

# 熱分解 GC / MS 法による煤の識別

兵庫県警 高津正久

## 1. はじめに

化学工場の溶剤や塗料のうすめ液として一般によく用いられているアルキルベンゼン類、および一般家庭でもよく見られるプラスチック製品などから生成した煤が識別できるかどうかを、熱分解 GC 法および熱分解 GC / MS 法を用いて検討した。

一般に、内燃機関、特に最近その有害性が指摘されているディーゼルエンジンの不完全燃焼によって生成した排気粒子や木材などの燃焼残渣物（いわゆる炭）の粉などを含めて「煤」と言われることもある。しかし、炭やディーゼル排気粒子の形成では、燃焼物の内部や表面で、比較的長い時間の分解反応や二次反応の割合が多く、燃焼物そのものを巻き込んだ複雑な熱分解反応が生じていると考えられる。本検討では、いずれも通常の火災と同じ環境下で生成した煤で、かつ燃焼物が一旦完全な気体状態を経て燃焼し生成した煤を対象とした。

炭化水素系化合物の燃焼によって生じる煤は、不定形（アモルファス）構造とグラファイトのような積層構造が混在した構造をしており、この積層構造を構成するものは多環式芳香族炭化水素（PAH と略す）であるとされている。煤成分の分析においては、溶剤抽出 / GC 法、あるいは溶剤抽出 / GC / MS 法が多く行われている。特に煤中の高沸点成分の分析についてはすでに数多く報告されている。たとえば煤をヘキサン、ジクロロメタンなどの有機溶剤で抽出して主にフルオレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどの PAH 類が検出されたり<sup>1-5)</sup>、直接導入 MS 法により煤を分析してやはり高沸点の PAH 類が検出されたりしている<sup>6,7)</sup>。また、ディーゼル排気粒子を低温真空蒸留して得た留分中からはベンゼン、トルエンなどの低沸点成分が検出されている<sup>8)</sup>。またプラスチック類の煤については、それらが生物の健康に悪影響を与えることが明らかにされて以来、成分に関する詳細な検討が行われるようになった。とりわけポリ塩化ビニルの燃焼により生成するジベンゾダイオキシン、ジベンゾフラン、ピフェニルの各塩素化物については、検出や毒性を含めた研究<sup>9)</sup>が多く行われている。

一方、拡散炎あるいは予混合炎中の煤の生成機構についての多くの研究がなされている。これらは内燃機関のエンジンオイルを劣化させる煤の発生を防止するなどの目的で行われており、それらの結論に共通するのは煤の前駆物質（煤前物質）が存在するという点である<sup>10,11)</sup>。現在のところ、これは PAH 類の凝縮液滴であると考えられている<sup>12-15)</sup>。煤及び煤の前駆物質に含まれるこれらの PAH 類は 2 つの経路で生成すると考えられている<sup>16)</sup>。1 つは主に脂肪族炭化水素の燃焼で生じるアセチレンやポリアセチレン化合物の環化反応により生成する経路で、2 つめはベンゼン環を有する化合物のカップリング反応により直接生成する経路である。2 つめの経路はより直接的であり、ベンゼン環を持つ化合物の燃焼で煤が多く発生する原因とも考えられている。また、ベンゼン環を持つ化合物の中においても、分子構造や側鎖の有無などの違いによって煤の発生しやすさに差異のあることが明らかにされている<sup>17)</sup>。

## 2. 熱分解 GC 法による検討

### 2.1 燃焼および煤の採取方法

燃焼物としてベンゼン、トルエン、0-, m-, P-キシレン、エチルベンゼン、スチレンおよびクメンの8種のアルキルベンゼンを用いた。

常圧、空気中における液体からの蒸気拡散火炎に接した位置で煤を採取した。すなわち、図1に示すように、磁製ルツボ（内径5cm、高さ4cm）の中央底部に燃焼物をしこませた脱脂綿を置き、着火後火炎の上部約3割の位置に水平にガラス板（10cmx10cm、厚さ2mm）を当てて前後左右に動かしながら煤を付着させた。ガラス板への煤の付着量はおよそ0.1mg/cm<sup>2</sup>であった。

### 2.2 分析条件

装置はFID検出器を装着した島津製作所製GC-6A型ガスクロマトグラフに日本分析工業製JHP-2型キュリーポイント熱分解装置を接続して用いた。約1mgの煤を各種温度用のパイロヒールに包み、窒素気流中で3秒間熱分解した。分離カラムは、内径3mm、長さ3mのガラス製カラムに20%SE-30を60~80メッシュのク

ロモソルプW(AW)にコーティングしたものを充填して用いた。熱分解した後、カラムオープン温度を80 から250

まで10 /分で昇温し、250 で13分間保持した。熱分解装置の試料管オープン温度は150、またガスクロマトグラフの注入口とFID検出器の温度はいずれも280 に設定した。

キャリアーガス（窒素）の分離カラム内流量は約30ml /分であった。

検出されたピークは標準化合物の保持時間、質量スペクトルと比較することにより同定した。質量スペクトルの測定は島津製作所製GC/MS70

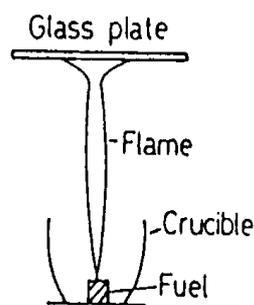


Fig.1 Collection of soot in diffusion flame

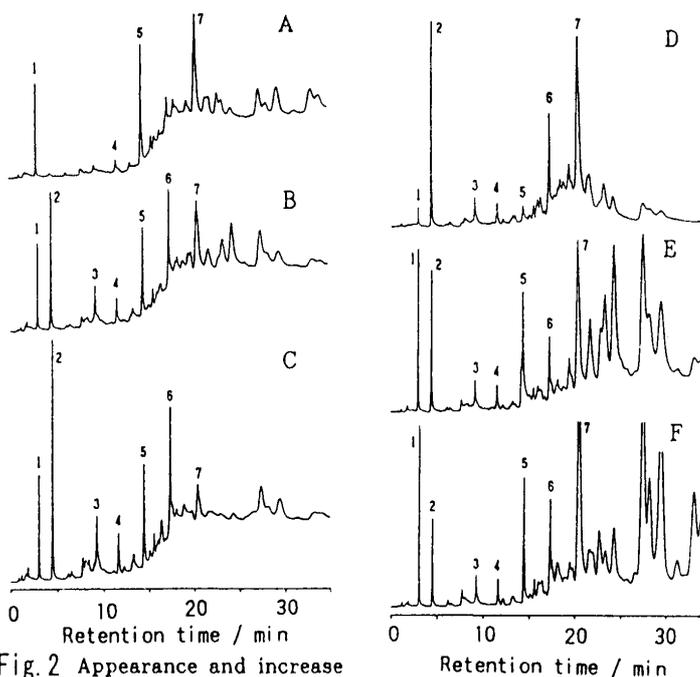


Fig.2 Appearance and increase of new peaks related from toluene in the pyrolysis of soots at 358°C

