

排ガス中のダイオキシン類常時監視： 最近の測定技術動向とその活用について*
(資源環境対策 2003 年 11 月号掲載)

堀江 宥治**

*On Continuous Monitoring for Dioxins in Exhaust Gases: Latest Measurement Technologies and Their Usages

**Yuji Horie グリーンブルー(株)

はじめに

廃棄物焼却施設をはじめとするダイオキシン類発生源への排出規制は、平成 14 年 1 2 月 1 日より全ての焼却施設に 0.1 ng-TEQ/m^3 (4 トン/時以上の施設) ~ 5 ng-TEQ/m^3 (2 トン/時未満の施設) という厳しい排出基準が課されることになった。この新排出基準を達成するための国の助成金制度とあいまって、基準を満たせない既設炉には高度処理技術としてのバグフィルターを設置したり、複数の市町村が共同して広域廃棄物処理施設を新たに建設したりするケースが増えている。

このように、ハード面ではダイオキシン類の排出を低減する方向に進んでいるが、焼却施設からのダイオキシン類の実質排出量を抑えるには、運転管理や施設維持管理などのソフト面からの努力も同時に必要である。日々の施設運用におけるダイオキシン類の排出濃度は、ゴミの処理量や水分量、プラスチック類の割合、除去装置の作動状態等により大きく変動するため、施設の性能だけでなく焼却施設の運転管理やダイオキシン類除去装置等の維持管理が重要である。本論文においては、実際に大気中に放出されるダイオキシン類の総排出量抑制における排ガス中のダイオキシン類常時監視技術の現状とその活用について述べる。

2000 年にベルギーで始まった清掃工場のダイオキシン類常時監視の動きはヨーロッパ諸国を中心に急速に広がり、現在 10 数カ国で行われている。また、常時監視の測定技術も燃焼管理的な一酸化炭素や塩化水素の常時監視だけでなく、塩化ベンゼンや塩化フェノール等の前駆体を常時監視するものから、ダイオキシン類を 2 週間から 1 ヶ月間長期サンプリングしてその試料を定量分析する方法などが実用化されている。これらの常時監視の技術をその目的と効用面から整理する。

指標物質や前駆体を用いた常時監視の方法

廃棄物焼却施設の構造や維持管理の基準を定めた廃棄物処理法(平成 9 年施行、11 年 3 月/12 年 9・12 月/13 年 7 月に対象施設追加)に従い、自治体が運営するほぼ全ての焼却施

設は一酸化炭素 (CO) や塩化水素 (HCl) について、常時監視することが義務付けられている。CO や HCl は大気汚染防止法の常時監視項目でもあるが、本来の目的はCO濃度を監視して不完全燃焼の発生を抑え、ゴミ燃焼物中に含まれる塩素の量を管理することによりダイオキシン類の発生を抑制するためである。

これらの常時監視物質の濃度は、不完全燃焼が大きい場合 (CO > 100 ppm) やダイオキシン類生成が起りやすい 800 以下での燃焼の場合には、ダイオキシン類の発生量と強い相関を示していた。しかしダイオキシン類の抑制技術が進んだ今日では、不完全燃焼の度合いを示す CO 濃度は 10ppm 以下に押さえられており、図 1 に示すようにダイオキシン類濃度との相関は弱く、ダイオキシン類排出濃度の有効な指標物質とはなり得ていない。

