

表2.1.14 排ガスの分析結果

排ガス分析項目	単位	Run 6			Run 7			Run 9			Run 10			Run 11			Run 12		
		二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔
水分	%	6.0	5.8	5.3	5.6	6.6	6.4	4.1	3.8	3.7	5.6	5.3	3.8	5.4	5.3	3.8	5.4	6.5	2.6
オルザット分析 O2	%	9.3	9.5	10.0	10.8	13.1	13.4	12.8	13.6	13.8	11.3	11.6	12.6	11.5	11.8	11.6	11.5	11.8	13.1
オルザット分析 CO	%	9.0	9.0	8.8	7.7	6.5	6.1	6.5	6.0	5.8	8.0	7.7	5.7	7.5	7.4	7.7	7.5	7.4	6.0
オルザット分析 N2	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
塩化水素(HCl)	実測濃度	81.7	81.5	81.2	81.5	80.4	80.5	80.7	80.4	80.4	80.7	80.4	80.4	80.7	80.7	80.7	81.0	80.8	80.9
塩素(Cl2)濃度	換算濃度	170	130	2.8	74	46	1.2	220	64	1.9	690	120	4.5	730	530	4.5	730	530	3.2
臭素(Br2)濃度	換算濃度	130	100	2.2	68	44	1.2	290	77	2.3	590	100	4.9	720	530	4.9	720	530	3.3
臭化水素(HBr)濃度	換算濃度	1,500	690	15	990	830	3.7	1,400	1,200	3.6	1,200	230	24	1,800	630	24	1,800	630	23
SOx濃度	ppm	—	—	ND<2	—	—	ND<2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.1
PBDE	換算濃度	ND	73	ND	ND	ND	ND	3,800	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TBBP-A	換算濃度	ND<500	ND<500	ND<500	ND<500	ND<500	ND<500	140	1,100	ND<100	ND<100	330	ND<100						
PCDDs	換算濃度	30	4.9	2.4	5.5	1.1	0.30	2,000	1.3	0.70	35	25	0.83	81	1.2	1.2	64	30	2.3
PCDFs	換算濃度	0.29	0.087	0.022	0.039	0.033	0.0077	5.3	0.017	0.0015	0.18	0.21	0.0014	0.44	0.012	0.0079	0.48	0.21	0.0035
PCDD/DFs	換算濃度	66	3.0	3.7	27	2.9	0.54	5,100	7.6	3.7	380	110	1.3	200	5.0	3.3	140	200	5.1
PCDD/DFs	換算濃度	1.4	0.060	0.061	0.23	0.025	0.0035	45	0.10	0.063	1.3	0.90	0.030	2.0	0.098	0.050	1.3	2.1	0.054
PBDDs	換算濃度	96	7.9	6.1	32	4.0	0.84	7,100	8.9	4.4	420	140	2.1	280	6.2	4.5	200	230	7.4
PBDFs	換算濃度	17	0.15	0.083	0.32	0.11	0.022	31	0.12	0.057	2.0	1.1	0.031	2.4	0.11	0.038	2.3	4.3	0.038
PBDD/DFs	換算濃度	29	ND	2.8	34	6.1	0.47	98	ND	ND	ND	4.2	ND	2.6	14	2.0	26	30	2.8
Br1ClyDDs	換算濃度	75	230	50	150	290	44	850	170	26	100	46	3.5	220	140	23	21	170	22
Br2ClyDDs	換算濃度	100	230	53	180	300	44	950	170	26	100	50	3.5	220	150	25	47	200	25
Br1ClyDD/DFs	換算濃度	—	—	—	9.5	0.15	ND	1,800	0.45	0.04	7.5	9.5	ND	31	0.29	ND	21	18	0.93
Br2ClyDD/DFs	換算濃度	—	—	—	62	4.9	ND	9,900	5.3	0.96	140	53	0.18	99	5.5	ND	62	120	4.0
Br1ClyDDs	換算濃度	—	—	—	72	5.0	ND	12,000	5.8	1.0	150	62	0.18	130	5.8	ND	83	140	4.9
Br2ClyDDs	換算濃度	—	—	—	54	3.7	ND	1,100	0.21	ND	6.9	17	ND	21	10	ND	42	110	86
Br2ClyDD/DFs	換算濃度	—	—	—	58	11	ND	8,100	6.5	0.51	160	44	ND	67	19	0.64	170	120	8.4
Cl1BrvDD/DFs	換算濃度	—	—	—	110	15	ND	9,200	6.7	0.51	170	61	ND	88	29	0.64	210	230	94
Cl1BrvDDs	換算濃度	—	—	—	10	1.6	ND	90	0.05	ND	0.40	1.8	ND	2.3	3.3	ND	0.25	2.1	ND
Cl1BrvDFs	換算濃度	—	—	—	110	75	ND	1,500	17	1.1	140	74	0.26	35	35	2.6	7.6	94	16
Cl1BrvDD/DFs	換算濃度	—	—	—	120	77	0.28	1,600	17	1.1	140	76	0.26	37	38	2.6	7.8	96	16

(※) 換算濃度：O2=12%換算値
 毒性等量：2,3,7,8-TCDD毒性等量
 二次燃：二次燃焼炉出口
 ガス冷：ガス冷却タクト出口
 吸着塔：活性炭吸着塔出口

表2.1.15 排ガス中のPCDD/Ds分析結果 (Run 6、Run 7、Run 9、Run 10)

	Run 6				Run 7				Run 9				Run 10				
	二次燃		吸着塔		二次燃		吸着塔		二次燃		吸着塔		二次燃		吸着塔		
	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	換算濃度	毒性等量	
2,3,7,8-TCDD	0.01	0.01	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	
TaCDDs	0.71	0.063	0.03	0.02	0.05	0	ND	0	0.056	0.056	0.17	0	0.02	0.04	0.04	0.02	
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	0.96	0.02	0.01	ND	0	ND	0	1.7	0.15	0.09	0	ND	0.06	0.03	0.06	
PeCDDs	0.37	0.037	0.02	0.002	0.23	0.023	ND	0	4.4	0.15	0.09	0	0.04	0.87	0.031	1.6	
1,2,3,4,6,7,8-HxCDD	0.65	0.065	0.04	0.004	0.05	0.005	ND	0	4.4	0.64	0.15	0	ND	0.20	0.031	0.13	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.42	0.042	0.03	0.003	0.06	0.006	ND	0	6.0	0.66	0.15	0	ND	0.20	0.031	0.64	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7.3	2.3	0.51	0.051	0.67	0.067	ND	0	3.3	0.33	0.24	0	ND	0.17	0.031	0.31	
HxCDDs	5.7	0.057	0.26	0.026	0.13	0.013	ND	0	59	0.59	0.24	0	0.09	2.0	0.031	4.2	
1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	10	0.42	0.44	0.044	0.23	0.023	ND	0	240	2.4	0.13	0.0013	0.12	4.0	0.045	4.5	
HxCDFs	9.4	0.094	0.36	0.036	0.13	0.013	ND	0	390	3.9	0.26	0.026	0.22	7.5	0.045	7.4	
OxCDDs	30	0.029	2.4	0.024	1.1	0.011	ND	0	1,500	1.5	0.52	0.0052	0.33	0.0033	24	0.011	11
total PCDDs	0.09	0.009	0.03	0.003	0.06	0.006	ND	0	5.7	0.57	0.07	0.007	0.02	0.47	0.025	0.25	
2,3,7,8-TCDF	4.9	0.88	1.4	0.14	0.60	0.06	ND	0	45	2.0	2.0	0.02	0.45	10	0.46	4.6	
TaCDFs	1.1	0.056	0.06	0.006	0.09	0.009	ND	0	15	0.74	0.15	0.0074	0.07	0.004	0.92	0.028	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.81	0.41	0.06	0.006	0.07	0.007	ND	0	14	7.0	0.04	0.02	0.04	0.76	0.38	0.47	
1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	11	0.80	0.96	0.096	0.58	0.058	ND	0	130	1.6	1.6	0.016	0.58	11	0.44	4.4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.7	0.27	0.08	0.008	0.18	0.018	ND	0	64	2.4	0.13	0.013	0.14	2.1	0.21	1.7	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.7	0.17	0.06	0.006	0.07	0.007	ND	0	49	4.9	0.08	0.008	0.09	1.4	0.14	0.91	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.94	0.094	ND	0	ND	0	ND	0	16	1.6	0.04	0.004	ND	0.81	0.04	0.26	
1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.4	0.24	0.08	0.008	0.04	0.004	ND	0	100	10	0.32	0.032	0.08	3.5	0.35	1.2	
HxCDFs	22	0.78	0.68	0.068	0.67	0.067	ND	0	570	5.7	0.96	0.096	0.82	22	10	10	
1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	9.7	0.97	0.18	0.018	0.42	0.042	ND	0	840	8.4	0.65	0.065	0.51	19	0.19	11	
1,2,3,4,7,8,9-HxCDF	2.0	0.20	0.04	0.004	0.11	0.011	ND	0	270	2.7	0.17	0.017	0.10	0.30	0.10	3.4	
HxCDFs	19	0.33	0.41	0.041	0.82	0.082	ND	0	1,700	1.7	1.2	0.012	0.89	57	23	23	
OxCDFs	9.2	0.092	0.24	0.024	0.27	0.027	ND	0	2,700	2.7	1.8	0.018	0.99	0.0099	280	0.28	
total PCDFs	66	1.4	3.0	0.30	2.9	0.29	ND	0	5,100	5.1	7.6	0.76	3.7	0.068	380	1.3	
total PCDD/Ds	96	1.7	7.9	0.79	6.1	0.61	ND	0	7,100	7.1	8.9	0.89	4.4	0.082	420	2.1	

