



# 鉄鋼業をめぐる環境分析の状況

石橋 耀一\*

Circumstances of Environmental Analysis in Steel Industry

Yohichi ISHIBASHI

**Synopsis :** By this time, environmental problems had been put firmly on the political agenda. A great deal of research is still being carried out on environmental analysis, for example endocrine disrupting chemicals. The steel industry is a large scale material manufacturer. To this end the Japanese steel industry has established to the construction of the society of environmental harmonization. It is necessary to know the actual state of environmental pollution for the protection of environmental circumstances. Techniques of environmental analysis and environmental measurement equipments are developed in the period of 1970's in Japan. It is well known the Japanese environmental analysis is the most advanced in the world. The steel industry applied these techniques to the determination of nitrogen oxide, chemical oxygen demand and so on in the waste water and exhaust gases. In future the steel industry should be done continuously on the environmental analysis for the harmonization to the earth circumstances.

**Key words:** environmental analysis; environmental pollution; measurement equipments; waste water; exhaust gases.

## 1. はじめに

21世紀は環境の時代といわれ、特に注目されているのが地球環境の問題である。二酸化炭素を中心とする温室効果ガスの大気中濃度上昇による温暖化、フロンによるオゾン層の破壊、酸性雨による森林への影響、ダイオキシン類や環境ホルモンによる生態系への影響など地球環境への悪影響が懸念されている。我が国の鉄鋼業は環境調和型社会の構築と地球環境保全への貢献を企業の行動指針として明示し、自然および社会との共生、資源循環型の企業活動をめざしている。環境問題は大量素材供給型産業である鉄鋼業にとっては不可避の課題である。我が国の鉄鋼業はこのような課題に積極的に取り組み、公害防止技術開発や設備投資を進めて、世界最高水準の環境対策が実行されている。環境問題は時代と共にその規模も内容も変化しているが、環境を保全するためには、まず現在の環境を正しく把握する必要がある。大気や排水中の環境汚染物質の濃度を測定し、環境中での汚染物質の濃度変化を正確に把握し環境へ及ぼす影響を定量的に調査する必要がある。環境汚染物質の生態系への影響に及ぼす濃度は非常に微量であるため高感度、高選択性の測定法が必要である。このような環境分析法による測定結果に基づいて、環境を改善するための排出汚染物質の処理、汚染物質の分解などの操業プロセスの開発が行われる。これらの技術開発の評価を行うためにも環境分析技術は重要である。

本報ではこのような鉄鋼業をめぐる環境分析の状況とし

て排ガス分析技術と排水分析技術を中心に述べる。

## 2. 鉄鋼製造プロセスからの環境汚染物質について

鉄鋼製造プロセスからの環境汚染物質として排ガス関連では硫黄酸化物、窒素酸化物がその主要物質である<sup>1)</sup>。また最近では極微量レベルではあるが、製鉄所の焼結工程や電気精錬炉などからのダイオキシン類の発生調査も行われている。排水関連では水質環境基準で定められている項目すべてが測定対象になっているが特に、pH、化学的酸素要求量(COD)、油分および亜鉛、マンガン、6価クロムなどの金属成分が工場排水中の環境汚染対象物質として重点的に監視されている。鉄鋼業地域での土壌中の金属成分の調査結果が報告されており地表から10 cm程度では銅と亜鉛濃度が高く、10 cm以下ではニッケルとバナジウムが比較的高濃度であった。土壌中の金属成分は工場で生産された鋼の品種の年代別推移と相関があることが示されている<sup>2)</sup>。鉄鋼業では以下に述べる各種の環境汚染物質の各製造プロセスからの排出について定常的な監視体制をシステム化し環境保全を図ってきた<sup>3,4)</sup>。

## 3. 環境汚染物質の排出基準について

1967年に公害対策基本法が制定されて以来、各種の公害規制法が急速に整備された<sup>5)</sup>。

Table 1. Environmental criteria for air pollution.

Material	Sulfur dioxide	Sulfur monoxide	Suspended particulate matter in ambient air	Nitrogen dioxide	Oxidants
Environment criteria	0.04ppm/day average value at 1hr measurement  0.01ppm/hr.	10ppm/day average value at 1hr measurement  20ppm/hr	0.10mg/day average value at 1hr measurement  0.20mg/hr	0.04-0.06ppm/day average value at 1hr measurement	0.06ppm/hr
Measurement method	Electric conductivity method	Infrared spectrometry	Gravimetry, Light scattering method	Absorptiometry Chemiluminescence	Absorptiometry Chemiluminescence