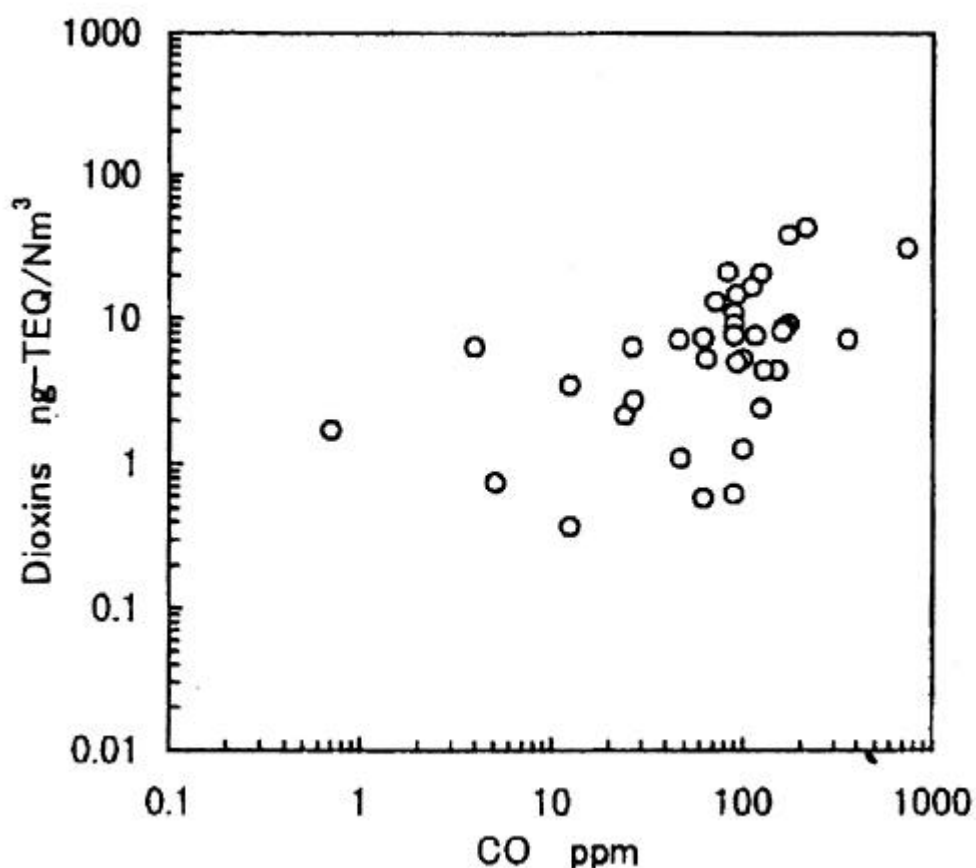


図 1 . 排ガス中の CO 濃度とダイオキシン類濃度： CO 低濃度域での低い相関¹¹

これらの物質に代って登場してきたのがクロロベンゼンやクロロフェノール類の前駆体物質である。これらの前駆体物質の排ガス中濃度はダイオキシン類に比べ 3 桁程度高く通常のガスクロマトグラフィーで定量分析が可能のために、リアルタイム測定が可能になってきた。排ガス中のクロロフェノール濃度とダイオキシン類濃度との相関関係を図 2 に示