(注) 換算濃度：O2=12%換算濃度 (ng/m3N)
 毒性等量：2,3,7,8-TCDD毒性等量 (ng-TEQ/m3N)
 毒性等価係数はInternational TEFを用
 二次燃：二次燃焼炉出口
 ガス冷：ガス冷却ダクト出口
 吸着塔：活性炭吸着塔出口

表2.1.1.6 排ガス中のPCDD/D/Fs分析結果 (Run11, Run12)

	Run11						Run12						
	二次燃			ガス冷			二次燃			ガス冷			
	換熱効率	毒性等価	換熱効率	毒性等価	換熱効率	毒性等価	換熱効率	毒性等価	換熱効率	毒性等価	換熱効率	毒性等価	
ダイオキシン	ND	0	ND	0	0.060	0.012	0.0053	0.026	0.026	ND	0	0.090	0
2,3,7,8-TCDD	0.69	0.14	0.14	0.012	0.060	0.012	0.0053	0.026	0.026	ND	0	0.090	0
T4CDDs	0.11	0.055	0.012	0.0053	0.012	0.0053	0.026	0.026	0.21	0.085	0.042	ND	0
1,2,3,7,8-P5CDD	2.7	0.16	0.039	0.0039	ND	0	4.0	0.049	0.94	0.28	0.028	ND	0
PSCDDs	0.44	0.044	0.039	0.0039	ND	0	0.49	0.049	0.47	0.147	ND	0	0
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.96	0.096	ND	0	ND	0	0.96	0.096	0.47	0.147	ND	0	0
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.79	0.079	ND	0	ND	0	0.56	0.056	0.27	0.027	ND	0	0
1,2,3,7,8,9-H6CDD	13	0.30	0.30	0.17	0.17	0.17	11	3.9	3.9	3.9	0.31	0.31	0.31
H6CDDs	12	0.12	0.15	0.015	0.16	0.016	10	0.10	5.2	0.352	0.22	0.0022	0.40
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	24	0.33	0.33	0.36	0.36	0.36	20	9.0	9.0	9.0	0.40	0.40	0.40
H7CDDs	41	0.41	0.22	0.0022	0.53	0.0053	28	0.28	16	0.016	1.3	0.0013	0.40
O8CDD	81	0.44	1.2	0.012	1.2	0.0079	64	0.48	30	0.21	2.3	0.0033	0.40
total PCDDs	0.11	0.011	0.093	0.0093	0.012	0.0012	0.15	0.015	2.2	0.22	ND	0	0
2,3,7,8-TCDF	5.1	1.4	0.14	0.014	0.26	0.026	3.4	0.26	13	0.20	0.20	0.20	0.20
T4CDFs	2.2	0.14	0.070	0.030	0.030	0.030	2.1	0.10	9.9	0.49	0.58	0.0029	0.58
1,2,3,7,8-P5CDF	0.97	0.49	0.075	0.038	0.031	0.015	0.88	0.44	2.6	1.5	0.041	0.020	0.041
PSCDFs	12	1.0	1.0	0.29	0.29	0.29	11	3.2	3.2	3.2	0.44	0.44	0.44
1,2,3,4,7,8-H6CDF	4.3	0.43	0.16	0.016	0.039	0.039	4.2	0.42	16	1.6	0.071	0.0071	0.071
1,2,3,4,7,8-H6CDF	2.0	0.20	0.098	0.0098	0.044	0.044	1.7	0.17	6.8	0.68	0.052	0.0052	0.052
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.51	0.051	ND	0	ND	0	0.29	0.029	0.47	0.047	ND	0	0.47
1,2,3,7,8,9-H6CDF	3.3	0.33	0.11	0.011	0.17	0.017	3.7	0.37	2.6	0.26	0.079	0.0079	0.079
1,2,3,4,6,7,8-H6CDF	29	1.1	1.1	0.57	0.57	0.57	26	0.26	49	0.46	0.46	0.46	0.46
H6CDFs	22	0.22	0.55	0.055	0.40	0.040	16	0.16	38	0.38	0.62	0.0062	0.62
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	8.7	0.87	0.10	0.010	0.14	0.014	4.6	0.46	5.2	0.052	0.12	0.0012	0.12
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	50	0.94	0.94	1.1	1.1	1.1	34	0.34	58	1.0	1.0	1.0	1.0
H7CDFs	100	0.10	0.60	0.0060	1.1	0.0011	68	0.68	47	0.047	3.0	0.0030	3.0
O8CDF	200	2.0	5.0	0.050	3.3	0.050	140	1.4	200	5.1	5.1	0.051	5.1
total PCDFs	280	2.4	6.2	0.11	4.5	0.051	200	2.0	230	3.3	7.4	0.051	7.4
total PCDD/D/Fs													

(※) 換算係数：O2=12%換算濃度 (ng/m3N)
 毒性等価係数：2,3,7,8-TCDD毒性等価 (ng-TEQ/m3N)
 換算係数はInternational TEFを適用
 二次燃：二次燃焼炉出口
 ガス冷：ガス冷却タクト出口
 吸着塔：活性炭吸着塔出口