### 3.1 大気汚染

#### 3.1.1 環境基準<sup>6)</sup>

環境基準とは、「人の健康を保護しおよび生活環境を保全するうえで維持されることが望ましい基準」として公害対策基本法第9条に定義してある。大気汚染に係る環境基準は二酸化硫黄、一酸化炭素、浮遊粒子状物質、二酸化窒素および光化学オキシダントについて設定されており、Table 1に基準値および測定法を示す。大気汚染防止法では都道府県知事に、大気汚染の状況を常時監視しその結果を公表することを義務づけており、また大気汚染が著しくなると、人の健康または生活環境に係る被害が生じる恐れがある場合は、都道府県知事が緊急時の措置をとれるようになっている。

#### 3.1.2 排出基準

大気汚染防止法により工場や事業場の煤煙発生設備より発生する煤煙（鉄鋼業の場合は硫黄酸化物と窒素酸化物とばいじんが対象）の排出規制を行っている。それぞれの排出規制基準値および測定方法は、大気汚染防止法施行規則に規定されている。

##### (1) 硫黄酸化物

硫黄酸化物の排出規制は、設備単位の排出規制（ $K$ 値規制）と、高汚染地域における工場単位の総量規制が併用されている。 $K$ 値規制は、排出口の高さに応じて排出量の許容量を定めたもので、大気汚染防止法施行規則第3条により次式で与えられる量とされている。

$$q = K \times 10^{-3} H e^2$$

$q$ : 許容硫黄酸化物量 (Nm<sup>3</sup>/h)

$K$ : 地域ごとに定められた定数 (3.0~17.5)

$He$ : 有効煙突高 (煙突高 + 煙上昇高) m

また施設が集合し、高濃度汚染の生じる恐れのある地域では、新・増設に限り特別の $K$ 値 (1.17~2.34) が定められ厳しい特別排出基準となっている。総量規制は、工場または

事業場が集合している地域で $K$ 値規制のみでは環境基準の維持が困難である地域について、国が総量規制指定地域として指定を行い、都道府県知事が総量削減計画を作成して、一定基準以上の特定工場に対しては総量規制基準を、特定工場等にならない規模の工場に対しては燃料使用基準を定めて規制を行っている。

##### (2) 窒素酸化物

窒素酸化物の濃度排出規制は大気汚染防止法施行規則によって定められている。環境庁は0.06 ppm/日平均値を超える高汚染地域を対象に総量規制を導入した。指定地域は東京、横浜、川崎、大阪、堺などであり都道府県知事は総量規制基準を公示している。

##### (3) ばいじん

大気中の粒子状物質は「降下ばいじん」と「浮遊粉塵」に大別され、浮遊粉塵は環境基準で規制対象となっている粒径10 μm以下の浮遊粒子状物質とそれ以外の浮遊粉塵に区分される。大気汚染防止法で排出規制の対象となるものは工場などで発生するもので燃料その他の物の燃焼または電気の使用により発生する物質「ばいじん」でありばい煙発生設備の種類、規模別に排出規制値が定められている。特別排出基準は特に設備が集合し、汚染の著しい地域に限り新・増設の施設に対して適用される厳しい基準である。

### 3.2 水質汚濁<sup>7)</sup>

公共用水域の水質汚濁に係る環境基準は、人の健康の保護（健康項目）および生活環境の保全（生活環境項目）に関して定められている。健康項目は、カドミウム、シアン、有機りん、鉛、6価クロム、ヒ素、総水銀、アルキル水銀、およびPCBの9項目で全公共用水域一律に定められているが、生活環境項目のpH、生物化学的酸素要求量 (BOD)、または化学的酸素要求量 (COD)、浮遊物質 (SS)、溶存酸素量 (DO)、大腸菌群数およびヘキサノ抽出物質 (油分等) の7項目は、河川、湖沼および海域毎の利水目的に応じた水域類型について設定されている。基準値ならびに測定方法に

については、「水質汚濁に係る環境基準について」に詳細が規定されているがその要約を Table 2 と Table 3 に示す。

### 3.2.1 排水基準

水質汚濁防止法により、政令で定められた特定施設を有する工場および事業場から公共用水域に排出される排水水については、全国一律の排水基準が設定されている。規制される項目は、有害物質としては環境基準の健康項目の物質およびそれぞれの化合物、その他の項目では環境基準の生活項目に加えてフェノール類、銅、亜鉛、溶解性鉄、溶解性マンガン、全クロムおよびふっ素が加わっている（ただし、溶存酸素は排水基準に入っていない）。全国一律の環境基準では環境基準の達成が困難な地域については都道府県条例によって上乘せ排水基準が設定されている。

Table 2. Criteria and measurement method of waste water and environmental water.