す。

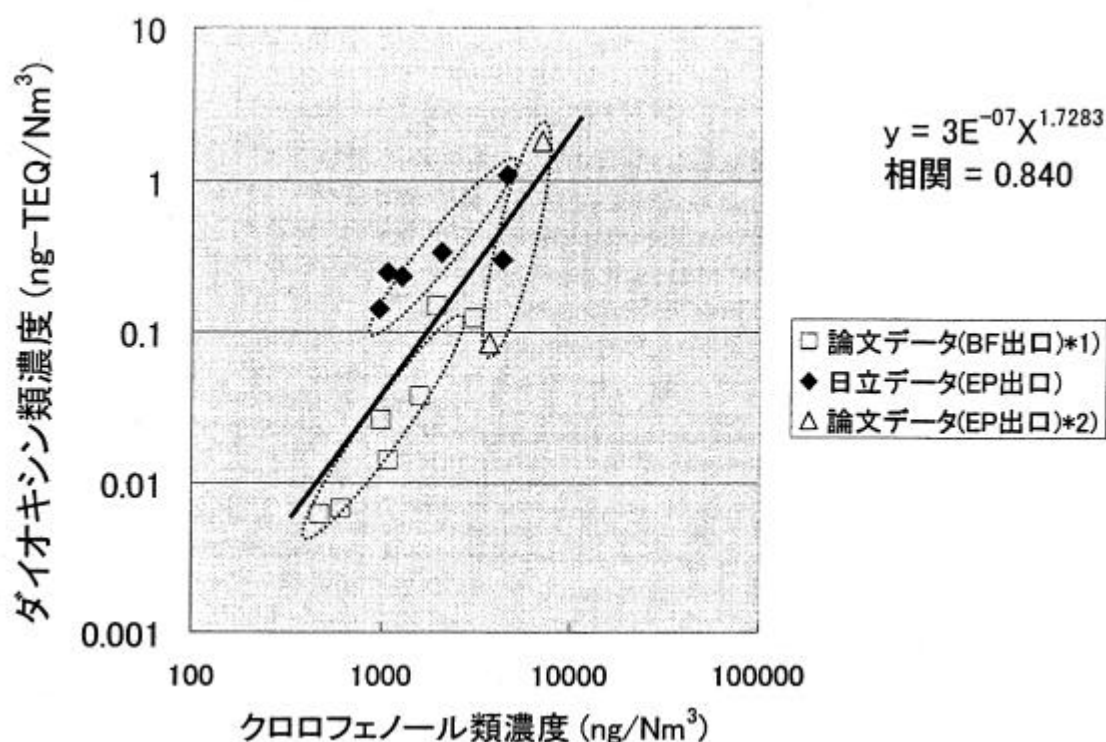


図2 排ガス中のクロロフェノール類濃度とダイオキシン類濃度との相関¹⁰

クロロベンゼン類 (PCBz) やクロロフェノール類 (PCPz) は、環状の炭化水素に塩素原子が付いた構造で、ダイオキシン類の生成過程における前駆物質であり、ダイオキシン類の前駆体とされている。排ガス中におけるこれらの物質濃度は、ダイオキシン類の1000倍以上であり通常の分析器であるガスクロマトグラフィー (GC) で測定可能である。従って、欧米をはじめ我が国においても前駆体測定を用いたダイオキシン類濃度の迅速な、或いはリアルタイムでの推測方法が試みられている。

永野ら¹¹は通常の実験計を用いて排ガス中のダイオキシン類前駆物質を連続測定した例を報告している。煙道から吸引された排ガス試料を石英ウールと円筒ろ紙フィルターでダストを除き、前駆体物質をECDと呼ばれるガスクロマトグラフィーで定量するリアルタイム測定を試みている。図3は3ヶ月間の前駆体リアルタイム測定における1,2,4-トリクロロベンゼンの濃度変化を示したもので、ダイオキシン類濃度との相関は $R^2 = 0.97$ というほぼ完全な相関を得ている。一方高田ら²は、半/低揮発性ハロゲン化物 (SLVOX) とダイオキシン類を同時に測る実験を行い、 $R^2 = 0.55$ という中程度の相関を報告している。