表2.1.17 排ガス中のPBrDD/DFs分析結果

	Run 6			Run 7			Run 9			Run 10			Run 11			Run 12		
	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔	二次燃	ガス冷	吸着塔
ダイ	1.3	ND<0.01	1.4	2.5	3.4	0.08	ND<0.006	ND<0.007	0.49	0.97	ND<0.01	0.63	2.1	0.58	5.1	4.5	2.0	
イ	3.8	ND<0.01	2.8	8.2	4.9	0.35	3.5	ND<0.006	ND<0.007	2.6	ND<0.01	0.96	2.7	1.9	23	24	2.6	
オ	0.75	ND<0.01	ND<0.01	ND<0.01	ND<0.01	ND<0.01	1.4	ND<0.006	ND<0.007	0.16	ND<0.01	0.16	0.35	0.039	0.20	0.33	0.11	
キ	6.3	ND<0.01	ND<0.01	5.9	1.2	0.12	29	ND<0.006	ND<0.007	1.4	ND<0.01	0.44	5.8	0.14	1.6	5.7	0.24	
シン	2.0	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.05								
ン	0.57	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.05								
ン	14	ND<0.05	ND<0.05	20	ND<0.05	ND<0.05	65	ND<0.03	ND<0.03	0.23	ND<0.05	0.74	4.6	ND<0.05	1.2	0.57	ND<0.05	
ン	5.3	ND<0.05	ND<0.05	0.37	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.05	ND<0.05	0.13	0.77	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	
ン	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.16	ND<0.15	ND<0.17	ND<0.26	ND<0.26	0.36	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	
total PBrDDs	29	ND	2.8	34	6.1	0.47	98	ND	ND	4.2	ND	2.6	14	2.0	26	30	2.8	
2.3.7.8-T4BDF	3.7	21	0.67	3.9	17	0.70	68	60	1.7	7.4	0.16	140	7.5	0.48	6.6	6.0	0.81	
T4BDFs	12	41	1.8	18	72	3.2	280	130	3.6	24	0.43	190	73	1.4	14	53	2.0	
1.2.3.7.8-P5BDF	0.93	68	0.33	9.0	110	0.65	19	16	4.9	3.2	ND<0.01	17	5.8	0.65	1.8	11	0.56	
2.3.4.7.8-P5BDF	2.0	6.1	ND<0.01	1.2	6.6	0.28	ND<0.006	1.9	0.44	1.3	ND<0.01	8.1	0.83	0.20	0.38	1.4	0.17	
P5BDFs	24	150	2.3	66	190	36	520	33	18	19	1.5	32	66	16	6.6	110	17	
H6BDFs	31	22	ND<0.05	61	22	3.6	32	4.1	4.7	2.9	0.90	0.79	1.9	5.7	0.87	7.8	2.8	
H7BDFs	7.7	2.3	46	6.8	8.0	1.1	19	0.14	0.13	0.34	0.63	0.18	1.8	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.05	0.23	
O8BDF	ND<0.25	8.9	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.16	ND<0.15	ND<0.17	ND<0.26	ND<0.26	0.28	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	ND<0.25	
total PBrDFs	75	230	50	150	290	44	850	170	26	46	3.5	220	140	23	21	170	22	
total PBrDD/DFs	100	230	53	180	300	44	950	170	26	50	3.5	220	150	25	47	200	25	

(※) 単位 (ng/m³N at O₂=12%)
 表中のND値は実測濃度ベース
 二次燃 : 二次燃燃焼炉出口
 ガス冷 : ガス冷却ダクト出口
 吸着塔 : 活性炭吸着塔出口

表2.1.18 排ガス中のBr1ClyDD/DFs分析結果

	Run 7		Run 9		Run 10		Run 11		Run 12	
	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷
Br1C3DDs	0.17	ND<0.05	0.047	ND<0.006	0.10	ND<0.01	0.31	ND<0.01	0.08	1.7
Br1C4DDs	ND<0.05	ND<0.05	1.3	ND<0.006	0.32	1.1	2.6	ND<0.01	2.5	0.51
Br1C5DDs	ND<0.05	ND<0.05	26	ND<0.02	0.05	1.9	ND<0.03	7.3	1.5	ND<0.02
Br1C6DDs	3.8	ND<0.05	1.100	0.18	2.2	3.8	ND<0.03	15	8.0	0.62
Br1C7DDs	5.5	ND<0.05	680	0.27	4.8	2.7	ND<0.05	3.1	3.1	5.3
total Br1ClyDDs	9.5	ND	1,800	0.45	7.5	9.5	ND	31	21	18
Br1C3DFs	3.7	2.4	ND<0.05	51	0.30	0.050	11	2.8	0.02	1.9
Br1C4DFs	4.1	0.77	ND<0.05	310	0.49	0.12	15	3.8	0.16	1.1
Br1C5DFs	ND<0.05	ND<0.05	710	1.1	0.08	11	5.0	ND<0.03	16	8.4
Br1C6DFs	27	1.7	ND<0.05	6,200	2.5	0.39	38	23	ND<0.03	12
Br1C7DFs	27	ND<0.05	2,600	0.93	0.32	64	18	ND<0.05	52	0.96
total Br1ClyDFs	62	4.9	9,900	5.3	0.96	140	53	99	5.5	ND
total Br1ClyDD/DFs	72	5.0	12,000	5.8	1.0	150	62	130	5.8	ND

(※) 単位 (ng/m³N at O₂=12%)

表2.1.19 排ガス中のBr2ClyDD/DFs分析結果

	Run 7		Run 9		Run 10		Run 11		Run 12	
	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷
Br2C3DDs	0.68	3.3	0.92	ND<0.006	0.68	ND<0.01	0.10	0.25	0.33	1.7
Br2C4DDs	0.33	0.38	4.9	ND<0.006	0.13	2.8	2.5	0.12	ND<0.01	1.8
Br2C5DDs	ND<0.03	ND<0.03	300	ND<0.02	1.0	5.8	3.6	0.16	ND<0.03	2.1
Br2C6DDs	24	ND<0.03	680	0.21	1.5	5.0	6.0	4.0	ND<0.03	17
Br2C7DDs	29	ND<0.03	83	ND<0.03	3.6	2.9	8.7	5.9	ND<0.06	21
total Br2ClyDDs	54	3.7	1,100	0.21	6.9	17	21	10	ND	42
Br2C3DFs	6.6	7.1	220	1.1	0.13	66	8.2	3.2	0.33	4.0
Br2C4DFs	ND<0.03	3.9	640	1.8	0.13	29	8.9	1.4	0.05	2.7
Br2C5DFs	ND<0.03	ND<0.03	3,000	1.1	0.25	20	6.8	1.5	ND<0.03	2.8
Br2C6DFs	39	ND<0.03	970	0.68	ND<0.03	23	12	8.7	0.26	66
Br2C7DFs	12	ND<0.05	970	0.68	ND<0.03	25	8.2	4.1	ND<0.06	99
total Br2ClyDFs	58	11	8,100	6.5	0.51	160	44	19	0.64	170
total Br2ClyDD/DFs	110	15	9,200	6.7	0.51	170	61	29	0.64	210

(※) 単位 (ng/m³N at O₂=12%)

表2.1.20 排ガス中のCl1BryDD/DFs分析結果

	Run 7		Run 9		Run 10		Run 11		Run 12	
	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷	二次燃	ガス冷
Br3C1DDs	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.006	ND<0.006	ND<0.007	ND<0.01	0.20	ND<0.006	ND<0.007	ND<0.007
Br4C1DDs	5.2	1.2	38	ND<0.006	0.40	1.6	0.30	1.9	ND<0.007	ND<0.006
Br5C1DDs	1.5	ND<0.05	51	0.05	ND<0.03	0.20	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.03
Br6C1DDs	3.7	0.40	0.80	ND<0.03	ND<0.03	ND<0.05	1.8	1.4	ND<0.03	0.25
Br7C1DDs	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.16	ND<0.15	ND<0.17	ND<0.26	ND<0.16	ND<0.15	ND<0.17	ND<0.15
total Br3ClyDDs	10	1.6	90	0.05	ND	1.8	2.3	3.3	ND	2.1
Br3C1DFs	36	53	720	13	0.46	130	55	27	0.22	6.2
Br4C1DFs	18	1.7	560	3.7	0.57	9.8	16	4.8	0.27	0.66
Br5C1DFs	7.1	0.92	180	0.56	0.05	2.6	ND<0.05	0.24	ND<0.03	1.1
Br6C1DFs	47	3.7	17	0.22	ND<0.03	0.25	0.24	3.1	1.7	0.70
Br7C1DFs	ND<0.05	ND<0.05	ND<0.16	ND<0.15	ND<0.17	ND<0.26	ND<0.16	ND<0.15	ND<0.17	ND<0.15
total Br3ClyDD/DFs	110	75	1,500	17	1.1	140	74	35	2.6	7.6
total Br3ClyDD/DFs	120	77	1,600	17	1.1	140	76	38	2.6	7.8

(※) 単位 (ng/m³N at O₂=12%)

