

<volume,page no.>

46,55-57

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

OCCUPATIONAL CONTAMINATION WITH PCDD/Fs DURING RECYCLING OF NON-GAMMA HCH IN A CHINESE

CHEMICAL FACTORY. PART III FORMATION OF PCDD/Fs

<Japanese title>

中国の化学工場における非 γ -HCH再生時のPCDD/Fsによる職業汚染．その PCDD/Fsの生成

<authors>

Kees Olie, Pieter-Jan Coenraads, Onno Scholten, Han Wever, Nai-Jun Tang

<key words>

recycling, non-gamma HCH, PCDD/Fs, chloracne, Chinese chemical factory

<Japanese key words>

リサイクル, 非 γ -HCH, PCDD/Fs, 塩素挫創, 中国の化学工場

<captions>

表1 実験及び廃物試料から検出した最多量物質の絶対量と相対量

<summary>

中国の化学工場では非 γ -HCHを脱塩素化して三塩素化ベンゼンにリサイクルしており, ほぼ全ての労働者が塩素挫創(クロロアクネ)や極めて高濃度のPCDD/Fsに汚染されていた.

汚染の過程をラボスケールで再現したが, 原因がPCDD/Fsを出発物質とした脱塩素化か, 非 γ -HCHあるいは中間物から生成したのであるかの断定は困難であるが化学反応容器の外部で加熱されて生成さ

れたことが明らかとなった.

<translator>

後藤壽久

<end>

全訳

<introduction>

以前に我々は中国の化学工場(天津市のDagu化学工場)の労働者が高濃度のPCDD/Fsに汚染していたことを報告した. 工場の一部門のほぼ全ての労働者が塩素挫創(クロロアクネ)や極めて高濃度のPCDD/

Fsに汚染されていた. その工場の一部門では非 γ -HCHを三塩素化ベンゼンに脱塩素化している. この問題についての知見を得るには, 労働者が高濃度に汚染される過程を研究することであった. 我々は非 γ -

HCHを塩と一緒に加熱するという小規模な実験を行うとともに, その工場の土壌試料とHCH試料を分析した.

<experimental methods>

SiO₂, 非 γ -HCH(5%)とCuCl₂(5%)あるいはFeCl₃(5%)を混合して過熱器に入れ, 150, 200及び250℃で反応させた. 試料を加熱した後, 標準的手法によりPCDD/Fsを分析した. 銅あるいは鉄塩を添加しな

い実験も同様に実施した. 工場の土壌試料も採取して分析した.

<experimental results>

使用した物質は非常に高濃度のPCDD/Fsを含有しており, 七塩素化及び八塩素化PCDD/Fsのみ

が測定するのに十分な量で存在していた．その結果を表1に示す．

予備生成温度200 でFeCl₃を添加しない場合を除くと，実験温度250 の場合がPCDD/Fsの生成量が最大であった．最大量を生成したこれらの化合物の結果を表1に示す．

<discussion>

PCDD/Fsが実験室規模での実験で生成することが表1の結果から明らかであり，反応器から得た廃物試料はCuとFeでの実験で得られた混合物である．また，金属塩を添加しないで過熱した実験は一般的に大量

のPCDD/Fsを生成した．これらの実験結果からは，PCDD/Fsの生成がPCDD/Fsを出発物質とした脱塩素化か，非γ-HCHあるいは中間物から生成したのであるかの断定は不可能である．これに反して事実，実験

温度が高いほど高塩素化のPCDD/Fsは増大している．更に実験温度が高いほどPCDD/Fsは高濃度である．実験室規模での実験と同様に出発物質及び廃物中の七塩素化PCDD/Fsの相対濃度はほぼ同じである．

比較的高濃度な1,2,3,4,6,7,8-H7CDFは全ての試料において非常に特異的であり，1,2,3,4,6,7,9-H7CDDが1,2,3,4,6,7,8-H7CDDと比較して，かなり低濃度であることが特徴的である．

工場の労働者が暴露したPCDD/Fsが化学反応器の熱せられた外面で生成されたことは実験から明らかである．2,3,7,8-TCDDはいずれの試料においても比較的低濃度である．また，労働者体内中の2,3,7,8-

TCDDの濃度はそれほど高くない．土壌試料中のPCDD/Fsの相対的量は反応器からの廃物からのものとは大きく異なっている．これは工場内の他の工程においてPCDD/Fsが生成されたことを示唆している．

