

PSPの燃焼特性と素材比較

PSP製容器 燃焼実験及び燃焼ガス成分について

株式会社 島津テクノリサーチ
高菅 卓三 (Takasuga Takumi)



Outline

1. 化学分析について
2. ダイオキシン類とは POPsとは
3. PSPと紙容器の比較分析(燃焼ガス、材料)
4. 燃焼実験方法
5. 燃焼ガス成分と燃焼状況
6. 材料の元素成分その他の燃焼ガス成分



21世紀 は「環境の世紀」

「環境基本法」、「循環型社会形成推進基本法」、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」、「容器包装リサイクル法」、「家電リサイクル法」などリサイクル促進による廃棄物の減量化と化学物質の管理による環境保全のためのPRTR法などの法的枠組みが急速に整備

循環型社会実現のために廃棄物関連の先端技術が進歩

ダイオキシン類対策特別措置法 平成12年1月15日施行

「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」(平成13年法律第65号、以下「PCB特別措置法」) 2001年7月15日に施行



化学分析の必要性・重要な役割

様々な基準・規制の達成度の確認

環境モニタリング、未知の発生源・汚染源調査

原因究明調査、処理技術対策等の研究など多岐

これらの測定値を基に環境リスクや暴露量の評価が行われる

測定値の信頼性が非常に重要となり、社会的影響も大きい

また未知の化学物質の同定・定量や、長期微量暴露、複合汚染の影響評価においても分析は重要な役割を担っている

そのため信頼性のあるデータをいかに出すかが重要である

分析データには客観性が求められ、方法論的な詰めや、要求事項について十分に検討し押さえておくことが必要

測定対象物質の種類、濃度レベルの変遷

1970年代までの公害問題の都市公害中心から、近年、グローバルな地球環境問題へと時代と共に変化

特に今後は次世代への生体影響関連化学物質が対象となる

水中で確認される化学物質は1970年頃20種程度、1980年頃500種を超え、現在では3000種を超える

約3000万種 (CAS 登録)

現在10万種に及ぶ化学物質が生産・使用

年間>1000 t/yr 生産; 5000 種

約1日に 4,100 種登録 new chemicals

人工化学物質(工業製品、医薬品、家庭用品、化粧品、農薬・・・)

intentional意図的生成とunintentional非意図的生成・副産物

廃棄物の焼却等の熱プロセスや塩素処理など化学反応や光化学反応プロセスから未確認の化合物も生成する可能性

代謝物・分解物

把握されていない未知有害化学物質がどの程度あるかを調査することが今後の課題

残留性有機汚染物質

POPs(Persistent Organic Pollutants)

- ①残留性(難分解性Persistence)
- ②生物蓄積・濃縮性(Bioaccumuration)
- ③長距離移動の潜在的可能性(長距離移動性 Potential for long-range environmental transport)
- ④毒性(悪影響Toxicity or adverse effects)

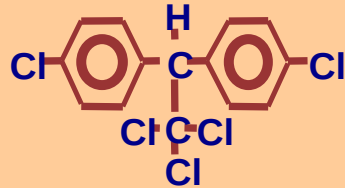
のすべての特性を有し、人の健康、環境への有害性が確認されているもの

ダイオキシン類をはじめPCBsやDDT, クロルデン等主として有機塩素系化合物があげられ、そのほとんどは先進国ではすでに生産・使用が禁止

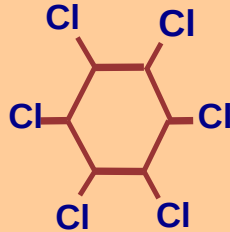


Persistent Organochlorines

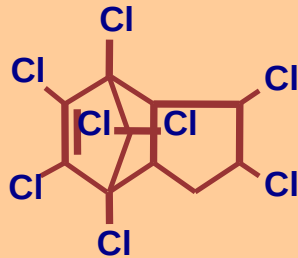
DDT



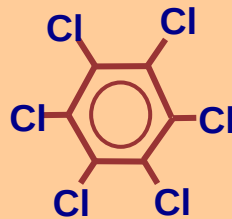
HCH



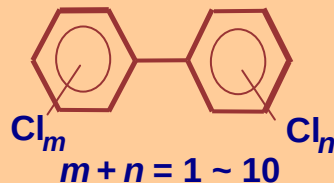
Chlordane (CHL)



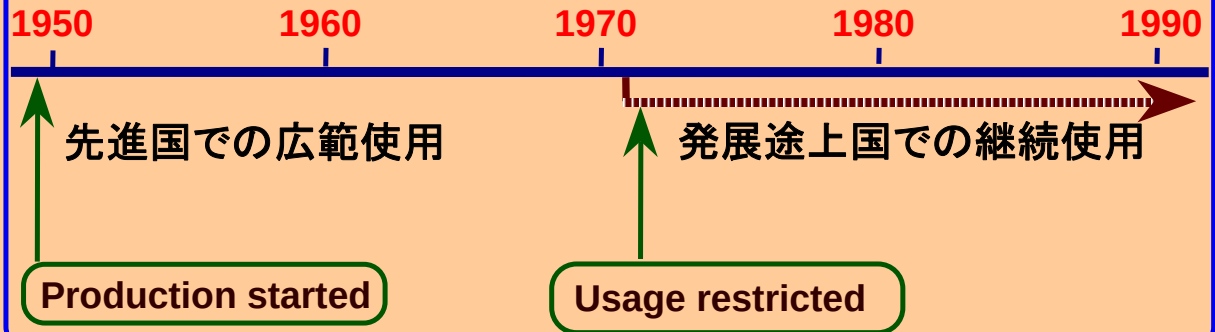
HCB



PCBs



Production and usage



General information on organochlorines from an environmental point of view

大量生産

世界中での使用

残留性

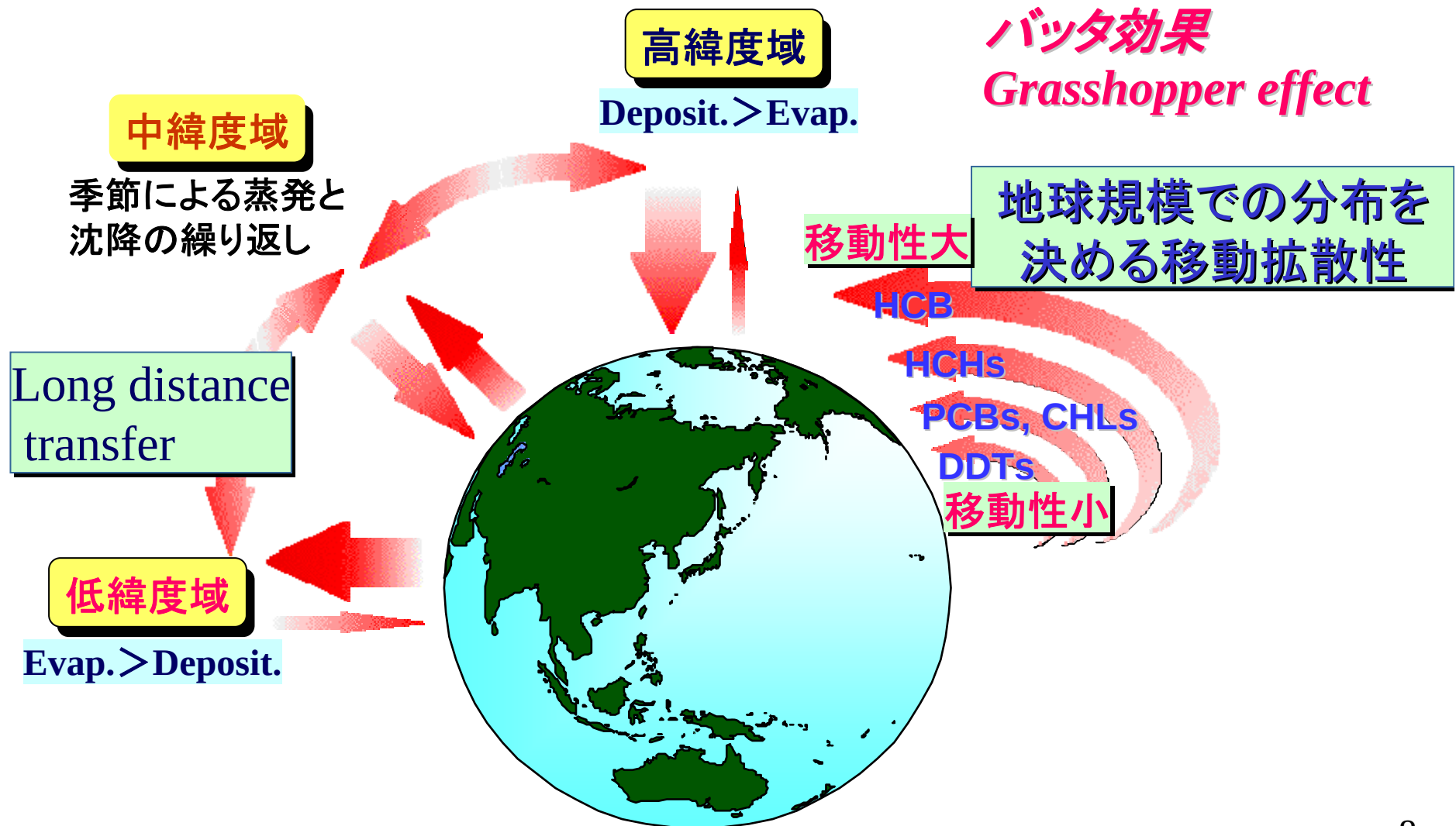
生物蓄積性

強毒性

→ Endocrine disrupting effects

Immunotoxicity
Carcinogenicity etc.

Distribution Processes of POPs



出典: Wania and Mackay (1996)



SHIMADZU TECHNO-RESEARCH, Inc.

POPs

1. 農薬	2. 工業製品	3. 非意図的生成物
アルドリン Aldrin	ポリ塩化ビフェニール PCB	ダイオキシン類 Dionxins
ディルドリン Dieldrin	(Mirex、HCB)	フラン類 Furans
エンドリン Endrin		(HCB、PCB)
DDT		
ヘプタクロル Heptachlor		
クロルデン Chlordane		
ヘキサクロロベンゼン HCB		
マイレックス Mirex (日本では農薬登録されていない)		
トキサフェン Toxaphene (日本では農薬登録されていない)		

さらに20物質が審議中

農薬 HCH, Chlordecone 臭素系難燃剤 HBBD, HxBB

フッ素系化合物PFOS



極微量分析の対象物質

ダイオキシン、POPs、PCBs、PAHs

POPs(残留性有機汚染物質,Persistent Organic Pollutants)

環境ホルモン、微量元素、微量有害副生成物

Future POPsーPersistent Toxic Substances(PTS)

Persistent Bioaccumulative Toxic Chemicals (PBTs)

有機ズズ化合物

臭素系難燃剤(Brominated Flame Retardant, BFR)と臭素化ダイオキシン類

フッ素系化合物(パーフルオロオクタンスルホン酸;PFOS、パーフルオロオクタン酸;PFOA)

日本で未使用のPOPs;トキサフェン

有機ヒ素化合物

生体内代謝物(例えば水酸化PCBなど)

測定する濃度レベルの変遷

ppm(mg/kg)の排出・環境基準対象物質

ppb(ng/g)の農薬類、環境ホルモン類

ppt(pg/g), ppq(pg/L)のダイオキシン類等へ

ppq : part-par-quadrillion (10^{-15}) pg/kg, fg/g

極めて微量の化学物質を測定する時代へ

2,3,7,8-TCDD異性体で0.01pg(10fg)程度の極微量の検出が可能

分析機器、特にGC-MSの急速な進歩普及び、新しい検出方法や、前処理技術の改良等分析化学の進歩

コンピュータの目覚ましい進展による膨大なデータ処理および装置の自動制御などにより達成



単位・濃度など

μ g : 10^{-6} g (microgram)

ng : 10^{-9} g (nanogram) 10億分の1g

pg : 10^{-12} g (picogram) 1兆分の1g

fg : 10^{-15} g (femtogram)

ppm : part-par-million (10^{-6}) mg/kg, μ g/g

ppb : part-par-billion (10^{-9}) μ g/kg, ng/g

ppt : part-par-trillion (10^{-12}) ng/kg, pg/g

ppq : part-par-quadrillion (10^{-15}) pg/kg, fg/g



ダイオキシン類(PCDDs/PCDFs/CoPCBs)

Polychlorinated dibenzo-p-dioxin, PCDDおよびPolychlorinated dibenzofuran, PCDFの各々75および135種類の同族体(homologue)とその異性体(congeners, isomers)を含む化合物の総称

毒性対象の異性体2,3,7,8-系塩素置換異性体17種(PCDDs 7種, PCDFs10種)

国の定義ではダイオキシン類にコプラナーPCBs (12種)も含める残留性有機汚染物質(POPs)の一つ

非意図的生成

有機塩素系化学物質等の合成過程の副産物

塩素処理(塩素漂白、塩素殺菌)

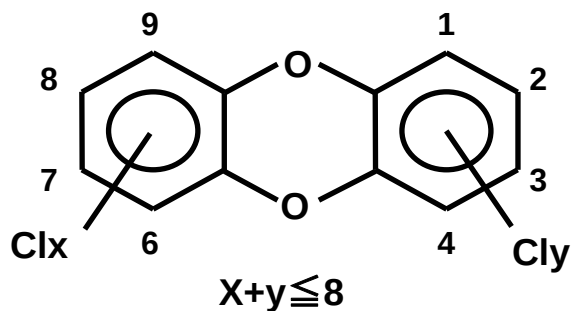
廃棄物等の燃焼・焼却・熱プロセス

測定・分析方法は超微量の分離定量分析

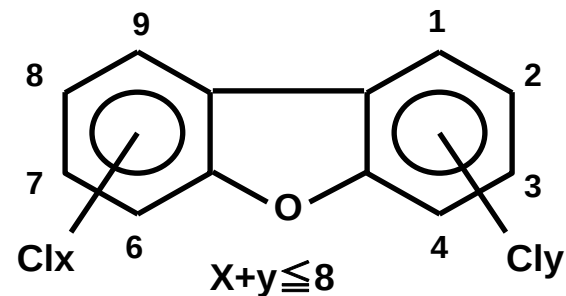
ダイオキシン類とは

ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(Polychlorinated dibenzo-p-dioxin, PCDD)およびポリ塩化ジベンゾフラン(Polychlorinated dibenzofuran, PCDF)のそれぞれ75および135種類の同族体とその異性体を含む化合物の総称であるが、わが国の”ダイオキシン類”の定義では毒性対象の異性体としては2,3,7,8-系塩素置換異性体17種(PCDDs 7種, PCDFs 10種)の他にコプラナーPCBs(Co-PCBs)12種も含めている。これらは主に化学物質の合成や塩素処理、廃棄物の焼却過程等で非意図的に生成する

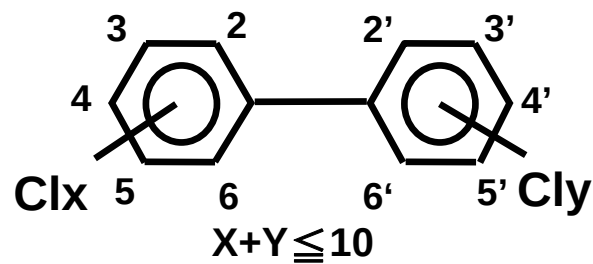
国内の公定法は高精度、高感度を優先して高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計(HRGC-HRMS)を用いた極微量ダイオキシン類分析となっている。さらに各種の規制・基準では毒性等量(TEQ)で規制されているため、毒性評価の観点から2,3,7,8-位塩素置換PCDD/DF異性体とコプラナーPCBを他の異性体から詳細に分離定量することが要求される



PCDDs
(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins)
ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン

