

3-5. ダイオキシン類とクロロフェノール類との相関

ダイオキシンとクロロフェノール類の相関データは意外に少ない。1982年には既に都市焼却場の飛灰や煙道ガス中のクロロベンゼン類、クロロフェノール類（4～6塩化物）含有量とダイオキシン類含有量の間、相関関係があることがわかっていた。しかし、その後もダイオキシンの測定数は増加しても、クロロフェノール類などのデータが同時に取られることはほとんどなかった。そのため、改めて測定しなければならなかった。

ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関を調べることは、この研究の価値を決定付ける。一般ゴミ焼却炉の煙道ガスについて、ダイオキシン類とクロロフェノール類、クロロベンゼン類との相関を複数の自治体の協力を得て、実施した。

今回、ダイオキシンとクロロフェノール類の相関を見るために、数箇所の自治体の協力を得て、排ガスを採取し、その相関を確認した。（クロロフェノール類：図. 3-5～図. 3-9、クロロベンゼン類：図. 3-10～図. 3-14）

ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関(1)

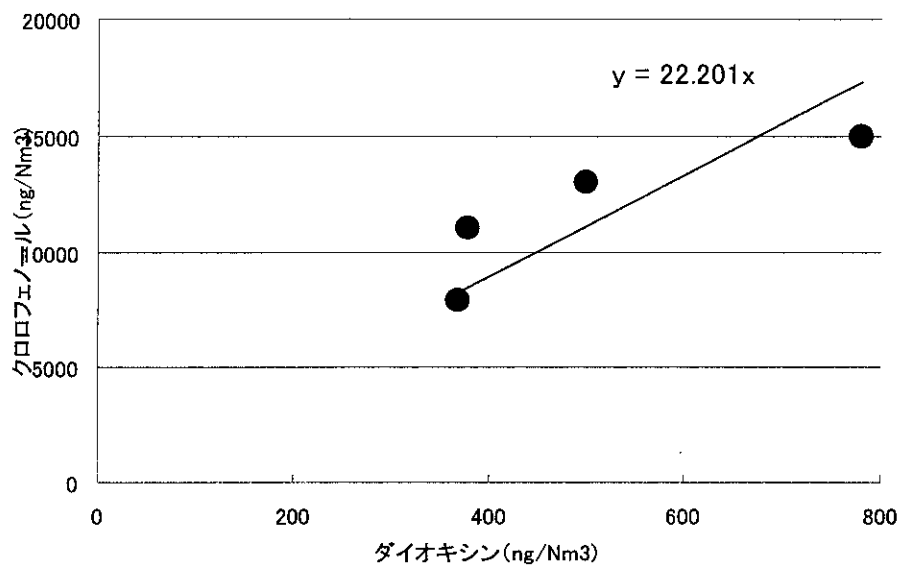


図.35 A市の排ガス中ダイオキシン総濃度及びクロロフェノール総濃度

ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関(2)

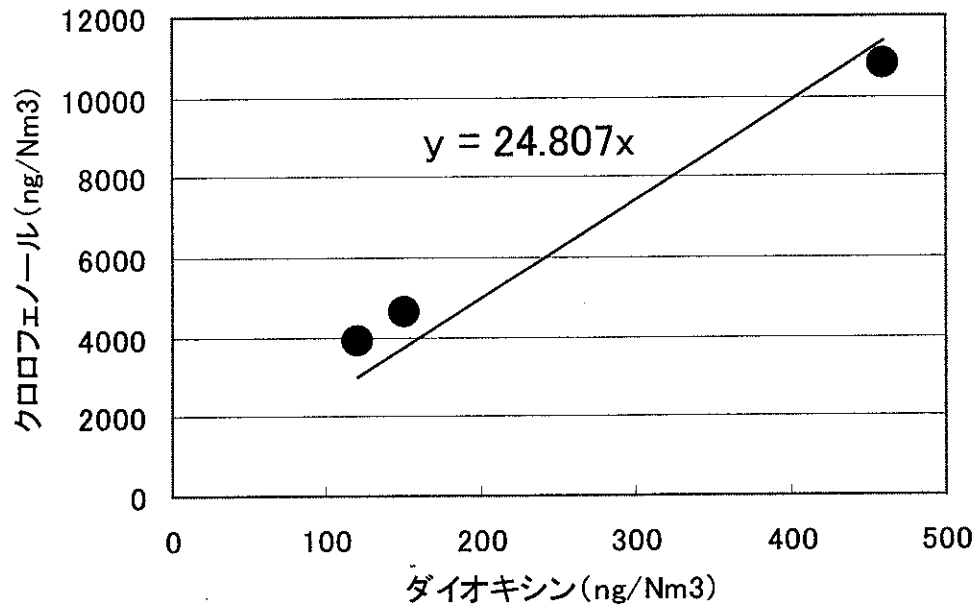


図.3-6 B市の排ガス中ダイオキシン総濃度及びクロロフェノール総濃度

ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関(3)