<volume,page no.>

46,58-61

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

BASELINE CONTAMINATION ASSESSMENT FOR A NEW HAZARDOUS WASTE INCINERATOR IN CATALONIA, SPAIN. II. LEVELS OF PCDD/Fs IN HERBAGE SAMPLES

<Japanese title>

スペイン・カタロニア地方に新設された有害廃棄物焼却炉の汚染基礎調査．その ．牧草中のPCDD/Fs濃度

<authors>

Marta Schuhmacher, M. Carmen Rodriguez-Larena, Jose L. Domingo, M. Carmen Agramunt, Jordi Diaz-Ferrero

<key words>

PCDD/Fs, HWI, PAH, herbage sample, vegetation sample

<Japanese key words>

PCDD/Fs, 有害廃棄物焼却炉, 多環芳香族炭化水素, 牧草, 植物

<captions>

表1 操業前（1996年及び1998年）に新設の有害廃棄物焼却炉近くで採取した植物中のPCDD/F濃度(ng I-TEQ/kg dry matter)．時間変動

図1 新設有害廃棄物焼却炉（HWI）において1991年及び1998年に採取した植物中のPCDD/Fの異性体の状況

図2 1996年（n=40）及び1998年（n=40）に採取した植物試料の主成分図

図3 都会（n=20）及び地方（n=60）の地域で採取した植物試料の主成分図

<summary>

大気中のPCDD/F濃度は有機性有害物質の最良のモニターとはならない．そこで土壌及び植物に沈着したPCDD/Fsが焼却炉から排出したPCDD/Fsに由来することがわかったので，有害廃棄物焼却炉（HWI）

の近くの田園地区及び都市地区で採取した牧草40試料の微量PCDD/Fsをしらべたところ，40試料の内の35試料についてPCDD/Fs濃度が減少していた．4試料はPCDD/Fs濃度の増加を示し，1試料は変化して

いなかった．田園地区より都市地区で採取した牧草試料で高いPCDD/Fs濃度を示していた．2,3,7,8-TCDDは全毒性等量（I-TEQ）に対する寄与が大きかった．

<translator>

後藤壽久

<end>

全訳

<introduction>

スペイン・カタロニア地方のコンスタンチ市の新有害廃棄物焼却炉(HWI)は1999年に竣工した．これはスペインにおける初のHWIであることから，環境影響や健康へのリスクが不明であった．脂肪族炭化水

素，エステル，ケトン，塩素化ベンゼン，塩素化フェノール，ニトロ化芳香族化合物及び多環芳香族炭化水素（PAHs）がHWIの排ガスから検出される主な化合物であるとの報告がある．しかし，PCDD/Fs

は検出可能濃度から除かれていたため，これらの汚染物質に含まれていない．PCDD/Fsについ

ては一般社会に恐れられていることから，HWIから排出されるこれらの物質によりもたらされる健康へのリスク

についての知見を得ることは重要である．

大気中のPCDD/F濃度は一般に気象条件などの多くの要素に影響を受け一様でない．さらにPCDD/Fsの環境運命と影響は季節によって異なっている．そのため大気中のPCDD/F濃度は必ずしもこれら有機性有

害物質の最良のモニターとはならない．

事前モニタリング調査計画で土壌及び植物に沈着したPCDD/Fsが焼却炉から排出したPCDD/Fsに由来することが判明したので，HWIの近くで採取した土壌及び牧草中のPCDD/Fs濃度を測定した．新設焼却炉の影

響を受ける地域における環境中のPCDD/Fs濃度の時間的変動について，稼動前に知見を得るために，1998年には第二回目のPCDD/Fs分析用に土壌及び牧草中の再び採取した．本報告では牧草中のPCDD/Fs濃

度と1996年に調査した濃度の比較を行っている．土壌試料の結果は仲間の報告で明らかにしている．

<methods and materials>

最初の採取から2年後の1998年4月，1996年に調査した地点と同じ場所で40検体の牧草を採取した．1双の牧草試料は地表から約4cmの高さで切り取った．これらを室温で乾燥し，分析まで保存した．乾重量

で約50gを分析に供した．

抽出及び精製方法はPCDD/Fsの分析と同様で前報に従った．CE800ガスクロマトグラフ付AutoSpec Ultima質量分析計（HRGC-HRMS）を使用し，EIイオン化（32eV），分解能10000で機器分析を行った．試料は

SPB-5（60m×0.25mm×0.25 μm）及びDB-Dioxin（60m×0.25 μm×0.25 μm）のキャピラリーカラムで分析した．DB-Dioxin SPB-5では2,3,7,8-置換体はSPB-5を分離しないことから2,3,7,8-置換体を分離する