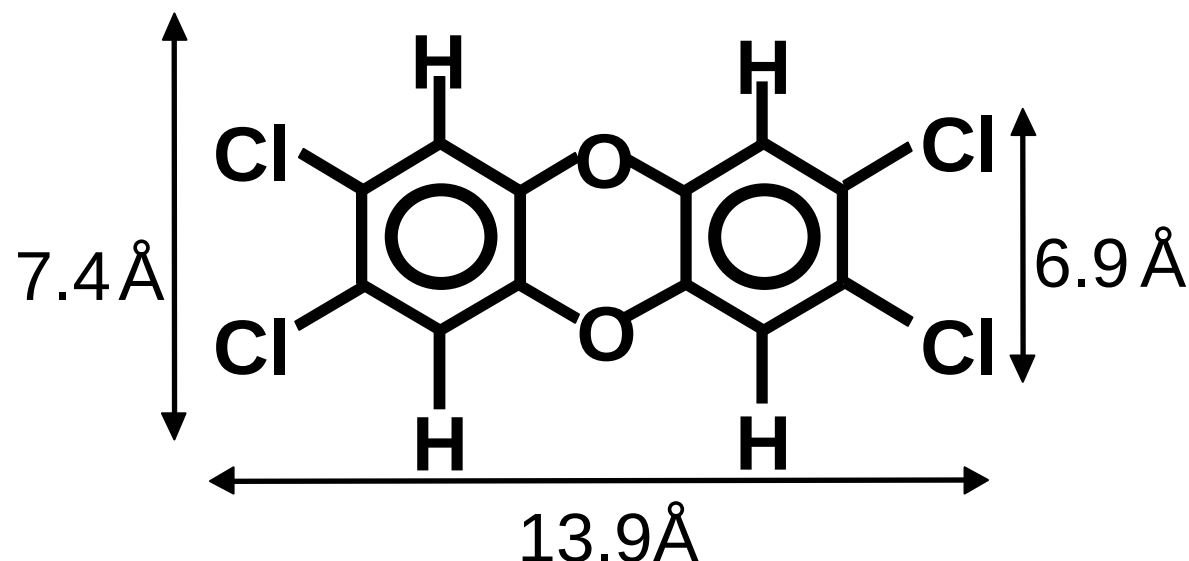


PCDFs
(Polychlorinated dibenzofurans)
ポリ塩素化ジベンゾフラン



PCBs
Polychlorinated biphenyls
ポリ塩素化ビフェニル

共平面構造(Planar)



2,3,7,8-TCDD

$$\text{TEQ} = \sum (\text{toxic isomer conc.} \times \text{TEF})$$

ダイオキシン類全体の毒性の強さは毒性等量 (TEQ : Toxic Equivalent) で表わす最も毒性が強い2, 3, 7, 8 - TCDDの毒性を1として他のダイオキシン類の仲間の毒性の強さを換算した毒性等価係数 (TEF : Toxic Equivalency Factor) を用いてダイオキシン類の毒性を足し合わせた値 (毒性等量 (TEQ) という) が用いられる

ダイオキシン類の毒性等価係数

毒性等価係数 (TEF) ※	化合物名	TEF値
PCDD (ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン)	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0003
PCDF (ポリ塩化ジベンゾフラン)	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0003
コプラナーPCB	3,4,4',5-TeCB	0.0003
	3,3',4,4'-TeCB	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.03
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.00003
	2,3,4,4',5-PeCB	0.00003
	2,3',4,4',5-PeCB	0.00003
	2',3,4,4',5-PeCB	0.00003
	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.00003

WHO-TEF2006

ダイオキシン類の歴史

- 1872年 塩素化ダイオキシンを始めて合成(ドイツ)
- 1949年 2,4,5-T製造プラントでダイオキシン類に関連する最初の産業事故
- 1962-1971 ベトナム戦争で枯葉剤として2,4,5-T使用
- 1968年 カネミ油症事件発生(PCB起因・・・PCDF原因)
- 1970年 米国、ダイオキシン類の胎子奇形発生・胎児毒性報告
- 1971年 米国、PCPからダイオキシン類検出
- 1973年 化学物質審査規制法(化審法)制定
- 1974年 PCBの製造・使用の禁止勧告
- 1976年 イタリアのセベソ ICMESA社爆発事故
- 1977年 オランダのDr.Olieが都市ごみ焼却炉灰からダイオキシン類検出
- 1978年 米国EPA 2,4,5-T及びダイオキシン類が癌、出産欠陥、胎児死亡を引き起こす事を立証、2,4,5-T登録抹消
- 1979年 台湾 第2次油症事件(Yuchen)発生
- 1980年 除草剤CNPからダイオキシン類検出

- 1983年 立川教授(愛媛大)ごみ焼却飛灰からダイオキシン類検出
一部分分析機関でもダイオキシン類測定業務開始
- 1984年 厚生省 廃棄物処理に係るダイオキシン等専門家会議
- 1985年 環境庁 PCB焼却に関する日本初の試験開始
- 1987年 第6回 ダイオキシン国際シンポジウム(福岡)
- 1990年 「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」(旧ガイドライン)
一部分分析機関でも高分解能型HRGC-HRMS導入し
本格業務開始 第1回国際クロスチェック
再生絶縁油から微量PCB検出
- 1991年 「廃棄物処理におけるダイオキシン類測定分析マニュアル」
(平成3年1月) これ以降HRMS法による
(財)廃棄物研究財団 ダイオキシン測定分析事業所登録制度
発足
紙パルプ製造工場ダイオキシン汚染緊急調査
- 1994年 第14回 ダイオキシン国際シンポジウム(京都)
- 1995年 厚生省「ダイオキシンのリスクアセスメントに関する研究班」設置
厚生省 TDI [耐容(tolerable)1日摂取量] 10pg/kg/day



- 1996年 環境庁「ダイオキシン検討会」設置 環境庁 TDI 5pg/kg/day
登録制度廃止、ダイオキシン類測定分析研究会設立
厚生省「ごみ焼却施設からのダイオキシン類排出実態等総点
検調査」通知
- 1997年「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」
(新ガイドライン)(平成9年1月) 新設炉 0.1ng-TEQ/m³
「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」(平成9
年2月)
ダイオキシン類が大気汚染防止法(大防法)の指定物質になる
「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成9年10月)
- 1998年「ダイオキシン類に係る水質／土壌／底質調査マニュアル」
(平成10年1月)
- 1999年 JIS K0311(排ガス),K0312(用水・排水)
- 2000年 **ダイオキシン類対策特別措置法** 平成12年1月15日 施行
- 2001年 特定計量(MLAP)法制度スタート
「ダイオキシン類等の計量証明事業者認定制度」

2001年 PCB特措法施行

2016年7月15日までにPCB処理を完了

食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法暫定ガイドライン
平成11年9月7日

血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル 平成12年12月22日

母乳中のダイオキシン類測定暫定マニュアル 平成12年12月22日

ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル 平成13年8月

ポリブロモジベンゾーパラジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法
平成14年10月

野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアル 平成14年9月

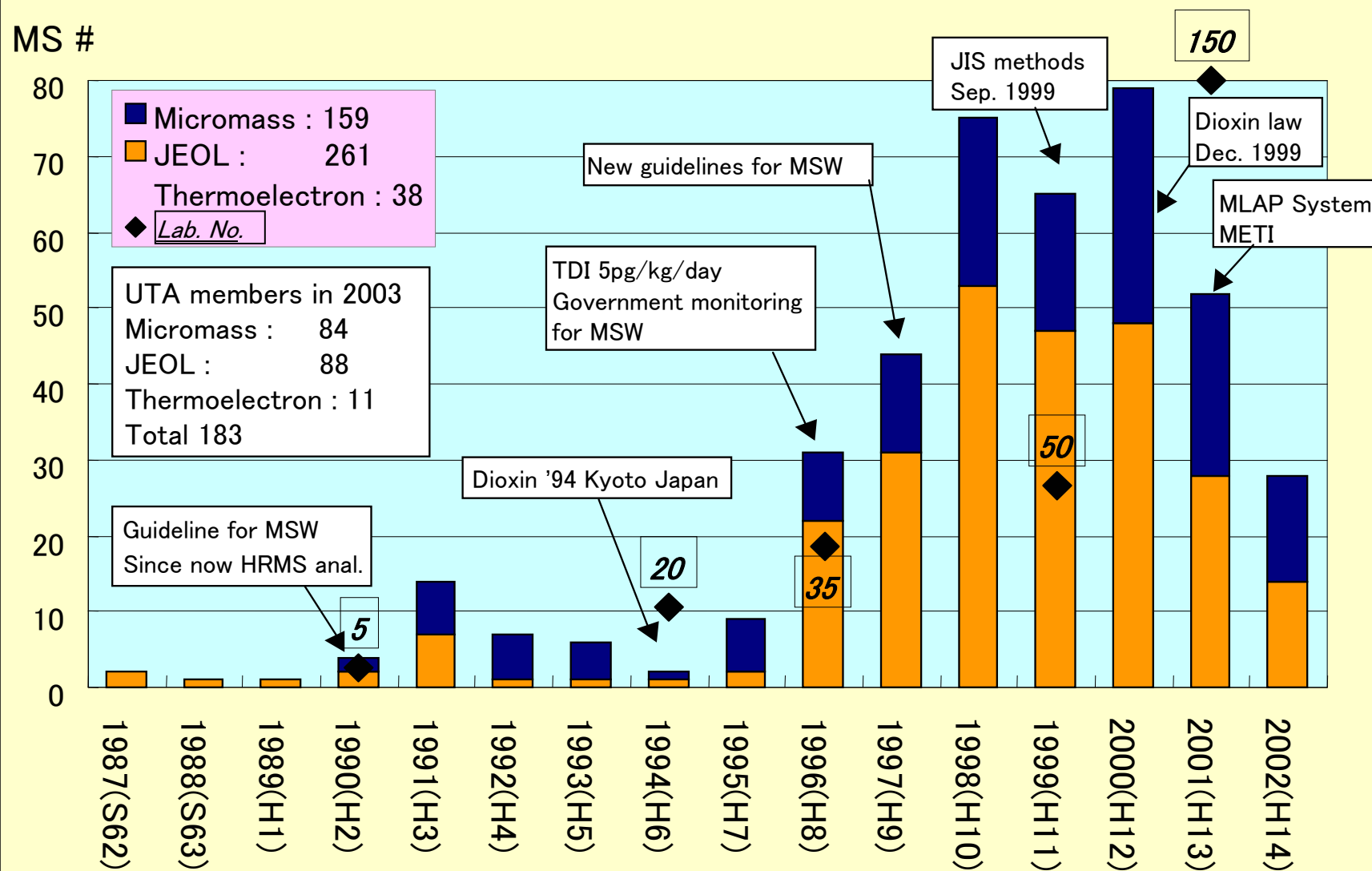
臍帯のダイオキシン類分析に関する暫定マニュアル 平成14年10月

港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針 平成15年3月

2007年 第27回 ダイオキシン国際シンポジウム(東京)



HRGC-HRMS Introduction in Japan



JEOL 261, Waters(Micromass) 159, Thermoelectron(MAT) 38

ダイオキシン類特定施設（大気）

大気

- 廃棄物焼却炉
- 焼結施設：銑鉄を製造する際に用いられる焼結鉱を製造する焼結炉
- 亜鉛回収施設：製鋼用電気炉の集じん灰等を原料とする亜鉛回収の用に供する焙焼炉、焼結炉、溶鉱炉、溶解炉、乾燥炉
- アルミニウム合金製造施設：アルミニウムくずを原料とするアルミニウム合金の製造のように供する焙焼炉、溶解炉、乾燥炉

発生源対策→

ア 塩素系有機化合物の選択的除去

イ 再生重油中の塩素分の低減

ウ 操業管理強化による塩素及び塩化物を含むフラックスの最小限化₂₃



ダイオキシン類特定施設（水質1）

水質

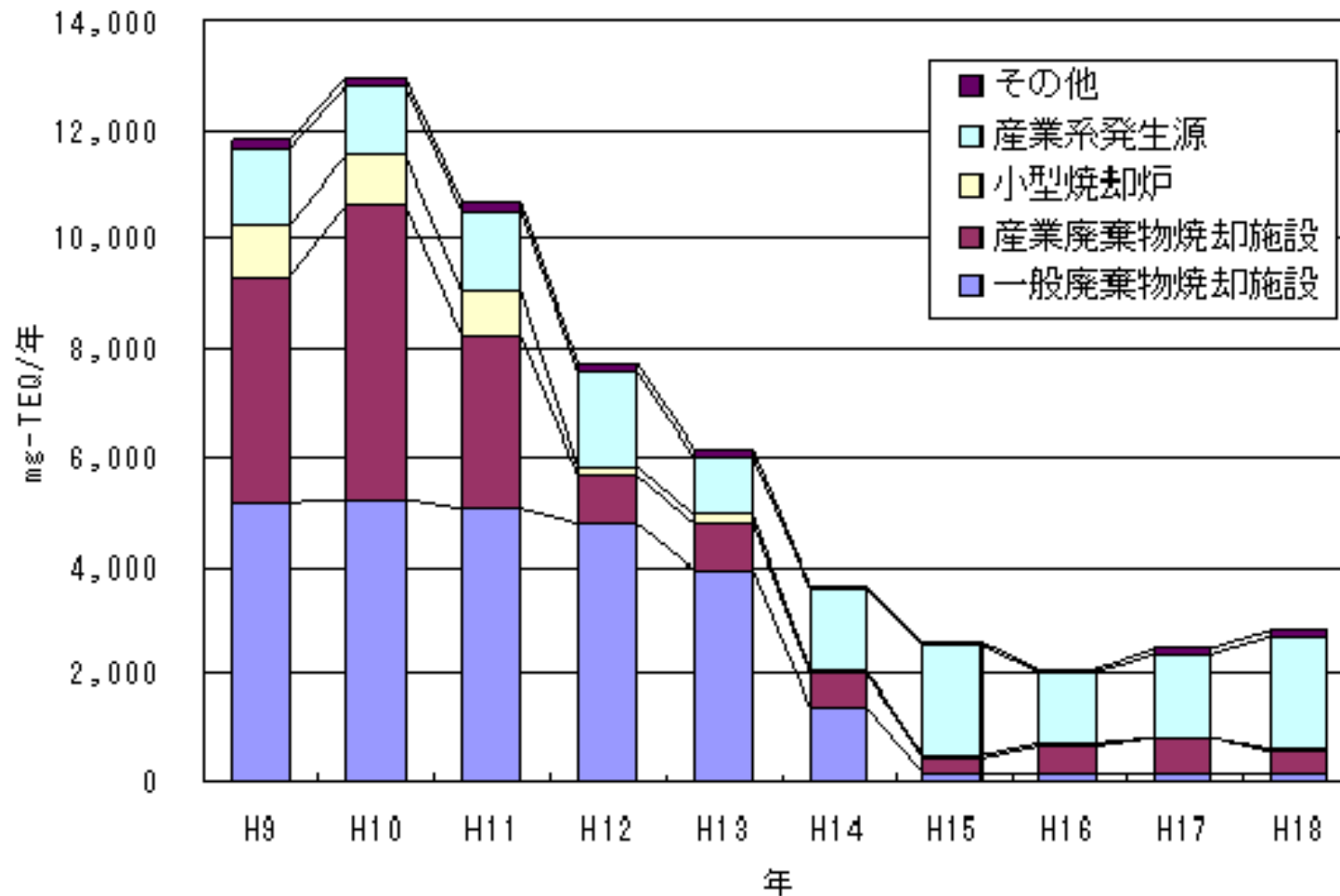
- 1 排出ガス等の湿式処理施設
- 2 塩素を含む一部の化学品の合成施設や塩素系漂白施設
 - 硫酸塩（又は亜硫酸）パルプ製造用塩素（又は塩素化合物）漂白施設
 - 塩化ビニルモノマー製造用二塩化エチレン洗浄施設
 - アルミニウム合金製造用溶解炉、焙焼炉及び乾燥炉からの発生ガスを処理する「廃ガス洗浄施設」・「湿式集じん施設」
 - 硫酸カリウム製造用廃ガス洗浄施設
 - カプロラクタム製造（塩化ニトロシル使用に限る）用硫酸濃縮施設・シクロヘキサン分離施設・廃ガス洗浄施設
 - クロロベンゼン又はジクロロベンゼン製造用水洗施設・廃ガス洗浄施設

