4）くん焼状態でのダイオキシン類発生状況の把握研究

（1） 研究目的

ごみが焼却炉で燃える場合，空気の供給不足などにより有炎燃焼を伴わない燃焼形態であるくん焼状態が部分的に現れることがある。一種の不完全燃焼であるくん焼は，火炎に比べて低い温度で燃焼反応が進み気相中の燃焼生成物の濃度も高いが，ダイオキシン類発生に及ぼす影響は十分に調べられていない。本研究では，くん焼状態に起因するダイオキシン類の発生状況の把握を目的に，くん焼で燃え進む状態を小規模な燃焼装置でつくり燃焼ガスや灰に含まれるダイオキシン類の分析を行った。

（2）実験の概要

実験は，図 4-1 に示す燃焼装置を用いて行った。装置は，縦置きの円筒型燃焼室とその上にとりつけた，接続部（中間部），電気ヒーターで一定温度に保たれる加熱室，燃焼ガス排出部で構成され，この内部を空気および燃焼ガスが上に向かって流れる。これらはガラス製で，断熱材のカバー内に設置される。カバーには縦長のスリット状の観察窓があり，内部の様子の観察ができる。実験結果の解釈を容易にするために，試料には単純化した組み合わせのものを用意した。

主要部の寸法は次の通り。

・燃焼室：円筒部分はφ200×300（試料層充てん高さ約 285 mm）

・加熱室：円筒部分はφ150×260

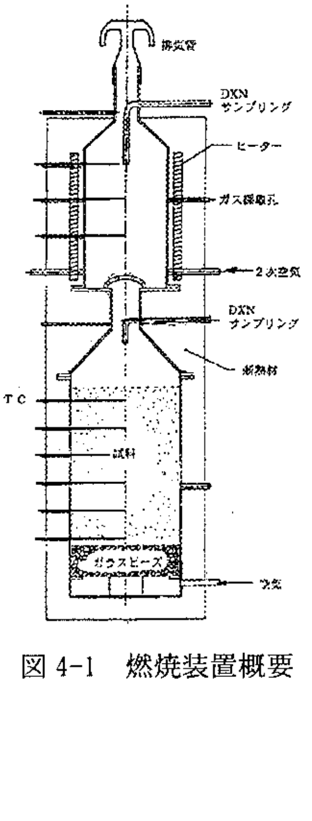


図 4-1 燃焼装置概要

実験では，燃焼室内に充てんされた試料層の上端に着火してくん焼状態を起こした後，上方の加熱室を所定の条件に保ちながら燃焼室出口付近と加熱室上部の２カ所で燃焼ガス中のダイオキシン類のサンプリングを行った。焼却灰についてもあわせてダイオキシンの測定を行った。主な位置の温度は熱電対で測定した。なお，一部，参考に主要気体成分のガスクロ分析も行った。

実験は４種類の試料について条件を変えて計７run 行った。用いた試料の性状を表 4-1 に，また実験条件を表 4-2 に示す。おがくずには原木を直接加工したものを用いた。

表 4-1　試料の性状

試料名	性　状
S１	おがくず*1.24 kg
S２	おがくず 1.24 kg　＋ 銅粉５ g(1.24kg の 0.4%相当)
S３	おがくず 95％＋PVC 粉**5％　計 1.24kg
S４	〔おがくず 95％＋PVC 粉 5％　計 1.24kg〕＋ 銅粉５ g

*　ブナのおがくずで 10～30 メッシュ間の粒子範囲を使用。かさ密度約 0.136 g/cm^3

** PVC 粉は塩ビ板を削って作成。

表 4-2 のように，実験は Run 6 を除き 2 次空気を導入しない方式とし，Run 1～Run 4 では試料 S１～S4 について空気流量条件と加熱室の条件を同一として実験を行い，次に Run 5～Run 7 で試料 S4 に対し加熱室の条件を変えて実験を行った。空気流量は，くん焼の安定維持に適した流量範囲から５L/min を基本設定とし，燃焼途中から熱分解による発生ガスと層内流動抵抗の減少を考慮して２倍に増やしている。5L/min のとき，燃焼室では流入空気の室温換算した断面内平均流速（円筒断面積で割った値）は約 0.27 cm/s となる。

表 4-2　実験条件の設定*

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7**
試料	S１	S2	S3	S4	S4	S4	S4
加熱室温度	600℃	600℃	600℃	600℃	900℃	600℃	300℃
2 次空気	－	－	－	－	－	1 次×1.2	－

*　1 次空気流量は，ダイオキシン測定開始後 2.5 時間まで 5L/min，その後 10L/min に変更。

** Run 7 のみ焼却灰のダイオキシン測定を省略。

加熱室の温度 600℃は小型焼却炉を，900℃は都市ゴミ焼却炉を模擬し，300℃はダイオキシンが再合成しやすい温度として選んだ。

ダイオキシン類の分析に十分な量のサンプリングガス量を確保するため，サンプリング時の吸引ガス流量（サンプリングライン下流で測定，室温換算値）は２つのラインとも，多めの最大 3～3.5 L/min を目安とした。このときのサンプリング合計流量は１次空気流量

5L/min を上回るが，熱分解ガスの発生が十分な間は上部排気管からの空気の逆流を起さずにこの範囲の吸引量が維持できる。途中から熱分解ガス発生量が減少するため吸引可能流量が減少するが，サンプリング開始後２時間 30 分後から空気流量を２倍に増やし，その後は初期吸引流量にもどしてサンプリングを行った。サンプリングは開始から４時間行ない，吸引総体積は，それぞれ約 0.6m^3N 程度であった。

サンプリング開始後，５時間目にヒーターを切り，６時間目に空気を窒素に切り替えて完全に燃焼を停止させ，温度が下がった後に焼却灰サンプルの採取を行った。

（３）実験結果の概要と考察

燃焼状態の時間推移をみると，着火に引き続き酸化発熱的な熱分解領域が 400～500℃程度の最高温度で上流に伝ぱし，着火後１時間強で炭化層先端が試料層下端に達する。その後，最高温度 500～700℃程度で進行する炭化層の表面反応がしだいに主反応となった。燃焼室および加熱室ともサンプリング流路出口で調べた酸素濃度は，燃焼期間の最後に近い場合を除き１％弱から数％程度の範囲であり極めて低い。また，一酸化炭素濃度は 4～6％程度であった。２次空気吹き込みの場合，加熱室上部でも酸素濃度は低く，このとき加熱室で酸素を消費する反応が起きていたことがうかがえる。熱分解反応が支配的な間は，タール分を多く含むガスが発生する。サンプリング終了時以前に炭化が終了しているとみられ，サンプリング終了までに８割以上の質量が燃焼で失われていると考えられるが，この間の１次空気の全流量は約２m^3N以下で，完全燃焼に必要な空気量約６m^3Nよりも少ない。