A:benzene soot, B:additional toluene soot on soot A, C:additional toluene soot on soot B  
1:benzene, 2:toluene, 3:p-cresol, 4:naphthalene, 5:biphenyl, 6:fluorene, 7:anthracene and phenanthrene

Fig.3 Appearance and increase of new peaks related from benzene in the pyrolysis of soots at 358°C

D:toluene soot, E:additional benzene soot on soot D, F: additional benzene soot on soot D  
Peak identities are the same as in Fig.2.5

00型ガスクロマトグラフ/質量分析計を用いて行った。

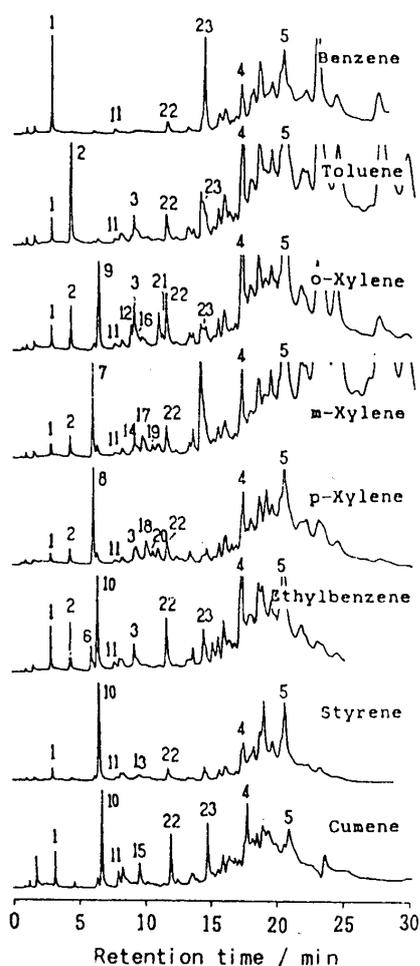


Fig. 4 Pyrograms of eight alkylbenzene soots at 358 °C; the soots were collected in their diffusion flame.

- 1: benzene
- 2: toluene
- 3: p-cresol
- 4: fluorene
- 5: anthracene and phenanthrene
- 6: ethylbenzene
- 7: m-xylene
- 8: p-xylene
- 9: o-xylene
- 10: styrene
- 11: phenol and benzaldehyde
- 12: o-cresol
- 13: phenylacetaldehyde
- 14: m-cresol
- 15: acetophenone
- 16: o-tolualdehyde
- 17: m-tolualdehyde
- 18: p-tolualdehyde
- 19: 2,4-xylenol
- 20: 2,5-xylenol
- 21: 3,4-xylenol
- 22: naphthalene
- 23: biphenyl

ベンゼンの煤を付着させたものを示す。Dで顕著に認められたトルエン、フルオレンなどはE、Fでは相対的に減少し、かわってベンゼン、ビフェニルなどの増大が認められた。

8種のアルキルベンゼンの煤の結果を図4に示す。ベンゼン、トルエン、o-、m-、p-キシレンおよびスチレンの煤では、それぞれもとの燃焼物を示すピークが出現した。このように煤からもとの燃焼物を検出することは、煤の識別をおこなう上で最も簡便かつ明白な方法である。しかし、エチルベンゼンの煤ではエチルベンゼンを示すピークは小さく、さらにクメンの煤ではクメンのピークはほとんどみられなかった。

#### 2.4 炎中の付着位置による検出量の変化

ベンゼン、p-キシレン、クメン混合物の炎の、図5の位置で採取した煤を358で分析して得たパイログラムを図6に示したが、炎に接しないP1と炎の先端のP2では、ベンゼン、p-キシレン、及びクメンに由来するスチ

#### 2.3 もとの燃焼物の検出

ベンゼンの煤の上からトルエンの煤を繰り返して付着させた変化を図2に示す。熱分解は358で行った。図2において、Aはベンゼンの煤、BはAの上からトルエンの煤を付着させたもの、CはBの上からさらにトルエンの煤を付着させたものを示す。Aで顕著に認められたベンゼン、ビフェニル、アントラセン又はフェナントレンはB、Cでは相対的に減少し、かわってトルエン、フルオレンなどの増大が認められた。逆に、トルエンの煤の上からベンゼンの煤を繰り返して付着させた変化を図3に示す。Dはトルエンの煤、EはDの上からベンゼンの煤を付着させたもの、FはEの上からさらにベ

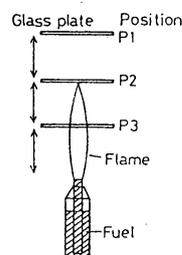


Fig. 5 Three positions for collection of soot samples using a glass plate

レンは少量検出されたのみであった。この熱分解温度でもとの燃焼物が顕著に検出できるのは炎に接した位置で生成した煤に限定されるということになる。

### 3. 熱分解 GC / MS 法による検討

#### 3.1 分析条件

装置として、島津製作所製 QP - 2000A 型ガスクロマトグラフ / 質量分析計に日本分析工業製 JHP - 2 型キュリーポイント熱分解装置を接続して用いた。2mg の煤を 590 のパイロヒールに包み、ヘリウム気流中で 3 秒間熱分解した後、熱分解ガスの 1 / 40 量をスプリット / スプリットレス装置によりキャピラリーカラムに導入した。分離カラムは DB - 5 キャピラリーカラム (0.25mm × 30m、固定相膜厚 0.25 μm) を用い、熱分解した後、50 から 275 まで 5 / 分で昇温した。インジェクション及びインタフェース温度は 280 に設定した。キャリアガス (ヘリウム) の分離カラム内線流速は約 30cm / 秒であった。熱分解直後から質量スペクトルの測定を開始し、40 から 400 の質量範囲のスペクトルを 3 秒間に 1 回の間隔でスキャンさせた。検出成分の同定はコンピュータ及び目視によるライブラリーとの比較により行い、さらに標準化合物を入手できたものについては保持時間と質量スペクトルの一致を確認した。

定量は TIC あるいは MC のピーク高さから絶対検量線法で行った。ただし、標準化合物を入手できなかった成分や化合物名を同定できなかった成分の量は、標準化合物のかわりに近傍の類似化合物による内挿あるいは外挿法により推定した。

