

ダイオキシン測定 の検出下限・定量下限

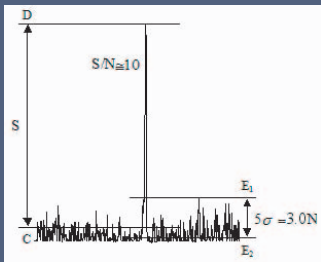
JIS K0311ではダイオキシン類の測定における検出下限と定量下限は、標準物質の繰り返し分析を5回以上行って、その標準偏差から求めることが定められています。

検出下限=標準偏差×3

定量下限=標準偏差×10

測定を行う者は、こうやって求められた検出下限・定量下限を考慮して、検出できる濃度が評価すべき濃度の1/30になるように試料を採取しなければならぬとされています。

これがしっかりと履行されていないダイオキシン類測定が散見されます。万が一、十分な試料量が確保されていないと測定結果は、0.000000XXng-TEQ/m³Nというような異常に低い測定結果が表示されがちです。



実際の測定分析で直面するのは
シグナルのそばにあるノイズ



目次

- ダイオキシン類低濃度表示の不思議 P.1
- PCB焼却処理とダイオキシン濃度 P.2
- BAT/BEPとしてのアメサ P.3
- シリーズ アメサIIの新機能 P.4

ダイオキシン類低濃度表示の不思議

ダイオキシン測定結果表の仕組み

現在、清掃工場などの焼却施設から排出される排ガスについては、1年に4時間のダイオキシン類測定を行って、管轄の都道府県知事に届け出ることがダイオキシン類対策特別措置法によって義務付けられています。この際の測定方法は、日本工業規格 JIS K0311 (公定法) によるとされています。しかし、このJIS K0311の手法に定められた採取器では、サンプル排ガスに含まれる水分の扱いや吸引ポンプの能力の問題から4~10立方メートル程度のサンプル排ガスしか採取できないのが現実です。たったこれだけのサンプル量では、最新の焼却施設から排出される低濃度のダイオキシン類は検出されなくなってしまいます。

ではなぜ、非常に低い測定結果が多くの施設で報告されているのでしょうか？

JIS法で推奨されている測定結果表の例

測定結果の記載例
排ガス中の2,3,7,8-系ダイオキシン類及びコプラナーPCB測定結果

	最終排出口 (0 °C, 101.325 kPa)			
	実測濃度 Cx (ng/m ³)	検出率 C (%)	毒性等 価係数 TEF	毒性当量 TEQ (ng-TEQ/m ³)
ダイオキシン	2,3,7,8-TeCDD	不検出	1	
	1,2,3,7,8-PeCDD	不検出	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	0.0001		
Total PCDDs	--	--	--	
ジベンゾフラン	2,3,7,8-TeCDF	0.1		
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05		
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5		
	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	0.0001			
Total PCDFs	--	--	--	
Total (PCDDs+PCDFs)	--	--	--	
コプラナーPCB	3,4,4',5'-TeCB (# 51)	0.0001		
	3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.0001		
	3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.1		
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.01		
	Total ノンオルト体			
	2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0001		
	2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.0001		
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0001		
	2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0005		
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0001		
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#166)	0.0005			
2,3,3',4,4',5,5'-HxCB (#157)	0.0005			
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#169)	0.0001			
Total ノンオルト体	--	--	--	
Total コプラナーPCB	--	--	--	
Total ダイオキシン類+コプラナーPCB	--	--	--	

非常に低い測定結果

ダイオキシン類測定結果の算出手順

$$\begin{aligned}
 & \text{異性体①の実測濃度} \times \text{異性体①の毒性等価係数} = \text{異性体①の毒性当量} \\
 & \text{異性体②の実測濃度} \times \text{異性体②の毒性等価係数} = \text{異性体②の毒性当量} \\
 & \hspace{10em} \downarrow \hspace{1em} \downarrow \\
 & \hspace{10em} \text{全異性体毒性当量の合計}
 \end{aligned}$$

そのからくりはダイオキシンの測定結果を算出する結果表 (JIS K0311推奨) の構造にあります。上の図でも見られるようにダイオキシン類には毒性評価の対象となる異性体が29項目あります。このうち、ひとつでも検出されれば、非常に低い測定結果が得られたことになってしまうのです。その様なケースでは多くの場合、肝心の塩素化レベルの低い異性体が正しく検出されない一方で塩素化レベルが高く、毒性等価係数の小さい異性体だけの定量値をから算出される実際より低い毒性当量が報告されるようになります。

アメサは長期間連続して排ガスを採取しているために (1か月測定の場合) 採取できるサンプル排ガスの量も300~500立方メートルに達し、正しい濃度を測定することができます。



BAT/BEPとしてのアメサ

BAT/BEP とは. . .