DB-Dioxinを使用した．モニター質量数はEPA 1613 methodによる提案に従った．

2,3,7,8-毒性等量（I-TEQ）の計算にはNATO/CCMS係数を使用した．平均値及びI-TEQ値の計算をする場合に検出限界未満の場合は，測定方法による検出限界（MDL）の1/2を用いた．多変量解析を用いてデ

ータマトリックスは主成分分析（PCA）で評価した．全ての計算はSPSS-7.5統計ソフトを使用して行った．

<results and discussion>

1998年に新設HWIの近くの田園地区及び都市地区で採取した牧草40試料の微量PCDD/Fsを表1に示した．1996年の調査で得られたPCDD/Fs濃度はI-TEQの時間変化率だけでなく各試料についても示した．

本研究において，PCDD/Fs濃度は0.14～2.01 ng I-TEQ/kg (dry)（中央値及び平均値はそれぞれ0.23及び0.31

ng I-TEQ/kg）であった．一方，1996年調査で得られたPCDD/Fs濃度は0.24～1.22 ng I-TEQ/kg (dry)（中央値及び平均値はそれぞれ0.53及び0.61 ng I-TEQ/kg）であった．個々の結果の比較により40試料

の内の35試料についてPCDD/Fs濃度が減少していた．対比してみると，4試料はPCDD/Fs濃度

の増加を示している．しかし1試料が変化していないことに注目できる．

1996～1998年の植物試料のPCDD/Fs濃度（I-TEQ値）の平均値時間変化は56%（ $p < 0.001$ ）の著しい減少であった．更に高いPCDD/Fs濃度は田園地区より都市地区で採取した牧草試料で見つかった．1996年の

田園地区及び都市地区それぞれで，PCDD/Fsの中央値は0.83と0.50 ng I-TEQ/kg（dry weight）であった．一方，本研究での中央値は0.29と0.22 ng I-TEQ/kg（dry weight）であった．両方の研究の統計

的意味は（ $p < 0.005$ ）であった．同様に1996年と1998年に採取した試料のPCDD/Fsのプロファイルを図1に示した．2,3,7,8-TCDDは全毒性等量（I-TEQ）に対する寄与が大きかった．

<volume,page no.>

46,62-65

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

PCDD/F ANALYSIS IN BRAZIL; CASE STUDIES, PART 2, A NEW CASE OF LIME
CONTAMINATION IN BRAZIL

<Japanese title>

ブラジルにおけるPCDD/F分析．事例研究 その2，ブラジルにおける石灰汚染という新事例

<authors>

Gabriela Kernick Carvalhaes, Paul Brooks, Carla Gama Marques, Thomas Krauss

<key words>

PCDD/F, Brazil, lime, Citrus pulp pellet, calcium carbonate

<Japanese key words>

ダイオキシン類，石灰，柑橘類果肉粒，炭酸カルシウム

<captions>

図1 3200pg/kg I-TEQに汚染された石灰中のPCDD/F分布図

図2 1300000pg/kg I-TEQの焼却灰中のPCDD/F分布図

表2 PCDD/F濃度

<summary>

1998年，柑橘類の果肉粒の汚染源が石灰であったことを明らかにしている．Minas Gerais州には様々な多くの石灰生産者がいるが，炭酸カルシウムの製造に，木材，タイヤのゴム，炭化物粒，プラス

チック及び車やカーペットの製造で出る廃物を含んだいくつかの材料を燃やして燃料としてい業者がいる．石灰転炉周辺の土壌，灰及び廃石灰を分析することでこれらの混合物を燃やす工程でダイ

オキシンを激しく生成することが証明された．

<translator>

後藤壽久

<end>

全訳

<Introduction>

昨年，我々の研究室はPCDD/Fの分析を含む国家に関係した少なくとも二つの大きなプロジェクトに関わった．ひとつは農業省によるブラジルの港から得られる数種の食物の継続調査で，もうひとつは公

共機関（Minas Gerais）とグリーンピース団体のためにMinas Gerais州の様々な工場と廃棄用地の石灰，土壌試料及び残留物の分析であった．

この発表では汚染の新たな事例で分ったことの速報と，ブラジル政府に代わって得られた先の調査結果について議論したい．

1998年，柑橘類の果肉粒の汚染源が石灰であったことを明らかにしている（1999年，Carvalhaes）．

この事例では汚染された石灰乳を原料として使用した特別の石灰転炉である事が非常に明らかになった．石灰との関係を報告するが，原因はまだ調査中である．非常に重要なこの事例は以前のブラジ