#### 3.2 アルキルベンゼン類の煤

##### 3.2.1 燃焼物、脱アルキル反応生成物、脱離反応生成物

分析結果を図 9 と表 1 に示す。ベンゼン、トルエン、o - 、 m - 、 p - キシレン、エチルベンゼンはほぼすべての煤から検出されたが、それぞれの燃焼物の煤において特に多く検出された。また、スチレンはエチルベンゼン、スチレン、クメンの煤で多く検出されたが、エチルベンゼンとクメンの煤におけるスチレンは主に脱離反応により生成したと思われる。スチレンの脱水素反応により生成すると考えられるフェニルアセチレンもまたこれら 3 種の煤にのみ特異的に検出された。クメンとクメンから生じる 2 - フェニルプロペン<sup>1)</sup>がクメンの煤からのみ検出された。

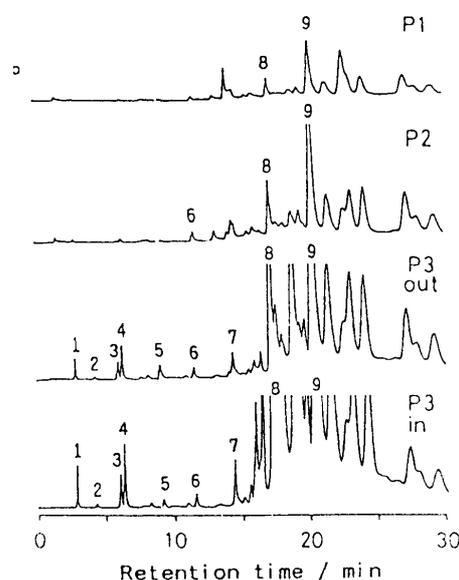


Fig. 6 Pyrograms of soot at 358°C; the soot was collected in the diffusion flame of mixture of benzene, p-xylene and cumene(1:1:1) at three positions in Fig.2.10. 1:benzene, 2:toluene, 3:p-xylene, 4:styrene, 5:p-cresol, 6:naphthalene, 7:biphenyl, 8:fluorene, 9:anthracene and phenanthrene

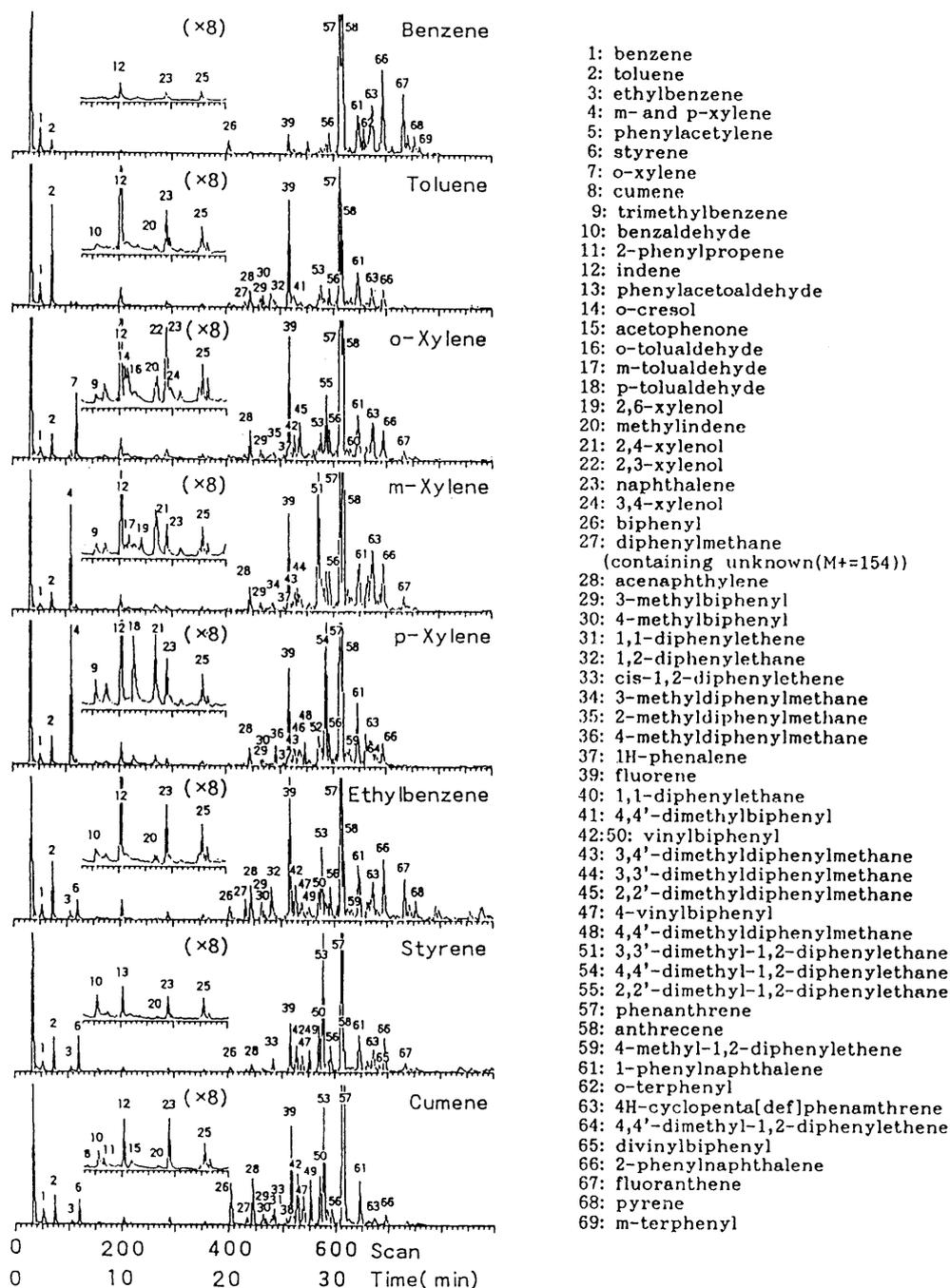
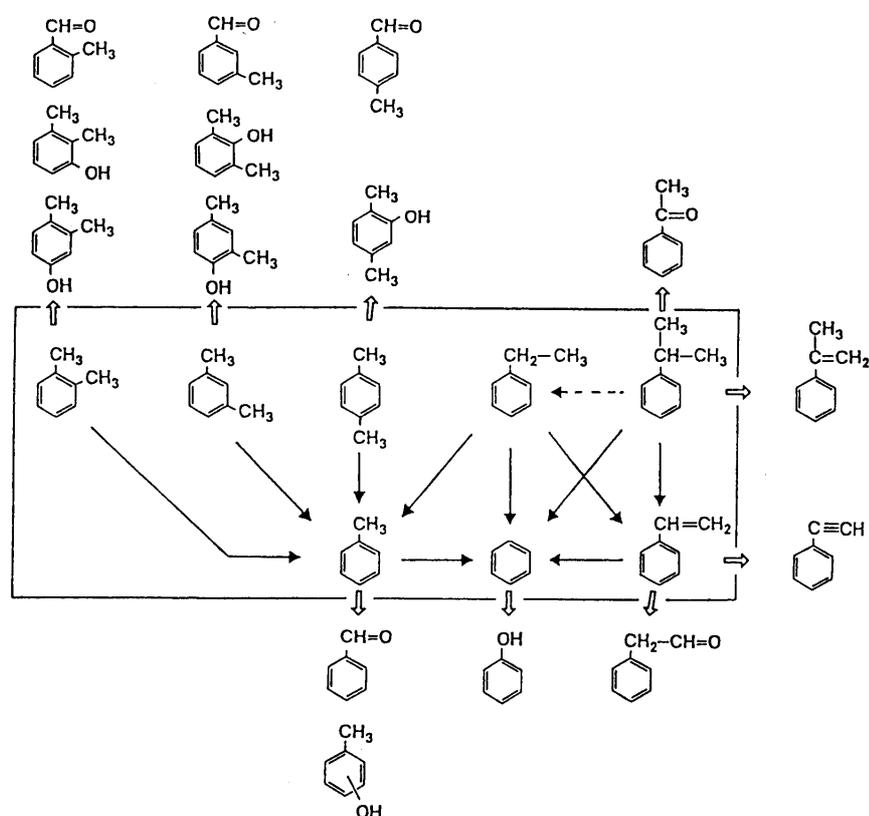


