

廃棄物処理におけるダイオキシン類の 排出メカニズムに関する研究(その3)

有害性廃棄物の分析手法の総合化・簡素化
に関する研究総括報告書
(平成10年度)

平成11年3月

財団法人 廃棄物研究財団

はじめに

「バーゼル条約」に対応した廃棄物の輸入の許可・輸出の確認を公正かつ確実に行うため、また、有害廃棄物である特別管理産業廃棄物の追加指定を円滑に行うためにも、廃棄物中の標準分析方法の設定が必要である。

そのため、平成 5 年～8 年度において廃棄物中の金属及び半揮発性有機化合物の分析方法に関して内外の文献を収集・整理を行うとともに、実証試験を行い、試験方法の基礎となる資料を得たところである。

また、ダイオキシン類についても測定が増え、より短時間で簡易な分析方法及び社会的に認められた精度管理が求められている。

このような背景から本研究は、廃油・汚泥等の複雑な混合系である有害廃棄物の体系的な試験方法を確立し、廃棄物の管理に容易に用いることができる迅速で簡単な分析方法を確立することを中心に、有害廃棄物に関する分析手法の確立及び精度管理全般に関する研究を目的として行ったものである。

本研究の実施にあたっては、厚生省から厚生科学研究費補助金を受け、当財団内に学識経験者、地方公共団体及び民間企業からなる「有害性廃棄物の分析手法の総合化・簡素化に関する研究委員会」を設置し、共同研究を行った。

ここに、本研究をご指導頂いた森田委員長をはじめ、参画された各委員並びに貴重なご意見・ご助言を頂いた関係各位に厚くお礼申し上げる次第である。

平成 11 年 3 月

財団法人 廃棄物研究財団
理事長 山村 勝美

有害性廃棄物の分析手法の総合化・簡素化に関する研究

委員及び参加企業名簿

(五十音順、○：幹事企業)

委員長	森田 昌敏	環境庁国立環境研究所地域環境研究部門	統括研究官
委員	大迫 政浩	国立公衆衛生院廃棄物工学部	主任研究官
	岡 泰資	横浜国立大学工学部	助手
	岡島 重伸	立命館大学総合理工学研究機構	
		エコ・テクノロジー研究センター	客員研究員
	川本 克也	関東学院大学工学部	教授
	後藤 純雄	国立公衆衛生院地域環境衛生学部	室長
	酒井 伸一	京都大学環境保全センター	助教授
	田辺 信介	愛媛大学農学部	教授
	中村 一夫	京都市環境局環境企画部地球環境政策課	課長補佐
	松枝 隆彦	福岡県保健環境研究所管理部	専門研究員
	宮田 秀明	摂南大学薬学部	教授
	渡辺 功	大阪府立公衆衛生研究所環境衛生課	主任研究員
参加企業	木室 晴視	石川島播磨重工業(株)	
	○汐崎 憲	(株)カネカテクノリサーチ	
	○高山 幸司	川重テクノサービス(株)	
	橋場 常雄	(株)環境管理センター	
	川嶋 清文	栗田工業(株)	
	山本 裕	鋼管計測(株)	
	増田 薫	(株)コベルコ科研	
	○高菅 卓三	(株)島津テクノリサーチ	
	松村 徹	新日本気象海洋(株)	
	岸和田 侑	(株)住化分析センター	
	小倉 哲	(株)タクマ	
	後藤 寿久	中外テクノス(株)	
	○大岩 俊雄	帝人エコ・サイエンス(株)	
	廣津 隆義	東和科学(株)	
	大村 元志	(株)ニッテクリサーチ	
	神明 昇三	日本検査(株)大阪理化学試験所	
	関口 洋一	(財)日本食品分析センター	

	浅田 正三	(財) 日本品質保証機構	
	林 稔	(株)ユニチカ環境技術センター	
	○小川 弘	菱日エンジニアリング(株)	
事務局	佐藤 哲志	(財) 廃棄物研究財団	技監
	瀬川 道信	(財) 廃棄物研究財団	研究開発課長
	立成 隆秀	(財) 廃棄物研究財団	主任研究員

(平成 11 年 3 月末現在)

研究概要

有害性廃棄物の分析手法の総合化・簡易化に関する研究 平成10年度研究報告(概要)

