

灰中のダイオキシン (PCDDs)、フラン (PCDFs) およびコプラナ PCB (co-PCBs) の存在割合を、実測濃度について図4.2.99に、毒性等量について図4.2.100に示した。充填灰中の存在比率^{*2}は表4.2.39に示すように

実測濃度で、PCDDs : PCDFs : co-PCBs = 43 : 49 : 8

毒性等量で、PCDDs : PCDFs : co-PCBs = 40 : 54 : 6であり、平均的なコプラナ PCB の存在割合は6～8%程度である。

また、フランとダイオキシンの比率はほぼ同レベルの存在であった。

*2) RUN1はN.D.成分が多いため平均から除外した。

4) コプラナ PCB の異性体割合

(1) 排ガス中

排ガス中のコプラナ PCB の異性体割合を、換算濃度について図4.2.101 (図4.2.103は塩素数別) に、毒性等量について図4.2.105に、またその存在割合の平均値を表4.2.40に示した。

① 換算濃度

排ガス中の異性体割合は、基準条件 (RUN6再) について見ると、各異性体ともほぼ均等に存在し偏りが少ない。以下に、基準条件 (RUN6再) に対比する場合の特徴を列記する。

従来炉灰を使用した (RUN3、RUN9) 条件で、#77及び#118が多く、相対的に塩素数の少ない4塩素の異性体が増え、塩素数の多い7塩素の異性体が減っている。

灰に塩化銅を添加した (RUN11) 条件で、#170、#189及び#180が多く、相対的に塩素数の多い異性体が多い。

② 毒性等量

毒性等量で異性体割合を見ると、表4.2.8.6に示すように毒性等価係数 (TEF) の関係で、#126が全体の約96%を占め、次いで#169が約3%ある。#126と#169でほぼ99%となり、他の異性体は殆ど毒性等量に寄与が無かった。

(2) 灰中

灰中のコプラナPCBの異性体割合を、実測濃度について図4.2.102 (図4.2.104は塩素数別) に、毒性等量について図4.2.106 に、またその存在割合の平均値を表4.2.40 に示した。

①換算濃度

充填灰中のコプラナPCBの異性体割合は、基準条件 (RUN 6再) について見ると、排ガス中の場合とほぼ同様である。以下に、基準条件 (RUN 6再) に対比する場合の特徴を列記する。

- ・従来炉灰を使用した (RUN 3、RUN 9) 条件で、# 77が多く、相当分# 170, # 180, # 189が少なく、相対的に塩素数の少ない異性体が多い。
- ・灰に塩化銅を添加した (RUN 11) 条件は、基準条件 (RUN 6再) と大きな差異はない。

②毒性等量

毒性等量で異性体割合を見ると、表4.2.40に示すように排ガス中と同様に# 126と# 169でほぼ99%となった。ただし、# 169の寄与が約5%と排ガス中に比べて2%大きくなっている。

(3)排ガス中と灰中

排ガス中と灰中を比較すると、灰中には相対的に塩素数の多い異性体が多い。

5) コプラナPCBの構成割合 (Di-ortho, Mono-ortho, Non-ortho)

コプラナPCBの、Di-ortho, Mono-ortho, Non-orthoの構成割合を、排ガス中について図4.2.107に、灰中について図4.2.108に示した。存在割合の平均値は表4.2.41に示すように

排ガス中で、Di-ortho : Mono-ortho : Non-ortho = 36 : 46 : 18

灰中で、Di-ortho : Mono-ortho : Non-ortho = 28 : 47 : 25

であり、排ガス中と灰中では大差がない。

特徴的な点を以下に列記する。

(1)排ガス中

従来炉灰を使用した条件 (RUN 3, RUN 9) で次世代炉灰を使用した条件と異なっており、Non-orthoが多くなり、Di-orthoが少なくなっている。

灰に CuCl₂ を添加した条件 (RUN 11) で排ガス中の Di-ortho が多くなり、Non-ortho が少なくなっている。

(2) 灰中

排ガス中と同様に、従来炉灰を使用した条件 (RUN 3, RUN 9) で次世代炉灰を使用した条件と異なり、Non-ortho が多くなり Di-ortho が少なくなっている。

模擬灰を使用した条件 (RUN 1), 灰を脱有機処理しかつ前駆物質を供給しない条件 (RUN 4), 灰に CuCl₂ を添加した条件 (RUN 11), 前駆体を 1/10 とした条件 (RUN 16) で、Di-ortho が多くなり、Non-ortho が少なくなっている。

滞留時間を半分にした条件 (RUN 14) と滞留時間を 2 倍にした条件 (RUN 15) は、いずれも Mono-ortho が多くなり、Non-ortho が少なくなっている。

6) 各実験条件の影響

各実験条件 (パラメーター) に対するコプラナ PCB の挙動を以下に記す。なお、ダイオキシン類とコプラナ PCB の比率が、概ね一定であることから、コプラナ PCB の生成挙動は概ねダイオキシン類と同様と想定される。以下では、特徴的な挙動、ダイオキシン類と異なる挙動を、ダイオキシン類の挙動と対比しながら述べる。

(1) 温度の影響

温度の影響に関連する実験結果を 表 4.2.42 に示した。

① 排ガス中

反応管内の温度に対する出口排ガス中のコプラナ PCB 濃度の測定結果を図 4.2.109 に示した。排ガス中の生成濃度は 200°C、350°C、550°C での傾向がダイオキシン類と同様であり、350°C 近辺にピークがあると思われる。

② 灰中

反応管内の温度に対する灰中のコプラナ PCB 濃度の測定結果を

図4.2.110に示した。灰中の生成濃度は、350℃に比べ200℃が僅かに大きい点、550℃では殆ど検出されない点がダイオキシン類と同様である。また、ダイオキシン類に見られた275℃近辺のピークの有無は分析データがないため不明である。

(2) 滞留時間の影響

滞留時間の影響に関連する実験結果を 表4.2.43 に示した。

① 排ガス中

滞留時間に対する出口排ガス中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.111に示した。滞留時間が1.5秒まで(RUN14, RUN6再)比例的増加が見られるが、1.5秒と3秒(RUN15)を比べると殆ど増加していない。

ダイオキシン類が3秒まで比例的に増加が見られたのに対し、コプラナPCBは1.5秒前後で増加が止まる点が異なっている。この原因として、コプラナPCBの生成が原料物質との関係で1.5秒までに生成反応が完了するかもしれない。1.5秒以上で生成反応と消失反応が平衡するなどの現象が起こっている為と推定される。

② 灰中

滞留時間に対する灰中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.112に示した。ダイオキシン類と同様に滞留時間に対する灰中の生成濃度への影響は無いと思われる。

(3) 前駆物質供給濃度の影響

前駆物質供給濃度の影響に関連する実験結果を 表4.2.44 に示した。

① 排ガス中

前駆物質の供給濃度に対する出口排ガス中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.113に示した。

