

廃棄物焼却炉で発生するニトロ多環芳香族 炭化水素化合物の挙動

福岡女子大学 環境科学科 教授 野馬 幸生

1. はじめに

ニトロ多環芳香族炭化水素化合物（以下、ニトロ PAHs）は、環境中に偏在する変異原性・発癌性の強い汚染物質である。ジニトロナフタレン類が爆薬や着色剤、5-ニトロアセナフテンが染料の原材料として生産されているが、主要な汚染源として、燃焼系での生成、大気中での PAHs からの二次合成がある。燃焼系では特にディーゼルエンジンの排ガスにおける報告例が多く、これ以外にディーゼルエンジンオイル、ガソリンエンジンや飛行機、化石燃料を使ったヒータの排ガス、食用油を使った料理中のガス、タバコの主流煙などからの検出例が報告されている¹⁾。廃棄物焼却炉のニトロ PAHs の報告もあり、排ガスや洗煙排水などにおける変異原性影響の大部分がニトロ PAHs によるものと指摘されているが^{2,3)}、これらのほとんどは Ames テスト等を使用した研究でニトロ PAHs を定量的に分析していない。一方、1-ニトロピレンを中心に化学分析によりニトロ PAHs を定量的に分析した報告もある^{4,8)}。これらの報告では、廃棄物焼却炉の排ガスや灰中から、 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ （排ガス中）、 $\mu\text{g}/\text{g}$ （灰中）のレベルでニトロ PAHs が検出されている。しかし、報告のほとんどは、最終排ガスや飛灰、焼却灰などエンドポイントでの 1-ニトロピレンなど数物質の測定例であり、また対象としている焼却炉の多くはダイオキシン類排出削減対策実施以前のものである。日本の廃棄物焼却施設は、1997 年に改正された「廃棄物処理法施行規則」により、ダイオキシン類の排出削減のために構造基準や維持管理基準が厳しくなり、燃焼室中の燃焼ガス温度を 800°C 以上に保つこと等高温での焼却

が義務づけられた。高温での焼却に対してダイオキシン類排出削減対策をするとニトロ PAHs の排出濃度が増加するという報告もあり⁹⁾、また、窒素酸化物は燃焼温度を高くすると発生量の増加が指摘されていることから¹⁰⁾、ダイオキシン類排出源対策を実施した廃棄物焼却炉でのニトロ PAHs 放出実態とその挙動を把握することが重要と考えられた。

このような背景のもと、廃棄物焼却炉におけるニトロ PAHs の生成・分解挙動をパイロットスケールの実験炉で明らかにすると共に、実施調査により排ガスからのニトロ PAHs の放出実態を把握することを目的とした。

2. 実験

2.1 パイロットスケールの実験炉での燃焼実験

パイロットスケールの実験炉は、国立環境研究所の熱処理プラント（ロータリーキルン型焼却炉）を使用した（図 1）。燃焼試験は、燃焼温度による違いを把握する目的で一次燃焼温度（ロータリーキルン）を 690°C 、 790°C 、 890°C の 3 条件で実施した。いずれの燃焼実験においても、二次燃焼は 900°C で 3 秒間、ガス冷却ダクト以降から活性炭入口までの温度は 150°C に設定した。また、バグフィルタ入口において、炭酸水素ナトリウムを排ガスに散布した。燃焼物は一般廃棄物固形燃料（RDF）を用い、供給装置でロータリーキルンに定流量で導入し燃焼させた。3 回の実験時における燃焼条件を表 1 に示した。排ガス試料は、安定燃焼・基礎測定の後、キルン出口、バグフィルタ入口、バグフィルタ出口、最終出口の 4 ヶ所で 4 時間採取し