「バーゼル条約」に対応した廃棄物の輸入許可・輸出の確認を公正かつ確実に行うため、また、有害廃棄物である特別管理産業廃棄物の追加指定を円滑に行うためにも、廃棄物中有害物質の標準分析方法の設定が必要である。

そのため、平成5年～8年度において廃棄物中の金属及び半揮発性有機化合物の分析方法に関して内外の文献を収集・整理を行うとともに、実証試験を行い、試験方法の基礎試料を得て、報告した。

以上の状況から、廃油・汚泥等の複雑な混合系である有害廃棄物の体系的な試験方法を確立し、廃棄物の管理に容易に用いることができる、迅速で簡単な分析方法を確立することを中心に、有害廃棄物に関する分析方法や精度管理全般に関する研究を平成9年度から3カ年計画で行うこととなった。初年度の平成9年度より以下の5テーマについて取り組んでおり、引き続き平成10年度も同じテーマについて基礎研究を行った。

- ① 有害廃棄物の体系的な試験方法の確立
- ② ダイオキシン類測定新マニュアルの検討
- ③ ダイオキシン類高感度、簡易迅速分析の検討
- ④ 排ガスサンプリングの検討
- ⑤ イムノアッセイ法の検討

テーマ1：有害廃棄物の体系的な試験方法の確立

平成10年度は、廃棄物の有害性・危険性の評価方法の調査、事故事例の解析等を行うとともに、揮発性化合物、重金属、残留性有機化合物の分析方法についての検討を行った。結果は下記の通りである。

- 1) 有害廃棄物の取り扱いにおける有害性・危険性の評価方法をまとめるに当たり、有害物発生のがれ、廃棄物の種類、有害性、消防法の危険物、既存の有害性の評価方法についての整理、廃棄物取り扱いにおける事故例についてのデータ解析、廃棄物の有害性評価方法に関する文献検索を行った。事故事例の解析からは、廃棄物取り扱いにおいて硫化水素、廃油、可燃性ガス、混触による事故が多く発生していることが判り、廃棄物処理における事故発生を防止するという観点からの有害性、危険性評価方法を考える場合には、硫化水素、廃油、可燃性ガス、混触といったキーワードにポイントを絞って検討したら良いのではないかと考えられた。

- 2) 揮発性有機化合物の分析方法について文献調査を行った結果、1) 開放経路Fourier変換赤外分光法 (FTIR) を用いた廃棄物処理施設、産業現場などの測定に関するもの、2) 混合廃棄物、処理施設の評価解析に関するもの、3) 汚染物質決定のための方法、測定方法の評価、測定方法の提案に関するもの、4) 危険性評価に用いる野外スクリーニング法に関するもの、が抽出された。

更に、廃棄物処分場や事業所跡地土壌中の揮発性有機化合物調査方法の一つであるフィンガープリント法について、サンプリング技術、分析技術の評価を行った。この結果、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンについて敷地の平面図に等濃度図の形で表示することによって、汚染の範囲、境界および汚染流塊の方向を決定することができた。この方法の特徴から、公定法や詳細分析を行う際のサンプリングの絞り込みには有効な手法であると考えられた。

- 3) 重金属の分析方法について、廃棄物、水質、土壌等に関する各種法令の基準値、公定法（環告13号）に規定される分析方法について調査し、法令毎の基準値の比較、前処理操作フロー、機器分析方法等について詳細にまとめた。又、JICST及び近年出版された科学技術情報誌等の文献調査を行い、分析方法の簡易化、迅速化の観点から参考となると思われる文献をピックアップした。

更に、産業廃棄物中の金属を迅速に分析する方法としてエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用い、焼却灰、鉱さい、ダスト、シュレッターダストの各試料について簡単な試料調製（粉碎、成形）でどの程度まで分析精度を確保できるかの確認検討を行った。この結果、シュレッターダストを除けば、試料中濃度が約0.01%以上の金属元素は化学分析値と良く一致することが判った。このことから、操作、構造が簡単でコンパクトなエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いることによって、廃棄物処理現場での簡易迅速分析が実現できる可能性があることが判った。