表2.1.21 焼却灰、配管堆積物の分析結果

分析項目	単位	Run 6	Run 7	Run 9	Run 10		Run 11	Run 12
		残渣	残渣	残渣	焼却灰	ダ堆積	残渣	残渣
塩素(Cl)濃度	%					2.3		0.75
臭素(Br)濃度	%					9.7		0.62
PBDE	ng/g	2,900	9,400		53,000	9,900		9,100
TBBP-A	ng/g	810	650		14,000	ND<100		71
PCDDs	ng/g	4.4	7.8		440	8.3		17
	ng-TEQ/g	0.059	0.049		4.6	0.070		0.40
PCDFs	ng/g	11	15		1,200	93		42
	ng-TEQ/g	0.31	0.46		33	0.66		0.90
PCDD/DD/DFs	ng/g	15	23		1,600	100		59
	ng-TEQ/g	0.35	0.51		38	0.73		1.3
PBrDDs	ng/g	72	68		870	100		19
PBrDFs	ng/g	1,200	900		13,000	17,000		350
PBrDD/DD/DFs	ng/g	1,300	970		14,000	17,000		370
Br1ClyDDs	ng/g		17		480	8.9		25
Br1ClyDFs	ng/g		46		2,400	78		87
Br1ClyDD/DD/DFs	ng/g		63		2,900	87		110
Br2ClyDDs	ng/g		42		1,200	15		64
Br2ClyDFs	ng/g		120		6,000	140		170
Br2ClyDD/DD/DFs	ng/g		160		7,200	160		230
Cl1BrYDDs	ng/g		42		900	16		26
Cl1BrYDFs	ng/g		310		6,300	1,800		130
Cl1BrYDD/DD/DFs	ng/g		350		7,200	1,800		160

(※) ダ堆積：配管堆積物
 残渣：焼却灰+配管堆積物の混合試料
 毒性等量：2,3,7,8-TCDD毒性等量

表2.1.22 焼却灰、配管堆積物中のPBDE分析結果

	Run 6		Run 7		Run10		Run12	
	焼却残渣	焼却灰	焼却残渣	焼却灰	配管堆積物	焼却残渣	配管堆積物	焼却残渣
T4BDE	1,800	25,000	5,300	17,000	3,100	2,400	3,100	2,400
PSBDE	810	17,000	3,200	6,200	1,400	5,100	1,400	5,100
H6BDE	170	6,200	510	2,200	1,100	770	1,100	770
H7BDE	48	2,200	87	1,000	1,000	290	1,000	290
O8BDE	120	2,500	250	1,200	1,200	220	1,200	220
N9BDE	ND<68	480	80	2,100	2,100	220	2,100	220
D10BDE	ND<140	ND<46	ND<46	ND<140	ND<320	120	ND<320	120
total PBDE	2,900	53,000	9,400	9,900	9,900	9,100	9,900	9,100

(※) 単位 (ng/g)
焼却残渣：焼却灰 + 配管堆積物

表2.1.23 焼却灰、配管堆積物中のPBrDD/DFs分析結果

	Run 6		Run 7		Run10		Run12	
	焼却残渣	焼却灰	焼却残渣	焼却灰	配管堆積物	焼却残渣	配管堆積物	焼却残渣
2,3,7,8-T4BDD	5.0	55	3.8	190	4.9	1.0	4.9	1.0
T4BDDs	28	18	18	13	27	5.9	27	5.9
1,2,3,7,8-P5BDD	1.5	0.91	0.91	6.3	6.3	0.34	6.3	0.34
P5BDDs	24	190	20	18	18	5.9	18	5.9
1,2,3,4,7,8-H6BDD	1.6	1.8	1.8	23	6.0	0.42	6.0	0.42
1,2,3,6,7,8-H6BDD	0.25	0.49	0.49	7.7	2.6	ND<0.008	2.6	ND<0.008
1,2,3,7,8,9-H6BDD	20	27	27	400	37	5.4	400	5.4
H6BDDs	0.43	2.7	2.7	91	14	1.5	91	1.5
H7BDDs	ND<0.1	ND<0.02	ND<0.02	ND<0.18	6.7	ND<0.20	6.7	ND<0.20
O8BDD	72	68	68	870	100	19	870	19
total PBDDs	74	46	46	770	140	7.6	770	7.6
2,3,7,8-T4BDF	380	270	270	3,600	410	62	3,600	62
T4BDFs	95	57	57	980	470	10	980	10
1,2,3,7,8-P5BDF	17	14	14	170	49	2.0	170	2.0
2,3,4,7,8-P5BDF	490	340	340	4,300	970	110	4,300	110
P5BDFs	300	250	250	3,500	3,600	130	3,500	130
H6BDFs	58	38	38	1,200	12,000	42	1,200	42
H7BDFs	5.8	4.4	4.4	130	190	2.8	130	2.8
O8BDF	1,200	900	900	13,000	17,000	350	13,000	350
total PBDFs	1,300	970	970	14,000	17,000	370	14,000	370
total PBDD/DFs								

(※) 単位 (ng/g)
焼却残渣：焼却灰 + 配管堆積物

表2.1.24 焼却灰、配管堆積物中のPCDD/DFs分析結果

	Run 6		Run 7		Run10		Run12	
	焼却残渣		焼却残渣		焼却灰		配管堆積物	
	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量	実測値	毒性等量
2,3,7,8-T4CDD	ND	0	0.007	0.007	0.77	0.77	ND	0
T4CDDs	0.88	—	2.7	—	20	—	0.24	—
1,2,3,7,8-P5CDD	0.026	0.013	0.030	0.015	2.5	1.3	0.03	0.01
P5CDDs	0.95	—	1.3	—	32	—	0.36	—
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.05	0.005	0.046	0.0046	3.6	0.36	0.13	0.013
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.11	0.011	0.10	0.010	7.7	0.77	0.17	0.017
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.05	0.005	0.044	0.0044	4.7	0.47	0.09	0.009
H6CDDs	1.2	—	1.8	—	91	—	1.4	—
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.47	0.047	0.68	0.068	77	0.77	1.2	0.12
H7CDDs	0.88	—	1.3	—	130	—	2.1	—
O8CDD	0.49	0.0049	0.74	0.0074	170	0.17	4.2	0.0042
total PCDDs	4.4	0.039	7.8	0.049	440	4.6	8.3	0.070
2,3,7,8-T4CDF	0.28	0.028	0.34	0.034	25	2.5	0.27	0.027
T4CDFs	4.3	—	4.9	—	180	—	2.3	—
1,2,3,7,8-P5CDF	0.35	0.018	0.44	0.022	36	1.8	0.51	0.025
2,3,4,7,8-P5CDF	0.32	0.16	0.49	0.25	24	12	0.33	0.16
P5CDFs	2.8	—	3.8	—	180	—	3.0	—
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.41	0.041	0.63	0.063	77	7.7	1.7	0.17
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.20	0.020	0.27	0.027	34	3.4	0.56	0.056
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.13	0.013	0.17	0.017	8.4	0.84	0.29	0.029
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.16	0.016	0.27	0.027	20	2.0	0.32	0.032
H6CDFs	2.6	—	3.8	—	340	—	6.1	—
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.66	0.066	1.1	0.11	240	2.4	8.5	0.085
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.26	0.026	0.46	0.046	32	0.32	0.86	0.0086
H7CDFs	1.1	—	1.9	—	360	—	11	—
O8CDF	0.40	0.0040	0.30	0.0030	180	0.18	71	0.071
total PCDFs	11	0.31	15	0.46	1,200	33	93	0.66
total PCDD/DFs	15	0.35	23	0.51	1,600	38	100	0.73

(※) 実測値：単位 (ng/g)
 毒性等量：2,3,7,8-T4CDD毒性等量 (ng-TEQ/g)
 焼却残渣：焼却灰+配管堆積物

表2.1.25 焼却灰、配管堆積物中のBr1ClyDD/DFs分析結果

	Run 7		Run10		Run12	
	残渣	ダ堆積	残渣	ダ堆積	残渣	ダ堆積
Br1C3DDs	2.1	1.5	ND<0.02	ND<0.02	2.2	2.2
Br1C4DDs	2.3	48	ND<0.02	ND<0.02	10	10
Br1C5DDs	6.3	46	1.3	1.3	9.4	9.4
Br1C6DDs	4.2	140	7.6	7.6	0.17	0.17
Br1C7DDs	2.0	240	ND<0.10	ND<0.10	3.2	3.2
total Br1ClyDDs	17	480	8.9	8.9	25	25
Br1C3DFs	14	240	3.6	3.6	25	25
Br1C4DFs	15	700	8.6	8.6	19	19
Br1C5DFs	7.8	450	6.5	6.5	23	23
Br1C6DFs	7.4	770	30	30	9.0	9.0
Br1C7DFs	1.8	210	29	29	11	11
total Br1ClyDFs	46	2,400	78	78	87	87
total Br1ClyDD/DFs	63	2,900	87	87	110	110

