

シュレッダ-ダストについても簡易成形を行った。試料は乳鉢粉碎3分を使用した。  
結果は表2-4-2-22及び図2-4-2-22となった。

表2-4-2-22 簡易成形による測定結果(シュレッダ-ダスト)(%)

	蛍光X線分析			化学分析
	ハンマー	両面テープ	油圧プレス	
Na	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 0.01
Mg	< 0.30	0.36 ○	< 0.30	0.16
Al	25.74 △	47.42 ×	48.67	11.56
Si	6.95 ×	8.57 ×	10.34	2.75
P	2.04 ×	3.84 ×	1.92	0.03
S	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.01
Cl	2.77 ×	12.72 ×	10.58	0.21
K	< 0.20	< 0.20	< 0.20	< 0.01
Ca	< 3.00	< 3.00	< 3.00	0.35
Ti	0.29 ×	0.35 ×	0.37	0.10
V	0.02 △	< 0.02	0.03	0.01
Cr	0.22 ×	< 0.05	0.05	0.06
Mn	2.05 ○	0.75 ×	0.57	1.84
Fe	29.37 ○	6.13 ×	11.69	30.72
Ni	0.39 ○	0.05 ×	0.08	0.32
Cu	14.35 ○	6.74 ×	7.58	13.94
Zn	2.48 △	0.35 ×	0.40	2.06
Sr	0.42 ×	0.03 ○	0.02	0.04
Br	7.81	9.05	4.69	-
Zr	< 0.01	0.03	0.01	< 0.01
Ba	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.08
Pb	2.35 ×	1.39 ○	1.19	1.57

\*Br: 化学分析を行わなかった

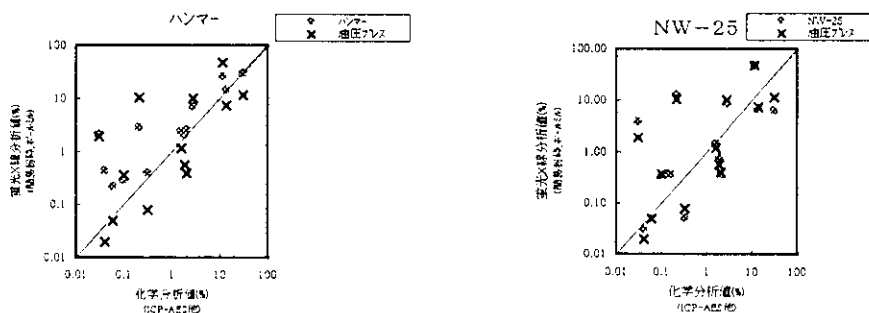


図2-4-2-22 簡易成形(シュレッダ-ダスト)の相関

表2-4-2-22及び図2-4-2-22より、シュレッダ-ダストでは、粉碎時間の検討時と同様に非常にばらつきの大きい結果となった。ばらつきが大きくなったのは、試料中に有機物が多く含まれていたり(軽元素の感度、精度が悪い)、粒度が大きく偏析のある試料にしか粉碎できなかったためと考えられる。

#### 4. まとめ

##### 1) 判定基準

判定基準を設定するにあたり、項目(元素)間の感度差を補正するため、図 2-4-2-23 の回帰式より感度補正係数を算出した。結果は表 2-4-2-23 となった。

補正係数の算出にあたっては、分析にK $\alpha$ 線を用いている元素の中で、最大のエネルギーであるZrの検出効率を1とした場合のZrに対する各元素の比率を用いた。また、算出に用いたデータは最小エネルギーのNaで2%以上そして最大エネルギーのZrで1%以上を有効とし、エネルギーと濃度の回帰式より各エネルギー(元素)それぞれの有効データの最小値を算出し、その最小値以上の濃度のデータを用いた。

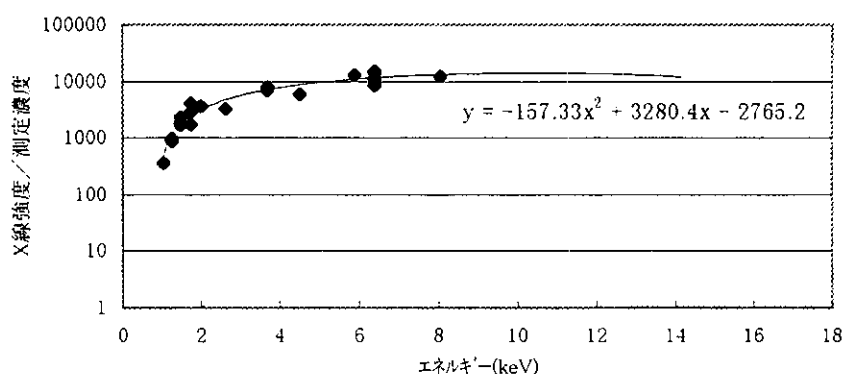


図2-4-2-23 エネルギーと検出効率(強度/濃度)