ルにおける汚染に寄与しないし，今は特別の石灰製造過程におけるPCDD/Fの生成を確認するこ

とだけである．

Minas Gerais州には様々な多くの石灰生産者があり，その中にはPCDD/Fの含有量を記録・監視している生産者がいる．別グループの製造業は炭酸カルシウムの製造に，木材，タイヤのゴム，炭化物粒，プラスチック及び車やカーペットの製造で出る廃物を含んだいくつかの材料を燃やして燃料としている．土壌，灰及び廃石灰を分析することでこれらの混合物を燃やす工程でダイオキシンを激しく生成することが証明された．

<Materials and Methods>

試料の採取はMinas Gerais州環境局の公共機関とFEAMとの共同で行われた．

開放状態での場所における工程，そこでは全ての材料が炭酸カルシウムと一緒に燃やされ，炉の周辺の土壌，粉じん，灰だけでなく合成された石灰試料を採取した．全ての試料について標準同位体希釈

法を用いた．従って，固形試料（一般的に10～30g）は¹³Cで標識した内標準を1ng添加し，ジクロロメタンで16時間以上ソックスレー抽出を行った．硫酸シリカとフロリジルのカラムクロマトグラフィ

ーにかけた．回収率測定用の標準を添加した後，試料は選択イオンモニタリング法により分解能10000（精度10%谷）のMicromass Ultima質量分析計のGC/MSで分析した．GCカラムはDB-5MS（60m）を用いた．

<Results and Discussion>

各試料の全毒性等量をUS EPA/I-TEQにより以下に示す．結果はpg/kgで報告している．

他の研究はこの原因の直接の結果の調査（研究）に関係していた．そこでは，周辺地区の油脂，牛乳及び土壌が分析された．図1及び図2は汚染された石灰試料と焼却灰のパターンをそれぞれ示した．

パターンはよく似ているが，まったく同じではない，予想されるが，過去にいくつかの異なった材料が燃やされていた．表2はこの事例で分った濃度と他の試料の予備的比較を示している．イタリック体で示した試料は文献から得た参考値である．

<Conclusions>

ブラジルでの新たなPCDD/F汚染の事例を紹介した．さしあたりダイオキシンの生成が見つかっただけで，この汚染の成り行きについてはまだ調査中である．この事例がCPP（Citrus Pulp Pellets：

柑橘類の果肉粒）の汚染と全然関係がなく，また今日，ブラジルで生産されている石灰とCPPの品質に関係がないことを指摘すること，また石灰及びCPP生産者が非常に強力に推し進められているダイオキシン監視計画に従って登録されることになることが非常に重要である．

<volume,page no.>

46, 66-69

<section>

FORMATION AND SOURCES1

<English title>

Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces - Emission profiles and removal efficiency

<Japanese title>

焼結プラントおよび電気アーク炉におけるダイオキシン（排出プロファイルと除去効率）

<authors>

K. Hofstadler, A. Friedacher, W. Gebert and C. Lanzerstorfer

<key words>

PCDD/Fs, sinter plant, electric arc furnaces(EAF), emission profile, removal efficiency

<Japanese key words>

ダイオキシン類，焼結プラント，電気アーク炉（EAF），排出プロファイル，除去効率

<captions>

図1 焼結プラントの工程図

図2 EAF（電気アーク炉）Off-Gasシステム

図3 焼結プラントでのダイオキシン類排出プロファイル

図4 吸着剤注入ありなしの電気アーク炉でのダイオキシン類排出プロファイル

<summary>

鉄鋼業におけるダイオキシン類の主な発生源は，焼結プラントと製鋼所の電気アーク炉（EAF）がある．ダイオキシン類の排出プロファイルと除去効率を確認した本研究では，粗ガス（焼結プラントのスクラビングシステム入口またはEAFの吸着剤噴射前のフィルター入口）と，クリーンガスについてダイオキシン類の測定を行った．

焼結プラントで発生するダイオキシン類は約80%がジベンゾフランで占めていた．その中でも2,3,7,8-TCDFが主で，ダイオキシンの中ではOCDDが主であった．EAFの粗ガス中のダイオキシン類の分布は，焼結プラントの粗ガスに似たものであったが，クリーンガスへの除去効率は吸着剤の注入ありなしで違った．吸着剤の注入ありでの除去効率は99%であった．