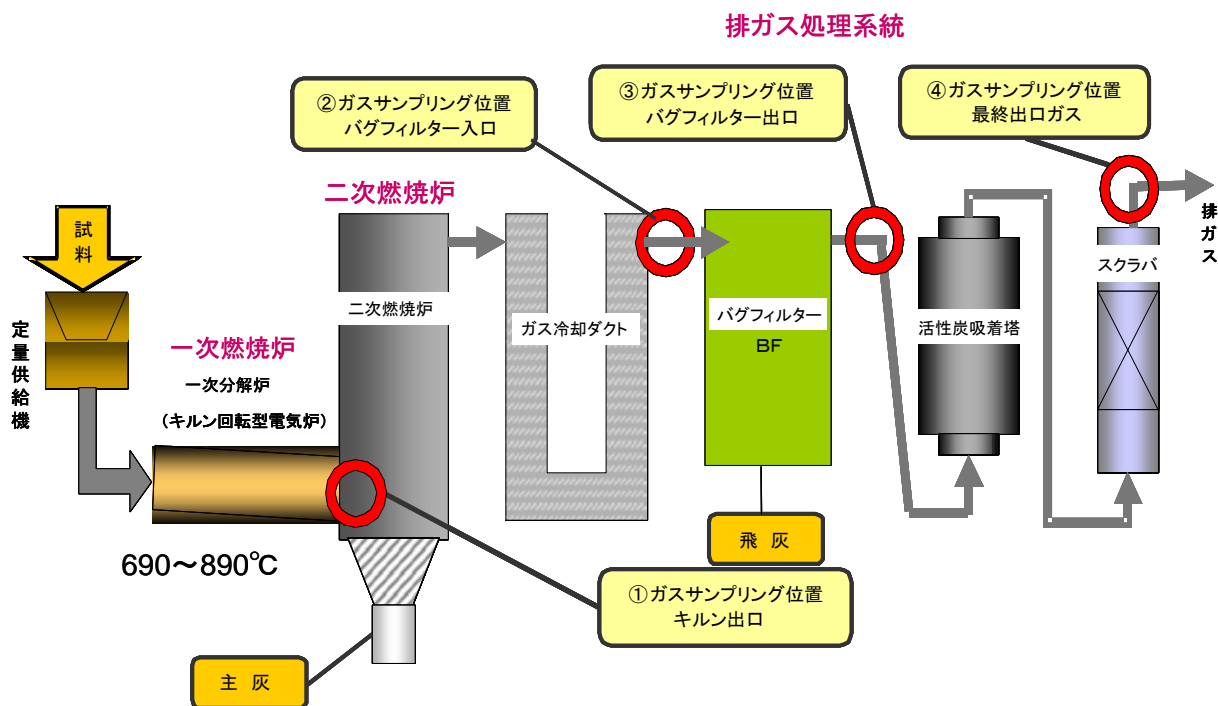


図1 実験炉の模式図と試料採取ポイント

表1 実験炉における燃焼条件

一次燃焼温度			690°C	790°C	890°C
酸性ガス処理（薬剤吹込み）			重曹	重曹	重曹
廃棄物供給量		kg/h	1.485	2.085	2.500
総投入量		g	5,940	8,338	10,000
灰排出量	主灰	g	488.9	693.0	803.9
	飛灰	g	29.5	39.7	65.0
炉内温度	キルン平均	°C	679	794	898
	2次燃焼室平均	°C	899	899	899
	2次燃焼室出口	°C	762	783	779
空気流量	1次空気流量	m ³ /h	11.2	16.9	19.4
	2次空気流量	m ³ /h	0	0	0
排ガス性状 (バグフィルター 出口平均)	O ₂	%	9.5	9.3	9.6
	CO	ppm	0	0	0
	NO _x	ppm	22	35	30

CO,NO_x; 酸素12%換算値

た。ニトロ PAHs の二次合成を避けるため、排ガス試料は JIS K0311:2005（排ガス中のダイオキシン類の測定方法）の付属書 1 の方法を改良し、円筒ろ紙や吸着剤を採取系の最後尾にセットした手法で採取した。

2.2 廃棄物焼却炉実施設調査

廃棄物焼却炉実施設の調査では、一般廃棄物焼

却炉 16 施設と産業廃棄物焼却炉 34 施設で行った。排ガスの採取方法は熱処理プラントでの燃焼実験と同じ方法で行った。

2.3 分析方法

排ガス試料および灰、RDF 試料の抽出は、それぞれ JIS K0311:2005 と厚生省告示第 192 号に従った。抽出液中のニトロ PAHs は、各種シリカゲル

