

## 5. 色差法

### 5-1. 測定方法

化学実験室では濃縮は簡単な操作であるが、「簡易分析」であるためには、現場で対応できることが重要である。溶媒で抽出という方法は採取物を希釈することであることから、できれば溶媒を使わずにすむ方がよい。

溶媒を使わない方法として次のような改良を試みた。

1) 抽出方法を以下の方法に改めた。

φ 4.7 cmのフィルターを使用する。フィルターを少量の溶媒で洗浄することで、濃縮工程を省略できる。

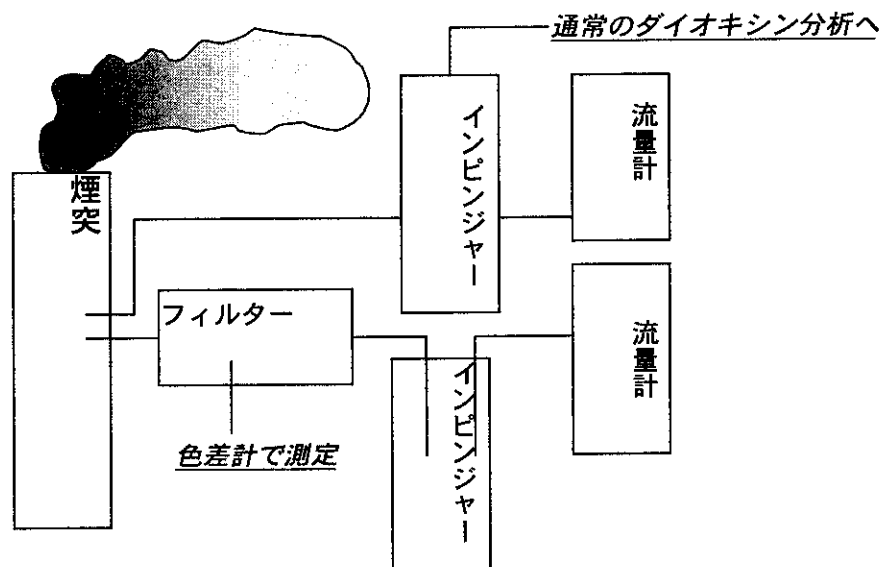


図. 5-1 色差法でのサンプリング方法

溶媒を使わない方法として、フィルターの着色度合いを数値化することを試みた。

測定は、産業廃棄物焼却炉を使用した。

同じ箇所からサンプリングし、流量もフィルター接続した方にあわせた。(そのためサンプリング時間が通常4時間程度のところ6時間ほどになった。) フィルターが着色すればサンプリング時間は必ずしも長くとる必要はない。フィルターのガス透過量がわかればよい。

## 5-2. 着色度の数値化

光線透過率での測定では、有機溶媒での抽出が必要である。有機溶媒で抽出することは有機溶媒で希釈することであり、測定限界よりも2桁低い濃度での判定が必要である状況からの不利な方法である。

そこで、希釈せずに着色度を判定する方法について考察した。

2002年12月からの規制値に従えば、ダイオキシン発生量は新設0.1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>、最も規制の緩い既設産廃焼却炉でも5 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>の規制値が適用される。

その場合、白色ろ紙で副生タールをトラップするにしても、わずかの着色に過ぎないと考えられる。そのため、白色度の判定方法が参考になるのではないかと思われる。その測定方法を以下に述べる。

### 1) J u d dの白色度10)

Judd の提案する白色度は白さの評価方法の中で測色学に立脚している代表的なものである。彼の白色度は「白への近づき度合い」を示すもので、種々の等色差表色系に適用し、白色度を求める方法の代表的なものを次にあげる。

#### a) α、β系

Scofield-Judd-Hunter のα、β系を使用し、α、β及び視感反射率Yを用いて近似的に白色度Wを

$$W = 1 - \{ [10(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}]^2 + [(1 - Y)/2]^2 \}^{1/2}$$

で与えた。

#### b) a, b系

Scofield の発表したa, b系はHunter Color and Color Difference Meter に用いられ、その読み、a, b, Lを用いると、白色度Wは