	Item	Criteria value(mg/l)		Measurement method
		Waste water	Environment water	
Health items	CN	1	ND	Distillation and absorptiometry Extraction and gas chromatography(GC) ETV Atomic absorption(AA) Absorptiometry, Extraction GC
	Hg(alkyl)	ND	ND	
	Hg(total)	0.05	0.005	
	P(organic)	1	ND	
	Cd	0.1	0.01	Extraction and AA, ETV-AA, ICP-AES Extraction and AA, ETV-AA, ICP-AES Absorptiometry, AA, ICP-AES Absorptiometry, AA, ICP-AES Extraction GC
	Pb	1	0.1	
	Cr+6	0.5	0.05	
	As	0.5	0.05	
PCB	0.003	ND		
Environmental items	Cu	3	-	Extraction AA, ETV-AA, ICP-AES Extraction AA, ETV-AA, ICP-AES
	Zn	5	-	
	Cr(total)	2	-	Absorptiometry, AA, ICP-AES AA, ETV-AA, ICP-AES
	Mn(soluble)	10	-	
	Fe(soluble)	10	-	AA, ETV-AA, ICP-AES Glass electrode pH-meter
	pH	5.8~8.6 5.0~9.0 (sea)	Table 3	
	BOD	160 (120)	Table 3	Dilution method Titration method Gravimetry
	COD	160(120)	Table 3	
	Suspended solid	200(150)	Table 3	Extraction and gravimetry
	Hexane	5(mineral oil)	Table 3	
	extraction	30(oil and fats)	Table 3	
	Phenol	5	-	Distillation and absorptiometry Distillation and absorptiometry
	F	15	-	
	Colon bacillus	(3000)	Table 3	Cultivation and calculation method Volumetric method, Diaphragm electrode method
	Soluble oxygen	-	Table 3	

### 3.2.2 水質総量規制

1978年に改訂された水質汚濁防止法により、従来の濃度規制に加えて、閉鎖性水域におけるCODを指標とする汚濁負荷量の総量削減を目的に水質総量規制がスタートした。指定水域は東京湾、伊勢湾および瀬戸内海で、これらの水域に流れ込む河川をもつ1都2府17県の指定地域内事業場に、汚濁負荷量の測定および記録が義務づけられた。適用される指定地域のない事業場は、特定施設をもち日平均排水量（工程排水+間接冷却水等）が50m<sup>3</sup>以上の事業場である。規制を受ける特定排水の汚濁負荷量の算出は以下の式による。

$$L=C \cdot Q \times 10^{-3}$$

L: 排出される汚濁負荷量 (kg/日)

C: 特定排水の化学酸素要求量 (mg/l)

Q: 特定排水の量 (m<sup>3</sup>/日)

汚濁負荷量の測定方法は環境庁告示で規定されているが、日平均排出量100m<sup>3</sup>以上の場合は、原則として自動計測法によることになっている。すなわち化学的酸素要求量の計測は指定計測法による計測値と一定の関係のある有機性物質自動計測器（COD計、TOC計、UV計等）を使用している。特定排出量の計測は積算機能をもつ流量計、流速計および積算体積計のいずれかを使用することになっている。自動計測法が技術的に適当でない場合は指定計測法とコンポジットサンプラーの組み合わせで汚濁負荷量を計測することが認められている。日平均排出量が400m<sup>3</sup>未満の場合は、上記方法のほか指定計測値と一定の関係のある簡易計測器を使用してもよいことになっている。

## 4. 硫酸化物・窒素酸化物分析法と排出監視システム

我が国では東京、大阪等の大都市域、四日市等の工業地域では1967年頃より硫酸化物や浮遊粉塵の常時監視が開始された。

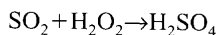
Table 3. Environmental criteria of life environment (mg/l).

Type	River water					Lake water				Sea water		
	AA	A	B	C	D E	AA	A	B	C	A	B	C
pH	6.5~8.5			6.5~8.5		6.5~8.5			6.5~8.5	7.5~8.3		7.0~8.3
COD	—					1	3	5	8	2	3	8
Soluble oxygen	≥7.5		≥5		≥2	≥7.5		≥5	≥2	≥7.5	≥5	≥2
BOD	1	2	3	5	8 10	—						
Suspended solid	25		50	100	*	1	5	15	*	—		
Hexane extraction material	—					—				ND		
Colon bacillus	5	1000	5000	—		50	1000	—		1000	—	

#### 4.1 硫黄酸化物の測定法

##### (1) 溶液導電率法

我が国の硫黄酸化物の常時監視は溶液導電率法が指定されている。この方法はThomasによって装置化されたものであるが、改良が加えられて現在のものとなっている<sup>8)</sup>。測定原理は硫酸酸性の過酸化水素水溶液中に試料大気を通すと、二酸化硫黄は過酸化水素によって酸化され、硫酸となって捕集される。