表 4-3 に，燃焼ガスのダイオキシン類の毒性等価換算濃度の測定結果を示す。酸素濃度による換算は行っていない。また，図 4-2 には，Total TEQ の実験条件および測定位置による変化を図示した。

表4-3　燃焼ガスのダイオキシン類の毒性等価換算濃度（ng-TEQ/m^3N [WHO-TEF]）

実験番号 試料/加熱室条件		Run 1 S1/600℃	Run 2 S2/600℃	Run 3 S3/600℃	Run 4 S4/600℃	Run 5 S4/900℃	Run 6 S4/600℃ ２次空気	Run 7 S4/300℃
燃焼室出口	Total PCDD TEQ	0.034173	0.19128	23.7227	346.16	1218.49	843.25	2110.92
	Total PCDF TEQ	0.07692	0.140373	42.5568	876.43	3578.42	2313.43	5587.9
	Total TEQ*	0.11	0.33	66	1200	4800	3200	7700
加熱室上部	Total PCDD TEQ	0.3152	0.08936	6.1357	329.37	331.69	266.3	3151.2
	Total PCDF TEQ	0.285089	0.11216	18.93158	1856.46	1608.94	1176.35	6794
	Total TEQ*	0.60	0.20	25	2200	1900	1400	9900

* Total TEQは有効数字２桁で表示

燃焼室出口で計られた燃焼直後の燃焼ガス中のダイオキシン類の Total TEQ（単位は ng-TEQ/m^3N）は，おがくずのみの試料 S1 の場合 (Run 1) には 0.11，銅粉を混入した試料

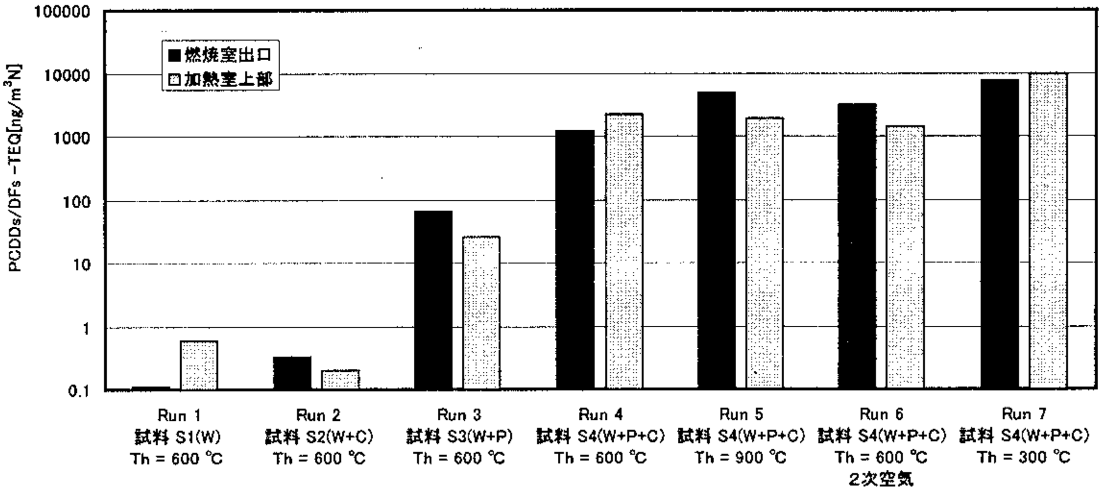


図 4-2　燃焼ガス中のダイオキシン類毒性等価換算濃度
(W:おがくず, P:PVC 粉, C:銅粉； T_h:加熱室設定温度)

(Run2) では 0.33, おがくずと PVC 粉末からなる試料 S3 では 66, 試料 3 に銅粉加えた試料 S4 (Run 4) では 1200 であり, それらの比率はおおよそ, 1 : 3 : 600 : 11000 となっている。これらのことから, くん焼による燃焼現象においてもダイオキシンが発生すること, および発生ガス中の毒性等価換算濃度は試料中に塩素元素および触媒作用に関与する金属が存在すると大きく増加する場合があることがわかる。今回の一連の実験では, PVC 粉を含む試料において顕著に銅粉の影響が現れている。毒性等価換算濃度におよぼすダイオキシンとフランの寄与をみると, Run 2 の燃焼室出口を除きフランの寄与の方が大きい。

Run 4 から Run 7 は試料が共通 (S4) であり, 燃焼室出口では本来近い値の濃度になるはずであるが濃度の分析結果には最大 6.4 倍程度の開きがみられた。この中で Run 4 が他の 3 ケースに比べて小さいのが目立つが, この実験では表面反応が主体の時間帯において燃焼室下端中央付近の気相に微弱な青白い発光が分布しているように見えており, 部分的に多少異なった燃焼状況が生じてダイオキシン類の発生量に影響を与えた可能性がある。

燃焼室出口における同族類の分布をみると, フランでは, 全体に低塩素化物が高い傾向にあったが, ダイオキシンでは, 銅粉を添加しない場合に低塩素化物が多く, 銅粉を添加した場合に, 中塩素化物あるいは高塩素化物の濃度が高くなる傾向がみられた。

加熱室条件の影響をみると, 同一の加熱室条件 (600℃で 2 次空気なし) において行った 4 実験のうち、Run 1, 4 では燃焼室より濃度が増加し、Run 2, 3 で減少する逆の結果となっており、明瞭な傾向がみられない。加熱室が 900℃ (Run 5) では約 6 割減少し, 300℃ (Run 7) では 3 割程度増加し温度の影響が認められる。しかしその度合いはそれほど顕著ではないと考えられる。600℃で 2 次空気を吹き込んだ場合には、見かけ上約半分以下に減

少しているが、2 次空気による希釈の影響を考慮すると加熱室内ではダイオキシン類の分解はほとんど起きていないと考えられる。900℃の高温でもダイオキシン類の分解が十分に進まなかった理由のひとつとして，燃焼帯の途中から下流側においては酸素濃度が低かったことの影響が考えられる。