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + (a^2 + b^2) \}^{1/2}$$

で求められ、非常に便利であると報告されている。

### 1) 一波長法

一般に白いものは、不純物などの混入、または汚染によって図. 5-2のような分光特性の変化をたどって黄変する。一波長法は、このような性質をもつ物体の白さを評価するのに用いる便法のひとつである。

短波長範囲（400—500 nm）に最も大きな反射率が生じるから、青系に感度をもつ受光機で測定すると、白さの違いが比較的大きな測定値で表せる。

## 2) 二波長法

図. 5-2のような分光特性をもつものよりも、紙のように図. 5-3に示したようなものの方が普通である。図中のaとbの試料を比較する場合、短波長範囲だけでは評価が難しい。そこで青系の受光機の測定値（B）だけでなく、赤系の受光機の測定値（R）も用いて白さの評価をするのがこの二波長法の考え方である。

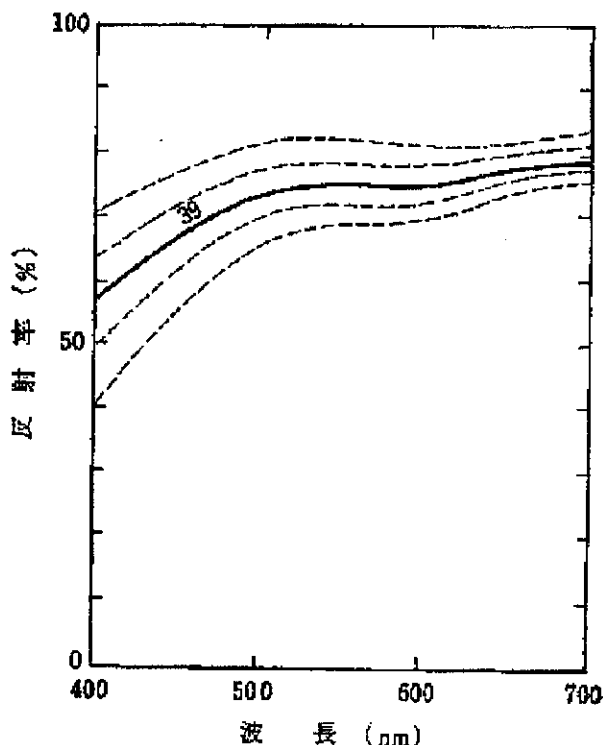


図. 5-2 1波長方法が用いられる製品の分光特性

## 3) Yによる方法

CIEの三刺激値のひとつであるYは視感反射率とも呼ばれ、肉眼に感ずる物体面の明るさを表す。一般に視感反射率Yが100%に近いほど白く見えることからYを測定する受光機の測定値で白さの評価をする方法。黄色味や青味をほとんど有しない、分光反射率曲線が波長によってほとんど変化のないものに対しては十分よい結果が得られる。

