出溶液を10分間、約3,500rpmで浮遊物を遠心分離し除去した後、上清液を濃縮、乾固した。金属化合物などが共存した時の熱分解、燃焼反応実験では抽出した反応生成物中に金属化合物が種々の形態で混在している。これらの化合物が微量混在していても変異原性試験で用いた菌株に対し致死作用を及ぼす可能性があり、抽出した抽出物中にもそれらの化合物が存在するため、除去する必要がある。そこで、抽出物をn-ヘキサンに再溶解させ、この溶液に2N NaOH溶液を加

えて振盪し、無機物をNaOH溶液相に分配し、除去した。n-ヘキサン相を必要量分取し、再度、濃縮し、乾固した後、生成物の変異原性試験や生成物の分析用試料とした。

3) 分取型(高速液体クロマトグラフィー) HPLCによる反応生成物の分離、分取

アセトンで抽出された反応生成物をn-ヘキサンに再溶解し、また金属化合物が共存した時の反応生成物は、2)で示した方法で抽出し、n-ヘキサン相を濃縮、乾固した後、再度適量のn-ヘキサンに溶解し、使用した。反応生成物の分離、分画は分取型HPLCを用いて行った。分取型HPLCによる反応生成物の分離条件を表1に示す。保持時間4分から23分の間を2~3分間隔に分画を行い、各画分を濃縮、乾固した後、ジメチルスルホキシド(DMSO)に最溶解して変異原性試験の試料とした。

表1 分取型HPLCによる分離、分析条件

グラジエント装置: GRADIENT CONTROLLER 6350
(センシュア科学)

ポンプ: FLOW SYSTEM 3100

検出器: UV DETECTOR 3000AII(254nm)

カラム: NUCLEOSIL 100-1525 10 x 250nm

カラム温度: 30℃

流量: 5ml/min

移動相:

| | Time(min) | | | | | |
|-----------------|-----------|----|-----|-----|-----|-----|
| | 5 | 10 | 25 | 30 | 35 | 45 |
| n-Hexane | 100% | 95 | 0 | | | |
| Dichloromethane | 0% | 5 | 100 | 100 | 0 | |
| Acetonitrile | | | | 0% | 100 | 100 |

4) 変異原性試験

熱分解、燃焼反応生成物の変異原性試験は、Salmonellatyphimurium TA98, TA100菌株を用い、Amesらの方法を一部改良したブレインキュベーション法により行った。また、代謝活性化酵素S9はラットの肝臓にフェノバルビタールと5,6-ベンゾフラボンで誘導

したもの（キッコーマン（株）社製）を、コファクターはオリエンタル酵母社製のものを用いた。試料はDMSOに再溶解し、所要量用いた。

C. 結果及び考察

塩化ビニルモノマーの発癌性などの有害性については良く知られている。ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応では種々の化合物が生成し、有機塩素系化合物や多環芳香族炭化水素類の生成について主に検討されている。ポリ塩化ビニルを空気気中、300℃以上に加熱すると、その反応生成物（タール状物質）の変異原比活性は高くなり、約400℃の過熱温度でTA100菌株（+S9mix）に対する変異原比活性が最も高い（復帰突然変異コロニー数、約4,000～5,000/mg、抽出物）。その結果を図2に示す。窒素気中では反応生成物の変異原比活性はさらに高くなる。

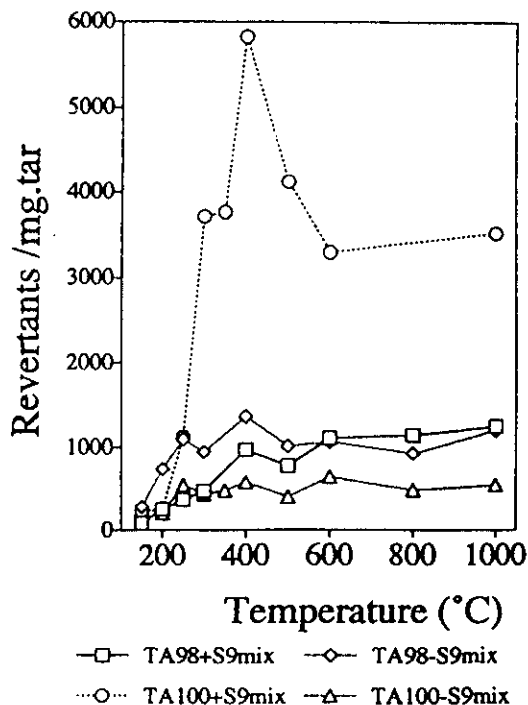


図2 ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性（空気気中）

一方、廃プラスチック類の焼却過程では種々の金属酸化物が共存することから、ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応過程における金属

酸化物の共存の影響について検討した。

CuO, CuCl, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO等の金属化合物とポリ塩化ビニルを等量（1：1、v/v）混合し、400℃で熱分解反応を行い、反応生成物の変異原性試験を行った。両菌株に対する変異原比活性は共存する金属酸化物の種類によって大きく異なることが見出された。しかし反応生成物の抽出溶媒としてアセトンを用いているため、反応生成物と混在している金属化合物等の無機成分が微量溶解し、抽出されており、それらが菌株に対する致死作用や変異原性試験系に影響を及ぼしていることが考えられる。そこで、抽出された金属化合物を除去するためにアセトン抽出溶液を濃縮し、乾固した後、n-ヘキサン溶液に再溶解させ、2N NaOH水溶液を加えて液-液配を行った。次いでn-ヘキサン相を取り出し、減圧、濃縮して生成した有機化合物を抽出した。この試料を変異原性試験及び生成物の分析に用いた。

本研究で用いた金属酸化物はCuO, CuCl, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, SiO₂である。ポリ塩化ビニルと各々の金属酸化物を1：1（v/v）の割合で混合し空気気流中、加熱温度400℃で10分間、熱分解、燃焼反応を行い、反応生成物の揮発性有機化合物の凝縮物（タール状物質）について変異原性試験を行った。

ポリ塩化ビニルの熱重量分析を行うと、220℃付近から熱分解反応により脱塩素化反応と同時にポリエンの生成が始まり、330℃付近で急激な熱分解反応が、次いで450～470℃付近で2回目の熱分解反応による重量変化が起こっている。

1) 酸化銅等、銅化合物の共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

Cu(II)Oが共存すると、図3に示すように、TA100, S9mix添加の下では反応生成物の変異原比活性が非共存下の約1/3倍に低くなる

が、TA98,S9mix添加の下では2倍以上に高くなり、TA100菌株、S9mix無添加の下では約40倍に、またTA98,S9mix無添加の下では約28倍高くなる。CuClやCuを添加しても同様に反応生成物の変異原性は高くなる。

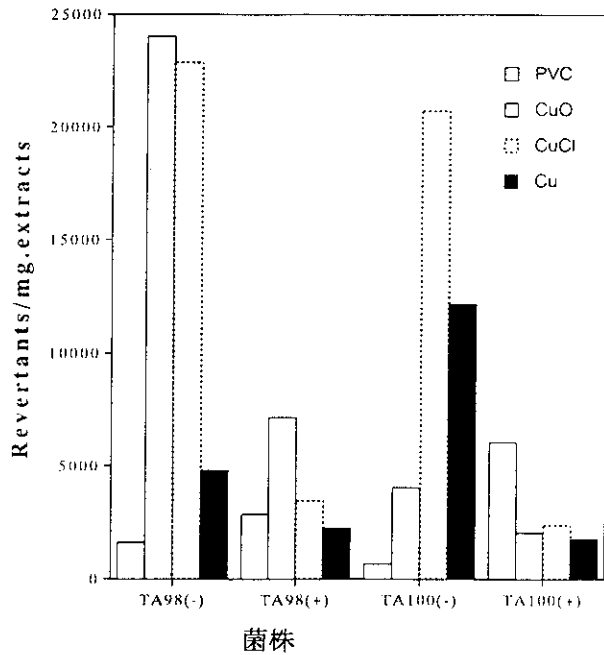


図3 銅化合物共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性 (空気中、400℃)