排ガス中の生成濃度は概ねダイオキシン類と同様であった。前駆物質(o-CPh)の供給濃度が、18 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ (RUN16)から149 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ (RUN6再)の間でガス中濃度は僅かに増加しており、前駆物質(o-CPh)は生

成原料としての寄与が認められるが、影響割合は小さい。また、前駆物質を供給しない0 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ (RUN 2)の条件は、それとは別の生成濃度向上が見られた。従って、前駆物質(o-CPh)を原料とする反応の外に、主要な反応経路とその原料物質が存在するものと考えられる。

②灰中

前駆物質供給濃度に対する灰中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.114に示した。灰中の生成濃度はダイオキシン類と同様であり、かつ排ガス中コプラナPCBの生成特性とも同様であった。

(4)前駆物質種類の影響

前駆物質種類の影響に関連する実験結果を表4.2.46に示した。

①排ガス中

前駆物質の種類に対する出口排ガス中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.115に示した。前駆物質の種類(o-CPh, CBz, Bz)の変更に対して、排ガス中生成濃度に差はなく、前駆物質を供給しない条件(RUN 2)での生成濃度を下回っている。本実験に使用した3種の前駆物質の寄与は小さいと考えられる。

②灰中

前駆体の種類に対する灰中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.116に示した。前駆物質の種類(o-CPh, CBz, Bz)の変更に対して、灰中生成濃度はベンゼン(Bz)が他の2物質に比べ2倍の濃度を示したが、前駆物質を供給しない条件(RUN 2)での生成濃度を下回っている。排ガス中と同様に、本実験に使用した3種の前駆物質の寄与は小さいと考えられる。

(5)共存無機ガスの影響(SO_x濃度、HCl濃度)

共存無機ガスの影響に関連する実験結果を表4.2.46に示した。

①排ガス中

共存無機ガス(SO_x濃度、HCl濃度)に対する出口排ガス中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.117に示した。

HClの添加(0 ppm, 1,000 ppm)に対して、排ガス中の生成濃度は約2倍の増加があった。ダイオキシン類と同様に塩素源が多いほど生成濃度が増加すると考えられる。また塩素数別の異性体割合(図4.2.103)からは明確な高塩素化傾向は見られず、ダイオキシン類と異なる。

SOxの添加(0 ppm, 50 ppm及び500 ppm)に対して、排ガス中生成濃度は減少した。SOxは排ガス中の生成濃度に対して一定の抑制効果が認められた。

②灰中

共存無機ガス(SOx濃度、HCl濃度)に対する灰中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.118に示した。

HClの添加(0 ppm, 1,000 ppm)に対して、灰中の生成濃度は約2倍の増加があった。また塩素数別の異性体割合(図4.2.104)からは、排ガス中コプラナPCBと同様に、明確な高塩素化傾向やそれによる毒性等量の低下が見られず、ダイオキシン類と異なる。

SOxの添加(0 ppm, 50 ppm及び500 ppm)に対して、灰中の生成濃度は50 ppmでピークを示し、抑制効果は認められない。

(6)酸素濃度の影響

共存無機ガスの影響に関連する実験結果を表4.2.47に示した。

①排ガス中

酸素濃度に対する排ガス中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.119に示した。酸素濃度6%(RUN6再)に比べ酸素濃度10%とした条件(RUN6)では、生成濃度(換算濃度、毒性等量ともに)が約1/3に減少した。

②灰中

酸素濃度に対する灰中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.120に示した。

酸素濃度6%とした条件(RUN6再)に比べて、酸素濃度10%とした条件(RUN6)では、換算濃度はほぼ同等であるが毒性等量では1.5倍に増えた。

(7) 灰の種類の影響

灰の種類の影響に関連する実験結果を表4.2.48に示した。

① 排ガス中

灰の種類に対する排ガス中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.121に示した。次世代炉灰(RUN6再)の条件を基準に以下のことが指摘できる。

- ・従来炉灰(RUN9)は生成濃度が減少した。(換算濃度は約半分、毒性等量は約1/3)
- ・次世代炉灰を脱有機処理した灰(RUN10)は、生成濃度が同レベルであった。元々灰中に未燃炭素が少ないことが1要因と考えられる。
- ・次世代炉灰を脱有機処理及び脱重金属処理を模擬した合成灰(RUN1)はダイオキシン類と同様に生成が殆どなく、生成濃度が大幅に低減した。
- ・次世代炉灰にCuCl₂を添加した灰(RUN11)は、生成濃度が大幅に上昇した。(換算濃度は約4倍、毒性等量は約3倍) これは気相中の前駆物質(o-CPh)を原料物質とするプレカーサールートの気固接触反応によって生成が促進されたものと考えられる。

② 灰中

灰の種類に対する灰中のコプラナPCB濃度の測定結果を図4.2.122に示した。次世代炉灰(RUN6再)の条件を基準に以下のことが指摘できる。

- ・従来炉灰(RUN9)は灰中の生成濃度が大幅に増えた。この従来炉灰中の生成濃度の増加は、主に従来炉灰中に多く含まれる未燃カーボン量を原料物質とするデノボ合成の寄与によるものと思われた。このときガス側の増加は見られないため、生成したコプラナPCBの殆どが灰側に残留する結果であるが、これは未燃カーボンの吸着作用によるものと推察される。
- ・次世代炉灰を脱有機処理した灰(RUN10)は生成濃度が増えている。これは有機溶媒による脱有機処理であったためその残留物の影響が考えられること、及び元々未燃カーボンの含有量が少ない灰を脱有機処理しているため条件の差が殆どないこと、等から実験誤差の可能性がある。
- ・次世代炉灰の脱有機処理及び脱重金属処理を模擬した合成灰(RUN1)