硫酸の生成に応じて吸収液の導電率が増加するのでこの導電率の変化を測定することで大気中に含まれる二酸化硫黄の濃度を連続的に測定する。

##### (2) JISに規定されている分析法

JISK0103 (排ガス中硫黄酸化物分析方法) に規定されている化学分析法としては、中和滴定法、沈殿滴定法、比濁法、クロラニル酸バリウム法があり、いずれの方法もSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>とも硫酸として含量で測定するものでSO<sub>2</sub>の分析方法にはヨウ素滴定法がある。

JISB7981 (排ガス中のSO<sub>2</sub>自動計測器) に規定されている方法は溶液導電率法、非分散赤外線吸収法、紫外線吸収法、炎光光度検出法である。これらのうち、溶液導電率法は二酸化硫黄というより硫酸酸化物計測器であるが、一般の燃焼ガス中ではSO<sub>2</sub>濃度は小さいので事実上SO<sub>2</sub>計測器としている。使用レンジは0~25, 0~50, 0~100, 0~200, 0~500, 0~1,000, 0~2,000 ppmとしそのなかから1または複数のレンジを取って測定している。

#### 4.2 窒素酸化物の測定法

##### (1) ザルツマン法

我が国の窒素酸化物の常時監視はザルツマン法による吸光光度法が用いられている。ザルツマン法はGriessらが開発した亜硝酸イオン、スルファニル酸およびα-ナフチルアミンとのカップリング反応によるばら色のアゾ染料の生成を利用した分析法である<sup>9)</sup>。二酸化窒素は水に吸収されて亜硝酸イオンを生じこれとザルツマン試薬との反応によって発色する吸光度を測定して大気中の二酸化窒素の濃度を知ることができる。一酸化窒素は吸収発色試薬と反応しないので硫酸性過マンガン酸カリウムで二酸化窒素に酸化したのち同様に測定する。二酸化窒素が水に溶けて亜硝酸イオンが生成する割合をザルツマン係数と呼び当初は0.5とされていたが、詳細の検討結果で現在は0.7に改訂されている。

##### (2) JISに規定されている分析法

JISK0104 (排ガス中の窒素酸化物分析方法) に規定されている化学分析法としては亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、フェノールジスルホン酸吸光光度法、ザルツマン吸光光度法である。

JISB7982 (排ガス中の窒素酸化物自動計測器) に規定さ

れている方法は化学発光方式、赤外線吸収方式、紫外線吸収方式である。化学発光方式、赤外線吸収方式は原理的にはNOの計測器、非分散紫外線吸収方式はNO<sub>2</sub>の計測器である。従ってNO<sub>x</sub>の計測のためには前者はNO<sub>2</sub>-NOコンバータ、後者はNO-NO<sub>2</sub>コンバータを前置しなければならない。定電位電解法ではNO、NO<sub>2</sub>のいずれも測定できるがNO、NO<sub>2</sub>に対する出力が等しくないため実際の排ガスに対してはNO<sub>2</sub>→NOコンバータを使用して測定している。分散形紫外線吸収方式ではNO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>の3成分を同時にスペクトル分離して測定する多成分演算法である。

#### 5. 排水汚染物質分析法と排水汚染監視システム

我が国の排水汚染物質の分析法はJISK0102 (工場排水試験方法) に定められていて、排水基準に規定されている項目の分析法についてはTable 2に示す通りである。

排水の汚濁指数自動測定装置の説明を以下に示す<sup>10)</sup>。

##### (1) BOD計測器

JISK0102に定められている公定法は20°Cで5日間培養して、培養前の溶存酸素量と5日後の溶存酸素量を測定しその差を求めるもので水中の有機物が好気性微生物の作用で安定した物質まで酸化分解されるときに消費される酸素量である。有機汚濁指標として重要な項目になっている。自動計測器としては、微生物電極法によるもの、マノメータ法によるもの、クーロメトリー法によるものがある。

##### (2) COD計測器

CODとは酸化剤によって排水中の被酸化物質、すなわち無機性亜酸化物および有機物の一部または全部を酸化する際に消費される酸素量と定義されており、水の有機汚濁物質による汚濁の程度を調査するものである。JISK0102では100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量をCODとしている。現在市販されている自動COD計はJISK0102の工程を忠実に自動化した装置である。

##### (3) TOC (有機体炭素) 計測器

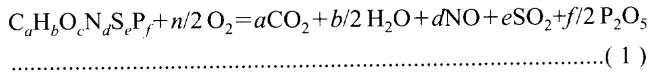
水中の有機物を総括的に把握するために測定するもので、JISK0102では高温燃焼酸化-赤外線分析方式が採用されている。この方法の原理は試料を高温で触媒存在下で燃焼して生成した二酸化炭素から水中の炭素量を求めるものである。