ダイオキシン類特定施設（水質2）

水質

- カーバト法アセチレンの製造用アセチレン洗浄施設
- アルミ繊維製造施設のうち廃ガス洗浄施設
- ジオキサジンバイオレット製造用ニトロ化誘導体分離施設及び還元誘導体分離施設・ニトロ化誘導体洗浄施設及び還元誘導体洗浄施設・ジオキサジンバイオレット洗浄施設・熱風乾燥施設
- 亜鉛回収（製鋼用電気炉ばいじんで集じん機回収物からの亜鉛の回収に限る）用精製施設・廃ガス洗浄施設・湿式集じん施設
- 黄色系顔料中間体製造施設：3,3'-ジクロロベンジジン塩酸塩製造
- 4-クロロフタル酸水素ナトリウム製造施設
- 農薬中間体2,3-ジクロロ-1,4-ナフキン製造施設

ダイオキシン類の排出量の目録 (排出インベントリー)



平成18年の総排出量は、平成9年に比べ76%の減少となっており、焼却炉からの排出量は、94%の減少

燃焼実験及び化学分析の流れ

- 実験装置準備
- 燃焼実験操作
- 試料回収
- 抽出
- クリーンアップ
- 機器分析 GC-MS
- データ解析評価
- QA/QC 精度管理

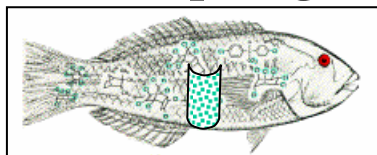
データの信頼性に与えるファクター

- ✓ Human 人間の要因
- ✓ Environment 施設と環境の条件
- ✓ Method validation 試験方法及び方法の妥当性確認
- ✓ Instrumentation 設備
- ✓ Traceability 測定のトレーサビリティ
- ✓ Sampling and method dealings サンプルング並びに試験品目の取扱い など

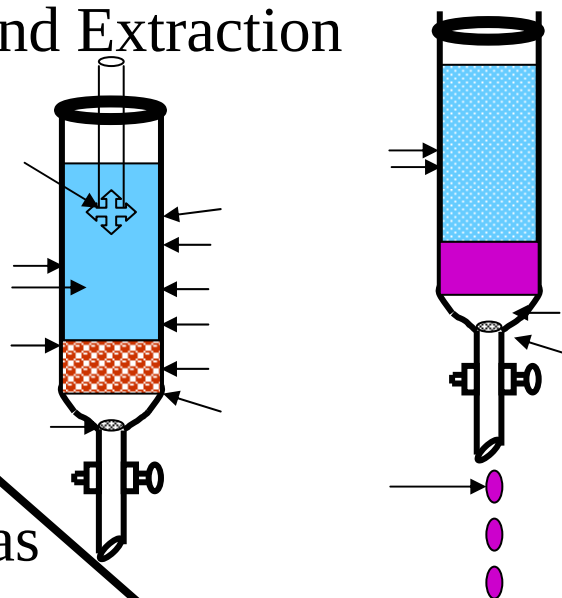
測定の目的に適切であること



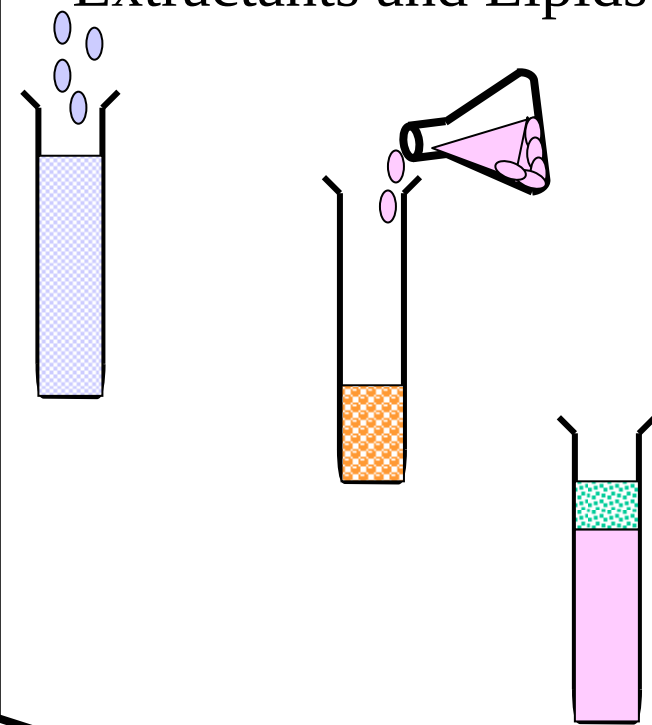
1. Sampling



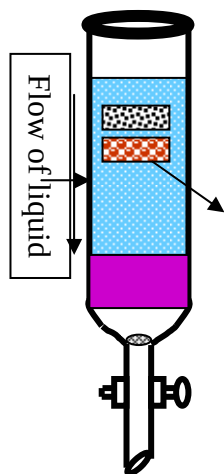
2. Homogenization and Extraction



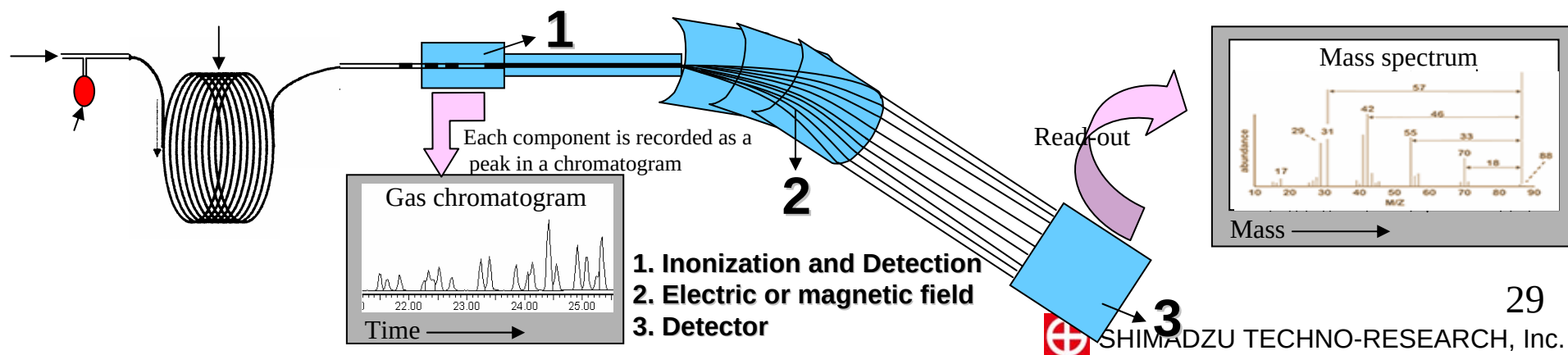
3. Elimination of Extractants and Lipids



4. Fractionation



5. Gas chromatography combined with mass spectrometry (GC-MS)



PSP容器の燃焼実験方法

試料量

通常燃焼実験では、一度に燃焼する試料量や燃焼温度・空気量など様々な要因でダイオキシン発生量が異なる。今回の燃焼実験では、通常、燃焼温度を850℃近くに保ちながら、酸素が大きく不足しないような試料量で、数十回に分けて燃焼を繰り返した。発生する二酸化炭素量なども目安として、1回に燃焼する試料量を決定
ただし、完璧な完全燃焼ではない

試料の調製

代表試料が確保できるように、出来るだけ細かく破碎や切断をし、全体で1g程度の試料を使用するようにした。その際の1片の試料量は、約数十mg程度

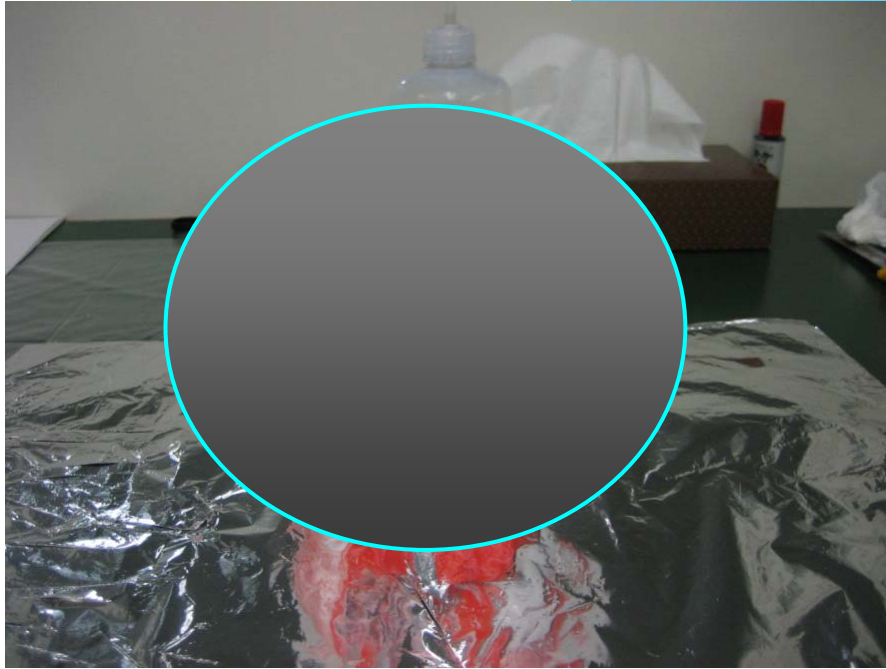
PSP容器; 30回投入, 約20mg／回, 計0.607g

石英ボートに、3～4mm角の大きさに調製した試料を乗せて石英管内に入れ燃焼させた。これ以後はピンセットで試料片を1個ずつ石英ボート上に加える操作を繰り返す。

燃焼の間隔

試料1片を燃焼させる時間間隔は、酸素や二酸化炭素の濃度を確認して決定。今回の実験では、約2分間隔

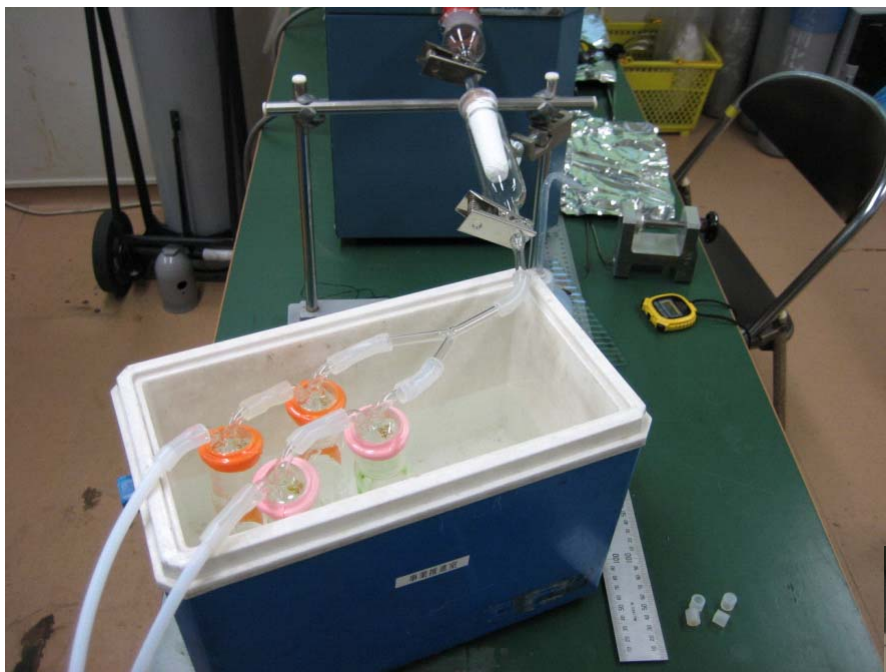
PSP容器の試料調整



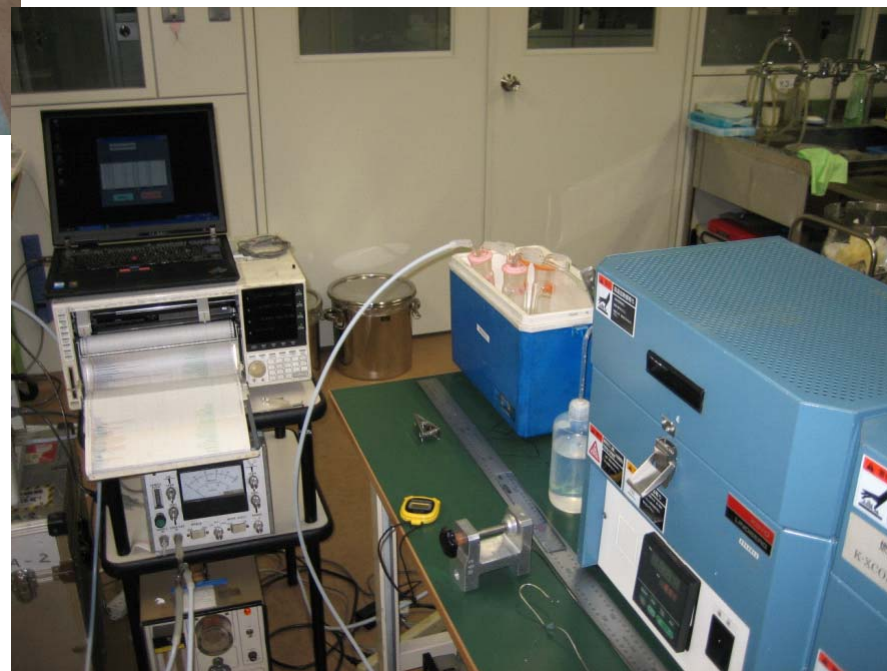
燃焼実験装置と ダイオキシン採取



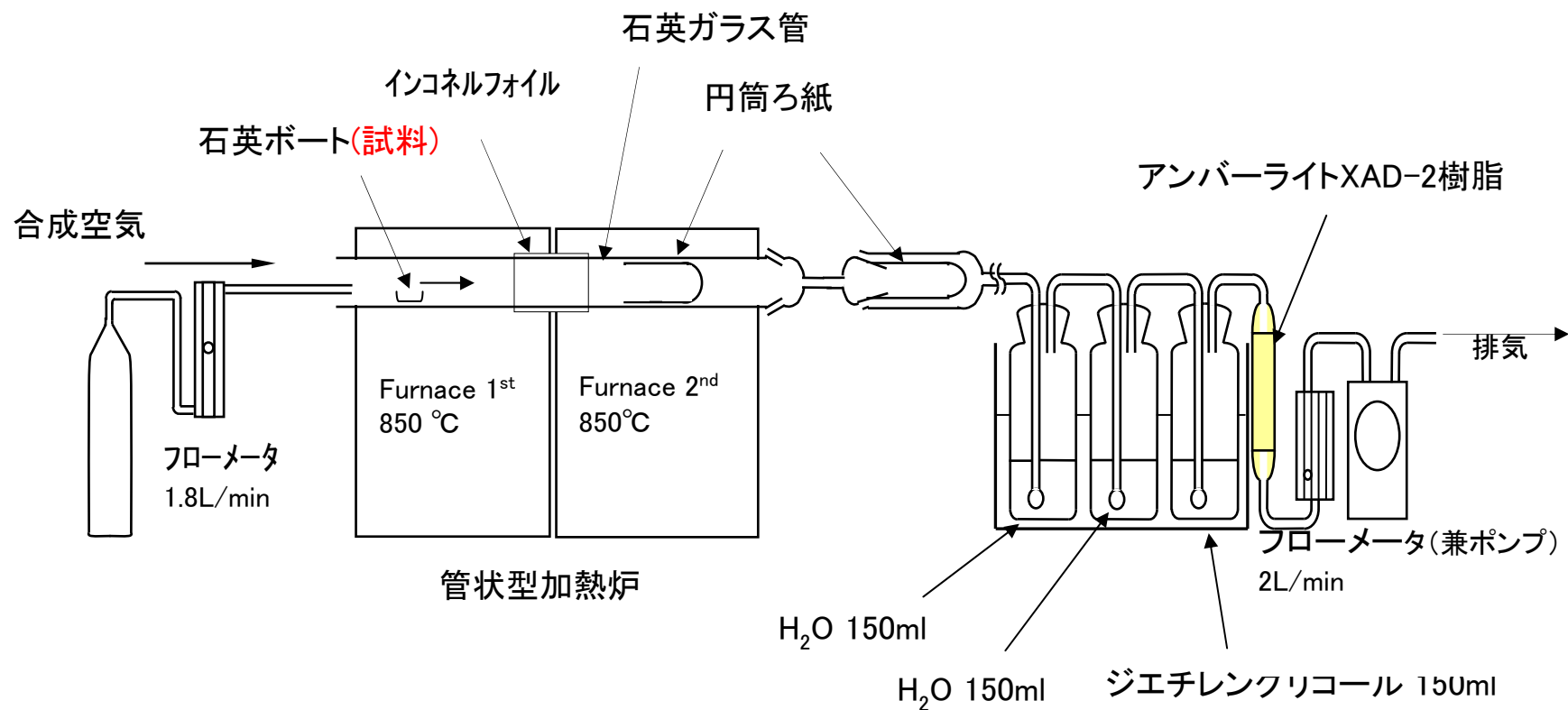
HCL, SO_x 採取



連続モニタリング
酸素・二酸化炭素・一酸化炭素
・窒素酸化物



PSP容器の燃焼実験装置



燃焼実験排ガス採取

燃焼ガスの連続モニタリング

酸素・二酸化炭素・一酸化炭素・窒素酸化物

ダイオキシン類のサンプリング

JIS K 0311「排ガス中のダイオキシン類の測定方法」(2005)