はダイオキシン類と同様に生成が殆どなく、生成濃度が大幅に低減した。

- ・次世代炉灰にCuCl₂を添加した灰（RUN11）は排ガス中と同様に生成濃度が3～4倍に上昇した。灰中生成濃度に変化がなかったダイオキシン類と異なる。

表 4.2.35 排ガス中co-PCBsの測定結果（換算濃度、毒性当量）

RUN No.	排ガス					
	PCDD/Fs 換算濃度	PCDD/Fs 毒性等量	co-PCBs 換算濃度	co-PCBs 毒性等量	co-PCBs/PCDD/Fs 換算濃度 比率	co-PCBs/PCDD/Fs 毒性等量 比率
	ng/m ³ _N @12%O ₂	ng-TEQ/m ³ _N @12%O ₂	ng/m ³ _N @12%O ₂	ng-TEQ/m ³ _N @12%O ₂		
RUN1	12	0.23	0.66	0.013	0.055	0.057
RUN2	1300	25	63	0.92	0.048	0.037
RUN2再	420	8.5				
RUN3	460	3.1	27	0.099	0.059	0.032
RUN4	230	3.9	30	0.33	0.13	0.085
RUN5	540	10	33	0.51	0.061	0.051
RUN6	320	5.5	13	0.16	0.041	0.029
RUN6再	440	8.7	35	0.50	0.080	0.057
RUN7	700	14	41	0.56	0.059	0.040
RUN9	450	7.6	18	0.17	0.040	0.022
RUN10	320	6.1	36	0.43	0.11	0.070
RUN11	2500	28	130	0.99	0.052	0.035
RUN12	47	0.21	0.48	0.0043	0.010	0.020
RUN13	22	0.20	2.1	0.020	0.095	0.10
RUN14	130	2.1	13	0.16	0.10	0.076
RUN15	880	13	37	0.49	0.042	0.038
RUN16	290	4.8	13	0.15	0.045	0.031
RUN17	260	5.9	17	0.23	0.065	0.039
RUN18	520	10	23	0.34	0.044	0.034
RUN19	300	5.7	17	0.26	0.057	0.046
RUN20	46	0.71				
RUN21	33	0.54				
RUN22	100	2.6				
RUN23	91	1.4				
RUN24	68	1.5				
RUN25	13	0.23				
RUN26	240	4.7				
RUN27	14	0.19				

表 4.2.36 灰中co-PCBsの測定結果（実測濃度、毒性当量）

RUN No.	灰					
	PCDD/Fs 実測濃度	PCDD/Fs 毒性等量	co-PCBs 実測濃度	co-PCBs 毒性等量	co-PCBs/PCDD/Fs 実測濃度	co-PCBs/PCDD/Fs 毒性等量
	ng/g	ng-TEQ/g	ng/g	ng-TEQ/g	比率	比率
RUN1	0.021	0	0.047	0.00037	2.238	—
RUN2	6.5	0.088	0.63	0.0091	0.097	0.103
RUN2再	2.8	0.049				
RUN3	240	6.2	5.9	0.066	0.025	0.011
RUN4	5.3	0.067	0.58	0.0034	0.11	0.051
RUN5	1.5	0.018	0.2	0.0017	0.133	0.094
RUN6	2.6	0.052	0.24	0.0032	0.092	0.062
RUN6再	1.9	0.026	0.23	0.00	0.121	0.081
RUN7	3.6	0.059	0.43	0.0053	0.119	0.090
RUN9	170	4.3	3.1	0.038	0.018	0.009
RUN10	4.8	0.073	0.77	0.01	0.16	0.123
RUN11	3.7	0.029	0.96	0.007	0.259	0.241
RUN12	5.3	0.033	0.25	0.0024	0.047	0.073
RUN13	0.043	0.00	0	0.000	0.000	0.00
RUN14	3	0.033	0.27	0.0016	0.09	0.048
RUN15	3.5	0.025	0.2	0.0016	0.057	0.064
RUN16	1.1	0.013	0.13	0.0006	0.118	0.046
RUN17	1.5	0.038	0.12	0.0013	0.080	0.034
RUN18	5.4	0.065	0.35	0.0046	0.065	0.071
RUN19	5.9	0.1	0.28	0.0035	0.047	0.035
RUN20	↓	↓				
RUN21	4.7	0.071				
RUN22	2.5	0.064				
RUN23	0.27	0.0014				
RUN24	0.94	0.016				
RUN25	1.2	0.019				
RUN26	1.2	0.018				
RUN27	0.39	0.013				
RUN27原灰	0.49	0.0077				

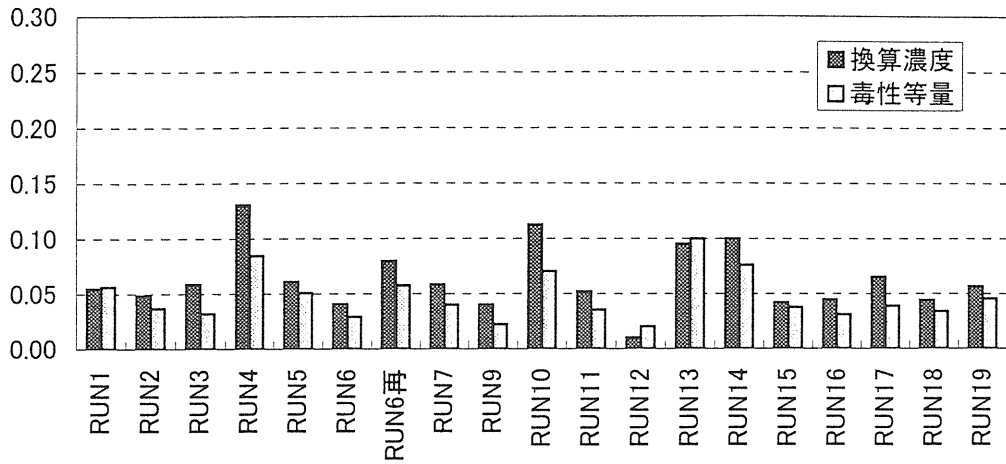


図 4.2.85 排ガス中のPCDD/Fsに対するco-PCBsの比率(換算濃度, 毒性等量)

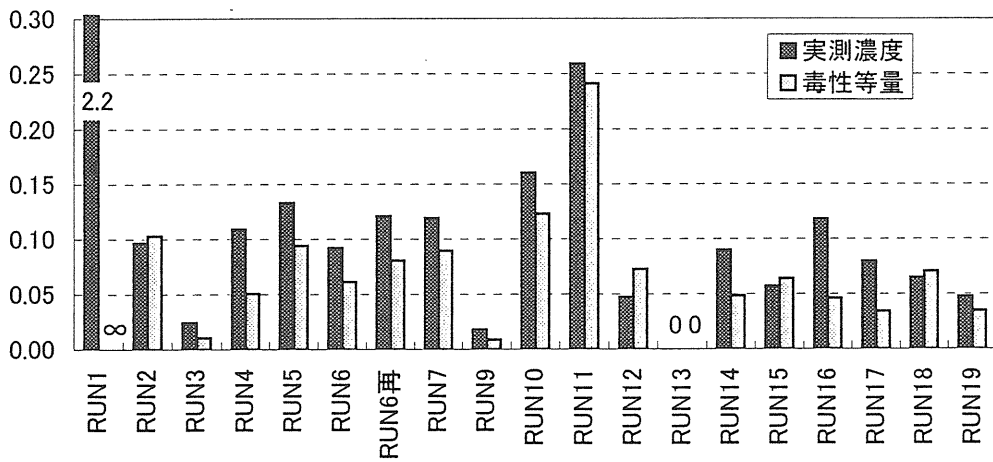


図 4.2.86 灰中のPCDD/Fsに対するco-PCBsの比率(実測濃度, 毒性等量)

表 4.2.37 PCDD/Fs濃度に対するco-PCBs濃度の比率

co-PCBs/(PCDDs+PCDFs)		
排ガス中	換算濃度(O ₂ =12%)	毒性等量
	0.063	0.047
灰中	実測濃度	
	<従来炉灰>	0.021
	<次世代炉灰>	0.100
		毒性等量
		0.076