表4-4　おがくずと焼却灰のダイオキシン類の毒性等価換算濃度（ng-TEQ/g [WHO-TEF]）

実験番号 試料/加熱室条件	おがくず	Run 1 S1/600℃	Run 2 S2/600℃	Run 3 S3/600℃	Run 4 S4/600℃	Run 5 S4/900℃	Run 6 S4/600℃ ２次空気
Total PCDD TEQ	0	0	0	0.000025	0.0000954	0.348011	0.0059336
Total PCDF TEQ	0	0	0	0.01375549	0.0054083	1.208314	0.0188465
Total TEQ*	N.D.	N.D	N.D.	0.014	0.0055	1.6	0.025

* Total TEQは有効数字を２桁で表示

表 4-4 に，おがくずと焼却灰のダイオキシン類の濃度を示した。毒性等価換算濃度は，おがくずと Run 1，2 で N.D. となっているが，PCCDs/DFs の実測濃度（単位 ng/g）は，それぞれ 0.017, 0.021, 0.037 で，Run 3～6 で，それぞれ 0.62，0.41，64，1.3 となっている。灰として残った全質量を考慮すると，灰に残留したダイオキシン類の総量はおがくずと比べ，PVC 粉を含まない Run 1, 2 では大きく減って，Run 3～6 で同程度か高い値と推定される。Run 5 のみ特に高い値となったが，加熱室 900℃としたこの実験の場合，燃焼室内上部壁面にガラス状物質が付着・堆積しその一部が落下等により灰に大量に紛れ込んでおり，この物質中に比較的高濃度のダイオキシン類が含まれていたものと考えられる。

（４）まとめと今後の課題

本研究では，一種の不完全燃焼であるくん焼状態での燃焼実験を行うことにより，この燃焼形態においてダイオキシン類が発生すること，およびその発生量は試料の内容物の構成によりごく低い濃度から極めて高い濃度まで極端に変化することが明らかになった。実験はすべての試料内容物を粉末状としてごく低流速下で行ったため，得られたダイオキシン類濃度の値の相対的関係が一般の廃棄物焼却過程にそのまま適用されるわけではないが，局所的にせよ極めて高いダイオキシン類濃度となる領域が生じうることから，炉内でのダイオキシン類の発生の積極的抑制をはかる場合にはこの種の燃焼形態の出現の防止，影響にも十分留意すべきと考えられる。

本研究で行った実験条件の範囲はまだ限られており，今後内容物の含有率の影響も含めより定量的な調査検討を積み重ねる必要があると考えられる。さらに，くん焼状態でのダイオキシン類発生メカニズムの解明をめざした研究の進展も望まれる。

第２章　廃棄物の組成とダイオキシン類の生成に関する研究

1. ダイオキシン類生成に関する海外動向調査

昨年度はポリ塩化ビニル等の塩素含有樹脂とダイオキシン類の生成との関係およびそれを踏まえた廃棄物処理に関する欧州の最新動向について調査を行なったが、それに引き続いて、今年度はダイオキシン類の枠を広げてＰＯＰｓに関する海外の動向を調査した。調査は独バイロイト大学の Dr. Fiedler に依頼した。

１．１　国際条約の概況

国連環境計画（UNEP）の理事会は、1995 年 5 月 25 日の決定の中で、12 種類の残留性有機汚染物質（POPs）に対する国際的措置に関する勧告および周知を徹底するよう、国際機関（IOMC、IPCS、IFCS）に要請した。1996 年 6 月、POPs に対する国際的措置計画を勧告するのに十分な証拠が IFCS（政府間化学物質安全性フォーラム）に集められた。1997 年２月７日の決定 19/13C の中で、UNEP 理事会は、UNEP 理事長に対して、以下のことを行うべく政府間交渉委員会（INC）を招集するよう求めた。すなわち、1）国際的措置を実施するために国際的に法的拘束力のある協定を作成し、それをまず 12 種類の特定の POPs から始めること、2）科学に基づいたクライテリアや今後の国際的措置における候補としての追加の POPs を決めるための手続きを作りあげるため、専門家グループを設置すること、である。

POPs が問題になるのは、それらが毒性を持ち環境中に残留し、動物およびヒトの脂肪組織に蓄積されるからであり、また地球上の遠隔地域にまで移動する可能性があるためである。最初の措置は、下記 12 種類の POPs のリストから開始される予定である。

- ８種類の有機塩素系農薬：アルドリン、クロルデン、DDT、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロール、マイレックス、トクサフェン。
- ２種類の工業用化学物質：ヘキサクロロベンゼン（HCB）、ポリ塩化ビフェニル。
- ２種類の好ましくない副生物：ダイオキシン、フラン。

現在（1999 年 11 月）までに、今後の POPs 条約交渉のために、3 回の協議が行なわれた。政府間交渉委員会（INC）の第 1 回会合は 1998 年 7 月モントリオールで、第 2 回 INC は

1999年1月ナイロビで、第3回INCは1999年9月ジュネーブでそれぞれ開催された。第4回INCは2000年3月にボン（ドイツ）で開催される予定であり、また第5回INCは2000年末に南アフリカで開催されることが暫定的に決められている。外交官会議は、2000年5月21日～23日、スウェーデンのストックホルムで予定されている。これまでの同様の協定に関する経験からは、POPs条約はおそらく2004年中に施行されることになるだろう。

クライテリア専門家グループは、その役目を２回の会合で達成し、POPsの特性を有する化学物質のスクリーニングに盛り込まれるべきクライテリアを提案した。スクリーニングは、以下のようなクライテリアに基づく予定である。

- 水中の残留性（$t_{1/2}$＞2あるいは6ヶ月）、土壌および底質中の残留性（$t_{1/2}$＞6ヶ月）あるいはその他の残留性の証拠
- 生物蓄積性：Log K_{OW}＞４あるいは５、またはBCF/BAF＞5,000、またはその他の生物蓄積性の証拠、たとえばモニタリングによる。
- 長距離移動の可能性、すなわち潜在的に懸念される測定濃度がかなり離れた場所で確認されること、移動が生じる可能性を示すモニタリングデータがあること、運命的環境動態特性あるいはモデリングによって長距離移動の可能性が示されること。さらに、2日間以上にわたり大気中を移動する物質もこの中に含めることを考慮すべきである。
- 有害性の影響、および懸念される理由の提示があるもの。

１．２ バーゼル条約

有害廃棄物の越境移動およびその処分の規制に関するバーゼル条約は、1989年に116カ国によって承認され、1992年5月5日に発行されているが、その時点で20カ国が条約に批准あるいは締約している。それ以来、締約国の数は徐々に増え続けている。2000年１月４日の時点で、この条約の締約国は134カ国であり、日本はアジア・太平洋地域32カ国の一つとなっている。