## 4) イエローネス

白及び白に近い色はしばしばイエローネスの度合いで評価すると便利である。イエローネスは、

$$\text{Yellowness} = (A - B) / G$$

で定義されている。

色彩科学協会編 色彩科学ハンドブック（南江堂 1962年刊）

## 5) L\*a\*b\*表色系色度図（JIS Z 8729）11)

1948年にHunterがa, b, Lを直読できる色彩計を考案した。これは色差計として実用的に使用されている。色差は、

$$\Delta E = \{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2\}^{1/2}$$

で表される。吸光度で判定する場合は、溶媒で抽出しなければならないが、色差で判定できれば下図のように、ろ紙に付着した着色成分を見るだけで良くなる。

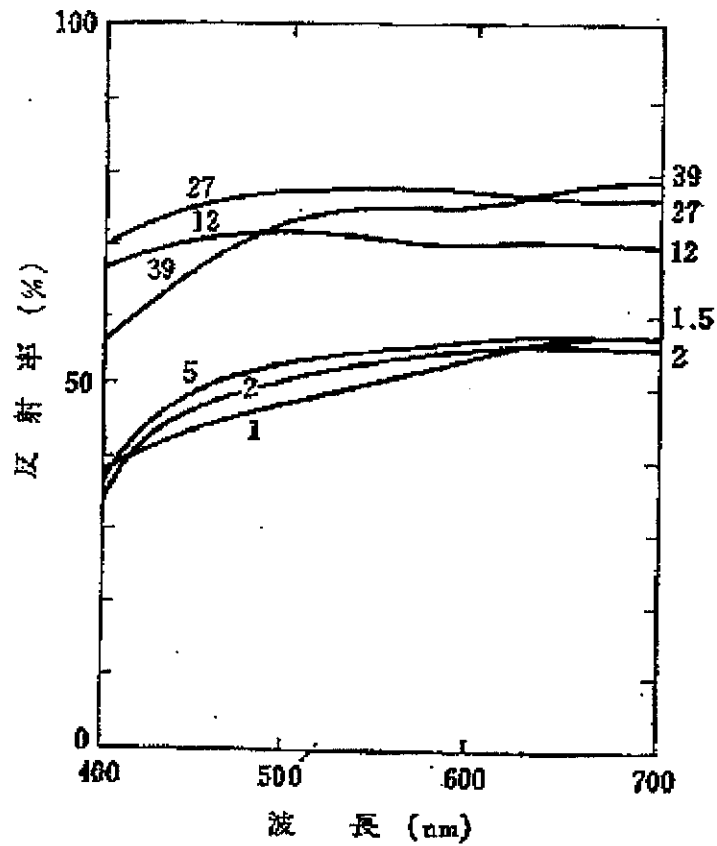


図 5-3 ある紙の分光特性

以上のことを参考にして、産廃焼却炉でダイオキシン測定とフィルター透過試験を行なった。今回はL\*a\*b\*表色系色度図を応用した色差で判定した。

色差の判定には、ミノルタ製の色彩色差計CR-310を用いた。

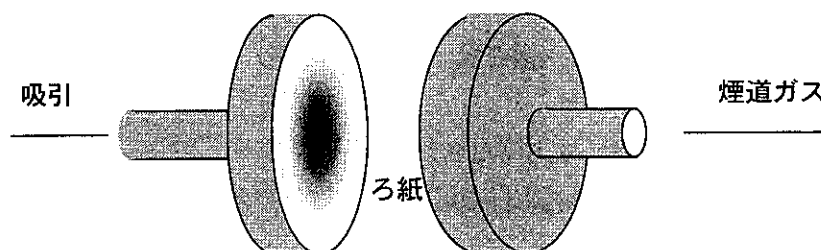


図 5-4 色差法のサンプリング法

ろ紙は、今回の実験には5 A（迅速な濾過用）を用いた。

### 5-3. 色差とダイオキシン濃度の関係

#### 5) L\*a\*b\*表色系色度図 (JIS Z 8729)

1948年にHunterがa, b, Lを直読できる色彩計を考案した。これは色差計として実用的に使用されている。色差は、

$$\Delta E = \{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2\}^{1/2}$$

で表される。

ダイオキシンは集塵機でとりきれなかった粉塵に付着して拡散するものもあるので、粉塵による着色も実際のダイオキシン濃度を反映しているとも考えられる。

MgO板を基準として、ろ紙の色彩色差を測定した。

表. 5-1 フィルターの汚染による色差とダイオキシン濃度

ダイオキシン濃度 (ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	L*	a*	b*	ΔE
0 (ブランク)	-0.06	-0.01	0.02	0.07
1.3	-8.47	1.02	4.87	9.82
1.5	-8.20	1.15	6.13	10.30
4.2	-12.55	2.05	25.10	28.13