カラムクロマトグラフィーでクリーンアップ後、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (GC/HRMS) もしくはガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化/四重極型質量分析計 (GC/NCI/MS) で定性・定量した。測定したニトロ PAHs は、モノニトロ体とジニトロ体の多環芳香族炭化水素 (二員環～五員環) 計 35 種類である。ダイオキシン類は、JIS K0311 に準じた方法でクリーンアップ後、GC/HRMS で定性・定量した。PAHs は、抽出液を分取・希釈後、内標準物質を添加し GC/HRMS で測定した。排ガス中の CO および NO_x は、連続測定計で試料採取時間に測定した。ニトロ PAHs は自然光・常温下でも光分解を起こしやすいため、すべての前処理・機器分析操作は、紫外線吸収フィルム付蛍光灯下で行い、褐色ガラス器具若しくはアルミホイルで遮光したガラス器具で実施した。

3. 結果および考察

3.1 パイロットスケールの実験炉における挙動

実験炉での燃焼実験において、一次燃焼温度を変化させた場合のキルン出口における総ニトロ PAHs、総 PAHs、ダイオキシン類、窒素酸化物の濃度変動を **図 2** に示した。いずれの温度域においても総ニトロ PAHs の生成量は、PAHs やダイオキ

シン類よりも一桁以上低いレベルであった。燃焼温度を高くすると、総ニトロ PAHs は生成量が減少した。これは総 PAHs と類似した挙動であったが、生成量が増加傾向にあった窒素酸化物や、ほとんど変化がみられなかったダイオキシン類とは異なっていた。燃焼温度を高くすることにより PAHs の生成が抑えられるとともにニトロ PAHs の生成も減少すると考えられた。

図 3 には実験炉での燃焼試験でのキルン出口における各ニトロ PAH 濃度を示した。キルン出口以外の測定点では、1-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、3-ニトロピフェニル、1-ニトロピレン以外のニトロ PAH は検出されなかった。キルン出口では、測定したほとんどのニトロ PAH が検出されたが、1-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、1-ニトロピレン、6-ニトロベンゾ [a] ピレンが多かった。燃焼温度が高くなるとともに、ほとんどのニトロ PAH の生成量は減少したが、一部のニトロ PAH 化合物 (例えば 9-ニトロアントラセンや 1-ニトロピレン、7-ニトロベンゾ [a] アントラセン、6-ニトロベンゾ [a] ピレン) は、890°C のみで低くなるか、燃焼温度による生成量の変化が少ない傾向がみられた。燃焼系から排出されるニトロ PAH は、親 PAH の求電子ニトロ化反応に