年間全世界で産出される40,000万トンの廃棄物が、その有毒性、有害性、爆発性、腐食性、引火性、環境毒性、および感染性のゆえに、人々および環境に有害であるが、この条約は、そこから引き起こされる諸問題に対する国際社会の対応である。この国際的環境

条約は、有害な廃棄物の越境移動を厳重に規制し、そのような廃棄物が環境上適正な管理かつ処分されることを確保する義務を、その締約国に与えるものである。バーゼル条約の中心となる原則は以下である。

・有害廃棄物の越境移動は、その環境上適正な管理をもって、最小限に抑えられるべきである。

・有害廃棄物はできる限り発生源付近で処理かつ処分されなければならない。

・有害廃棄物の排出はその発生源において削減かつ最小限に抑えられなければならない。

これらの原則を実現するために、この条約は、有害廃棄物の越境移動の規制、不法な輸送の監視および防止、環境上適正な管理に関する援助の提供、この分野での関係国間の協力の促進、および有害廃棄物管理に関する技術的ガイドラインの開発を目的としている。

第１番目のそしてもっとも重要な点は、バーゼル条約が、その条約に署名したすべての国々を法的に拘束する手段であるということである。バーゼル条約は、国内レベルと同様に国際レベルでの有害廃棄物の移動および処分を管理する法の新しい基準、規則、および手続きを表わすものである。このような意味において、この手段は、この地球環境問題を各国が共同で解決したいという国際社会の意図を反映するものである。有害廃棄物の越境移動の監視および制御のための規制システムが確立されており、それは本条約の全文において示されている。

バーゼル条約の各締約国は、本条約の下でのすべての義務に拘束されている。バーゼル条約に締約する国は、本条約の要求を実施するための国内法規を持っていなければならない。それゆえに、バーゼル条約の締約国の国内司法権の適用を受ける者で有害廃棄物あるいはその他の廃棄物の越境移動に関与する者は、廃棄物の越境移動およびその処分に適用される、関係国の法および法的規制を遵守するよう法的に拘束されているのである。

バーゼル条約では、廃棄物は「処分がされ、処分が意図されまたは国内法の規定により処分が義務付けられている物質または物体」（第２条、第１項）として定義されている。ここで注意が必要なのは、廃棄物の定義に関する各国の規定は異なっており、ゆえに同じ材料がある国では廃棄物と見なされるが、もう一方の国では有用品あるいは原料とされる可能性があるという点である。

本条約の第１条によれば、越境移動する可能性のある以下の廃棄物は本条約の対象であ

る。

－この条約の目的に関係する「有害廃棄物」として言及されている廃棄物。

－本条約の附属書Ｉに含まれるすべてのカテゴリーに属する廃棄物、ただし附属書Ⅲに含まれる特性を一切持たないものにかぎられる。

－上で言及した以外の廃棄物で、輸出国、輸入国、あるいは通過国の国内法規によって有害廃棄物と定義、あるいは見なされているもの（第１条、第１項）。

－附属書Ⅱに含まれるすべてのカテゴリーに属する廃棄物で、本条約の目的に関係する「その他の廃棄物」と言われているもの（第１条、第１項）。

POPsは以下の付表に記載されている。

マニュアルの付表Ⅱでは、規制されるべき廃棄物および特別な配慮を必要とする廃棄物（バーゼル条約の附属書ＩおよびⅡ）のカテゴリーが指定されている。「規制されるべき廃棄物のカテゴリー」の下で、「廃棄物の流れ」もそこに属するものとして指定されているが、POPsは以下のサブカテゴリーに指定されている。

Y10 ポリ塩化ビフェニル（PCBs）および／またはポリ塩化ターフェニル PCTs）および／またはポリ臭化ビフェニル類を含有するかあるいはそれらに汚染されている廃棄物および廃品。

個々の化学物質についての言及は、付表Ⅱの「組成を目的とする廃棄物」の項でなされている。

Y43 塩素化ジベンゾフランのすべての同族体

Y44 塩素化ジベンゾ-p-ジオキシンのすべての同族体

１．３ ＰＯＰｓに関するUN-ECE条約

国連欧州経済委員会(UN-ECE)が19年前に設立されて以来、大気汚染、環境影響評価、産業災害、国境を越える水問題に関して、12の各国間の法的拘束手段、５つの条約および７つの議定書が作成されている。これらの条約は、欧州共通の法的枠組みにとって重要な要素であるが、同時に欧州を東西に分けていたかつての境界を取り除き、汎欧州法的および経済的な空間への移行へ向けて、経済によって各国を統合するための具体的かつ有効な手段である。これらはまた、非欧州地中海諸国にも関連を持っている。

長距離越境大気汚染条約は、われわれの環境保護の主要な手段のひとつである。科学者らが欧州大陸における硫黄の排出とスカンジナビア半島の湖水の酸性化との因果関係を示し、その後の研究によって大気汚染物質は、大気沈降沈着や分解が生じる前に、数千 km も移動する可能性があることが確認されてから、草案が作成された。このことは、酸性化のような問題を解決するには、国際レベルの協力が必要であることを意味している。本条約は、広範囲な地域に及ぶ大気汚染問題を取り扱うための、初めての国際的な法的拘束手段である。これは 1979 年に署名され、1983 年に発効されている。この条約は、発効された後、７つの議定書によって拡大されている。これらのうち、この報告に関連するのは以下の２つの議定書である。

・ 重金属に関する 1998 年議定書。
・ 残留性有機汚染物質（POPs）に関する 1998 年議定書＝残留性有機汚染物質（POPs）に関する 1998 年オルフス議定書 。

残留性有機汚染物質（POPs）に関する議定書は 16 種類の物質を対象としている。UNEP の指定する 12 種類の POPs はすべて含まれている。UN-ECE の POPs は表２－１－１にまとめている。

表 2-1-1 １６種類の UN-ECE の指定するＰＯＰｓ

農　薬	工業化学品	副生物
アルドリン、クロルデン クロルデコン、ディルドリン ＤＤＴ、エンドリン、*ＨＣＨ* ヘプタクロル、ミレックス ＰＣＰ、トキサフェン	ヘキサクロロベンゼン ヘキサブロモビフェニル ＰＣＢｓ	ダイオキシン、フラン *ＰＡＨｓ*

１．４　ＥＭＥＰの取り組み

EMEP（欧州大気汚染物質長距離移動監視評価共同プログラム）は、1977 年に設立され、長距離越境大気汚染条約（LRTAP）とも連携している。この EMEP プログラムの主な目標は、本条約（LRTAP）で取り決められた排出削減に関する国際的議定書の作成と評価を支援するために、定期的に LRTAP 条約に締約している政府および補助機関に対して、適切な科学的情報を提供することである。