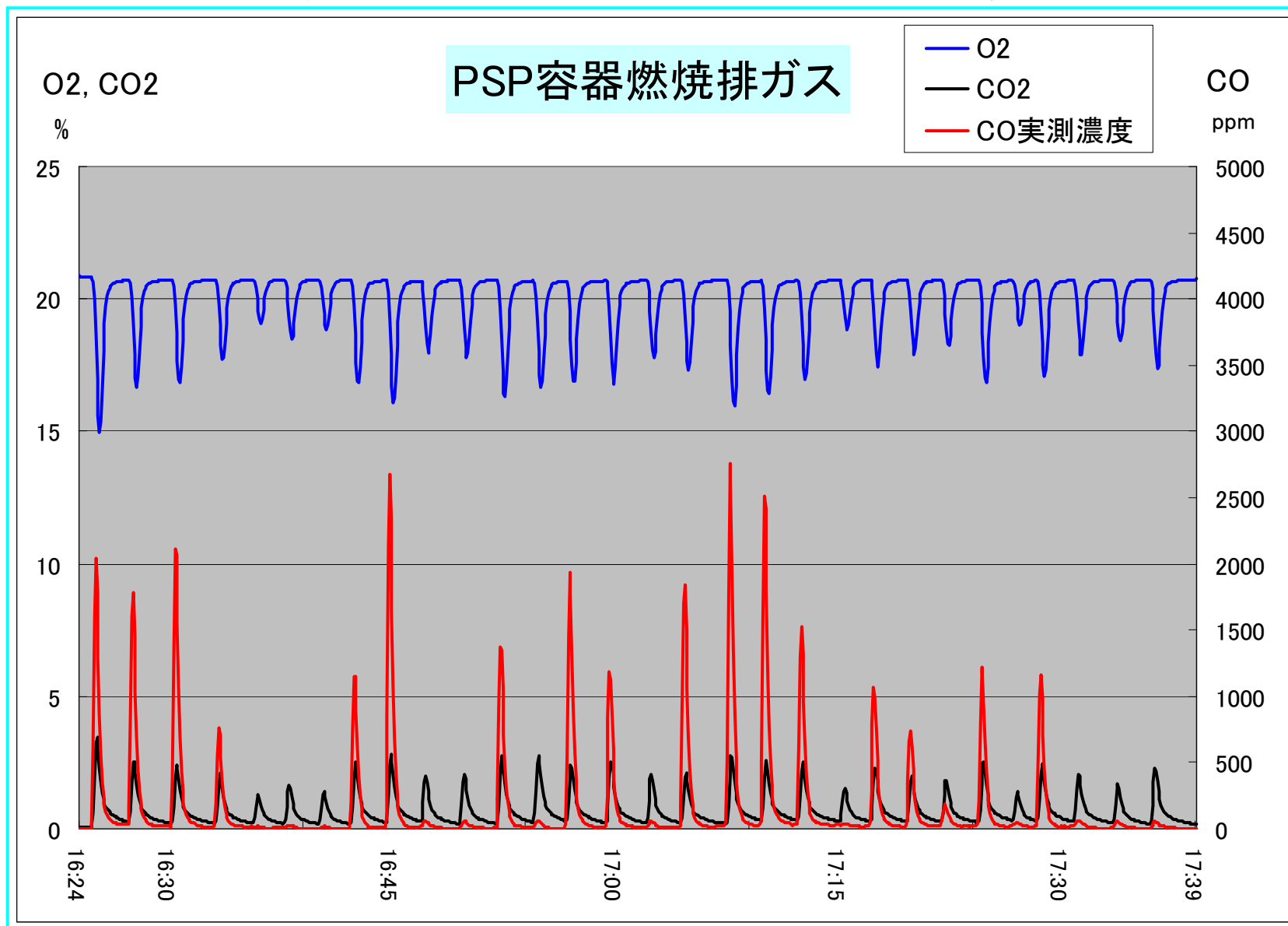
酸素・二酸化炭素・一酸化炭素・窒素酸化物；連続モニタリング
シアン化水素濃度；JIS K 0109 7.1 (1998)

硫黄酸化物濃度；JIS K 0103-7.1 (2005)

塩化水素濃度；JIS K 0107-7.1 (2002)



O₂・CO₂・CO連続モニタリングチャート PSP容器燃焼ガス



30回投入, 約20mg／回, 計0.607g

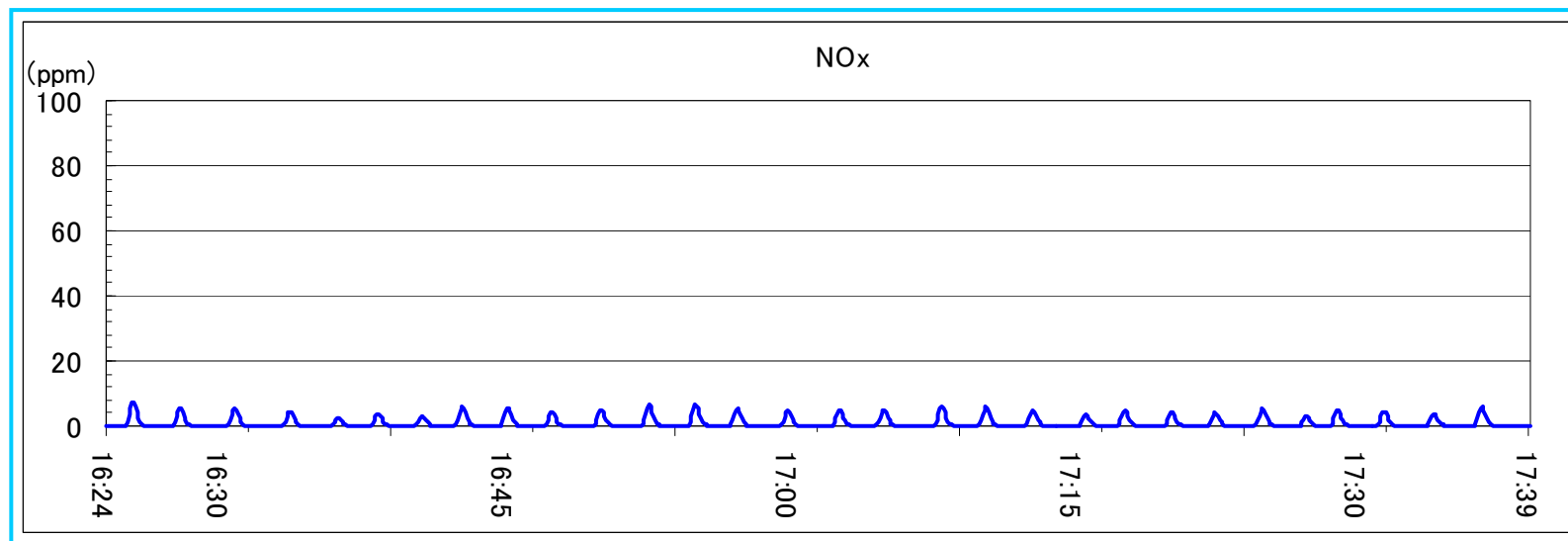


SHIMADZU TECHNO-RESEARCH, Inc.

窒素酸化物 連続モニタリング

NO_x

PSP容器燃焼ガス



PSP容器燃焼試験 CO, NO_x, CO₂, O₂

	測定時刻		CO	NO _x	CO ₂	O ₂
			実測濃度 (ppm)	実測濃度 (ppm)	(%)	(%)
PSP容器 (10.2g)	平成20年1月15日 採取 16:24 ~ 17:39	平均値	170	<5	0.7	20.0
		最大値	2800	7	3.5	20.9
		最小値	<50	<5	<0.2	15.0
		容器1個当 たりの試算 値	CO (mg/個)	NO ₂ とし て (mg/個)	CO ₂ (g/個)	
			500	<25	33	



PSP容器燃焼試験 HCl, SO_x, HCN

	測定時刻		HCl	SO _x	HCN
			(mg/個)	(mg/個)	(mg/個)
				SO ₂ として	
PSP容器	(平成20年1月15日 採取) 10:34 ~ 11:59	容器1個当たりの試算値	<0.5	<0.6	<0.2

※HCl,SO_x及びHCN採取時

PSP容器(10.2g)を16等分したものを試料(0.494g)とし、15片程度に切り分け炉内に投入

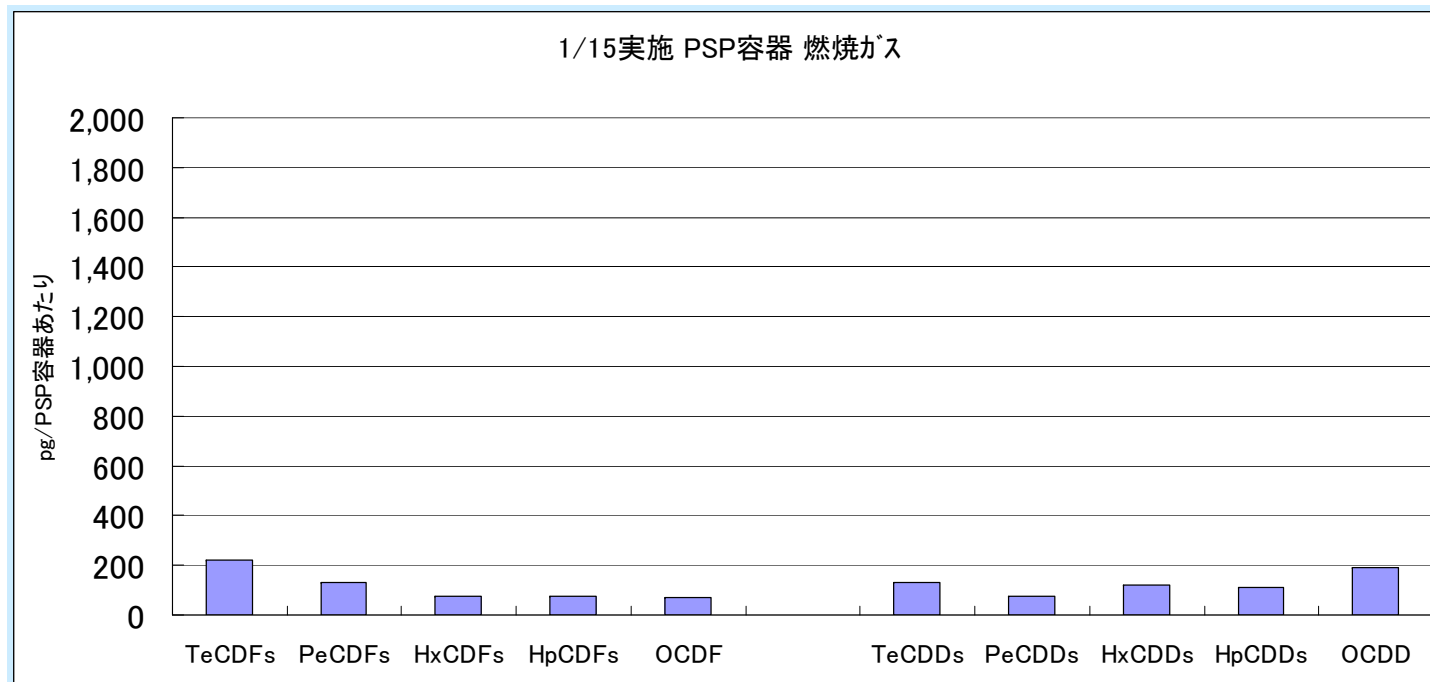
いずれも、HCl,SO_x用とHCN用に等量ずつ分岐して採取



PSP容器燃焼ガス

PCDD/PCDF同族体

PCDD 620pg / 容器あたり
PCDF 570pg / 容器あたり



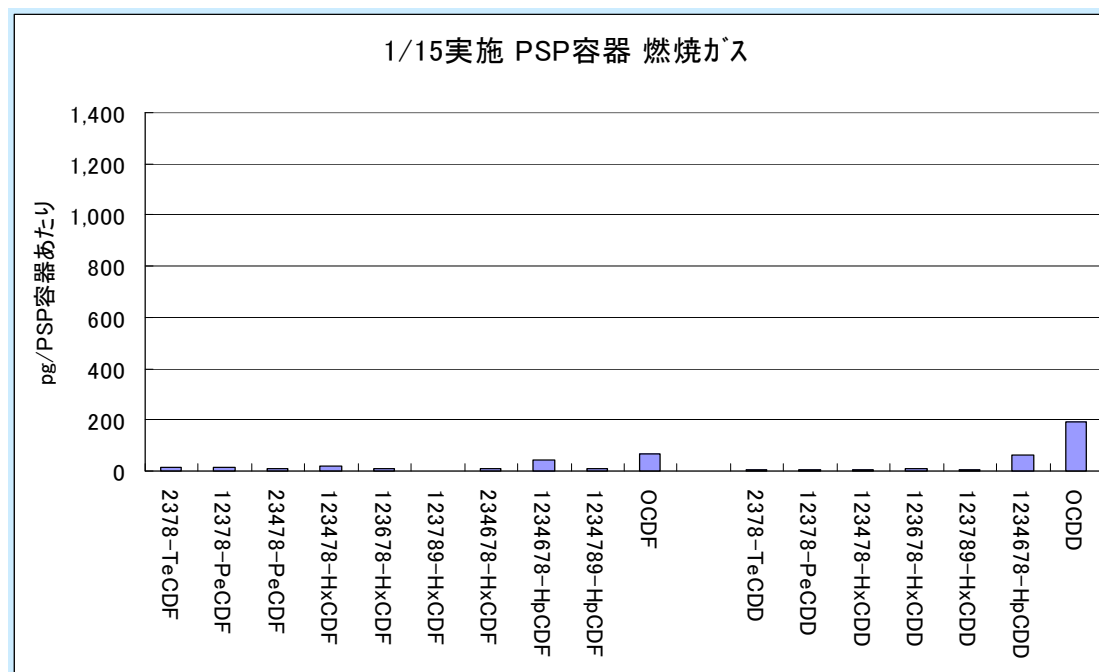
ブランク実験と同等レベル



PSP容器燃焼ガス

ダイオキシン類 26 pg-TEQ / 容器あたり
 PCDD 11pg-TEQ
 PCDF 13pg-TEQ
 7°ラ-PCB 1.9pg-TEQ

PCDD/PCDF毒性対象異性体



ダイオキシン類の生成機構

◆ 前駆体からの有機化学反応による生成(塩素処理含む)