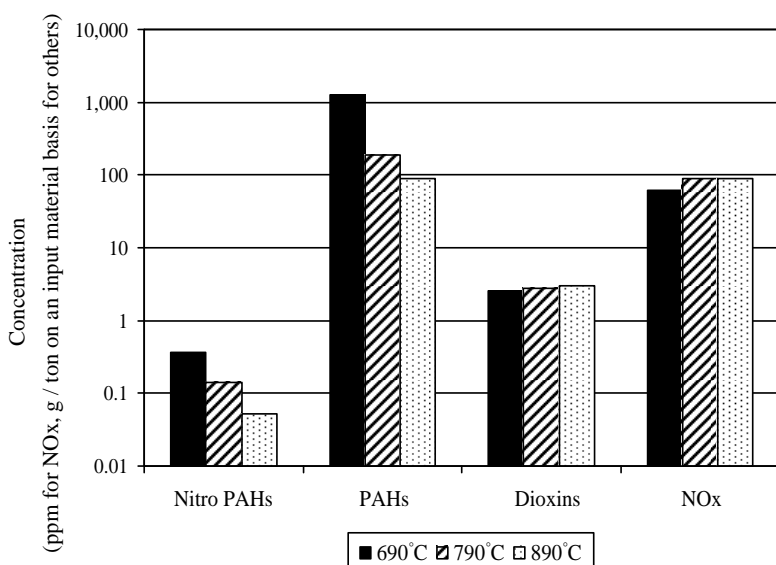


図 2 キルン出口ガス中の総ニトロ PAHs、総 PAHs、ダイオキシン類、窒素酸化物の濃度変動

よって生成すると考えられるため、各ニトロ PAH に対する親 PAH の濃度比をとり、燃焼温度による変動をみた (**図 4**)。この結果、燃焼温度が高くなると生成量が減少するニトロ PAH 化合物 (例えばニトロナフタレンやニトロフェナントレン、ニトロフルオランテン、ニトロクリセン) は、親 PAH に対する濃度比がほぼ一定で、一次燃焼温度の上昇による生成量減少率が PAH とニトロ PAH でほぼ同じであることが明らかとなった。一方 890°C のみで低くなるか、燃焼温度による生成量の変化が少ないニトロ PAHs (9-ニトロアントラセン、1-ニトロピレン、7-ニトロベンゾ [a]