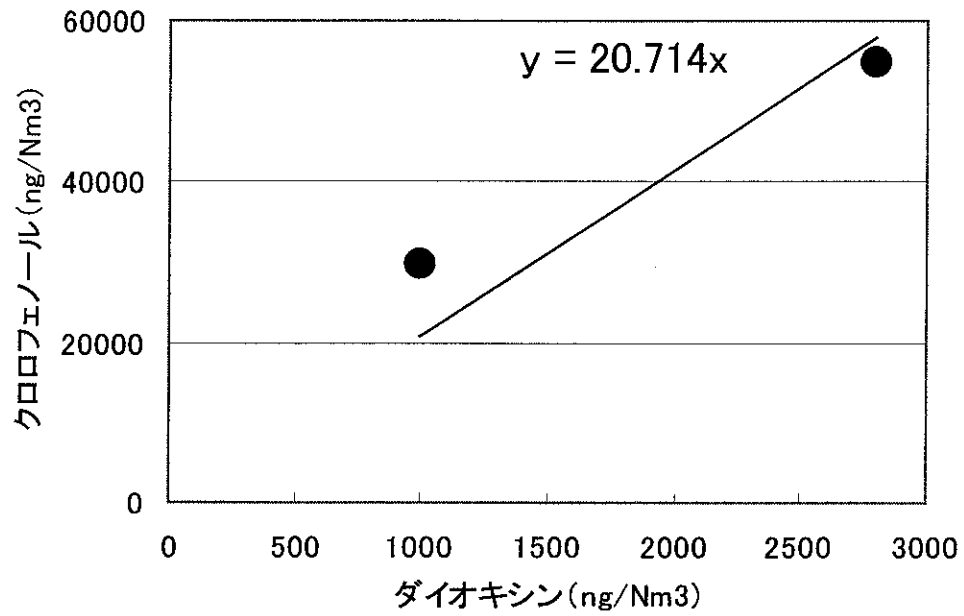


図.3-7 C市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロフェノール総濃度

ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関(4)

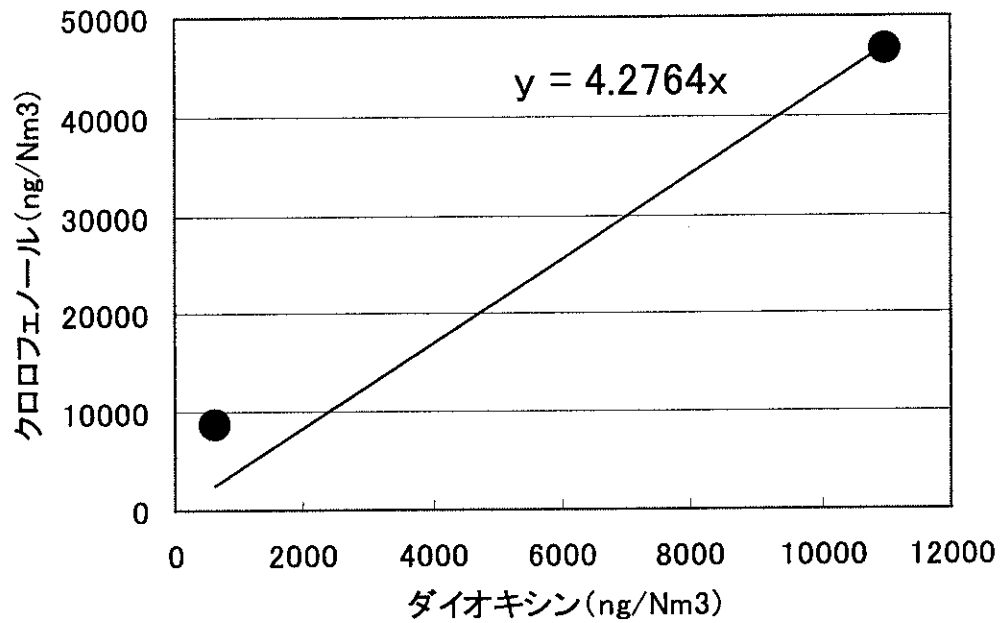


図.3-8 D市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロフェノール総濃度

ダイオキシンとクロロフェノール類との相関(5)

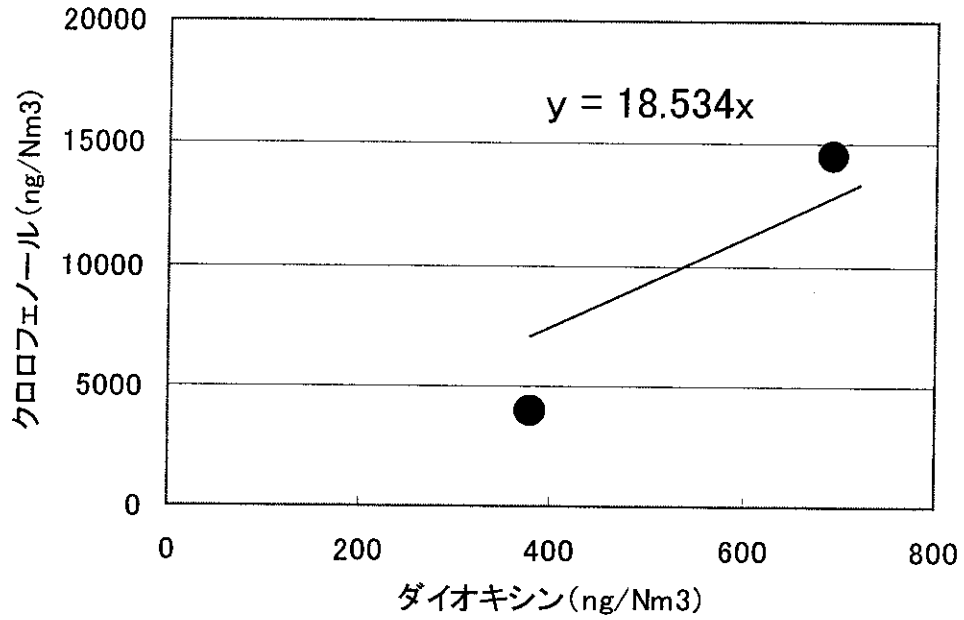


図.3-9 E市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロフェノール総濃度

ダイオキシンとクロロベンゼン類との相関(1)

