

【研究報告】

コールドプラズマを利用した臭気物質の分解処理

古賀実,前田洋輔,井村麗子,今村鈴代,松永依子

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.7,No.1, 2-6. (2000)

研究報告

コールドプラズマを利用した臭気物質の分解処理

古賀 実¹⁾、前田洋輔²⁾、井村麗子³⁾、今村鈴代³⁾、松永依子³⁾

1) 熊本県立大学環境共生学部、2) (株) タクマ、3) 熊本県立大学生生活科学部

要約 都市ゴミ焼却灰から発生する臭気成分および食品加工工程で発生する臭気成分の分解処理にコールドプラズマを応用した。プラズマ処理前後に含まれる揮発性有機化合物を分析し、処理過程における揮発性化合物の挙動を調べた。その結果、焼却灰から発生する排ガス中には芳香族炭化水素、炭素数11~13の脂肪族炭化水素、およびリモネン、ピネンの精油成分が検出され、プラズマ処理によってリモネン、ピネンは容易に分解することがわかった。またニンニク加工工程から発生する臭気成分のプラズマ分解では、ジアリルスルフィド、ジアリルジスルフィドなどニンニクの主成分であるアリシンの熱分解生成物が認められた。

キーワード：コールドプラズマ、沿面放電、排ガス処理、揮発性有機物

1. はじめに

電子ビーム照射やコロナ放電などにより生成するコールドプラズマは窒素酸化物、イオウ酸化物や大気中揮発性有機化合物の酸化処理に有効であることが知られている¹⁾。コールドプラズマの発生には各種発生装置が考案され応用されているが、セラミックス板の表面にタングステン等を蒸着した電極に高周波電圧を印加しプラズマを発生させる沿面放電は装置が簡単で小型化が容易であるため、室内空気の脱臭装置、タバコ煙の清浄器、小型オゾン発生器として広く利用されている²⁾。またフロンガスや有機溶剤等の分解装置としてその応用例も報告されている³⁾。最近ではポリカーボネート樹脂板上に放電電極を蒸着することにより任意の形状の、しかもかなり大型の放電装置の作成が可能となってきた。我々はこれまで悪臭物質の一つであるトリメチルアミンの分解に沿面放電を応用した実験室レベルの処理実験を行い、コールドプラズマ処理が悪臭物質の分解除去に極めて効果的であることを明らかにした⁴⁾。ここでは都市ゴミ焼却灰から発生する臭気成分を除去するパイロットプラントおよび食品加工工程で発生する臭気成分のフルスケール処理装置について、排ガス中揮発性有機化合物の挙動を調べ処理効果を定量的に把握することを試みた。

2. 方法

1) 装置：閉鎖系ゴミ焼却灰最終処分地にプラズマ発生部と吸着・触媒部からなる装置を設置し、1時間あたり1700m³の排ガスを処理した (Fig.1)。またスライス状ニンニクを動物油で揚げる食品加工工程から排出される強いニンニク臭を含む排ガスを処理する目的でコールドプラズマを利用した処理装置を設置した (Fig.2)。フライヤーから発生する排気ガスは水蒸気、オイル蒸気とともに、7,000m³/時で吸引され、オイルミストトラップを通りプラズマ部に導かれる。処理ガスはさらにアルミナ：シリカゲルを基材とし活性炭を20%混合した触媒層を通り浄化される。

2) サンプルング：放電処理前後および触媒処理後の大気中揮発性成分を活性炭チューブ（柴田科学製）を用いて吸着採取した。採取後活性炭をバイアル瓶に取り出し、0.5mlのジクロロメタン（定量用内部標準としてデカフルオロピフェニール10mg/mlを含有）で脱着し、GC/MSにより分析した。GC/MSは日本電子製 Automass 20型を用いた。GCカラムには 30m x 0.25 mm 化学結合型DB-WAXシリカ溶融カラムを用い、キャ