- 4) 残留性有機化合物の分析方法について、本年度は飛灰中の環境ホルモンの分析方法についての検討を行った。PCB、PBB、アルキルフェノール類、芳香族化合物、ビスフェノールA、クロロフェノール類、17β-エストラジオールを分析対象として、国内の焼却炉で採取した飛灰の分析を行った結果、PCBのみが検出された。今回の分析方法では飛灰内部に含有されている環境ホルモンは十分に抽出されなかった可能性もあるため、抽出方法についてさらに詳細な検討が必要である。

テーマ2：ダイオキシン類測定新マニュアルの検討

ダイオキシン類の測定については、平成9年2月に「ダイオキシン類測定標準法」が改訂されたが、その後、環境庁からも有害大気汚染物質調査マニュアルをはじめ種類の

媒体の調査マニュアルが出されている。また、これらのマニュアルのみでは対応が困難な試料への対処や、ダイオキシン類と共に Co-PCB についても国際的に議論され排出実態の調査及び対策が必要となってきた。本研究ではこの新マニュアルの検討に関して、ダイオキシン類測定分析の新たな知見を得るための検証を行うことを主眼としている。

昨年度の報告においては、欧米および国内の分析方法の文献調査並びに参画各社の分析方法を比較検討した。また、マニュアルに関する測定法の検証としては GC-MS 分析の精度評価と、飛灰試料の分析所間精度の評価を行ったが、結果は良好で分析所間精度評価の結果、概ね 20%以内であった。さらに排ガスについてもサンプリングの再現性（二重測定）の精度が確認された。今後参画分析機関からのデータの収集が必要である。

本年度は「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」の検証として実際の運用面で生じた問題点の列挙とその対策案と評価を行った。

実際の運用面で生じた、あるいはその可能性がある問題点の列挙として、以下の点を挙げた。

◆試料採取時の問題

①ろ紙捕集部の温度コントロール；実際には排ガス温度と吸引速度、雰囲気温度等により 120℃程度の保温が困難となる可能性がある。したがって可能な限り二次生成を避けるためには冷却捕集が望ましい。

②配管にテフロンを多く使用した場合には、ダイオキシン類が低濃度で低ダスト下であるバグフィルター出口の採取では、ガラス配管と比較し、相対的に低くなる（テフロン部に吸着）可能性があった。

③低濃度レベルのダイオキシン類採取においては、トラベルブランクの管理と、試料採取時および試料採取後の保管と輸送時における注意事項を追加する必要がある。

④採取方法や吸着剤の比較データ；XAD-2 と同等品を比較した結果、大部分がドレン部に捕集される冷却採取法を採用していれば、ほぼ大差のない結果が得られた。

◆分析全般に渡る要求事項と許容範囲の具体的詳細な明文化

◆分析に使用する GC カラムの 2 種以上の併用 クロスチェック結果からばらつきの大きい成分についての対処方法として最終結果確定に至る二重チェックシステム案

◆特に低濃度試料の測定精度実質的な限界の明確化

①排ガスでは現行のマニュアルで扱える TEQ レベルは概ね 0.01ng-TEQ/m³N 程度までであり、さらに最新の施設や実験施設ではさらに各塩化物の定量下限値を下げる必要がある。

②試料採取量に限界がある場合には、濃縮倍率を上げることである程度対応可能である。また長期間の連続モニタリング法の開発も必要である。

テーマ3: ダイオキシン類高感度・簡易迅速分析の検討

ダイオキシン類の高感度でしかも迅速な分析法について検討した。結果は、下記の通りである。

1) ダイオキシン類簡易分析法の検討

公定法（厚生省マニュアル）とは異なる簡易分析法を確立することにより、大幅なコストダウン、短納期の達成を旨とする。平成 10 年度は、(1) 代替成分簡便分析法 (2) 全有機ハロゲン化合物(TOX)の指標項目としての有効性 (3) TEQ と特定異性体との相関性およびその応用について検討した。