塩素化反応、縮合反応(カップリング反応)、酸化反応

塩素化反応: PCB製造、塩素系農薬製造

縮合反応: クロベンゼン、クロフェノールクロジフェニールエーテルの熱反応

塩素化反応と縮合反応: パルプ製紙工場

酸化反応: PCBからPCDF(カネミライスオイル)

◆ 燃焼による生成

De novo合成: 焼却炉、低温域(300°C程度)での炭素からのダイオキシン合成

不完全燃焼時の粒子状炭素(未燃炭素)、フライアッシュ表面

触媒: 銅、鉄、フライアッシュ、アルミナ **塩素源と炭素源、酸素 触媒 熱**

◆ 熱分解反応による生成

ベンゼン骨格を含む高分子と塩素源



塩化ビニル環境対策協議会、京都大学との共同研究



43

【参考】 PSP容器 26 pg-TEQ / 容器10gあたり

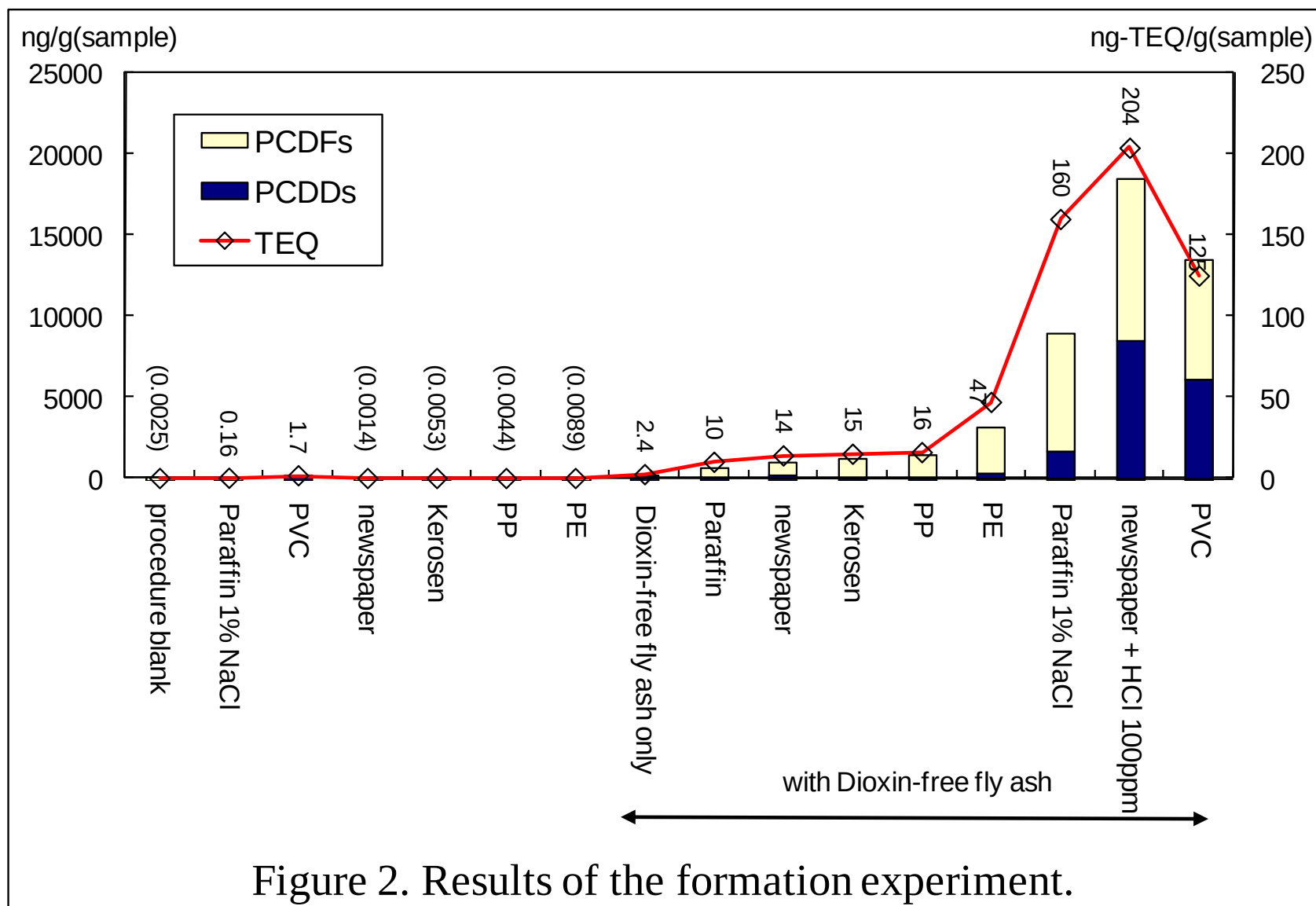
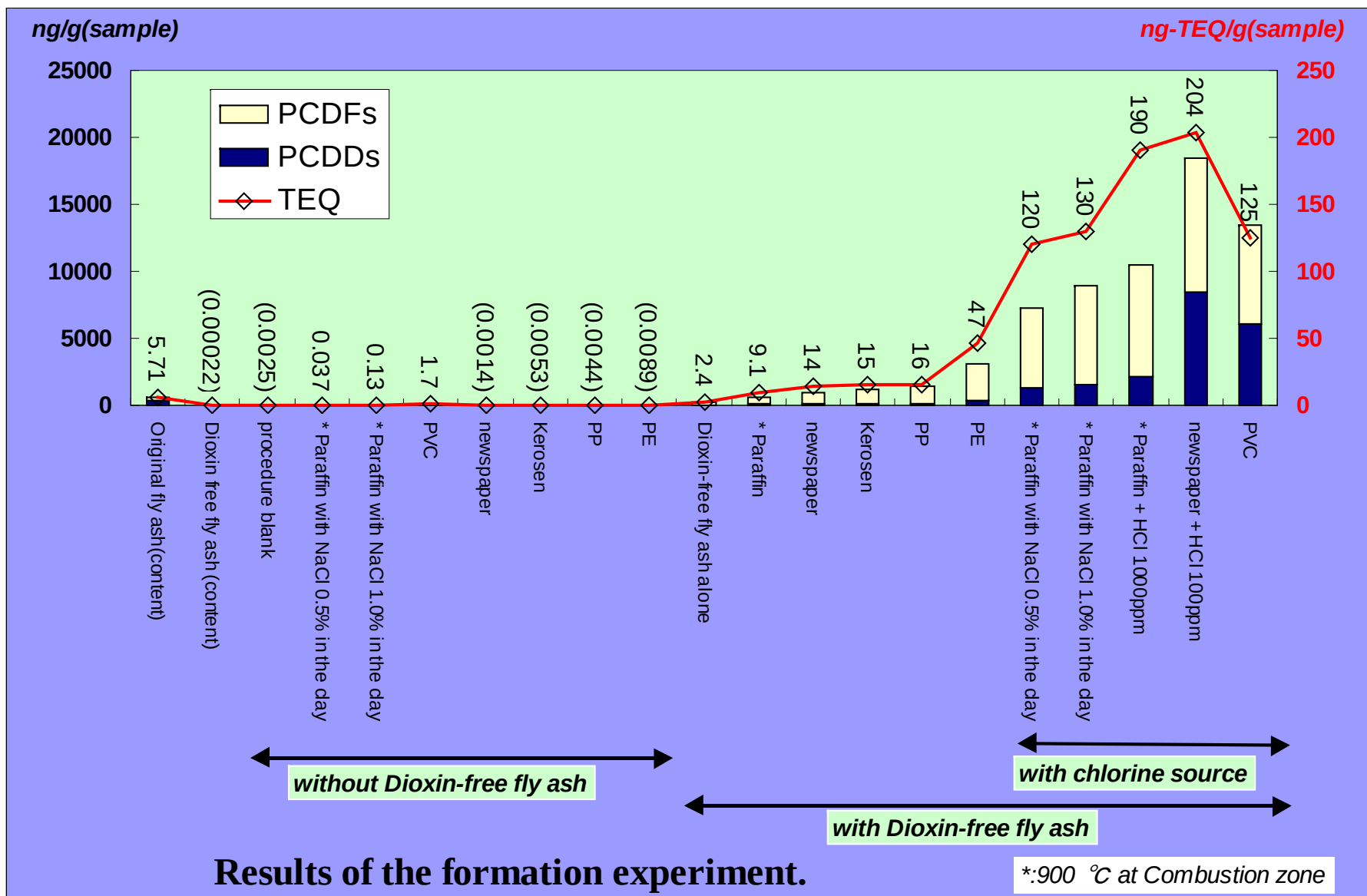


Figure 2. Results of the formation experiment.



Presented at Dioxin'98

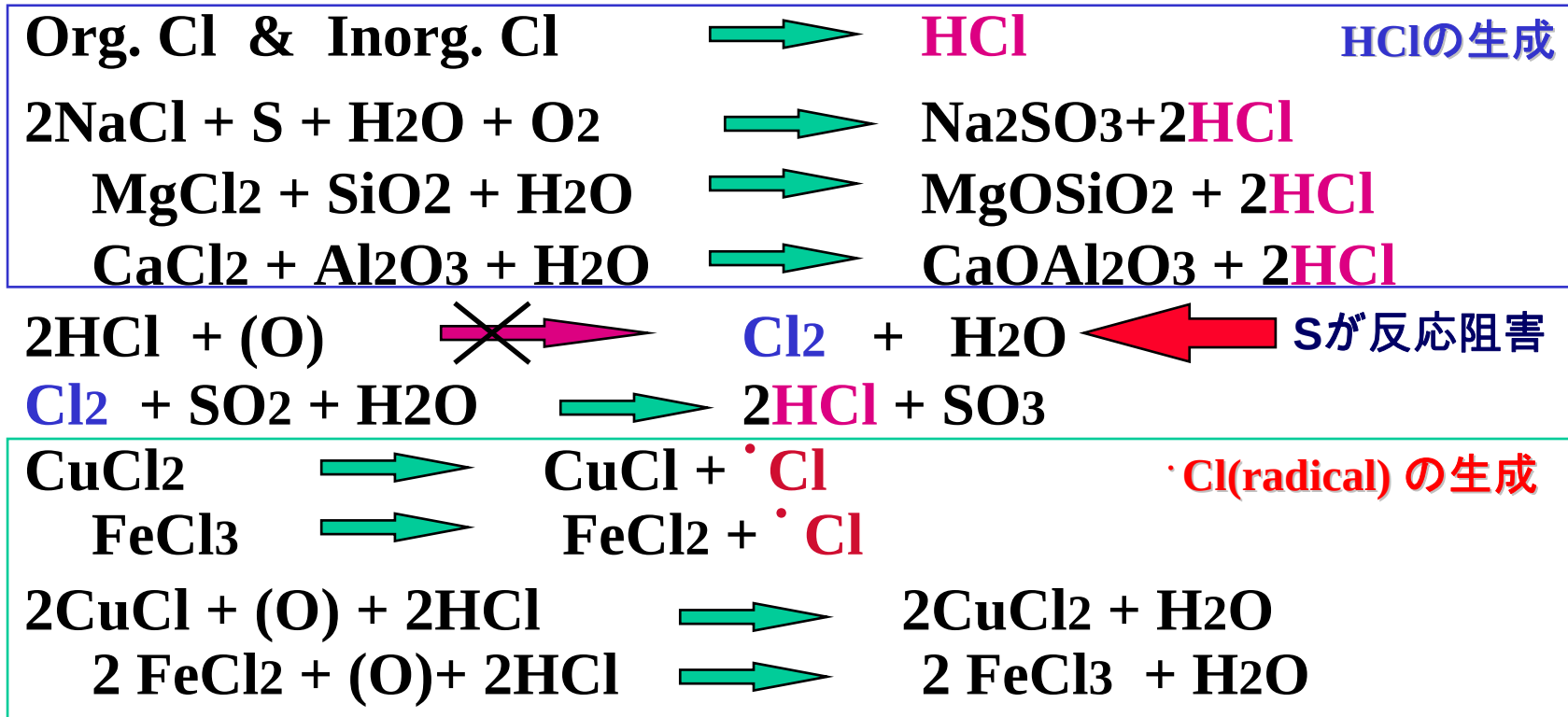


SHIMADZU TECHNO-RESEARCH, Inc.

ダイオキシンフリー飛灰燃焼実験の成果

- ダイオキシンフリーの状態に前処理した飛灰(Dioxin free fly-ash)を用いた飛灰の触媒作用によるダイオキシン類の各種生成実験: 燃焼物組成、塩素源(有機・無機塩素、HCl)、供給ガス組成、微小試料の供給
- 塩素を含まないものを燃焼した場合でも、飛灰の触媒作用により、顕著にダイオキシン類が生成: 塩素源は無機塩素 (第7回環境化学討論会)
- 活性白土(粘土)に付着させた食塩から、燃焼温度以下(300°C)でも塩化水素が発生し、その様な食塩を含むパラフィンからも、Dioxin free fly-ashがあればポリ塩化ビニル(PVC)と同レベルのダイオキシン類が発生 (Dioxin'98)
- 飛灰の触媒作用によってダイオキシン類のみならずCBz、CPh類等塩素化芳香族炭化水素類が顕著に生成 (第8回環境化学討論会)
- 塩素源が無機塩素(NaCl, HCl)、有機塩素(PVC)いずれであっても差異なく同レベルのダイオキシン類を発生する (第8回環境化学討論会)
- ごみ焼却炉中に通常存在する食塩を含む物(厨芥、調味料、焼却灰)や、ごみに混入する事を避け得ない粘土類(カオリン、ベントナイト、川砂)や紙類と接触した食塩を加熱した場合も塩化水素が発生 (第9回環境化学討論会)
- 活性白土に付着した食塩を含むパラフィンを種々の温度で燃焼した場合の、ダイオキシン類、CBz、CPhの生成挙動について報告 (第9回環境化学討論会)

燃焼過程でのHClの生成と 塩素ラジカルの生成



Deacon Reaction (デーコン反応) Oxychlorination

ダイオキシン生成のキーポイント

有機合成過程での生成、塩素化、塩素ラジカルに関与、
燃焼による生成、低温生成

触媒作用を示すものの存在

塩素源と炭素源、酸素 塩化銅、鉄 炭素・活性炭

焼却炉におけるダイオキシン低減のための3T

3T (Temp. 温度、Time 時間、Turbulence 攪拌)

容器の元素成分等 分析結果

元素	含有量 (μg/g)	方法
	PSP容器 (10.2g)	
総発熱量	40900 kJ/kg	JIS M 8814
灰分	0.13 (%)	JIS M 8812 (815°C, 2hr加熱)
C	91.49(%) 99.41(%)	CHN計
H	7.79 (%)	CHN計
N	<0.1 (%)	CHN計
P	<5	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
S	<100	ボンベ燃焼－イオンクロマト分析法
Cl	130	ボンベ燃焼－イオンクロマト分析法
Ti	<10	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
V	<2	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Cr	<2	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Fe	<20	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Ni	<1	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Cu	<10 (N.D.)	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Zn	16	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Zr	<1	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Mo	<5	灰化酸分解－ICP発光分光分析法
Sb	<10	灰化酸分解－ICP発光分光分析法