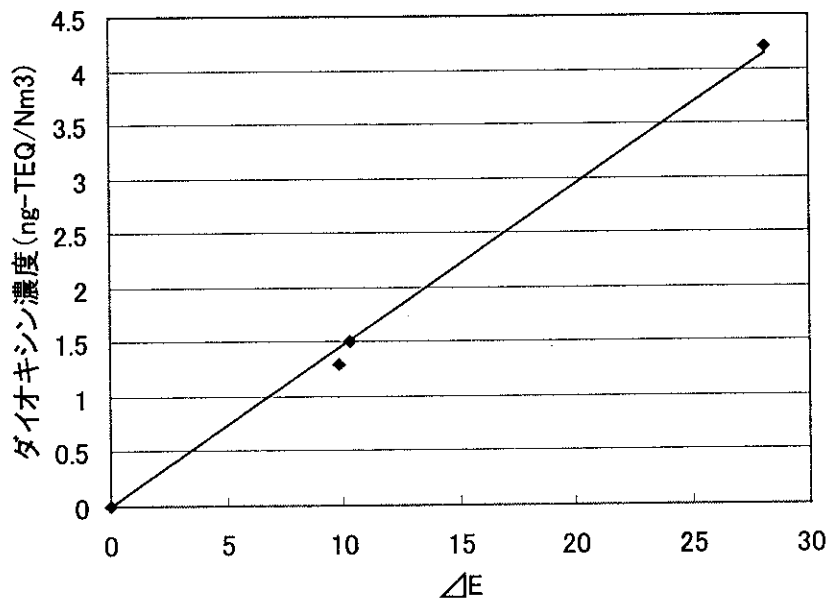


図. 5-5 ろ紙の色差とダイオキシン濃度

ろ紙の汚染程度を色彩色度計で計測して、ダイオキシンの代替指標とする方法も、よい一致を示した。

この方法を用いると現場で簡単に計測することが可能になると思われる。

今後、適応範囲の確定が必要である。

## 6. 環境モニタリングシステム

上記の原理を実現できた場合のシステム内容とその概念図を以下に示す。色彩色差計あるいは吸光度を用いた簡易測定からWeb上での測定結果公表までを来年度行って事業化した場合のコスト試算を来年度実施しようと考えている。その場合のシステム構成を以下に示す。

### 入力ソースと出力結果について

#### データの種類

換算ダイオキシン発生量: 排気中、焼却灰中

関連測定値:

測定地点内部要因 炉内温度、排気温度、焼却ごみ種類、処理ロード

測定地点外部要因 天候、気温、風向、風速、雨量(感雨)

#### データの仕分け

公開データ

内部保留データ

記録データ

期限付き

パーマネント

#### WEB掲載内容

リアル値:

トレンドグラフ: 1時間、6時間、12時間、24時間、7日間、1ヶ月、3ヶ月、半年、1年

#### 定時レポート様式

### データ収集から加工、表示および蓄積の流れ

データ収集端末: 各センサー(RS232C)→受信および換算処理(HSP)→TCP/IP転送(HSP)

サーバー機: →TCP/IP受信(HSP)→一時蓄積と順編成ファイル(テキスト形式)の作成(HSP)

インターネット→外部要因データの収集(HSP)

→記録データの作成→記録データの保管(HSP)→パーマネントメディア(CDR等)への出力(手動)

→WEBデータの作成(HSP)→公開データのWEBサーバーへの転送、更新(HSP)  
→定期レポート出力(HSP)

公開WEBサーバ: →公開WEBデータ(表、トレンドグラフ等)受信、応答(APPATCH等)

クライアント端末: →公開データのモニタリング(IE、NSCなど)

## システム構成

### 1. 各センサー

詳細未定

### 2. データ収集端末

構成:各センサーとTCP/IP通信機能を有するパソコン

機能:

- センサーとの通信および(自動)
- 関連する測定地点内部要因データの収集(自動)
- 測定データの計算および換算(自動)
- サーバーへのデータ転送(自動)

要求ハードスペック: 未定(AT互換機?)

### 3. サーバー機

構成:インターネットにテンポラリに接続可能なパソコン

機能:

- 各データ収集端末からのデータ受信(自動)
- 関連する測定地点外部要因データの収集(自動)
- データの加工(自動)
  - 記録データの作成
  - WEBデータの作成(公開、外部非公開)
- 公開データのWEBサーバーへの転送(自動)
- 内部WEBサーバー機能(自動)
  - 内部のデータ参照要求に対応
- 記録データの保管とパーマネントメディア(CDR等)への出力(半自動)
- 定期レポート出力(自動)



要求ハードスペック: 未定(AT互換機?)

#### 4. 公開WEBサーバー機

構成: インターネットに常時接続可能なコンピュータ

ISPの提供スペースで可能

機能:

公開データの受信要求に対する発信(自動)

セキュリティ対策

(外部からの不正アクセス防止等、セキュリティにかかわる部分をISP等の契約先に担ってもらう。)

要求ハードスペック: 未定(UNIX互換機?)