研究講演会へ多数、参加されるようお願いいたします

参加申込み先 氏名、勤務先、所属、所在地、Tel、Fax、懇親会への出欠を明記願います。

Fax：03-3534-2207（石川島播磨重工業（株）プロジェクト計画部、朝倉紘治）

（Tel：03-3534-2218、E-mail :yumiko_matsuyama@ihi.co.jp 松山裕美子）

申込み期限 平成12年3月31日

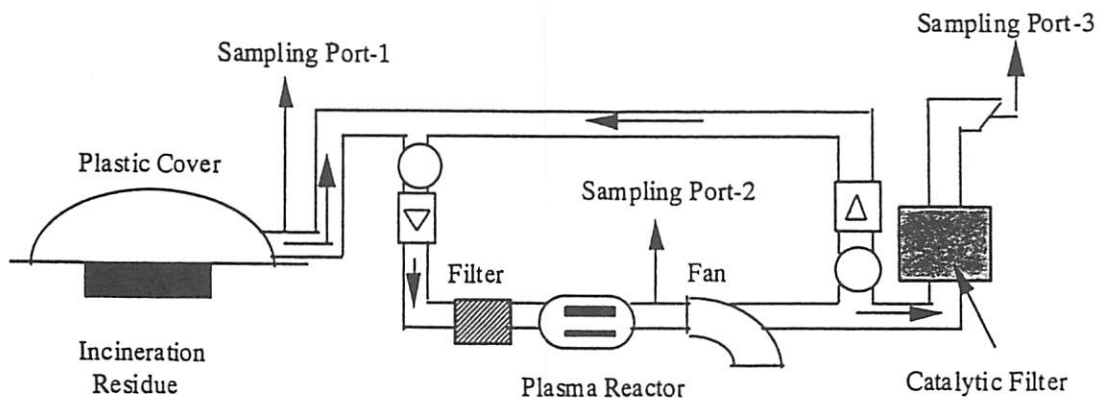


Figure 1. Cold Plasma Reactor Installed at Disposal Site for Municipal Incineration Residue.

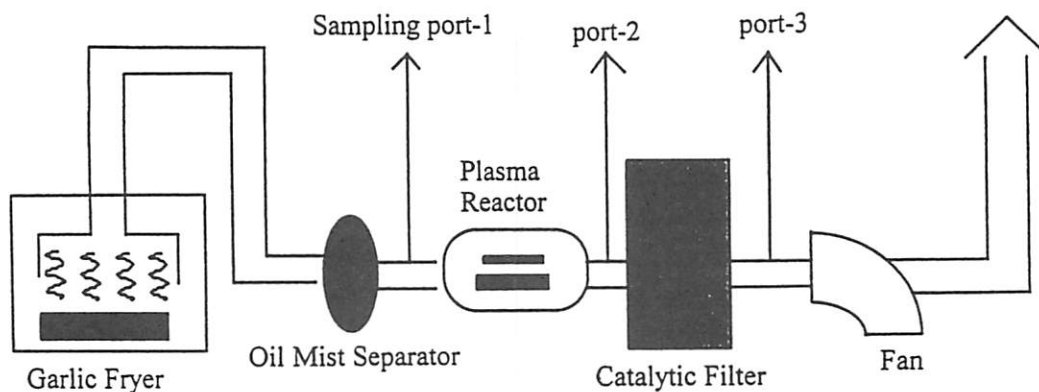


Figure 2. Cold Plasma Reactor Installed at Garlic-Fry Process

リヤークラスにはヘリウムを 33cm/sで使用した。GC オープンの温度条件は40℃定温（1分間）、10℃/min で250℃まで昇温、250℃で3分間定温とした。試料の注入モードはスプリット/スプリットレス法により、イオン化法はEI (70eV)を用いた。測定された質量スペクトルから化合物を同定し、内部標準とのTICピーク面積比により定量した。

3. 結果と考察

1) ゴミ焼却灰から発生する揮発性有機化合物の同定

処理前の大気試料中に含まれる揮発性化合物として、柑橘類の精油成分であるリモネン、ピネン、およびキシレン等の芳香族炭化水素、炭素数11~13の脂肪族炭化水素が検出された (Fig. 3)。主な化合物についてはその質量スペクトルおよびGC 保持時間が標準品と一致することを確認した。リモネンはこの地方で生産量、消費量の多い柑橘類の皮などを含む廃棄物によるものと考えられ、芳香族および脂肪族炭化水素はガソリンまたは灯油の留分に相当する化合物が検出された。これらの揮発性化合物はゴミ焼却の過程でガス化し、冷却の段階で焼却灰中に凝縮

Table 1 都市ゴミ焼却灰から発生する揮発性化合物とコールドプラズマ処理による分解・除去率

Peak No.	Compound	分解・除去率(%)
1	Toluene	10.5
2	Ethylbenzene	37.6
3	p-Xylene	51.2
4	α-Pinene	85.9
5	Propylbenzene	22.1
6	Decane	12.4
7	Hydrocarbon	36.4
8	Octanol	50.3
9	Limonen	77.0
10	Butylbenzene	20.8
11	Undecane	18.2
12	Aldehyde	0
13	Silicone	40.0
14	Dodecane	0
15	Tridecane	0
16	Aldehyde	48.7
17	Unknown	72.3

