

15 ダイオキシン類特論

(平成 25 年度)

試験時間 13:00~14:15(途中退出不可)

答案用紙記入上の注意事項

この試験はコンピューターで採点しますので、答案用紙に記入する際には、記入方法を間違えないように特に注意してください。以下に答案用紙記入上の注意事項を記しますから、よく読んでください。

(1) 答案用紙には氏名、受験番号を記入することになりますが、受験番号はそのままコンピューターで読み取りますので、受験番号の各桁の下の欄に示す該当数字をマークしてください。

(2) 記入例

受験番号 1300102479

氏名 日本太郎

このような場合には、次のように記入してください。

氏名	日本太郎								
受 験 番 号									
1	3	0	0	1	0	2	4	7	9
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	<input checked="" type="checkbox"/>	(2)	(2)	(2)
(3)	<input checked="" type="checkbox"/>	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	<input checked="" type="checkbox"/>	(4)	(4)
(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)
(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)
(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	<input checked="" type="checkbox"/>	(7)
(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	(9)	<input checked="" type="checkbox"/>
(0)	(0)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(0)	<input checked="" type="checkbox"/>	(0)	(0)	(0)	(0)

(3) 試験は、多肢選択方式の五者択一式で、解答は、1問につき1個だけ選んでください。したがって、1問につき2個以上選択した場合には、その問については零点になります。

(4) 答案の採点は、コンピューターを利用して行いますから、解答の作成に当たっては、次の点に注意してください。

① 解答は、次の例にならって、答案用紙の所定の欄に記入してください。

(記入例)

問 次のうち、日本の首都はどれか。

(1) 京 都 (2) 名 古 屋 (3) 大 阪 (4) 東 京 (5) 福 岡

答案用紙には、下記のように正解と思う欄の枠内を HB 又は B の鉛筆でマークしてください。

[1] [2] [3] [5]

② マークする場合、[]の枠いっぱいには、はみ出さないように のようにしてください。

③ 記入を訂正する場合には「良質の消しゴム」でよく消してください。

④ 答案用紙は、折り曲げたり汚したりしないでください。

以上の記入方法の指示に従わない場合には採点されませんので、特に注意してください。

この試験では、物質名などについて略語を一部使用しています。略語表は裏表紙の裏面にあります。

問1 燃焼に関する記述中、(ア)～(ウ)の [] の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

ダイオキシン類生成に関わる燃焼は、その多くが廃棄物中やスクラップ中の [(ア)] の燃焼であり、一般に固体燃料の燃焼として分類される燃焼過程の一種である。

固体燃料の燃焼は、大きく分けて分解燃焼、 [(イ)] 燃焼などの4種類に分類できる。分解燃焼は、燃料が加熱により熱分解し、揮発しやすい成分が表面より離れた所で火炎を形成する。熱分解により揮発分が放出されると炭素が残る。この残留した炭素を [(ウ)] と呼ぶことがある。

[(イ)] 燃焼では、熱分解温度が低いために、発生する分解生成物が着火せずにそのまま放出される。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) |
|---------|-----|-----|-----|
| (1) 油脂分 | いぶり | タール | タール |
| (2) 油脂分 | 表面 | タール | タール |
| (3) 有機物 | 蒸発 | タール | タール |
| (4) 有機物 | いぶり | チャー | チャー |
| (5) 有機物 | 表面 | チャー | チャー |

問2 バグフィルターに関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) ダストを、ろ布上に堆積したダスト層で捕集する。
- (2) ダスト平均粒子径の大きい方が集じん率は高くなる。
- (3) ダストの捕集と払い落としを繰り返しながら運転する。
- (4) 集じん率は払い落とし直後には低下するが、払い落とし回数が増えると低下の幅は小さくなる。
- (5) ダスト層は、空隙率が80～85%程度と多くの細孔を持つ堆積層である。

問3 スクラバーに関する記述中、(ア)～(ウ)の [] の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

スクラバーは、 [(ア)] を捕集媒体とする集じんの形式である。捕集媒体の多くは気流中や壁面上に [(イ)] ので、含じんガスからの微粒子の捕集だけでなく、捕集媒体 [(ウ)] しなければならない。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) |
|-------------|--------|------|------|
| (1) 充填物 | 固定される | を定期的 | に交換 |
| (2) 粉体 | 付着する | の払い | 落としを |
| (3) 金網など | 設置される | を適切な | 形状に |
| (4) 液滴や液膜など | 静止できない | も分離 | |
| (5) 吸着剤 | 堆積する | を系外 | に排出 |

問4 触媒処理に関する記述中、(ア)～(イ)の [] の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