#### 5. クライアント端末

構成: インターネットエクスプローラ、netscapeコミュニケーターが動作可能でインターネットに接続可能な機器

機能:

公開データの閲覧

内部データの閲覧(サーバー機にアクセス可能な環境下で、許可された者のみ)

要求ハードスペック: 未定(WWWブラウジング可能機器?)

#### ソフトウェア概要

OS: データ収集(Win98、PC-UNIX)  
Webサーバ(PC-UNIX、WinNT)  
クライアント(用いるWebブラウザに従属)

アプリケーションソフト:

データ収集(Win98ならHSPで作成、PC-UNIXならCで作成)  
WEBデータ加工(WinならHSPで作成、PC-UNIXならCで作成)  
WEBサーバ(PC-UNIXならAPPATCHなど、Winなら?)  
クライアント(IE、NSCなど)

費用: Windows関連のOSライセンス

HSPまたはCで作成する開発費

HTMLコンテンツの作成費用と表現が権利化されている部分のライセンス料

## WinNTベースの場合のWEBサーバーライセンス

### デモ機の構成

#### ☆センサー

詳細未定

#### ☆ノートパソコン1

構成 センサーとの接続インターフェース(RS232C等)、ノートパソコン2とのLAN接続、

機能 2. データ収集端末

#### ☆ノートパソコン2

構成 ノートパソコン1とのLAN接続、携帯電話等によるインターネットアクセス

機能 3. サーバー機

#### ☆ISP(インターネットサービスプロバイダー)

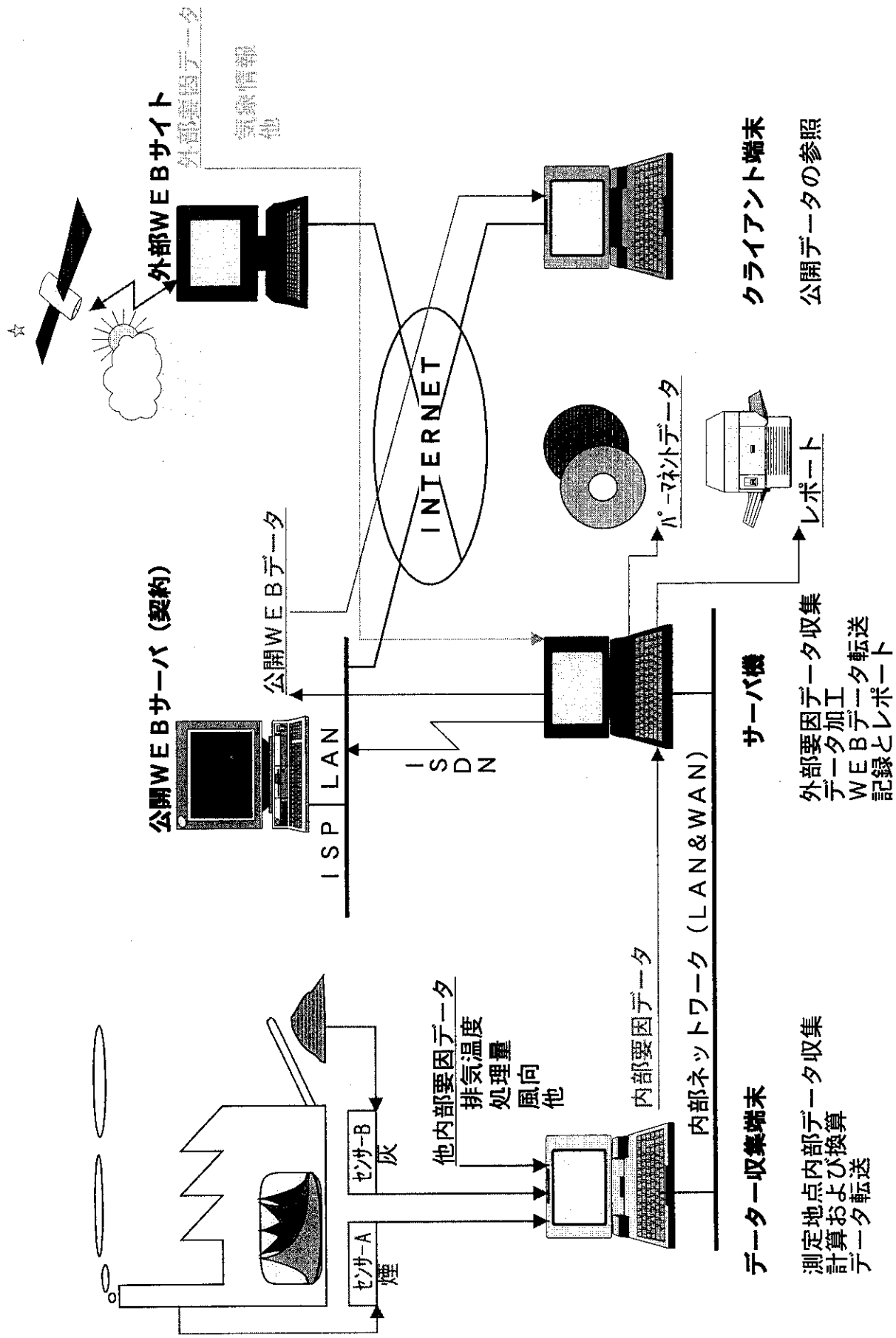