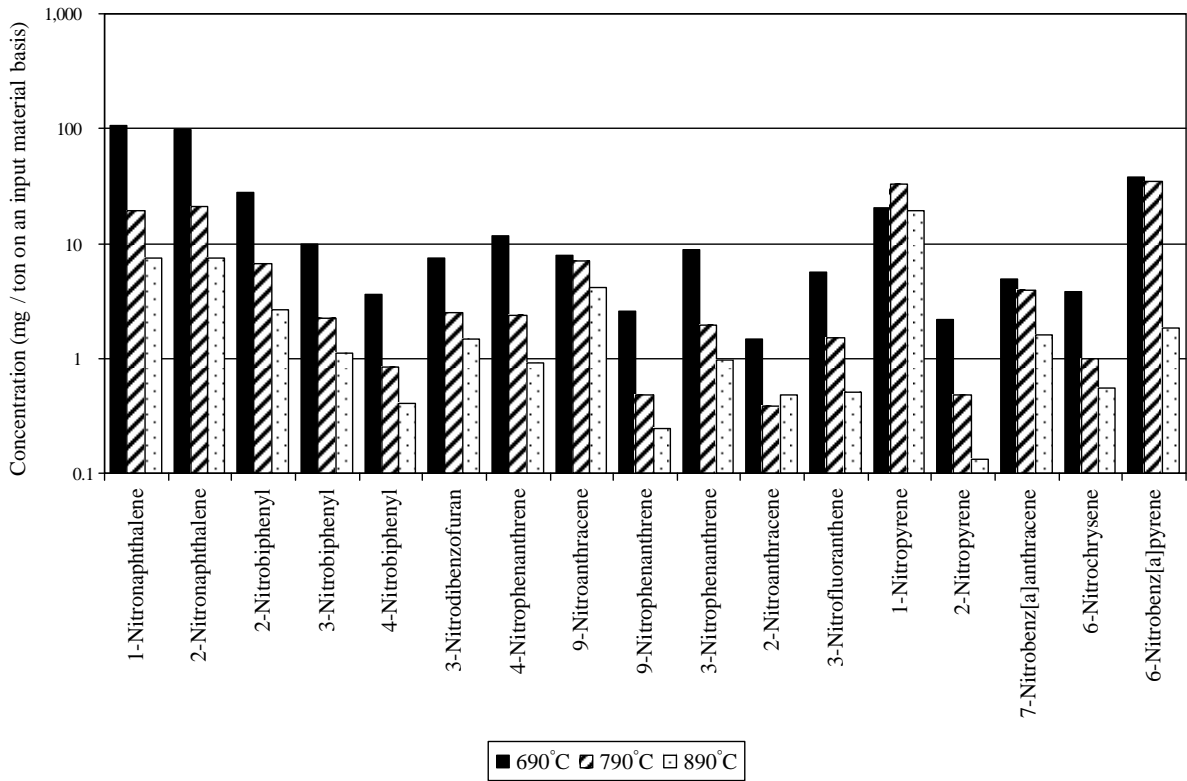


図3 キルン出口排ガス中の各ニトロ PAH 濃度

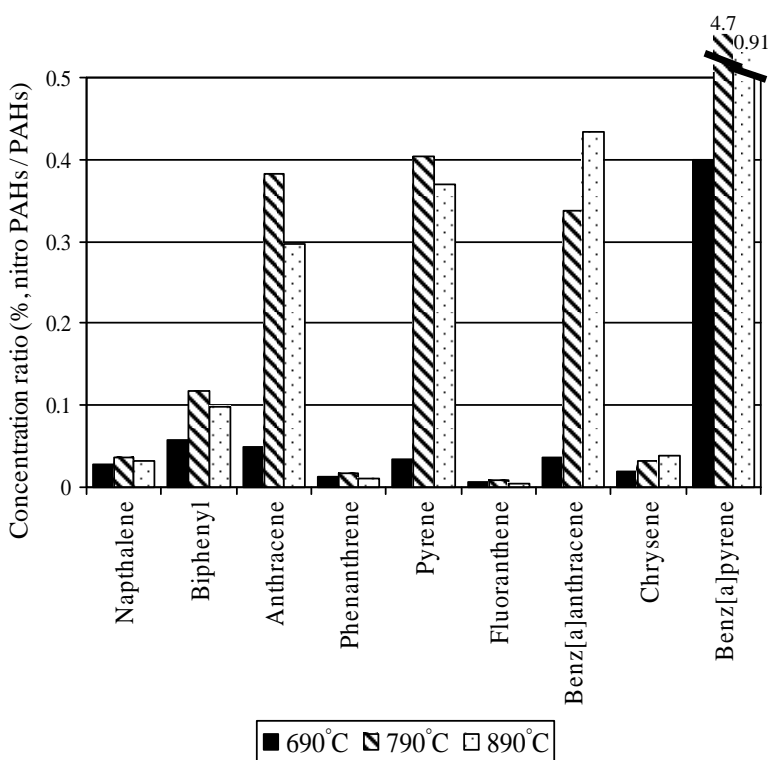


図4 キルン出口排ガスにおけるニトロ PAH/PAH 比の変動

アントラセン、6-ニトロベンゾ[a]ピレン)では、ニトロ体に対する親 PAH の濃度比は 690°C 燃焼時ではほとんど 0.05% 以下と低い値であるが、790°C

および 890°C 燃焼時では増加していた。また窒素酸化物濃度は、690°C 燃焼時では 62ppm であったが 790°C と 890°C 燃焼ではそれぞれ 88ppm と 91ppm と約 1.5 倍に増加していた。これらのことから、9-ニトロアントラセン、1-ニトロピレン、7-ニトロベンゾ[a]アントラセン、6-ニトロベンゾ[a]ピレンは、燃焼温度の上昇により親 PAH の生成が減少したため、ニトロ PAH の生成量が変化せず、この割合が増加したものと考えられた。また、廃棄物の燃焼時におけるニトロ PAHs の大部分は、他の燃焼系と同じように PAHs の直接ニトロ化反応により生成していると考えられた。

図5に焼却炉内での総ニトロ PAHs、総 PAHs、ダイオキシン類の濃度変化について、燃焼物投入量を1としたときの割合で示した。一次燃焼においてはニトロ PAHs、ダイオキシン類、PAHsとも多くの生成がみられた。燃焼物に対するキルン出口の比をとる