- (1) 代替成分としてモノクロロベンゼンを選定し、市販の充填済み活性炭カラムによる吸脱着試験を行い FID-GC 分析を試みた。その結果、最大 300ml/min でも吸脱着可能な系を確立したが、より低濃度への対応が今後の課題である。
- (2) TOX のうち難揮発性の NVOX について代替指標性を検討した結果、焼却炉排ガスおよび灰ともに NVOX とダイオキシン類合計濃度との間に相関関係が得られた。また、排ガスにおいては、PRTR 技術検討会報告書資料に示された関係式とほぼ一致する結果となった。
- (3) TEQ と関連性を 17 異性体で検討した結果、1,2,3,6,7,8-H₆CDF および 2,3,4,7,8-P₅CDF の相関係数は、0.983 および 0.919 と高い値を示した。また、O₈CDD と TEQ の相関性に着目し、土壌試料における分析レベルおよび前処理工程の簡略化を検討した結果、硫酸処理/ECD 分析で TEQ を推定できる可能性が示唆された。今後、データ蓄積による精度アップが必要である。

2) ダイオキシン類分析における簡易前処理法の検討

簡易分析法のうち、現有設備を用いて比較的簡単に試せると共に早期に実用化が可能な手段として、公定法（厚生省マニュアル）の前処理・抽出フローの簡略化に目標を絞り検討する。

平成 10 年度は、抽出工程において試料の秤量から粗抽出液調製まで一括処理する方法（還流抽出法）を検討したが、回収率は 50%以下で満足すべき結果は得られなかった。今後、溶媒の種類、操作方法等を見直し、回収率の向上を図る必要がある。また、クリーンアップ工程において、AgNO₃/シリカゲル粉末および H₂SO₄/シリカゲル粉末での振とう処理後の検液を直接アルミナミニカラム精製に供する方法について検討した結果、85%の回収率が得られた。所要時間は 4 時間以内、n-ヘキサンおよびジクロロメタン使用量はそれぞれ約 35ml/検体および約 5ml/検体と、従来法に比べて大幅な簡易化が図れた。

3) 排水中のダイオキシン類高感度簡易分析法の検討

液/液抽出改良法及び固相抽出法を用いて、排水中のダイオキシン類を高感度で、しかも容易に抽出可能な方法について検討する。平成10年度は、まず液/液抽出改良法としてグラファイトカーボン添加量 0.05g/L、振とう 30分、ソックスレー抽出 16時間の条件で、実液での回収率検討を行った結果、ほぼ良好な結果が得られ、実試料にも適用可能であることが判った。また、固相抽出法については、(1) C18 ディスク (2) ポリウレタンフォーム(PUFP) (3) XAD-2 樹脂について検討した。

- (1) ガラス繊維ろ紙 4枚と C18 逆相ディスク (Empore Disk Fast Flowタイプ) 2枚を加圧式ろ過装置にセットしたものを水道に直結することにより、30時間で 1000L を処理可能な系を見いだした。引き続き多試料について検討予定である。
- (2) PUFP の溶存態ダイオキシン類の吸着特性を検討したところ、PUFP 1段では 60～80%の吸着能力であったが、段数を増やすことで 2～3L/min の通水速度でも十分な吸着が得られることを確認した。今後は、懸濁物質のろ過と PUFP の段数を増やしたサンプリングシステム全体の性能評価が課題となる。
- (3) XAD-2 樹脂からの溶媒抽出法として、ソックスレー抽出、超音波抽出、高速溶媒抽出を比較検討した結果、いずれの抽出法も良好な回収率が得られた。中でもソックスレー抽出、およびアセトンを抽出液とした高速溶媒抽出が良好であった。

4) 不完全燃焼排出粒子中の化学汚染物質の連続モニタリング手法に関する研究

各種発生源から排出される粒子状物質に含まれる汚染化学物質の濃度を直接モニターすることが可能な簡易手法の確立及びその実用化を検討する。平成10年度は、電気伝導度検出器及びガス試料濃縮器等を組み合わせることにより、排ガス中の総有機ハロゲン化合物を直接モニター可能な装置を作成した。この装置を希釈標準混合ガスへ適用した結果、良好な検出感度や再現性を示すことを認めた。一方、粒子状物質中の多環芳香族炭化水素類の直接モニター用PAS-2000 (PAS : photoelectric aerosol sensors) で沿道空気の測定を試みた結果、屋外での一週間の長期測定に適用し得ることなどを認めた。

テーマ4：排ガスサンプリングの検討

現在、排ガス試料中のダイオキシン類は「ダイオキシン類標準測定マニュアル」の通り、4種の試料を酸処理・溶媒抽出後、各種クリーンアップ処理した試料をGC/MS法により分析している。この分析法では、前処理工程に人手がかかることから、排ガス試料を固体試料のみにする簡易なサンプリング機器を含む測定方法について検討し、試験した。