Fig.7 Total ion current(TIC) profiles obtained from pyrolyzing soots at 590 °C; the soots were collected in the diffusion flame of eight alkylbenzenes. A 30m DB-5 fused silica capillary column was used with programming from 50°C to 275°C at 5°C/min.

### 3.2.2 含酸素化合物

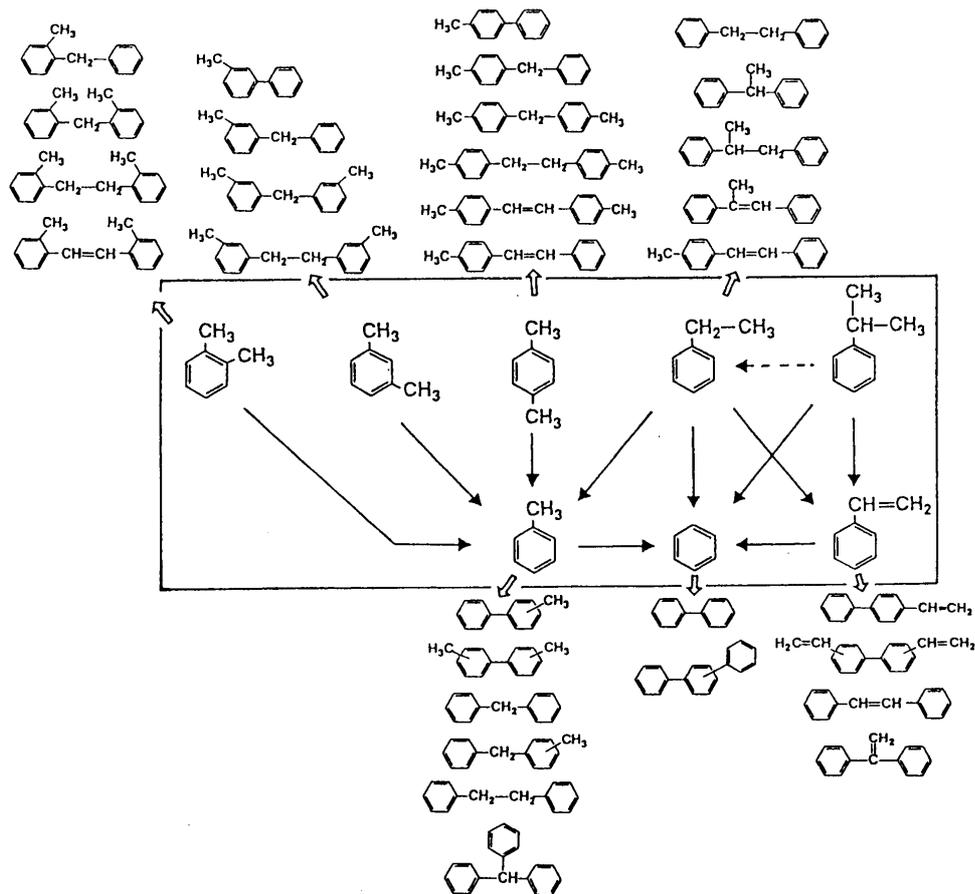
スチレンの煤からフェニルアセトアルデヒド、クメンの煤からアセトフェノン、そしてキシレンの煤から対応するトルアルデヒド異性体が特異的に検出された。キシレン類の酸化による m-及び p-トルアルデヒドの生成機構については、最近の論文<sup>18)</sup>に掲載された。o-クレゾールが o-キシレンの煤から検出された。3,4-キシレノール、2,4-キシレノール、o-キシレンの煤から 2,3-キシレノール、m-キシレンの煤から 2,6-キシレノールが検出された。フェニルアセトアルデヒド、アセトフェノン、トルアルデヒド類はアルキル側鎖の酸素化、そしてキシレノール類はベンゼン環の酸素化により生成されたもので、いずれももとの燃焼物の分子骨格をほとんどそのまま有している。したがって、これらの含酸素化合物の検出は、煤からもとのアルキルベンゼンを識別する上で重要である。



### 3.2.3 ビフェニル系化合物

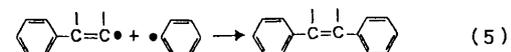
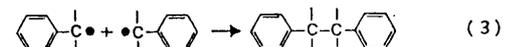
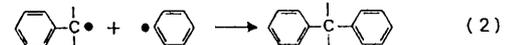
燃焼過程<sup>19-21)</sup>や芳香族炭化水素の熱分解<sup>22)</sup>で、ある種のカップリング化合物が生成することは知られている。アルキルベンゼン類の煤を熱分解 GC/MS 法で分析したところ種々のカップリング化合物が検出された。これらは炭素水素結合や炭素炭素結合の開裂により生じたラジカルのカップリングにより生成したものと考えている。

ポリスチレンの煤<sup>19, 23, 24)</sup>やディーゼルエンジンの煤<sup>25)</sup>の中にビフェニルが存在



していることはすでに報告されている。ピフェニルはすべての煤から共通して検出されたが、クメンの煤で最も多く、ついでベンゼンとエチルベンゼンの煤で多く検出された。3 -、及び 4 - メチルピフェニルの量は 8 種の煤間で差異は認められなかったが、4 , 4' - ジメチルピフェニルはトルエンの煤からのみ特異的に検出された。4 - ビニルピフェニルと他の一つの異性体がエチルベンゼン、スチレン、クメンの煤からのみ特異的に検出された。さらにジビニルピフェニルがスチレンの煤からのみ検出された。これらの化合物のビニル基は、燃焼物のスチレン及びエチルベンゼンの脱水素反応<sup>26・27)</sup>やクメンの脱メタン反応<sup>27)</sup>により生成されたスチレンのビニル基に由来していると考えられる。