その時の社会で環境対策などの取り組みに対して使うことのできる最善の技術や実践的対策のことです。

BAT → Best Available Techniques
BEP → Best Environmental Practices

EU（欧州諸国連合）では. . .

統合的汚染防止管理指令（IPCC指令）が1996年に出され、第17条で大気、水、土壌に関連する排出コントロールに、その時の最良のテクノロジーを導入していくコンセプトが規定されました。

アメリカ合衆国では. . .

1990年に大きく改正されたクリーン・エア・アクト（CAA：大気浄化法）の中で、大気の質の保護と向上といった目的で、発生源に適用される有害大気汚染物質（188物質）に関する排出基準を定め、その制御にBAT/BEPを導入する考え方が示されています。

日本では. . .

環境省のダイオキシン対策室が「POPs条約に基づくダイオキシン類等非意図的生成物に係るBAT/BEP推進事業」を立ち上げ、3600万円の予算を投入して、日本及びアジア太平洋地域におけるダイオキシン類などの削減対策の基礎作りを開始しています。

アメサはドイツ製

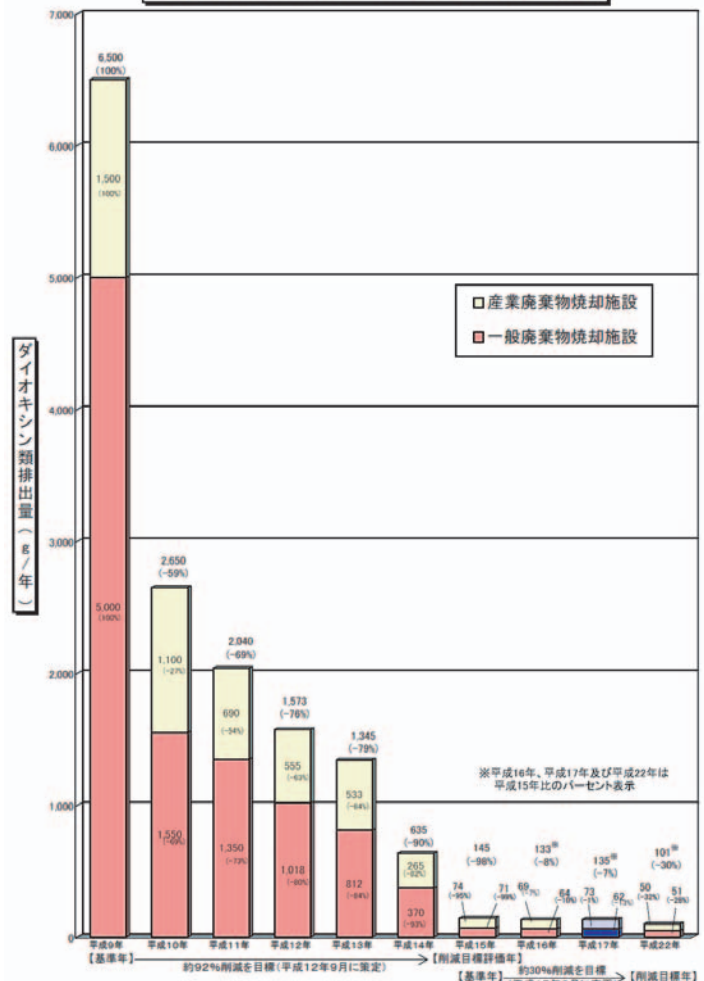
アメサを製造している工場は、ドイツフランクフルトにあります。これまでベッカーメステクニク社としてご紹介していましたが、昨年、エンバイロメントS.A社（仏）の傘下に入り、資本的に大幅な補強を行いました。工場もこれまでよりも広くて利便性の高い施設に移転し、アメサ製造の対応能力も高くなりました。このおかげで販売実績も更に躍進し、135ユニットを超えるアメサが世界各国の施設へ届けられています。上の写真に見られるように今もフランクフルトの工場では、沢山のアメサが世界各国へ出荷されています。