表2-4-2-23(1) 感度補正係数

項目(元素)	エネルギー	Zr比	感度補正係数
Na	1.041	0.048	20.62
Mg	1.253	0.111	9.00
Al	1.486	0.178	5.61
Si	1.739	0.249	4.01
P	2.013	0.324	3.09
S	2.307	0.401	2.49
Cl	2.621	0.481	2.08
K	3.312	0.645	1.55
Ca	3.69	0.728	1.37
Ti	4.508	0.893	1.12
V	4.949	0.973	1.03
Cr	5.411	1.050	0.95
Mn	5.894	1.123	0.89
Fe	6.398	1.192	0.84
Ni	7.471	1.311	0.76
Cu	8.04	1.360	0.74
Zn	8.63	1.399	0.71

表2-4-2-23(2) 感度補正係数

項目(元素)	エネルギー	Zr比	感度補正係数
Sr	14.14	1.231	0.81
Zr	15.744	1.000	1.00
Ba	4.465	0.885	1.13
Pb	10.55	1.450	0.69

各検討結果を「2)実験方法(7)判定基準」で算出した判定基準式に表2-4-2-23の感度補正係数を乗じ、各検討結果を判定した。

表中の○△×は各検討における項目(元素)の判定を合計し、一番多い判定をその検討の代表判定とした。

但し、×が一番多い場合でも○△の合計のほうが多いか同じなら△とした。

(定量下限以下のデータは集計しなかった。)

## 2) 簡易粉碎時間の検討結果

表2-4-2-24 簡易粉碎時間の結果

粉碎法	粉碎時間	試料成形	焼却灰	鉍滓	ダスト	シュレッダ-ダスト
ステンレス 乳鉢	30秒	油圧プレス	-	-	○	-
	1分		○	○	○	-
	3分		○	○	○	×
	5分		-	-	-	×
ホールミル	10分		○	○	○	×

表中の“-”は検討せず

表2-4-2-24より、焼却灰、鉍滓及びダストについてはどの粉碎でも良好な結果が得られた。

シュレッダ-ダストについては、試料が砕けず偏析のある測定試料しか調整できなかったために悪い結果となった。

## 3) 未成形(フィルム)の検討結果

表2-4-2-25 未成形(フィルム使用)の結果

フィルム名	ルミラー	ポリカーボネート	セイツククロン	プロレン	マイラー
膜厚(μm)	25	10	10	4	2.5
ブリケット補正なし	×	×	×	△	△
ブリケット補正有り	○	○	○	○	○

表2-4-2-25より、ブリケット試料による補正をしなければ、どのフィルムでもX線吸収による感度低下で、軽元素の誤差により全項目(元素)の誤差が大きくなってしまい、悪い結果となった。

しかし、ブリケット試料による補正で、どのフィルムでも精度が向上しており、この事からフィルムの材質にもよるが、未成形での測定の可能性が有る事を確認できた。(但し、膜厚が10μmを超えると定量下限以下の項目(元素)が多くなる)

#### 4) 簡易成形の検討結果

表2-4-2-26 簡易成形の結果

簡易成形法		焼却灰	鉍滓	ダスト	シュレッダーダスト
ハンマープレス		○	○	○	△
両面テープ +	NWU25SF	○	-	-	-
	NW-25	○	○	○	×
ハンマープレス		○	-	-	-

表中の“-”は検討せず

表 2-4-2-26 より、シュレッダーダスト以外の試料については、油圧プレスと同等の精度が得られ、油圧プレスをもちいない簡易成形法が確立できた。

#### 5) 終わりに

本検討で用いた試料については、シュレッダーダストを除き濃度約 0.01%以上で化学分析値 (ICP-AES 他) と蛍光 X 線分析値が良く合っており、この事より、濃度 0.01% 以上であるが、従来化学分析で 2 日程度かかっていたのが、わずか 15 分程度に短縮できる可能性が確認できた。

また波長分散型装置に比べ、操作及び構造が簡単でコンパクトなエネルギー分散型装置で精度が確認できた事で、産業廃棄物処理現場での簡易迅速分析実現の可能性が高い事を確認できた。

