

## &lt; 論文 &gt;

# 焼却排ガス中ダイオキシン類低減管理への有機ハロゲン 化合物濃度総括測定値の適用

Application of Summary Organic Halogens for The Management of  
Dioxins in Flue Gas

川本克也<sup>1</sup>，今泉隆志<sup>2</sup>，藤吉秀昭<sup>3</sup>，田中勝<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 独立行政法人国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター/つくば市小野川 16-2

<sup>2</sup> 関東学院大学大学院工学研究科/横浜市金沢区六浦東 1-53

<sup>3</sup> 財団法人日本環境衛生センター環境工学部/川崎市川崎区四谷上町 10-6

<sup>4</sup> 岡山大学大学院自然科学研究科/岡山市津島中 3-3-1

Katsuya Kawamoto<sup>1</sup>, Takashi Imaizumi<sup>2</sup>, Hideaki Fujiyoshi<sup>3</sup>, Masaru Tanaka<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Material Cycles and Waste Management, National Institute for Environmental  
Studies / 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305-8506 Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University

/ 1-50-1 Mitsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501 Japan

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Japan Environmental Sanitation Center

/ 11-15 Yotsuyakami-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0828, Japan

<sup>4</sup>The Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

/ 1-1 Tsushima-Naka, 3-chome, Okayama 700-8530, Japan

## Abstract

There has been increasing demand for the monitoring of dioxins or dioxin alternative compounds for the daily management of flue gas exhaust in municipal solid waste incinerators (MSWI). The important thing for measuring alternative compounds is to employ the method that is easy, quick and cost effective with having accuracy suitable for the aim of monitoring. In this study, concentration of organic halogen compounds (OX<sub>S</sub>) determined by an overall measurement method was used as such a useful alternative index of dioxins. The flue gas index was applied to real flue gas samples in MSWIs for investigating the relationships between dioxins and OX<sub>S</sub>. Further, the study was extended to investigate the response of dioxins and OX<sub>S</sub> to operational factors of a flue gas cleaning equipment. The results showed that there were good correlations (r: 0.8-0.9) between dioxins and OX<sub>S</sub> despite big differences in their concentrations, and that both dioxins and OX<sub>S</sub> exhibited similar change for activated carbon dose as an operational factor. Consequently, OX<sub>S</sub> had the ability to be a useful index for the management of dioxins in low concentration levels about 0.01-0.1ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>.

**Key Words** : summary organic halogens, alternative compound, dioxins management, MSWI, flue gas

## 1 はじめに

ダイオキシン類に対する排ガス規制が廃棄物の焼却をはじめ産業プロセスにおいても広範に実施され、その測定および焼却設備管理のためのモニタリングの重要度はますます高まっている。しかし、周知のように、ダイオキシン類の精密測定には多くの費用、時間、熟練を要す

る。この課題に対しては、異なる2通りの対応方法が考えられる。一つは、現在行われているダイオキシン類の測定操作に関し精度に影響を与えない範囲でなるべく簡略にすることであり、他は、ダイオキシン類と相関性があり迅速かつ簡便な測定が可能なダイオキシン類の代替指標を利用することである<sup>1)</sup>。前者の試みとしては、試料の抽出やクリーンアップ操作をより高速に処理可能な

機器を活用することで時間短縮をはかること、低分解型の質量分析計を用いて GC/MS/MS 法などにより特定の異性体のみを定量することなどがあげられる。後者に関しては、燃焼性と関連づけた一酸化炭素の利用、前駆物質とされるクロロベンゼン類およびクロロフェノール類の利用<sup>2),3)</sup>、および有機ハロゲン化合物濃度の総括測定値<sup>4)</sup>や半・難揮発性有機ハロゲン化合物<sup>5)</sup>といった特定の化合物を総括的に把握した指標の利用などが種々試みられている。

わが国のおかれた条件を考慮すると、一般廃棄物焼却施設だけでも約 1700 か所が存在し、そのほか産業廃棄物焼却施設や自家焼却設備も多数存在すること、費用面から測定を専門機関に委託することは事業者にとって大きな負担になること、測定値は実時間である必要はないまでもなるべく迅速に得られるのが望ましいこと、などの要因が重要な条件になると思われる。

このような条件を重要視すると、現時点でもっとも現実的な選択は代替指標の利用であると考えられる。ただし、代替指標に関する新規な方法として、レーザーによる分子励起と飛行時間型の質量分析計を組み合わせた実時間計測方法<sup>6)</sup>、または試料の濃縮と質量分析計を組み合わせた計測システムが開発され一部応用されつつある<sup>7)</sup>が、価格の高さを考えると現在のところはまだ一般的とは考えがたい。また、半・難揮発性有機ハロゲン化合物<sup>5)</sup>は沸点が 240°C 相当以上であり、低沸点化合物までを測定対象とする有機ハロゲン化合物濃度の総括測定値に比較して、沸点の面からダイオキシン類に性状に近い有機ハロゲン化合物群を対象としており、総括指標の中ではより厳密さに優る指標といえるが、焼却施設という現場での日常的な適用可能性からするとやや難があると思われる。

筆者らは、以上の状況を総合的に考慮して、代替指標の利用が最適であること、中でもより簡便であり、機器の価格も比較的安価であってさらに測定操作にあまり高度な技術を要しない方法が望ましいと判断した。この条件を満たす指標として有機ハロゲン化合物濃度の総括測定値は、おおむね妥当と考えられる。この測定においては、排ガスサンプリングのために測定実施者自らが行う事前準備に煩雑さが少く、また排ガス成分を吸着捕集した材料を機器分析ではすべて燃焼させることから有害性のある有機溶媒を使用することもないので利点といえる。ただし指標の利用で重要なことは、それが、管理対象とするダイオキシン類濃度推定のために十分な相関性をもつかどうかである。

なお、有機ハロゲン化合物濃度の総括測定値として、従

来よく全有機ハロゲン化合物濃度 (Total Organic Halogen: TOX) という表現が用いられるが、厳密には排ガス中に存在する有機ハロゲン化合物をすべて把握しているわけではない。適用したサンプリング方法によって捕集し得た有機ハロゲン化合物濃度の総括的測定値というのがより正確な表現と思われる。ただし、フロンなど一部の低沸点化合物は定量的な把握ができないと考えられる。本論文においては、このように捕集された有機ハロゲン化合物中ハロゲン濃度の総括測定値を  $OX_S$  と表記する。