H10年度の研究では、試作部分 [プローブー円筒ろ紙 (120℃)ー水冷コンデンサーーXAD-2 樹脂] + 既存部分 [ドレンポットーXAD-2 樹脂ーインピンジャー] からなる、高ダ

スト濃度用サンプリング装置（図5-2）による実機ごみ焼却炉での試験により、下記の事項が明らかになった。

- 1) バグフィルター入口側で高ダスト濃度用サンプリング装置による測定分析試験を行った結果、2～11%のPCDDs/PCDFsがXAD-2樹脂を通り抜けて、既存部分で補集された。従って、試作部分だけのサンプリングでは問題があることが判明した。
- 2) 高ダスト濃度用サンプリング装置による排ガス試料のダイオキシン類分析の結果、同族体分布が変化した試料があることから、試作部分の〔プルーフー円筒ろ紙(120℃)〕間で“de novo synthesis”が起こっている可能性がある。従って、簡易なサンプリング装置には冷却プルーフ方式が適していると思われる。
- 3) 同所同時サンプリングした2組の排ガス試料について、前処理の抽出工程における塩酸処理有り無しとの比較試験を行った結果、両者の差は10%以下であり、塩酸処理無しでもダイオキシン類を十分抽出出来る可能性を示した。

テーマ5：イムノアッセイ法の検討

環境分析分野に、イムノアッセイ法を適用する場合、その簡易性、迅速性を活用するには、前処理法(抽出法・精製法)についても、その目的(スクリーニングか、比較的精密分析か)によっても異なるが、簡易化、迅速化の検討を行う必要がある。

また、測定法の開発の場合は、「① 特異性の高い抗体を選択する。② 感度(検出下限をより下げるため、検出法を酵素標識法以外に検討する。)」ことができる。

このグループでは、ダイオキシン市販EIAキットについては、前処理法の改良を検討し、廃棄物試料(飛灰)では、ASE(高速溶媒抽出)法が適用可能との感触を得ている。

また、コプラナPCBの測定系評価では、コプラナPCB異性体のうち、比較的TEF(毒性等価係数)の大きい3異性体に特異的なモノクローナル抗体を産生する細胞株を分離できたので、今後、実試料の検討を行う。また、感度を上げるために、酵素標識抗体でも、可視部の発色によらずに蛍光による検出を行う方法があり、その関連の文献調査を行った。

Study on a Synthetic and Simple Analysis Methods
for Hazardous Wastes
1998 Annual Report

Summary

In order to be put in force fairly and surely permission of import waste and confirmation of export waste for Basel Convention and to specify smoothly hazardous wastes as Specially Controlled wastes, standard analysis methods for hazardous substances in wastes are necessary to be determined.

From this point of view, Regarding analysis methods for metal components and semi-volatile substances in the waste materials, a survey of the literature and an actual tests were carried out between 1993 and 1996, and so, basic data for test methods were obtained.

Therefore, on account of establishing systematic test methods for hazardous wastes as waste oil and sludge that is a complicated mixture system and rapid/simple analysis methods to be able to control waste easily, study on analysis methods and quality control for hazardous wastes has taken place for 3 years since 1997.

The subjects of the study were following.

- ① Establishment of systematic test methods for hazardous wastes.
- ② Study on new analysis methods of PCDDs / PCDFs and Co-PCBs .
- ③ Study on rapid yet highly sensitive analysis methods of PCDDs / PCDFs.
- ④ Study on sampling methods of PCDDs / PCDFs in flue gas.
- ⑤ Study on immunoassay methods of PCDDs / PCDFs and Co-PCBs.

Subject 1 : Establishment of systematic test methods of hazardous wastes

Risk assessment methods in waste handling and analysis methods of volatile organic compounds, metal components and persistent organic compounds in the waste materials were investigated and studied.

1) Study on the analysis methods for the hazard and risk assessment

For the purpose of summarizing the hazard and risk assessment methods for the waste materials, several important factors were reviewed and the cause analysis of accidents in waste material handling was carried out.