EMEP プログラムは次の３つの要素に依っている。（１）排出データの収集、（２）大気および降水の質の測定、（３）大気汚染物質の空中移動および沈降沈着のモデリング。これら３つの要素の組み合わせによって、EMEP は同プログラムに要求されている、大気汚染物質の排出、濃度および/または沈降沈着に関する評価および定期的報告、さらに越境流量、臨界負荷および閾値に対する超過の量とその重大性についての評価および定期的報告を実行しているのである。これらの要素の組み合わせはまた、EMEP の算定値の評価および修正にとっても有用な基準となっている。

1999 年、専門的報告書『バルト諸国の残留性有機汚染物質の循環』が、EMEP プロジェクトの方法論、成果、および結論に関する詳細な情報を提供している。このレポートの冒頭で、欧州における POPs に関する排出データベースが詳しく述べられている。POPs 排出目録は、可能なときにはいつでも各国のデータを用いて作成されてきた。さらに、既存の目録は再検討され、専門家にも問い合わせが行われている。こうした情報源に基づいて、1970 年から 1995 年までの期間の５年ごとの排出目録が制定されており、ダイオキシン類に関する結果は表２－１－２のとおりである。

表 2-1-2 1970～1995 年の欧州諸国におけるＰＣＤＤ／ＰＣＤＦ排出量

単位：ng-TEQ/年

国　　名	1970	1975	1980	1985	1990	1993-1995
アルバニア	1.684	1.976	7.658	4.328	2.967	2.672
オーストリア	438.550	491.794	555.350	296.242	139.519	121.017
ベラルーシ	51.630	56.362	59.816	65.248	106.764	52.843
ベルギー	899.083	909.915	1,068.030	468.636	510.887	483.720
ブルガリア	60.431	66.475	72.035	77.399	68.811	60.792
チェコスロバキア	262.621	288.236	330.448	328.025		
チェコ共和国					216.058	163.094
スロバキア共和国					74.611	79.571
デンマーク	181.989	192.399	224.043	197.337	77.219	49.870
エストニア	15.013	16.522	16.945	15.978	14.940	12.430
フィンランド	418.736	437.907	496.371	337.979	185.581	68.505
フランス	5,364.138	5,336.516	5,993.457	2,481.609	1,214.659	1,118.883
ドイツ					1607.440	840.041
東ドイツ	1,748.608	1,745.303	1,813.262	957.653		
西ドイツ	4,248.556	4,447.01	5,040.836	2,220.438		
ギリシャ	226.038	287.699	347.715	201.110	154.782	122.044
ハンガリー	99.610	103.794	106.844	100.098	75.964	64.624
アイルランド	44.859	45.285	54.811	31.194	17.439	14.283
イタリア	1,687.663	2,085.709	2,296.292	118.696	870.208	798.845
ラトビア	20.874	18.780	16.963	14.036	13.345	12.387
リトアニア	39.645	33.857	32.229	25.866	23.678	12.016
ルクセンブルク	356.143	450.858	373.175	121.607	55.325	49.975
モルドバ	9.174	15.554	17.611	19.030	17.858	9.675
オランダ	542.578	542.758	602.249	366.990	372.565	136.966
ノルウェイ	108.026	100.686	108.861	100.250	44.648	41.135
ポーランド	421.358	462.236	661.991	603.009	424.868	394.288
ポルトガル	84.177	86.857	89.396	64.075	41.010	34.444
ルーマニア	94.984	129.332	161.973	180.732	129.039	81.263
ロシア	1,492.736	1,685.063	1,730.189	1,809.543	1,848.567	1,198.409
スペイン	633.457	965.376	1,185.155	520.159	299.444	304.722
スウェーデン	1,004.080	1,199.026	774.682	576.116	271.443	198.535
スイス	416.137	423.476	483.836	439.332	242.369	181.481
ウクライナ	845.232	845.232	899.924	962.728	925.442	571.058
イギリス	3,020.523	2,385.001	2,002.711	889.040	973.456	868.397
ユーゴスラビア	73.123	73.810	81.912	104.544	101.678	118.601
合　　計	24,911	25,931	27,707	15,699	11,123	8,267

１．５ 欧州環境庁からの報告

有害物質の拡散－今世紀の変わり目における欧州の環境に関する欧州環境庁による報告により、以下のようなことが指摘されている。

・さまざまな規制方法が化学物質のリスクを減らし、残留性有機汚染物質および重金属の排出量と環境中の濃度はいくらか減少しつつある。しかし、市場に多く出回っている化学物質の 75％に関しては、最小限度のリスクアセスメントを支援するのに有効な毒性および生態毒性分析が十分ではない。

・交通量や農業生産量を含めた経済活動の総合的増大によって、再生利用のような方法による化学物質の排出削減効果は薄くなっている。したがって、化学産業の生産高の 30％から 50％の上昇に伴って、化学物質の年間総排出量は 2010 年まで増加し続けることが予想される。

・総合的汚染防止および規制（IPCC）の指令とこれまでの諸施策の実施によって、発電施設、製錬施設および廃棄物焼却施設からの、ポリ塩化ビフェニルおよびダイオキシン類の排出が削減されている。再生利用は必ずしもヒトおよび環境の曝露全体を減らすものではない。というのも、再処理過程で生じる、より多くの排出要因が避け難いと思われるからである。

・ダイオキシン類の濃度および堆積が、EU 内で 1990 年から 2010 年の間に、現行の政策および提案された政策の実施によって減少することが予想される一方で、ベンゾピレンおよびその他の多環式芳香族炭化水素、プラチナ（触媒コンバーターからの）および臭素化難燃剤については、欧州の多くの地域で増加が予想されている。

2．燃焼過程における塩素源とダイオキシン類の生成挙動調査

2．1　調査目的

ごみの塩素源等の種類組成や燃焼条件によるダイオキシン類の生成挙動を調査することを目的とする。

2．2　調査方法

焼却能力１～２kg/hrのラボスケール炉の実験装置を使用し、都市ごみの実験試料で燃焼実験を実施し、燃焼排ガスや焼却残渣におけるダイオキシン類（PCDDs/DFs）やポリ塩化ビフェニル（PCBs）等の挙動について調査した。

実験試料として実際の都市ごみをベースにした試料を使用し、燃焼条件として一次燃焼炉の燃焼温度や空気比を変えて、燃焼排ガスや焼却残渣における燃焼条件の影響を調査し、排ガスについて一次燃焼から廃ガス処理の最終までを意識した排ガスの一連のデータを取得した。