表2.1.26 焼却灰、配管堆積物中のBr2ClyDD/DFs分析結果

	Run 7		Run10		Run12	
	残渣	ダ堆積	残渣	ダ堆積	残渣	ダ堆積
Br2C2DDs	9.3	70	0.30	0.30	7.2	7.2
Br2C3DDs	9.7	63	0.55	0.55	13	13
Br2C4DDs	15	340	4.1	4.1	13	13
Br2C5DDs	7.8	340	5.6	5.6	17	17
Br2C6DDs	ND<0.02	340	4.3	4.3	14	14
total Br2ClyDDs	42	1,200	15	15	64	64
Br2C2DFs	51	1,500	32	32	34	34
Br2C3DFs	30	1,100	18	18	32	32
Br2C4DFs	25	1,100	22	22	51	51
Br2C5DFs	15	1,900	52	52	45	45
Br2C6DFs	ND<0.02	360	20	20	12	12
total Br2ClyDFs	120	6,000	140	140	170	170
total Br2ClyDD/DFs	160	7,200	160	160	230	230

表2.1.27 焼却灰、配管堆積物中のCl1BryDD/DFs分析結果

	Run 7		Run10		Run12	
	残渣	ダ堆積	残渣	ダ堆積	残渣	ダ堆積
Br3Cl1DDs	8.7	18	0.33	0.33	3.5	3.5
Br4Cl1DDs	23	500	3.3	3.3	7.8	7.8
Br5Cl1DDs	6.3	250	3.0	3.0	2.5	2.5
Br6Cl1DDs	4.0	130	7.2	7.2	12	12
Br7Cl1DDs	ND<0.02	ND<0.35	1.7	1.7	ND<0.5	ND<0.5
total BryCl1DDs	42	900	16	16	26	26
Br3Cl1DFs	180	3,600	100	100	51	51
Br4Cl1DFs	100	1,700	120	120	18	18
Br5Cl1DFs	19	630	110	110	4.4	4.4
Br6Cl1DFs	9.1	360	1,400	1,400	49	49
Br7Cl1DFs	1.7	7.7	53	53	11	11
total BryCl1DFs	310	6,300	1,800	1,800	130	130
total BryCl1DD/DFs	350	7,200	1,800	1,800	160	160

(※) 単位 (ng/g)
 ダ堆積物：配管堆積物
 残渣：焼却灰+ダ堆積物

(参考) 難燃化樹脂製品中の臭素化ダイオキシン類 (PBDD/DFs)

1. 既存研究のレビュー

近年、有機臭素化合物の環境検出が続いていることが報告されている。特に、有機臭素系難燃剤としてプラスチックや合成繊維などに添加されたポリマー樹脂が、環境中に放出されることが問題となってきている。こうした難燃化樹脂の抱える問題点の一つに、樹脂中に毒性の高い臭素化ダイオキシン類 (PBDD/DFs) が含まれていることが挙げられる。ここで、難燃化樹脂製品に含まれるPBDD/DFsに関して、WHO (世界保健機関) から詳細なレポートが出されたので、以下に引用する。

PBDD/DFsは、様々なプラスチック材料中の様々なプロセスで検出されている。こうした調査は、既知の難燃添加剤を注入した粒状樹脂や成型樹脂と、未知の難燃剤を含む電気器具 (テレビ、プリンター、コンピューター) のようなものがある (Table 14、15参照)。使用したポリマーは、ABS、HIPS、ポリスチレン、ポリアミド、PBT、ポリプロピレン、ポリウレタンなどで、それらにPBDE、TBBP-A、ブromoポリスチレン、TBPIなどの難燃剤を5~20%添加した (Table 14参照)。PBDD/DFsの最高レベルはPBDEで難燃化された材料に見られ、そのレンジは数千 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、他の難燃剤に比べて桁が高い。PBDF濃度はTable 14に示している。いくつかの例外はあるものの、PBDFsが主成分である。未知の難燃材を含んでいる電気器具中の汚染物質はTable 15に示している。

一般的に、難燃剤単独の時よりも、代表的樹脂にPBDEを添加したときの方がPBDD/DFs濃度は高くなった。比較のため、Table 14に示す濃度は樹脂の重量ベースで計算していることに注目する必要がある。樹脂中の難燃剤の重量ベースで計算すると、濃度はもっと高くなるだろう。後者の計算で得た値はHutzinger (1990) が発表しており、彼は難燃剤PBDEを含むポリマー (ポリプロピレン、PBT、ABS、ポリウレタン) 中に、難燃剤中濃度として112~1888 mg/kg のPBDFを検出した。

しばしば、付加的なプロセスによって全PBDFsが更に増加する結果となった。例えば、ケーシング部で測定したmono~hexaBDF濃度の合計が、その部分と一致するポリマー-難燃剤混合物で見られた濃度と比較して、約倍高くなっていた (Table 14、UBA、

1992)。PBDFs形成の広がりに影響を与える要素として、混合、押し出し成形、成型のようなプロセスにおける温度や時間がある。

PBDFの同族体の中では、一般的に高臭素化物 (>tetra) が多かった。濃度のピークは、しばしばpenta~hexaBDFsで見られた (Table14、15参照)。ケーシング部ではhexaBDFs濃度が2950 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と高く、プリント基板ではtetra-とpentaBDFsが最高値 (>1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$) を示していた (Table15 ; UBA, 1992)。mono-、di-、tri-BDFs濃度は低く、ポリマーやケーシングで30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 未満 (BMU, 1989 ; Brenner & Knies, 1990 ; Thiesら, 1990 ; UBA, 1992)、プリント基板で450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 未満であった (UBA, 1992)。

PBDFsの2,3,7,8体は分析されなかった (Brenner & Knies, 1990) か、検出されなかった (Thiesら, 1990 ; Brenner & Knies, 1993a,b, 1994 ; Kieper, 1996) か、低濃度で検出されたかである (Donnellyら, 1989a ; Bonillaら, 1990 ; McAllisterら, 1990 ; UBA, 1992 ; Lorenz & Bahadir, 1993 ; Meyerら, 1993 ; Kieper, 1996)。ABS/PBDEとして成型された部分では、2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の2,3,7,8-BDFを含有していた (Meyerら, 1993)。電気器具 (n=14) のケーシングやプリント基板からは、2,3,7,8置換基を持ったtetra-、penta-、hexa-BDFsが検出された (Table15 ; UBA, 1992)。2,3,7,8-BDFの最高濃度は、全tetraBDFsに対しケーシングの場合4%未満、プリント基板の場合17%未満であった。二種のpentaBDFsと1,2,3,4,7,8-BDFからは、それぞれの同族体の中で75%と例外的に高いパーセンテージ (通常<7~22%) が見られた (UBA, 1992)。共溶出 (co-elution) の可能性は否定できないため、2,3,7,8体の全濃度は過大評価であるかもしれない (UBA, 1992 ; Meyerら, 1993 ; Kieper, 1996)。

PBDDsは測定を行ったサンプルからは通常は検出されなかった (Donnellyら, 1989a ; Bonillaら, 1990, 1992, 1993a,b ; Hutzinger, 1990 ; Thiesら, 1990 ; Kieper, 1996)。存在するものとすれば、様々な熱可塑性プラスチックから、その最高濃度で0.006~4500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出されたのと (Bonillaら, 1990 ; McAllisterら, 1990 ; Lorenz & Bahadir, 1993 ; Meyerら, 1993 ; Kieper, 1996)、電気器具のプラスチックから1.9~1974 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲で検出されたものである (UBA, 1992)。PBDDsを含むサンプルは--主にtetraBDDsだが--いくつかあるが、これらの