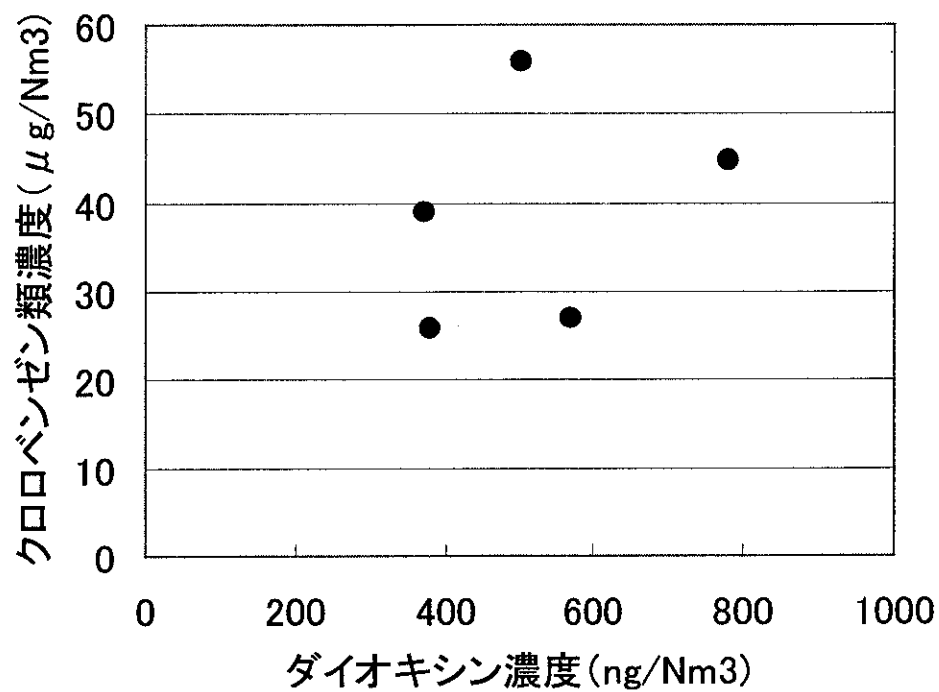


図. 3-10 A市の焼却炉煙道ガスにおけるダイオキシンとクロロベンゼンの濃度

ダイオキシンとクロロベンゼン類との相関(2)

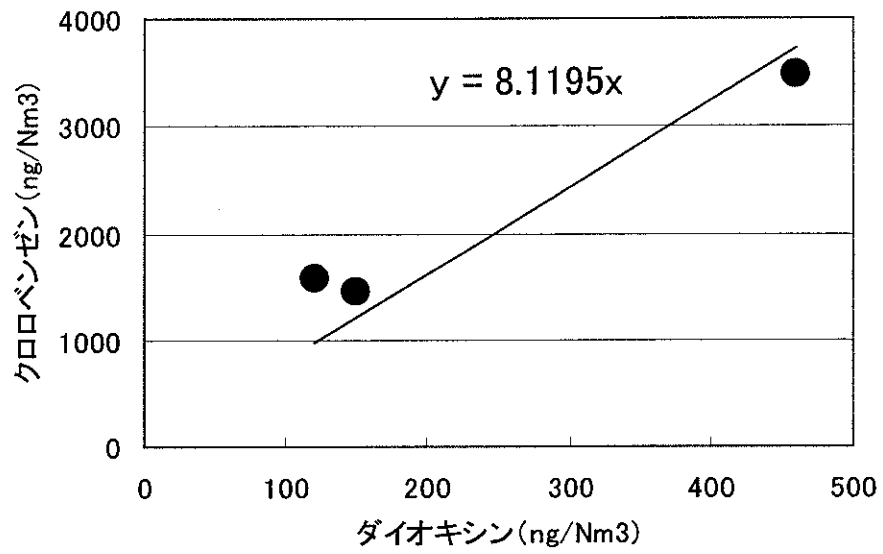


図.3-11 B市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロベンゼン総濃度

ダイオキシンとクロロベンゼン類との相関(3)

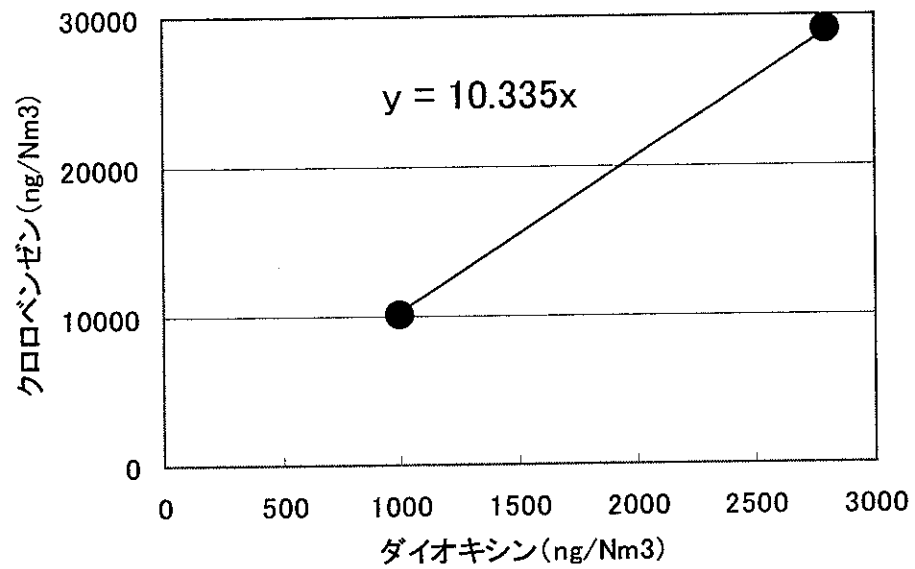


図.3-12 C市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロベンゼン総濃度

ダイオキシンとクロロベンゼン類との相関(4)