この決果はCuOの共存によって、直接変異原物質の生成が促進され、多種または強変異原性を示す変異原物質の生成が推察される。一方、図4に示すように、硫化、CuSを添加すると反応生成物の変異原比活性は抑制される。CuSの添加量が増すにつれて抑制作用は大きくなり、添加量比が2以上になるといずれの菌株に対しても抑制作用の大きいことが認められた。

2) 酸化鉄の共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応

酸化鉄、FeO,Fe₂O₃,Fe₃O₄,を共存させ、400℃でポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応を行い、反応生成物(タール状物質)の変異原性試験を行った。その結果を図5に示す。Fe(II)のFeO、Fe(III)のFe₂O₃ならびにFe₃O₄(Fe(II)OFe(III)₂O₃)を共存させると、

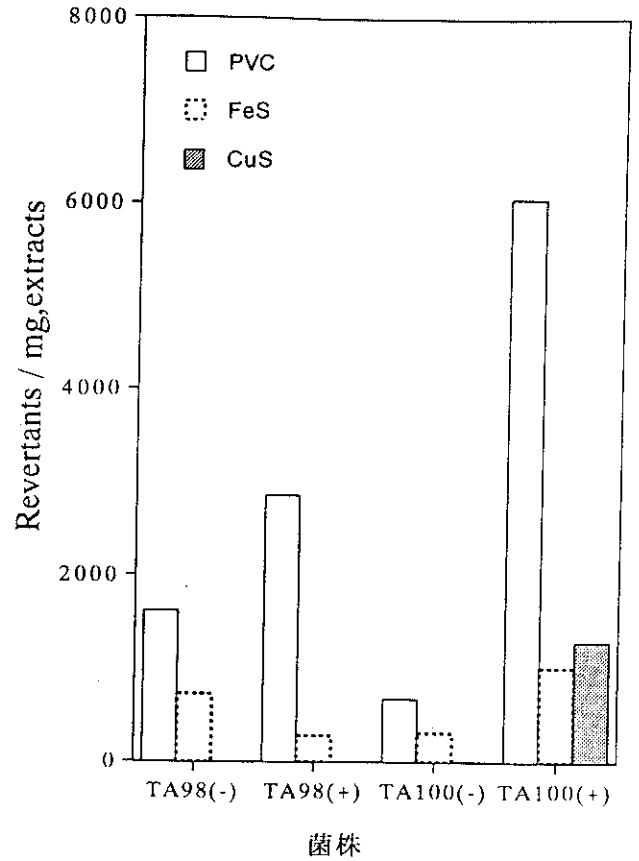


図4 硫化銅及び硫化鉄共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性 (空気中、400℃)

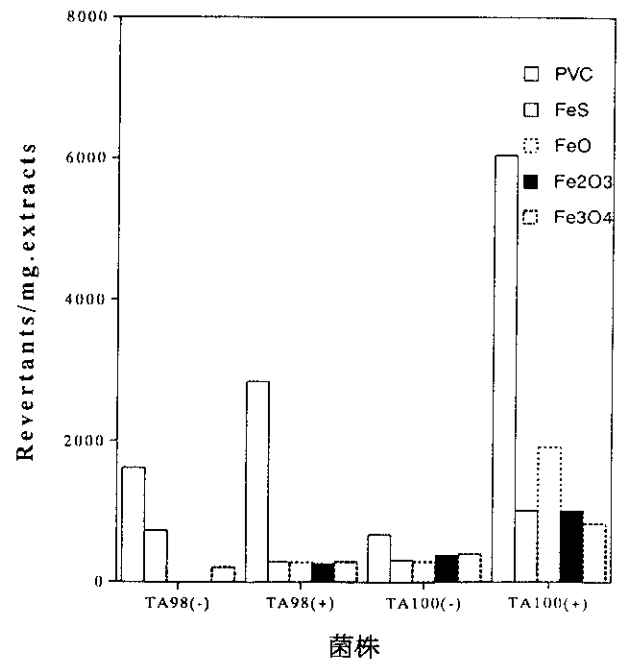


図5 鉄化合物共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性 (空気中、400℃)

熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性はポリ塩化ビニルのみの変異原比活性と比べ、いずれの菌株においても、また代謝活性化の有無に関らず低くなる。特にTA100菌株、S9mix添加の下においてはポリ塩化ビニルのみの生成物の変異原比活性は非常に高いが、酸化鉄の共存によって、ポリ塩化ビニルのみの1/4~1/10倍に著しく低下し、またTA98、S9mix無添加の下においても著しく低下する。すなわち酸化鉄の共存によって変異原物質の生成が著しく抑制される。

3) 酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

酸化アルミニウム、 $Al(III)_2O_3$ が共存すると、TA100及びTA98菌株 (+S9mix)に対する変異原比活性がより高くなる。特にTA100菌株 (+S9mix)に対する変異原比活性は、混合比が1:1 (v/v)で、非共存下の約2倍であった。これに対し酸化ケイ素、 SiO_2 の共存下ではTA100菌株 (+S9mix)に対する変異原比活性は非共存下の約1/6に低くなり、大きな抑制作用を示した。

ポリ塩化ビニルの燃焼反応では、 $Al(III)_2O_3$ が共存すると生成する多環芳香族炭化水素の量が増加することが報告されており、その結果を支持するものと思われる。

4) 反応生成物を分取型HPLCにより分画した各画分の変異原性

ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応では多種類の化学物質が生成する。生成物中の変異原物質を検索するため、400℃での熱分解、燃焼反応生成物を分取型HPLCを用いて分離し、1分間隔に分取した画分の変異原性試験を行った。図6に金属酸化物非共存下、すなわちポリ塩化ビニルのみの熱分解、燃焼反応生成物のクロマトグラムと分取した画分のTA98,TA100菌株に対する変異原比活性を示した。ポリ塩化ビニルのみの反応生成物の変

異原比活性はTA100, S9mix添加の下で最も高い。図6に示すように、TA100菌株、+S9mixに対して、7~15分に分取した画分に多くの変異原比活性の高いことが認められる。この保持時間には多環芳香族炭化水素類が分離されることから、多環芳香族炭化水素の生成が推察される。