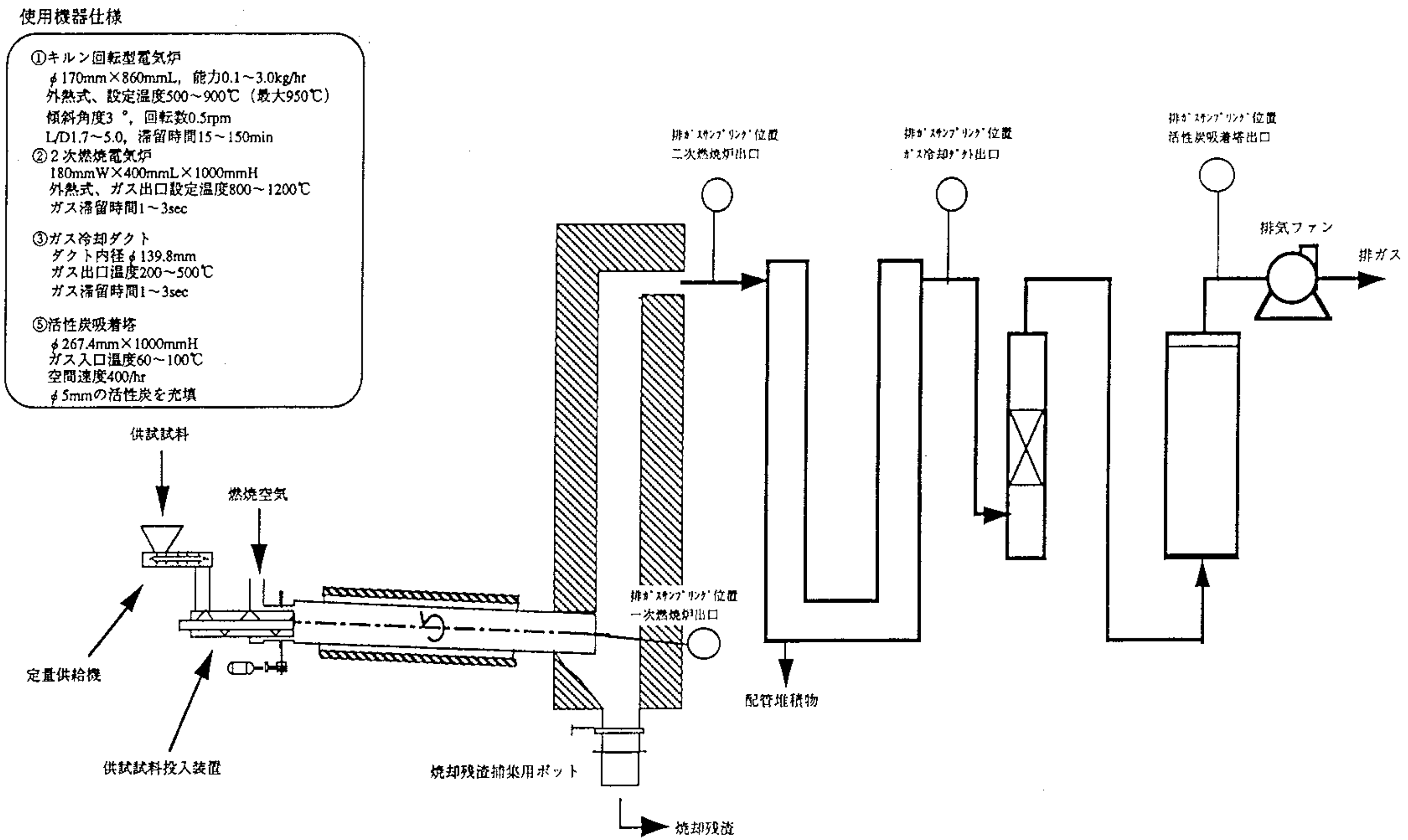
さらに、本研究においてH10年度に実施した小型焼却炉を想定した一次燃焼条件（燃焼温度600℃,空気比7.0）での実験に対して、野焼きを模擬して小型焼却炉等を使用して燃焼実験を行った他の研究例との比較を行った。

2．3　実験装置

図 2-2-1 に実験装置の概略フローと機器仕様を示す。一次燃焼炉と二次燃焼炉は外熱式で電気ヒータにより所定の温度にコントロールできる。一次燃焼炉内の廃棄物試料の焼却後の焼却残渣は、二次燃焼炉の炉底に設置した焼却残渣捕集用のポットにて回収される。この焼却残渣捕集用ポットの外壁は水冷してあり、このポット中に捕集された焼却残渣はここで急冷される。ガス冷却ダクトでは、外壁を水冷または電気ヒータにより加熱し、ガスの冷却条件を調節できる。

排ガスのサンプリング位置は、一次燃焼炉出口、二次燃焼炉出口、ガス冷却ダクト出口、活性炭吸着塔出口に４カ所設けてある。

なお、配管へのダスト堆積によるダイオキシン類等の分析値への影響を防ぐために、ガス冷却ダクトの清掃を各実験ごとに実施した。



①キルン回転型電気炉　②二次燃焼電気炉　③ガス冷却ダクト　④スクラバ　⑤活性炭吸着塔

図 2-2-1　キルン燃焼試験プラント概略フロー

2．4　実験条件

実験条件の一覧を表 2-2-1 に示す。Run5、Run6、Run11では都市ごみをベースにした同一の実験試料を使用し、Run5（一次燃焼温度900℃，φ1.5）では都市ごみ焼却炉を、Run6（一次燃焼温度600℃，φ7.0）では小型焼却炉を想定して一次燃焼条件を設定した。またRun11（一次燃焼温度600℃，φ1.5）は、Run5、Run6との比較によりそれぞれ一次燃焼温度の影響、空気比の影響を調査した。

実験試料の供給量は、Run5とRun11では二次燃焼炉におけるガスの滞留時間が2 secとなるように設定し、Run6では排ガス量が大きいため、実験試料の供給量を下げて二次燃焼炉におけるガスの滞留時間として1 secを確保した。

表 2-2-1　実験条件

Run No.			Run5	Run6	Run11
実験試料			RDF試料＋ﾌﾟﾗｽﾁｯｸ試料＋重金属試料		
供給量（dry）		kg/hr	1.87	1.28	2.08
供給量（wet）		kg/hr	2.32	1.59	2.59
水分		%	20	20	20
組成 (dryﾍﾞｰｽ)	RDF試料	%	97.4		
	ﾌﾟﾗｽﾁｯｸ試料(PVC／PVDC)	%	0.67／0.14		
	重金属試料（Fe／Cu）	%	1.65／0.17		
一次燃焼炉 燃焼条件	燃焼温度	℃	900℃	600℃	600℃
	空気比	－	1.5	7.0	1.5
二次燃焼炉 燃焼条件	燃焼温度	℃	900℃	900℃	900℃
	空気比	－	0.5	0	0.5
	滞留時間	sec	2	1	2