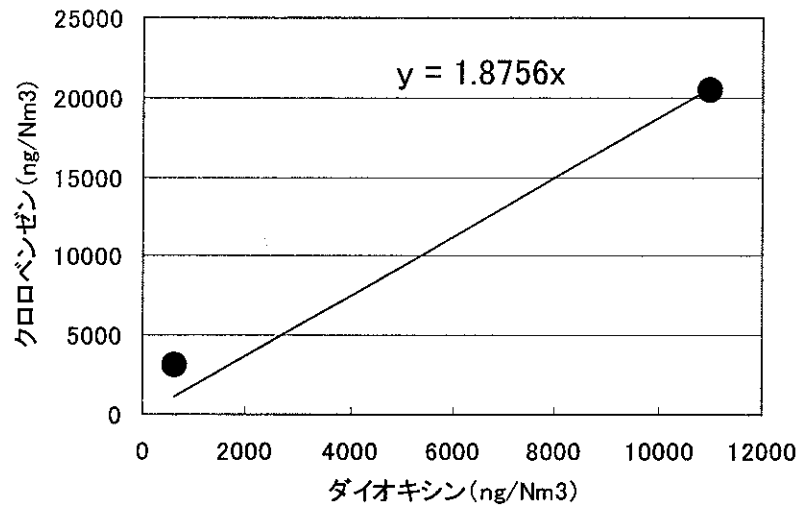


図3-13 D市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロベンゼン総濃度

ダイオキシンとクロロベンゼン類との相関(5)

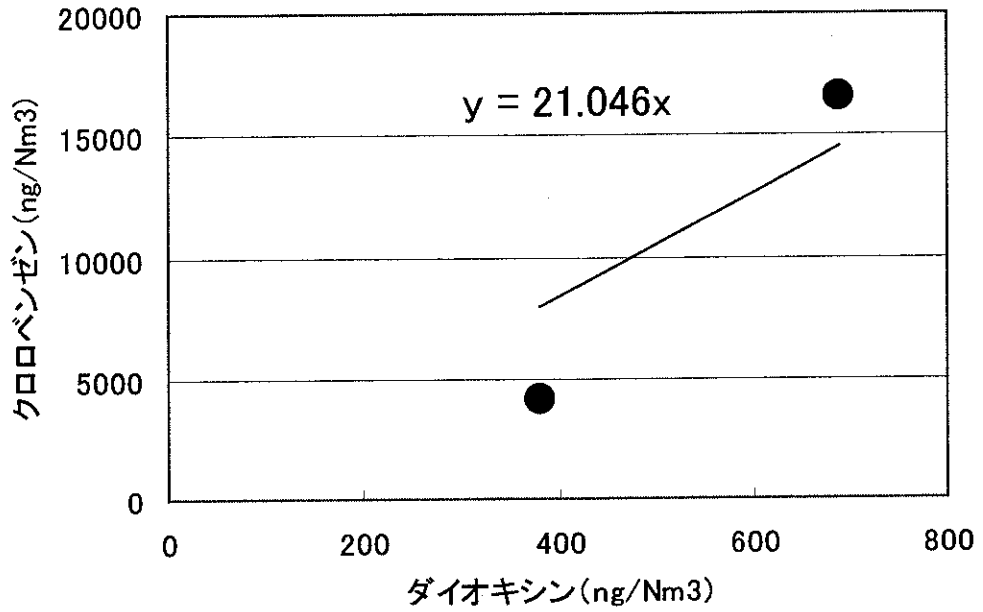


図.3-14 E市の排ガス中ダイオキシン総濃度
及びクロロベンゼン総濃度

表. 3-2 ダイオキシン類に対するクロロフェノール類、クロロベンゼン類の相関係数

	A市	B市	C市	D市	E市
クロロフェノール類	22.2 (1498)	24.8 (2265)	20.7 (1488)	4.3 (174)	18.5 (1546)
クロロベンゼン類	相関ナシ	8.1	10.3	1.9	21.0
集塵機	EP	EP	EP		EP
一日処理量	200t	60t	65t	4.8t	20t

()はダイオキシンTEQとクロロフェノール類の相関係数

今回の測定範囲では、各2~4点の測定であるから断定的なことはいえないが、同一炉での比較をすると良好な比例関係があることが推測できた。その相関係数は処理能力の小さいD市を除けば約20との値になった。

同時にクロロベンゼン類を測定してみたが、こちらでもクロロフェノール類と同程度の相関が認められた。

10ng-TEQ/Nm³以上の範囲については当初考えていた通りダイオキシン類とクロロフェノール類とでは相関が高いと判断した。

D市の場合に、クロロフェノール類が相対的に少なくなっているが、これは焼却能力(炉の大きさ)に由来するのかもしれない。今回の実験では処理量20t/日以上のものについては相関係数=約20でほぼ一定となった。しかし、データのバラツキが大きいので、実際にはそれぞれに測定して相関係数を求めるとした方がよさそうである。

クロロベンゼン類では相関係数はクロロフェノール類よりも分散した。クロロベンゼン類を代替指標とする場合でも装置毎に相関係数を求める必要がある。

3-6. 実サンプル(煙道ガス抽出液)での蛍光分析

以上の結果から、実際の抽出液を用いて、蛍光測定を試みた。しかし、濃度が低く蛍光は観察されなかった。そのため、抽出液を濃縮して、20mlにした。この場合、クロロフェノール濃度はA市の抽出液の場合、

$$\begin{aligned} \text{クロロフェノール濃度} &= 3.686 (\text{Nm}^3) \times 11 \times 10^{-6} (\text{g/Nm}^3) / 20 (\text{ml}) \\ &= 2.03 (\text{mg/L}) \\ &= 10.2 (\mu\text{mol/L}) \end{aligned}$$