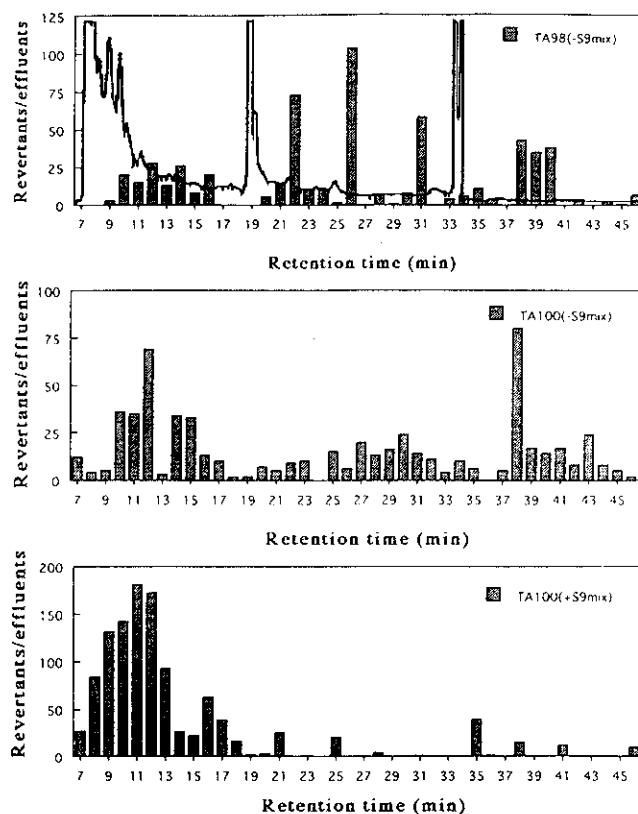


図6 分取型HPLCによるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の分取画分の変異原比活性

クロマトグラムの各々のピーク高と変異原比活性との間に相関性はなく、また他の菌株を用いた試験系でも認められない。

前記したように、CuO等、銅化合物共存下では反応生成物の変異原比活性はTA100及びTA98菌株、-S9mix、で高くなることが認められた。図7に示すように、分取した画分のTA100菌株、-S9mixに対する変異原比活性は、保持時間、5~22分でかなり高くなることからわかる。この結果は、CuOの非共存下、CuOが多種類の直接変異原物質の生成に大き

く関与していることが認められる。TA98菌株、S9mix無添加の下でも同様な結果が得られた。

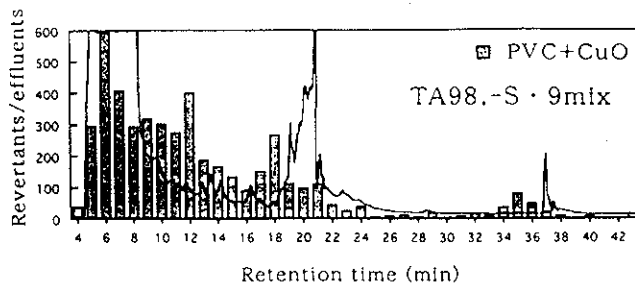


図7 CuO共存下、ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の分取型HPLCによる分取画分の変異原比活性

一方、酸化鉄、Fe₃O₄等が共存すると、分取した画分の変異原比活性が各菌株に対し非常に低くなり、生成反応に大きく関与していることが認められた。

5) ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応による多環芳香族炭化水素の生成に対する酸化銅及び酸化鉄の共存の影響

生成物中に含まれる多環芳香族炭化水素類について分析をHPLCを用いて行った。分析条件は表2に示す。分析した多環芳香族炭化水素はビフェニル、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、フルオランテン、ピレン、ベンツ(a)ピレン、の8種である。ポリ塩化ビニルのみの熱分解、燃焼反応ではビフェニル、フルオレン、フェナントレンおよびトリフェニレンの生成量が多い。この系にCuOおよびFe₃O₄を共存させると多環芳香族炭化水素の生成量が減少する。CuOの共存では大きく減少し、アントラセン、トリフェニレン、フルオランテンやベンツ(a)ピレンは極く微量生成するに過ぎない。ビフェニル、フルオレン、フェナントレンやピレンの生成量も非共存下の1/10以下に減少する。またFe₃O₄の共存下でも8種共に非共存下の生成量の2/5~3/50に減少しており、CuOおよびFe₃O₄が多環芳香族炭化水素の生成反応に作用していることが認められる。

表2. 多環芳香族炭化水素の分離、分析

カラム：PEGASIL ODS 4.6 x 250 mm
(センシュー科学) (温度： 30℃)
流量： 1.0ml/min

蛍光検出器の検出波長

| PAHs | 励起波長(nm) | 蛍光波長(nm) |
|----------------|----------|----------|
| Biphenyl | 270 | 309 |
| Fluorene | 300 | 320 |
| Anthracene | 381 | 406 |
| Phenanthrene | 297 | 367 |
| Pyrene | 339 | 373 |
| Fluoranthene | 290 | 447 |
| Triphenylene | 278 | 373 |
| Benzo(a)pyrene | 370 | 406 |

厚生科学研究費補助金（厚生科学特別研究事業）
分担研究報告書

プラスチック類の熱分解、燃焼反応による有害化学物質生成の抑制に
関する研究

分担研究者 山田 正人 国立公衆衛生院 廃棄物工学部

プラスチック類を多く含む産業関連廃棄物の焼却処理ではダイオキシン等の有機塩素系化合物等が生成し、環境や急性毒性など生体に与える影響は大きく、社会的に大きな問題とされている。本研究では窒素気流中及び空気気流中で最も変異原性の高かった試料を分取型HPLCで分離を行い、一分間隔に分画した画分の変異原性試験を行った結果、TA100菌株S-9mix添加の系において多環芳香族炭化水素（PAHs）等が流出する保持時間で高い変異原活性が認められ、PAHsの生成による寄与が推測された。これらの事から発癌性物質であり高い変異原性を有するPAHsのBenzo(a)pyrene等をHPLCを用いて定量を行った。2,3環系のPAHsは低温域（約250℃付近）で、4,5環系PAHsは約400℃付近で生成することが認められた。BaPは窒素、空気気流中で、300℃から急激に生成して加熱温度の上昇とともに生成量が増加した。このBaPの生成量の変異原活性では約1%にすぎないため、BaPだけでなく他の変異原性物質か、またはComutageneの存在が大きく影響していることが考えられた。

A.研究目的

近年におけるプラスチックの生産量、使用量ともに増加傾向にあり、我々の生活において欠かせない材料の一つとなっている。使用済みプラスチックの廃棄処分では焼却処理が大半を占め、その際に排ガス、飛灰や排水中に有害な物質が存在することが確認され、環境及び健康影響などが懸念されている。プラスチックの素材の一つであるポリ塩化ビニル（PVC）はその構造内に塩素原子を含むことから焼却処理時に塩化水素の生成や塩素を含む有機塩素化合物及び多環芳香族炭化水素等の有害な化学物質の生成が認められている。そこで本研究では比較的使用量の多いPVCを熱分解・燃焼反応させ、その生成物を微生物を用いた変異原性試験により生物学的遺伝毒性を評価した。その結果に基づいて変異原物質の

分離、分析や、その生成について検討した。

B.研究方法

1) 熱分解、燃焼方法

熱分解・燃焼反応には全自動開閉式管状炉〔いすゞ製作所製〕を用いて、石英製の反応管（直径30mm×長さ700mm）の中央に、ポリ塩化ビニル（PVC）2~4g入れた磁製の試料ポートをセットした。加熱温度は150~1000℃の範囲で行い、流速は200mlの気流中で行い、反応管出入口の連結部には気流や反応生成物の漏れや外気の流入を防ぐためにシールテープを用いて塞いだ。

熱分解・燃焼反応生成物の捕集は二本のU字管を使用し、揮発性有機化合物の凝縮物（以後タール状物質）は石英繊維ウール【東芝セラミック社製】を充填し、ガス状物質はガス

クロ充填剤TENAX TA (ジーエルサイエンス社製) を約0.5g充填して行った。

反応終了後、石英繊維ウールとガスクロ充填剤TENAX TAを三角フラスコにそれぞれに移し、抽出溶媒のアセトンを加えてそれぞれを超音波槽を用いて超音波抽出を10分間行った。その後、遠心分離装置で固液分離したその上澄み液を試料とした。