##### (4) TOD (全酸素消費量) 計測器

TODとは化合物中の元素を最も安定な酸化物にするために必要な酸素量であり水質汚濁の測定、自動監視につかわれているのが大半で、工場の排水処理設備の原液と放流水の両者を測定し、処理施設的能力管理指標に使用されている。従ってTODの測定は燃焼管にあらかじめ酸素を含むキャリアガスを流しておき、それに一定量の試料水を注入して燃焼させその排ガス中の酸素量の変化を検出する方

式で行われる。燃焼管は通常白金触媒を備え、900°Cに保たれている。試料水のTOD値はあらかじめフタル酸カリウムの標準液のピーク高さから作られた検量線と比較して得られる。TOD計の計測原理を以下に示す。

水中に含有する化合物中の元素および量、 $C_a$ ,  $H_b$ ,  $O_c$ ,  $N_d$ ,  $S_e$ ,  $P_f$ が酸化反応して次式のようなになる。



燃焼反応によって消費される酸素量は(1)式から

$$n = a + b/4 + d/2 + e + 5f/4 - c/2 \quad (2)$$

ここで $[n \times 32(\text{mg/l}) \times \text{mol}]$ をその水溶液のTOD理論値という。

TOD計の構造はキャリアガス供給部、試料注入部、燃焼部、除湿冷却部、酸素検出部および記録部から構成される。試料水は間欠的に自動注入される方式が多いが連続式のものもある。TOD計は水中の有機物汚濁のみならず、他の元素による汚濁も一括して連続的に測定でき、しかも応答が極めて早いので水質の汚濁管理には最も有効な手法であると考えられる。

#### (5) UV (紫外線) 計

UV計はある種の有機化合物が、紫外線を吸収する特徴を利用して、有機性物質による汚濁の程度を測定する計測器である。有機性物質のうち芳香環や不飽和二重結合をもつものは波長が250~280nmの紫外線を吸収するが、糖類、有機酸、アルコール類などは紫外線を吸収しない。実際にいろいろの種類有機汚濁物質を含む溶液のUVの吸光度と有機物濃度の関係を調べて見ると、有機物の種類が異なったり成分比率が変動するような場合は吸光度と有機物濃度との間に相関関係は成立しない。しかし、成分変動の少ない工場排水や処理設備からの排水の場合には有機物量と吸光度との間に良好な相関関係がある場合が多い。UV計はシンプルで保守も容易で連続測定が可能である。このため工場排水のCOD測定値との相関を取って排水の汚濁管理に使用している例などがある。

#### (6) 油分計

水中の油分の試験は、ヘキサン抽出・質量測定法がJISK0102および環境庁告示として規定されている。しかしこの方法は、操作が複雑で長時間を必要とするが感度、精度ともに不十分である。そのため水質管理用には迅速に結果が得られる試験方法および自動計測器が開発されている。現在市販されている油分計には溶媒抽出・赤外線(非分散)吸収測定法、乳化・濁度測定法、紫外蛍光測定法を用いたものがある。①溶媒抽出赤外線(非分散)吸収測定油分計はJISK 0102の四塩化炭素抽出物質の測定操作を自動化したものである。試料を塩酸性にして四塩化炭素とふり混ぜて油分を抽出する。抽出されて油分(主に炭化水

素)の炭素水素結合(C-H)による3.4 $\mu\text{m}$ 付近の赤外線吸収を測定して試料中の油分濃度を定量する。標準物質はOCB混合標準物質を用い定量する。OCB混合標準物質は2,2,4-トリメチルペンタン、ヘキサデカン、ベンゼンを37.5:37.5:25の体積比で混合したものである。最近ではこの方式のものが油分計の主流になっている。②乳化・濁度測定油分計は試料の濁度を測定したのち、超音波(またはミキサー)を用いて試料(油分)を乳化し、再び濁度を測定するものである。その差から試料中の油分の濃度を定量するものである。濁度の測定には光散乱式濁度計などが用いられる。③紫外蛍光測定油分計は試料中の油分を乳化させ、紫外線を照射し発生する蛍光の強度を測定して油分の濃度を定量するものである。この方式は油分の種類によって測定感度が異なるので測定対象と同じ系統の油を用いて検量線の校正を行う必要がある。④油膜測定計は浮上油の油膜を検出するもので測定方式には光反射方式と比誘電率測定方式がある。光反射方式は試料にレーザー光を照射しその反射光を測定して油膜(数 $\mu\text{m}$ )を検出するものである。比誘電率測定方式は水と油の比誘電率の差によって油膜を測定するものである。