#### 5. 参考文献

- ・ X線分析  
加藤 誠軌 著 (株)内田老鶴圃 出版
- ・ 蛍光 X 線分析法による石炭灰の主成分分析  
館岡 美鶴 環境と測定技術 Vol25 No10:35-39(1998)
- ・ 産業廃棄物中における有害物質などの簡易分析法に関する研究  
安田 憲二 神奈川県環境科学センター研究報告:96-100(1995)
- ・ 大気浮遊粒子状物質の蛍光 X 線分析法による多元素定量とその正確さの評価  
安藤 仁ら 分析化学 Vol47 No1:31-37(1998)

## 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—

### 1. 目的

飛灰中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）分析方法の確立に向けて基本的な検討を行う。

### 2. 分析対象項目（括弧内の数字は、S P E E D'98 の番号）

ポリ塩素化ビフェニル類（PCB）（2）

ポリ臭素化ビフェニル類（PBB）（3）

アルキルフェノール類（C4～C9）（36）

芳香族化合物（43、46、47、48、66）

ビスフェノールA及びクロロフェノール類（37、44、41）

17 $\beta$ -エストラジール

### 3. 文献検索

J I C S Tによる文献検索の結果、該当する報文を得られなかった。

### 4. 分析方法の検討

7. に示す方法により、分析を実施した。なお、試料は、国内の焼却炉で採取した実飛灰を用いた。

### 5. 結果

表2-5-1に示す。

### 6. 考察

#### (1)分析方法について

今回の検討は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」の底質の分析方法に準じて実施したが、今後分析方法をさらに改良する必要があると考えられる。

#### (2)分析結果について

今回の分析において、飛灰中からは PCB のみが検出された。

その他の物質については、今回調査した試料からは検出下限値以上で検出されなかった。

今回の一回の調査結果から、飛灰中に於けるこれらの物質の存在量が一般的に少ないと直ちに断定することは出来ないが、これら物質の燃焼による合成は少なく、燃焼前の廃棄物中に存在していても燃焼によって酸化・分解されるため、飛灰中からは検出されなかったものと推定される。なお、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り、抽出・前処理方法についてさらに詳細な検討が必要である。

表2-5-1 飛灰中の環境ホルモンの分析結果

	SPEED '98	物質名	単位	検出下限値	分析値
ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs)	2	塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.25
		二塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.38
		三塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.96
		四塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	1.0
		五塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	1.7
		六塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.60
		七塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.31
		八塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.20
		九塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.22
		十塩化ビフェニル	μg/Kg	0.01	0.33
アルキルフェノール類 (C4からC9)	36	4- <i>t</i> -ブチルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
		4- <i>n</i> -ブチルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
		4- <i>n</i> -ペンチルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
		4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
		4- <i>n</i> -ヘプチルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
		ノニルフェノール	μg/Kg	50	N.D.
		4- <i>t</i> -オクチルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
		4- <i>n</i> -オクチルフェノール	μg/Kg	5	N.D.
芳香族化合物	43	ベンゾ(a)ピレン	μg/Kg	1	N.D.
	46	ベンゾフェノン	μg/Kg	1	N.D.
	47	4-ニトロトルエン	μg/Kg	1	N.D.
	48	オクタクロステレン	μg/Kg	5	N.D.
	66	スチレンの2量体	μg/Kg	1	N.D.
		1,3-ジフェニルプロパン	μg/Kg	1	N.D.
		cis-1,2-ジフェニルシクロブタン	μg/Kg	1	N.D.
		trans-1,2-ジフェニルシクロブタン	μg/Kg	1	N.D.
		2,4-ジフェニル-1-ブテン	μg/Kg	1	N.D.
		スチレンの3量体	μg/Kg	1	N.D.
		2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	μg/Kg	1	N.D.
		1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン	μg/Kg	1	N.D.
		1a-4e-PPET+ 3isomer	μg/Kg	1	N.D.
ビスフェノールA および クロフェノール類		37	ビスフェノールA	μg/Kg	5
	44	2,4-ジクロロフェノール	μg/Kg	5	N.D.
	41	ヘンタクロロフェノール	μg/Kg	5	N.D.
ホルモン		17β-エストラジール	μg/Kg	1	N.D.