となり、十分検出できる蛍光強度が得られる濃度領域となる。

ところが、ALQ3の蛍光もほとんど検出できなかった。濃縮液を観察すると、やや黄色に着色しており、それで吸光されたものと考えられる。着色成分はイオンクロマトグラム測定の結果、縮合多環芳香族化合物が数多く検出されたことから、いわゆるタール成分だと思われる。(図参照)

そこで、どの程度のタール濃度が着色に影響するのか確認した。

そのために、新日鐵化学(株)製の軟ピッチを溶媒で溶解し、濃度と吸光度の関係を求めた。

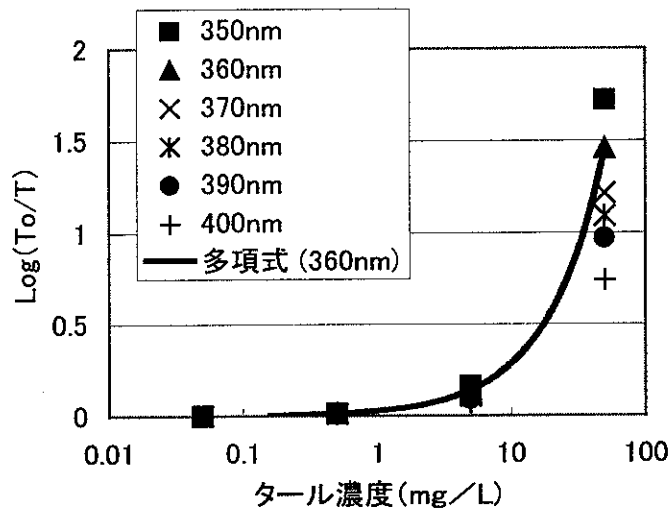


図. タール濃度と吸光度の関係

図. 3-15からわかるように、入射光がどの波長でも1 mg/L 以上になると吸光度に影響があり、着色が認められるようである。ALQ3の励起光が380 nmに当り、かつ、クロロフェノールが検出できる濃度領域とタールが着色してくる濃度領域が重なっていることがわかった。実際に、A市焼却場の煙道ガス抽出液を濃縮して、吸光度を確認した。吸光度はクロロフェノール濃度が高いと同じように高くなり、発光を阻害する（消光）可能性が高いことがわかった。詳細は後述するが、それ以上にダイオキシンとよい相関を示すことがわかった。

3-7. 濃縮時の課題（回収率の問題）

蛍光分析の検出限界の問題から、抽出液の濃縮が必要になったとき、濃縮に伴うロスをお勧めしておくため、サンプリング時、前処理の各段階でどの程度回収できているのか確認した。サンプリングスパイク、クリーンアップスパイクを添加し、各段階の回収率をGC-MSで確認した。いずれも80%以上ロスしていることがわかった。低塩素数のクロロフェノールほど揮発しやすく、回収率が低いと考えていたが、クロロフェノールでは回収率に差はなかった。

クロロベンゼン類の回収率は求めなかったが、分子量と蒸気圧から、分子量の低い（塩素数の少ない）化合物ほど揮発しやすいことが推定される。ダイオキシンについても回収率が30%台のものもある。

クロロベンゼン類の蒸気圧を分子量でプロットすると図. 3-16のようになる。塩素数が多いものほど分子量が大きいため、塩素数が少ないものは揮発しやすいことを意味している。

このように、簡易測定を考える場合は、低濃度領域のダイオキシン類を測定するために、抽出溶液の濃縮が必要となった場合、このような揮発によるロスを考えておく必要がある。

表. 3-3 クロロフェノール類回収率の一例

	窒素濃縮 (%)	クリアップ (%)	エバポ濃縮 (%)	総合回収率 (%)
4-クロロフェノール	50	52	65	16.9
2, 4-ジクロロフェノール	55	48	71	18.7
2, 6-ジクロロフェノール	53	55	66	19.2
2, 4, 6-トリクロロフェノール	71	40	65	18.5
2, 4, 5-トリクロロフェノール	60	44	70	18.5
2, 3, 4, 6-テトラクロロフェノール	75	38	55	15.7
2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェノール	87	40	50	17.4

表. 3-4 ダイオキシン類回収率の一例

	B市 (%)	C市 (%)	D市 (%)	E市 (%)
2, 3, 7, 8-TCDD	69	34	111	81
1, 2, 3, 7, 8-PCDD	54	47	100	53
1, 2, 3, 4, 7, 8-HCDD	48	48	75	39
1, 2, 3, 6, 7, 8-HCDD	70	47	99	66
1, 2, 3, 7, 8, 9-HCDD	62	48	77	58
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HCDD	64	45	89	67
OCDD	35	34	85	39
2, 3, 7, 8-TCDF	77	31	114	87
1, 2, 3, 7, 8-TCDF	80	43	113	80
2, 3, 4, 7, 8-PCDF	80	36	96	74
1, 2, 3, 4, 7, 8-HCDF	75	43	76	62
1, 2, 3, 6, 7, 8-HCDF	74	43	104	67
1, 2, 3, 7, 8, 9-HCDF	58	49	61	52
2, 3, 4, 6, 7, 8-HCDF	72	78	169	59
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HCDF	72	44	79	66
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-TCDF	55	39	81	56
OCDF	36	41	80	33