サンプル中にはPBDFsは非常に少なかった (Lorenz&Bahadir, 1993 ; Kieper, 1996) 。電気器具のプラスチックでは、8つのケーシング部のうち1つとプリント基板6つ全てが、PBDDsの検出に陽性であった (UBA, 1992) 。陽性であったケーシング部1検体のPBDD濃度は114 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった (hexaBDDsのみ含む) 。陽性であった7検体の内5つはPBDDsの占める割合が低く、最高で全PBDD/DFsの2.7%であった。残りの2つは (濃度は約3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ で、後者は主にtetraBDDs) 全PBDD/DFsの46.3%と99.7%であった (UBA, 1992 ; Table15も参照) 。全体的に見て、PBDDの同族体分布は多少不規則で、mono~hexaBDDsを含んでいた (UBA, 1992) 。

2,3,7,8基に置換されたpenta-とhexaBDDsはいくつかのサンプル (McAllisterら, 1990 ; UBA, 1992 ; Meyerら, 1993) 中に存在していたが (25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下) 、2,3,7,8-BDDはほとんどの検出限界である0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下であった (Bonillaら, 1990 ; McAllisterら, 1990 ; UBA, 1992 ; Lorenz&Bahadir, 1993 ; Meyerら, 1993 ; Kieper, 1996) 。

以上の文献を簡単にすれば、以下の通り。

- ・難燃剤PBDEを用いた樹脂のPBDD/DFsが高い (数千ng/g以上)
- ・PBDF>PBDD
- ・樹脂などのポリマーに添加することによってPBDD/DFsは増加
- ・同族体のピークはpenta~hexaBDFが多い
- ・2,3,7,8体は少量
- ・PBDDも少量
- ・PBDDの同族体分布は不規則

Table 14. Concentrations of PBDFs in several flame-retarded plastic materials

Resin/flame retardant	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a						Reference
	Sum (homologue groups)	TetraBDFs	PentaBDFs	HexaBDFs	HeptaBDFs	OctaBDF	
ABS/OBDE							
• Granulate	–	2100	24 000	50 000	3900	1700	BMU (1989)
• Normal extrusion ^b (<i>n</i> = 17–22)	–	2.8–3.6	870–1800	2100–2380	500–780	26–64	Donnelly et al. (1989a)
• Abusive extrusion ^b (<i>n</i> = 1–2)	–	150–170	29 000–34 000	8200–10 000	500–920	19	Donnelly et al. (1989a)
• Pre-extrusion resin	38 300 (Br ₄ –Br ₇)	–	–	–	–	–	Bonilla et al. (1990)
• Post-extrusion resin	84 500 (Br ₄ –Br ₇)	–	–	–	–	–	Bonilla et al. (1990)
• Normal moulding ^c	–	3	1100	<135 000	–	–	McAllister et al. (1990)
• Abusive moulding ^c	–	170	<14 000	<118 000	–	–	McAllister et al. (1990)
ABS/TBBPA							
• Pre-extrusion resin	1090 (Br ₄ –Br ₇)	–	–	–	–	–	Bonilla et al. (1990)
• Post-extrusion resin	n.d.	–	–	–	–	–	Bonilla et al. (1990)
• Commercial polymer	–	n.d. (<2)	n.d. (<3)	n.d. (<20)	–	–	Thies et al. (1990)

Table 14 (contd).

Resin/flame retardant	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a						Reference
	Sum (homologue groups)	TetraBDFs	PentaBDFs	HexaBDFs	HeptaBDFs	OctaBDF	
ABS/brominated styrene terpolymer							
• Pre-extrusion resin	37.5 (Br ₄ -Br ₇)	-	-	-	-	-	Bonilla et al. (1990)
• Post-extrusion resin	84.0 (Br ₄ -Br ₇)	-	-	-	-	-	Bonilla et al. (1990)
ABS/1,2-bis(tribromophenoxy)ethane							
• Pre-extrusion resin	44.5 (Br ₄ -Br ₇)	-	-	-	-	-	Bonilla et al. (1990)
• Post-extrusion resin	16.2 (Br ₄ -Br ₇)	-	-	-	-	-	Bonilla et al. (1990)
HIPS/DBDE							
• Normal extrusion ^d	-	-	4.5	950	720	150	Donnelly et al. (1989a)
• Abusive extrusion ^d	-	2.3	22.6	107	78	0.5	Donnelly et al. (1989a)
• Extreme extrusion ^d	-	0.01	8.6	200	2100	3200	Donnelly et al. (1989a)
• Base resin	-	10	40	<5300	-	-	McAllister et al. (1990)

Table 14 (contd).

• Normal moulding ^e	-	10	50	<14 300	-	-	McAllister et al. (1990)
• Abusive moulding ^e	-	10	60	<5500	-	-	McAllister et al. (1990)
• Extreme moulding ^e	-	20	200	<34 100	-	-	McAllister et al. (1990)
• Pre-extrusion resin	-	-	-	-	~1500	~4500	Luijk et al. (1992c)
• Post-extrusion resin (4 cycles at 275 °C)	-	-	-	-	~9000	~45 000	Luijk et al. (1992c)
Polystyrene/DBDE							
• Compound	194	2.7	14.6	174	-	-	UBA (1992)
• 2 casing parts manufactured from the above compound	640; 1313 (Br ₁ -Br ₆)	54; 39	147; 106	1092; 409	-	-	UBA (1992)
Polystyrenebutadiene/DBDE							
• Compound	n.d.	n.d. (0.2)	n.d. (1.0)	n.d. (50)	-	-	Kieper (1996)
Polystyrene 1,2-bis-(tribromophenoxy)-ethane							
• Compound	n.d.	n.d. (0.7)	n.d. (2.5)	n.d. (9.7)	-	-	Kieper (1996)

Table 14 (contd).

Resin/flame retardant	Concentrations (µg/kg)*						Reference
	Sum (homologue groups)	TetraBDFs	PentaBDFs	HexaBDFs	HeptaBDFs	OctaBDF	
Polyamide/ polytribromostyrene • Compound	15.3 (Br ₁ -Br ₆)	n.d. (0.2)	0.28	1.81	3.43	6.21	Kieper (1996)
Polyamide/ polydibromostyrene • Compound	4.18 (Br ₁ -Br ₆)	0.64	0.38	0.37	0.46	2.15	Kieper (1996)
PBT/DBDE							
• Granulate (n = 7)	—	6-501	20-920	59-65 000	66-136 000	n.d.-2600	BMU (1989)
• Normal extrusion/ (n = 17-22)	—	1-26	18-130	71-1600	180-3800	410-4100	Donnelly et al. (1989a)
• Abusive extrusion/ (n = 5)	—	76-240	13 000-43 000	69 000-180 000	48 000-94 000	1200-11 000	Donnelly et al. (1989a)
• Extreme extrusion/ (n = 3)	—	1020-2590	68 200-82 800	272 000-708 000	72 500-108 000	—	Donnelly et al. (1989a)
• Blend	—	6.2	27	151	~560	~280	Brenner & Knies (1990)
• Base resin	—	3	20	110	—	—	McAllister et al. (1990)
• Normal moulding ^o	—	3	2	13	—	—	McAllister et al. (1990)

Table 14 (contd).

• Abusive moulding ^o	—	30	>7800	>16 100	—	—	McAllister et al. (1990)
• Extreme moulding ^o	—	1000	>54 000	>7000	—	—	McAllister et al. (1990)
PBT/TBBPA							
• Commercial polymer	—	n.d. (<0.2)	n.d. (<0.1)	n.d. (<1)	—	—	Thies et al. (1990)
• Extruder granulate (n = 3)	—	n.d.	n.d.	0.4-0.8	0.6-3.5	—	Brenner & Knies (1990)
• Moulded test articles (n = 2)	—	0.17-0.2	n.d.-0.06	1.5-2.2	1.9-3.8	—	Brenner & Knies (1993a,b)
• Compound	8.41 (Br ₁ -Br ₆)	0.14	2.13	6.14	—	—	Kieper (1996)
PBT/bromopolystyrene							
• Granulate (n = 2)	—	n.d.-5	2-10	34-130	11-460	—	BMU (1989)
PBT/bis- tetrabromophthalimide							
• Granulate	—	—	5	35	31	—	BMU (1989)
PBT/TBPI							
• Polymer	—	0.57	0.07	0.02	3.4	—	Brenner & Knies (1994)
• Granulate (n = 2)	—	up to 0.8	0	0	0	—	Brenner & Knies (1994)
• Moulded test article	—	0	0	0	0	—	Brenner & Knies (1994)

Table 14 (contd).