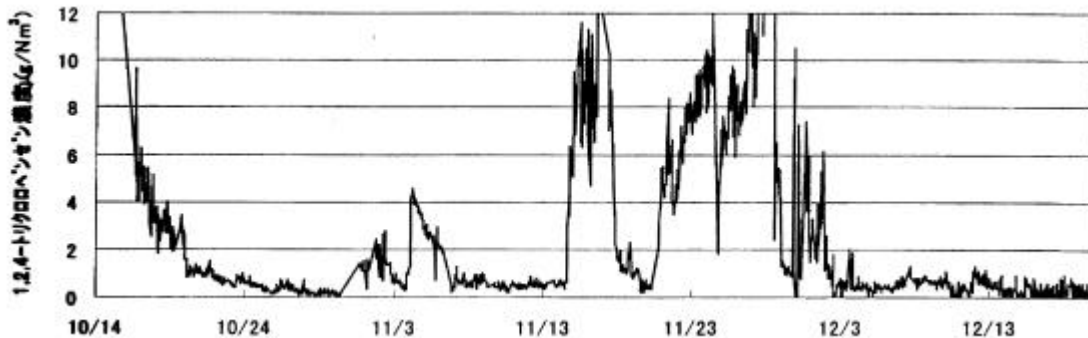


図3 排ガス中1,2,4 トリクロロベンゼン濃度の変動図：3ヶ月間にわたる前駆体リアルタイム測定例¹¹

エーベルグら³は、排ガス中のダイオキシン類をリアルタイムで測定する方法として指標物質（CO、HCl など）、代替物質（PCBz、PCPz など）の濃度とダイオキシン類濃度の関係を総合的にレビューしている。CO は燃焼効率の指標であるので、不完全燃焼により生成される物質濃度との相関があるが、高度に発達した清掃工場ではダイオキシン類濃度との相関はみられない。また、HCl は投入物中の塩素量を表すのに最適な指標であり、CO と同様にダイオキシン類の濃度との高い相関はみられなくなっている。代替物質については、個々の塩化ベンゼンや塩化フェノール、塩素性炭化水素（CHCl₃、CCl₄ など）、半/非揮発性有機ハロゲン化物（SNVOX）、単一のダイオキシン（2,3,4,7,8-CDF 等）とダイオキシン類の毒性当量（TEQ）濃度との相関について、エーベルグらは60件ほどの文献を調査して比較検討している。

この総括的な文献レビューから、以下の2つの結論を出している。

1. 前駆体を含む代替物質を用いたオンライン・リアルタイムのモニタリングは有望であるが、焼却プロセスよりは他の熱分解プロセスに向いている。
2. 代替物質とダイオキシン類の濃度との相関は、燃焼条件、採取地点、施設タイプ等に影響を受けることから、使用する代替物質の異なる燃焼プロセス中での挙動を良く理解する必要がある。

廃棄物の焼却からは多種多様の汚染物質が生成され、それらの多くは排ガス清浄装置で除去される。しかしながら残留性の高いダイオキシン類、多環芳香族（PAH）や重金属は飛灰、排ガス残さ、スラグなどに残る。そのために排ガス洗浄装置のような2次的対策ではなく、燃焼プロセス自身をきれいにする1次的対策が必要であるとして、ミュールバーガーら⁵は、3種の光子及び電子イオン化装置（REMPI, SPI, EI）を統合した飛行時間質量分析計（TOFMS）を用いた研究を紹介している。TOFMSは、CO₂、H₂O、O₂のような基本分子から、焼却物質から派生するHCN、SO₂、acetylene、HCl、それにPCDD/Fの代替

物質である PAH 類を同時に測定でき、燃焼条件とダイオキシン類の生成のようすを詳細に調査することができる。このように前駆体方式やダイオキシン単体をモニターする方法は、焼却施設から排出されるダイオキシン類の常時監視よりは、ダイオキシン類の生成そのものを抑えるための研究用装置として適切である。

長期連続サンプリングを用いた常時監視の方法

ダイオキシン類の前駆体や単一のダイオキシンをリアルタイムで測定する方法とは異なる発想で、排ガス中のダイオキシン類を長期連続採取し試料を化学分析することによりダイオキシン類を常時監視するシステムが 5 年ほど前にドイツで実用化された⁴。このダイオキシン類常時監視システムの中核となる長期連続採取装置は、欧州諸国の清掃工場、有害化学物質焼却施設、古材木専用焼却炉などに 1998 年から使用され始めた。累積設置数で 65 ~ 70 台あり、現在稼動中のものが 50 台ほどある。アジアでは、2001 年に台湾に 1 台が設置され、同国の排出基準 (0.1ng-TEQ/m³) を常時監視する装置としての評価と実証のための実験に使用されてきた。台湾の公定法である米国 EPA メソッド 23 との短期間 (6 時間) 比較試験が 1 年以上にわたり行われ、廃棄物焼却施設からのダイオキシン類常時排出監視システム (CEMS) として適切であることが証明されている⁷。