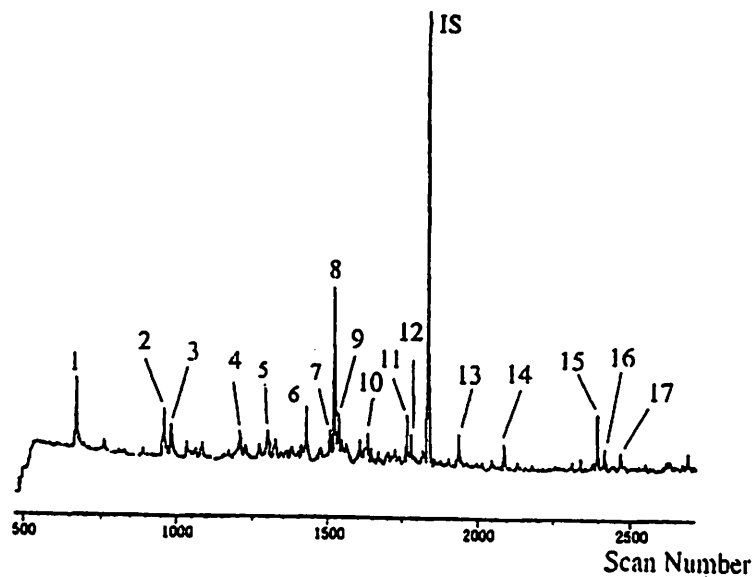


Figure 3. TIC Chromatogram of Raw Gas from Municipal Incineration Residue.

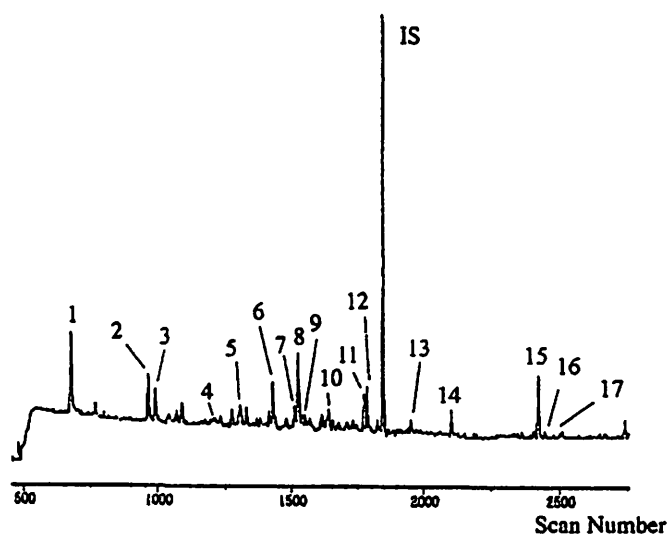


Figure 4. TIC Chromatogram of Plasma Treated Gas

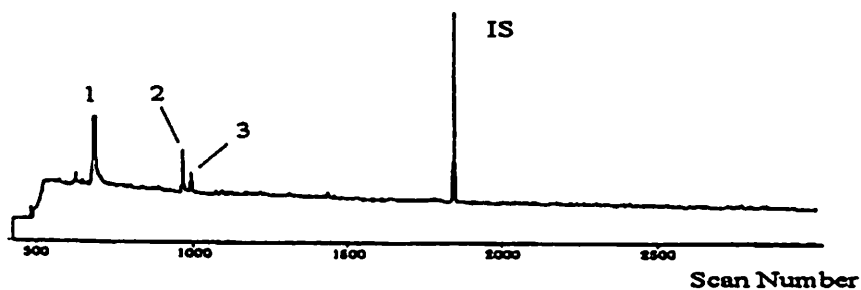


Figure 5. TIC Chromatogram of Filtered Gas

され存在し、焼却灰から発生する異臭を構成する成分の一部であると考えられる。リモネンの排ガス中濃度は 11.3 mg/m^3 (2.03ppm)であった。

2) 放電による分解および吸着・触媒処理

Fig. 4、5 に放電処理および吸着・触媒処理後のクロマトグラムを示す。放電処理前後の GCピーク面積を比較し揮発性化合物の除去率を求めた。その結果を Table 1 に示す。リモネンおよびピネンは放電によりそ

れぞれ 77%、86% 分解除去され、放電処理後の気中リモネン濃度は 2.97mg/m^3 (0.53ppm) であった。C11～C13の脂肪族炭化水素は 35～60%、芳香族炭化水素は 20～30%の除去率であった。未分解の化合物は触媒吸着処理後の最終排気中には検出されず、触媒層でさらなる分解・吸着が起こっていることが考えられた。