したがって、これらの化合物はエチルベンゼン、スチレン、クメンの煤の識別に有用と思われる。



### 3.2.4 ジフェニルメタン系化合物

ジフェニルメタンはメチル基を有していないベンゼンの煤には見いだされなかった。トルエン、キシレン類、エチルベンゼンの煤から 2 - メチルジフェニルメタン、3 - メチルジフェニル

Table 1 Compounds observed during the pyrolysis of the

peak	scan	M <sup>+</sup>	name	benzene
1	53	78	benzene	0.06
2	75	92	toluene	0.06
7	121	106	o-xylene	-
4	110	106	m- and p-xylene	-
3	107	106	ethylbenzene	-
6	120	104	styrene	0.02
5	114	102	phenylacetylene <sup>a)</sup>	-
8	136	120	cumene	-
11	167	118	2-phenylpropene <sup>a)</sup>	-
13	204	120	phenylacetoaldehyde (containing indene)	-
15	218	120	acetophenone	-
10	158	106	benzaldehyde (containing trimethylbenzene)	-
16	218	120	o-tolualdehyde	-
17	219	120	m-tolualdehyde	-
18	227	120	p-tolualdehyde	-
14	212	108	o-cresol	-
22	287	122	2,3-xylenol	-
24	297	122	3,4-xylenol	-
19	242	122	2,6-xylenol	-
21	268	122	2,4-xylenol	-
26	406	154	biphenyl	0.44
41	524	182	4,4'-dimethylbiphenyl	-

eight alkylbenzene soots at 590 °C

amounts detected in soots( $\mu$ g/mg soot)						
toluene	o-xylene	m-xylene	p-xylene	ethyl- benzene	styrene	cumene
0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.05
0.56	0.13	0.13	0.15	0.34	0.26	0.27
0.06	1.1	0.09	0.06	-	-	-
0.08	0.09	2.2	2.0	0.05	0.02	0.03
0.03	0.04	0.02	0.02	0.13	0.11	0.10
-	-	-	-	0.41	1.0	0.82
-	-	-	-	0.01	0.03	0.02
-	-	-	-	-	-	0.01
-	-	-	-	-	-	0.03
-	-	-	-	-	0.13	-
-	-	-	-	-	-	0.06
0.06	-	-	-	0.06	0.13	0.13
-	0.17	-	-	-	-	-
-	-	0.10	-	-	-	-
-	-	-	0.30	-	-	-
-	0.31	-	-	-	-	-
-	0.17	-	-	-	-	-
-	0.06	-	-	-	-	-
-	-	0.17	-	-	-	-
-	-	0.51	0.09	-	-	-
0.14	0.10	0.07	0.03	0.38	0.17	2.1
0.18	-	-	-	-	-	-

peak	scan	M <sup>+</sup>	name	benzene
47	539	180	4-vinylbiphenyl	-
50	570	180	vinylbiphenyl <sup>a)</sup>	-
65	685	206	divinylbiphenyl <sup>a)</sup>	-
27	435	168	diphenylmethane (containing unknown(M <sup>+</sup> =154))	-
35	488	182	2-methyldiphenylmethane <sup>a)</sup>	-
34	485	182	3-methyldiphenylmethane <sup>a)</sup>	-
36	492	182	4-methyldiphenylmethane <sup>a)</sup>	-
45	537	196	2,2'-dimethyldiphenylmethane <sup>a)</sup>	-
44	532	196	3,3'-dimethyldiphenylmethane <sup>a)</sup>	-
48	546	196	4,4'-dimethyldiphenylmethane	-
43	528	196	3,4'-dimethyldiphenylmethane <sup>b)</sup>	-
32	483	182	1,2-diphenylethane	-
40	521	182	1,1-diphenylethane <sup>a)</sup>	-
55	587	210	2,2'-dimethyl-1,2-diphenylethane <sup>a)</sup>	-
51	572	210	3,3'-dimethyl-1,2-diphenylethane <sup>a)</sup>	-
54	586	210	4,4'-dimethyl-1,2-diphenylethane <sup>a)</sup>	-
33	484	180	cis-1,2-diphenylethene	-
31	480	180	1,1-diphenylethene	-
59	632	194	4-methyl-1,2-diphenylethene <sup>a)</sup>	-
64	683	208	4,4'-dimethyl-1,2-diphenylethene <sup>a)</sup>	-
62	659	230	o-terphenyl	0.44
69	765	230	m-terphenyl	0.32

- a) Identification was achieved by its specific mass spectrum  
b) Identification is not certain.

(continued)

amounts detected in soots( $\mu$ g/mg soot)						
toluene	o-xylene	m-xylene	p-xylene	ethyl- benzene	styrene	cumene
-	-	-	-	0.98	1.2	2.7
-	-	-	-	1.6	3.8	5.1
-	-	-	-	-	0.50	-
0.14	0.11	0.09	0.06	0.62	0.06	0.33
0.08	0.12	0.03	-	0.12	-	-
0.11	-	0.17	-	0.06	-	-
0.11	0.02	0.05	0.43	0.09	-	-
-	2.1	-	-	-	-	-
-	-	1.6	-	-	-	-
-	-	-	1.3	-	-	-
-	-	1.2	0.84	-	-	-
0.27	-	-	-	0.75	-	-
-	-	-	-	0.08	-	-
-	3.5	-	-	-	-	-
-	-	12	-	-	-	-
-	-	-	9.3	-	-	-
-	-	-	-	-	0.38	0.51
-	-	-	-	-	0.05	0.26
-	-	-	0.70	0.41	-	-
-	-	-	0.52	-	-	-
-	-	-	-	-	-	0.09
-	-	-	-	-	-	-

without the reference material.