ダイオキシン類の分解率は反応温度に依存し、反応温度が [(ア)] なるに従って高い分解率が得られる。また、SV値が大きくなるほど触媒と排ガスの接触時間は [(イ)] なり、分解率は [(ウ)] する。触媒反応器に充填する触媒量を増加させると、分解率は [(イ)] する。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) | (イ) |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| (1) 高く | 短く | 低下 | 低下 | |
| (2) 低く | 短く | 向上 | 低下 | |
| (3) 低く | 長く | 向上 | 低下 | |
| (4) 高く | 長く | 向上 | 向上 | |
| (5) 高く | 短く | 低下 | 向上 | |

問5 活性炭による吸着の駆動力に関する記述中、(ア)～(ウ)の の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

吸着の駆動力は、 (ア) 性の活性炭表面における (イ) や水素結合などの比較的弱い力によると考えられる。ダイオキシン類は (ウ) 性が強いので、吸着しやすいと考えられる。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) |
|--------|------------|-----|-----|
| (1) 疎水 | ファンデルワールス力 | 親水 | 親水 |
| (2) 疎水 | 共有結合 | 親水 | 親水 |
| (3) 疎水 | ファンデルワールス力 | 疎水 | 疎水 |
| (4) 親水 | 共有結合 | 疎水 | 疎水 |
| (5) 親水 | ファンデルワールス力 | 親水 | 親水 |

問6 吸着処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 粉末活性炭の煙道注入量は、通常 $50 \sim 200 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ 程度である。
- (2) 煙道に注入された粉末活性炭は、フライアッシュとともに排出される。
- (3) 吸着塔は、ペレット状又は粒状の活性炭を充填する形式が多い。
- (4) 使用済み活性炭は、焼却炉に投入して燃焼させ、ダイオキシン類の分解を図ることがある。
- (5) 新しく調製された活性炭の発火点は $140 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

問7 鉄鉱石焼結工程の排ガスに関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 単位配合原料当たりの排ガス発生量は、通常 $1000 \text{ m}^3/\text{t}$ 以上である。
- (2) 排ガス中の CO_2 は、主にコークス燃焼や石灰石の熱分解により生成したものである。
- (3) 排ガス温度は、着火後すぐに $50 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ で安定し、焼成完了直前に $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ まで上昇する。
- (4) 排ガス中のダイオキシン類濃度は、PCDDs よりも PCDFs が高い。
- (5) 排ガス中のダイオキシン類全体に対するコプラナー PCB の毒性等価濃度比は、 $30 \sim 50 \%$ の範囲にある。

問8 製鋼用電気炉に関する記述として、正しいものはどれか。

- (1) 排ガス中の PCDFs は、六塩素化物よりも八塩素化物の濃度が高い。
- (2) 排ガス中のコプラナー PCB の TEQ 濃度は、PCDDs と PCDFs の和とほぼ同等である。
- (3) 操業は連続的に行われるため、炉内温度や排ガス温度はほとんど変動しない。
- (4) 排ガスの集じん装置は、バグフィルターが一般的である。
- (5) 集じん装置入口の温度が高いと、集じん後の排ガス中ダイオキシン類濃度が低い傾向がある。

問9 亜鉛回収用の各種炉とその説明の組合せとして、誤っているものはどれか。

(各種炉)	(説明)
(1) 還元炉(溶鉱炉)	電気炉ダスト、還元剤、フラックスを混合して作製した団鉱を装入し、還元剤の高温燃焼で形成した還元雰囲気により、酸化亜鉛を還元する。
(2) 揮発炉(ロータリーキルン)	電気炉ダストをバーナーとは反対側から装入し、1200℃程度まで加熱し、不純物などを揮発除去する。
(3) 焼結炉(ドワイトロイド形)	揮発炉で処理した焼成鉱を粉コークス及び返鉱と混合し、アップドラフト方式で焼結する。
(4) 蒸留炉(抵抗電気炉)	粗酸化亜鉛と焼結鉱を炉頂から装入し、焼結鉱を発熱体として昇温することにより、亜鉛を揮発させる。
(5) 精製炉(ロータリーキルン)	還元炉の集じん装置で捕集した粗酸化亜鉛を、酸化性雰囲気下、1000～1100℃で処理する。

問10 アルミニウム合金製造用溶解炉に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) スクラップを680～750℃程度の溶湯中に投入し、溶解する。
- (2) ドロスの分離及び不純物除去のため、粉体状フラックスや塩素ガスを使用する。
- (3) アルミニウムスクラップには塗料、油分、樹脂などが混入している場合が多く、これらが塩化水素の発生源となる。
- (4) 燃料として、重油及び再生重油などが使用される。
- (5) 主に使用されるフラックスは、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの水酸化物である。

問11 凝集沈殿に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

凝集沈殿では、0.001～1μmの大きさの粒子が処理の対象となり、凝集の過程は、粒子表面の荷電中和による不安定化と、不安定化した粒子を架橋作用により粗大化させるフロック化に大別される。不安定化のためには、一般的に高分子凝集剤が用いられている。