## 7. 飛灰中の環境ホルモン分析方法

### I. ポリ塩化ビフェニル

#### 1)対象物質

ポリ塩化ビフェニル (PCB)

#### 2)目標検出限界

1 $\mu$ g/kg

#### 3)分析法概要

サロゲート物質を添加後、1MKOH/エタノール溶液を用いてアルカリ分解を行い、ヘキサン抽出する。次に、ヘキサン抽出液を濃硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップして GC/MS-SIM で測定する。なお、定量は、サロゲート物質を内標準とした同位体希釈法を用いて各塩素数毎に行う。

#### 4)試験操作

##### (1)前処理

飛灰 20g を 200ml のナス型フラスコに採取し、サロゲート物質 (10ng~100ng) を添加後、1MKOH/エタノール溶液 50ml を加えて還流冷却管に装着し、水浴中 (800°C) で 1 時間アルカリ分解する。分解終了後、還流冷却を継続しながらナス型フラスコを室温まで冷却し、冷却管上部からヘキサン 50ml を加える。得られた分解液は、ガラスろ紙 (GF/A) を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残漬は、エタノール/ヘキサン (1:1) 20ml 及びヘキサン 30ml を用いてろ過装置に洗い込みろ過する。ろ液を少量のヘキサンを用いて、300ml の分液ロートに移し、精製水 50ml を加えた後、10 分間振とう抽出し、十分静置する。ヘキサン相を 300ml の分液ロートに移し、水相はヘキサン 50ml を用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は 300ml の分液ロートに合わせ、硫酸 50ml を加えて振とう洗浄する。この硫酸洗浄を硫酸相がきれいになるまで繰り返した後、ヘキサン相を精製水で 3 回洗浄する。ヘキサン相を 200ml のビーカーに移し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、200ml のナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて 30°C で約 3ml まで減圧濃縮し、前処理液とする。

##### (2)試料液の調製

シリカゲルカラムに 50ml のナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷して液面をカラムヘッドまで下げる。少量のヘキサンで濃縮容器を洗浄し、カラムに負荷した後、予め求めていた量のヘキサンを一滴/秒の速度で流し目的物質を溶出する。次に、溶出液をロータリーエバポレータを用いて 30°C で約 3ml まで減圧濃縮し、さらにヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて 1ml まで濃縮し、シリンジスパイクを添加して試料液とする。

### (3)測定

試料液 1~2 $\mu$ l を GC/MS に注入して測定を行う。定量は感度係数法(RF)により行う。分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上の標準液 1~2 $\mu$ l を測定し、次式から RF を求める。

$$RF = (As \times Cis) / (Ais \times Cs)$$

ここで、As：対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis：検量線標準液中のサロゲート物質量 (ng)

Cs：検量線標準液中の対象物質量 (ng)

### (ア)同定

PCB 異性体溶出ウィンドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と $\pm 20\%$ 以下であれば、物質が存在していると見なす。また、メーカーが公表している SGE HT8 カラムの保持時間情報を参考にして各 PCB 異性体を同定する。

定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と $\pm 20\%$ 以下であれば、物質が存在していると見なす。

### (イ)定量

RFを用いて、次式から検出量 (ng) を求める。

$$\text{検出量 (ng)} = (As \times Cis) / (Ais \times RF)$$

ここで、As：対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis：試料に添加したサロゲート物質量 (ng)

## II. ポリ臭化ビフェニル

### 1)対象物質

ポリ臭化ビフェニル(PBB)

### 2)目標検出限界

5 $\mu$ g/kg

### 3)分析法概要

アセトンで抽出後、食塩水を加えてヘキサンで抽出する。ヘキサン相を脱水、濃縮後、フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップして GC/MS-SIM で測定する。



#### 4)試験操作

##### (1)前処理

飛灰 20g を 100ml 共栓付遠沈管にとり、サロゲート物質 (10ng~100ng) を添加し十分混合して 1 時間放置後、アセトン 50ml を加えて 10 分間振とう抽出する。さらに、超音波洗浄器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みを回収する。この抽出分離操作を計 3 回行い、抽出液を合わせて 5%塩化ナトリウム溶液 500ml を入れた 1L 分液ロートに加える。これにヘキサン 50kl を加え 5 分間振とう抽出する。この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター (又は KD 濃縮装置) で 5ml まで濃縮して前処理液とする。

##### (2)試料液の調製

前処理液をフロリジルカラムに負荷し、事前に溶出パターンの確認で求めている量のヘキサン (Fr. 1), 4%エチルエーテル含有ヘキサン 100ml (Fr. 2), 15%エチルエーテル含有ヘキサン 150ml (Fr. 3) を毎分 5ml の流速で順次流して対象物質を溶出する。次に、Fr. 1 に還元銅 5~10g を加え、1 分間激しくかき混ぜて、無水硫酸ナトリウム 10g を充填したガラスカラム (内径 10mm, 長さ 300mm) に通してろ過する。各分画は、ロータリーエバポレーター (又は KD 濃縮) により数 ml とし、内標準を添加 (100ng~1000ng) して窒素気流で 1ml まで濃縮し測定試料液とする。