2) 変異原性試験

Ames法を一部改良したプレインキュベーション法を用いた。菌株は Salmonella thyphimurium系の細菌を使用し、フレームシフト型のTA98菌株と塩基対置換型のTA100菌株を主とし、代謝活性化酵素S-9mixの添加・無添加についても試験を行った。また実験条件に応じてニトロ体に感受性の高いYG1024菌株も使用した。

3) 分取型高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による反応生成物の分離、分析

アセトンで抽出された反応生成物を n-ヘキサンに再溶解し、また金属化合物が共存した時の反応生成物は、前記した方法で抽出し、n-ヘキサン相を濃縮、乾固した後、再度適量の n-ヘキサンに溶解し、使用した。反応生成物の分離、分画は分取型HPLCを用いて行った。分取型HPLCによる反応生成物の分離条件は前報告の表1と同じである。保持時間4分から23分の間を2~3分間隔に分画を行い、各画分を濃縮、乾固した後、ジメチルスルホキシド(DMSO)に最溶解して変異原性試験の試料とした。

4) 高速液体クロマトグラフィーによる多環芳香族炭化水素の定量

ポリ塩化ビニルの熱分解・燃焼反応生成物中の多環芳香族炭化水素類の定量を、高速液体クロマトグラフィーを用いて行った。物質の検出は蛍光検出器を使用し、各多環芳香族炭化水素の特性波長により励起波長、蛍光波長

を設定して定量を行った。本研究に用いた分析機器及び分析条件は下記の通りである。

表1 多環芳香族炭化水素の分離、分析

カラム：PEGASIL ODS 4.6 x 250 mm
(センシユー科学) (温度：30℃)
流量：1.0ml/min

蛍光検出器の検出波長

| PAHs | 励起波長(nm) | 蛍光波長(nm) |
|----------------|----------|----------|
| Naphthalene | 280 | 324 |
| Biphenyl | 270 | 309 |
| Fluorene | 300 | 320 |
| Anthracene | 381 | 406 |
| Phenanthrene | 297 | 367 |
| Pyrene | 339 | 373 |
| Fluoranthene | 290 | 447 |
| Triphenylene | 278 | 373 |
| Benzo(a)pyrene | 370 | 406 |

C. 結果及び考察

1) 反応生成物を分取型HPLCで分画した画分の変異原比活性

ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応では多種類の化学物質が生成する。生成物中の変異原物質を検索するため、400℃での熱分解、燃焼反応生成物を分取型HPLCを用いて分離し、1分間隔に分取した画分の変異原性試験を行った。図1に金属酸化物非共存下におけるポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物のクロマトグラムと各画分のTA98及びTA100菌株に対する変異原比活性を示す。ポリ塩化ビニルのみの反応生成物の変異原比活性はTA100, S9mixke添加の下で最も高く、7~15分に分取した画分に認められる。この保持時間には多環芳香族炭化水素類が分離されることから、多環芳香族炭化水素の生成が推察され、また他の菌株を用いた試験系では認められない。

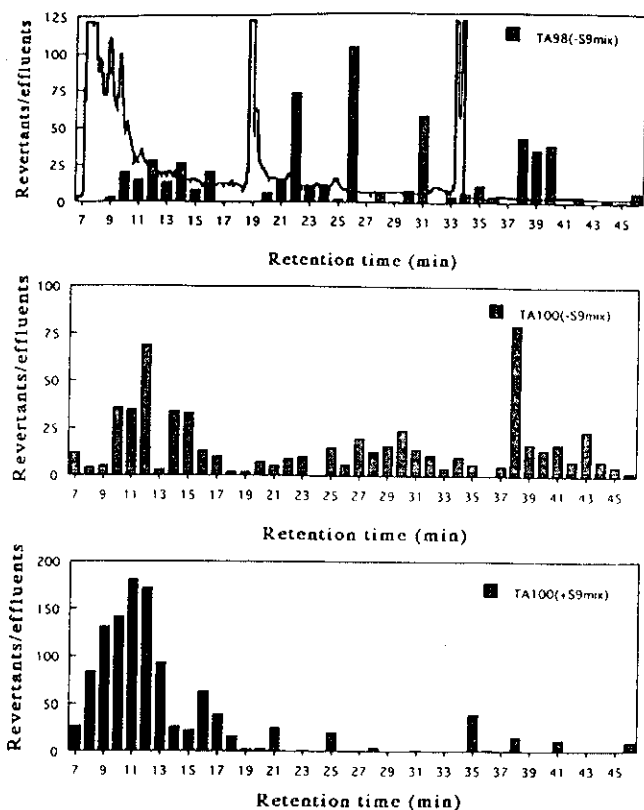


図1. ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の分取型HPLCにより分取した画分の変異原比活性 (空気中、400℃)

酸化銅、CuO、の共存下では、図2に示すように、TA98およびTA100,S9mix無添加の下では、保持時間5~22分で変異原比活性が著しく高くなる。この結果は、CuOの非共存下、TA98,S9mix無添加の下では変異原比活性が低いことから、CuOが多種類の直接変異原物質の生成に大きく関与していることが認められる。一方、酸化鉄、Fe₃O₄、が共存すると、TA100,S9mix添加の下では保持時間7~15分に分取した画分の変異原比活性が非常に低くなり、TA100,S9mix無添加の下でも低くなっている。すなわち、Fe₃O₄が生成反応に大きく関与しているものと思われる。

2) 多環芳香族炭化水素の生成

多環芳香族炭化水素類の分析結果を図3に示す。加熱温度300℃より低い温度で存在量が多い物質は Fluorene, Phenanthrene, Pyreneの3物質、300℃より高い加熱温度で

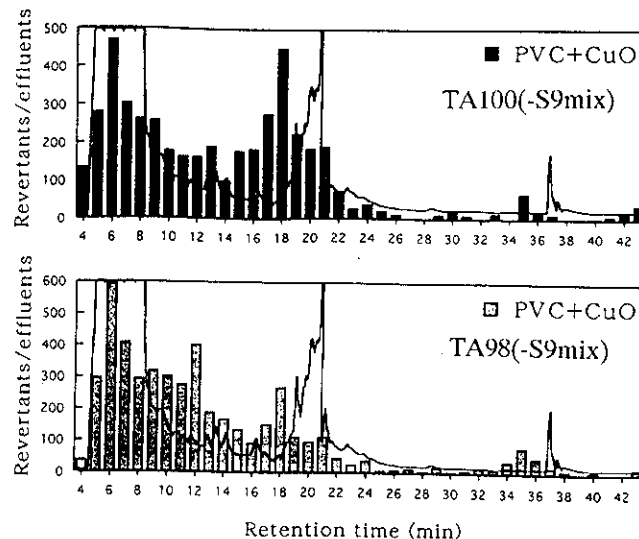


図2. CuO共存下、ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の分取型HPLCにより分取した画分の変異原比活性 (空気中、400℃)

生成する化合物は Biphenyl, Anthracene, Fluoranthene, Benzo[a] pyrene の4物質と大きく異なる結果を示した。

TA100菌株 (+S9mix)に対する変異原性はベンゾ (a) ピレンを除くと低いが、多環芳香族炭化水素類は有機物質の熱分解や燃焼反応により容易に生成することから、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、ベンゾ [a] ピレンなど9種について生成量を比較すると、フェナントレンの生成量が最も多く、400℃の加熱温度で約135 nmol/mg.tar生成し、9種の生成量はフェナントレン>>>クリセン、ナフタレン>アントラセン、ピレン、フルオランテン>>ベンゾ [a] ピレン>ベンゾ [e] ピレン,ベンゾ [k] フルオランテンの順であった。2、3環系は250℃の加熱温度で容易に生成し、4環系以上では次第に生成量が増加し350~400℃付近で生成量が最も多くなる。