<translator>

山本泉

<end>

<volume,page no.>

46, 70-73

<section>

FORMATION AND SOURCES1

<English title>

MACROSCOPIC BEHAVIOR OF DIOXINS IN THE SINTERING PROCESS OF IRON ORES

<Japanese title>

鉄鉱石の焼結過程におけるダイオキシンの巨視的な挙動

<authors>

Eiki Kasai, Teruhiko Aono, Norihisa Siraishi and Haruo Kokubu

<key words>

PCDD/Fs, sinter plant, gas treatment, congener pattern, congener profile

<Japanese key words>

ダイオキシン類, 焼結プラント, ガス処理, 異性体パターン, 異性体プロフィール

<captions>

図 1

表 1 主要な生成物パラメータ。

図 2 windbox出口ガスの温度とPCDD/Fsの濃度のプロフィール

図 3 windbox出口ガスの温度とCO₂, SO_x, HClの濃度のプロフィール

図 4 CO+CO₂の累積フラクシオンとwindboxに放出したその他のガス種との関係

図 5 CO+CO₂の累積フラクシオンとwindboxに放出したPCDD/Fs同族体とCPsとの関係

図 6 windbox出口ガスの異性体パターン

図 7 ポジション別でのPCDD/Fs異性体プロフィール測定

図 8 ガス処理プロセス中のPCDD/Fsの濃度分布と比率

図 9 焼結プラント中のPCDD/Fsの流れ

<summary>

windbox出口ガスの濃度プロフィールや焼結プロセスによって放出されるPCDD/Fs異性体プロフィール, 焼結プラントでのPCDD/Fsの巨視的な流れについて報告され, 本研究での各測定は装置の安定した条件下で, ガス処理プロセス内のwindboxやダクトで実施された。PCDD/Fsについてはサンプリング時間は4時間行われ, 他のガス種については連続での測定が行われた。

PCDD/FsのTEQ異性体パターンはwindbox間で若干の違いはあったが, 50%以上は23478-PCDFが占める傾向があり, 異性体プロフィールはガス処理プロセスを通じてはあまり変化はなかった。PCDD/Fs濃度については, 主にD-EP, de-SO_x, W-EPの3プロセスでの減少率が高かった。それはおそらく触媒作用によるものであり, 煙道でのダイオキシン類の濃度は0.04ng-TEQ/Nm³と低かった。削減されたダイオキシン類の半分はD-EPダストや水(たぶん薄いスラリー)などになった。

<translator>

山本泉

<end>

<volume,page no.>

46,74-77

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

PATHWAYS TO DIOXINS IN INCINERATORS. ROLE AND FATE OF (CHLORO) PHENOLS

<Japanese title>

焼却炉中におけるダイオキシン類の(生成)経路.(塩素化)フェノールの役割と挙動

<authors>

Samuel I.Ahonkhai, Izabela Wiater, Robert Louw

<key words>

PCDDs/Fs formation mechanism, thermochemical properties

<Japanese key words>

PCDD/Fs生成メカニズム, 熱化学的特性

<captions>

図1 アニソール(I), 2-Cl-アニソール(II)及び2,4,6-三塩素化アニソール(III)のアーレニウス・プロット

表1 アーレニウスパラメーター

<summary>

フライアッシュ中の炭素による「de novo」経路中にダイオキシン類の骨組みができるといわれている。(塩素化)アニソールの熱反応とダイオキシン類への生成経路について熱化学的な観点から実験した。その結果から廃棄物焼却施設からのダイオキシン類の生成は, 熱化学的な計算に基づきより容易に解析可能と考えられる。

<translator>

李 紅軍, 川野勝之

<概要訳>

廃棄物焼却施設からのPCDDs/Fsの発生については未知の部分が多く, フライアッシュ中の炭素によって「de novo」経路中にダイオキシン類の骨組みができるといわれている。実験的にも, 塩素化フェノールのような揮発性前駆体が300 以上の温度でフライアッシュと共存すると, 短時間でPCDDsを生成している。

緩やかな燃焼では, フェノールのオルト-Hの存在がPCDF/Fsの生成に寄与している。この無触媒反応は, フェノキシラジカルによるクロロフェノール中のオルト位の塩素の置換よりも, 2種のフェノールラジカルの結合反応によって生成している。母体となるフェノール分子とPCPが結合し, 1,2,3,4-FCDFを生成する。従って, 初期生成物は低塩素フランと微量のPCDDsを生成し, これらの分子が(塩素化)フェノール又はアロマと反応しダイオキシン類を生成する。高温(500 以上)気相中における(塩素化)フェノールから低塩素化DFsへの生成速度とメカニズムを調べるため, O-Hボンド上の(多)塩素化に対するフェノールラジカルの量と, 縮合反応の速度, 生成物及びメカニズムについて定量的な調査を行った。