##### (3)測定

試料液 1~2 $\mu$ l を GC/MS に注入して測定を行う。定量は感度係数法(RF)により行う。分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上の標準液 1~2 $\mu$ l を測定し、次式から RF を求める。

$$RF = (As \times Cis) / (Ais \times Cs)$$

ここで、As : 対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis : 検量線標準液中のサロゲート物質質量 (ng)

Cs : 検量線標準液中の対象物質質量 (ng)

##### (ア)同定

対象物質 (サロゲート物質) の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間の $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と $\pm 20\%$ 以下であれば、物質が存在しているを見なす。

##### (イ)定量

次式から検出量 (ng) を求める。次に、検出量、分析した試料量及び分取量などから試料中の対象物質 (サロゲート物質) の濃度を計算する。

$$\text{検出量(ng)} = (As \times Cis) / (Ais \times RF)$$

ここで、As : 対象物質及びサロゲート物質の測定イオンのピーク面積(高さ)

Ais : 内標準物質の測定イオンのピーク面積(高さ)

Cis : 測定試料液中の内標準物質質量(ng)

### III.アルキルフェノール類 (C4~C9)

#### 1)対象物質

4-*t*-ブチルフェノール、4-*n*-ペンチルフェノール、4-*n*-ヘキシルフェノール、4-*n*-ヘプチルフェノール、4-*t*-オクチルフェノール、4-*n*-オクチルフェノール、ノニルフェノール

#### 2)目標検出限界

ノニルフェノール：50ng/g

上記以外のアルキルフェノール類：5ng/g

#### 3)分析法概要

酸性条件下、アセトンで抽出後、塩化ナトリウム水溶液に加えて、ジクロロメタンで抽出する。抽出液を脱水・濃縮後、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してGC/MS-SIMで測定する。

#### 4)試験操作

##### (1)前処理

飛灰 20g と濃塩酸 5ml を 100ml 共栓付遠沈管に入れてよく混合し、アセトン 50ml を加えて 10 分間振とう抽出し、さらに超音波洗浄器を用いて 10 分間超音波抽出を行う。3000rpm で 10 分間遠心分離して上澄み液を取り出す。この抽出操作を 3 回行い、上澄み液を合わせて 6%塩化ナトリウム水溶液 500ml を入れた分液ロート(1L)に加える。これにジクロロメタン 50ml を加え 10 分間振とう抽出する。この抽出操作を計 2 回行い、合わせたジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けで約 0.5ml に濃縮して前処理液とする。

##### (2)試料液の調製

前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。少量(約 0.5mL)のジクロロメタンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 100ml を流し、溶出液は捨てる。次にアセトン 100ml を流す。得られた溶出液をロータリーエバポレーターと窒素吹き付けで約 1ml 程度に濃縮し、内標準溶液(ナフタレン-d8 及びフェナントレン-d10 の各 1 $\mu$ g/ml ヘキサン溶液) 1ml を添加後、更に窒素吹き付けで 1ml まで濃縮する。

固相抽出を行った水質試料では以下に示す方法で調製する。前処理液に内標準溶液(ナフタレン-d8 及びフェナントレン-d10 の各 1  $\mu$ g/mL ヘキサン溶液) 1mL を添加し、栓をして振り混ぜた後、無水硫酸ナトリウム 3g を加えて脱水し、硫酸ナトリウムを濾別することなく試料液とする。

### (3)測定

検量線作成後、測定用試料液、空試験液及び添加回収試験液各 1  $\mu$ L を GC/MS に注入して測定を行う。

#### (ア)同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と  $\pm 5$  秒以内に出現し、確認オンと定量イオンのピーク強度比が予想値と  $\pm 20\%$  以内の差で合っておれば、物質が存在しているを見なす。

#### (イ)定量

得られた各対象物質と内標準とのピーク面積値(高さ)の比から検量線により検出量を求める。次に検出量、分析した試料量などから次式により、試料中の対象物質の濃度を計算する。

飛灰試料中濃度( $\mu$ g/g) =

$$\text{検出量}(\text{ng}) \times \{ \text{測定用試料液量}(\text{mL}) / \text{GC 注入量}(\mu\text{L}) \} \times [1 / \text{試料量}(\text{g})]$$

## IV.芳香族化合物

### 1)対象物質

ベンゾ [a] ピレン(BaP)、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン、スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体