日本でも 2003 年 7 月に 4 台のアメサ (AMESA) というドイツ製の長期サンプリング装置が導入され、この装置でえられる試料採取と化学分析によるダイオキシン類の常時監視を行う体制が整い始めた。我が国における排ガス中のダイオキシン類サンプリングは、作業員が現場に採取管、インピンジャー、CO 連続測定機、吸引装置などを持ち込んで組み立て、3 時間から 16 時間もかかる排ガス試料採取を複数の作業員が手作業で行っている。

これに対して長期連続サンプリング装置は煙道に設置されており、試料採取者は遮光されたガラス管に石英ウールと XAD-2 というダイオキシン類吸着剤の詰まった捕集管をつけ替え、次ぎの試料採取にはスイッチを押すだけでよい。装置自身が自動等速吸引を行い、試料採取中のガス流速、温度、残存酸素濃度などをデータカードに 30 分ごとに記録するので、長期間のダイオキシン類平均濃度が正確に測定される。通常 4 週間から 1 ヶ月連続的に採取し、年間 12 ~ 13 検体の試料を分析することで施設の常時監視を行う。

前駆体をリアルタイムで測定することにより常時監視を達成する方法と、長期連続サンプリングを利用したダイオキシン類の常時監視の方法を表 1 にまとめて示す。前駆体方式では数分から半時間程で前駆体の濃度が測定され、その情報を焼却炉の運転管理に活用する。これに対して、長期連続サンプリング方式では、4 週間から 1 ヶ月のダイオキシン類平均濃度を試料採取後 3 週間程度で確定する。その結果、通常より高い濃度が観察された場合には、採取期間中の運転状況や施設管理の記録を精査し原因を推測する。とくに、排

出基準を超えるような高濃度がでた場合には、公定法によるダイオキシン類の確認測定を行い、排出基準が超えていれば、適切な保守点検作業や補修工事を行かを決める。

表 1. 前駆体方式と長期連続サンプリング方式によるダイオキシン類の常時監視⁹

発表者	日立ハイテクノロジーズ	JFE技術研究所	グリーンブルー	産業技術総合研究所
方法	前駆体計測 クロロフェノール(標準:トリクロロフェノール) クロロベンゼン(標準:ジクロロベンゼン)	前駆体計測 クロロフェノール クロロベンゼン	長期サンプリング アメサ法(連続吸着法)	簡易測定 水晶振動子法
対象	ガス	ガス	ガス	現状: 土壌 今後: ガス、水、食品等
計測点	EP, BF出口	EP出口	煙突	任意(ただし前処理が必要)
計測間隔	1分周期、連続測定	最短15分	常時連続採取 分析は1ヶ月ごと 分析に3週間程度必要	前処理に依存
感度 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		0.01	0.0001 ~ 10ng-TEQ/ Nm^3	現状0.1 ~ 100 ng/ml
分析下限値 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.5	0.005	JIS K0311と同じ (0.1pg-TEQ/ m^3)	
公定法との比較	相関式推定	相関式推定	ほぼ1:1	高め(スクリーニング用)
保守 校正	自動校正	週1回	年1~2回 公定法と比較し 校正する。	抗体は2ヶ月間は安定(使用は1回きり)
キャリアガス交換	1年	3週間に1回	なし	
フィルタ交換	30日毎	30日毎	28~30日毎	
実績	南河内清掃施設組合、他2サイト納入	300t/dスト-カ炉 他	欧州で60~65台 国内設置は4台	試験中

ベルギーにおける常時監視の効用

ベルギーでは1997年に0.1 ng-TEQ/ m^3 の排出基準が施行され同年11月に5つの清掃工場に操業停止命令が出された。これを機に、1997-12-29より1998-4-6にわたって大掛かりな長期排ガス測定調査がなされた¹。この期間に合計6回の2週間長期連続サンプリングと1回の4日間連続サンプリングが行われ、2回の欧州標準排ガステスト(6時間サンプリング)も長期サンプリング期間中にが行われた。通常長期間の平均濃度は短時間濃度の中間