悪臭物質として知られるトリメチルアミンをプラズマ分解した際にニトロソアミンおよびメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等を生成することが先の実験で明らかになっている⁴⁾。ゴミ焼却灰から発生する排ガス中には約 0.5ppm のトリメチルアミンが存在したが、ニトロソアミン等の含窒素副生成物は検出されなかった。

3) ニンニク加工工程で発生する臭気成分の分解

Fig.6にニンニク加工工程における処理実験結果を示す。排ガスは強い刺激臭（ニンニク臭）を呈したがGCクロマトグラムには顕著なピークは認められなかった。プラズマ処理によっていくつかの化合物が生成し、それらは質量スペクトルから Fig.7 に示す化合物であると考えられた。ジアリルスルフィド、ジアリルジスルフィド、ジアリルトリスルフィドなどの直鎖含硫化合物およびビニルジチエンの環状化合物はニンニクの主成分であるアリシンの熱分解物であることが知られており^{5, 6)}、コールドプラズマ処理によっても熱分解と同様の反応が進行していることが判った。プラズマ反応で生成したこれらの化合物は後段の触媒・吸着層ではほぼ完全に分解・捕集されていることがGCクロマトグラムから確認された。

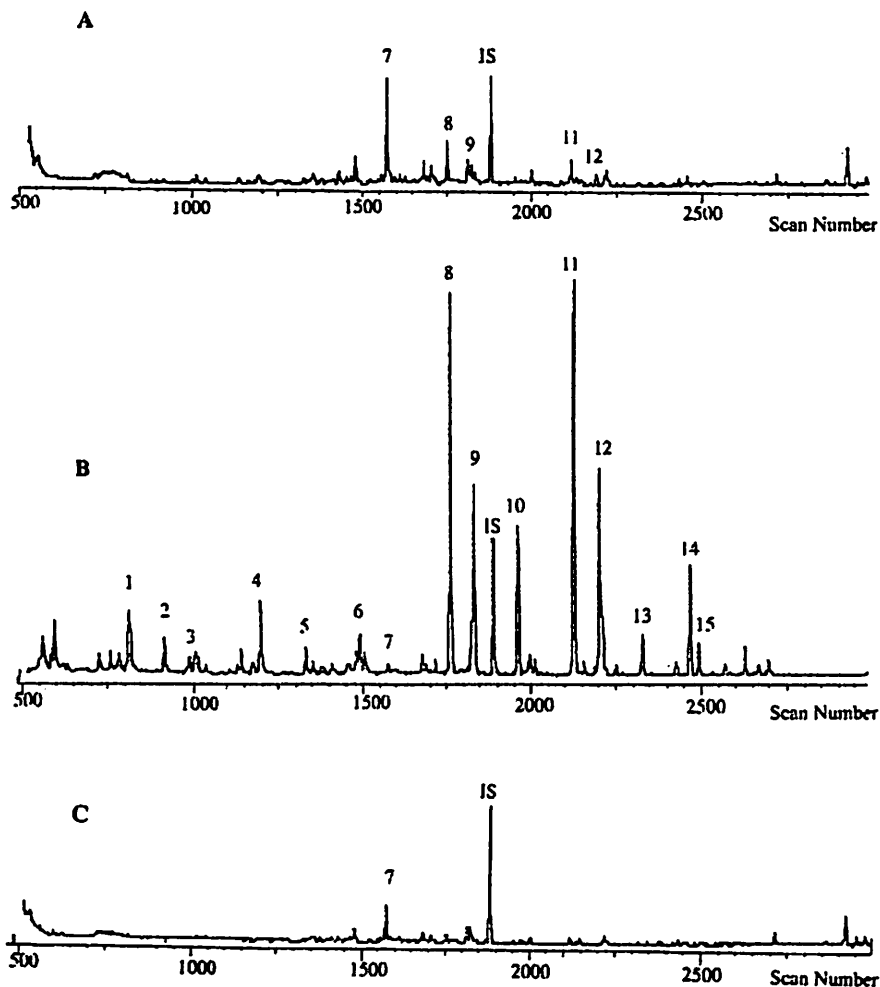


Figure 6. TIC Chromatogram of Raw (A), Plasma Treated (B) and Filtered Gas (C) in Fried Garlic Process.