ルメタン、4-メチルジフェニルメタンが検出され、しかも対応するキシレンの煤で特異的に多く検出された。また、o-キシレンの煤から2,2'-ジメチルジフェニルメタン、m-キシレンの煤から3,3'-ジメチルジフェニルメタン、p-キシレンの煤から4,4'-ジメチルジフェニルメタンがそれぞれ特異的に検出された。はっきりとは同定できなかったが、3,4'-ジメチルジフェニルメタンと思われる化合物もまたm-キシレンとp-キシレンの煤から特異的に検出された。このことはメチレン基と2個のメチル基のうちの1つがキシレン分子の2個のメチル基に由来することを示唆している。

### 3.2.5 ジフェニルエタン系化合物

1,2-ジフェニルエタンがトルエンとエチルベンゼンの煤から、1,1-ジフェニルエタンがエチルベンゼンの煤から、それぞれ特異的に検出された。また、o-キシレンの煤から2,2'-ジメチルジフェニルエタン、m-キシレンの煤から3,3'-ジメチルジフェニルエタン、p-キシレンの煤から4,4'-ジメチルジフェニルエタンがそれぞれ特異的に検出された。このうち、4,4'-ジメチル異性体の生成は、空気中におけるp-キシレンの反応器試験でも確認されている<sup>18)</sup>。これらのジメチルジフェニルエタン類はキシレン類から派生した2個のラジカルのカップリングによってのみ生成されるので、キシレンの煤の識別に特に有効である。

### 3.2.6 ジフェニルエテン系化合物

シス-1,2-ジフェニルエテンと1,1-ジフェニルエテンがスチレンとクメンの煤から特異的に検出された。検出された4-メチル-1,2-ジフェニルエテン、及び4,4'-ジメチル-1,2-ジフェニルエテンもまたp-キシレンとエチルベンゼンの煤に特異的であった。

### 3.2.7 テルフェニル

ポリスチレンの煤<sup>24)</sup>やベンゼンの衝撃波管生成物中<sup>22)</sup>にテルフェニルが存在することはすでに報告されている。本実験では、ベンゼンとクメンの煤からo-テルフェニルとm-テルフェニルが検出された。これらのテルフェニル類はベンゼンから生じたビフェニルにさらにベンゼンが結合することによって生成されたものであろう。

## 3.3 プラスチック製品の煤

### 3.3.1 燃焼および煤の採取方法

燃焼物として用いたプラスチック製品は、ポリプロピレン (PP)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、硬質ポリ塩化ビニル (PVCH)、軟質ポリ塩化ビニル (PVCS)、ポリ(4-メチルペンテン-1) (PMP)、ポリスチレン (PS)、ポリアクリロニトリル (PAN)、アクリロニトリル-スチレン樹脂 (AS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 (ABS)、不飽和ポリエステル (UP)、ポリカーボネート (PC)、変性ポリフェニレンオキシド (PPO) の12種で、いずれも(株)

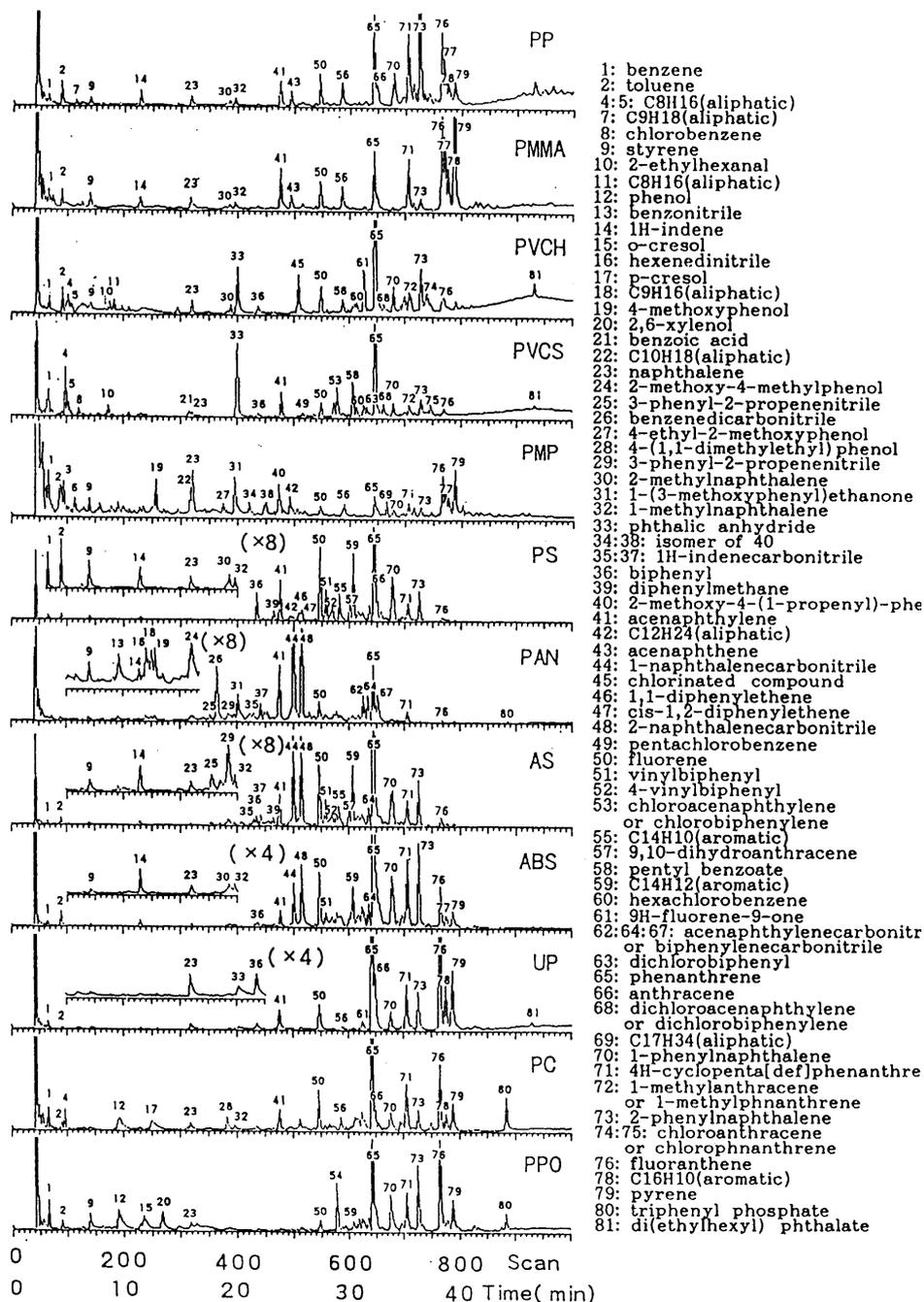


Fig. 8 Total ion current(TIC) profiles obtained from pyrolyzing soots at 590 °C; the soots were collected in the diffusion flame of twelve plastics. A 30m DB-5 fused silica capillary column was used with programming from 50°C to 275°C at 5°C/min.