構成 必要容量とセキュリティの備わったWEBスペース

機能 4. 外部WEBサーバー

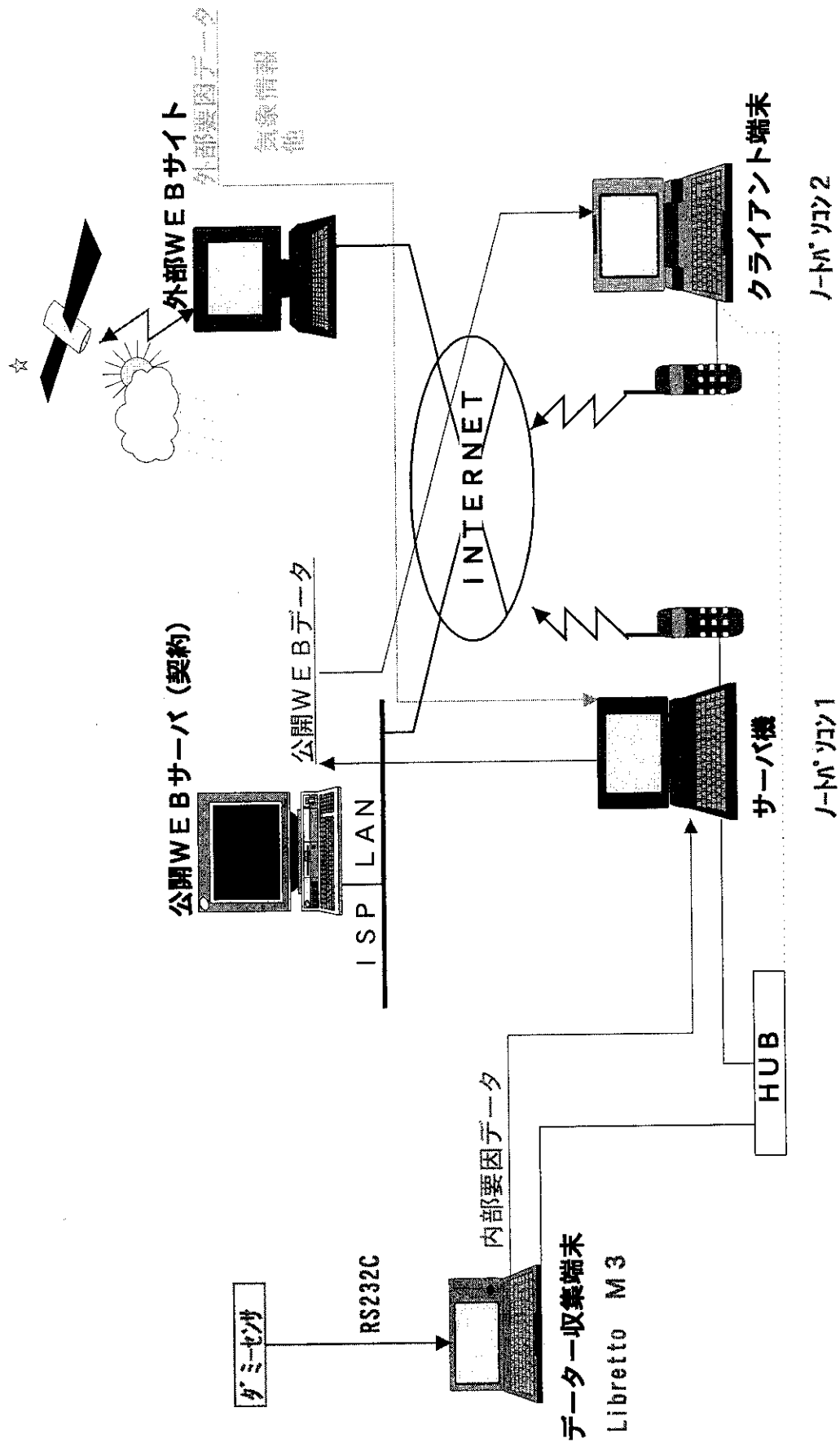
#### ☆ノートパソコン3

構成 携帯電話等によるインターネットアクセス

機能 4. クライアント端末



図A 焼却施設のダイオキシン遠隔監視システム 概要イメージ



図B ダイオキシン遠隔監視システム デモ機構成イメージ

## 6. 結 論

ダイオキシン類を簡便に測定する方法として、金属錯体を用いて、クロロフェノール類を代替指標とする蛍光分析の実用可能性を検証した。平成11年度は次のことがわかった。

- 1) 都市ゴミ焼却炉煙道ガスにおけるクロロフェノール類とダイオキシン類との間には同一炉で比較すると良好な相関関係があることがわかった。(ただし、10ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>以上の範囲で)
- 2) 溶液中でクロロフェノール類と混合すると発光強度が増加するのは、今回合成した金属錯体の中ではALQ3、及び塩素化ALQ3だけであった。
- 3) 塩素化ALQ3はALQ3に比べ溶解性向上、溶液中での保存安定性などの改善効果が認められた。
- 4) 検出限界が10<sup>-6</sup>mol/L程度なので、実際の煙道ガス抽出液は濃縮しなければならない。
- 5) 濃縮した煙道ガス抽出液は着色成分を含み、消光作用により蛍光が検出できなかった。

以上の実験結果から、着色成分を代替指標とする簡易測定法を試みた。