に落ち着くが、この調査では長時間平均濃度が常に短期間濃度より数倍から数十倍高い結果が得られた。

この調査結果が引きがねとなって、ベルギーでは一般廃棄物焼却施設のダイオキシン類常時監視が法律で義務付けられることになった。2000年1月には北部のオランダ言語圏のフランドル地方で清掃工場の常時監視が始まり、1年後には南部のフランス言語圏のワルーン地方でも行われた。このワルーン地方では、常時監視で測定された全てのデータをインターネット上で公表している (<http://environment.wallonie.be/data/air/dioxines/>)。

同地方には4つの清掃工場があり、12の焼却炉が稼働している。これらの焼却炉全てにアメサというドイツ製の長期採取装置が設置され、2週間連続的に採取された試料を高分解能のGC/MS分析器で定量し、各焼却炉に年間26回のダイオキシン類測定がなされた。その2年間にわたる常時監視の結果を、表2に示す。

表2 ベルギーのワルーン地方におけるダイオキシン類常時監視結果⁶

試料意味の要約	2001年	2002年
年間総試料数	227	179
排出基準の違反総数	31	8
排出基準違反理由が確定されたもの	23	8
常時監視開始後に閉鎖された炉数	5	0
フィルターのダメージによるもの	7	0
フィルタージョイントの破損によるもの	1	0
焼却炉投入負荷量の問題によるもの	3	6
重大違反後の設置履歴効果によるもの	7	0

わが国におけるダイオキシン類常時監視の必要性

ダイオキシン類対策特別措置法（特措法）が平成12年月15日から施行され、9年12月1日以降に竣工した施設については国際的にも厳しい0.1ng-TEQ/m³という排出基準が1時間4トン（日量96トン）以上の処理能力を有する施設に適用されることになった。経過措置期間の満了する平成14年11月末までに、多くの自治体において一般廃棄物焼却施設の新設やバグフィルター設置等の改修工事が行われた。また、国の指導で廃棄物行政の広域化が進められ、近隣の市町村が共同で広域処理用の焼却施設を立ち上げたところも多い。

環境省が集計したダイオキシン類の排出インベントリーによると、ダイオキシン類対策が始まった1997年（平成9年）よりほぼ全ての発生源カテゴリーで排出量が継続的に減少

している。図4に見られるように排出量の減少は目覚しく、当時の監督官庁である旧厚生省が打ち出した5年間でダイオキシン類の排出量を90%削減するという目標もほぼ達成されそうな勢いである。

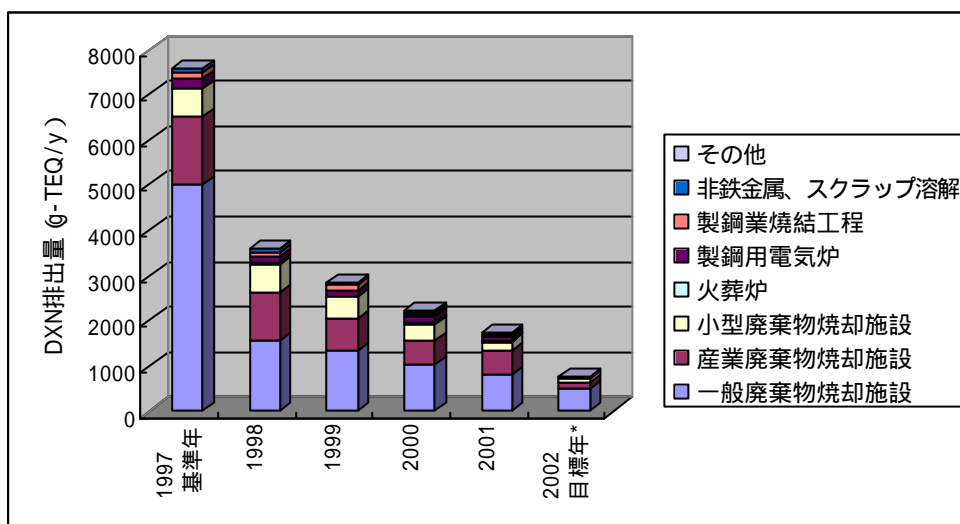


図4. 日本全国におけるダイオキシン類の大气への排出トレンド⁸
(1997～2001は実測値、2002は基準年の90%削減目標値)