日本では、廃棄物処理施設から排出されるダイオキシン類の量を1997年を基準にして92%にしようという取り組みが推進されてきました。各地の廃棄物処理施設では最新の集塵装置を導入するなど大規模な対策が講じられてきました。

その結果、環境省報告のダイオキシン・インベントリー調査結果によれば、毎年、ダイオキシン類の排出量は劇的に減少して行きました。その後、基準年を2003年に改めて30%の排出削減目標に取り組みのスピードは緩められています。しかし、欧米諸国ではこのように第一段階のダイオキシン削減の取り組みが成功してから、アメサを導入して排ガス中ダイオキシン類の排出常時監視を行うことで更に90%近い削減率を実現させることに成功しています。

排ガス中のダイオキシン類を測定し、燃焼施設の運転方法などに反映させ、削減の取り組みを推進していくに当たって、アメサはまさにBAT/BEPと言うことができます。極微量の非意図的生成物質と呼ばれるダイオキシン類を正確にリアルタイムで測定できる装置が未だ開発されていない現在、正確に毒性当量で排出の実態を把握できるアメサは、現在用いることのできる最良のモニタリング手段になります。

廃棄物処理施設からのダイオキシン類排出量の推移



PCB焼却処理とダイオキシン濃度



微量のPCB（ポリ塩化ビフェニル）を含む廃電気機器等を焼却処理する施設が全国各地に見られるようになってきました。環境省は焼却処理試験を繰り返し実施して「周辺環境に影響を及ぼすことなく安全かつ確実にPCBが分解されることを確認した」としています。しかし、広島県内と鳥取県内の施設で実施された試験の結果を見ると、ダイオキシン類の排出濃度には以下のように明らかな上昇が見られます。

PCB 焼却処理試験における排ガス中のダイオキシン類濃度
(毒性当量：ng-TEQ/m³N)

通常運転時（広島県内施設）	0.00028
焼却試験時（広島県内施設）	0.0010 ~ 0.0042
通常運転時（鳥取県内施設）	0.0023
焼却試験時（鳥取県内施設）	0.0035 ~ 0.0063

環境省報道発表資料平成21年7月14日
焼却実証試験（第6・7回）実施結果より

PCBの燃焼によりダイオキシン類の濃度が上昇する事象について、欧州諸国では以前よりよく知られており、ダイオキシン国際学会などではこれを検証する論文も発表されています。PCBの一部には共平面構造を持ち、毒性の高いダイオキシン様PCB（コプラ-PCB）も含まれており、これを焼却処理することは、ダイオキシン類を燃やしているのと同じこととなります。焼却処理の際の燃焼管理や排煙処理には細心の注意が求められます。

アメサはこれまでに、PCBのような産業廃棄物を焼却処理する際の排ガス中ダイオキシン類濃度のモニタリングを目的として、多くの産業廃棄物処理施設で導入されてきました。

今月のアメサQ&A

Question :

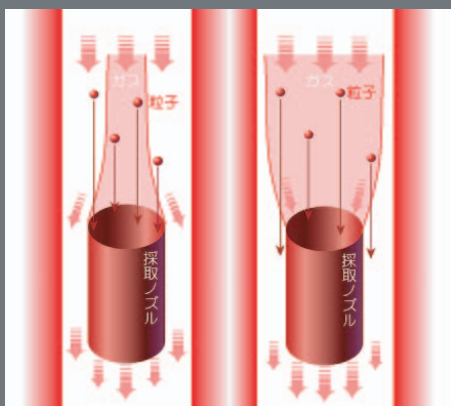
アメサによる自動測定は、ヒトが行う手動の測定より正確というのはなぜですか？



Answer :

試料ガス中で多くのダイオキシン類は粒子状で存在している成分があるので、試料採取に当たっては「等速吸引」を行わなければなりません。等速吸引とは、流れてくる排ガスと同じ速度でサンプルガスを煙突から抜き出すことです。正しい等速吸引を行うには、排ガスの温度、水分、組成、圧力、大気圧など最低でも数十項目に及ぶ測定をして、それらの測定値から吸引する速度を算出しなければなりません。これらの測定を人間が行うには多くの機材が必要となり、吸引速度の調整に反映させられる間隔も最短で数十分になってしまいます。