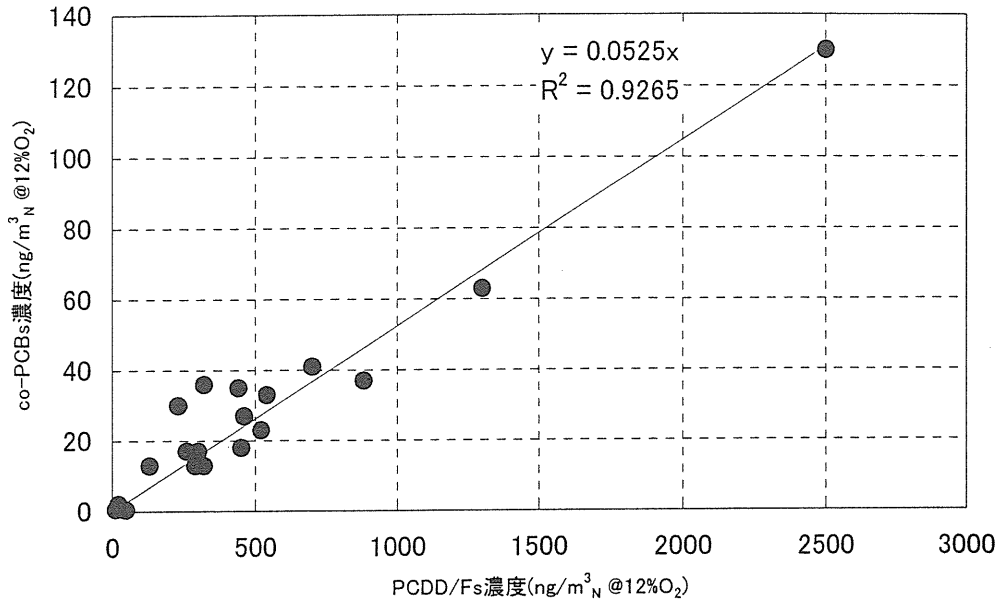


図 4.2.87 排ガス中PCDD/Fsに対する排ガス中co-PCBs (換算濃度)

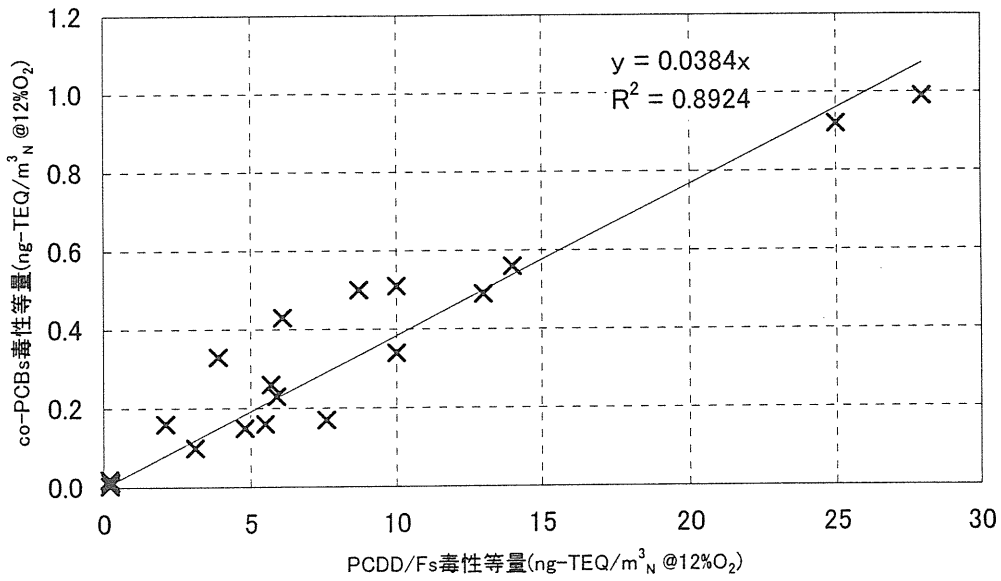


図 4.2.88 排ガス中PCDD/Fsに対する排ガス中co-PCBs (毒性等量)

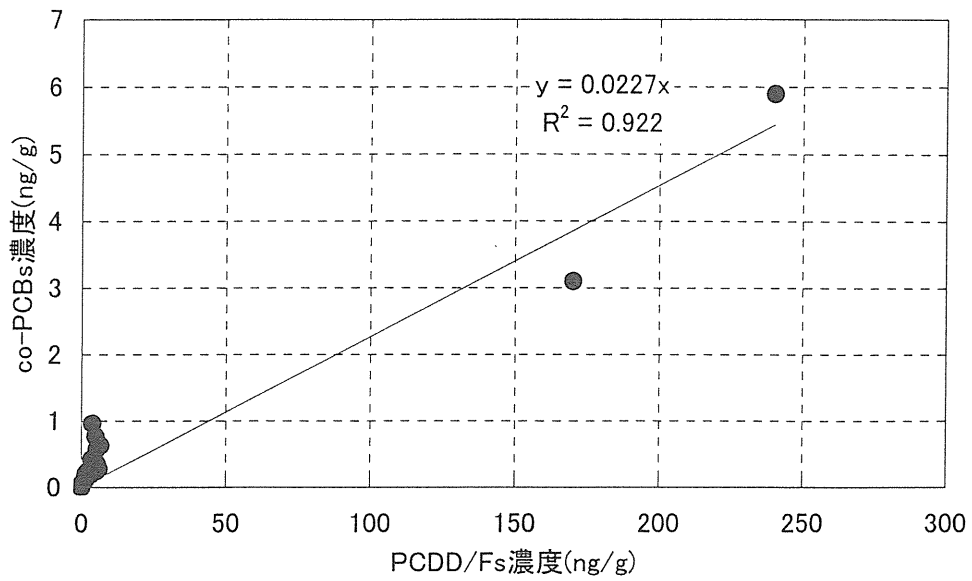


図4.2.89 灰中PCDD/Fsに対する灰中co-PCBs (実測濃度)