このように排出トレンドを見る限りでは、ダイオキシン類対策が十分に行われているトス思いがちであるが、排出量の絶対値で比べると依然わが国の排出量は欧米先進国の中で際立って高い。周知のようにダイオキシン類の健康影響の特徴は、免疫毒性や生殖影響などのように次世代の子孫への健康や知能に関係するものである。また、その影響は地域住民や市民一般を含むものなので、世界保健機構（WHO）、国連環境プログラム（UNEP）をはじめ先進欧米諸国は競うようにダイオキシン類の排出削減や環境・生物濃度の低減に努めている。我が国の排出削減努力が十分か否かを、ベルギーとの比較を通して検討してみる。ワルーン地方での排出削減割合と日本の状況を表3に比較している。

表3. 日本とベルギー国ワルーン地方でのダイオキシン類排出削減実績の比較
 (一般廃棄物焼却施設のみ)
 (ワルーンの数値は <http://environment.wallonie.be/data/air/dioxines/>)

西暦年	排出量 (g-TEQ/y)	施設当りの 排出量	前期よりの 削減率
ベルギー国ワロニー地方 (4清掃工場、12施設)			
1995	60	5.000	0.0%
2000	0.64	0.053	98.9%
2002	0.06	0.005	90.6%
日本全国 (平成13年、1532施設)			
1997	5000	3.264	0.0%
2001	812	0.530	83.8%
2002*	500	0.326	38.4%

*目標年の排出量は1997年の90%削減値として計算。

この比較表から、日本の1997年～2001年間の削減率83.8%は、ワルーン地方での1995年～2000年の削減率98.9%に比べるとはるかに低い。日本の削減率は90% (10:1) に満たないのに、ワルーン地方のそれはほぼ99% (100:1) である。1990年代後半の5年間にベルギーは日本よりも10倍も高い削減率を達成したが、それに安住せずに2001年1月から全清掃工場の排ガス中ダイオキシン類の常時監視に踏みきり、2002年12月までの2年間で新たに90.6%もの削減率を達成している。

ダイオキシン類のような汚染物質の排出削減においては、すでに削減したものをさらに削減するにはより高度な技術や高価な投資が必要とされ、その効果の発現は逡減する傾向がある。この関係を図5に示す。