表. 3-5 クロロベンゼン類の物性

	融点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (g/cm ³ 20°C)	蒸気圧 (Pa at 20°C)	亨利定数 (Pa·m ³ /mol)	水溶解性 (g/m ³ at 25°C)
クロロベンゼン	-45.2	130	1.107	1580	451	145
1, 2-ジクロロベンゼン	-17.6	177	1.306	137	248	145
1, 3-ジクロロベンゼン	-24.0	173	1.288	307	472	123
1, 4-ジクロロベンゼン	53.0	173.4	1.241	90.2	451	79.1
1, 2, 3-トリクロロベンゼン	52.0	221	1.69	52.4	127	25.1
1, 2, 4-トリクロロベンゼン	17.0	213	1.571	38.6	144	25.03
1, 3, 5-トリクロロベンゼン	63.0	208.5	1.387	77	1100	25.03
1, 2, 3, 4-テトラクロロベンゼン	47.5	254	—	8.76	261	4.31
1, 2, 3, 5-テトラクロロベンゼン	54.5	246	—	18.6	159	3.50
1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼン	140	243	1.858	10.1	261	0.595
ペンタクロロベンゼン	86	277	1.609	0.889	97.7	0.56
ヘキサクロロベンゼン	227	322	2.044	0.00028	68.2	0.005

次に、クロロフェノール類、クロロベンゼン類のサンプリング時の回収率を測定した。方法はインピンジャーを2連にして、後工程のエチレングリコール抽出液並びにXADカラムにクロロフェノール類が吸着されているかを確認した。そこで検出されなかったので、クロロフェノール類はサンプリング時にはほぼ全量回収できているものと考えた。なお、今回の測定中、低塩素化のクロロフェノール類が抽出工程で揮発していることがわかった。消失している割合はクロロフェノールで80%、ダイオキシンではバラツキが大きいが半分程度にもなる。

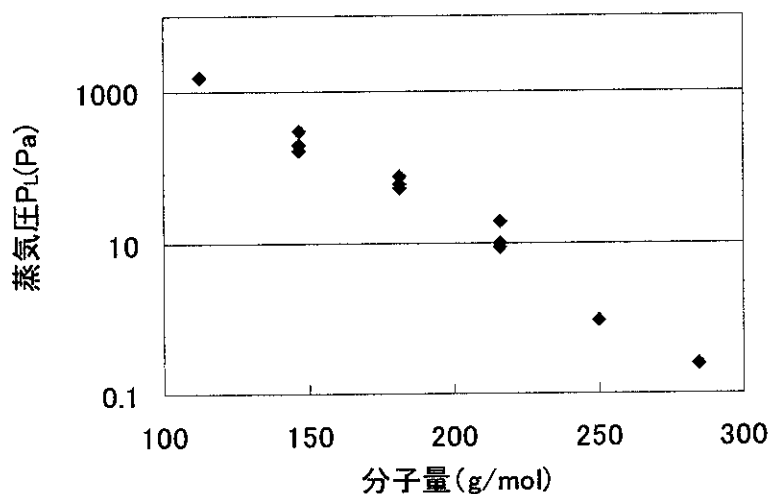


図. 3-16 クロロベンゼン類の蒸気圧

以上のことから、クロロフェノール類を代替指標とする蛍光測定は、

- 1) 抽出液の濃縮が必要である。このときのクロロフェノール類の揮発によるロスを考慮しておく必要がある。
- 2) 濃縮した場合、着色成分による吸光のため、着色成分の分離が必要である。

4. 吸光度法

4-1. 不完全燃焼の原因

燃焼由来のダイオキシンは、不完全燃焼があった場合に多く発生するものであり、不完全燃焼時には種々の多環芳香族化合物を含むタール状のものが生成しやすい。このタール状成分は縮合多環芳香族化合物群であり、一般に茶色～茶褐色に着色している。

これを抽出して、光線透過率変化でタール濃度を推定し、もって相関が高いと思われるダイオキシン濃度を推定しようというものである。

ストーカー炉、流動床炉など炉の形式によらず、燃焼温度が高くてもダイオキシンの発生が確認されている。これは焼却物が燃焼途中で転倒して下の焼却物に覆い被さったような状態になったときに不完全燃焼が起き、そのときにダイオキシンが発生しているようである。このような状態になったときCOの発生も増加しているようである。熔融炉でもダイオキシンがわずかに発生しているのは、このような焼却物の転倒が原因と推定される。この場合には、タール状成分も同時に発生していることが予想される。

A市の焼却炉の煙道ガスをGCQで測定したところ、表. 4-1のような縮合多環芳香族化合物が検出された。これらも着色成分の一部と考えられる。

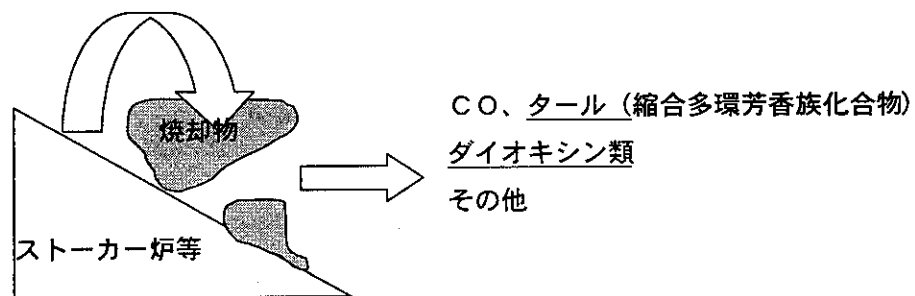


図. 4-1 不完全燃焼によるダイオキシン発生イメージ図

表. 4-1 A市焼却炉の煙道ガスから検出された縮合多環芳香族化合物

	1	2	3	4	5
ナフタレン	○	○	○	○	○
アセナフチレン	○	○	○	○	○
アセナフテン	○	○	○	○	○
フルオレン	○	○	○	○	○
フェナントレン	○	○	○	○	○
アントラセン					
フルオランテン	○	○	○	○	○
ピレン	○	○	○	○	○
クリセン				○	○
ジベンゾフラン	○	○	○	○	○