以上のように各種の油分計が市販されているが使用目的に応じて最適な方法を選択することが重要である。

#### (7) 溶存酸素計

溶存酸素計は溶液に溶存している酸素を計測する、溶液と接触している気層の気圧、酸素分圧、温度などによって溶存量が変わる。純水に溶存した酸素が1気圧の大気と平衡に達した時の溶存酸素濃度は0°Cでは14.15mg/l、25°Cで8.11mg/lである。溶存酸素は隔膜電極を検出部にした溶存酸素計で簡便に精度よく測定でき化学分析法とも良好な相関が得られるので多くの分野で利用されている。溶存酸素計は検出部、変換部、指示部などで構成されている。検出部は隔膜式溶存酸素電極で測温素子が内蔵されている場合が多い。変換部は検出部の信号を増幅し、温度補償のための演算を行い指示部に必要な電気量に変換する。酸素の溶液への溶解量は溶液に接する気層の圧力、酸素分圧、溶液のイオン強度などで変化するが溶存酸素計の多くはこれらの条件の補償は行っていない。海水などのイオン強度が大きいものの測定では海水の塩濃度によって測定値を補正する機能を付加したものもある。

#### (8) 全窒素計、全りん計

湖沼の富栄養化の原因物質が窒素、りんであることが明らかになってきた。1985年7月より富栄養化しやすい湖沼を対象にした排水基準が施行され、1993年8月よりは内湾、内海などの閉鎖性海域についても環境基準と排水基準が設定されている。公定分析法に準拠した全窒素自動分析計、全りん自動分析計が実用化されている。水中の窒素化合物は、アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンの無機体窒素と有機体窒素の形態で共存している。全窒素の測

定法としては、環境基準では環境庁告示によるアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外線吸光度法、硫酸ヒロラジン還元法またはカドミウム還元法が適用され、排水基準では紫外線吸光度法が採用されている。各対象水域の特性などにより測定方法を選択するようになっている。水中のりん化合物は、りん酸イオン、ポリりん酸、動植物質中の有機化合物などの形態で存在している。全りんの測定方法としては、環境基準に対しては環境庁告示によるペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光度法が、排水基準に対しては、JISK0102第46項に定めるペルオキシ二硫酸カリウム分解、硝酸-過塩素酸分解または硝酸-硫酸分解-モリブデン青吸光度法が採用されている。T-P計には自動計測器として装置化の比較的容易なペルオキシ二硫酸カリウム分解法が利用されており、りん酸イオンの発色法としては、モリブデン酸青法とマラカイトグリーン法が採用されている。

## 6. ダイオキシン類の生成機構と分析法

### 6.1 ダイオキシン類の生成機構

近年ダイオキシン類の発生が社会問題化している。ダイオキシン類の低減対策が法規制を伴って実行されている<sup>11)</sup>。鉄鋼業ではゴミ焼却炉などのような高濃度、多量のダイオキシン類の発生源はないが焼結工場や電気精錬炉などからの低レベルでの発生が指摘されており現在発生実態調査や低減対策を実施している。

ダイオキシン類の基本的な生成機構は炭素原子、塩素原子、酸素原子が高温で反応して有機塩素化合物が生成してくる。炭素ラジカルが集まってベンゼン骨格を形成しこれらの芳香族化合物が塩素や酸素と反応して、クロロフェノール類、クロロベンゼン類、クロロナフタレン類が生成する。これらのカップリング反応でコプラナー-ポリ塩化ビフェニール (Co-PCB) 類、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDD) 類、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) 類が生成してくる。これらのCo-PCB, PCDD, PCDFをダイオキシン類と総称している。このようなラジカル反応が進行する条件としては炭素原子の存在が不可欠であることから、不完全燃焼のほうが生成しやすい。生成反応温度としては300°C付近が極大値を示す。これらのダイオキシン生成機構はde novo合成とよばれており多くの研究結果が示されている。ダイオキシン類が生成しやすい300°C付近での排ガス滞留時間を短くすることも有効なダイオキシン類低減対策になる。環境庁は1997年度の全国のダイオキシン類排出量を約6,300 g-TEQ/年と推定している。このうち一般廃棄物焼却施設(ごみ焼却炉)からの排出が約4,300 g-TEQ/年と大部分を占めている。1997年度にダイオキシン類の排出規制基準が制定され2002年度には全国のダイオキシン類の総排出量は1997年度に比較して90%削減する