A.(塩素化)アニソールの熱反応

(塩素化)アニソールの熱反応を反応(1)~(5)に示す。反応のアーレニウス・プロットは図1に示す。アーレニウスパラメータは表1に示す。

(塩素化)アニソールの熱反応中, オルト-Clは, O-MeあるいはO-Hの結合エネルギーを減少させる。オルト位塩素と3つ目のパラ位の塩素の2つは化合物のO-H結合エネルギーをさらに減少させる(例えば 2,4,6-三塩化フェニル)。フェノール()の結合解離エネルギーBDE(O-H)は87kcal/mol, 2,4,6-塩素化フェニル()のBDE(O-H)は82kcal/mol, ペンタ塩素化

フェニル () のBDE (O-H) は、はっきりとは分からないが他の2つの塩素化の影響により、 $< 82 \text{ kcal/mol}$ と推定される。

B. ダイオキシン類への生成経路

2,4,6-三塩素化アニソール () を例として、ダイオキシン類への生成経路を解説する。

Shaub, Tsangは1983年、anaryloxyラジカルによる塩素化フェノール中のオルト位の塩素置換に注目した。反応 (6a) の場合の活性化バリアは 24 kcal/mol より小さい。しかし、2つの (塩素化) フェノキシラジカルの縮合反応はより発生しやすい。速度係数は $> 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。高温酸素のある場合、 $[\text{ArOH}]/[\text{ArO}\cdot]$ は小さい。(6) のようなラジカル/分子反応の場合、ラジカル/ラジカル反応より遅い。以上のように、廃棄物焼却施設からのダイオキシン類の生成は、熱化学的な計算に基づきより容易に解析可能と考えられる。

<volume,page no.>

46,78-81

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

FORMATION OF PAH AND PCDD/F IN INDUSTRIAL INCINERATION PLANTS:MEMORY EFFECTS AFTER DISTURBED COMBUSTION CONDITIONS DUE TO DEPOSITS IN THE HIGH TEMPERATURE REGION

<Japanese title>

産業用焼却施設におけるPAH及びPCDD/Fの生成：高温域の滞留に伴う攪乱燃焼状態後のメモリー効果

<authors>

R.Zimmermann, M.Blumenstock, K.-W.Schramm, A.Kettrup

<key words>

MWI, memory effect, time span of memory

<Japanese key words>

ごみ焼却炉，メモリー効果，メモリー効果の継続時間

<captions>

図1 不完全燃焼状態前後のオンライン記録による共鳴-増強・多光子・イオン化（REMPI）による排ガスの質量スペクトル

図2 ナフタレン、フェナンスレン及び多環芳香族炭化水素の252m/z同位体のREMPI-飛行時間型質量分析法(TOFMS)によるプロファイル（試験装置）

図3 不完全燃焼後のPAHメモリー：試験装置及び都市ごみ焼却炉の不完全燃焼中とその後の排ガスのPAH測定（HPLCによる1時間平均）

図4 試験装置及び都市ごみ焼却炉の不完全燃焼中とその後の排ガス中のPCDF測定（図3に示した測定間隔で行ったGC-MSによる1時間平均）

<summary>

ごみ焼却炉における異なるフィードに起因する不完全燃焼に伴うPAH類の排出状況をREMPI-TOFMS測定した結果，排ガスダクト中の高温域でPAHのメモリー現象が観察された．この現象は，非定常燃焼過程に発生した炭素質の焼却炉壁と排気管壁への表面沈着により発生すると考える．REMPI-TOFMSはその高い選択性と高感度でppbvからpptvレベルのオンライン分析装置として適用できる．

<translator>

李 紅軍，川野勝之

<概要訳>

完全燃焼状態から，数分間の不完全燃焼をすることにより，長時間芳香族化合物が発生する．しばしば数時間にわたる．しかし，その間，COの濃度の上昇は見られない．

図1に不完全燃焼状態前後のオンライン記録による共鳴・増強・多光子・イオン化（REMPI）による排ガスの質量スペクトルを示す．上段のスペクトルは不完全燃焼状態のPAH類化合物発生結果を示す．下段は，その後の完全燃焼状態のPAH発生結果を示す．上段の不完全燃焼状態の時，ベンゼン（78m/z）とナフタレンは大半を占める．さらに，燃焼から発生する典型的な化合物，例えばフェニルアセチレン（102m/z），インデン（116m/z）とアセナフチレン（152m/z）も検出された．