そして窒素気流中、Benzo[a] pyreneの存在量からTA100菌株(+S9mix)における変異原活性を計算したところ、50~60Revertants / mg.extractsと熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性の約1%にすぎないため、Benzo[a] pyreneだけでなく他の変異原物質や

Comutagenの存在の寄与の方が大きいものと思われる。

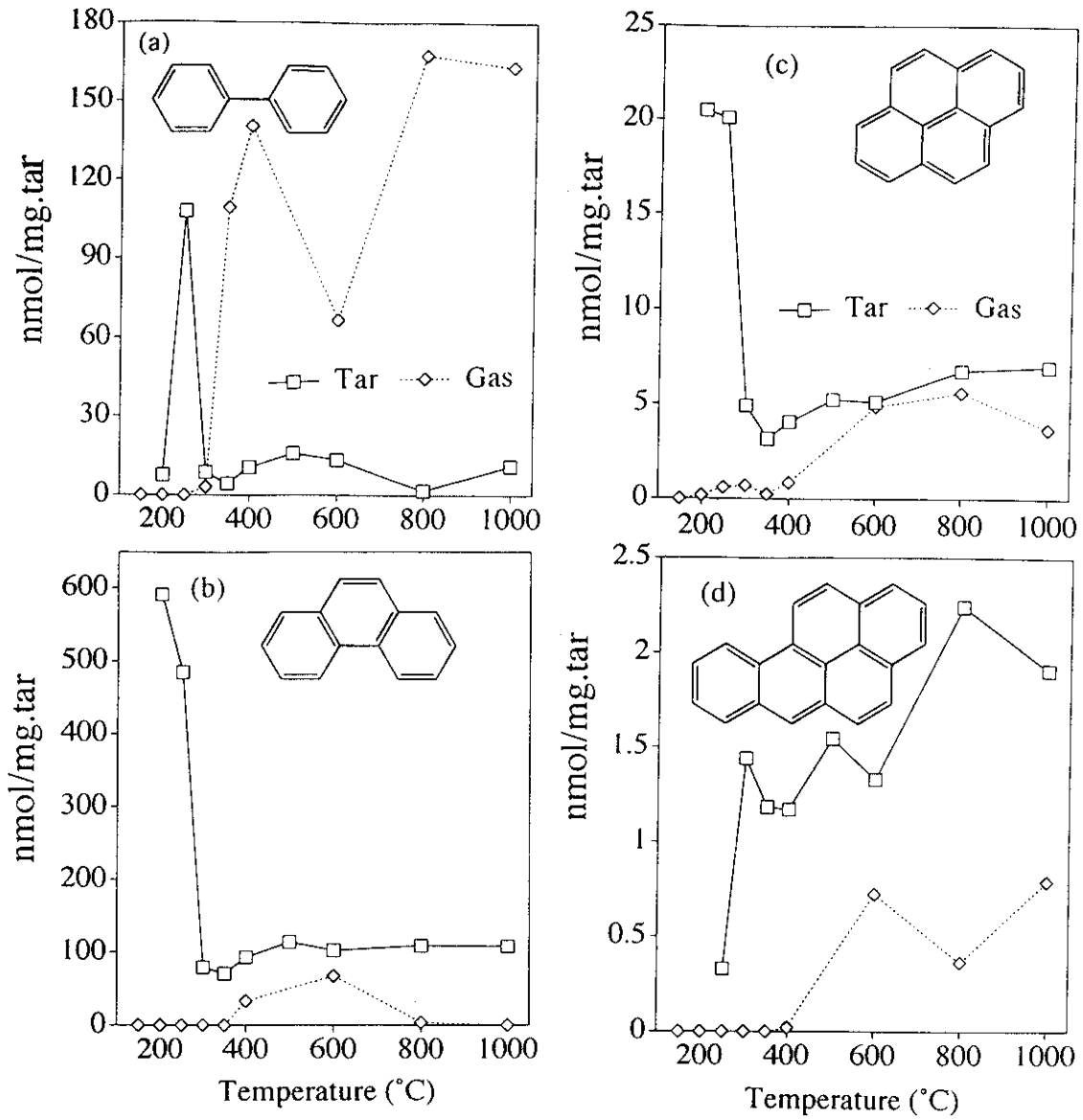


図3. ポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応により生成する多環芳香族炭化水素類の加熱温度と生成量の関係

- (a) : ビフェニル、(b) : フェナントレン、(c) : ピレン、
 (d) : ベンゾ [a] ピレン

厚生科学研究費補助金（厚生科学特別研究事業）

分担研究報告書

プラスチック類の熱分解、燃焼反応による有害化学物質生成の抑制に関する研究

分担研究者 稲津 晃司 東京工業大学総合理工学研究科

プラスチック類の需要の増加に伴い、廃棄処分されるプラスチックの量も急増し、廃プラスチック類の処理における焼却処理過程で生成する有害物質が深刻な問題となっている。本研究では多量に使用されているポリエチレン（PE）の熱分解、燃焼反応における有害物質（変異原物質）の生成について、塩化水素ガス及び金属化合物の共存下で行った。PEの熱分解、燃焼反応における揮発性有機化合物の凝縮物（タール状物質）は加熱温度400℃及び800℃共にSalmonella typhimurium TA98菌株に対しては変異原性は認められないが、TA100菌株に対して非常に弱い変異原比活性を示した。一方、Cu(I,II)やFe(II,III)化合物を共存させると熱分解、燃焼反応生成物（400℃）の変異原比活性は高くなり、Cu(I,II)塩化物及び酸化物が共存したときの方が高い。この結果はポリ塩化ビニルにおいてFe(II,III)化合物が共存すると変異原性が抑制されることと異なる。

A. 研究目的

プラスチック類は生活関連材料の素材として多量に使用され、その需要は年々増加している。特に、ポリエチレンは家庭用品など多方面に亘って使用されており、焼却処理による廃棄処理の比率はかなり高い。プラスチック類の焼却処理により多種類の有害化学物質が生成することは周知のことである。ポリエチレンは $-(CH_2-CH_2)_n-$ の構造単位からなるオレフィン系高分子の代表的なポリマーである。ポリエチレンの熱分解では主鎖の切断が任意の位置で起こるランダム分解を起こし、種々の炭化水素の混合物が生成する。有害化学物質の生成は少ないとはいえ、焼却過程では多種の金属化合物が混在による触媒作用や塩化水素などのガス状物質との反応による有害化学物質の生成が考えられる。種々のポリマーからなるプラスチック類の熱

分解、燃焼反応による有害化学物質生成を抑制するためにはポリエチレンなど多量に使用されているポリマーについて有害化学物質生成とその抑制について検討することが必要である。本年度はポリエチレンの熱分解、燃焼反応を塩化水素ガス及び金属化合物の共存下で行い、生成物の変異原性をSalmonella typhimurium TA98,TA100菌株を用いて検討した。

B. 研究方法

熱分解、燃焼反応実験には全自動開閉管状炉を用いた。反応管及び試料皿は磁性のものを用い、試料皿は炉の中央になるように挿入した。反応生成物の捕集はU字管を2本連結し、1本は石英繊維製ウールを充填し揮発性有機化合物の凝縮物（タール状物質）の捕集に、一方にはTENAX TA (Mesh 68-80)を0.4g充