4-2. 光線吸収の法則とその定量的測定

単色光線が液層の厚さ L なる溶液を通過する場合を考える。入射光線の強さを I_0 、透過光線の強さを I とすると、次のような関係がある。

$$I = I_0 \times 10^{-kL} \quad (1)$$

この k は吸光係数と呼ばれるものである。 k は溶液の濃度に関係する。今溶液の濃度を c (モル) とすると次の関係がある。

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon c L} \quad (2)$$

ここに ϵ は分子吸光係数と呼ばれるものである。

(2) を書きかえると

$$\text{Log} (I_0/I) = \epsilon \times c \times L \quad (3)$$

同様に、溶媒単独及び溶液の光線透過率を測定することによって

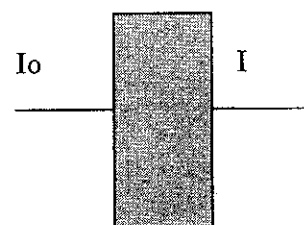
$$c = \text{Log} (T_0/T) / (\epsilon \times L) \quad (3)$$

T_0 : 溶媒の光線透過率

T : 溶液の光線透過率

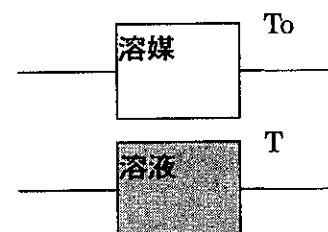
が得られる。従って $\text{Log} (T_0/T)$ は濃度を測る指標となる。

この原理を利用して、ダイオキシン濃度を推定しようというものである。



厚さ L 、濃度 c

図. 4-2 光線の吸収



4-3. 吸光度とタール濃度の関係

吸光度とタール濃度の関係と測定限界を調べるために、タールは新日鐵化学(株)製の軟ピッチ (SOP) を用いた。これをトルエンに溶解し、不溶部分はそのまま上澄み部分だけを採取し、10倍づつ希釈していった。不溶部分は粘稠でガラス容器の壁に付着した部分と細かく溶液中に分散しているものがあつたが、しばらく放置すると粘稠な部分に吸収された。それで溶解部分をスポイドでとりだし、不溶部分だけが残った状態で1日放置した。この容器の重量増加分をタール溶解量とした。

結果を図. 4-3 に示す。タール濃度とLog (To/T) とはよい直線性が見られた。

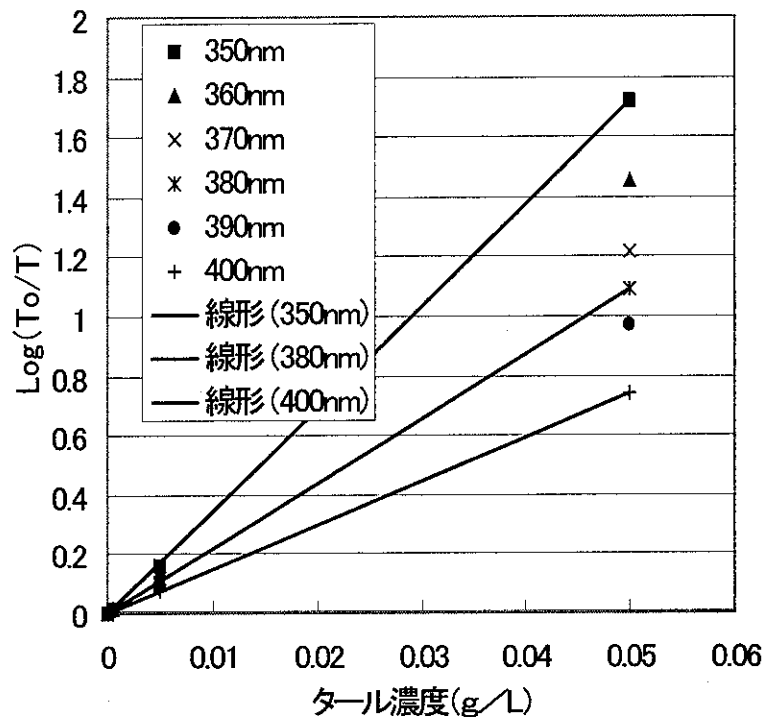


図. タール濃度と吸光度の関係

次に測定限界をみるために、さらに希釈した溶液での光線透過率を調べた。

これによると、1 mg/L 以下では光線透過率に差がなく、濃度測定は難しいことがわかった。できるならば、10 mg/L 以上の濃度になることが望ましい。

4-4. 測定のコンセプト

抽出液の着色成分を定量する目的で、抽出液を濃縮して、吸光度を測定したところ、別途測定しておいたダイオキシン類とよい一致を示すことがわかった。このことから、吸光度を代替指標とする簡易測定ができないかと考えた。コンセプトを図5 に示す。

この方法による測定対象は副生すると考えられる着色タール成分である。ダイオキシンが発生するのは不完全燃焼を起こしたときであり、そのときには着色タール成分も副生していると考えられ、発生量も相関があると予想される。

クロロフェノールを代替指標とする蛍光分析と同様に、間接的なダイオキシン測定方法であるが、クロロフェノールするときのように、ダイオキシンとタール濃度の相関をGC-MSでとる必要はない。タール濃度と吸光度はベールの法則から比例関係にあることがわかっており、吸光度