From the cause analysis result, it is found that the accidents relating to hydrogen sulfide, waste oil, flammable gas and contact mixing had occurred a lot in waste handling. Therefore, from a viewpoint of accident prevention, it is considered that these are the key points for studying suitable evaluation methods.

2) Study on the analysis methods for volatile organic compounds

Literature survey on the analysis methods of volatile organic compounds was carried out and the literatures related to the subject were picked up.

Furthermore, sampling method and analysis procedure for fingerprint method were studied, which is one of the methods that investigate the distribution of volatile organic compounds included in the soil at the waste treatment facilities and the former industrial site. By using this method it was able to determine the pollution range, boundary and the direction of pollution stream by plotting the equivalent concentration figures of tetrachloroethylene and trichloroethylene.

It is considered that the fingerprint method is an effective technique as a screening method before detailed analysis.

3) Study on the analysis methods for metals

The regulated values of metal pollutant and standard analysis methods regulated in laws which are related to waste materials were investigated and summarized in detail.

In addition the extensive literature survey on metal analysis was carried out and the instructive literatures were picked up from the viewpoint of simplifying and speeding-up the procedures.

Furthermore, as a rapid analysis method for metals, the sample preparation methods for energy dispersion X-ray fluorescence spectroscopy analysis method were studied. Several sample preparation methods using incineration ash, slug, dust and shredder dust were tested and the results were compared.

In case of incineration ash, slug and dust, the X-ray fluorescence analysis data with more than 0.01% metal content were comparable to chemical analysis data. On the other hand, the data were not comparable in case of shredder dust.

As a result, it is considered that the energy dispersion X-ray fluorescence analyzer, which is compact and easy to handle, was a promising instrument for the on-site metal analysis of waste materials.

4) Study on analysis method of persistent organic compounds

Regarding analysis method of persistent organic compounds, the analysis method of endocrine disrupting chemicals which were included in fly ash were studied.

The object materials were PCBs, PBBs, alkylphenols, aromatic compounds, bisphenol A, chlorophenols and 17 β -estradiol, and only PCBs were detected in the fly ash sampled at a domestic incinerator.

Further detailed examination with regard to the extraction/pretreatment method is necessary, because there is a possibility that the environment hormones contained inside fly ash were not extracted sufficiently.

Subject 2 : Investigation of Standard Manual for determination and Analysis of Dioxin in Waste Management.

The aim of this study was to verify the Standard Manual for Determination and analysis of Dioxin in waste management (February 1997) including catch the new information and problems and possible recommendations.

Searchhing and listing up the problems and difficulties in applying the Standard Manual for Determination and analysis of Dioxin in waste management (February 1997).

1) The problem in flue gas sampling

- (1) There have impossible to control and maintain the temperature of the filter under 120 °C in some case. It would be recommended to cooling down sampling to avoid the de novo formation on the dust trapped on the filter.
- (2) If use Teflon tube relatively much more surfaces in the sampling train compare to all glass sampling method, it has a possibilities Dioxins to adsorb on the inside surface of Tefron may occur under relatively low dust and low Dioxin concentration.

2) Low level of Dioxin sampling and analysis

- (1) It should needed for low level Dioxin sampling and analysis the enough sample volume, ultrahigh sensitive analysis and noting contamination of Dioxin from all equipments .
- (2) Analytical laboratories may establish and gain QA/QC systems future.

Further investigation are necessary for the verify the Standard Manual for Determination and analysis of Dioxin in waste management (February 1997) including Sampling cross check

Subject 3 : Study on rapid yet highly sensitive analysis methods of PCDDs/PCDFs

Rapid yet highly sensitive analysis methods of PCDDs/PCDFs were studied.

The results are following.

1) Study on a simple method for analyzing method for PCDDs and PCDFs

The aim of these studies is to achieve a major reduction in cost and time by establishing a simple analysis method different from the official method (Ministry of Health and Welfare manual). Studies in fiscal 1998 focused on (1) a simple analysis method for alternative components, (2) the efficacy of total organic haloid (TOX) as an index, and (3) the correlation between TEQ and specific isomers, and the application of that correlation.