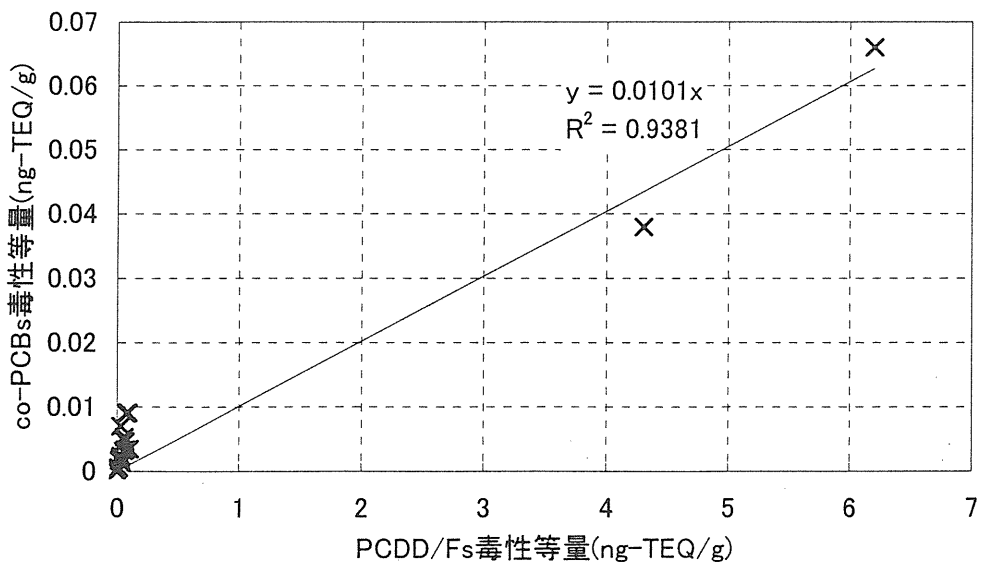


図4.2.90 灰中PCDD/Fsに対する灰中co-PCBs (毒性等量)

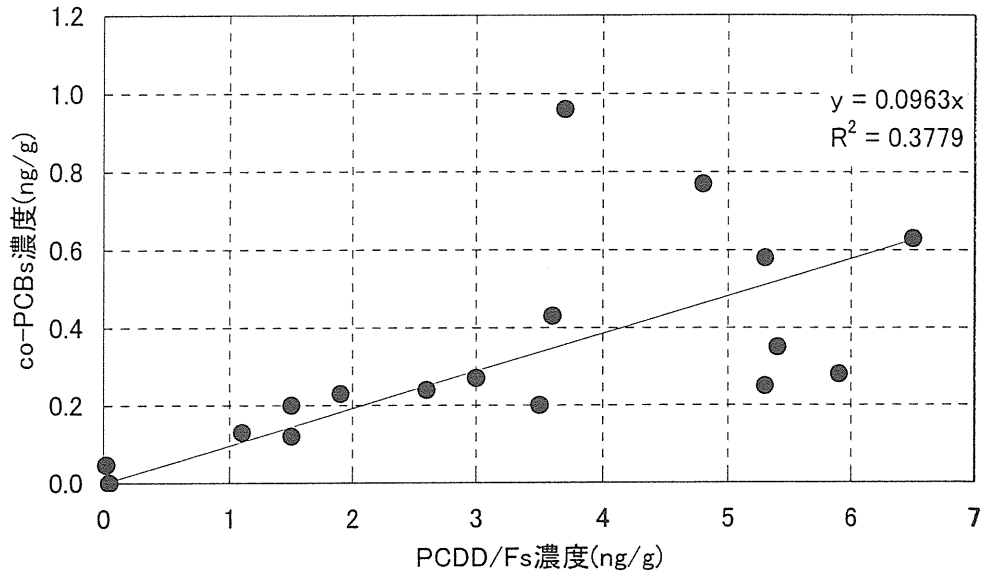


図4.2.91 灰中PCDD/Fsに対する灰中co-PCBs (実測濃度)

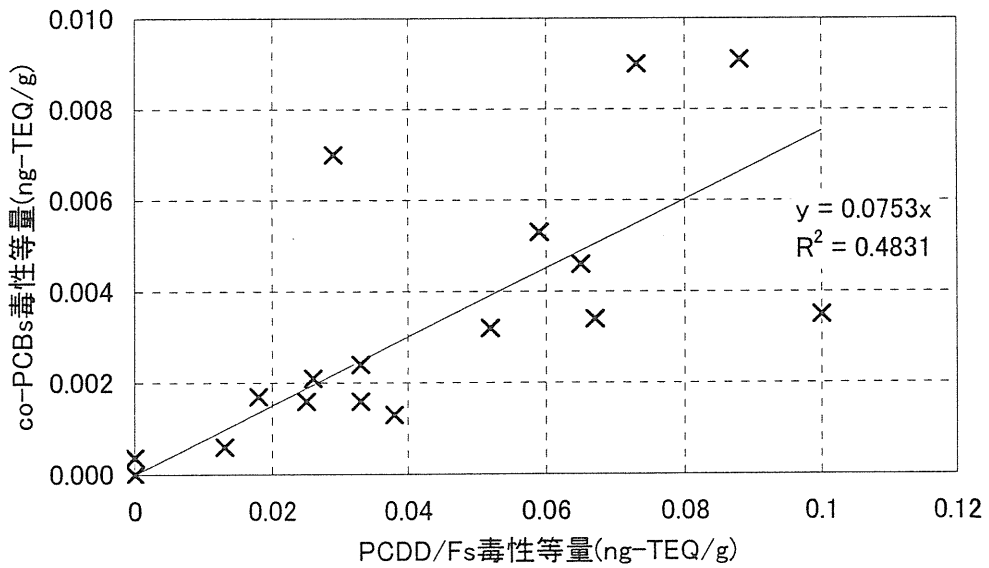


図4.2.92 灰中PCDD/Fsに対する灰中co-PCBs (毒性等量)