筆者らはすでに  $OX_S$  とその測定方法を提案し<sup>8)</sup>、その後測定方法を一部改良しながら実際の焼却炉排ガスへの適用例を示してきた<sup>4),9)</sup>。本研究では、一般廃棄物焼却施設において  $OX_S$  の実測を行い、測定上の課題およびダイオキシン類との相関性、代替指標としての実用性に関する種々の検討を加えて、これらの諸点を明らかにすることを目的とした。

## 2 実験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 活性炭

排ガスのサンプリングには、石炭原料の粒状活性炭 ((株) ダイアインスツルメンツ製) を使用した。これは、 $OX_S$  測定用にとくにハロゲン含有量ブランクを低くしたものの (公称  $4\mu\text{g-Cl/g}$  以下) で、カラムに充填してガス捕集するため粒径は通気抵抗が大きくならないよう約 1mm に破碎されている<sup>8)</sup>。

排ガスサンプリングに際してガス中の水分をドレンとして捕集するが、これについては実験室に持ち帰った後に、粉末活性炭を充填した小カラムによって一定量通水して含まれる有機ハロゲン化合物を捕集する。粉末活性炭も質的には上記粒状炭と同様である。活性炭試料はハロゲン量ブランクを低くして調製されているので周囲から汚染を受けないよう清浄な窒素ガスで置換したステンレス鋼製容器内で保存し、必要試料取り出し後も汚染をできるだけ受けまいよう留意した。

#### 2.1.2 分析用試薬

活性炭試料中に含まれる  $OX_S$  の測定には、市販の全有機ハロゲン計 ((株) ダイアインスツルメンツ製 TOX-100Σ) を使用した。この装置では、ハロゲン量の定量を、酢酸水溶液中で銀イオンを用いた電量滴定によって行う

ことから、酢酸（試薬特級）を用いたほか燃焼ガス中の水分除去のための脱水浴に濃硫酸（試薬特級）を少量用いた。

## 2.2 排ガスサンプリング装置

### 2.2.1 サンプリング用カラム

2.1.1 で述べたガスサンプリング用活性炭は、充填部内径 12mm のガラスカラムに 1 本あたり 0.5g 充填し、これを 3~5 本連結して用いた。

### 2.2.2 サンプリング装置

焼却プラントにおけるバグフィルターなどの集じん設備後段でサンプリングを行うことを想定し、ダクトに挿入したサンプリングプローブから吸引した排ガスは、Fig.1 に構成を示す簡便な装置によりサンプリングした。

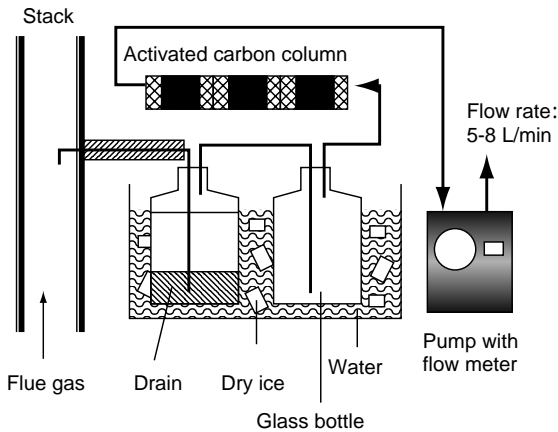


Fig.1 Flue gas sampling train for the measurement of summary organic halogens ( $OX_S$ )

すなわち、ダスト捕捉のためのフィルターは用いず、ドレン水捕集びんと空びん、そして活性炭カラム連結を経て吸引ポンプおよび積算流量計からなるサンプリング系である。サンプリングはダイオキシン類との相関性を検討することから、ダイオキシン類と同一の 4 時間にわたって行った。ただし、ガス通気流速は 5~8 l/min としたのでサンプリングガスの積算量は 1.2~1.9m<sup>3</sup> となる。

### 2.3 実験対象焼却施設

$OX_S$  のサンプリング方法に関する基礎的な特性の検討を、流動床式焼却炉の排ガスを用いて行った。検討項目

は、捕集のための活性炭カラムの連結数と捕集量との関係、 $OX_S$  として定量される個別有機ハロゲン化合物に何が含まれるかを知るためのガス捕集活性炭からの溶媒抽出液中個別化合物の定量である。焼却炉の形式が異ったが、流動床であるため排ガスサンプリング時の負荷が大きいと考えられ、測定に関する基礎的特性の検討にむしる適すると判断した。

ダイオキシン類と  $OX_S$  値との相関性の検討などを内容とする排ガス測定は、ストーカ型一般廃棄物焼却炉 3 施設において行った。このうち 1 施設は 1 日 16 時間運転（ごみ処理量 40.5t/16h）の准連炉であり、他の 2 施設は全連炉（ともに 400t/d）である。もっとも多様な測定を行った准連炉のプロセスの流れを Fig.2 に示す。

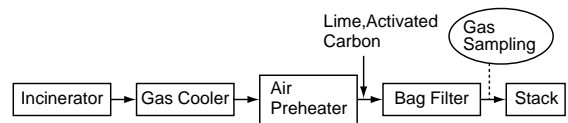


Fig.2 Process flow and gas sampling point of the semi-continuous incineration facility

全連炉では、Fig.2 中ガス冷却塔の位置にボイラーが設けられている。

Fig.2 では、排ガス処理のために、バグフィルターの前段で煙道内に消石灰と粉末活性炭の混合剤が注入されている。排ガスのサンプリングは、バグフィルター出口側の煙道で行った。

## 2.4 分析方法

### 2.4.1 有機ハロゲン化合物濃度総括測定値の定量

本研究で用いた方法は、有機化合物分子内に含まれるハロゲン元素の総量を定量するものである。その方法の第 1 段階としては、活性炭吸着剤に捕集した有機・無機の各種成分のうち塩化水素などの無機ハロゲン化合物について、硝酸カリウム水溶液（0.8% (w/w)）と続いて純水を用いて流去させる必要がある。これについては、水質試験項目としての全有機ハロゲン化合物については硝酸カリウムを用いることとされており<sup>10)</sup>、また排ガス採取を目的とした場合、0.5g の活性炭を充填したカラムについて 20ml の硝酸アンモニウム水溶液（0.8% (w/w)）を通水することによって塩化水素中の塩化物イオンをほぼ完全に流去可能であることが確認されている<sup>11)</sup>。なお、あらかじめ除去したいのは陰イオンのハロゲンイオンがあるので、陽イオン種の違いによる影響はないと考えら

