

実験内容 (2)

条件

試料採取時の吸引プローブ内部温度を詳細に調査した

排ガス温度:291℃

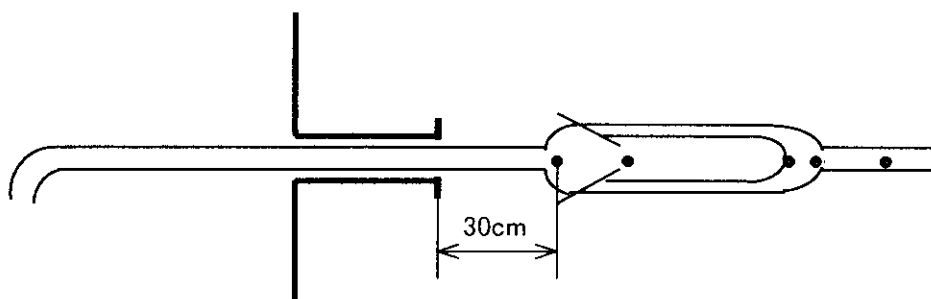
気温 : 43℃

排ガス流速 : 6.8m/sec 程度

測定結果

吸引速度 l/min	フランジからの距離 cm										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70
2	72.2	67.4	66.5	65.8	64.9	63.0	61.7	61.4	58.7	58.0	54.0
4	148		113		110		78.5		72		
7.5	200		153		148		110		88		75
10	215		185		180		150		138		105
14	220		210		200		170		173		130
17.5	230		225		216		193		188		145
20	250- 220				230		220		179		150

太字は 120℃を超えたもの



実験内容 (3)

条件

試料採取時の吸引プローブ内部温度を詳細に調査した

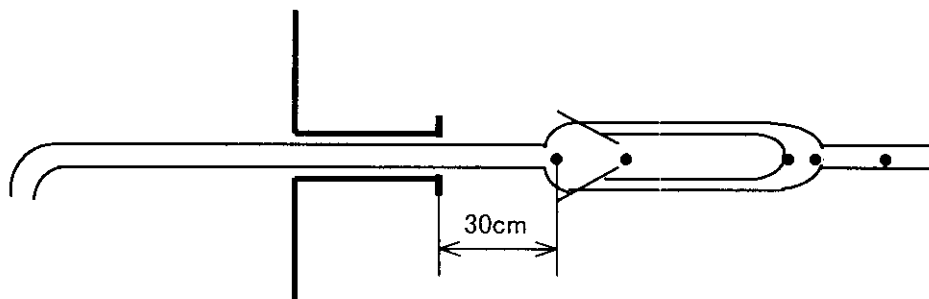
排ガス温度：233-237℃

気温：30℃

測定結果

吸引速度 l/min	円筒ろ紙部外部保温温度			
	保温なし	80℃保温	120℃保温	150℃保温
5	84	108	132	149
10	118	136		
13	137	153		

太字は 120℃を超えたもの



考察

ろ紙ホルダー内部では吸引速度が大きければ、またフランジからの距離が短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。