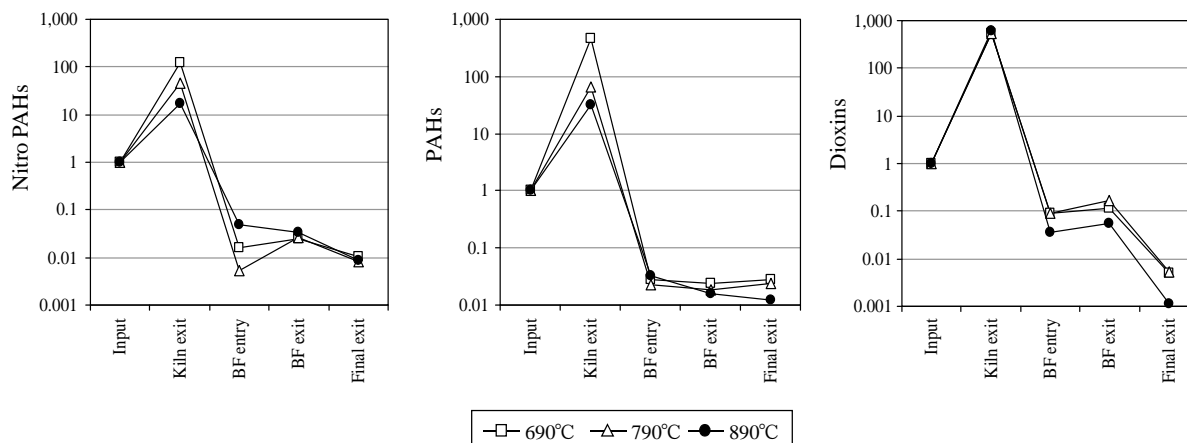


図5 焼却炉内での総ニトロ PAHs、総 PAHs、ダイオキシン類の濃度変化
(縦軸は投入量を1としたときの割合)

とニトロ PAHs は数倍～100 倍程度であり、10-1000 倍の PAHs や 2000 倍のダイオキシン類に比べ小さい値であった。このことは 690-890°C の燃焼温度域において、PAHs やダイオキシン類に比べるとニトロ PAHs は生成しにくいことを示している。バグフィルタ入口でのニトロ PAHs の量は、キルン出口に比べ3 桁以上低い値になっていた。同様の傾向は、ダイオキシン類や PAHs でもみられた。このことは、一次燃焼で生成したニトロ PAHs が、二次燃焼室において分解されたことを示しており、ニトロ PAHs の排出対策として二次燃焼が有効であることを意味している。現在、廃棄物焼却炉はダイオキシン類排出対策として「廃棄物処理法施行規則」により、燃焼ガスの温度が 800°C 以上の状態で 2 秒以上滞留することが義務化されている。このことを考えると上記の結果は、ダイオキシン類排出対策を行うことで、ニトロ化に寄与する PAHs の生成が抑えられ、ニトロ PAHs の生成、排出が抑制できることを示唆している。バグフィルタ出口と最終出口排ガスを比較した場合、ダイオキシン類ではバグフィルタ出口排ガス中の量に比べ、最終出口排ガスの方が約 2 桁低い値を示し、活性炭への吸着および湿式スクラバーでの除去がみられたが、ニトロ PAHs と PAHs はほとんど変化がなかった。最終排ガスへのニトロ PAHs や PAHs、ダイオキシン類の濃度は 3 条件の燃焼実験においてほぼ一定で、一次燃焼温度の影響はみ

られなかった。また、主灰・飛灰中のニトロ PAHs は、ほとんどの化合物が検出下限値未満であり、投入量に対して 1-3 桁低い値であった。

3.2 廃棄物焼却実施設からの放出実態

表 2 に廃棄物焼却炉実施設の排ガスから検出されたニトロ PAHs の濃度と検出割合を示した。すべての施設から検出されたニトロ PAHs は 1-ニトロナフタレンのみであった。また、ほとんどの施設から検出された化合物は、2-ニトロナフタレン、3-ニトロビフェニル、1-ニトロピレンであり、表中の 13 物質以外のニトロ PAHs はほとんど検出されなかった。廃棄物焼却炉排ガス中におけるニトロ PAHs を定量分析した報告は、極めて限られている。辰市ら⁷⁾は、流動床式焼却炉で電気集塵機後の排ガスから 1.7～60 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ の 1-ニトロピレンを検出している。また、中尾ら⁶⁾は多くのニトロ PAHs を 6 施設から 118～1257 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ (1-ニトロピレンは未測定) で検出している。本調査施設の排ガスにおけるニトロ PAHs の濃度は $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ であり、 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ オーダーで検出されている上記の報告に比べ、10-1000 程度低い値であった。一方、吉岡ら⁸⁾は、全連続燃焼ストーカ炉 5 施設 (焼却能力 75～300t/d) において電気集塵機処理された排ガスを調査しており、1-ニトロピレンを 0.75～315 $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ の濃度幅で検出している。これは、本研究の結果 (1-ニトロピレン: 0.27～120 $\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$) と