れる．第2段階以降は TOX-100Σ での活性炭試料の燃焼，ついで燃焼により生成したハロゲン化水素中ハロゲンの電量滴定と滴定値にもとづく総ハロゲン量の塩素換算値表示である．排ガスの捕集に用いた3ないし5本のカラムをそれぞれ測定に供し，得られた値を合計して活性炭捕集濃度とした．これに別途ドレンについて測定された値を合計した上で，サンプリング排ガス量により除して排ガス中  $OX_S$  を算出した．

なお，活性炭試料のブランクハロゲン量（ほとんどが塩素と考えられ，保存中の雰囲気からの汚染に起因すると推測される）は，実際に測定すると保存期間の経過とともに大きくなり，最大で  $6\mu\text{g-Cl/g}$  となった．測定に際しては，毎回3検体についてのブランク値を求め，これを平均してブランク値とした．

#### 2.4.2 ダイオキシン類

ダイオキシン類の測定については，JIS K 0311 (1999) にしたがって排ガスのサンプリングおよび高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析計 (HRGC-HRMS) を用いた分析を行った．すなわち，ガスクロマトグラフとして Agilent Technologies 社製 HP-6890 を用い，質量分析計としては PCDD/DF のテトラ～ヘキサ体の分析に Micromass 社製 Auto Spec Ultima を，またヘキサ体の一部とヘプタ，オクタ体およびコプラナー PCB の分析には日本電子製 The Mstation JMS-700 を用いて行った．

#### 2.4.3 個別有機ハロゲン化合物

$OX_S$  は総括的に求められた量であり，個々にどのような化合物が含まれる結果測定値が得られたかを示すものではない．また，測定ごとにその内容は異なるとも考えられる．しかしながら，どのような化合物で構成されるのかを知っておくことは，得られた数値を解釈する際必要な情報と思われる．そこで，同時に2系列で排ガスのサンプリングを行って，一方は  $OX_S$  の測定に供し，他方はカラムおよびドレン水試料各々について有機溶媒を用いて抽出を行い，クロロベンゼンおよびクロロフェノール類，さらに脂肪族有機塩素化合物を対象に分析を行った．ただし，低沸点のため捕集時の損失があり得るモノクロロベンゼンおよびモノクロロフェノール，従来の排ガス測定から比較的低濃度と推測されたテトラクロロフェノールなど一部対象としなかった化合物もある．また， $OX_S$  値に占めるダイオキシン類の寄与はきわめて小さいと推測されたので，今回の検討では活性炭中のダイオキシン

類の測定は行わなかった．

クロロベンゼン類については，3カラム充填分の1.5gの活性炭試料から高速溶媒抽出装置（日本ダイオネクス（株）製 ASE200）を用いて，アセトンおよびトルエンの等量混合溶媒で抽出した．ドレン水からはヘキサンを用いて液-液抽出を行い，脱水および濃縮後分析用検体を得た．クロロフェノール類については，活性炭試料からはクロロベンゼン類と同様の方法で抽出した．ドレン水からは，pH3.5に調整した後，あらかじめメタノール，純水およびジクロロメタンでコンディショニングを行った固相ディスク（3M製 Empore ディスク SDR-RPS）に100ml 通水し，ジクロロメタンで抽出後，脱水および濃縮し，さらに誘導体化して分析用検体を得た．これらの検体についての分析は，ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC：Agilent Technologies 社製 HP-6890，MS：日本電子製 Auto Mass）を用いて SIM 法により行った．

脂肪族有機塩素化合物については，活性炭試料からは高速溶媒抽出装置を用い，ドレン水試料については液-液抽出を行って検体を得た．いずれの場合も溶媒にはトルエンを用いた．分析は，電子捕獲型検出器（ECD）付ガスクロマトグラフ（Agilent Technologies 社製 HP-5890 シリーズ II）によって行った．

#### 2.5 実験方法

Fig.2 に示したバグフィルターは，通常入口温度  $180^\circ\text{C}$  前後で運転され，また塩化水素をはじめとする酸性ガスおよびダイオキシン類などの微量有機化合物除去のため，消石灰と活性炭からなる有害物質除去剤がバグフィルター入口部の煙道に噴霧され，活性炭の量について  $200\text{mg}/\text{m}^3_N$  となるように設定されている．

排ガスの測定に際して，ダイオキシン類と  $OX_S$  との相関関係を知る必要があることおよび焼却施設の運転条件とダイオキシン類をはじめとする排ガス因子との関係を探るために，バグフィルター操作上の影響因子である温度，活性炭注入（煙道内噴霧）量を変化させたほか，バグフィルター前段の要因として，炉内燃焼空気量のうち1次空気量および2次空気量の割合を変化させること，焼却物として粗大ごみ破碎後に発生した断熱材やプラスチック類などの可燃物残さを混入させることの有無，排ガス冷却用水にごみピット汚水の処理水を用いるか水道水を用いるか，という内容で変動要因をつくった．温度については  $160\sim 200^\circ\text{C}$ ，活性炭注入量については  $50\sim 200\text{mg}/\text{m}^3_N$ ，1次/2次空気量比については  $6:4\sim 8:2$  までの範囲で変動させて実験を行った．

### 3 結果と考察

#### 3.1 有機ハロゲン化合物濃度総括値測定方法

##### 3.1.1 サンプリング系での実排ガスの捕集性

サンプリングに適切なカラム連結数に関しては、3本連結による捕集量と5本連結のそれとを比較した。結果の例を Fig.3 に示す。

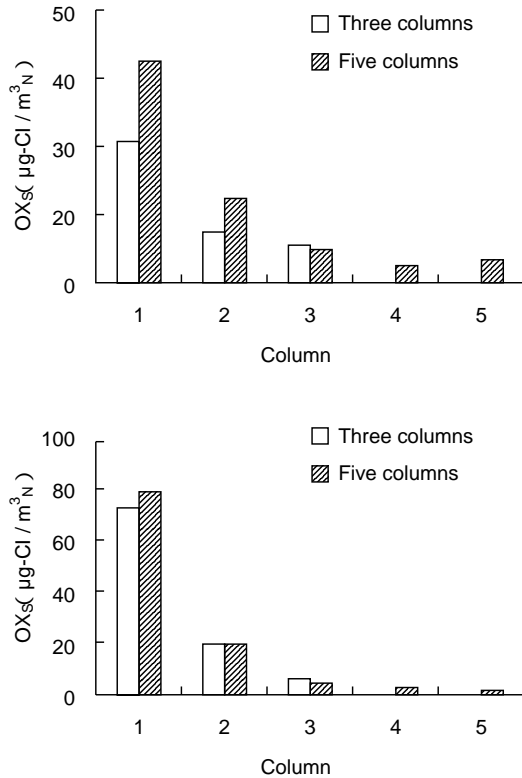


Fig.3 OX<sub>S</sub> collected by each activated carbon column in three or five connected series