ここでRDF試料は、K市で実際に稼働している施設で採取された都市ごみから紙類、木、竹、わら、厨芥類のみを回収し、乾燥したものをサンプルとした。さらに、サンプルの性状のばらつきによる影響を除去するために、サンプルを細かく破砕、撹拌した後、押し出し成形したものを実験試料として使用した。このRDF試料の分析結果を表 2-2-2 に示す。

なお、Run5とRun6は（財）廃棄物研究財団の「廃棄物処理におけるダイオキシン類の発生と挙動に関する調査研究　H10年度報告書」から引用した。

表 2-2-2　RDF試料の組成

分析項目	単位	RDF試料			
		サンプルa	サンプルb	サンプルc	平均
水分	%	4.1	5.2	7.6	5.6
可燃分	%	87.5	83.8	82.6	84.6
灰分	%	11.0	11.0	9.8	10.6
低位発熱量	cal/g	3,740	3,850	3,790	3,793
燃焼性硫黄	%	0.10	0.10	0.11	0.10
全硫黄	%	0.15	0.15	0.15	0.15
揮発性塩素	%	0.15	0.05	0.39	0.20
全塩素	%	0.37	0.34	0.59	0.43
PCDDs/DFs ( ): TEQ *1	ng/g	3.1 (0.023)	–	–	3.1 (0.023)
Co-PCBs *2 ( ): TEQ	ng/g	0.27 (0.000027)	–	–	0.27 (0.000027)
PCBs	ng/g	9.1	–	–	9.1
Pb	mg/kg	ND<10	ND<10	ND<10	ND<10
Cd	mg/kg	ND<10	ND<10	ND<10	ND<10
Fe	mg/kg	1,200	820	850	957
Cu	mg/kg	190	48	34	91
Sb	mg/kg	ND<10	ND<10	ND<10	ND<10
Mn	mg/kg	28	24	21	24

*1. 毒性等価係数は、I-TEF(WHO/IPCS,1988）を適用
*2. Co-PCBs　WHO/IPCS-TEFs(1997)

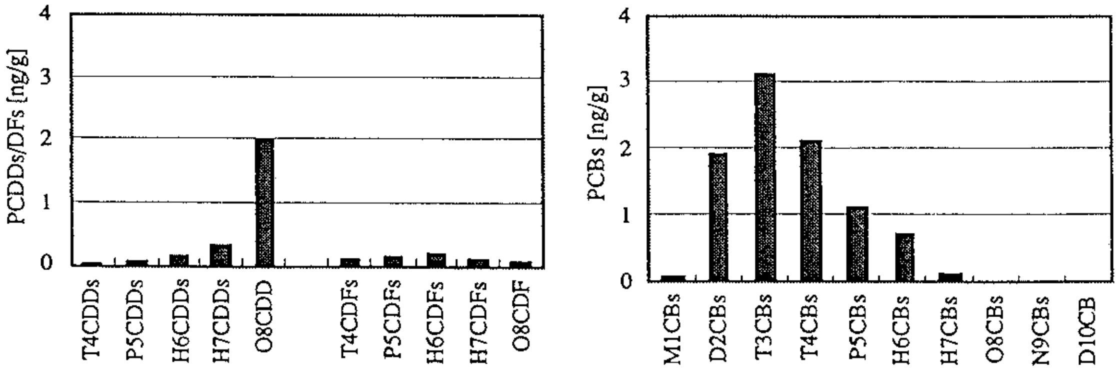


図 2-2-2　RDF試料中のPCDDs/DFs、PCBs同族体分布

2．5　実験結果と考察

1）燃焼条件によるＰＣＤＤｓ／ＤＦｓ、ＰＣＢｓの挙動

排ガスと焼却残渣の分析結果を表 2-2-3、表 2-2-4 に示す。

（1）一次燃焼炉出口ガス、焼却残渣

一次燃焼炉出口排ガスについて見ると、PCDDs/DFsは、Run5、Run6、Run11で220～480[ngTEQ/Nm3]とオーダーが同じであり、またCo-PCBsやPCBsはRun5でやや濃度が低いものの、Run6とRun11では顕著な濃度の差は見られなかった。焼却残渣についても、Run6でPCDDs/DFsやCo-PCBsの濃度が低いものの、Run5とRun11では顕著な濃度の差は見られなかった。

焼却残渣の熱灼減量をみると、Run5やRun6の熱灼減量（4.1%）に対して、Run11の熱灼減量（30.7%）が非常に高いこと、またRun11では排ガス中のHCl、SOx濃度が低いことから、Ｒun11では実験試料が十分に焼却されなかったことがわかる。すなわち、Run11（一次燃焼温度600℃, ϕ 1.5）は、燃焼条件として適切でなかったと考えられる。

（2）排ガスフローにおける挙動

排ガスフローにおけるPCDDs/DFsの挙動について見てみる。一次燃焼炉出口から二次燃焼炉出口にかけて二次燃焼炉におけるPCDDs/DFsの分解率を計算すると、Run5、Run6では総量や毒性等量で分解率が75～93%であったのに対し、Run11では総量、毒性等量で分解率が98%と高かった。Run11では、前述したように実験試料が十分に焼却されなかったために、排ガス中にPCDDs/DFsの前駆体物質も少なかった可能性が考えられる。

Co-PCBs、PCBsの排ガスフローにおける挙動について、二次燃焼炉における分解率は、Run5、Run6、Run11とも92～99%であり、明確な差は見られなかった。

廃ガス処理後の活性炭吸着塔出口排ガスでは、PCDDs/DFsとCo-PCBsを合わせた毒性等量は0.042～0.99[ngTEQ/Nm3]であり、低濃度であった。