表 2 実炉排ガスから検出されたニトロ PAH

物質名	濃度 (ng/m ³ _N 酸素12%換算値)			検出率*
	平均値	最小値	最大値	
1-ニトロナフタレン	2.6	0.17	510	50/50
2-ニトロナフタレン	1.5	0.077	470	49/50
2-ニトロビフェニル	0.45	0.030	60	29/50
3-ニトロビフェニル	0.44	0.030	16	43/50
4-ニトロビフェニル	0.46	0.027	5.8	29/50
3-ニトロジベンゾフラン	1.3	0.13	13	20/50
9-ニトロアントラセン	2.3	0.061	85	23/50
9-ニトロフェナントレン	0.72	0.14	8.1	22/50
3-ニトロフェナントレン	1.9	0.20	22	19/50
3-ニトロフロランテン	1.9	0.050	250	17/50
1-ニトロピレン	5.3	0.15	850	39/50
7-ニトロベンゾ[a]アントラセン	3.6	0.14	72	20/50
6-ニトロクリセン	3.6	0.20	240	18/50
ニトロPAHs (総濃度)	11	0.28	1,700	50/50
PAHs (EPA16種の総濃度)	6,000	330	3,400,000	50/50
ダイオキシン類 (総濃度)	19	0.12	20,000	50/50
ダイオキシン類 (TEQ)	0.19	0.00010	340	50/50