これより、両者の違いは小さく、3本連結の場合の全捕集量は5本連結の場合の90%以上となった。また、5本でサンプリングを行った場合の結果をみると、最初の3本までのカラムで全体量の90~96%を捕集していた。これらのことより、排ガスサンプリングに際しての必要カラム数については、多い方がより捕集量が多くなるのは当然であるが、簡便性および測定の迅速性を優先するとの前提に立つことを考慮して、3本連結としても日常的な排ガスマonitoringに十分な性能を期待できると判断された。

次に、カラムを3本連結した系を用いて排ガスの並行サンプリングを行い、測定値の精度に関する確認試験を行った。その結果、4回測定された有機ハロゲン量のデー

タ対は、(30,31)、(181,206)、(191,201) および (211,212) µg-Cl であり、各データ対間の比の平均値が0.948、標準偏差が0.0498 となったことから、サンプリングおよび測定精度は十分と判断された。

##### 3.1.2 捕集ガス中有機ハロゲン化合物

OX<sub>S</sub> の測定と同時に主な個別物質の測定を8回行った結果の1例を Tab.1 に示す。

活性炭カラム捕集分については、中沸点のクロロベンゼン類(2~6 塩素化物)に起因する OX<sub>S</sub> が全体の0.8~4.1%、クロロフェノール類のうち、2,4-ジクロロフェノールほか比較的多く検出される5物質に起因する OX<sub>S</sub> が0.0~0.3%であった。ドレン水捕捉分については、クロロベンゼン類に起因するものが全体の0.0~1.1%、クロロフェノール類に起因するものが0.03~6.6%となった。一方、脂肪族有機塩素化合物(四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレン)に起因する OX<sub>S</sub> が24~69%を占めていた。これら3つの化合物群の合計は26~70%となり、いずれの結果も低沸点脂肪族有機塩素化合物が主要成分となっていた。定量化合物以外の成分としては、モノクロロベンゼン、クロロフェノール類の一部化合物およびクロロホルムなどの脂肪族化合物が推測された。従来、ストーカ炉で行った定性的な試験結果<sup>12)</sup>では、カラム充填活性炭より1,2,3-および1,2,4-トリクロロベンゼンを主とするクロロベンゼン類およびテトラクロロエチレンが主に検出された例があり、排ガスによって構成成分に相違があるとみなされる。

#### 3.2 ダイオキシン類濃度および有機ハロゲン化合物濃度総括測定値

##### 3.2.1 ダイオキシン類

准連ストーカ炉において16の測定データ、全連ストーカ炉において18のデータが得られた。Tab.2に前者のデータを示す。

これらの3施設は1995年以降に稼動を開始した比較的新しい施設であり、全体的にダイオキシン類濃度は低い。

准連炉のダイオキシン類は、酸素濃度12%換算値で5.7~53ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>、毒性等量では0.0035~0.41ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>であり、この濃度レベルは、現在の一般的な排ガス中ダイオキシン類濃度実態という観点からは低い方にあると思われる。一方、全連炉は非常に規模が大きく新

**Tab.1** An example of contribution ratio (%) of each compound to the chlorine amount determined as OX<sub>S</sub>

Compound	Gaseous	Drain	Total
1, 2-Dichlorobenzene	0.08	0.00	0.08
1, 3-Dichlorobenzene	0.19	0.45	0.64
1, 4-Dichlorobenzene	0.27	0.60	0.87
1, 2, 3-Trichlorobenzene	0.05	0.00	0.05
1, 2, 4-Trichlorobenzene	0.28	0.00	0.28
1, 2, 5-Trichlorobenzene	0.35	0.00	0.35
1, 2, 3, 4-Tetrachlorobenzene	0.30	0.00	0.30
1, 2, 3, 5-Tetrachlorobenzene	0.18	0.00	0.18
Pentachlorobenzene	0.08	0.00	0.08
Hexachlorobenzene	0.00	0.00	0.00
Sum of chlorobenzenes	1.8	1.1	2.9
2, 4-Dichlorophenol	0.01	0.45	0.46
2, 5-Dichlorophenol	0.06	0.64	0.70
2, 4, 5-Trichlorophenol	0.03	0.00	0.03
2, 4, 6-Trichlorophenol	0.00	0.00	0.00
Pentachlorophenol	0.00	5.5	5.5
Sum of chlorophenols	0.10	6.6	6.7
1, 1, 1-Trichloroethane	4.4	0.00	4.4
Carbon tetrachloride	12	0.00	12
Trichloroethylene	24	0.00	24
Tetrachloroethylene	11	0.00	11
Sum of aliphatic halogenated compounds	51	0.00	51
Total contribution ratio	53	7.6	61

**Tab.2** Dioxins and OX<sub>S</sub> measurement data of flue gases in the semi-continuous incinerator

Run No.	Temperature (°C)	Activated carbon dose (mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )	Ratio of primary air to secondary air	Addition of residues	Gas cooling water	Dioxins concentration			OX <sub>S</sub> (μg-Cl/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub> )
						(ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> @12%O <sub>2</sub> )	(ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ) <sup>a</sup>	(ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ) <sup>b</sup>	
1	164	61	6 : 4	Added	Treated pit water	5.7	0.0035	0.069	92
2	183	71	"	"	"	27	0.25	0.27	80
3	196	82	"	"	"	41	0.27	0.34	170
4	165	45	"	"	"	6.6	0.0062	0.058	100
5	180	54	"	"	"	14	0.036	0.13	130
6	198	57	"	"	"	53	0.41	0.42	96
7	179	80	"	"	"	29	0.27	0.28	150
8	180	120	"	"	"	17	0.074	0.16	130
9	181	62	"	Not added	"	20	0.19	0.22	150
10	181	148	"	"	"	13	0.067	0.13	100
11	181	200	8 : 2	Added	"	15	0.058	0.14	95
12	181	69	7 : 3	"	"	13	0.054	0.13	85
13	182	151	"	"	"	18	0.097	0.17	84
14	181	140	6 : 4	"	"	12	0.057	0.12	92
15	182	85	"	"	Tap water	15	0.063	0.12	110
16	182	155	"	"	"	21	0.087	0.18	110

a: Numbers below the detection limit were calculated to be zero.

b: Numbers below the detection limit were calculated to be one-half of the limit.