容器の元素成分等定性分析結果

元素	推定含有量 ($\mu\text{g/g}$)	下限値 ($\mu\text{g/g}$)	元素	推定含有量 ($\mu\text{g/g}$)	下限値 ($\mu\text{g/g}$)
	PSP容器			PSP容器	
Li	N.D.	2	Sr	0.5	0.1
Be	N.D.	0.05	Y	N.D.	0.5
B	N.D.	1	Zr	N.D.	1
Na	5	5	Nb	N.D.	10
Mg	200	0.2	Mo	N.D.	2
Al	N.D.	10	Pd	N.D.	10
Si	–	–	Ag	N.D.	2
P	N.D.	5	Cd	N.D.	1
S	–	–	Sn	N.D.	5
K	N.D.	50	Sb	N.D.	20
Ca	15	0.5	Ba	50	1
Ti	2	1	La	N.D.	2
V	N.D.	1	Ce	N.D.	10
Cr	N.D.	1	Hf	N.D.	5
Mn	N.D.	0.2	Ta	N.D.	10
Fe	10	1	W	N.D.	10
Co	N.D.	2	Pt	N.D.	20
Ni	N.D.	1	Au	N.D.	2
Cu	N.D.	2	Hg	–	–
Zn	15	0.5	Pb	N.D.	10
As	N.D.	20	Bi	N.D.	10
Se	N.D.	10			

PSP容器 C含有量他

PSP ($-C_8H_8-$)_n

C含有量 91.49% 計算値C=92.3% (96/104)

PSP容器の特徴

C含有量が高く、灰分も少ない。

紙製容器に比べるとシンプルで無機元素や不純物も少ないと判断される。



PSP容器 CO, CO₂とCの収支

		CO	CO ₂
		実測濃度 (ppm)	(%)
PSP容器 (10.2g)	平均値	170	0.7
	最大値	2800	3.5
	最小値	<50	<0.2
	容器1個 当たりの 試算値	CO (g/個)	CO ₂ (g/個)
		0.5	33

PSP容器 炭素含有量 91.49% CHN計
PSP (-C₈H₈-)_n 計算値 C=92.3% (96/104)

CO+CO₂ガス中 C量の比較評価

PSP容器(10.2g)の燃焼ガスCO+CO₂中のCの量
 $0.5 \times 12/28 + 33 \times 12/44 = 9.2(\text{g})$

PSP容器から燃焼ガスCO+CO₂中のCへの変換量
 $9.2 \div (10.2 \times 91.49\%) = 98.586 \%$

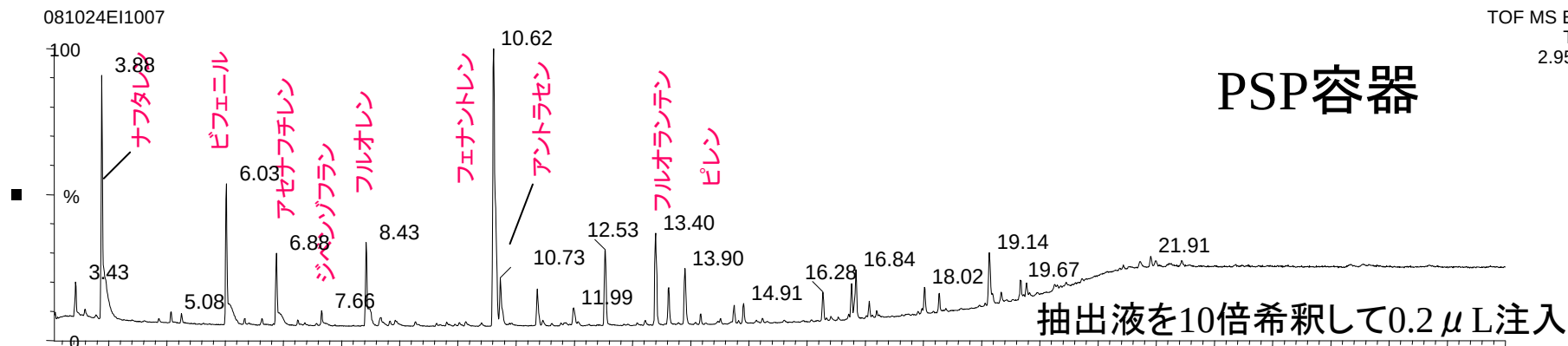


燃焼ガス粗抽出液のGC-MS定性(スキャン分析)

24-Oct-2008 15:01:13

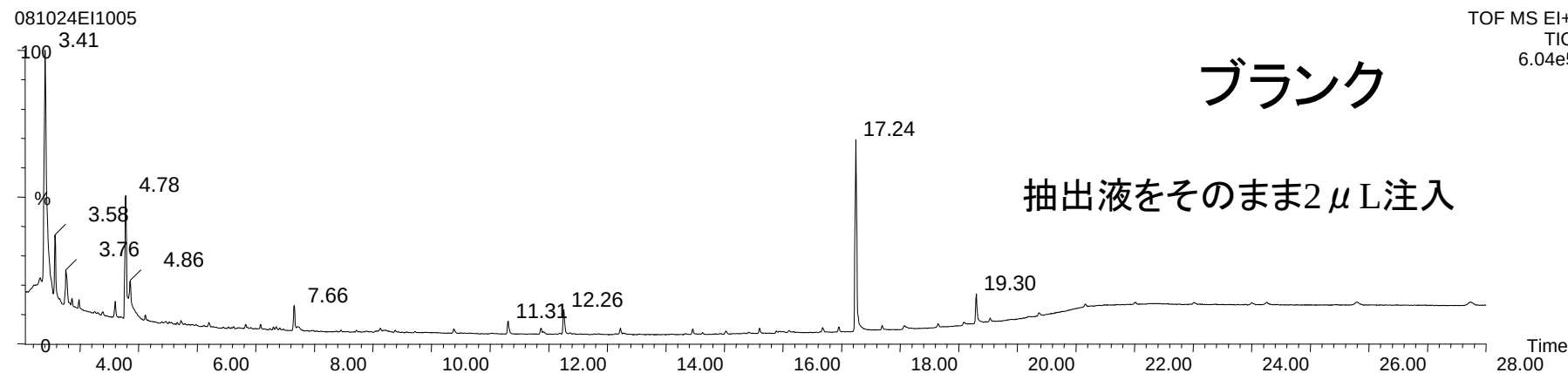
TOF MS EI+
TIC
2.95e5

PSP容器

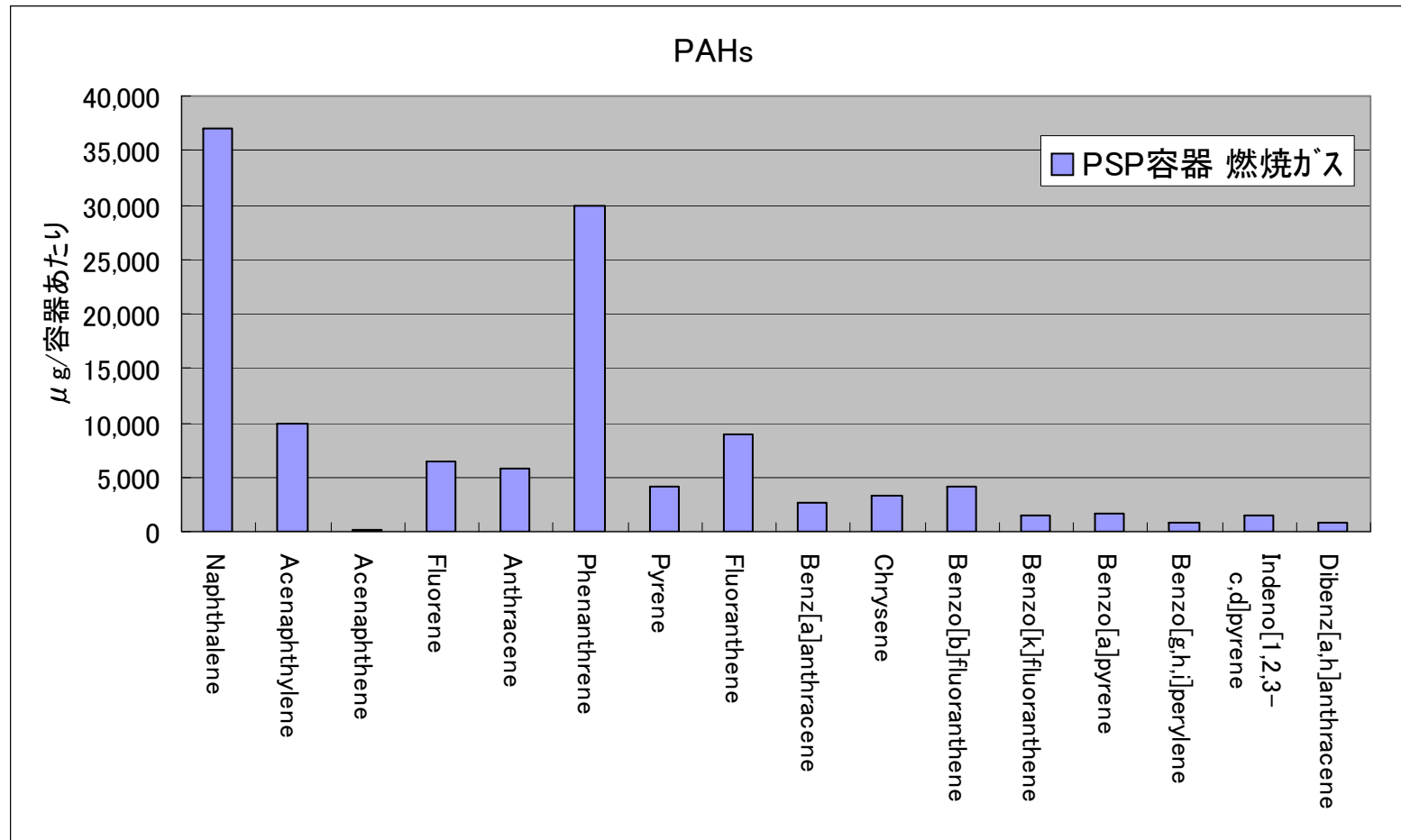


TOF MS EI+
TIC
6.04e5

ブランク

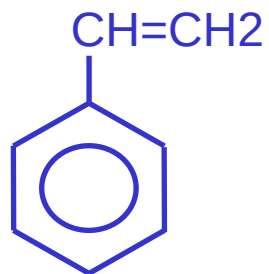


燃焼ガス粗抽出液の多環芳香族炭化水素(PAHs)

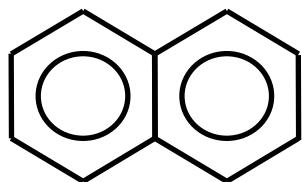


PSPはポリスチレンをベースとしているため燃焼状態によってはPAHsが生成しやすい⇒より完全燃焼を目指せば低減化の対応は可能

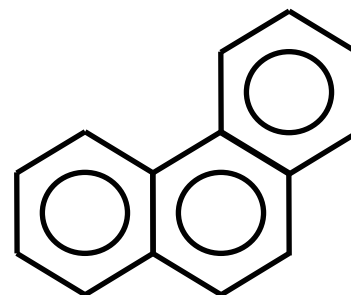




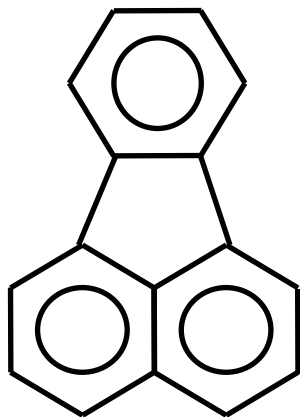
Styrene



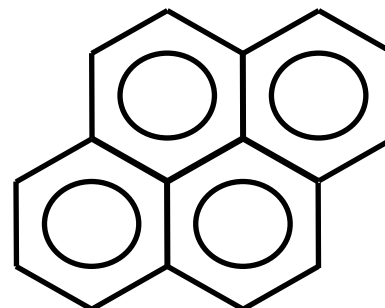
Naphthalene



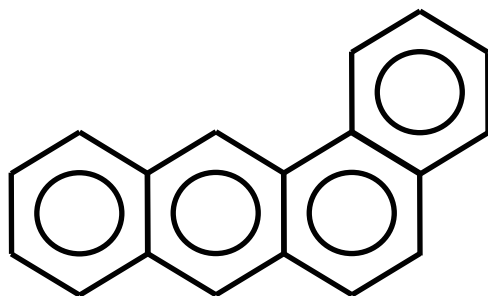
Phenanthrene



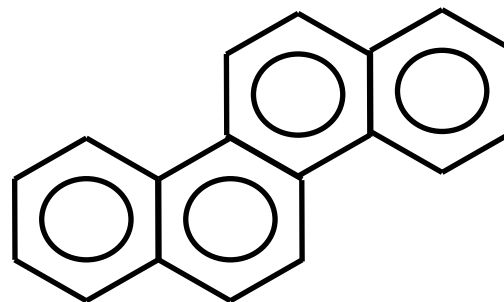
Fluoranthene



Pyrene



Benz[a]anthracene



Chrysene

確認された主な多環芳香族炭化水素(PAHs)など



結果のまとめ

- シアン化水素・硫黄酸化物・塩化水素およびダイオキシン類濃度：不完全燃焼による影響も考えられる。
- ダイオキシン類濃度：PSP容器については、試料を入れないブランク実験と同様の低いレベル。
- 材料中の元素分析：
PSP容器では微量元素は少ない。一般の紙容器で多くの無機元素が確認される。印刷部由来（顔量） Ti, Cr
- 燃焼ガス粗抽出液の多環芳香族炭化水素(PAHs)分析結果：
PSP容器でPAHsが高い傾向であった。これはPSPはポリスチレンをベースとしているため燃焼状態によってはPAHsが生成しやすいためと推察されるが、より完全燃焼では低減化の対応は可能である