- 1) 【別法①】濃縮した煙道ガス抽出液の吸光度とダイオキシン濃度との間には良好な相関が認められた。(都市ゴミ焼却炉、5～10ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>の範囲で)
- 2) 【別法②】煙道ガスを透過させたろ紙の着色度(色差)とダイオキシン濃度との間には良好な相関が認められた。(産廃焼却炉、1～5ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>の範囲で)

これらの結果を利用して、さらに多くの知見を集め、簡易測定をシステム化する。

#### 引用文献

- 1) 武田信生「ダイオキシン発生抑制と分析技術」(日本鉄鋼協会 1999. 6. 28. 講演資料)
- 2) 坂井るり子ら「酵素免疫測定法によるダイオキシン類のスクリーニングに関する研究」  
廃棄物学会論文誌 8 (7) 311-320 (1997)
- 3) 住民運動としての環境監査
- 4) 牛山正志「イムノアッセイによる環境試料の分析」ぶんせき 10, 28-39 (1998)
- 5) 環境汚染物質シリーズ PCB (日本化学会編 1980年発行)
- 6) JIS K0093「工場廃水中のPCBの試験方法」
- 7) 広田健「SAW/GCによる有害大気汚染物質のリアルタイム測定」60回分析化学討論会予稿集
- 8) F. Hamada Anal. Sci., 16 37(2000)
- 9) 綿貫礼子「毒物ダイオキシン」(欧米に広がる「焼却禁止」を求める住民運動より)
- 10) 色彩科学協会編 色彩化学ハンドブック
- 11) ミノルタ「色を読む話」