Resin/flame retardant	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a						Reference
	Sum (homologue groups)	TetraBDFs	PentaBDFs	HexaBDFs	HeptaBDFs	OctaBDF	
Polypropylene/DBDE							
• Granulate	–	53	191	10 000	1370	2600	BMU (1989)
Polyurethane/PeBDE							
• Granulate	–	18 000	57 000	44 000	–	–	BMU (1989)

^a – = not mentioned; n.d. = not detected (detection limit in parentheses, if specified); n.sp. = not specified.

^b Normal/abusive extrusion conditions: 227 °C/246 °C; 1 min/10 min cycle.

^c Normal/abusive moulding conditions: 225 °C/245 °C; 1 min/10 min cycle.

^d Normal/abusive/extreme extrusion conditions: 216–218 °C/238–243 °C/266–271 °C; 30 second/5 min/7 min cycle.

^e Normal/abusive/extreme moulding conditions: 215–220 °C/235–245 °C/265–270 °C; 30 second/5 min/7 min cycle.

^f Normal/abusive/extreme extrusion conditions: 250–254 °C/254 °C/254 °C; 23 second/5 min/10 min cycle.

^g Normal/abusive/extreme moulding conditions: 255 °C/255 °C/255 °C; 23 second/5 min/10 min cycle.

Table 15. PBDF/PBDD concentrations found in plastics from commercial electrical appliances with unknown polymer/flame retardant system^a

PBDFs/PBDDs	Concentrations ^b ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in plastics for	
	casings (n = 8)	printed circuit boards (n = 6)
MonoBDFs	n.d.–0.5	n.d.–19.8
DiBDFs	n.d.–3.1	n.d.–149
TriBDFs	n.d.–13.1	0.2–441
TetraBDFs	n.d.–48.9	0.6–1264
2,3,7,8-TeBDF ^c	<0.1–1.2	<0.1–11.1
PentaBDFs	n.d.–1126	n.d.–1372
1,2,3,7,8-PeBDF ^c	<0.1–16.4	<0.1–24
2,3,4,7,8-PeBDF ^c	<9.1–31.5	<0.1–6.5
HexaBDFs	n.d.–2952	n.d.–185
1,2,3,4,7,8-HxBDF ^c	<0.7–203	<1.5–9.9
Total PBDFs	n.d.–4125	3.6–3430
Total PBDDs	n.d.–113.6 ^d	1.9–1974 ^e

^a Adapted from UBA (1992).

^b n.d. = not detected. Detection limits: <0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for mono- to triBDFs/BDDs; <0.1–<0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for tetra- and pentaBDFs/BDDs; <0.7–<2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for hexaBDFs; and <1.0–<15.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for hexaBDDs.

^c Maximum values, because co-elution could not be excluded.

^d Seven of eight samples = n.d.

^e Five of six samples = 1.9–13.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

2. 2 湿式酸化法による難燃化プラスチック処理に関する研究

1. はじめに

昨年度の結果から、難燃化プラスチックのような重金属やハロゲン化物を含んだプラスチックの湿式酸化処理では、

- ①吹き込みガスとして、酸素濃度が 50vol%以上の酸素富化空気を使用することが、分解効率の面からは有利である。
- ②難燃化プラスチックの湿式酸化処理法は、下水汚泥処理と同等の処理能力がある。
- ③処理条件によっては含有する難燃剤や難燃助剤の回収が可能である。
- ④反応溶液の pH は分解反応に多大な影響を及ぼし、pH および反応温度を同時に調整することにより有機酸の収率を調整可能である。
- ⑤実施した連続処理回数内では触媒の失活や分解生成物による分解抑制作用は認められず、連続的な処理が可能であった。また一度生成した溶液中の分解生成物は、同条件下において分解されず連続処理により濃縮される。

という結果が得られ、湿式酸化法が適用可能であることが示唆された。

そこで本年度は、湿式酸化処理時に発生する熱の利用を目的として、反応熱量計を用いて湿式酸化処理時の発熱速度、発熱量などの熱挙動に注目した。

2. 実験

2-1. 実験装置の概要

熱的側面から湿式酸化処理時の反応特性を検討するために、METTLER 社製反応熱量計(Reaction Calorimeter, RC-1)を使用した。図 1 に概略を示すように、反応容器 (HP60) は内容積 1.8 litre, 耐圧 6MPa のハステロイ製で、還流装置, 安全弁, セルフリリースバルブ (反応条件を考慮して 5MPa に設定) を付属している。また容器内部には温度センサー, 熱量校正用センサー, 攪拌器 (0~1000rpm で可変) が取り付けられている。装置の仕様を表 1 に示す。

反応容器は 2 層構造となっており、外層 (以下ジャケットと記述) には温度調整用のシリコンオイルが常時循環している。このシリコンオイルはコンピュータからの指示温度に従って、ヒータで加熱する高温タンクおよび冷媒を循環して冷却する低温タンクからそれぞれ供給される。

測定データとして取り込まれると同時に、ジャケット温度、反応温度、圧力、試料の滴下量、pH などがコンピュータ画面上でモニタリング可能である。また、処理の前後に総括伝熱係数および比熱を測定することにより、処理によるこれらの値の変化を算出できる。実験終了後、データ解析ソフトにて反応熱量、発熱速度、比熱、総括伝熱係数、断熱温度上昇などが算出できる。操作条件としては温度制御、pH 制御、圧力制御などが可能である。特に、温度制御は反応温度制御、ジャケット温度制御、断熱制御の 3 種類のモードから選定することができる。なお測定温度範囲は 5~300℃である。

試料には表 2 に示したのものより PP-1, PP-4, ABS-1, ABS-4 の 4 種類を使用した。

2-2 測定方法

反応温度、中和剤添加量、吹き込み酸素濃度を变化させた時の熱量変化に注目し実験を行った。基本条件を表3に示す。なお反応温度は200、220、240℃の3種類、中和剤量は1.2gと12.0gの2種類、吹き込み酸素濃度は純酸素(100%)、酸素富化空気(酸素:50%、窒素:50%)、空気(酸素:21%、窒素:79%)の3種類とした。

実験手順は以下の通り。

- ①反応容器にイオン交換水750ml、試料10.0g、触媒(CuO)、中和剤(NaOH)を密封した。
- ②攪拌器を1000rpmで回転させ、反応容器内を窒素で5MPaまで加圧し、反応温度まで昇温させた。
- ③設定温度に到達後、反応系の総括伝熱係数、熱容量を測定した。
- ④設定流量の酸素を吹き込み、試料の分解を開始させ熱量を測定した。熱量測定は発熱が検知できなくなりベースラインが安定するまで継続した。なお酸素吹き込み時点を反応開始時間とした。また本実験では反応終了地点を始点として、そのまま水平に反応開始地点まで引くことによりベースラインはを定義した。
- ⑤測定終了後、総括伝熱係数、熱容量を測定し、室温まで降温した。

2-3 分析方法

2-3-1 排出ガス

排出ガスについては排気ラインに設置したCO、CO₂濃度計(島津ポータブルガステスタ、CGT-10-1A)を使用し、排出ガス中のCOおよびCO₂濃度を連続測定した。また排気ライン中にデジタル流量計を設置(CO、CO₂濃度計と共にパーソナルコンピューターに接続されている)することにより、CO、CO₂の各成分について炭素の積算値を算出した。

3 結果および考察

3-1 反応温度の影響

図2に試料としてPP-1を用いたときの反応温度の変化に対する発熱曲線を示す。PP-1では、反応温度の違いによる発熱曲線のピーク形状および発熱曲線が安定するまでの時間に顕著な違いは見られなかった。これは、試料量に対し吹き込み酸素量が過少であったため発熱速度が最大値に到達していないことに依ると考えられる。そこで、基本反応条件下で酸素流量(純酸素)を10 litre/minで実験を行った結果を図3に示す。酸素流量を10 litre/minに増加させたことにより発熱曲線の形状も鋭くなり、かつピークに到達するまでの時間も短くなった。また、ピーク値も吹き込み酸素流量を2 litre/minから10 litre/minへと増大させることにより385Wから832Wへと増大した。なおこの実験では、反応時間6分のところで吹き込み酸素流量を1 litre/minに減少させた。そこで酸素流量を10 litre/minのまま供給し続けたときに予想される発熱曲線を描いてある(図中太線)。これより、反応時間は20~25分程度短縮され、さらに酸素流量を調整することにより反応時間を短縮できることが確かめられた。