### 2)目標検出下限値

1  $\mu$ g/kg

### 3)分析法の概要

BaP は、アルカリ分解後、ヘキサンで液液抽出する。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーでクリーンアップし、濃縮後、GC/MS-SIM で定量する。ベンゾフェノン及び 4-ニトロトルエンは、水蒸気蒸留し、ヘキサンで液液抽出する。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーでクリーンアップし、濃縮後、GC/MS-SIM で定量する。スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体は、アセトンで抽出後、アセトン層に塩化ナトリウム水溶液を加え、ヘキサンで液液抽出する。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーでクリーンアップし、濃縮後、GC/MS-SIM で定量する。

### 4)試験操作

#### (1)前処理

##### (a)BaP、スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体

飛灰 20g を 200ml のナス型フラスコにとり、所定量のサロゲート物質を添加してスパテルで十分混合する。これに 1M 水酸化カリウムエタノール溶液 100ml を加え、冷却管

を付けて沸騰水中で 1 時間程度加熱環流する。冷却後、その内容物を 100 ml 共栓付き遠沈管に移し入れ、3000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みをあらかじめ 5 %塩化ナトリウム溶液 400 ml を入れた 1L 分液ロートに加える。これにヘキサン 100ml を加え 5 分間振とう抽出する。水層は別のヘキサン 100 ml を用いて抽出する。ヘキサン層を合わせて、5%塩化ナトリウム溶液 50ml で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーターを用いて約 5 ml まで濃縮し、さらに、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1 ml とし、前処理液とする。

(b)ベンゾフェノン及び 4-ニトロトルエン

飛灰 20g を 1L 丸底フラスコにとり、所定量のサロゲート物質を添加して混合した後、水蒸気蒸留を行い、流出液 200 ml を採取する。流出液に塩化ナトリウム 10 g を加えて溶かした後、ヘキサン 20ml を加え 10 分間振とう抽出する。水層は別のヘキサン 20ml を用いて 10 分間振とう抽出する。ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーターを用いて約 5 ml まで濃縮し、さらに、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1ml とし、前処理液とする。

(2)測定用試料液の調製

前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。少量のヘキサンの抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 20ml を流し、溶出液は捨てる。次に、アセトン-ヘキサン(5 : 95 V/V) 100ml を流す。得られた溶出液をナス型フラスコで受け、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーターを用いて約 5 ml まで濃縮する。得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて 0.3 ml とし、内標準物質を各 10 $\mu$ l 添加し測定用試料液とする。

(3)測定

検量線作成後、測定用試料液、空試験液及び添加回収試験液各 1  $\mu$ L を GC/MS に注入して測定を行う。

(ア)同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と $\pm$  5 秒以内に出現し、確認オンと定量イオンのピーク強度比が予想値と $\pm$ 20%以内の差で合っておれば、物質が存在しているを見なす。

(イ)定量

内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める。次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

飛灰試料中濃度( $\mu$ g/g) =

$$\text{検出量}(\text{ng}) \times [\text{測定用試料液量}(\text{ml}) / \text{GC 注入量}(\mu\text{L})] \times [1 / \text{試料量}(\text{g})]$$

## V.ビスフェノール A 及びクロロフェノール類

### 1)対象物質

ビスフェノール A、 2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール

### 2)目標検出限界

5ng/g

### 3)分析法概要

酸性条件下、アセトンで抽出後、塩化ナトリウム水溶液に加えて、ジクロロメタンで抽出する。抽出液を脱水・濃縮後、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してからトリメチルシリル化を行い、GC/MS-SIMで測定する。

### 4)試験操作

#### (1)前処理

飛灰 20g と濃塩酸 5ml 及びサロゲート物質(重水素化ビスフェノール A、 1 μg)を 100ml 共栓付遠沈管に入れてよく混合し、アセトン 50ml を加えて 10 分間振とう抽出し、さらに超音波洗浄器を用いて 10 分間超音波抽出を行う。3000rpm で 10 分間遠心分離して上澄み液を取り出す。この抽出操作を 3 回行い、上澄み液を合わせて 5%塩化ナトリウム水溶液 500ml を入れた分液ロート(1L)に加える。これにジクロロメタン 50ml を加え 10 分間振とう抽出する。この抽出操作を計 2 回行い、合わせたジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターと窒素気流吹き付けで約 0.5ml に濃縮して前処理液とする。

#### (2)測定

検量線作成後、測定用試料液、空試験液及び添加回収試験液各 1 μL を GC/MS に注入して測定を行う。

#### (ア)同定

対象物質(サロゲート物質)のトリメチルシリル体の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と± 5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内の差で合っておれば、物質が存在していると見なす。