しい施設であることから、換算濃度で  $0.30\sim 1.5\text{ng}/\text{m}^3_N$ 、毒性等量で  $0.00018\sim 0.017\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_N$  とさらに低濃度であった。今後、ダイオキシン類の発生抑制や排ガス処理の高度化が一層進行すると予想されるが、本研究で測定を行った施設はこの将来的な状況に近いと思われる。

ここで、排ガスの質的な特徴を PCDDs/DFs の同族体分布にもとづいて評価してみると、Fig.4 に準連炉の排ガスについて示すように、PCDDs の方が PCDFs に比較して高濃度であること、PCDDs のうちでは 6 塩化物がもっとも高濃度で低塩素化または高塩素化するほど濃度が低くなる分布を示すことといった特徴がみられた。

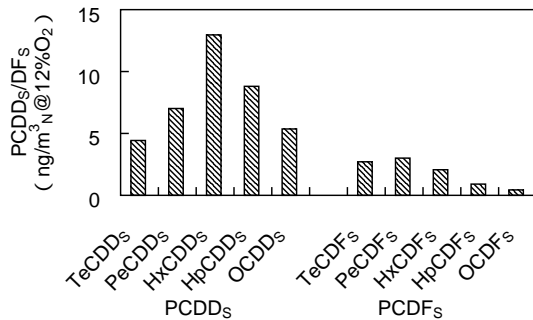


Fig.4 Typical PCDDs/DFs homologue distribution profile in flue gas at the semi-continuous plant

焼却炉または排ガス処理設備の操作因子を変化させた場合もこの同族体分布への影響は認められなかった。したがって、生成ダイオキシン類の同族体分布という面から各測定排ガスはおおむね類似したことから、ダイオキシン類の生成は *de novo* 合成が主たる過程であり、生成にいたる排ガスの発生と冷却過程の諸条件に大きな変動はなかったと推測される。

3.2.2 有機ハロゲン化合物濃度総括測定値

$OX_S$  に関しては、準連炉において  $80\sim 170\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3_N@12\%O_2$ 、全連炉において  $10\sim 35\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3_N@12\%O_2$  となり、ダイオキシン類同様全連炉の方が低濃度であった。また、ダイオキシン類に比較して濃度レベルは  $10^3\sim 10^4$  倍の水準にあった。このことは、3.1.2 で述べたように、ダイオキシン類に対してそれより大幅に高濃度の低沸点および中沸点の各種有機ハロゲン化合物が排ガス中に混在していることを示している。

3.3 排ガス成分間の濃度相関

準連炉で得られたダイオキシン類濃度と  $OX_S$  値の関係を、酸素換算濃度および毒性等量別に Fig.5 (a) および (b) に示す。

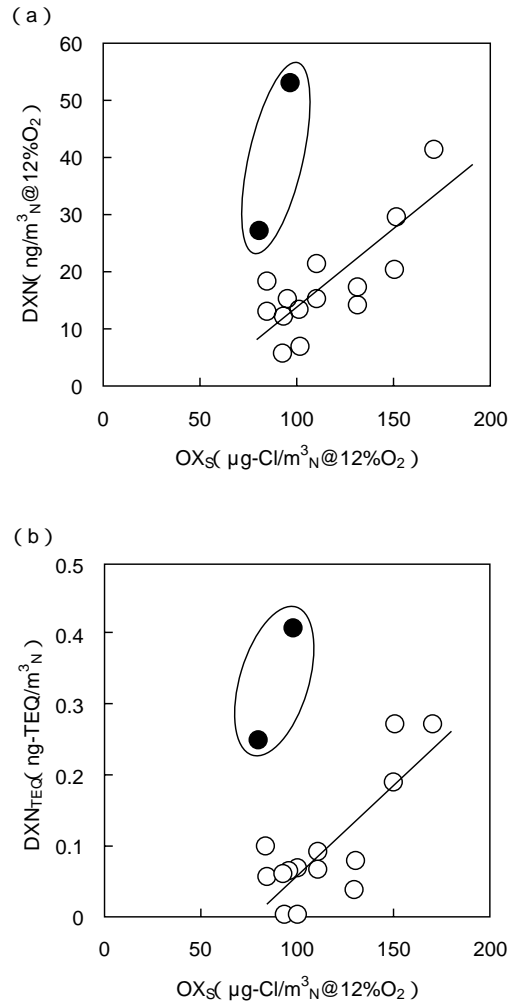
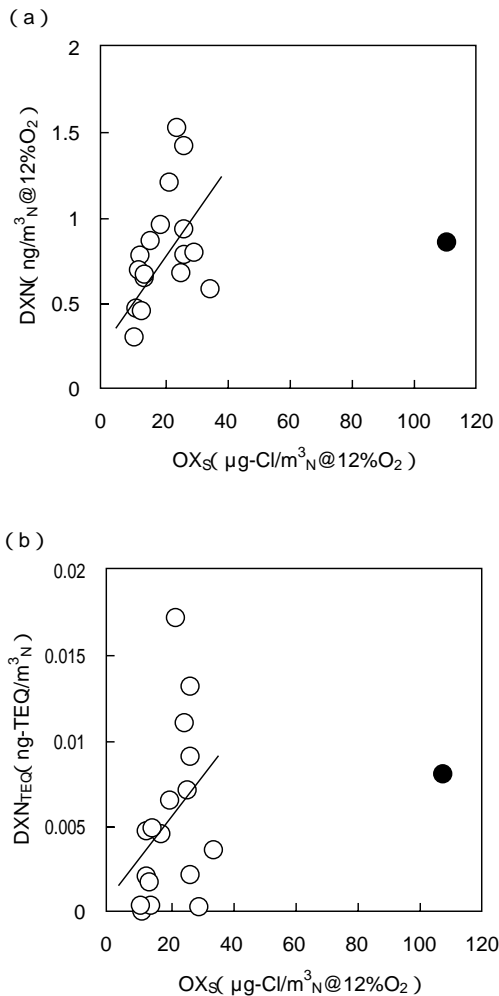


Fig.5 Relationships between  $OX_S$  and dioxins in the semi-continuous incineration facility, (a) Total concentration for dioxins, (b) Toxic equivalent for dioxins

この結果にみられるように、全体としては明瞭な相関性は認められず、Fig.5 (a), (b) についての相関係数は 0.33 および 0.32 であった。ここに、全 16 のデータのうち Run 2 および Run 6 に該当する 2 データ (図中、により表示した。) に関し、他のデータと比較すると  $OX_S$  値に対してダイオキシン類濃度の値が高い方へはずれていとみなされる。そこで、この両データを除外すると相関係数は (a), (b) についてそれぞれ 0.78 および 0.81 となり、この値をもとにすると強い相関が認められる。