- (1) Monochlorobenzene was selected as an alternative component and FID-GC analysis was conducted by means of the adsorption/desorption test, using a charged activated carbon column found on the market. Although we managed to establish a system that allows adsorption/desorption even at a maximum rate of 300 milliliters per minute, we plan to conduct studies in the future on lower-concentration samples.
- (2) In a study on the feasibility of using NVOX, one of the total organic haloid (TOX) that is not easily evaporated, as an alternative index, a coefficient of correlation between NVOX and total dioxin concentration was established for both the gases and the ashes discharged by incinerators. The results for the discharged gases roughly matched the relational expression described in the reports and reference materials published by the PRTR Technical Study Group.
- (3) In a study on correlation to TEQ using the 17 isomer, the coefficient of correlation for 1,2,3,6,7,8-H6CDF and 2,3,4,7,8-P5CDF was as high as 0.983 and 0.919 respectively. Also, in a study on the possibility of improving the analysis level and simplifying the pre-treatment stage for soil samples by focusing on the correlation between O8CDD and TEQ, the possibility of estimating TEQ through sulfate treatment/ECD analysis was indicated. It will be necessary to improve precision by accumulating data in the future.

2) Study on a simple pre-treatment method for PCDDs and PCDFs analysis

The aim of these studies is to simplify the pre-treatment and extraction flow described in the official method (MoHW manual) and thereby produce a new method that would be relatively easy to apply using existing facilities and could soon reach the stage of practical application.

In fiscal 1998, we studied the reflux extraction method, by which the processing

steps from weighing the samples to preparing the coarse extract in the extraction stage are integrated, but the recovery rate never exceeded 50% and it failed to produce satisfactory results. It will be necessary to improve the recovery rate by reviewing the type of solvent, manipulation method, etc. in the future.

We also studied the method of applying test solution, after stirring in AgNO₃/silica-gel powder or H₂SO₄ silica-gel powder, directly to alumina mini-column refining in the clean-up stage, and an 85% recovery rate was achieved. The time required was under four hours and the respective amounts of n-hexane and dichloromethane used per sample were 35 milliliters and 5 milliliters, proving that this method is significantly simpler than conventional methods.

3) Study on a simple and highly sensitive method for analyzing PCDDs and PCDFs in wastewater

The aim of these studies is to find a simple yet highly sensitive method for extracting dioxins in wastewater by using the liquid-liquid extraction improved method or the solid-phase extraction method. In fiscal 1998, a study was made on the recovery rate in which an actual solution was used. Graphite carbon was added at 0.05 grams per liter, the mixture was stirred for 30 minutes, and Soxhlet extraction was performed for 16 hours. The results were quite good, indicating the possibility of application to actual samples.

Regarding the solid-phase extraction method, studies were conducted using (1) C18 disks, (2) polyurethane foam (PUFP), and (3) XAD-2 resin.

- (1) Using a pressure filter composed of four glass-fiber filters and two C18 negative-phase disks (Empore disk fast-flow type), connected directly to the city water system, we arrived at a system that makes it possible to process 1,000 liters in 30 hours. This study will be continued by using various other samples in the future.
- (2) In a study on how well dissolved dioxins were adsorbed by PUFP, we found that the adsorbability was in the range of 60% to 80% for single-stage PUFP and that sufficient adsorption could be obtained even at the water-feed rate of 2 to 3 liters per minute if the number of stages was increased. A future subject of study would be the filtration of suspended matter and the evaluation of overall performance of the sampling system with increased PUFP stages.
- (3) A comparative study of Soxhlet extraction, ultrasonic extraction, and high-speed solvent extraction as a method for extracting solvent from XAD-2 resin indicated that each extraction method had an excellent recovery rate but Soxhlet extraction and high-speed solvent extraction using acetone as the extract solution were best.

4) Studies on a method for the continuous monitoring of chemical pollutants among particles discharged as a result of insufficient combustion

The aim of these studies is to establish and apply to practical use a simple method that would allow the direct monitoring of the concentration of chemical pollutants contained in particles discharged from various sources. In fiscal 1998, we produced a system that allowed the direct monitoring of total volatile organic compounds (TVOC) in discharged gases through the combined use of an electric conductivity detector (ELCD) and a gas sample condenser. When this system was applied to diluted standard mixed gas, optimal detection sensitivity and reproducibility were confirmed. Also, we conducted the measurement of ambient air using the PAS-2000 (PAS: Photoelectric aerosol sensor) designed for directly monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons and concluded that the device could be applied to prolonged measurement outdoors for as long as one week.