#### (イ)定量

得られた各対象物質(サロゲート物質)のトリメチルシリル体と内標準とのピーク面積値(高さ)の比から検量線により検出量を求める。次に検出量、分析した試料量などから次式により、試料中の対象物質(サロゲート物質)の濃度を計算する。次に検出量、分析した試料量などから次式により、試料中の対象物質の濃度を計算する。

飛灰試料中濃度(μg/g) =

検出量(ng) × [測定用試料液量(ml) / GC 注入量(μL)] × [1 / 試料量(g)]

## VI. 17β-エストラジール

### 1)対象物質

17β-エストラジール

### 2)目標検出限界

0.3μg/kg

### 3)分析法の概要

ELISA法により分析する。

### 4)試験操作

#### (1)抽出

飛灰 10 g を 50 ml の遠沈管に入れ、40 ml のメタノール・pH5.0 の 1M 酢酸緩衝液(9 : 1,v/v)を加えて 30 分間振とう抽出後、遠心分離(2000rpm/20 分)し、上澄みを分取する。残渣に 40 ml のメタノールを加えて 5 分間振とう抽出し、吸引ろ過する。

遠沈管およびろ過器の残渣を 20ml のメタノールで洗浄し、吸引ろ過する。上澄およびろ液を合わせてロータリーエバポレーター用フラスコに入れ、40°Cで 10ml 以下(5~10ml)になるまで濃縮する。これに精製水 200 ml を加えて超音波で均一にする。この溶液を 10 ml のメタノールおよび 20ml の水で洗浄し、活性化した固相抽出用カートリッジに通し、エストラジールをカートリッジに吸着させる。通し終わったら、純水 5ml,ヘキサン 5 ml で洗浄し、酢酸エチル・メタノール(5 : 1,v/v) 5ml でエストラジールを溶出させる。溶出液をねじ蓋付き試験管に取り窒素気流下、40°Cで蒸発乾固させる。

#### (2)抱合体の分解

蒸発乾固させた残渣に 1M 塩酸メタノール溶液 1ml を添加し、強く密封した後 80° C で 20 分間加熱する。冷却後、窒素気流下、40°Cで蒸発乾固する。

#### (3) ELISA 用試料の調整

残渣を 0.1ml メタノールに懸濁させ、これに 1M トリエチルアミン/メタノール溶液を 1 滴加え攪拌後、窒素で蒸発乾固させる。残渣に ELISA キットの緩衝液 1ml を加えて残渣を溶かす。

#### (4)測定

市販の ELISA キットを用いて行う。測定の誤差を小さくするために試料溶液を 2 段階に希釈し(原液 1 段希釈および 2 段希釈の 3 試料となる)、これを 2 系列(3 試料×2 系列=6 試料)セットする。

## 2-6 まとめ

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。

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。

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、鋳さい、ダスト、シュレッダ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、シュレッダーダストを除けば、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。

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、 $17\beta$ -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・前処理方法についてさらに詳細な検討が必要である。



## 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

ダイオキシン類対策については、平成9年1月に「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止ガイドライン」が取りまとめられ、ダイオキシン類の排出削減に向けての対策が進んでいるところである。

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々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。Co-PCB については平成9年度に標準測定分析マニュアル（案）を提出した。一方、調査対象としては、焼却施設のみならずその周辺環境影響実態調査も含め各種試料の調査方法の確立が必要である。

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。

ダイオキシン類の調査、測定分析結果に関しては、社会科学的な側面での特殊性があるため信頼性のあるデータをいかに出すかが重要である。ダイオキシン類の分析は極めて低いレベルの数値を扱うため、分析データには客観性が求められ、方法論的な検討や、要求事項について十分に検討し押さえておく必要がある。また、そのデータの精度管理や品質管理には十分に注意を払う必要がある。今後もダイオキシン類の分析技術の進歩や分析機器の高度化により、一定期間ごとに本マニュアルが見直されることが望ましいのは言うまでもない。

### 3-2 実施経過（研究計画）

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、ダイオキシン類との同時測定分析可能な Co-PCB の分析手法のマニュアル化を行っている。

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、結果は良好であった。GC-MS 分析の精度評価の結果、その精度は四塩化物では 0.2～80ng/ml 溶液の範囲で 1.5～3.4%、五～七塩化物では 0.5～200ng/ml の範囲で 1.5～19.6%、八塩化物では 1.0～400ng/ml の範囲で 14.2～16%程度であった。飛灰試料の分析所間精度評価の結果、概ね 20%以内であり、TEQ の場合には主たる TEQ に占める異性体の測定精度が大きく影響する為、さらに良好で 5.1%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。その結果、概ね 15%以内と良好であり、TEQ の場合には 6.5%以内であった。この結果は一例であり、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。