**Fig.6** Relationships between  $OX_S$  and dioxins in two continuous incineration facilities, (a) Total concentration for dioxins, (b) Toxic equivalent for dioxins

一方、全連炉の 18 データ<sup>13)</sup> に関しては、Fig.6 (a) および (b) に図示した。

1つのデータ(図中、により表示した.)が他から大きくはずれていたが、これを除いた 17 のデータを Fig.5 と同様に整理しても相関係数は 0.4 前後であり、明瞭な相関関係はみられなかった。このように、同一の施設である程度の数のデータを集積しても、何点かは他と傾向を異にする例がみられた。ただし、異常値と判断する根拠となる知見は得られなかった。

上記の結果をもとにすると、実際の焼却施設において代替指標を利用する場合、次のように考えられる。特定の施設において、あらかじめダイオキシン類と代替指標の関係がデータ数の面で十分に得られていることはほと

んどないのが現状である。したがって、異なる施設であっても、たとえば、同じストーカ型の焼却炉において取得された関係にもとづいて、代替指標からダイオキシン類の濃度を推算するという適用方法がもっとも現実的な適用方法と考えられる。この場合、ダイオキシン類の濃度は、その範囲がかなり幅広くなるのが通常である。また、先にみたように、ダイオキシン類濃度と  $OX_S$  値との間に常に線形の関係が成立するとは認めにくい。

そこで、両対数図としてデータをプロットし、それによって得られる関係を利用することが妥当な方法と考えた。准連炉および全連炉のデータを合わせて、酸素濃度 12% 換算値および毒性等量別に表示すると、Fig.7 (a), (b) および (c) に示す図となった。

ここに (b) の図は、定量下限または検出下限未満を 0 として毒性等量を算出する通常の方法により求めた場合であり、低濃度側の値の広がりが大きくなった。これに対し (c) の図は、定量下限または検出下限未満の値について、定量下限値の 1/2 の値を用いて算出した毒性等量 (Tab.2 中の脚注<sup>b)</sup>) を用いた場合である。

図中で、濃度が比較的高いプロット群が准連炉のデータであり、低濃度側が全連炉 2 施設のデータである。測定では中間的な範囲のデータがなかったが、従来の知見より両者間に相関関係があるのは明らかであるので、(a)~(c) についてそれぞれ図中に近似線を描いた。これらをもとに、下式 (1)~(3) のように式表示できる。

$$(a) \quad DXN = 0.0075 \cdot (OX_S)^{1.63} \quad (R^2 = 0.89) \quad (1)$$

$$(b) \quad DXN_{TEQ-0} = 1.7 \times 10^{-5} \cdot (OX_S)^{1.78} \quad (R^2 = 0.66) \quad (2)$$

$$(c) \quad DXN_{TEQ-1/2} = 6.5 \times 10^{-5} \cdot (OX_S)^{1.65} \quad (R^2 = 0.89) \quad (3)$$

ここに、

DXN : ダイオキシン類酸素 12% 換算濃度  
( $\text{ng}/\text{m}^3_N@12\%O_2$ )

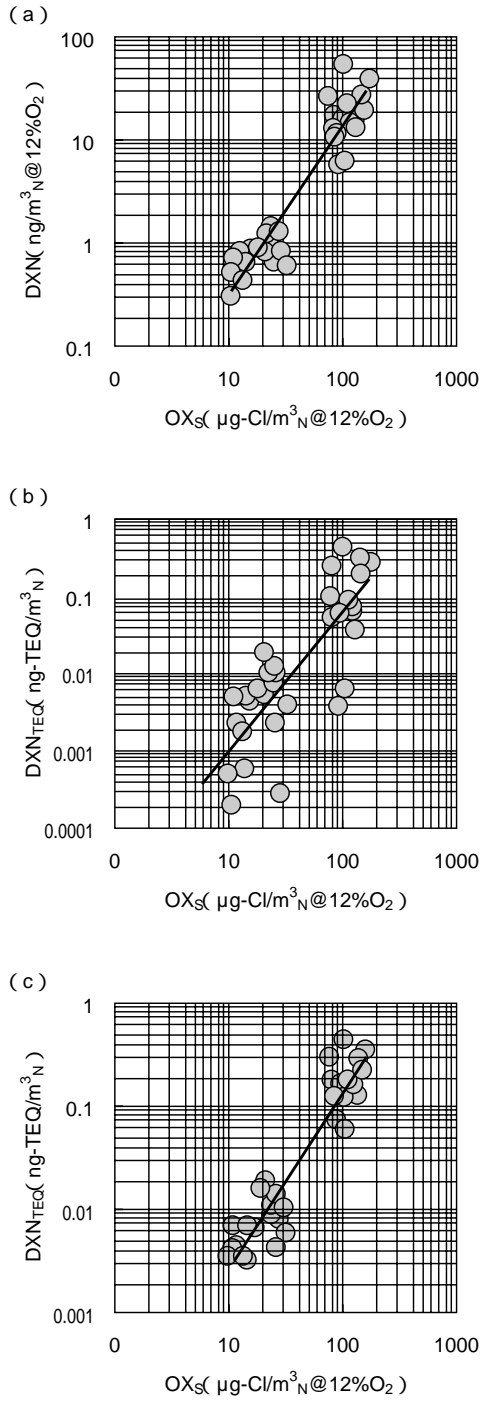
$OX_S$  :  $OX_S$  酸素 12% 換算濃度  
( $\mu\text{g}/\text{m}^3_N@12\%O_2$ )

$DXN_{TEQ-0}$  : 通常の算出方法によるダイオキシン類毒性等量 ( $\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_N$ )

$DXN_{TEQ-1/2}$  : 定量下限値の 1/2 値によるダイオキシン類毒性等量 ( $\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_N$ )

$R^2$  値より、相関係数は 0.81 および 0.94 となる。(a) および (c) の整理による近似線にもとづくと、 $OX_S$  値から推算されるダイオキシン類の濃度には、1/5~5 倍程度のばらつきは認められるものの、代替指標の  $OX_S$  値にも