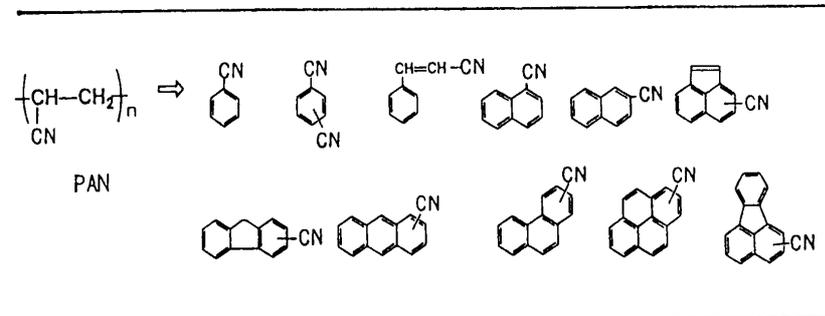
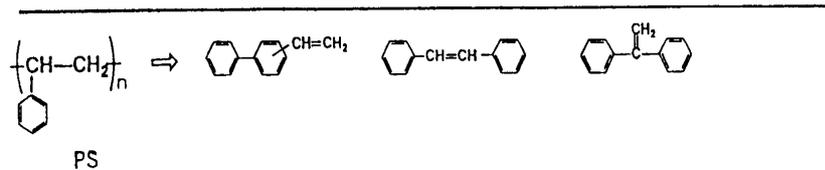
ニッコーから提供していただいたものである。

常圧、空气中でプラスチック類を燃焼させ、その炎にガラス板（10cm×10cm、厚さ2.5mm）を当てて煤を付着させた。付着に要した時間は、プラスチック製品の種類によって異なるが、約30～60秒であった。

### 3.3.2 スチレンに由来する化合物

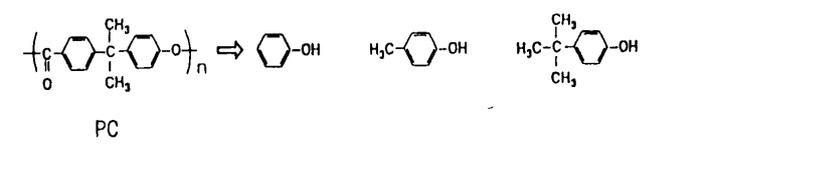
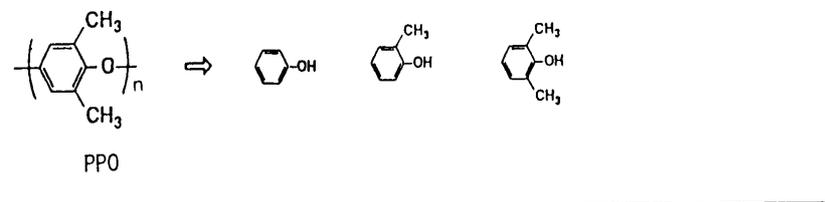
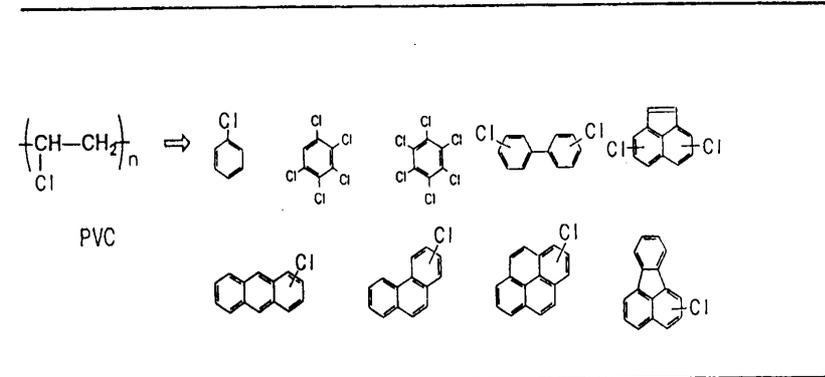
結果を図8に示す。スチレンに由来すると思われる1,1-ジフェニルエテンとcis-1,2-ジフェニルエテンがPSの煤からのみ特異的に検出された。ビフェニルとジフェニルメ

ンはPSの煤で多く検出された。さらに、PS、AS、ABSの煤ではスチレンから生成したと考えられる2種のビニルビフェニルが特異的に検出された。



### 3.3.3 含塩素化合物

PVCの燃焼によりPAH類<sup>28・29</sup>のほか、クロルベンゼン類<sup>30</sup>やPCB類<sup>9</sup>が生成することはすでに知られている。本実験においても、PVCSの煤からクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ジクロロビフェニル、PVCHとPVCSの煤からヘキサクロロベンゼンが検出されたほか、新たにPVCHの煤からクロロアントラセンまたはクロロフェナントレン、PVCSの煤からクロロアセナフチレン又はジクロロ



ビフェニレン、クロロアントラセンまたはクロロフェナントレン、PVCHとPVCSの煤からジクロロアセナフチレン又はジクロロビフェニレンが検出された。これらの含塩素化合物はPVC骨格に由来するもので、塩素の同位体に起因する $M^+$ と $(M^+ + 2)$ あるいは $(M^+ + 4)$ などの特徴的なマススペクトルパターンを有し判別が容易であった。

### 3.3.4 ニトリル化合物

PANやPAの燃焼により種々のニトリル化合物が生成することは既に報告されている<sup>9,31)</sup>。本実験においても、PANの煤からベンゼンジカルボニトリル、PANとASの煤から2種の3-フェニル-2-プロペニトリル異性体、PAN、AS、ABSの煤から1-及び2-ナフタレンカルボニトリルが検出されたほか、新たにPANの煤からベンゾニトリル、ヘキセンジニトリル、PAN、AS、ABSの煤から2種の1H-インデンカルボニトリル、3種のアセナフチレンカルボニトリル又はビフェニレンカルボニトリルが検出された。これらの特異的なニトリル化合物、PANの煤の識別に有効と考えられる。

### 3.3.5 脂肪族炭化水素

PPやPEなどの燃焼によって、炭素数6以下の脂肪族炭化水素類が生成することは既に知られている<sup>9,24)</sup>。一般に脂肪族炭化水素類のマススペクトルは炭化水素鎖の開裂による規則的なパターンを示すが、類似のマススペクトルを示す異性体が多く存在するため個々の化合物名の同定は困難である。本実験では、PPの煤から $C_8H_{16}$ 化合物、PVCHの煤から $C_8H_{16}$ 化合物、PVCHとPVCSの煤から $C_8H_{16}$ 化合物、PVCH、PVCSおよびPCの煤から $C_8H_{16}$ 化合物、PMPの煤から $C_{10}H_{18}$ 化合物と $C_{17}H_{34}$ 化合物、PMP、PSおよびPCの煤から $C_{12}H_{24}$ 化合物、PANの煤から $C_9H_{16}$ 化合物が検出された。これらの脂肪族炭化水素類は、主にプラスチック類の長鎖脂肪族炭化水素骨格に由来するものと考えられるが、特異性を示したことから、それらの生成は側鎖の官能基の種類によって大きく影響されることが示唆された。