填してガス状物質の捕集に用いた。反応に用いた窒素及び空気の流速は約200ml/minに吸引ポンプを用いて調整し、試料は1~2g用いた。ポリエチレンはMERCK社製を、また共存の金属化合物として用いた酸化銅、酸化鉄などは市販特級品を用いた。後述する変異原性試験に用いるジメチルスルホキシドは同人化学研究所製を、アセトン、シクロヘキサンなど有機溶媒は残留農薬試験用または高速液体クロマトグラフ用を用いた。

熱分解、燃焼反応終了後、石英繊維製ウールとTENAX TAを三角フラスコに取り出し、アセトンを30ml加え、10分間超音波抽出を行った。次いで浮遊物を遠心分離し除去した後、上澄み液を濃縮、乾固した。金属化合物が共存した実験では反応生成物中に金属化合物が種々な形態で混入しているため、除去する必要がある。そこで、抽出物をn-ヘキサンに再溶解し、この溶液に2N NaOH溶液を加えて振盪し、金属化合物をNaOH溶液相に分配し、除去した。n-ヘキサン相を分取し、濃縮、乾固した後、試料として用いた。

反応生成物の変異原性試験は、Salmonella typhimurium TA98、TA100菌株を用い、Amesらの方法を一部改良したプレインキュベーション法により行った。代謝活性化酵素(S9)はキッコマン(株)社製を、補酵素(コ・ファクター)はオリエンタル酵母社製のものを用いた。

C. 研究結果及び考察

1) ポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

ポリエチレンには低密度と高密度のものがあ、燃焼反応により生成する物質としてメタン、エチレン、エタン、プロピレン、1-ブテン、1,3-ペンタジエン等の低沸点化合物が報告されている。本研究において、ポリエチレンを空気中400℃で熱分解、燃焼反応を行うと、その反応生成物(揮発性有機化合物の凝縮物)の変異原性試験では量一

反応関係は、図1に示すように、直線関係が成り立ち変異原性を示すことが認められる。

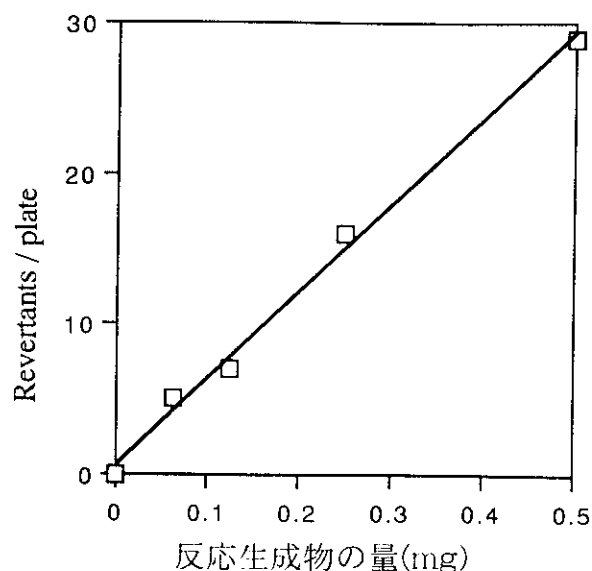


図1 反応生成物の量 (Dose)と復帰突然変異コロニー数(Response)の関係

そこで、反応によって得られたガス状及びタール状物質の変異原比活性を示すと図2のようになり、TA98,TA100両菌株に対し共に弱い変異原性が認められる。ガス状、タール状物質共に変異原性を示すことから、非変異原物質を含め、多種生成しているものと思われる。

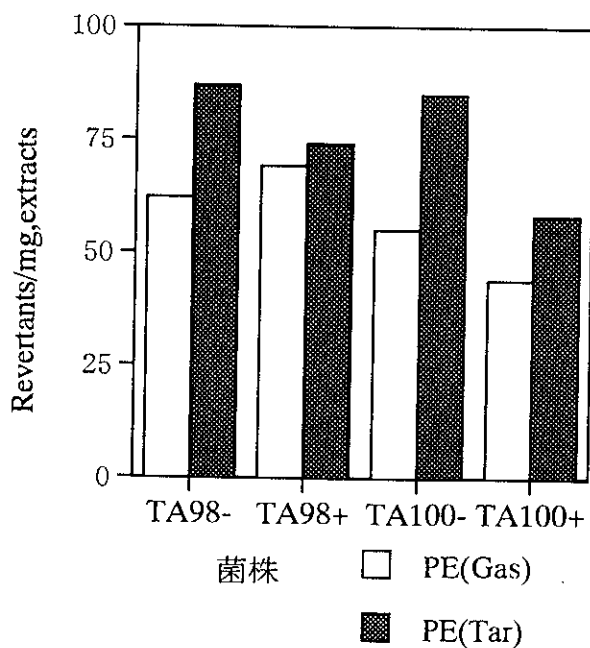


図2 ポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物(ガス状及びタール状物質)の変異原性、400℃

表1 ポリエチレン及びポリ塩ビニルの熱分解、燃焼反応生成の変異原比活性

| | Revertants/mg.extracts, 400°C | | | |
|---------|-------------------------------|---------|---------|---------|
| | TA98 | | TA100 | |
| | + S9mix | - S9mix | + S9mix | - S9mix |
| ポリエチレン | 74 | 87 | 57 | 84 |
| ポリ塩化ビニル | 1907 | 1485 | 7543 | 625 |

ポリエチレンの熱重量分析曲線では約200°Cでわずかな分解反応が起き、約450°C付近から急激な分解反応が起きる。また、ポリ塩化ビニルの反応生成物（タール状物質）の抽出物1mg当りの復帰突然変異コロニー数と比較すると表1のようになり、大きく異なることが分かる。

2) ポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性に及ぼす種々の金属化合物共存の影響

焼却過程においては種々な金属化合物と混在し、それらの共存の影響は無視出来ず、またポリ塩化ビニルの熱分解反応過程に塩化銅が共存するとダイオキシンの生成に触媒作用を示すことが報告されている。そこで本研究では主に銅化合物と鉄化合物について、ポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性に対する共存の影響を検討した。

2-1) 銅化合物の共存下におけるポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

ポリエチレンと酸化銅を1/1 (v/v) に混合し、加熱温度400°Cで熱分解、燃焼反応を行った。その結果を図3に示す。ポリエチレンのみの熱分解、燃焼反応では、図2に示すように反応生成物の変異原比活性は低い。一方、酸化銅を共存させると反応生成物の変異原比活性はガス状及びタール状物質共にいずれの菌株、TA98,TA100,に対して高くなる。TA98,TA100菌株共にS9mix無添加の下で高くなり、特にTA100菌株に対する変異原比活性は高い。ポリエチレンと酸化銅の混合比(v/v)を変えた時の加熱温度400°Cに