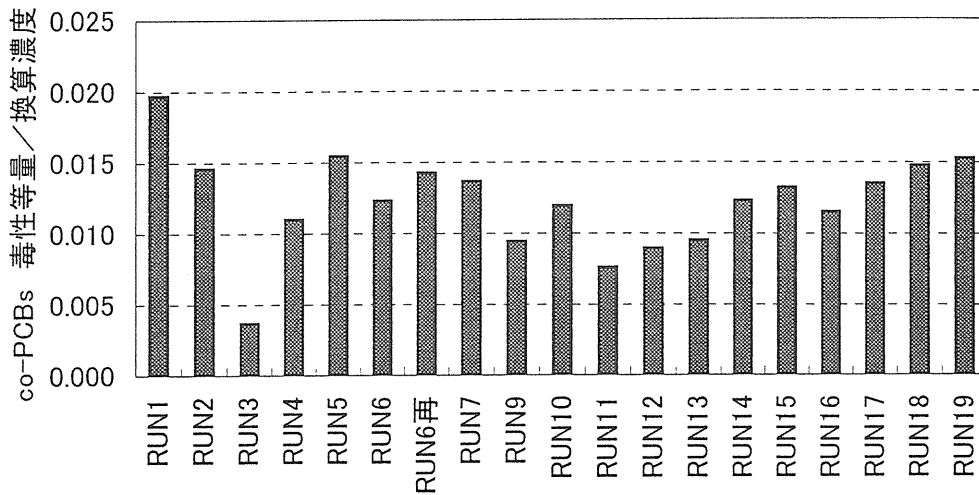


図4.2.93 排ガス中co-PCBs 換算濃度に対する毒性等量の比率

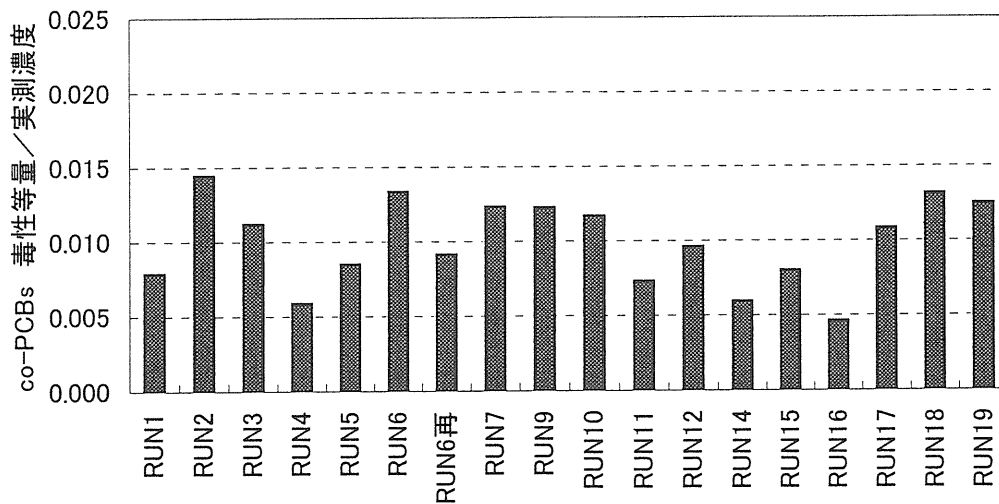


図4.2.94 灰中co-PCBs 実測濃度に対する毒性等量の比率

表4.2.38 co-PCBs実測濃度に対する毒性等量の平均比率

排ガス中	毒性等量／換算濃度(O ₂ =12%)
	0.012
灰中	毒性等量／実測濃度
	0.010

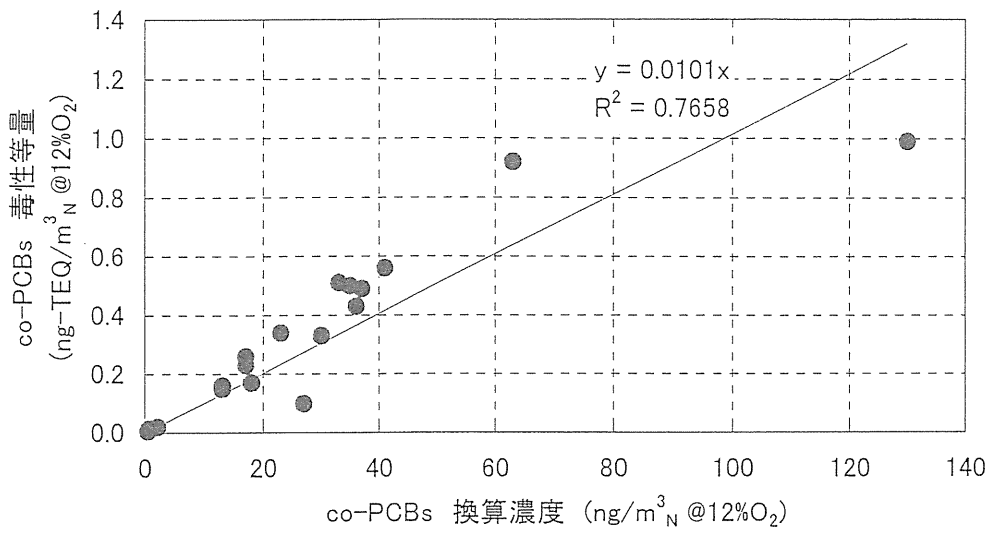


図 4.2.95 排ガス中co-PCBs 換算濃度に対する毒性等量

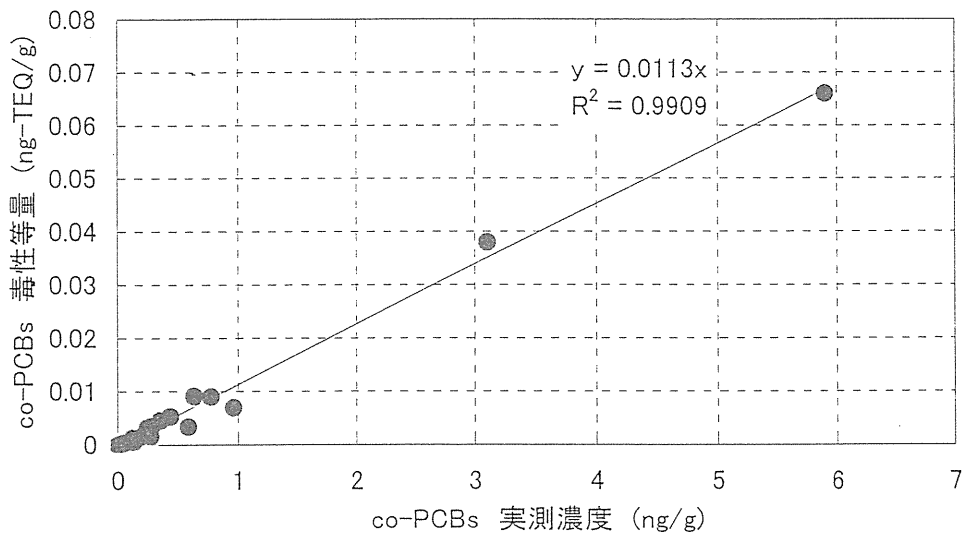


図 4.2.96 灰中co-PCBs 実測濃度に対する毒性等量

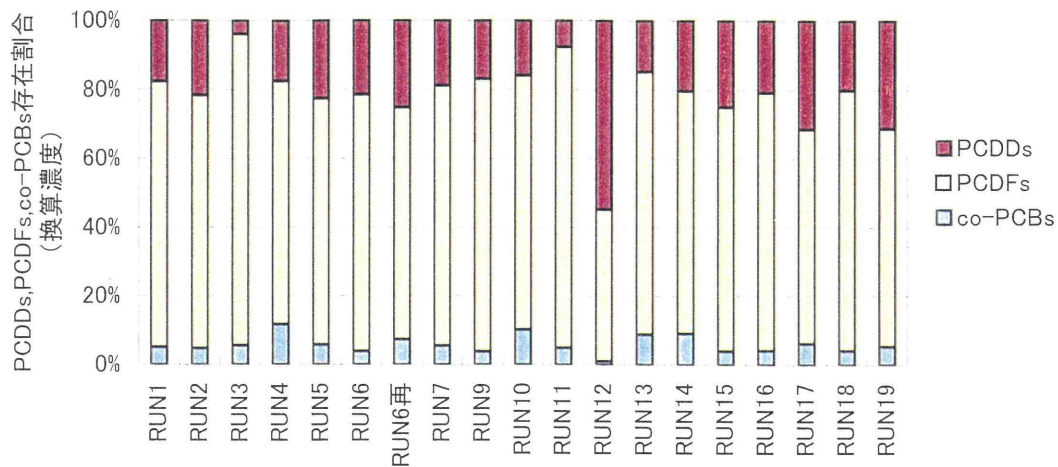


図4.2.97 排ガス中PCDDs,PCDFs,co-PCBsの存在割合 (換算濃度)