### 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（概要）

#### 3-3-1 試料採取

- 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。別紙採取方法の検討（ろ紙部の温度制御について）参照
- ダイオキシン類が低濃度で且つ低ダスト状況下であるバグフィルター出口の採取では、配管にテフロンを多く使用した場合には、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。したがってテフロンは可能な限り使用範囲を小さくする必要がある。
- 低濃度レベルのダイオキシン類採取においては、定量下限値との関係で試料採取量を十分確保する必要がある。
- 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。特に飛灰やダストからの汚染を避ける対策が必要がある。また、採取器具類の使用履歴で高濃度試料に使用したものや履歴が不明なものからの汚染を防止する対策として、器具類の使用履歴に関する記録の保管も重要である。
- 二重測定の実施：試料採取の確実性と同時に再現性を確保する目的で必ず実施し、ばらつきの程度を把握する必要がある。
- 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。

#### 3-3-2 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の必要性

- マニュアルの改訂をする上で、今後より要求事項と許容範囲の具体的詳細な明文化の必要性がある

#### 3-3-3 前処理

- クリーンアップ困難な試料では不十分なデータとなるため、対応策としてその他の精製方法も追加する必要がある。

#### 3-3-4 GC-MS 分析

- 分析に使用する GC カラムの 2 種以上の併用を基本とする；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が分析機関により差が見られる。このような成分について注意点を明記する必要性がある。また、必ずしも 1 本の GC カラム

の結果だけでは定量値にプラス側及びマイナス側に影響を与えるものがあり、この観点からも複数カラムでの評価解析が最終結果を出す上で必要となる場合がある。

- 2 測定精度としては、内標準物質を多く使用の方が好ましい。しかし高価で、計算も複雑となるため分析機関により使用する内標準の種類や量が異なっている。

### 3-3-5 特に低濃度試料の測定精度

- 1 実質的な限界を明確にする必要がある。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/m<sup>3</sup>N 程度までであり、さらに最新の施設や特殊な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。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。

### 3-3-6 毒性等量 (TEQ) の算出方法の統一化

- 1 まず定量下限値を下げる努力をした上で、TEQ を扱う必要がある。低濃度試料で N. D. が多ければ実質的に、TEQ がみかけ上低めになるケースはどのように扱うべきか、今後統一される必要がある。案としては、定量下限値の S/N を基準とした見直しや、定量下限値から検出下限値までの値の扱い方等。
- 2 精度管理の徹底について内容を充実したマニュアル化案の作成。  
なお、この項目は精度管理部会と一緒に進める。

今後、排ガスを対象としたクロスチェック等を行い、さらに新たな知見を得る必要がある。

## ダイオキシン類採取方法（測定方法）の検討 ダスト捕集部温度の制御について

### 実験内容（1）

実際の試料採取用のダスト捕集管を用いて、ろ紙ホルダー壁面およびろ紙ホルダー内部の温度を調査した。

#### 条件

施設 全連 EP 出口

採取管の長さ（煙道壁面からダスト捕集部までの距離）900mm、700mm

吸引ガス量を変化させて調査

ダスト捕集部は保温のみで加温していない

#### 測定結果

採取管の長さが 900mm の時

	吸引ガス量 l/min	ろ紙ホルダー 内部温度	ろ紙ホルダー 壁面温度	排ガス温度 ℃	気温 ℃
	7.8	100	93	288	45.0
	10.7	123	112	289	43.5
	15.4	149	132	289	42.5
	20.0	167	147	288	45.0

太字は 120℃ を超えたもの

採取管の長さが 700mm の時

	吸引速度 l/min	ろ紙ホルダー 内部温度	ろ紙ホルダー 壁面温度	排ガス温度 ℃	気温 ℃
	7.8	100	98	285	44.5
	10.8	140	119	285	44.0
	15.0	165	141	285	44.0
	24.0	192	168	285	44.0

太字は 120℃ を超えたもの

#### 考察

ろ紙ホルダー壁面と内部では EP 出口のような排ガス温度域では差があり、内部は外部よりも概ね 10～20℃ 高い。また吸引速度が大きければマニュアルに示しているダスト捕集部を 120℃ 程度に保温することは、実質的に制御も困難となり内部温度はさらに高くなる可能性がある。この事は高温、高ダスト存在下における、試料採取時の二次生成の要因を増大させる可能性がある。

ダスト捕集部については可能な限り冷却捕集をすべきである。