また、ダストをろ過捕集のみでなく、直接ドレンにトラップする方法も可能である。

◆ 集じん器入口など高ダスト濃度（例えば 10g/m³N）状況下でのダストの堆積の問題

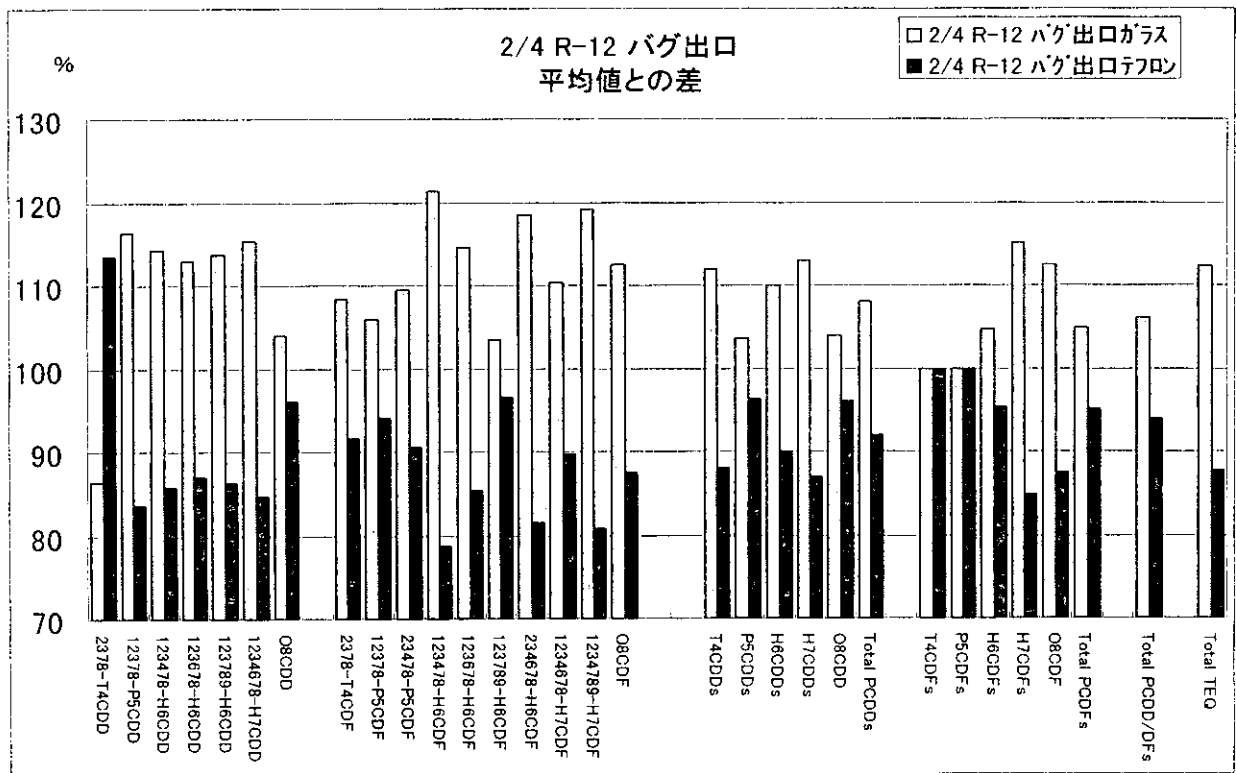
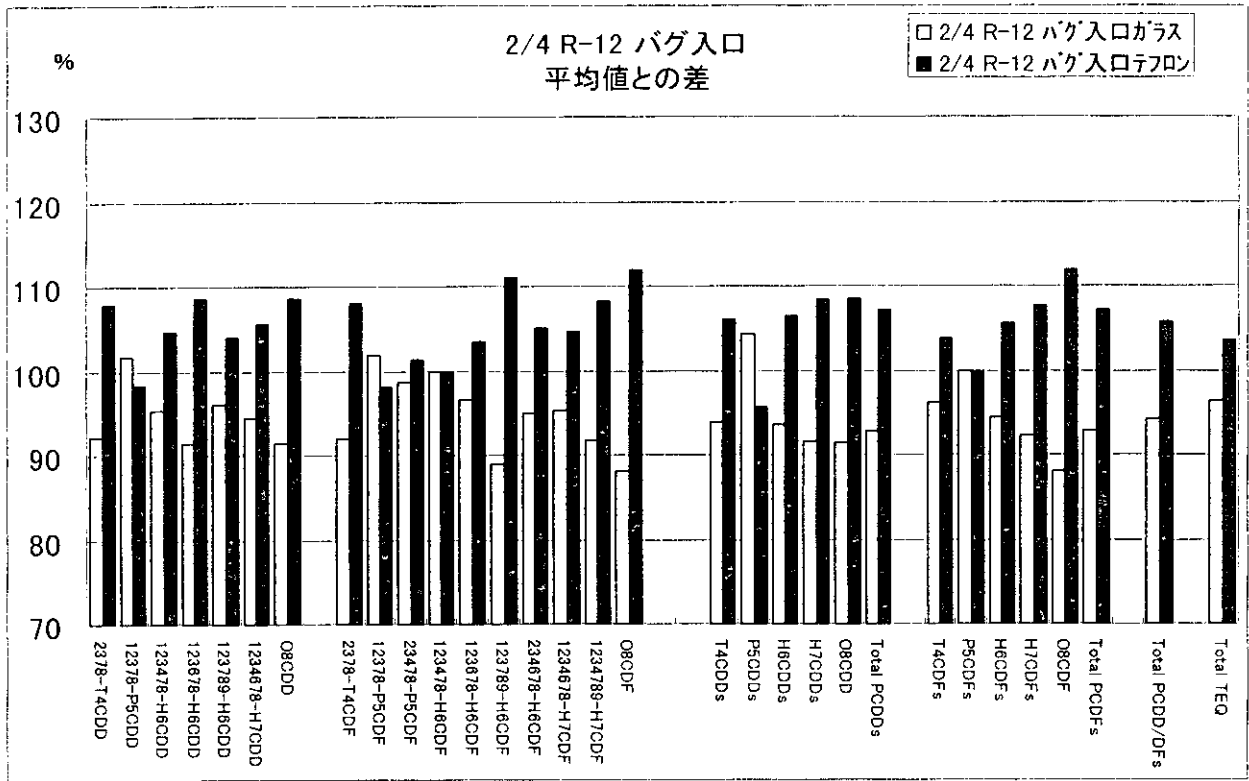
- ① 吸引ノズルおよびプローブ内部の内径の細くなっている部分、あるいはカーブが大きい部分にダストが堆積しやすく、また水冷プローブを使用することでさらにその影響が大きかった。
- ② ダストの堆積はサンプリング中におけるダイオキシン類の二次生成が危惧される。
- ③ ろ紙の目づまりにより時間経過と共に吸引速度の低下等、等速吸引が出来ない場合もある。温度コントロールが不十分な場合にはダイオキシン類の二次生成が危惧される。
- ④、急冷してダストをドレンに直接冷却トラップし、ろ紙によるダスト捕集部を後部する方法もある。この場合には二次生成の要因は少ないと考えられる。