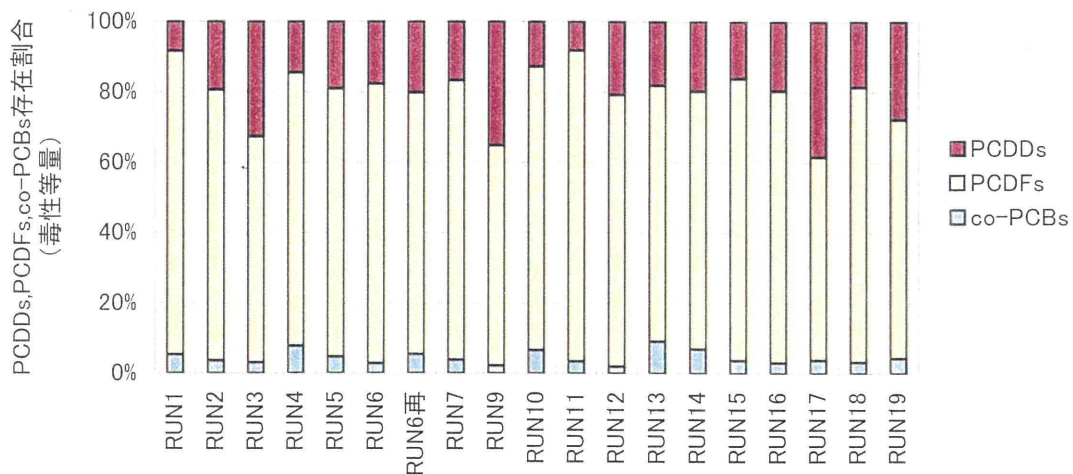


図4.2.98 排ガス中PCDDs,PCDFs,co-PCBsの存在割合 (毒性等量)

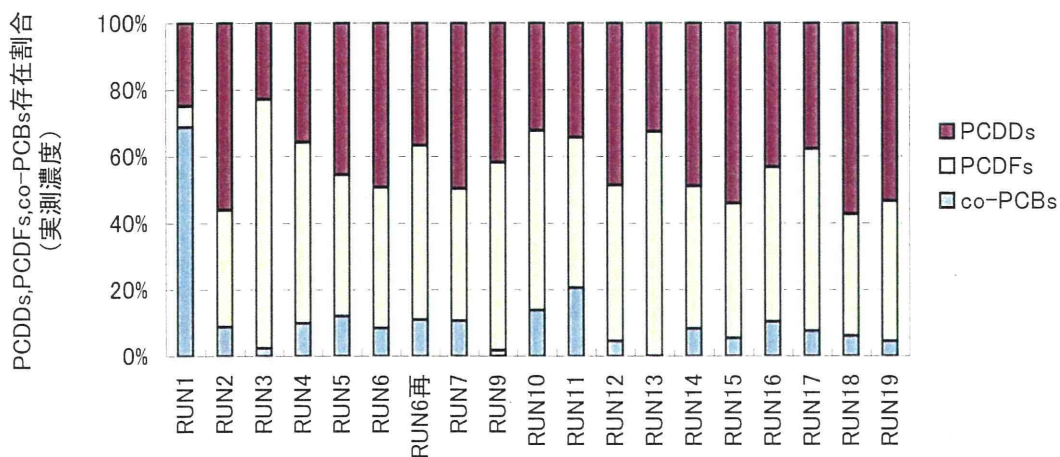


図 4.2.99 灰中PCDDs,PCDFs,co-PCBsの存在割合 (実測濃度)

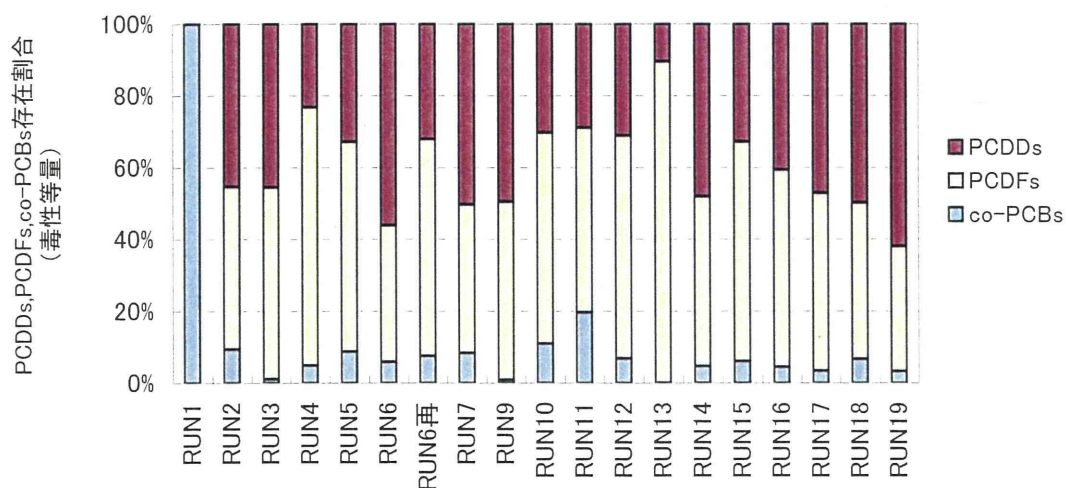


図 4.2.100 灰中PCDDs,PCDFs,co-PCBsの存在割合 (毒性等量)

表 4.2.39 PCDDs, PCDFs, co-PCBsの存在割合 (単位%)

排ガス中	換算濃度(O2=12%)		
	実測濃度	毒性等量	
	PCDDs	21.5	20.2
	PCDFs	72.6	75.3
	co-PCBs	5.9	4.5
灰中	実測濃度		
	実測濃度	毒性等量	
	PCDDs	43.3	39.8
	PCDFs	48.6	53.9
	co-PCBs	8.1	6.3