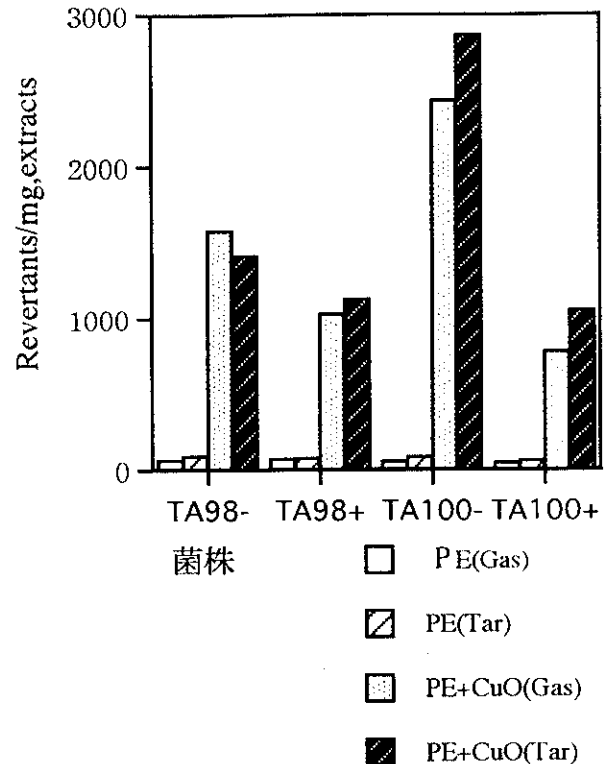


図3 酸化銅共存下におけるポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性 (PE: CuO = 1 : 1, v/v)

における熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性は、図4に示すように、ポリエチレンと酸化銅の混合比が1/1 (v/v) で最も高い値を示す。また、塩化第二銅、CuCl₂、が共存すると、図5に示すようにいずれの菌株に対しても非共存下に比べ変異原比活性は高くなっている。酸化銅の共存下と同様な傾向を示し、特にTA100菌株、S9mix無添加で高くなっている。そこでポリエチレンと塩化第二銅の混合比(v/v)を変えた時の反応生成物の変異原比活性を求めると、図6に示すようになる。この結果から、混合比が1/1 (v/v)

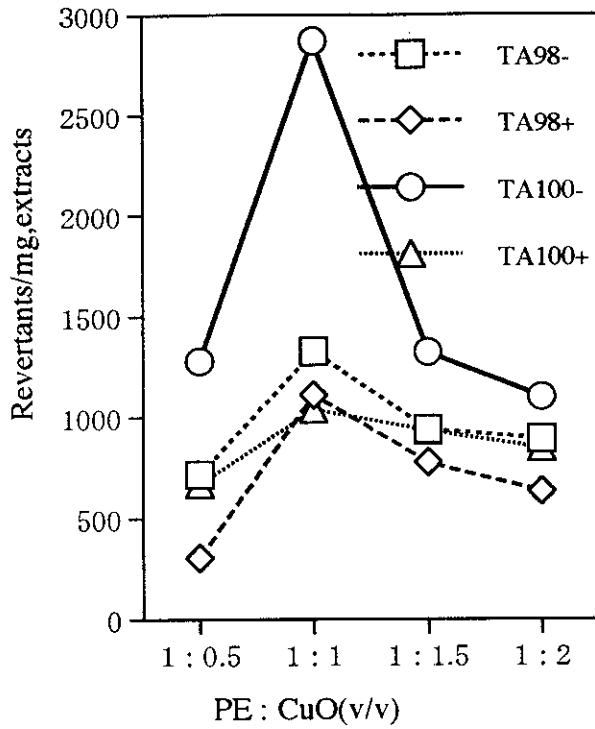


図4 ポリエチレンの熱分解・燃焼反応生成物の変異原比活性と共存酸化銅の濃度比の関係

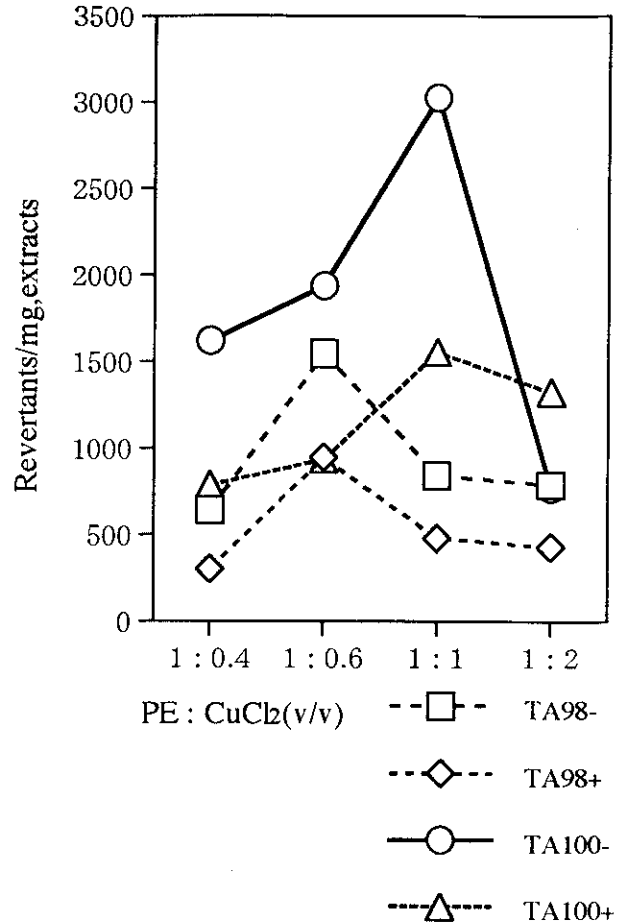


図6 ポリエチレンの熱分解・燃焼反応生成物の変異原比活性と共存塩化第二銅の濃度比の関係

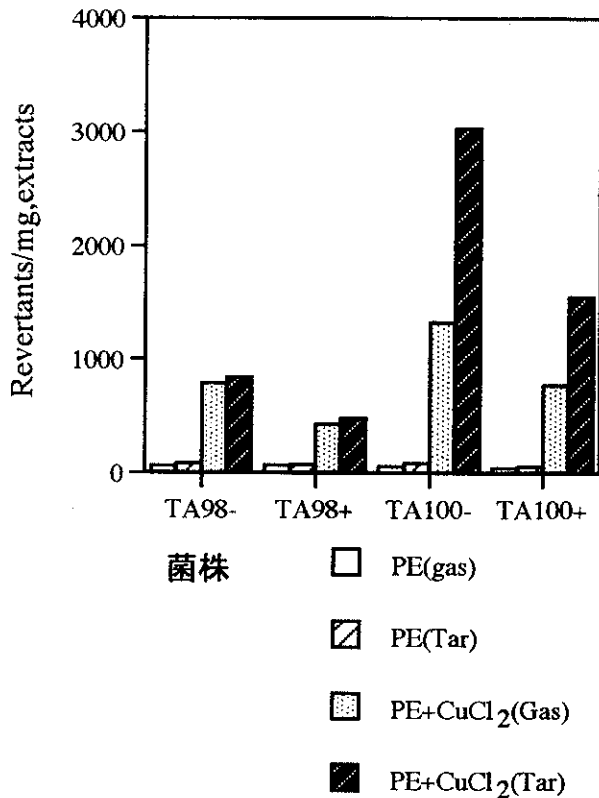


図5 塩化第二銅共存下におけるポリエチレンの熱分解・燃焼反応生成物の変異原性

ではTA98菌株に対して変異原比活性が最大値を示し、TA100菌株に対しては混合比が1/2 (v/v) の時に最大値を示す。すなわち、抽出物1 mg 当りの変異原比活性はTA100菌株に対する変異原比活性の方が高いものの、フレームシフト型の変異原物質の生成の最大値は混合比1/1 (v/v) の時に、塩基置換型の変異原物質の生成の最大値は混合比1/2 (v/v) の時に最大値を示す。酸化銅の共存では塩基置換型、フレームシフト型の変異原比活性は共に混合比1/1 (v/v) の時に最大となり、塩化第二銅の共存の場合と異なる。