とダイオキシン濃度の関係を求めることはタール濃度とダイオキシンの関係を求めることと同じことを意味しているからである。

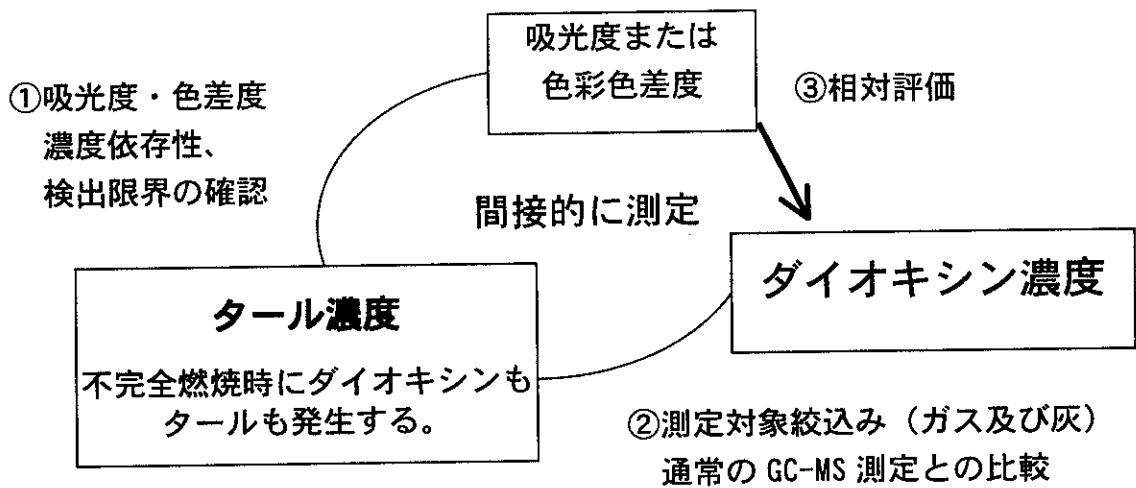


図 4-4 吸光度・色差度法

4-5. 吸光度とダイオキシン濃度

上の結果から、実際のサンプルで吸光度測定が可能かどうか推算した。

例えば、排ガス中に 1.0 ng-TEQ/Nm^3 存在するとして、

表. 4-1 吸光度測定の可能性推定

排ガス中のダイオキシン濃度 (TEQ 換算)	1.0 ng-TEQ/Nm^3
排ガス中のダイオキシン濃度	約 $1 \mu\text{g/Nm}^3$
排ガス中のタール濃度	約 $100 \mu\text{g/Nm}^3$ (100 倍量と仮定)
採取時間 10 時間の場合	約 1 mg
100 ml で抽出すると	約 10 mg/L

という条件ならばダイオキシン濃度を推定できる可能性があることがわかる。

A市の協力を得て採取した排ガスで吸光度分析を行なってみた。採取方法は厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」(平成9年2月発行)によった。これで抽出したサンプルをダイオキシンやクロロフェノール類分析に利用した残りを濃縮して吸光度を測定したが、ほとんど変化がなく、定量するに至らなかった。そこで20 ml程度まで濃縮し、すると比較的良好な関係が得られた。(図. 4-5)

このように、通常の採取方法では、有機溶剤を濃縮できる施設が必要となり、焼却場内での測定は事実上難しい。

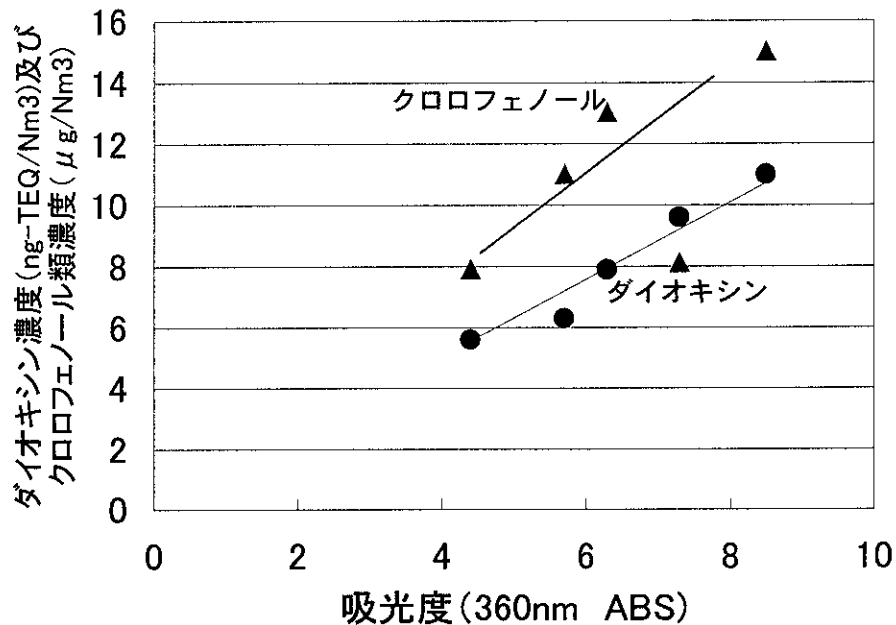


図. 4-5 吸光度とダイオキシン/クロロフェノール濃度

排ガス抽出液はトルエンで 20ml に濃縮する。(明らかにタールが多そうな試料は希釈して測定する、など個別対応が必要)

ジエチレングリコールはサンプリング時に使うが、抽出の段階で水で水洗して除去する。よってトルエン溶媒のみで最終濃縮することになる。なお、360nm ではトルエンでの吸収があるのでトルエンブランクを差し引く。

これによってダイオキシン発生量を容易に推定できるものと考えられる。

ただし、次の点で、抽出液を用いた測定には問題があると考えている。

- ① 焼却場の現場係員では抽出液の濃縮工程は事実上行なえない。
- ② 器具の十分な洗浄に大量の溶剤が必要になる。(別途局所排気装置などが必要になる)
- ③ 「抽出」は希釈することでもあり、低濃度領域での誤差の原因になる。