対策案

- ① プローブの内径を最低 8 mm に統一し、さらにカーブを出来るだけ緩やかにする。
- ② 一段目のインピンジャー直前までの距離を最小限にし、且つ 120℃以下に保温する。
- ③ 一段目インピンジャーの形状を、より冷却効率の良いものにする。
- ④ 保温温度のモニター監視により異常な加温を避ける。
- ⑤ しかしながら、高温の排ガスや、現場状況が採取に適していない場合には対策が難しい。

バグフィルター入口と出口試料で配管材質を全ガラス製で行ったものと、テフロン配管を用いた比較結果、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、相対的に低くなる可能性があった。すべてがこのようになるわけではないが、テフロン部にダイオキシン類が吸着された可能性がある。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。

全ガラス器具採取とテフロン配管を用いた採取法比較 2つの平均を100とした						
サンプル名	2/4 R-12 バグ 入口ガス	2/4 R-12 バグ 入口テフロン	STDEV	2/4 R-12 バグ 出口ガス	2/4 R-12 バグ 出口テフロン	STDEV
サンプル量						
単位						
2378-T4CDD	92.06	107.94	11.22	86.49	113.51	19.11
12378-P5CDD	101.66	98.34	2.34	116.40	83.60	23.20
123478-H6CDD	95.24	104.76	6.73	114.29	85.71	20.20
123678-H6CDD	91.43	108.57	12.12	113.04	86.96	18.45
123789-H6CDD	96.00	104.00	5.66	113.64	86.36	19.28
1234678-H7CDD	94.44	105.56	7.86	115.38	84.62	21.76
O8CDD	91.47	108.53	12.06	104.00	96.00	5.66
2378-T4CDF	91.89	108.11	11.47	108.33	91.67	11.79
12378-P5CDF	101.82	98.18	2.57	105.88	94.12	8.32
23478-P5CDF	98.63	101.37	1.94	109.40	90.60	13.30
123478-H6CDF	100.00	100.00	0.00	121.26	78.74	30.07
123678-H6CDF	96.55	103.45	4.88	114.63	85.37	20.70
123789-H6CDF	88.89	111.11	15.71	103.45	96.55	4.88
234678-H6CDF	95.00	105.00	7.07	118.52	81.48	26.19
1234678-H7CDF	95.24	104.76	6.73	110.34	89.66	14.63
1234789-H7CDF	91.80	108.20	11.59	119.28	80.72	27.26
O8CDF	88.00	112.00	16.97	112.50	87.50	17.68
T4CDDs	93.88	106.12	8.66	112.00	88.00	16.97
P5CDDs	104.35	95.65	6.15	103.61	96.39	5.11
H6CDDs	93.62	106.38	9.03	110.00	90.00	14.14
H7CDDs	91.67	108.33	11.79	112.96	87.04	18.33
O8CDD	91.47	108.53	12.06	104.00	96.00	5.66
Total PCDDs	92.86	107.14	10.10	108.00	92.00	11.31
T4CDFs	96.26	103.74	5.29	100.00	100.00	0.00
P5CDFs	100.00	100.00	0.00	100.00	100.00	0.00
H6CDFs	94.44	105.56	7.86	104.76	95.24	6.73
H7CDFs	92.31	107.69	10.88	115.11	84.89	21.37
O8CDF	88.00	112.00	16.97	112.50	87.50	17.68
Total PCDFs	92.90	107.10	10.05	104.88	95.12	6.90
Total PCDD/DFs	94.23	105.77	8.16	106.06	93.94	8.57
Total TEQ	96.30	103.70	5.24	112.28	87.72	17.37