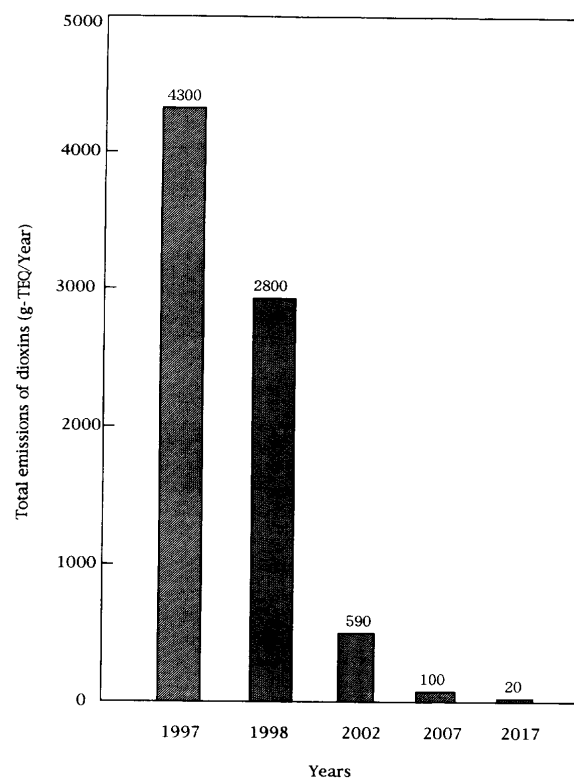


Fig. 1. Estimation of dioxins emissions from municipal waste incinerator.

計画を立てて実行している。Fig. 1に環境庁が策定している削減計画を示す。1999年12月には「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁および土壌汚染に係る環境基準」が制定され大気は0.6 pg-TEQ/m<sup>3</sup>以下、水質は1 pg-TEQ/l以下、土壌は1,000 pg-TEQ/g以下に基準値が制定された。1997年度で製鋼用電気炉と製鉄所の焼結工程からは約200~300 g-TEQ/年のダイオキシン類の排出が推定されている。現状では製鉄業からのダイオキシン類の排出量は全国のダイオキシン類総排出量の1/20以下でそれほどめだだないが将来ダイオキシン類の総排出量が削減されると製鉄業からの排出量の比率が上昇する可能性がある。したがって製鉄業界としてもダイオキシン類の排出削減について真剣に取り組む必要があると思われる。

### 6.2 ダイオキシン類の分析法

燃焼排ガス中のダイオキシン類の分析は排ガスサンプリング口にサンプリング管を差し込み定常状態で約4時間位の排ガスをXAD樹脂吸着剤に捕集採取し、有機溶媒で抽出し、クリーンアップ、分離、濃縮を繰り返し最終的に高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法(HRGC-MS)により分析する。排ガス以外の水質、土壌、底質、生体試料なども抽出操作、クリーンアップ操作、濃縮、分離などの前処理法は基本的には同じである。公定分析法として環境庁と厚生省から標準分析マニュアルが提示されている。1999年9月には排ガスと水質中のダイオキシン類測定のJIS法が制定された<sup>12,13)</sup>。ダイオキシン類分析の前処理法は挟雑

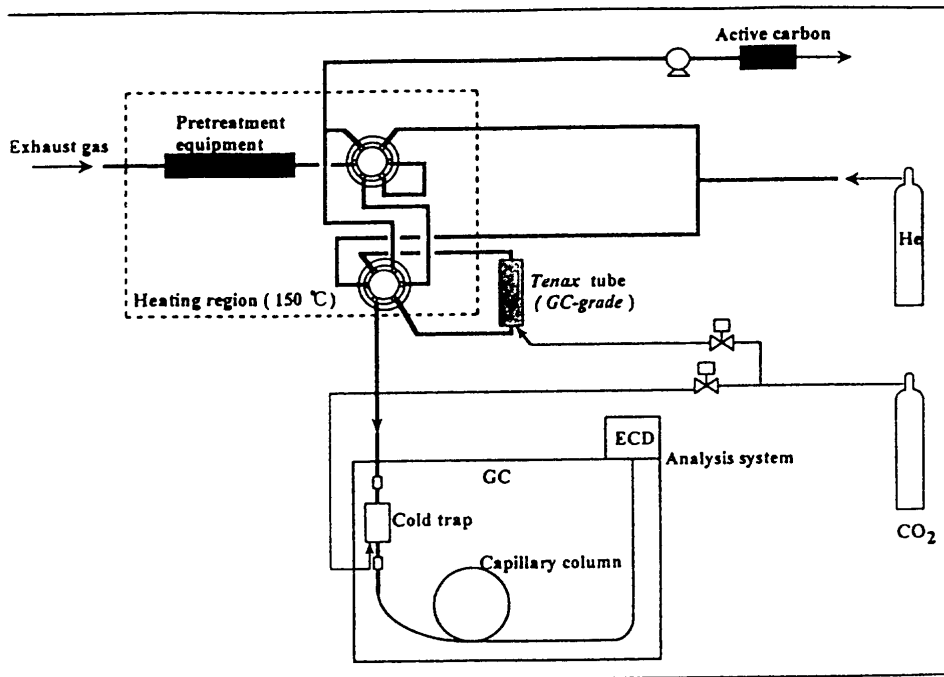


Fig. 2. The schematic diagram of the automatic and continuous analyzing system.