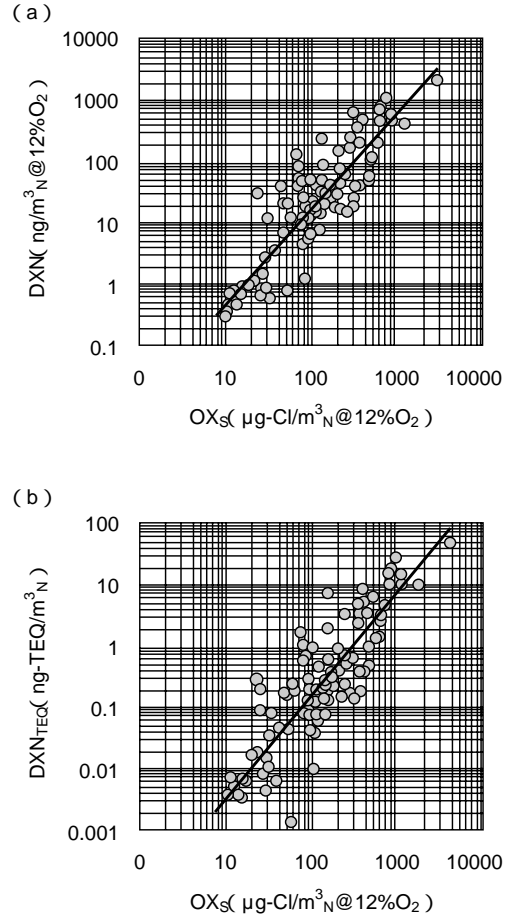




**Fig.7** Relationships between  $OX_S$  and dioxins in three MSWIs, (a) Total concentration for dioxins, (b) Toxic equivalent for dioxins calculated by the usual method (footnote a in **Tab.2**), (c) Toxic equivalent for dioxins calculated by another method (footnote b in **Tab.2**)

とづきダイオキシン類濃度の概略の推定が可能なが示されたものと判断された。

さらに、Fig.8 (a) および (b) には、本研究での測定値を得る前に、従来より多数の焼却施設で測定されてきたダイオキシン類および  $OX_S$  のデータ<sup>14)</sup>に、本測定で得られたデータを加えて整理した関係を示す。



**Fig.8** Relationships between  $OX_S$  and dioxins in many MSWIs, (a) Total concentration for dioxins, (b) Toxic equivalent for dioxins

この場合、従来のダイオキシン類データの一部は毒性等価係数としてI-TEQを用いて算出され、またCo-PCBsを含んでいないので、I-TEQ値を1.19倍してWHO-TEQ値に換算した。なお、この場合の毒性等量の算出は、定量または検出下限未満の値を0とする通常の方法による。この結果によると、ダイオキシン類が0.0001ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>から100ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>という非常に幅広い濃度範囲で、酸素濃度12%換算値についてR<sup>2</sup>値が0.77、毒性等量についてR<sup>2</sup>値が0.78となり、両者の濃度間に強い相関があると認められる。

### 3.4 排ガス処理操作因子とダイオキシン類および有機ハロゲン化合物濃度総括値の変動

バグフィルターにおけるダイオキシン類除去の主要な因子である温度および活性炭注入量の変化に対する、バグフィルター出口でのダイオキシン類および  $OX_S$  濃度の変化を Fig.9 および Fig.10 に示す。

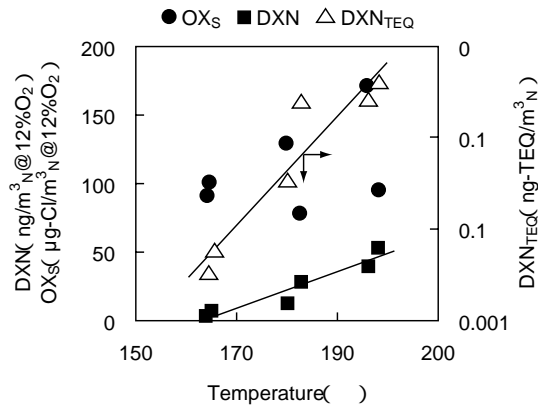


Fig.9 Response of dioxins and  $OX_S$  to temperature as an operational factor of flue gas cleaning device

実際のごみ焼却を行っている施設での実験であるため厳密な条件設定はむずかしい面もあったが、温度との関係の検討では、Run 1 から Run 6 までの実験で結果的に活性炭注入量を  $45\sim 82\text{mg}/\text{m}^3_N$  の範囲に調整したことになり、活性炭注入量との関係の検討では、Run 2, 5, 7, 8 および 14 の実験で温度条件を  $179\sim 183^\circ\text{C}$  の範囲に制御した。

Fig.9 についてバグフィルター入口温度との関係を見ると、出口でのダイオキシン類濃度は温度が高くなるとともに高くなっていることがわかる。酸素濃度 12% 換算値は直線的に、また毒性等量は指数的に増加した。バグフィルターろ布上の堆積層によるダイオキシン類除去において、温度依存性があることを示すものと考えられた。一方、 $OX_S$  値は、前項で述べた相関性において Run 2 と Run 6 が他のデータ群からはずれたことに対応し、この 2 点が全 6 点の中では傾向を異にしていることから、全体としては明瞭な温度依存性が認められなかった。

一方、Fig.10 (a), (b) より活性炭注入量との関係については、ダイオキシン類および  $OX_S$  とともに低注入量の実験でそれぞれ 1 点やや大きなばらつきがあったが、総じて注入量の増加に対応して出口濃度が低くなる傾向がみられた。すなわち、活性炭によるダイオキシン類の吸着除去効果を、代替指標である  $OX_S$  値の変化を知ることから判断可能と考えられた。一部ばらつきがみられた

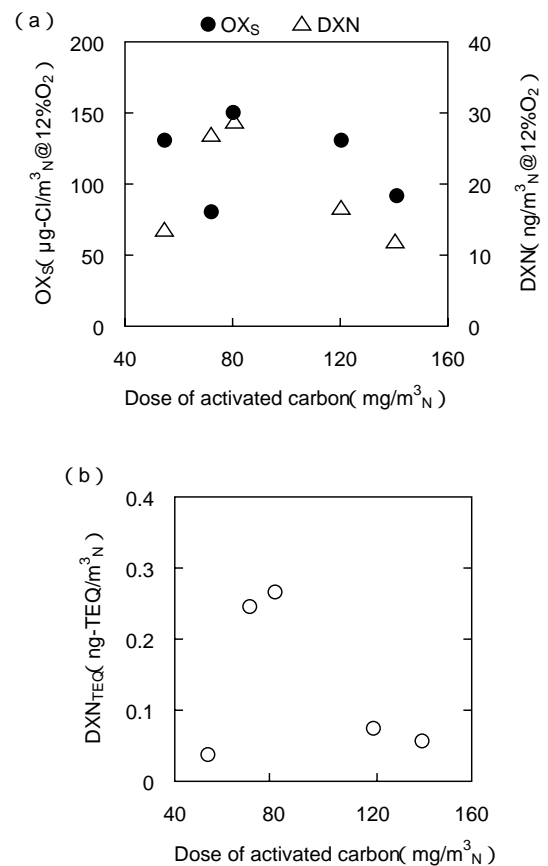


Fig.10 Response of dioxins and  $OX_S$  to activated carbon dose as an operational factor of flue gas cleaning device, (a):  $OX_S$  and dioxins concentration, (b) Toxic equivalent