4. おわりに

排ガス中の揮発性有機化合物の分解は、沿面放電によって発生するオゾンおよび活性ラジカル種との気相

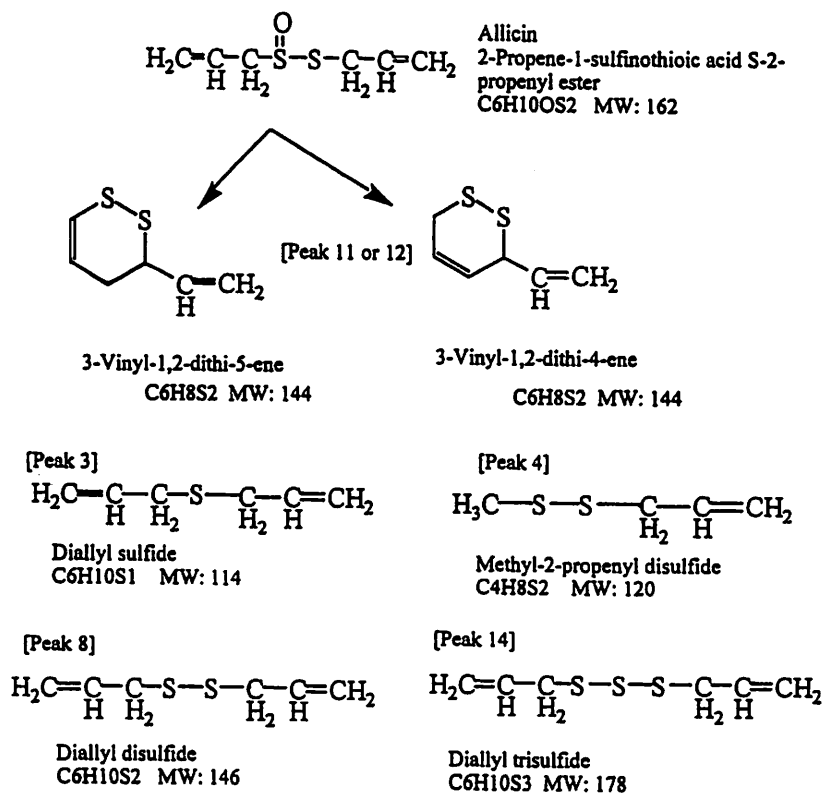


Figure 7. Identified Compounds in Garlic Fry Process

反応によって進行すると考えられる。また電極表面における酸化・還元反応も分解に寄与すると思われる。ゴミ焼却灰から発生するリモネン、ピネンなど容易に分解する化合物は気相反応のみで分解が進むが、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素など比較的安定な化合物の分解除去率は低かった。これは気相におけるオゾンおよび活性ラジカル種との反応時間が短時間に限られているためと考えられる。

一方、触媒・吸着層を通過させるとほとんどの化合物は分解・除去された。アルミナ：シリカゲル、活性炭からなる層は揮発性物質を吸着するとともに固体表面におけるオゾンおよび活性ラジカル種との反応に関わっていると考えられる。

参考文献

- 1) Clements, J. S., Mizuno, A., Finney, W., and Davis, R. H., Combined removal of SO_2 , NO_x , and fly ash from simulated flue gas using pulsed streamer corona, IEEE Trans. Ind. Appl., 25, 62-69, 1989.
- 2) 水野彰、木下勝弘、松岡勉、清水一男、放電プラズマ化学反応場を有する電気集塵によるたばこ煙汚染空気の脱臭及び徐塵、財) 喫煙科学研究財団「環境中たばこ煙の粒子状、ガス状物質除去法に関する基礎的研究」33-44, 1996.
- 3) Koch, M., et al., Electron beam atmospheric pressure cold plasma decomposition of carbon tetrachloride and trichloroethylene, Environ. Sci. Technol., 29, 2946-2952, 1995.
- 4) Koga, M. and Maeda, Y., Identification of by-products of gaseous trimethylamine decomposition using surface discharge, Proceedings of 13th Ozone World Congress, 645-650, 1997.
- 5) Saito, K. et al., Determination of alicin in garlic and commercial garlic products by gas chromatography with flame photometric detection, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 6, 917-920, 1989.
- 6) Brodnitz, M. H., et al., Flavor components of garlic extract, J. Agr. Food Chem., 19, 273-275, 1975.

こがみのる 産業医科大から熊本県立大へ移って3年になり、現在は環境共生学部の教授として生体・環境資源学専攻を担当しております。研究室スタッフは4名(助手1名、学生3名)で微量汚染物質の環境動態、微量有害物質の分析や健康影響評価などの研究を行っており、本研究もこれらの一環です。趣味は山歩きと温泉探訪など。