結果のまとめとコメント

ダイオキシンには毒性の強い成分も存在するが、通常の生活環境では生命の危険にさらされるようなことはまず無い

ダイオキシンが生成するには炭素源(有機物)と塩素源(塩など)と温度が必要

最近の焼却炉(新設炉)では極めて厳しい基準、技術的にも十分対応可能

非制御での燃焼、野焼きに注意→ダイオキシン関連物質やそれ以外の成分

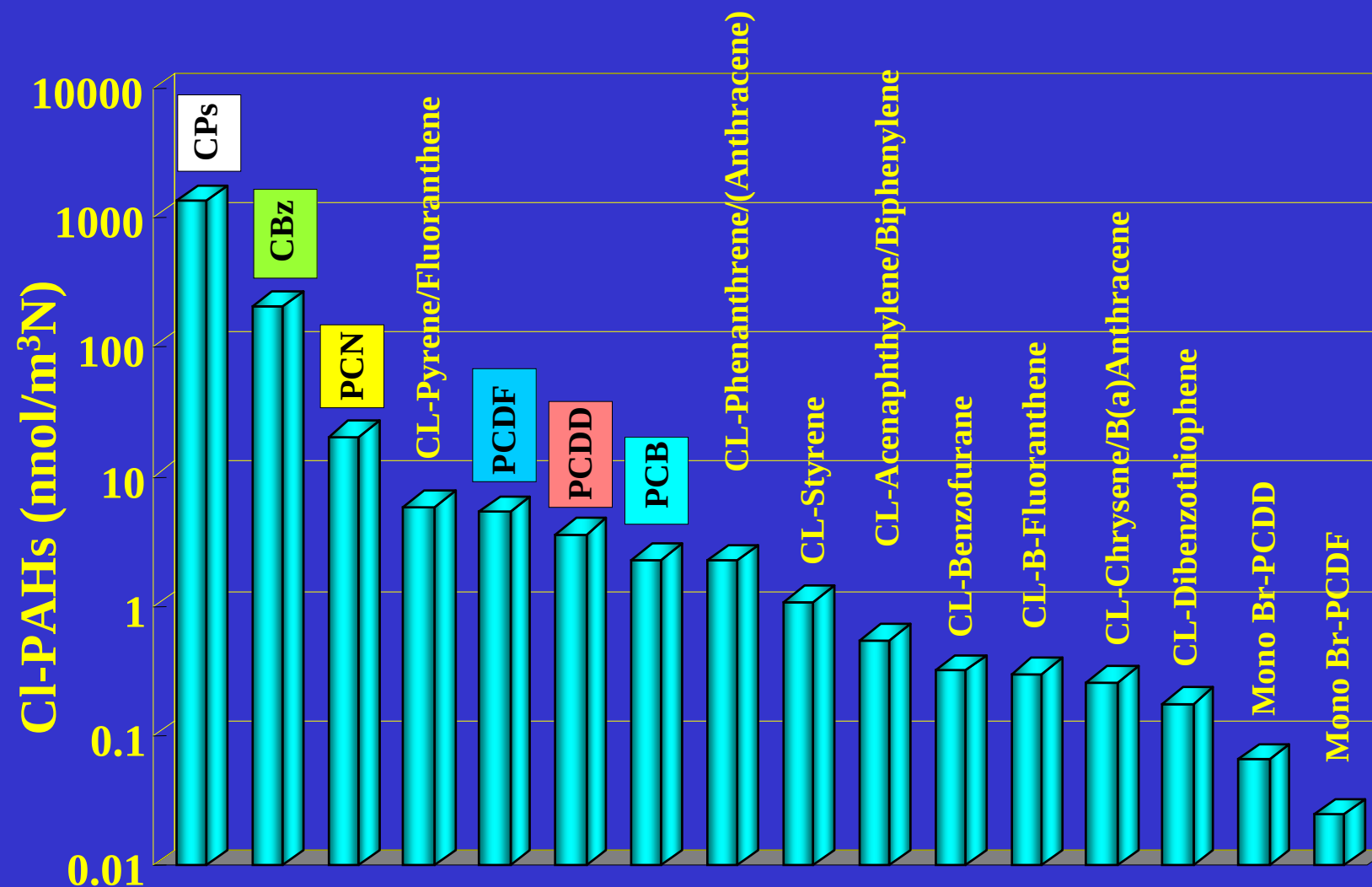
マスコミで過去に大きく騒がれた事態→焼却炉の改善、環境の改善には貢献した

歴史的にも人類は太古から火を使用

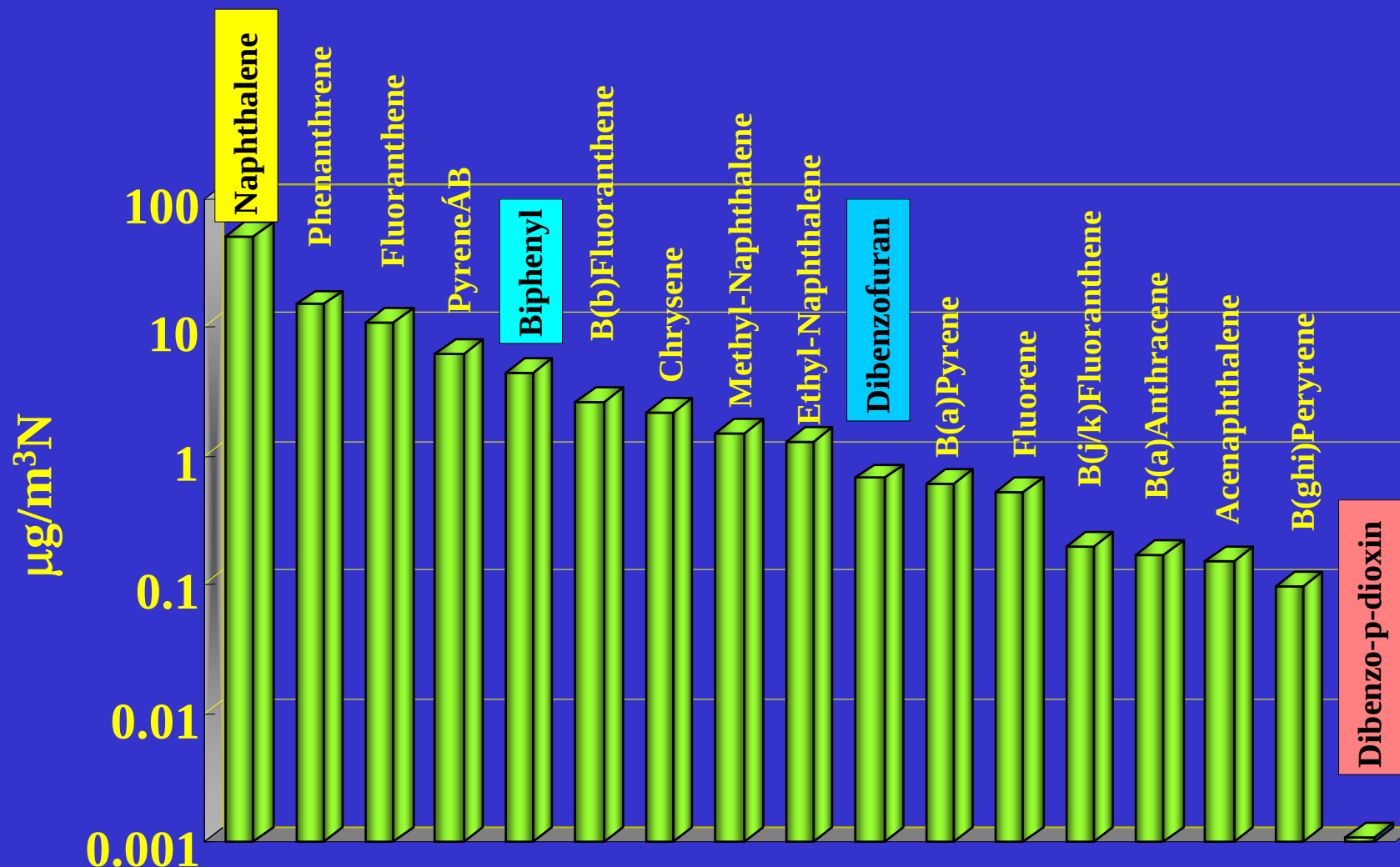
日常生活の中で調理での火の使用 ウナギ屋、焼き肉屋、焼鳥屋、近隣の住民も無事、タバコの煙……????

PSPでブランクレベルのダイオキシンが発生したが、そのレベルでは強い急性毒性や慢性毒性として人体に影響が発現するようなレベルではまったく無いと言える。

廃棄物の燃焼に伴い生成する 微量有機ハロゲン化合物



廃棄物の燃焼に伴い生成する 多環芳香族炭化水素類



微量有機ハロゲン化合物の構造



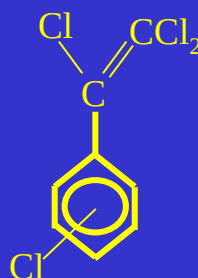
CBzs

Chlorobenzenes



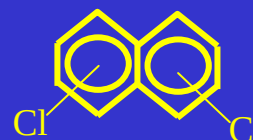
CPhs

Chlorophenol



PCSs

Chlorostyrenes



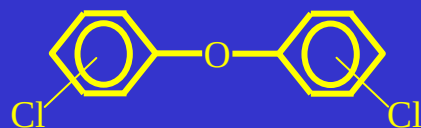
PCNs

Chloro Naphthalenes



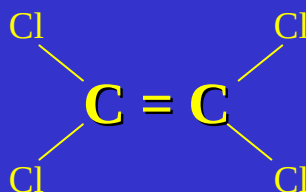
PCBs

Chloro Biphenyls

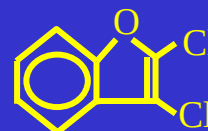


PCDPEs

Diphenyl Ethers

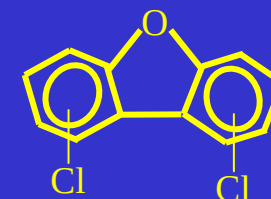


Tetrachloroethylene



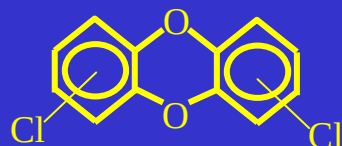
PCBFs

Benzofurans



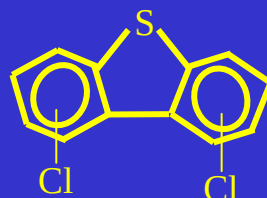
PCDFs

Dibenzofurans



PCDDs

Dibenzo-p-dioxins



PCDTs

Dibenzothiophene

その他
Chlorinated PAHs



燃焼に伴うダイオキシン類発生 に関する基礎研究(その1)

(株)島津テクノリサーチ

(正)○高菅 卓三・梅津令士・井上毅

塩化ビニル環境対策協議会

(正)牧野哲哉・坪田勝也・(正)小沼忠

研究の目的・背景(過去の報告)

ダイオキシンフリーの状態に前処理した飛灰(Dioxin free fly-ash)を用いた飛灰の触媒作用によるダイオキシン類の各種生成実験: 燃焼物組成、塩素源(有機・無機塩素、HCl)、供給ガス組成、微小試料の供給

塩素を含まないものを燃焼した場合でも、飛灰の触媒作用により、顕著にダイオキシン類が生成: 塩素源は無機塩素
(第7回環境化学討論会)

活性白土(粘土)に付着させた食塩から、燃焼温度以下(300℃)でも塩化水素が発生し、その様な食塩を含むパラフィンからも、Dioxin free fly-ashがあればポリ塩化ビニル(PVC)と同レベルのダイオキシン類が発生 (Dioxin'98)



飛灰の触媒作用によってダイオキシン類のみならずCBz、CPh類等塩素化芳香族炭化水素類が顕著に生成

(第8回環境化学討論会)

塩素源が無機塩素(NaCl, HCl)、有機塩素(PVC)いずれであっても差異なく同レベルのダイオキシン類を発生する

(第8回環境化学討論会)

ごみ焼却炉中に通常存在する食塩を含む物(厨芥、調味料、焼却灰)や、ごみに混入する事を避け得ない粘土類(カオリン、ベントナイト、川砂)や紙類と接触した食塩を加熱した場合も塩化水素が発生

(第9回環境化学討論会)

活性白土に付着した食塩を含むパラフィンを種々の温度で燃焼した場合の、ダイオキシン類、CBz、CPhの生成挙動について報告

(第9回環境化学討論会)

報告の概要

食品中の食塩から塩化水素(HCl)が発生する
事の確認

塩素を僅か(40ppm)しか含まないポリオレフィン系フィルムでも、食品中の食塩が付着した状態で燃焼すれば、ダイオキシン類が顕著に発生する事を、ラボ実験により確認した。

厨芥、ウスターソースの加熱(900℃)で発生したHCl

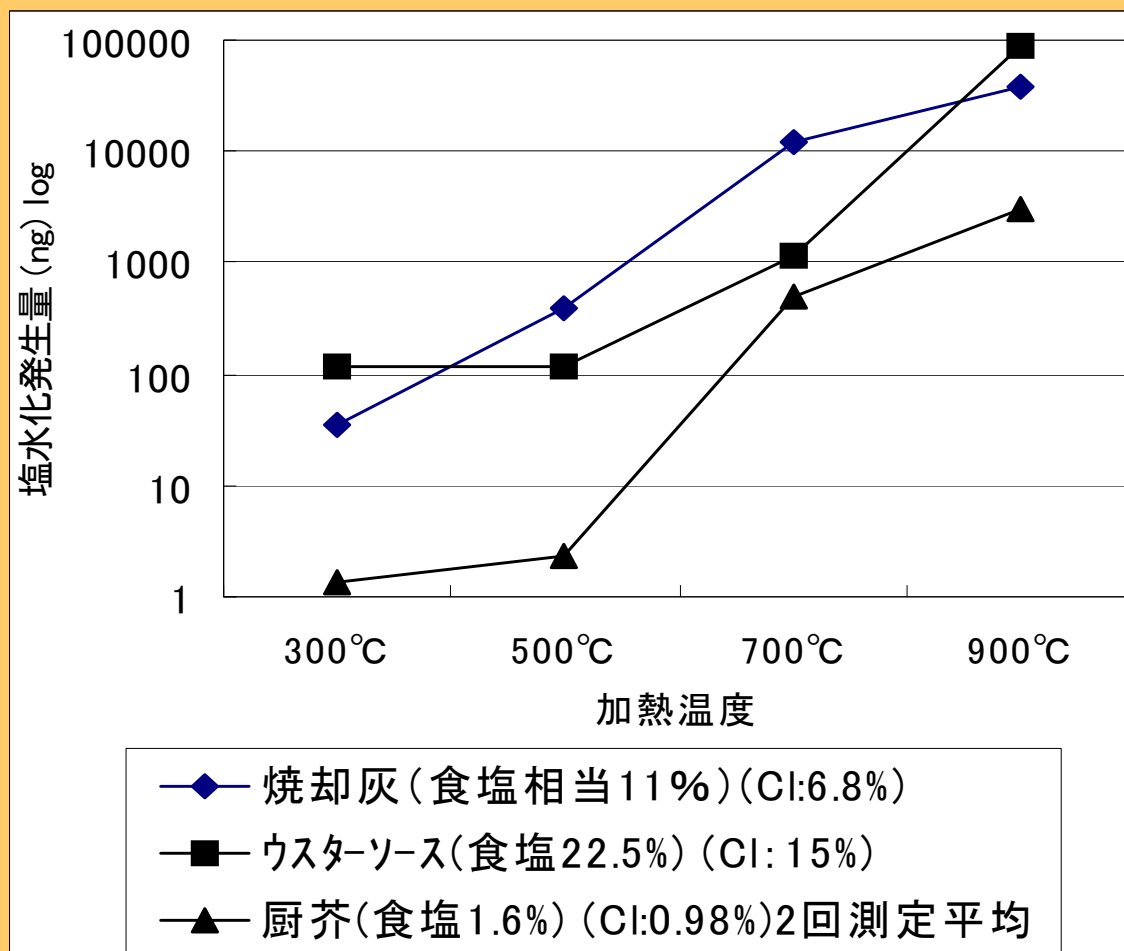
厨芥、ウスターソース(乾燥後)の加熱(900℃)で発生したHCl量

	Cl含有 量(%)	Na含有量 (%)	HCl発生 量(μ g/g)	変換率 (%)
ウスターソー ス	15	12	86900	56
厨芥(n=1 / 2)	0.98 / 0.98	0.55 / 0.55	3045 / 2958	30 / 29