問12 清澄ろ過及び膜ろ過に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 清澄ろ過では、捕捉される粒子の大きさはろ材の空隙の大きさに比べてはるかに小さい。
- (2) 清澄ろ過では、凝集性のないコロイド粒子を除去できる。
- (3) 精密ろ過では、ミクロンオーダーの懸濁物や細菌等を除去できる。
- (4) 限外ろ過では、サブミクロン領域のコロイドや高分子物質を除去できる。
- (5) 逆浸透膜では、溶存態ダイオキシン類を除去できる。

問13 生物的手法による排水処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 活性汚泥法は、最終沈殿や膜ろ過などと組み合わせることにより、水中のほとんどのダイオキシン類を除去できる。
- (2) 活性汚泥法によるダイオキシン類の処理に当たっては、BOD汚泥負荷と汚泥容積指標(SVI)を良好な値に保持することが特に重要である。
- (3) 正常な活性汚泥のSVIは50～150 mL/gの範囲にあり、200 mL/gを超えると汚泥のバルキングが起きるおそれがある。
- (4) 生物膜法では、処理水の透明度は活性汚泥法よりも優れている。
- (5) 嫌気性処理では、排水などに含まれる有機物を嫌気性細菌によってメタンや二酸化炭素に還元分解する。

問14 酸化による排水処理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 促進酸化処理法では、OH ラジカルなどの活性酸素を発生させる。
- (2) ダイオキシン類と OH ラジカルの反応速度定数は大きいので、反応装置のコンパクト化が可能である。
- (3) O₃/H₂O₂ 併用処理法では、被処理水の pH を中性付近にする必要がある。
- (4) 二酸化チタンなどの光触媒では、価電子帯の電子が有機物を酸化する。
- (5) 酸化マンガン(II)触媒を用いたオゾン酸化法では、溶存オゾンが酸化マンガン(II)に接触するとラジカルが発生し、ダイオキシン類を酸化分解する。

問15 塩化ビニルモノマー製造施設に関する記述中、(ア)～(ウ)の の中に挿入すべき語句の組合せとして、正しいものはどれか。

塩化ビニルモノマーは、直接塩素化法で二塩化エチレンを作り、これを熱分解して製造する方法が一般的であるが、この工程とともにエチレンに (ア) と酸素(空気)を反応させて二塩化エチレンを得る酸化塩素化工程が併設されているプラントが多い。酸化塩素化工程では、温度 (イ) °C の条件下で反応させるが、系内には炭素、塩素などが共存し、反応触媒には通常 (ウ) を使用するため、副反応の結果ダイオキシン類が生成する。

- | | (ア) | (イ) | (ウ) |
|-----|------|---------|-----|
| (1) | 塩化水素 | 250～300 | 塩化鉄 |
| (2) | 塩素 | 300～350 | 塩化銅 |
| (3) | 塩化水素 | 250～300 | 塩化銅 |
| (4) | 塩素 | 300～350 | 塩化鉄 |
| (5) | 塩素 | 250～300 | 塩化鉄 |

問16 塩化揮発法による亜鉛回収工程に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

受け入れた主原料を、塩化剤とともに還元炉⁽¹⁾で処理することにより不純物を除去する。不純物を除去した焼成鉱⁽²⁾は粉コークス⁽²⁾と混合して焼結炉⁽³⁾で焼結し、塊⁽³⁾コークスとともに蒸留炉⁽⁴⁾に装入して亜鉛を還元揮発させる。還元揮発した亜鉛蒸気⁽⁴⁾を再酸化⁽⁵⁾し、集じん機で捕集する。

問17 排ガス試料採取装置の条件として、誤っているものはどれか。

- (1) 測定点の排ガス流速に対して相対誤差 -10～+10%の範囲内で、等速吸引による試料ガスの採取が可能である。
- (2) ダイオキシン類について十分な捕集率がある。
- (3) ダイオキシン類の二次生成、分解などが起こらない。
- (4) 試料採取後から抽出操作を行うまでの操作において、ダイオキシン類の損失がない。
- (5) 採取装置のダストなどによる汚染及び試料採取中に現場の大気の混入がない。

問18 排水試料採取に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 試料容器は、特に断らない限りガラス製のものを使用する。
- (2) 試料容器にはゴム栓を用いる。
- (3) 試料水による容器の洗浄は行わない。
- (4) 採水器にはガラス製、ステンレス鋼製などを用いる。
- (5) 採水した試料は、試料容器に空間が残るように入れ、密栓する。