表 2-2-3　排ガスの分析結果

Run No.		Run 5				Run 6				Run11			
一次燃焼条件		燃焼温度900℃、空気比1.5				燃焼温度600℃、空気比7.0				燃焼温度600℃、空気比1.5			
分析項目	単位	一次燃	二次燃	ガス冷	吸着塔	一次燃	二次燃	ガス冷	吸着塔	一次燃	二次燃	ガス冷	吸着塔
HCl濃度	ppm	200	210	180	25	310	250	210	35	19	5.4	—	1.7
SOx濃度	ppm	34	28	24	1.5	37	24	9.4	ND<5	4.5	ND<0.95	—	ND<1.2
PCDDs/DFs	ng/Nm3	29,000	7,200	9.7	11	22,000	4,200	100	69	16,000	330	7.2	2.4
（毒性等量）*1	ngTEQ/Nm3	310	64	0.27	0.14	480	36	1.8	0.94	220	5.5	0.15	0.042
Co-PCBs *2	ng/Nm3	650	43	7.1	3.7	1,300	40	36	12	1,600	26	3.9	0.83
（毒性等量）	ngTEQ/Nm3	8.0	0.29	0.00092	0.00044	29	0.24	0.081	0.054	22	0.38	0.00052	0.000083
PCBs	ng/Nm3	6,400	510	93	62	18,000	600	780	230	25,000	170	70	31

（※）　O2=12%換算値

*1.毒性等価係数は、I-TEF(WHO-IPCS,1988)を適用

*2.WHO/IPCS-TEFs(1997)

表 2-2-4　焼却残渣の分析結果

Run No.		Run 5	Run 6	Run11
分析項目	単位	焼却残渣	焼却残渣	焼却残渣
燃焼性硫黄	%	ND<0.01	0.04	ND<0.01
全硫黄	%	0.38	0.23	0.14
揮発性塩素	%	0.40	0.65	1.04
全塩素	%	0.71	1.22	1.4
熱灼減量	%	4.1	4.1	30.7
PCDDs/DFs	ng/g	320	18	210
（毒性等量）*1	ngTEQ/g	7.1	0.30	3.4
Co-PCBs *2	ng/g	13	0.91	18
（毒性等量）	ngTEQ/g	0.18	0.013	0.33
PCBs	ng/g	250	9.1	85

*1.毒性等価係数は、I-TEF(WHO-IPCS,1988)を適用

*2.WHO/IPCS-TEFs(1997)

（3）ＰＣＤＤｓ／ＤＦｓ、ＰＣＢｓの同族体分布

図 2-2-3 に排ガスと焼却残渣中のPCDDs/DFs同族体分布を示す。一次燃焼炉出口排ガスについて、Run5ではH7CDFsにピークが見られたのに対して、Run6でのピークはP5CDFs～H6CDFs、Run11でのピークはT4CDFsであった。すなわち、一次燃焼温度が低く、また空気比が低いほど低塩素化物の方にピークが見られた。焼却残渣については、Run5やRun6ではPCDDs、PCDFsとも明確なピークがなかったのに対して、Run11ではT4CDFsが大きかった。つま

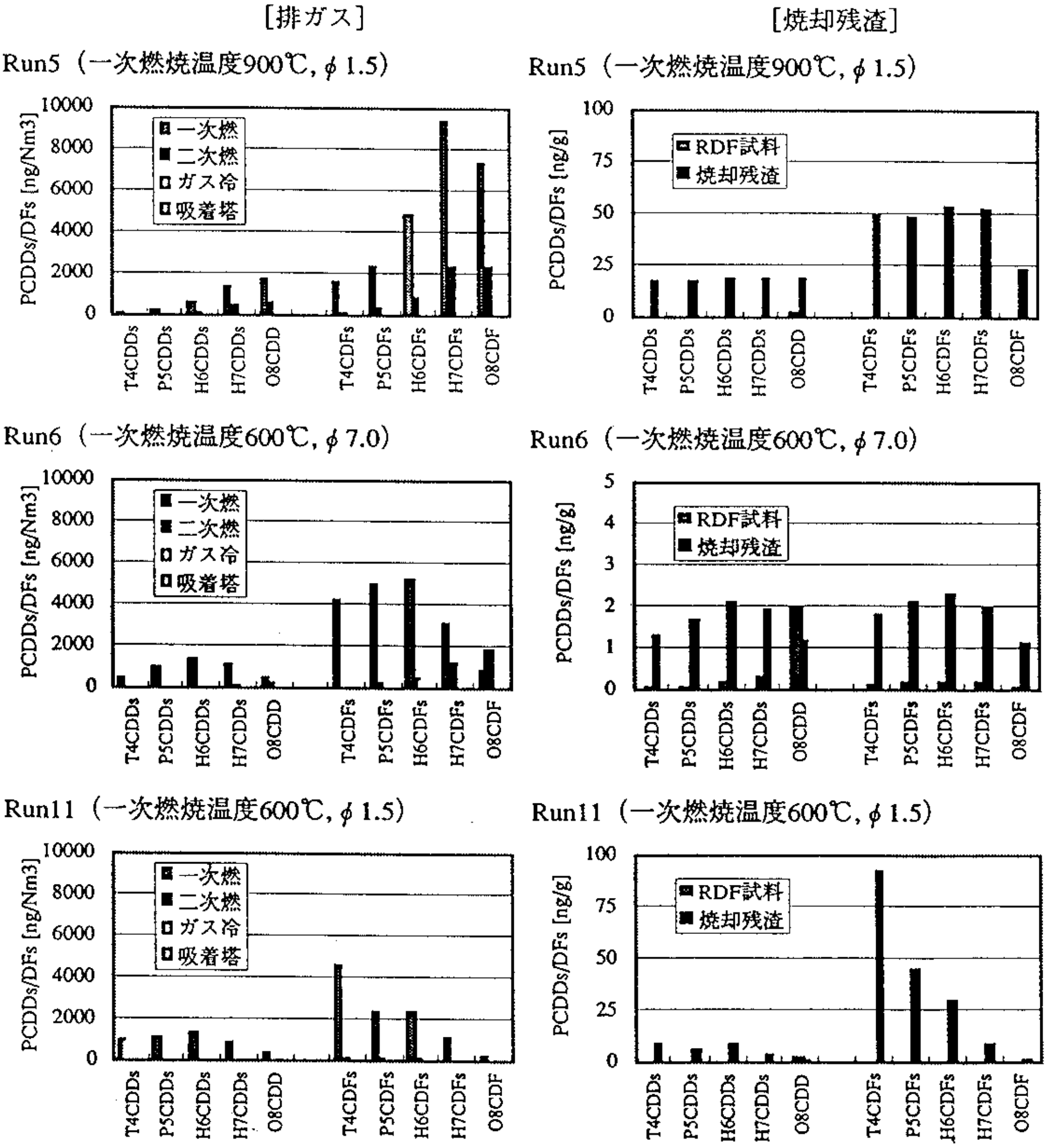


図 2-2-3　排ガス、焼却残渣中のPCDDs/DFs同族体分布