図2にREMPI-TOFMSによる1MW試験装置で運営過程のオンライン測定から得られたナフタレン（底段），フェナンスレン（中段）及び多環芳香族炭化水素の252m/z（上段）の時間～濃度

プロファイルを示す（燃焼ガス800℃）。ナフタレンのプロファイル中の4つの短時間の発生ピークは運営過程中状態測定操作による不完全燃焼から発生したものである。フェナンスレンの発生状況は違っており、最初の2つの発生ピーク後に長時間の低濃度発生が続く。しかし、もっと急激な不完全燃焼後には長時間に渡り、より大量のPAH類が発生する。

図3に都市ごみ焼却炉（MWI）及びパイロットプラントの完全燃焼、不完全燃焼とその後の排ガスのPAH測定（HPLCによる1時間平均）の結果を示す。不完全燃焼状態で、PAH濃度は上昇する。この現象は定常状態復帰後1時間継続した。解釈としては、酸素不足の燃焼状態中に燃焼炉の内壁（inner wall）で、炭素質と他の元素と一緒に蓄積される。この炭素質は高分子構造、熱分解、化学分解に強い安定性を持つため、ゆっくりとした熱分解により、高濃度PAHが発生する。炭素質と一緒に沈着した金属は、炭素質の熱分解に有利になる。PCDD/Fの測定から、同じような現象も見られた。PAHのメモリー発生と同時に発生したPCDD/Fの同族体も急激に変化する。図4が示すように、不完全燃焼後に低塩素化PCDFの濃度が急激に上昇する。PCDDもPCDFと同じ現象が見られた。

PCDD/Fの同族体の変化とメモリー発生も、高温状態で金属の触媒作用により、脱塩素化/塩素化の平衡がシフトし、炭素質からPCDD/Fのde novo合成から発生すると考えられる。

<volume,page no.>

46,82-85

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

Dioxins/Furans Formation and Removal Characteristics in MSW Incinerator Dust Collection Processes

<Japanese title>

都市ごみ焼却炉の集じん過程におけるダイオキシン類の生成と除去特性

<authors>

Jong-In Dong, Kyoon-Duk Yoon

<key words>

catalyst component in fly ash, residence time, particle size

<Japanese key words>

飛灰の触媒元素，滞留時間，粒径

<captions>

図1 ダイオキシン類生成実験のための装置一式

図2 ろ布の圧力を変化させた時のPCDD/Fsの濃度

表1 バグフィルター灰の化学組成の相対比（単位：Al, Cu, Fe, Zn = mg/g, PCDD/Fs = ng/g, その他 = %）*SD：各組成の相対比の標準偏差

表2 採取時間の違いによるPCDD/Fsの濃度

<summary>

飛灰は，ダイオキシン類生成の触媒作用があることが知られ，この触媒元素とダイオキシン類濃度の関係について文献はあるが，ある条件下でしか適用できない．また粒径の微細な飛灰ほどダイオキシン類濃度は高いという報文もある．また，Weyの報文によると，炭素含有量の低い粒子ほど粒径は微細となるが，重金属PAH含有量との相関は認められなかった．EP及びBF補集灰の粒径とダイオキシン類含有量及び飛灰のダクト内の滞留時間とダイオキシン類含有量の関係を調査した．

<translator>

李 紅軍，川野勝之

<概要訳>

<実験>

分析

EP飛灰 入口温度200

から採取後110 で1日乾燥

BF飛灰 入口温度140

触媒元素の分析：X線解析及びICP

ダイオキシン類の分析：HRGC/HRMS

滞留時間の変化

排ガス採取は，JISと同様に等速吸引で行った．

平均排ガス温度：256

平均酸素濃度：12.6%

BF静圧変動

BF内清掃後新たなBF灰を採取

BF運転は入口180 ，出口120 ，酸素濃度12.9%，活性炭吹込量100ng/m³N

<結果>

粒径別ダイオキシン類濃度分布は、触媒元素の粒径別濃度分布より大きくそれらの相関は認められなかったが、異性体の分布は粒径毎にパターンが異なっていた。飛灰のダクト内滞留時間の増加は、ガス状及び粒子状ダイオキシン類の増加に大きく寄与しており、今後ダイオキシン類生成に及ぼす影響について、より詳細なデータの蓄積が必要である。

<volume,page no.>

46,86-89

<section>

FORMATION AND SOURCES 1

<English title>

FORMATION AND DESTRUCTION OF PCDD/F INSIDE A GRATE FURNACE

<Japanese title>

火格子炉内部におけるPCDD/Fの生成と分解

<authors>

Hunsinger, H., Jay, K. Vehlow, J.