問19 抽出液量 200 mL のうち 100 mL を分取し、最終検液量 30 μ L、GC/MS 注入量 2 μ L、TeCDD の「測定方法の検出下限」が 0.08 pg の場合、「試料ガスにおける検出下限」0.0008 ng/m³(0 °C, 101.325 kPa) を得るために必要な標準状態における試料ガス採取量(m³)はおおよそいくらか。

- (1) 1.0 (2) 2.0 (3) 2.5 (4) 3.0 (5) 4.0

問20 前処理のクリーンアップ操作名と主な効果の組合せとして、誤っているものはどれか。

(操作名)	(主な効果)
(1) 硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	PCDDs, PCDFs, コプラナー PCB の分離精製
(2) アルミナカラムクロマトグラフ操作	有機塩素化合物の除去
(3) 高速液体クロマトグラフ操作	PCDDs, PCDFs, コプラナー PCB の分離精製
(4) 活性炭カラムクロマトグラフ操作	PCDDs, PCDFs, コプラナー PCB の分離精製
(5) ジメチルスルホキシド(DMSO)分配処理操作	脂肪族炭化水素などの低極性物質の除去

問21 クリーンアップスパイク用内標準物質の添加に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) 排ガス試料では、各捕集部の試料に添加する。
- (2) 排水試料では、ろ過、抽出操作前の試料に添加する。
- (3) 試料中のダイオキシン類濃度が定量範囲を超えてしまうことが予想される場合には、添加量を増やしてもよい。
- (4) PCDDs, PCDFs については、少なくとも塩素数ごとに 2, 3, 7, 8-位塩素置換体を最低 1 種類ずつ添加する。
- (5) コプラナー PCB については、ノンオルト体のコプラナー PCB を 1 種類添加する。

問22 ダイオキシン類の GC/MS 分析に関する記述中、下線を付した箇所のうち、誤っているものはどれか。

試料の測定では、検量線作成用標準液の一つ以上を選び、 RRF_{cs} 及び RRF_{rs} を求める。これらの相対感度が、検量線作成時の RRF_{cs} 及び RRF_{rs} に対して、 RRF_{cs} については $\pm 10\%$ 以内、 RRF_{rs} については $\pm 30\%$ 以内であれば、検量線作成時の相対感度を用いて測定を行う。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が 1 日に $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上変動しないことを確認する。

問23 酸素濃度 12 % に換算した排ガス試料の 2, 3, 7, 8-TeCDD 濃度(ng/m^3 (0 °C, 101.325 kPa)) はおよそいくらか。ただし、測定値は以下のとおりとする。

抽出液全量中の 2, 3, 7, 8-TeCDD の量 (ng) : 12
空試験での 2, 3, 7, 8-TeCDD の量 (ng) : 0
試料ガスの採取量 (0 °C, 101.325 kPa) (m^3) : 3.0
排ガス中の酸素濃度 (%) : 16

(1) 1.8 (2) 2.7 (3) 3.6 (4) 7.2 (5) 14.4

問24 JIS によるダイオキシン類の測定結果の報告に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) PCDDs 及び PCDFs の濃度の測定結果の表示には、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体の濃度、四塩素化物～八塩素化物の同族体濃度、それらの総和を記載する。
- (2) 測定結果の表示では、試料における検出下限及び定量下限も明記する。
- (3) TEQ の算出において特に指定がない場合は、定量下限以上の値と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままその値を使用する。
- (4) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字 2 桁として表す。
- (5) 検出下限については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 1 桁として表示する。

問25 JIS によるダイオキシン類測定精度管理に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (1) サンプルングスパイク内標準物質の回収率が 70 ~ 130 % の範囲内でない場合には、その原因を調査し、改善後、再度試料ガスの採取を行う。
- (2) コプラナー PCB に対する装置の検出下限を 0.5 μg 以下にする。
- (3) 試料ガスにおける検出下限は、評価しなければならない濃度の 1/30 以下でなければならない。
- (4) トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも 3 試料以上行う。
- (5) 二重測定では、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体及びコプラナー PCB で定量下限以上の検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の ± 30 % 以内であることを確認する。

略 語 表

略 語	用 語
2, 3, 7, 8-TeCDD	2, 3, 7, 8-テトラクロロ(四塩化)ジベンゾ-パラ-ジオキシン
GC/MS	ガスクロマトグラフ質量分析計
PCDDs	ポリクロロ(ポリ塩化)ジベンゾ-パラ-ジオキシン
PCDFs	ポリクロロ(ポリ塩化)ジベンゾフラン
RRF_{cs}	測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度
RRF_{rs}	クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度
TeCDDs	テトラクロロ(四塩化)ジベンゾ-パラ-ジオキシン
TeCDFs	テトラクロロ(四塩化)ジベンゾフラン
TEQ	毒性等量, 等価換算毒性量
コプラナー PCB	コプラナーポリ塩化ビフェニル