Subject 4 : Study on sampling methods of PCDDs / PCDFs in flue gas

The sampling method for measurements of PCDDs / PCDFs in flue gas of municipal waste incinerators in Japan is based on the Japanese Standard Method (MHW Manual). In order to simplify the PCDDs / PCDFs sampling methods, the Adsorption Method in flue gas with high dust concentration were studied in 1998. The sampling train contains "sampling probe", "adsorption unit [cylindrical filter(120°C) + water cooler condenser + XAD-2 resin]", "drain trap", and "suction pump and so on". Cylindrical filter and XAD-2 resin are extracted and work up for analysis.

The PCDDs / PCDFs samplings by the Adsorption Method was tested at the inlet of the baghouse in the municipal waste incinerators. But Some results showed that more than 10 % of total PCDDs/PCDFs passed through the adsorption unit. Therefore, it is considered that the Adsorption Method with cylindrical filter(120°C) should not be used in the flue gas.

The result at the low flow rate sampling with a 4mm ϕ nozzle show changes of PCDDs / PCDFs compositions by "de novo synthesis" between the sampling probe and cylindrical filter(120°C). Therefore, it is considered that, in order to simplify the PCDDs / PCDFs sampling methods, the Adsorption Method in flue gas shall use a cooled probe as a sampling probe.

Subject 5 : Summary of the Study of Immunoassay Methods

When immunoassay methods are used in the fields of environmental analysis, in order to utilize their simplicity and rapidness, pretreatment methods(extraction, purification) differing in accordance with the purpose of application(i.e. fast screening or relatively high precision analysis), should also be studied and ways of their simplification and acceleration of tests should be studied.

In addition, in case of the development of an enzyme immunoassay method(EIA),first an antibody of high specificity should be selected and then, to increase sensitivity(i.e. to reduce the detection limit), a detection method other than using an enzyme-conjugated antibody should be studied.

Our group studied the improvement of the pretreatment method for a commercially available dioxin EIA kit and we found that in case of solid waste samples, sulfuric acid pretreatment was necessary since the pigments present in the samples affected the analytical results. We concluded that the ASE method may be applicable in case of solid waste(fly ash) samples.

Furthermore, in an evaluation study of the quantification method of coplanar PCBs, a mammalian strain producing a monoclonal antibody showing high specificity to 3 coplanar PCB congeners of relatively high TEF were successfully separated . As a further step, investigation of environmental samples is scheduled. In order to increase sensitivity of EIA, instead of enzyme-conjugated antibody methods using the visible band, fluorescence methods have been reported, and literature review of this field was also carried out.

本 編

目次

はじめに	
委員会名簿	
研究概要（和文・英文）	頁
第1章 研究の目的と概要	
1-1 目的	1
1-2 研究課題	1
1-3 平成10年度研究計画	2
第2章 有害廃棄物の体系的な試験方法の確立	
2-1 目的	4
2-2 有害廃棄物取り扱いにおける有害性・危険性評価方法について 調査	4
2-3 廃棄物に係わる揮発性有機化合物の分析法についての文献調査	27
2-4 廃棄物に係わる重金属の分析方法についての文献調査及び技術 検討結果	32
2-5 廃棄物に係わる残留性有機化合物の分析方法についての文献調 査及び技術検討（飛灰中の環境ホルモン分析法確立のための基 礎検討）	104
2-6 まとめ	114
第3章 ダイオキシン類測定新マニュアルの検討	
3-1 目的	116
3-2 実施経過	116
3-3 実際の運用面で生じたあるいはその可能性がある問題点の列挙	117
第4章 ダイオキシン類高感度・簡易迅速分析の検討	
4-1 目的	130
4-2 ダイオキシン類簡易分析法の検討	130
4-3 ダイオキシン類分析における簡易前処理法の検討	160
4-4 排水中のダイオキシン類分析方法の検討	195
4-5 不完全燃焼排出粒子中の化学汚染物質の連続モニタリング手法 に関する研究	229
第5章 排ガスサンプリングの検討	
5-1 研究目的	239
5-2 試験装置及び方法	241
5-3 試験結果	243
5-4 考察	246