低濃度レベルのダイオキシン類測定分析について

S/N からみた定量下限値について(実際の排ガス測定の事例)

本事例は、マニュアルに準拠してクロマトグラム上の 2,3,7,8-系の異性体のピークの S/N 比を再評価し、S/N>8 のものを数値化したのものである。この場合、条件は、抽出液の 1/2 を用いてクリーンアップ(精製)し、最終濃縮液 30 μ L のうちの 2 μ L を GC-MS に注入した。なお、試料採取ガス量は 3m³N 程度である。使用した GC-MS はマイクロマス社製 Autospec Ultima である。

低濃度レベルのダイオキシン類測定分析事例

定量下限値	4~5 塩素化物	0.0004	ng/m ³ N
	6~7 塩素化物	0.001	ng/m ³ N
	8 塩素化物	0.002	ng/m ³ N

仮に回収率が 100%とすると、採取ガス量が約 3m³ であるので 2378-TCDD としての実際の検出量は

$$\text{実際の検出量} = \text{定量下限値} \times \text{採取ガス量} \div \text{分取ファクター} \times \text{GC-MS 注入量} \div \text{最終濃縮液量}$$

$$0.0004 \text{ (ng/m}^3\text{N)} \times 3 \text{ (m}^3\text{N)} \div 2/1 \times 2 \text{ (}\mu\text{L)} \div 30 \text{ (}\mu\text{L)} = 0.000004 \text{ (ng)} = 0.04 \text{ (pg)} = 40 \text{ (fg)}$$

つまり定量下限値として示した値は、装置で約 40fg 程度のピークを定量していることになる。

注:fg(フェムトグラム) : 10⁻¹⁵g

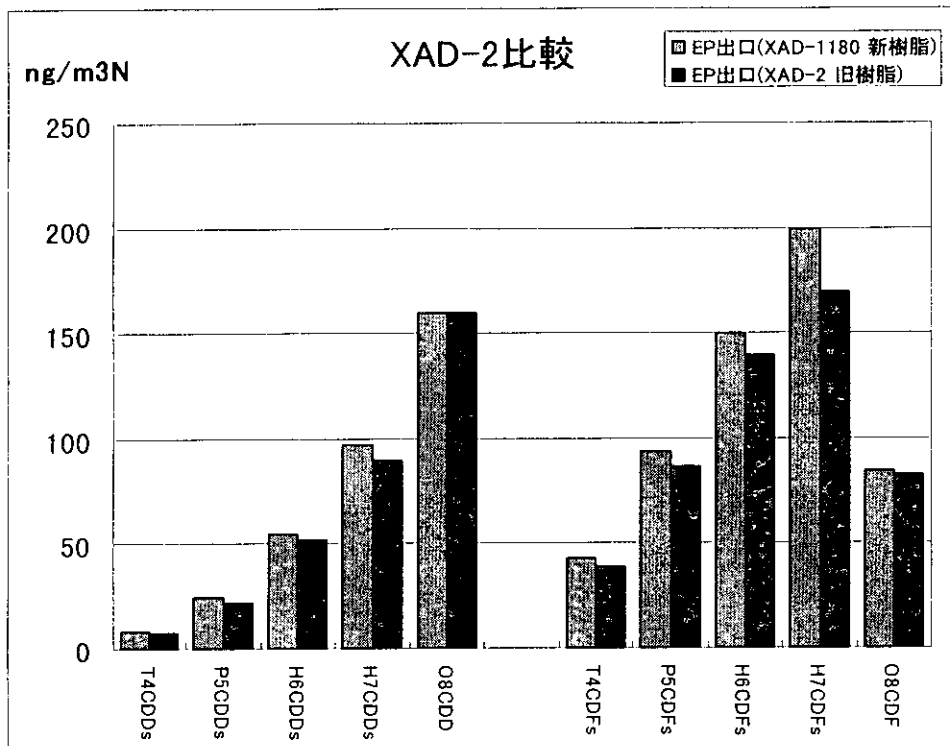
現在のマニュアルでは標準品の検量線範囲としても 200fg 程度までであり、それよりも下のものを定量する場合には、微量の領域における内標準を用いた RRF の直線性、安定性が必要である。