原因に関しては、おそらく生じているであろう排ガス入口濃度の変動に対して、煙道内への活性炭注入量を適切に制御することがむずかしいことや、接触効果なども要因となって濃度変動の影響を打ち消すことができなかったのではないかと推測された。Fig.10 (b) の毒性等量については、定量/検出下限未満の値に関する算出方法の影響もあると思われる。

以上の 2 操作因子のほかに設定した条件に関しては、1 次空気/2 次空気量割合について、Run 11, 13 および 16 の結果よりダイオキシン類濃度は  $12\sim 21\text{ng}/\text{m}^3_N@12\%\text{O}_2$  ( $0.057\sim 0.087\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_N$ ) であり、 $OX_S$  を含めて影響はあまりみられなかった。粗大ごみ破砕残さの添加については、Run 9 と Run 2, Run 10 と Run 14 の比較から、また排ガスの冷却水については Run 15 と Run 7, Run 16 と Run 14 の比較から、大きな違いはないと考えられた。

上記の知見から、迅速に測定できる代替指標値の変化

を把握することによって、活性炭の適用条件の変化が排ガス処理効果に及ぼす影響を推定できることが示され、代替指標を運転管理に役立てる上での一つの適用方法を提示できると考えられた。

#### 4 まとめ

簡便かつ迅速であることを第一義とした焼却排ガス中有機ハロゲン化合物の総括的な測定値をダイオキシン類の低減をはかる運転管理に活用する手法を確立するために、准連および全連方式ストーカ型焼却施設において運転上の因子を変動させながら測定を行い、以下の結論を得た。

- (1) 測定が簡便、迅速であることを考慮すると排ガスのサンプリングおよびハロゲン量の定量による  $OX_S$  測定の精度は実用的に十分と考えられ、また確認された主な  $OX_S$  としての捕捉対象物は脂肪族塩素化合物、クロロベンゼン類およびクロロフェノール類化合物であった。
- (2) ダイオキシン類濃度が  $0.5\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_N$  から  $0.001\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_N$  以下の非常に低濃度のレベルまでの排ガスを対象に  $OX_S$  測定値が得られ、その値は  $10\sim 170\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3_N@12\%\text{O}_2$  となった。
- (3) 准連炉に全連炉を加えて得られた3つのストーカ型焼却炉でのダイオキシン類濃度および  $OX_S$  値間の相関については、非線形であるが相関係数が  $0.8\sim 0.9$  となり、かなり良好であった。
- (4) 排ガス処理の操作因子である煙道への活性炭注入量とダイオキシン類濃度および  $OX_S$  値の間の変動特性に関し、全体的に両者は類似の挙動を示したことから、迅速に測定できる代替指標値の  $OX_S$  を把握することで、施設の日常的運転管理に役立てることができると考えられた。
- (5) 今後は、ダイオキシン類だけでなく関連する他の有害物質との関係をも明確にすることによって、 $OX_S$  が焼却排ガスの総合的な管理指標となり得る可能性を探ることも重要と考える。

#### 謝辞

全連炉での排ガスデータ取得にご協力いただいた日本鋼管(株)および三菱重工業(株)、また准連炉での測定実施に際し種々ご協力いただいた三機工業(株)の各社に感謝申し上げます。  
また、本研究は、平成12年度厚生科学研究費および13年度廃

棄物処理等科学研究費補助事業である「ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究」の一部として行われた。ここに記して謝意を表する。

#### [参考文献]

- 1) Öberg, T., Neuer-Etscheidt, K., Norsieck, H. OH, Zimmermann, R.: Dioxin surrogates - A comparison of approaches, *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS*, **59**, 37-44 (2002)
- 2) 川本克也: 焼却排ガス中クロロベンゼン類の測定方法とその適用, *大気汚染学会誌*, **28**, 266-278 (1993)
- 3) Kato, M., Urano, K.: A measuring method of chlorobenzenes as a convenient substitute index of dioxins in stack gas from waste incineration facilities, *Waste Management*, **21**, 63-68 (2001)
- 4) Kawamoto, K., Imaizumi, T., Fujiyoshi, H., Tanaka, M.: Application of concentration of organohalogen compounds in flue gas for the management of dioxins, *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS*, **59**, 53-56 (2002)
- 5) Kato, M., Urano, K., Tasaki, T.: Development of semi- and nonvolatile organic halogen as a new hazardous index of flue gas, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4071-4075 (2000)
- 6) Zimmermann, R., Hafner, K., Dorfner, R., Blumenstock, M., Kettrup, A.: On-line laser mass spectrometry for analysis of combustion processes: PCDD/F surrogates in waste incineration flue gases, *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS*, **54**, 368-373 (2001)
- 7) Yamada, M., Waki, I., Sakurai, M., Sakamoto, M., Imai, T.: Real-time monitoring of dioxin precursors by APCI-ITMS: Control of catalysis injection, *ibid.*, **59**, 65-68 (2002)
- 8) Kawamoto, K.: TOX as a novel alternative index of dioxins in flue gas, *ibid.*, **40**, 157-160 (1999)
- 9) 川本克也: 焼却施設運転管理指標としての TOX 利用に関する検討, 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 691-693 (2000)
- 10) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, pp. 758-760, 金原出版(株) (2000)
- 11) 川本克也: 排ガス中有害物指標としての全有機ハロゲン化合物 (TOX) の測定方法, 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 567-569 (1996)
- 12) 川本克也: TOX: 排ガスダイオキシン類および有害物指標としての有用性, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 791-793 (1999)
- 13) 田中勝, 藤吉秀昭, 川本克也: 環境省平成13年度廃棄物処理等科学研究報告書 ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究, 77-78 (2002)
- 14) 川本克也: 同一焼却炉における排ガス中 TOX の測定と評価, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 771-773 (2001)

(受付 2003. 1. 8)

(受理 2003. 5.17)