<key words>

DXNs concentration of different burnout process, instationary combustion condition, fly ash deposit

<Japanese key words>

燃焼部位とダイオキシン類濃度，異常燃焼，飛灰沈降

<captions>

図1 TAMARA炉とサンプリング位置

図2 焼却炉内の燃焼帯上部でのサンプリング

図3 火格子上の燃焼帯上部での濃度側面

図4 炉内部におけるPCDD/Fの質量流量の比較

<summary>

火格子炉内部におけるPCDD/Fの生成と分解を調べるため，TAMARA焼却施設を用いて，燃焼条件，燃焼生成物の濃度などを調べた．高濃度のPCDDs/Fs（特にPCDFs）は炉床付近のガス化部で生成する．また，無塩素，可燃物の燃焼ではPCDDs/Fsの発生は認められなかった．安定燃焼状態では，炉室出口排ガス中のPCDDs/Fsはほぼ完全に分解していた．また，不完全燃焼から生じる低温領域の生成はPCDDs/Fsの生成に大きく寄与している．ボイラー部（熱交部）でのダイオキシン類の再合成帯がある．この領域で未燃炭素を含有した飛灰はダイオキシン類の生成を助長する．また，排ガスの測定において，飛灰の沈降に基づくメモリー効果に配慮する必要がある．

<translator>

李 紅軍，川野勝之

<概要訳>

<実験>

火格子炉内部におけるPCDD/Fの生成と分解を調べるため，TAMARA焼却施設を用いて，燃焼条件，燃焼生成物の濃度などを調べた．サンプリングの位置は，燃焼帯上部（a），第一煙道（b），排気道（c）の3カ所で行った．サンプリングの方法，測定の項目と方法は図2に示す．

<結果>

燃焼帯上部（a）では燃焼物の変化に伴う成分の変化は少なく，測定位置と時間により最大値/最小値は大きく異なる．図3に75%の都市ごみと25%のRDFを燃焼するときの濃度分布を示す．炉床室の酸素濃度は0付近を示す．ここは主にガス化領域で，燃焼は不完全燃焼であり，不完全燃焼生成物（PICs）が発生する．高濃度PCDD/Fが現れ，特にPCDFが高値を示した．この傾向は流動床式焼却施設でも現れる．ここのPCDD/Fの濃度分布は2つピークがある．無酸素，900 の領域では，PCDD/Fはほとんど完全分解されることはよく知られている．また，低塩素の燃料の燃焼から発生するPCDD/F濃度は低い．

空気と燃焼ガスの混合比 $\lambda_p=1.5$ の場合，燃焼ガスは燃焼室の末端でほとんど完全に燃焼する．

CO, $\Sigma \text{org.C}$ の濃度は検出限界のレベルである。第一煙道の酸素, CO₂の濃度分布から, 燃焼ガスはよく混合されることが分かる。第一煙道で, 不完全燃焼生成物は燃焼され, 燃焼ガスの温度は上昇, 最高気温は1,100 まで達する。燃焼ガスの滞留は約2秒で, PCDD/Fの大半は分解される。燃焼帯上部(a)より2桁低い(図4)。しかし, 不完全燃焼状態なら, 高濃度のPCDD/Fが発生する。

排気煙道(c)のPCDD/Fの濃度は, 1ng/TEQ/m³Nより低い。第一煙道(b)と比較すると, かなり濃度増加することが確認された。図4に, 上記a, b, c 3カ所のPCDD/Fの流量の比較を示す。PCDD/Fの再形成は, 排気道中の飛灰のメモリー効果と考えられる。

<概要と結論>

高濃度のPCDDs/Fs(特にPCDFs)は炉床付近のガス化部で生成する。また, 無塩素, 可燃物の燃焼ではPCDDs/Fsの発生は認められなかった。

安定燃焼状態では, 炉室出口排ガス中のPCDDs/Fsはほぼ完全に分解していた。また, 不完全燃焼から生じる低温領域の生成はPCDDs/Fsの生成に大きく寄与している。

ボイラー部(熱交部)でのダイオキシン類の再合成帯がある。この領域で未燃炭素を含有した飛灰はダイオキシン類の生成を助長する。また, 排ガスの測定において, 飛灰の沈降に基づくメモリー効果に配慮する必要がある。