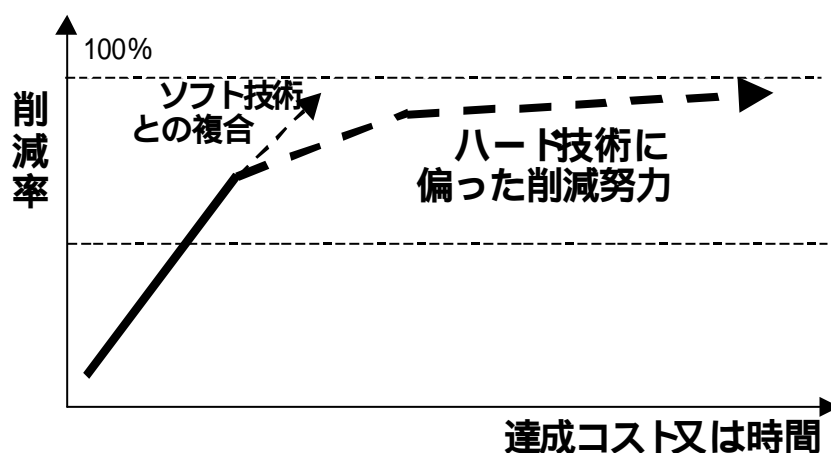


図5 ダイオキシン類の排出削減コストとその削減効果との関係

欧州の中ではダイオキシン類対策で後発であったベルギーが排出量の削減に成功した

のは図中の のコースを選択したからであり、わが国が未だ初期目標の 90%削減を達成していないのは技術やハード面に偏った のコースを押し進めてきたためと思われる。ベルギーはダイオキシン類の常時監視を取り入れ、施設運用の最適化と不具合の認められた施設の点検や管理改善により高度の排出削減を達成した。しかるに、我が国は広域ゴミ処理という名目で多数の廃棄物処理施設を建設し、高度処理技術として従来の電気集塵機を取り外して高価なバグフィルターを設置してきた。これらの投資は無駄ではないが、その削減能力を最大限に引き出すにはダイオキシン類常時監視と組み合わせたソフト面での努力が必要である。

特措法の施行責任をもつ環境省は排出基準値を超えてはならない濃度と解釈しており、施設管理者は年一度の測定で排出基準値をクリアーしていることを示すだけでなく、少なくとも1ヶ月程度の長期間でダイオキシン類の平均濃度が排出基準値以下であることを、示す義務があろう。また、長期平均値によるダイオキシン類の常時監視をする費用は、高度処理装置や焼却施設の新設に要する費用に比べて1%にも満たない程度である。そのような軽微なソフト面での出費で、高価なハード面の投資と同程度の実質排出量の削減を達成できることをベルギーのケースは示している。この事実は、自治体の財政が逼迫している現在にこそ、真剣に考慮すべきダイオキシン類削減対策の一つであると思われる。

参考文献：

1. R. DeFre, and M. Wevers, "Underestimation in dioxin emission inventories", *Organohalogen Compounds*, Vol. 36 (1998), pp. 17-20.
2. A. Takakura, N. Watanabe, and J. Fukuyama, "Monitoring study of semi and low volatile organic halogen as the indicator of PCDD/Fs in the stack gas at a municipal incineration plant", *Organohalogen Compounds*, Vol. 60 (2003), pp. 501-504.
3. T. Oberg, K. Neuer-Etscheidt, H. Nordsieck, and R. Zimmermann, "Dioxin surrogates - A comparison of approaches", *Organohalogen Compounds*, Vol. 59 (2002), pp. 37-44.
4. TUV Rheinland, "Report on the pilot performance test of the AMESA long-term sampling equipment of Becker GmbH and Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH", Report of the Technical Control Board (TUV) 936/805017A, October 1997.
5. F. Muhlberger, K. Hafner, and R. Zimmermann, "Comprehensive on-line flue gas analysis, using a novel time-of flight mass spectrometer utilizing three ionization methods of different selectivity in parallel", *Organohalogen Compounds*, Vol. 60 (2003), pp. 513-516.
6. .F. Idczak, S. Petitjean, P. Duchateau, and L. Bertrand, "Validation and

- optimization of continuous sampling to monitor PCDDs, and PCDFs emissions of waste incinerators”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60 (2003), pp. 537-540.
7. K. Mehl, A. Huang, and J. Reinmann, “Short-term and long-term dioxin sampling and analysis at a MSW incinerator in Taiwan”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 60 (2003), pp. 497-500.
 8. 環境省、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 14 年 12 月.
 9. 日本能率協会、2003 環境エンジニアリングシンポジウム Session7 ダイオキシン計測技術最新動向、東京・芝公園、2003 年 2 月
 10. 本田穰慈、ダイオキシン前駆体のリアルタイム測定技術とその展開、2003 環境エンジニアリングシンポジウム Session7 ダイオキシン計測技術最新動向、東京・芝公園、2003 年 2 月
 11. 永野英樹、岩崎敏彦、横山隆、田中勝、藤吉秀昭、ダイオキシン前駆体分析計による排ガス中ダイオキシン類の連続測定技術、2003 環境エンジニアリングシンポジウム Session7 ダイオキシン計測技術最新動向、東京・芝公園、2003 年 2 月