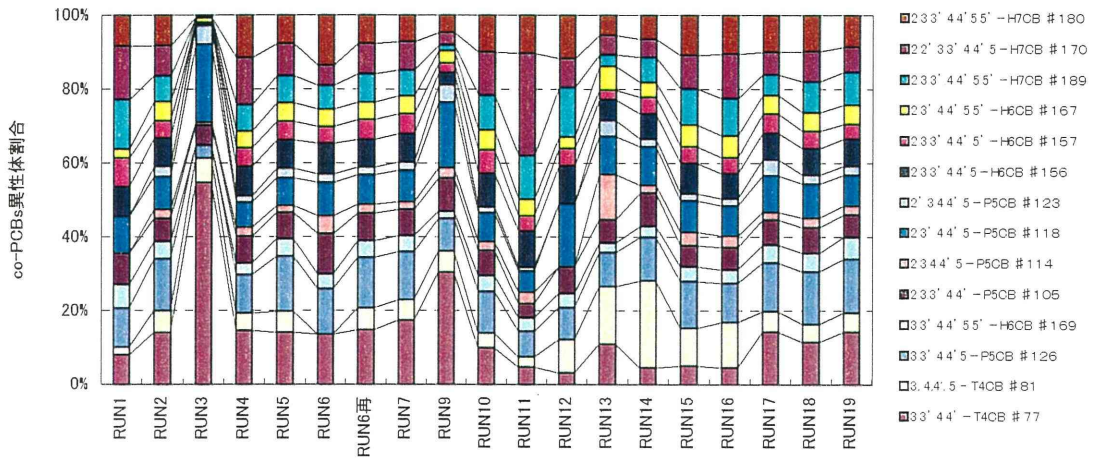


図 4.2.101 排ガス中co-PCBs異性体割合

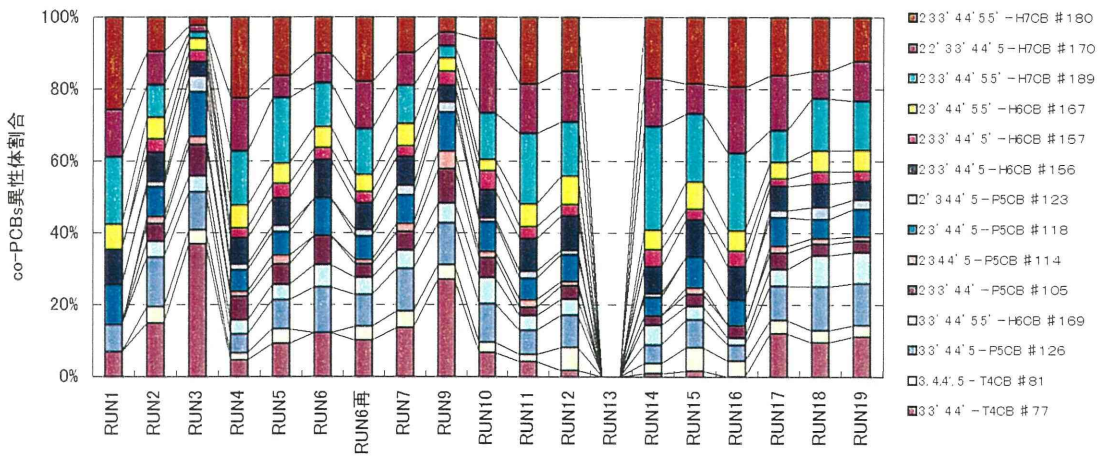


図 4.2.102 灰中のco-PCBs異性体割合

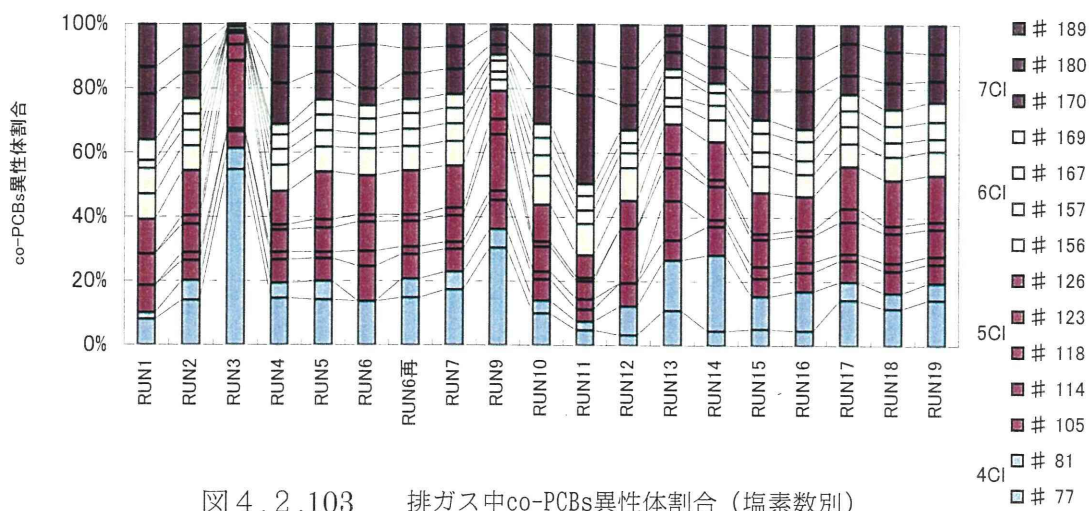


図 4.2.103 排ガス中co-PCBs異性体割合 (塩素数別)

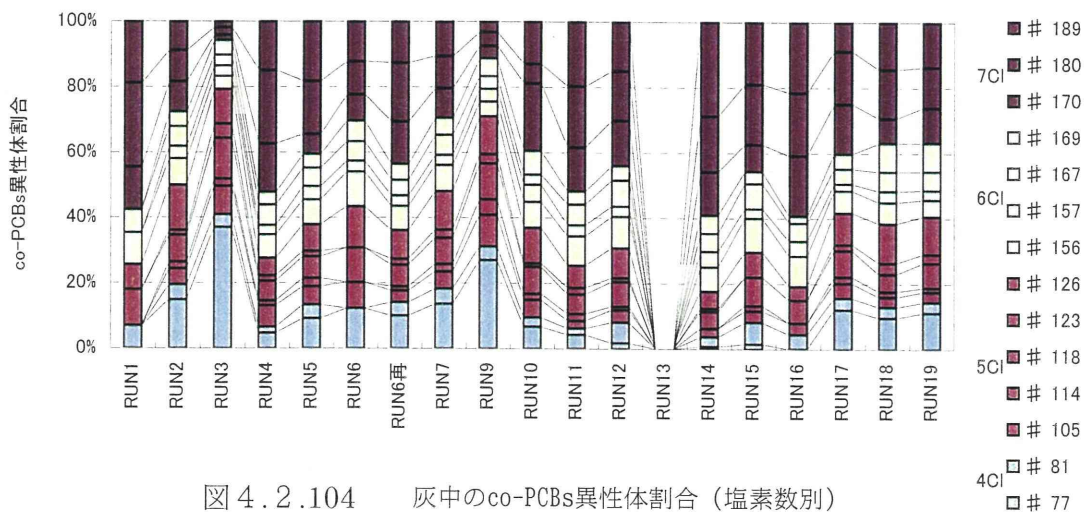


図 4.2.104 灰中のco-PCBs異性体割合 (塩素数別)