### 3.3.6 含酸素化合物

プラスチック骨格に酸素原子を有しているPCとPPOでは、燃焼で含酸素化合物の生成することが報告されている<sup>9)</sup>。本実験においても、PCの煤からフェノールとp-クレゾールが検出され、またPPOの煤からo-クレゾールと2,6-キシレノールが検出されたほか、新たにPCの煤から4-(1,1-ジメチルエチル)フェノール、PPOの煤からフェノールがそれぞれ検出された。これらはいずれもPCのビスフェノールA骨格やPPOの2,6-キシレノール骨格に由来すると考えられた。

### 3.3.7 添加剤に由来する成分

ポリ塩化ビニル(PVC)には、可塑剤としてフタル酸ジエチルヘキシル(DOP)が含有されている。本実験では、PVCH、PVCSの煤からDOPが検出されたほか、PVCSの煤から安息香酸と安息香酸ペンチル、PVCH、PVCSの煤から2-エチ

ルヘキサナールと無水フクル酸が検出された。これらはいずれも DOP に由来するものと考えられ、DOP 含有の指標化合物として有用と考えられた。

PC、PPO 及び PAN の煤からリン酸トリフェニルが検出された。これは添加剤として含有されていたものであり、検出することでその含有を判定できると考えられる。

#### 4. まとめ

アルキルベンゼン類の煤から

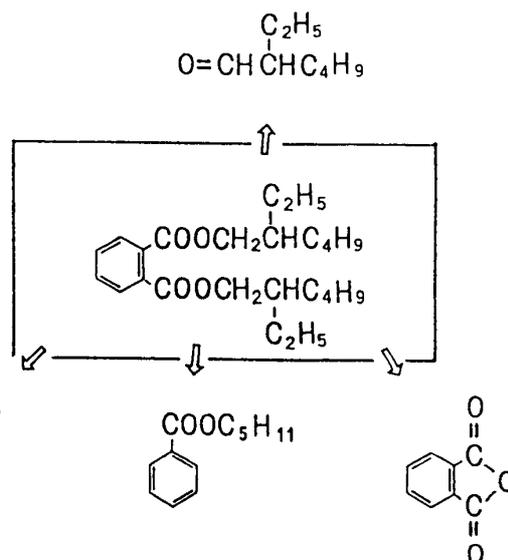
アルキルベンゼン類や燃焼過程で生

成したと考えられる含酸素化合物、カップリング化合物、多項式芳香族炭化水素類などが、またプラスチック製品の煤から、含酸素化合物、含塩素化合物、ニトリル化合物、多環式芳香族炭化水素類、あるいは添加剤や添加剤に由来する成分が検出された。もとの燃焼物や添加剤の分子構造を反映しているこれらの特異的な成分を指標とすることにより、煤識別の可能性が示唆された。

また煤の分析に関して、熱分解 GC / MS 法は、溶剤抽出法にはない利点を有していると考えられた。すなわち (1) 低沸点 ~ 比較的高沸点までの成分を溶剤ピークに妨害されることなく一度に分析することが可能であった。(2) 溶剤で抽出されにくい化合物の検出が可能であった。この中には、一部煤骨格と結合している成分もあるものと推定される。

#### 参考文献

- 1) A. Yasuhara and M. Morita, 国立公害研究所研究報告, 79, 103(1985).
- 2) 北島永一, 金田和子, 丸山隆雄, 谷中隆明, 新潟公害研報告, 8, 28(1983).
- 3) D. Rivin and A. I. Medalia, NATO Conf Ser 6(USA), 7, 25(1983).
- 4) K. D. Bartle, A. El-Nasri and B. Frere, "Preprint extended abstract" presented before the Division of Environmental Chemistry, A. C. S., 126(1982).
- 5) Ming-Li Yu and R. A. Hites, Anal. Chem., 53, 951(1981).
- 6) T. Mauney, F. Adams and M. R. Sine, The Science of the Total Environment, 36, 215(1984).
- 7) N. Klempier and H. Binder, Anal. Chem., 55, 2104(1983).
- 8) R. L. Hanson, A. R. Dahl, S. J. Rothenberg, J. M. Benson and A. L. Brooks, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 14, 289(1985).
- 9) 安原昭夫, "燃焼・熱分解と化学物質", 環境化学研究会(1991)p. 3.
- 10) 竹内貴一郎, 石田耕三, 吉原福全, 深谷信彦, 日本機械学会論文集 (B編), 51, 461(1985).



- 11)三木英雄, 竹内貴一郎, 石田耕三, 吉原福全, 日本機械学会論文集 (B編), 51, 465 (1985).
- 12)G. Prado, A. Garo, A. Ko and A. Sarofim, 20th Symposium (International) on Combustion, 989(1984).
- 13)吉原福全, 李新和, 池上詢, 第22回燃焼シンポジウム前刷集, 332(1984).
- 14)A. Ciajolo, R. Barbella, M. Mattiello and A. Dalessio, 19th Symposium (International) on Combustion, 1369(1982).
- 15)B. D. Crittenden and R. Long, Combustion and flame, 20, 359(1973).
- 16)S. C. Graham, J. B. Homer and J. L. J. Rosenfeld, Proc. R. Soc. Lond. A. 344, 259-286(1975).
- 17)D. B. Olson, J. C. Pickens and R. J. Gill, Combustion and Flame, 62, 43-60(1985).
- 18)J. L. Emdee, K. Brezinsky and I. Glassman, The Journal of Physical Chemistry, 95, No. 4, 1626(1991).
- 19)W. Klusmeier, K. H. Ohrbach and A. Kettrup, Thermochemica Acta, 103, 231(1986).
- 20)G. P. Prado, M. L. Lee, R. A. Hites, D. P. Hoult and J. B. Howard, 16th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1977, 649.
- 21)J. D. Bittner and J. B. Howard, 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1981, 1105.
- 22)J. F. Merklin and C. M. Sorensen, Final Report for Period February 16, 1984 - February 15, 1988, DOE-ER-10677-8, 1988.
- 23)M. Elomaa and E. Saharinen, Journal of Applied Polymer Science, 42, 2819(1991).
- 24)W. Klusmeier, A. Kettrup and K. H. Ohrbach, Journal of Thermal Analysis, 35, 497(1989).
- 25)R. L. Hanson, A. R. Dahl, S. J. Rothenberg, J. M. Benson, A. L. Brooks and J. S. Dutcher, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 14, 289(1985).
- 26)A. Hamins, D. T. Anderson and J. H. Miller, Combust. Sci. and Tech., 71, 175(1990).
- 27)M. Takatsu and T. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1265(1993).
- 28)J. C. Liao and R. F. Browner, Anal. Chem., 60, 1683(1978).
- 29)Anthony T. Tu, 現代化学, 65(1986).
- 30)B. Ahling, Chemosphere, 10, 799(1978).
- 31)G. Politzki, E. S. Lahaniatis and D. Bieniek, Chemosphere, 13, 191(1984).