*: 検出検体数/分析検体数

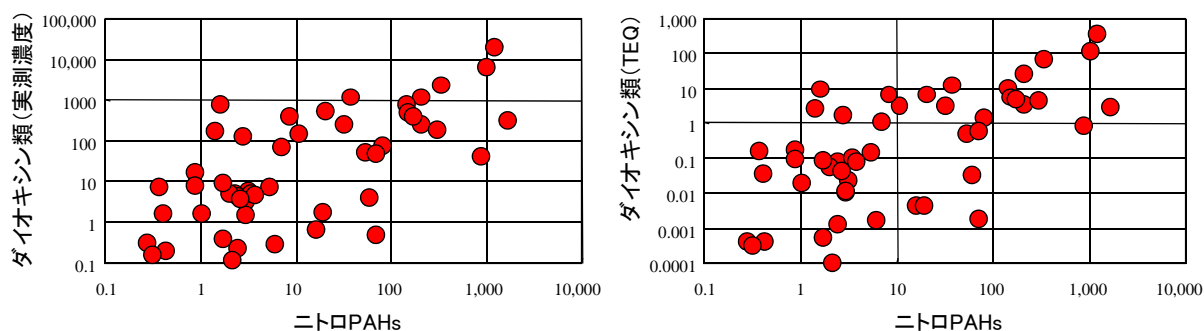


図 6 実炉の最終排ガスにおける総ニトロ PAHs とダイオキシン類の関係

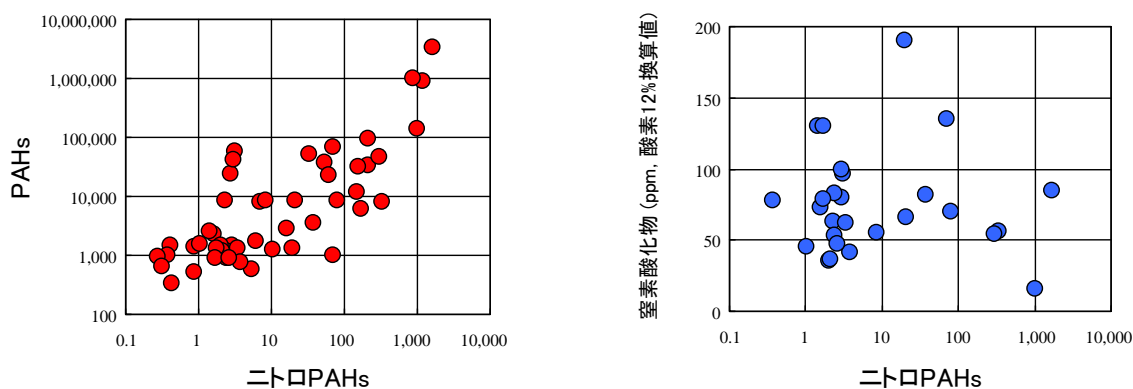


図 7 実炉の最終排ガスにおける総ニトロ PAHs と総 PAHs および窒素酸化物との関係

同レベルであった。

本調査施設の最終排ガスにおける総ニトロ PAHs とダイオキシン類の関係を図 6 に示した。ばらつきはみられるものの、総ニトロ PAHs 濃度とダイオキシン類の濃度、総ニトロ PAHs 濃度とダイオ

キシン類の TEQ の間に有意な正の相関がみられた。また総ニトロ PAHs と総 PAHs は正の相関が見られたが、窒素酸化物との関係はみられなかった(図 7)。以上パイロットスケールの実験炉結果と合わせて考察すると、ダイオキシン類排出削減対

策を実施することで、ニトロ化に寄与する親 PAHs の生成が抑えられ、ニトロ PAHs の排出も削減できることが示された。

4. 結論

パイロットスケールの実験炉での燃焼試験を行い、一次燃焼温度を高くすることにより、ニトロ化に寄与する PAHs の生成が抑えられるとともにニトロ PAHs の生成が抑制されること、また一次燃焼で生成したニトロ PAHs の大部分は二次燃焼により分解することを明らかにした。

廃棄物焼却炉実施設を調査し、排ガスからのニトロ PAHs の排出実態を把握した。総ニトロ PAHs 濃度は総 PAHs より二桁低く、ダイオキシン類（実測濃度）と同程度であった。総ニトロ PAHs とダイオキシン類の間、また総ニトロ PAHs と総 PAHs の間に正の相関関係がみられ、ダイオキシン類排出削減対策を実施することでニトロ PAHs の排出も抑制できることを明らかにした。

引用文献

- 1) WHO, 2003. Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria 229, 447p.
- 2) Kamiya, A., Ose, Y., 1987. Mutagenic activity and PAH analysis in municipal incinerators. Sci. Total Environ. 61, 37-49.
- 3) Yoshino, H., Urano, K., 1995. Mutagenicity of exhaust gas from incineration plants of municipal waste. Sci. Total Environ. 162, 23-30.
- 4) Wienecke, J., Kruse, H., Huckfeldt, U., Eickhoff, W., Wassermann, O., 1995. Organic compounds in the flue gas of a hazardous waste incinerator. Chemosphere 30, 907-913.
- 5) Librando, V., Liberatori, A., Fazzino, S.D., 1993. The determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in the ash of a sanitary waste incinerator. Proceedings of the 13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 3, 587-594.
- 6) 中尾晃幸, 望月あゆみ, 青笹治, 太田壮一, 宮田秀明, 2000, 高分解能 GC/MS による多環芳香族炭化水素およびニトロ誘導体の分析法の確立とその汚染実態(第1報), 第9回環境化学討論会公演要旨集, 180-181.
- 7) 辰市祐久, 岩崎好陽, 秋山薫, 泉川碩雄, 1991. ごみ焼却炉排ガスにおける多環芳香族炭化水素について. 東京都環境科学研究所年報, 1991-2, 9-11.
- 8) 吉岡秀俊, 秋山薫, 鎌滝裕輝, 辰市祐久, 北村清明, 上野広行, 岩崎好陽, 1998, 固定発生源から排出される多環芳香族炭化水素の測定, 東京都環境科学研究所年報, 1998, 155-161.
- 9) 宮田秀明, 2002, ダイオキシン類汚染と今後の環境問題, The TRC News, 81, 1-12.
- 10) 安田憲二, 大塚幸雄, 1997, 都市ごみの焼却にともなう窒素酸化物の排出挙動—実験用焼却炉による基礎的研究—. 廃棄物学会論文誌, 8, 217-224.