厨芥から発生したHCl約3000 μ g/gは、一般ごみ焼却炉の排ガス中HCl濃度に換算すると約300pmに相当する

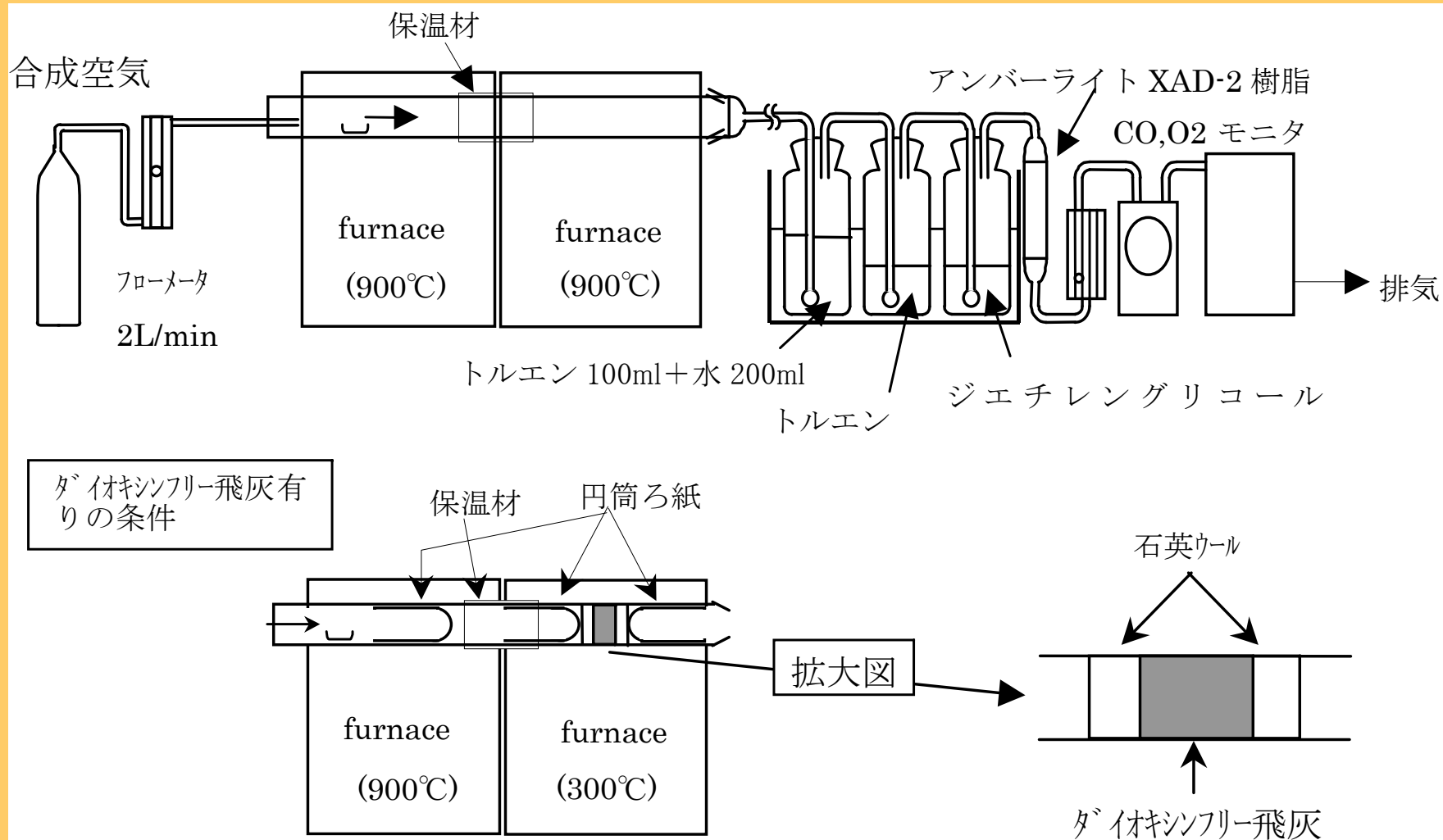


試料1gを各温度にて1時間加熱して発生する塩化水素量



厨芥、ウスターソースからは、アミノ酸中の硫黄が燃えて出来る硫黄酸化物との反応で塩化水素が発生すると考えられる。900°Cでは、その約30%が塩化水素に変わった。

実験装置 ポリエチレンフィルムの燃焼実験



ダイオキシン類発生の主要なメカニズム

焼却炉内では、焼却物に含まれる塩素は、無機塩素・有機塩素であ
れ、加熱、燃焼により、一旦、塩化水素になった後、飛灰(ダスト)
の触媒作用により、芳香族炭化水素と反応し塩素化芳香族炭化
水素を生成し、その一部がダイオキシン類である。

ダイオキシン類の生成要因

- ポリエチレン系フィルム単独の場合：炭素連鎖の熱分解、燃焼
過程で、豊富に芳香族炭化水素類を発生するが、塩素源が希
薄⇒生成抑制
- ソース単独の場合：塩素源は豊富にあるが、炭素連鎖に乏しく
芳香族炭化水素の発生が少ない⇒生成抑制
- ソース付きポリエチレン系フィルムではフィルムからの芳香族炭
化水素と、ソース中の塩素源とが反応し、相乗的にダイオキシ
ン類を発生させたものと推測

ソース付ポリエチレン系フィルムは、飛灰の有無に関わらず、異性体分布が酷似

芳香族炭化水素類の塩素化反応機構が同じである事を強く示唆

素材自体に塩素を含まないから焼却の際にはダイオキシン類を発生しないとの判断は誤っている

素材に塩素を含まないとしても、塩分の付着を避け得ないものは安易な焼却はすべきではない

飛灰の触媒作用としてDeacon反応が指示

飛灰が存在しない場合は、次の平行反応によって発生した塩素ラジカルが反応したと考えれば両者の異性体分布が一致する事がうなずける



「ダイオキシン類未規制発生源調査検討会」

平成12年10月設置 座長：浦野紘平 横浜国立大学大学院教授

担体付き触媒の製造に係る施設：担体付き触媒の製造（塩素又は塩素化合物を使用するものに限る。）の用に供する焼成炉から発生するガスを処理する施設のうち、廃ガス洗淨施設

使用済みの担体付き触媒からの金属の回収に係る施設：担体付き触媒（使用済みのものに限る。）からの金属の回収（ソーダ灰を添加して焙焼炉で処理する場合及びアルカリにより抽出する場合であって、かつ、焙焼炉で処理しない場合を除く。）の用に供する施設のうち、・ろ過施設・精製施設・廃ガス洗淨施設

フロン類の破壊に係る施設：フロン類（特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律施行令（平成6年政令第308号）別表1の項、3の項及び6の項に掲げる特定物質をいう。）の破壊（フロン類をプラズマを用いて破壊する方法その他環境省令で定める方法に限る。＊）の用に供する施設のうち、・プラズマ反応施設・廃ガス洗淨施設・湿式集じん施設

神奈川県環境科学センター

未規制発生源からのダイオキシン類の発生実態

平成13年度に藤沢市内の引地川の支流である一色川でダイオキシン類の環境基準を超える地点が確認された。

原因究明のためダイオキシン類発生源の追跡調査を行ったところ、ダイオキシン法の規制対象外事業所の排水からダイオキシン類が検出され、継続して排出されていることが明らかになった。

そこで、発生源となっている事業所の作業工程を把握するとともにダイオキシン類の発生要因の解明を行ったところ半田付け等加熱を伴う工程においてダイオキシン類の発生していることが判明した。

実験室内においてダイオキシン類の発生要因について検討したところ、ダイオキシン類の生成量は使用している金属の種類やフラックスの組成に大きく影響されることがわかった。

特に、鉄または銅、芳香族化合物および塩化物イオンが共存する場合、多量のダイオキシン類が発生することが分かった。

<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/center/gakkai/kensi4.htm>

未規制発生源からのダイオキシン類の発生実態 ○加藤陽一, 飯田勝彦(神奈川県環境科学センター)

第28回環境・公害研究合同発表会要旨(平成16年6月2日開催)

当該事業所は熱交換器製造事業所で、ダイオキシン法の規制対象外の事業所

銅や鉄の部品を半田付けにより組み立てている工程の排出水および排ガスからダイオキシン類が検出された。

半田付け工程では、部品表面の洗浄と熔融半田を均一に広げる事を目的として「フラックス」と呼ばれる有機酸、アミンやアミド類、無機酸、無機塩および脱脂のための界面活性剤の混合水溶液が使用されている。

我々は、このフラックスが熱分解する際に銅など金属の影響でダイオキシン類が生成すると考え、その要因の解明を試みた。

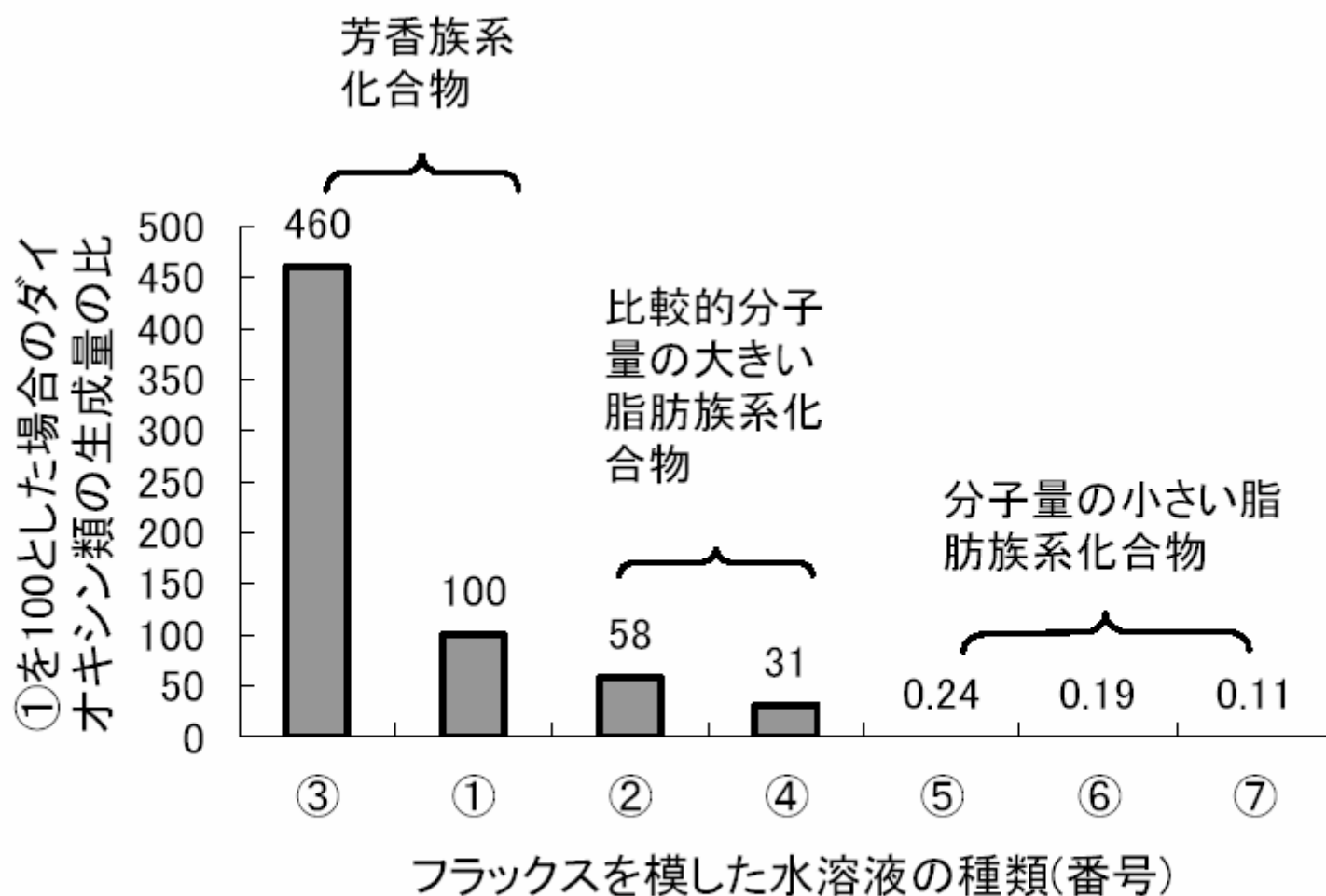


図3 フラックスを模した試験水溶液によるダイオキシン類(TEQ換算)の生成量の比

実験結果から、鉄や銅など一般的に使用される金属および亜鉛、スズ、鉛など半田として使用される金属の存在下でダイオキシン類が生成することが分かった

特に、鉄によるダイオキシン類生成は、銅の5 倍にも達した。また、亜鉛で銅の約1 / 5，スズ、鉛で銅の約1 / 20 のダイオキシン類が生成していた

このことからポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルのような有機化合物と、塩化物イオンの存在する条件で半田付け工程を行うことにより、ダイオキシン類が生成することが分かった

有機化合物と塩化物イオンを含む水溶液が鉄や銅、半田等の金属と共に加熱されることにより、ダイオキシン類が生成した

③ は安息香酸として, ① はポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテルとして, 共に芳香族化合物を含む。この場合のダイオキシン類生成量が最も多い

次に生成量が多いのが② と④ であり, ② はポリオキシエチレン(23) ラウリルエーテルとして, ④ はステアリン酸として比較的分子量の大きい脂肪族化合物(ステアリン酸で $MW = 284.49$)を含む。この場合は, 有機物が熱分解する際に, その一部がベンゼン核を生成することによりダイオキシン類となることが考えられる

⑤, ⑥, ⑦ は、エチルアミンとシュウ酸の低分子量有機化合物(エチルアミンで $MW = 45.08$)を含んでいる。この場合は, 熱分解をしてもベンゼン核を生成することなく速やかにガス化してしまうため, ダイオキシン類はほとんど生成しないと考えられる

半田付け等加熱を伴う工程において, ダイオキシン類の生成量は, 使用している金属の種類やフラックスの組成に大きく影響されることがわかった

特に, 鉄や銅, 芳香族化合物および塩化物イオンが共存する場合, 多量のダイオキシン類が発生することが分かった



島津テクノロジー 進化し続けるダイオキシン類をはじめ めとした極微量物質分析体勢

進化し続けるダイオキシン類をはじめとした極微量物質分析体勢
ダイオキシン類をはじめとした極微量物質のHRMS分析は日本
で 初期(1983年)から取り組み

当社の高精度高感度分析はダイオキシンだけではありません
何でも対応可能な分析機関(どんな種類、質問、問い合わせにも応じ
ます)

豊富な人材、設備、実績(11台のGC-HRMSやLC-MS/MS)(ダ
イオキシン類約11000検体/年)

国内外の著名な研究者、大学、研究所、各省庁、企業、学会との
ネットワーク・共同研究多数

学会発表多数(その内容は斬新かつ緻密で他の追随を許さない)

国際学会での座長も務める

独立した研究体制



分析試験所認定と品質保証体制

品質方針“分析事業所として世界のトップレベルの技術を維持し、お客様が満足する品質を全員の努力で提供しよう”

ISO/IEC17025（JIS Q 17025）ダイオキシン類の12項目の測定・分析に関して、日本化学試験所認定機構[JCLA]より認定取得

ISO/9001

特定計量証明事業者 認定制度（MLAP）平成14年6月25日第一回目のMLAPの審査に合格し、（独）製品評価技術基盤機構から特定計量証明事業者として認定（登録番号／京都府 特定濃度第4001号）

「環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格に対する受注資格審査」平成19年度前期受注資格審査に2項目（野生生物、水生生物）追加合格し、現在、血液を含む16項目について平成19年度、20年度の資格を有します

環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の「外部精度管理」として、クロスチェック、技能試験への参加等をし、スウェーデンÖrebro大が主催する国際クロスチェックには初回から現在まで連続参加、「環境分析統一精度管理」（環境省）、「ISO/IECガイド 43-1に基づく技能試験」（日本分析化学会）の他、種々のクロスチェックに参加し、全てにわたり中央値を維持

ISO/IEC 17025の認定取得 (平成14年4月) 平成18年4月再審査

ISO/IEC 17025(JIS Q 17025)

株式会社 島津テクノリサーチ

認定番号 : JCLA24

認定分野 : 試験対象分野／環境

試験項目

排ガス、環境大気、環境水、工業用水・工場排水、水道原水・浄水、土壌、ばいじん・焼却灰、燃え殻、底質、水生生物、食品、作業環境、血液のダイオキシン類測定

環境省が実施するダイオキシン類の 請負調査の受注資格に対する受注資格審査

平成19年度、20年度の資格を有します。 21年度は以降申請中
一般環境大気、公共用水域水質、地下水質、土壌、底質、野生生物、水生生物、排出ガス、排出水、焼却灰、その他の燃え殻及びばいじん、血液、食事試料、水道原水及び浄水、母乳、食品、作業環境



独自開発データベースシステム による業務進捗管理

大量の試料とデータの管理を目的に、当社独自開発のデータベースシステムにより受注から報告までのすべての過程の情報を詳細に管理できるシステムを構築し、なお進化中

対象物質：ダイオキシン類, PCB, POPs, PBDE, PBB, PCN, PAH, CBz, CPh, Br-DXN

試料分析状況 抽出記録 前処理記録 Analysis Log 全GCデータ データ
処理状況 今日からの指定日速報データ 昨日までの指定日速報データ 指
定日速報情報 指定日速報物件

進捗状況 受注情報(依頼主と媒体名) 指定日(Fax速報指定日) 修正速報日
試料修正速報日 受注番号-枝番 試料情報(依頼主、試料名、採取日) 抽
出方法 試料量 抽出日 抽出担当者 前処理番号 分析項目 精製方法 分
取量 前処理(精製)日 前処理(精製)担当者 (GC-MS) Run Name GC-
MS分析 装置名 GC-MS分析 使用カラム GC-MS分析日 GC-MS分析 担
当者 分析メモ データ処理状況 データ処理日 データ処理担当者