2-2) 鉄化合物共存下におけるポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性

Cu化合物がポリ塩化ビニルに対すると同様に、ポリエチレンの熱分解、燃焼反応に対し

ても触媒的作用を示し、変異原物質生成の促進作用が認められた。一方、Fe(II,III)の酸化物や塩素化物はポリ塩化ビニルの熱分解、燃焼反応生成物の変異原性を抑制する作用を示した。そこで同様に、脱水素化触媒等にも用いられるFe(II)及びFe(III)の酸化鉄が共存した時の熱分解、燃焼反応生成物の変異原性について検討した。

図7にFe(II)Oが共存した時のポリエチレンの熱分解、燃焼反応生成物の変異原活性をFe(II)の共存重量比について示す。Fe(II)Oが共存することによって、反応生成物の変異原性は高くなる。CuOやCuCl₂が共存した時に比べ、各々の菌株に対する反応生成物の変異原比活性は低いが、TA100菌株に対する直接変異原活性が最も高い値を示すことは類似している。

同様にFe(III)のFe₂O₃が共存した時の熱分解、燃焼反応生成物の変異原比活性を図8に

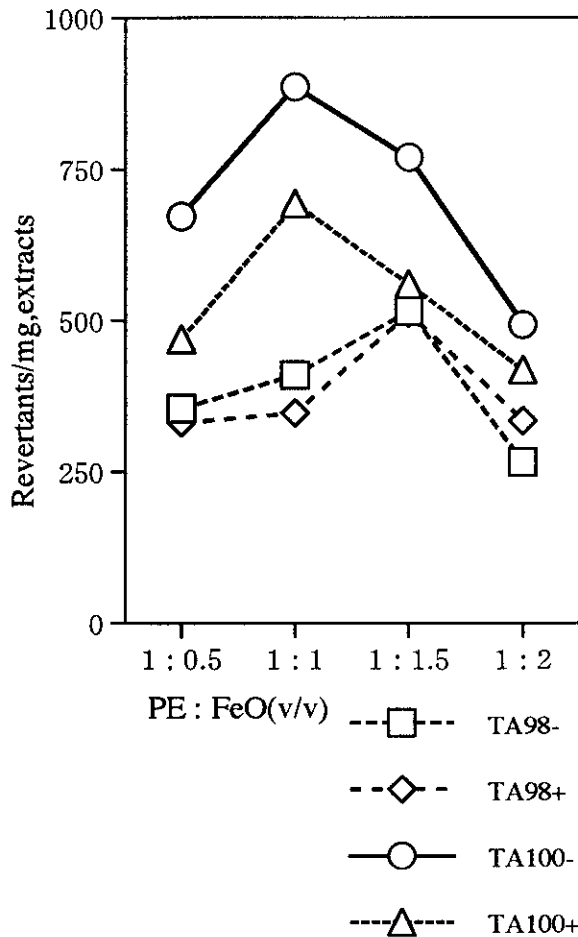


図7 ポリエチレンの熱分解・燃焼反応生成物の変異原比活性と共存酸化鉄の濃度比の関係

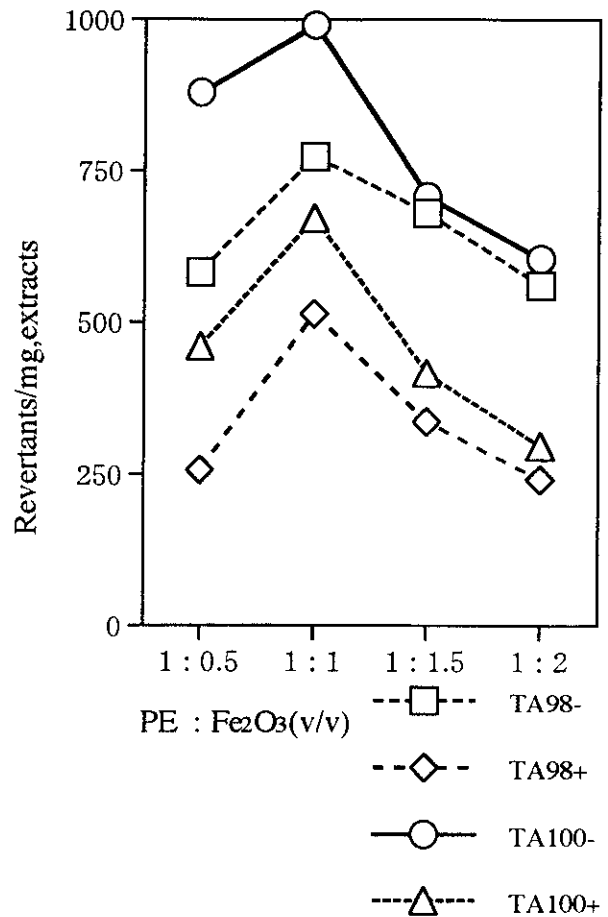


図8 ポリエチレンの熱分解・燃焼反応生成物の変異原比活性と共存酸化第二鉄の濃度比の関係

示す。TA100菌株、S 9 mix無添加、に対して最も変異原活性が高い。共存重量比もポリエチレン : Fe₂O₃ = 1 : 1 (v/v) の時に最も高くなる。さらに、図9に示すように、Fe(II,III)のFe₃O₄を添加すると、TA98,TA100菌株に対し共にS 9 mix添加の時に変異原比活性が高くなり、FeOやFe₂O₃が共存した時と異なる。この触媒的作用の相違については明らかでないが、再現性等を含め検討している。

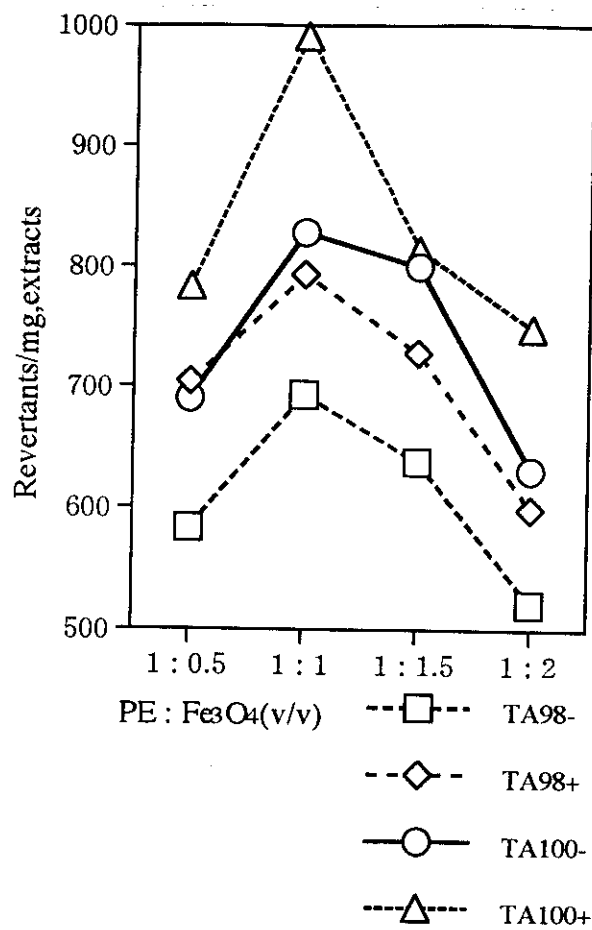


図9 ポリエチレンの熱分解・燃焼反応生成物の変異原比活性と共存四三酸化鉄の濃度比の関係