物質の除去やクリーンアップを完全に行い、ダイオキシンでは210種類の異性体から17種類を同定定量し、コプラナPCBでは209種類の異性体から14種類を同定定量し毒性等価係数(TEF)で換算して最終の毒性等価量(TEQ)が求められるため非常に複雑である。このため公定法による分析は長時間かかり、分析費も高価である。簡易分析法としてイムノアッセイ法やレーザー励起オンライン分析法、前駆体物質オンライン分析法、全有機塩素分析法(TOX)などが検討されている。また公定法に準拠したソックスレー抽出、クロマト分離、クリーンアップ前処理法の迅速・自動化検討も行われている<sup>14,15)</sup>。Fig. 2にオンライン分析法の一例を示す<sup>16)</sup>。

## 7. 環境ホルモン

外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)は動物の体内に取り込まれた場合に本来その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質を意味する。

環境庁では1997年3月に内分泌攪乱作用をもつと疑われる約70物質について公表した。プラスチック原料であるビスフェノールA、プラスチックの可塑剤等に使用されているフタル酸エステル類、界面活性剤であるノニルフェノールエトキシフェノレート(分解でノニルフェノールを生じる)等は我が国における生産量が年間数万トンから数十万トンある。環境庁ではこれらの物質について1998年度から全国規模での環境汚染状況のモニタリングを進めている<sup>17)</sup>。鉄鋼業の場合は塗覆装鋼板などごく一部

で合成樹脂が使用されているだけなので化学品工業や食品工業などのように環境ホルモンについて配慮する必要はないと思われるが、プラスチックのリサイクル事業などに関連する場合は環境ホルモンの今後の規制動向には十分注意して行くべきであろう。

## 8. まとめ

鉄鋼業をめぐる環境分析技術について述べてきた。鉄鋼業界は大量素材供給型産業であり、わが国の鉄鋼業は環境調和型社会の構築と地球環境保全への貢献を目指している。環境を保全するためには、現状の環境を正しく把握する必要がある。鉄鋼製造過程で排出されるガスや排水中の環境汚染物質濃度を正確に測定することが公害防止対策を行う上で必要不可欠である。わが国では環境汚染物質排出濃度の法規制に対応し分析技術、分析装置は1970年代に整備され時代の要請に応じて改良が重ねられ現在では世界最高の技術レベルに到達している。鉄鋼業界ではこれらの環境分析技術を早くから取り込み $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ などの排ガスオンライン分析計の設置やCOD、シアンなどの排水オンライン分析計の設置を行い環境保全対策を着実に実施してきた。今後も鉄鋼業界は地球環境と調和した生産体制を持続するために時代の要請に対応した環境分析技術、環境分析設備の取り込みを継続する必要がある。

## 文 献

- 1) 林 明夫: 第35回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998), 63.
- 2) D. Gilbertson and J. Grattan: *Water Air Soil Pollut.*, **100** (1997), 327.
- 3) G. Ponic: *Pollut. Atmos.*, **33** (1991), 441.
- 4) 大気汚染防止機器, 産業調査会出版センター編, 東京, (1995).
- 5) 産業構造審議会地球環境部会報告書, 通商産業省, 東京, (1997).
- 6) 大気汚染に係る環境庁基準について, 平8環告73, (1996).
- 7) 排水基準を定める総理府令, 平9総府令3号, (1997).
- 8) M. D. Thomas: *Ind. Eng. Chem.*, **18** (1946), 383.
- 9) T. Mizoguchi: *Bunseki*, **41** (1992), 691.
- 10) 環境計測機器ガイドブック, (社)日本機器分析工業会編, 丸善, 東京, (1982).
- 11) ダイオキシン類1999 (関係省庁共通パンフレット), 環境庁環境安全課環境リスク評価室編, 東京, (1999).
- 12) JIS K 0311: 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナ-PCBの測定方法, 日本規格協会, 東京, (1999).
- 13) JIS K 0312: 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナ-PCBの測定方法, 日本規格協会, 東京, (1999).
- 14) Y. Ishibashi, K. Sasaki and K. Otsuka: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 247.
- 15) H. Miyamoto, K. Ohtsuka, Y. Fukuda and Y. Ishibashi: *Organohalogen Compounds*, **40** (1999), 215.
- 16) H. Nagano: *Organohalogen Compounds*, **31** (1997), 576.
- 17) 環境ホルモン戦略計画SPEED'98 (パンフレット), 環境庁編, 東京, (1998).