図4にPP-4を用いたときの反応温度への発熱挙動の依存性を示す。PP-1と異なり難燃剤の存在により発熱速度曲線が一山の曲線から2つの山が現れ、しかも反応温度の低下に伴い2段目の反応がより遅い時間に現れる結果となった。

図5に示したように、ABS-1、ABS-4ではどの反応温度においても発熱速度曲線に2つの山が認

められ、反応温度の低下に伴う1段目のピークの出現時間に大きな差が認められないものの、2段目のピークの出現時間は反応温度が低くなるにつれて遅くなった。さらに、難燃剤が配合されているABS-4の方が難燃剤を含有していないABS-1に比べ、反応温度の低下に伴い2段目のピーク出現時間が遅くなる傾向を示した。これらの結果から、ABSの分解は2段階反応であり、しかも難燃剤が2段目の反応を遅らせる働きをしていると考えられる。

表4に各反応温度における発熱量の結果を示す。PP-4、ABS-4では反応温度に依存せず概ね一致する結果となった。しかしPP-1では各反応温度における発熱量にばらつきが見られ、220℃と200℃で8kJ/gの差が生じた。この違いは反応温度240℃、200℃で行った実験では、反応容器にバツフルがついておらず、十分な攪拌が行われなかったことによると考えられる。一方、ABS-1では反応温度が200℃での発熱量が240℃、220℃の発熱量に比べ、大きな値となった。これはベースラインの引き方によると考えられる。いずれにしろ、全体的な傾向として各試料毎に反応温度に対する発熱量の変化が極端に違わないことから、反応温度による反応形態に変化はなく、単純に反応速度が低下しているものと考えられる。

3-3 吹き込み酸素濃度の影響

図6にPP-1を用いたときの吹き込み酸素濃度への発熱速度の依存性を示す。純酸素を用いた場合に比べ、酸素濃度の低下につれて発熱速度の最大値も徐々に低下し酸素濃度を21%とした場合には、発熱速度曲線が上に凸の曲線とはならず、一定の発熱速度を示す平らな部分が出現した。これは空気では酸素量が少ないため、供給量に見合った反応のみが生じているためと考えられる。

図7にPP-4を用いたときの吹き込み酸素濃度への発熱速度の依存性を示す。純酸素を用いた場合にも認められた二つの山が、吹き込み酸素濃度の減少に伴い顕著となり、空気を使用した場合には完全に2つのピークに分離した。特に空気を吹き込んだ場合には2段目の形状がABS-4と同様に幅広い形状となった。この理由として、1段目では有機酸、アルデヒドなどの生成が起こり、2段目で有機酸、アルデヒドなどがさらに酸化されてCO、CO₂になっているものと考えられる。また、同じポリプロピレンを使用しているにも関わらずPP-1とPP-4の発熱曲線の形状が異なった。この原因として、PP-4は含有している難燃剤(DBDPO)が開始剂的な役割を果たすことにより急激に酸化され、一次中間生成物が蓄積し、酸化反応が進行するために発熱曲線に2つの山が現れたのではないかと推察される。一方、PP-1は難燃剤を含有していないため、このような作用は起きず、発熱曲線は一山の形状を示したと考えられる。

図8,9にABS-1,ABS-4の結果を示す。ABS-1,ABS-4では2つの山のうち、1段目の山は酸素濃度によらず最大発熱速度に達する時間はほぼ一定であった。しかし、2段目の山は酸素濃度が低下するにつれ、その形状が幅広くなった。このことから、1段目は酸素濃度の影響に関与しない反応が、2段目に酸素濃度の影響を大きく受ける反応が生じているものと考えられる。

3-4 中和剤添加量による影響

図10~13に中和剤添加量を1.2gから12.0gへと変化させた場合の各試料の発熱曲線を示す。PP-1では、最大発熱速度を示すまでの時間が短くなりしかも発熱曲線の形状が鋭くなったが、全体の反応時間に変化は見られなかった。PP-4では、中和剤添加量が1.2gの時に2つのピークの重なりが確認できたが、中和剤添加量を12.0gに増加すると1つのピークとなった。PP-4を処理した反応溶液の分析から有機酸と難燃剤の分解生成物である臭素の生成量に変化が認められなかったことから、

元々の反応速度が速いためであろうか、中和剤添加量による影響を受けず、同じ反応が生じているものと考えられる。

ABS-1, ABS-4 の場合、反応温度、酸素濃度を変化させた時には、常に発熱曲線に2つのピークが現れたが、中和剤添加量を 12.0g に増加させたことにより ABS-1, ABS-4 とともに1つの鋭いピークが現れた。反応溶液の分析では、生成した酢酸量が少なく安息香酸、難燃剤の分解生成物である臭素が検出されなかった。また、CO, CO₂についても生成量が少ないのかあるいは溶液中にトラップされているのか定かでないが、ほとんど検出されなかった。このことより、ABS-1, ABS-4 では2段反応に分かれた反応が、1段の反応で終了しているものと考えられる。

3-5 CO, CO₂濃度と発熱曲線の比較

PP-4 を反応温度 240℃、吹き込みガスに空気を用いたときの CO, CO₂濃度変化と発熱曲線の関係を図 14 に示す。PP-4 では ABS-4 と異なり、発熱曲線は2つのピークをもった形状となったのに対し、CO, CO₂濃度変化は1つのピーク形状を示した。CO, CO₂濃度変化が1つのピーク形状となった理由として、PP の反応速度が速く一次中間生成物の蓄積する時間が極端に短いために、CO, CO₂濃度変化に現れなかったものと考えられる。なお PP-1 の場合には、発熱曲線の形状と CO, CO₂濃度変化の形状は類似したものとなった。酸素供給開始と共に連続的に酸化反応が起こり、中間生成物の滞留時間が極端に短いために、見かけ上一次反応が起きているような形となるため1つのピーク形状を示したと考えられる。

図 15 に ABS-4 を反応温度 200℃で分解したときの CO, CO₂濃度変化と発熱曲線の関係を示す。これから発熱曲線と同様に顕著ではないが、CO₂の濃度曲線も2領域に分割できると考えれば（因みに、反応時間 60min を境界とした）、1段目の反応で全体の 8.0%、2段目の反応で全体の 92%という割合となる。一方、発熱量ではそれぞれ全体の 34%、66%となった。この結果は、1段目の反応では殆ど CO₂が発生せず、2段目の反応で CO₂が生成されていることを意味している。これは、ABS はスチレン、アクリロニトリル、ブタジエンの3つの共重合体であり、1段目の反応ではポリマーが低分子化する酸化分解が起こり、2段目の反応では低分子化したポリマーがさらに酸化分解され、CO, CO₂と変化したためと考えられる。このような性状は、ABS-1, 反応温度 200℃においても同様であった。

3-6 熱回収に関する検討

ケーススタディーとして基本反応条件下で PP-1 を湿式酸化処理した際の熱回収を検討した。測定結果より発熱量 30kJ/g、発熱速度 500W より処理速度は 1g/min となる。ここで処理速度を 1kg/min にスケールアップし、反応が同様な過程で進行し、PP-1 からの酢酸生成割合を 25%、運転時の反応溶液中の残存濃度を 10%と仮定した場合の熱収支を求めると以下ようになる。

処理速度 1kg/min 時の発熱量：500[kW/kg]

PP-1(1kg/min)による熱損失：-0.26[kW/kg]

水溶媒(2.5kg/min)による熱損失：-37.5[kW/kg]

反応容器からの熱損失(発熱量の 10%)：-50[kW/kg]

酸素(2m³/min)による熱損失：-10.2[kW/kg]

この結果、402[kW/kg]の熱が利用可能であり、50%の熱交換機を使用し 20℃の水を 50℃へ上昇させるとすると、毎時 5.8t の温水を供給できることになる。