アメサはこの等速吸引の調整を数秒間隔で自動的に行うことができるのです。



試料ガスを遅く吸引し過ぎた場合

試料ガスを早く吸引し過ぎた場合



韓国ソウル市
麻浦（マポ）区の
新清掃工場で
アメサが採用されました

麻浦（マポ）区はソウル特別市の中西部に位置しており、弘大（ホダ）大学や楊花（ヤファ）地区などの繁華街がある賑やかな地区です。漢江の北岸にはサッカー競技場周辺の緑地が広がっており、他にも広大な丘陵地帯があるので、麻浦区の緑地面積は区全体の面積の50%近くになります。2002年のFIFAワールドカップの開会式が開かれた競技場があるので、我々日本人の記憶にも新しい地域です。麻浦区に新しい一般廃棄物焼却施設が建設されますが、ここでアメサが導入されることになりました。排ガスの処理系統は、全部で3本。ここから排出される排ガスについてアメサによるダイオキシン類の常時監視が実施されることになりました。



韓国ソウル市の
リサイクル啓発ポスター

TUV (テュフ)

アメサはTUV (テュフ) による商品認証を受けています。

TUVとは、本拠地をドイツに置く、工業製品やサービスの性能認証を行うための国際的第三者認証試験機関です。様々な製品、システム、サービスについて、その安全性と品質に関する各種の試験を中立性と独立性に基づいて行った上で認証を与えています。

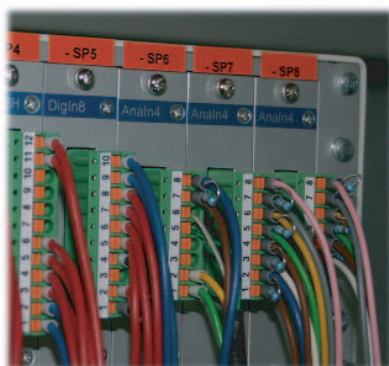
TUVは世界40カ国以上に試験認証サービスを展開しており、工業製品の認証機関としてトップの信頼性を誇っています。TUVの発行する認証は世界の一流製品に与えられる証しとしてワールドワイドにスタンダードとなっています。日本における我々の生活の中でも、その認証を受けていることを指し示すシンボルマークの「TUV」の印は、パソコンなどの電化製品の裏側などで目することができます。



シリーズ アメサ II の新機能

その弐 多点サンプリング制御

以前のアメサは1台の制御部(コントロール・キャビネット)が1つの採取部(カートリッジ・ボックス)をアナログ通信で制御していました。アメサIIではシステム内部の制御がTCP-IPのプロトコルでやりとりされるデジタル通信になったため、1台の制御部が最大で4つの採取部を制御できるようになりました。ダイオキシン測定を行いたい煙突や煙道が4系列ある場合、アメサIIは1台の制御部で、4本の煙突全ての制御が可能になったわけです。これまで複数の焼却炉をお持ちの施設では、煙突の数と同じだけアメサを導入しなければなりませんでした。1台で済んでしまうケースが出てきます。これまでよりも割安なコストで多点のダイオキシンモニタリングが実現できるようになりました。



アメサ制御部のI/Oコネクタ



アメサ制御部のディスプレイとジョグダイヤル

アメサIIのシステム内部は全ての部位にIPアドレスが割り振られています。万が一、装置のいずれかの部位で故障が起きたとしても、直ぐにどこでどのような故障が発生しているのかが、デジタル信号で制御部に連絡されてきます。



アメサIIの部位間を結ぶカテゴリ7のLANケーブル

制御部はアラームを発信するとともに影響がある部位の稼働を停めて、システム全体に甚大な被害が及ぶのを回避するようにプログラムされています。

AMESA Magazine 02 号 2010年1月1日



グリーンブルー株式会社

横浜本社

〒221-0822
横浜市神奈川区西神奈川1-14-12
TEL: 045-322-1011
FAX: 045-322-3133

茨城技術センター

〒312-0023
茨城県ひたちなか市大平1-18-12
TEL: 029-275-0911
FAX: 029-275-0904

東京本社

〒144-0033
東京都大田区東糀谷5-4-11
TEL: 03-3745-1411
FAX: 03-3745-1413

福島営業所

〒979-0141
福島県いわき市勿来町窪田外城27
TEL: 0246-65-5210 (FAX兼用)

<http://www.greenblue.co.jp/>
sales@greenblue.co.jp