さらに低濃度レベルのダイオキシン類測定分析においては、装置の高感度化のみならず、トラベルブランクや操作ブランクが出ないあるいは低いレベルで安定していることの管理が必要である。またこのブランクの評価が正しく行われないと、定量値を誤る可能性もある。

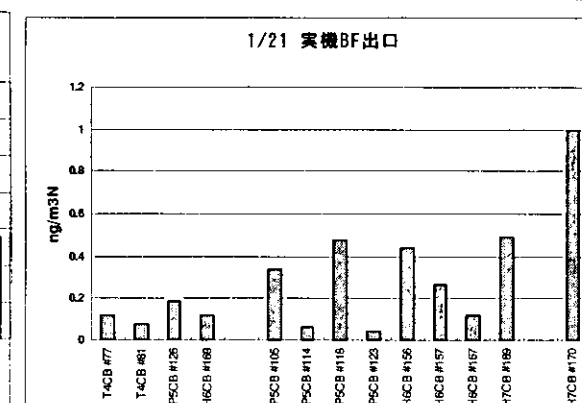
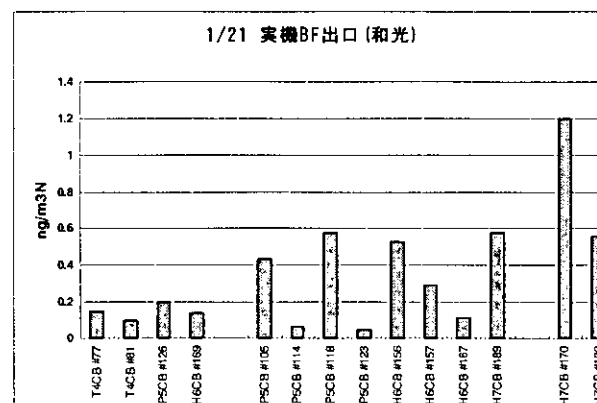
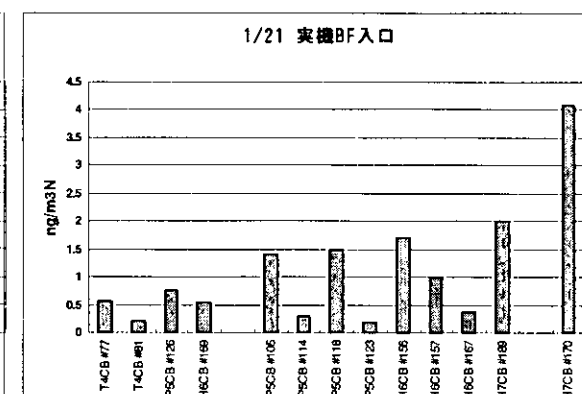
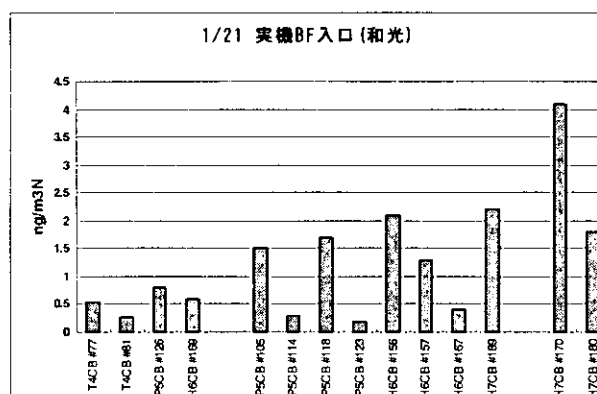
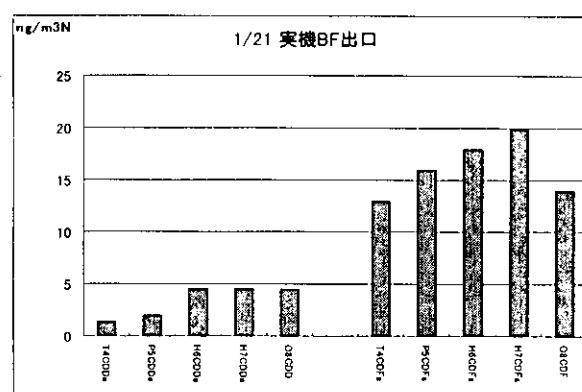
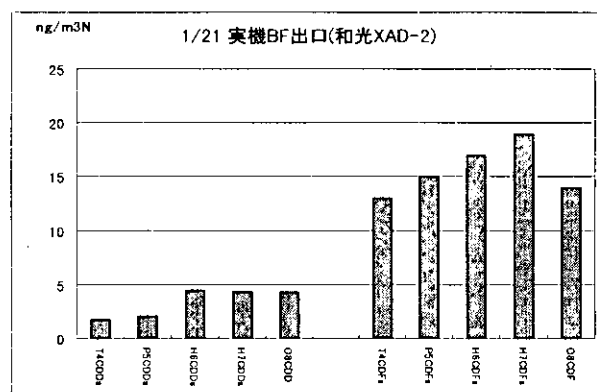
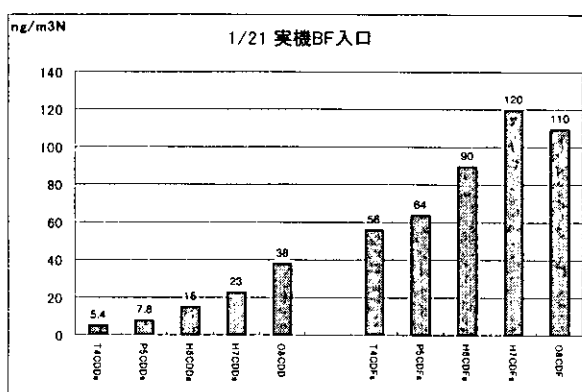
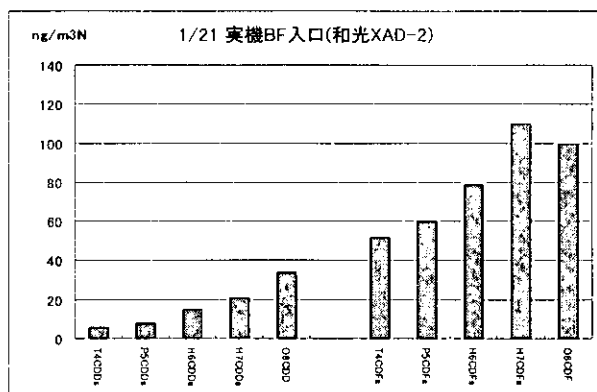
少なくとも試料採取量を十分確保する必要がある。また、試料採取の確実性と同時に再現性を確保する目的で二重測定を実施し、ばらつきの程度を把握する必要がある。

吸着剤の比較データ

XAD-2 と同等品(XAD-1180)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。



また、和光純薬から試供品として提供された洗浄済みXAD-2 と従来使用しているものを比較した結果、ダイオキシン類及びフナラ-PCB についても大差ない結果が得られた。以降に示す。



ダイオキシン類についてのXAD2吸着剤の比較

2つの平均を100とした場合						
サンプル名	1/21 実機 BF入口 (和光 XAD)	1/21 実機 BF入口 (通 常)	STDEV	1/21 実機 BF出口 (和光 XAD)	1/21 実機 BF出口 (通 常)	STDEV
単位	%	%		%	%	
2378-T4CDD	91.67	108.33	11.79	91.43	108.57	12.12
12378-P5CDD	87.30	112.70	17.96	99.48	100.52	0.74
123478-H6CDD	100.00	100.00	0.00	100.00	100.00	0.00
123678-H6CDD	100.00	100.00	0.00	100.00	100.00	0.00
123789-H6CDD	97.96	102.04	2.89	100.00	100.00	0.00
1234678-H7CDD	95.65	104.35	6.15	97.78	102.22	3.14
O8CDD	94.44	105.56	7.86	97.73	102.27	3.21
2378-T4CDF	96.00	104.00	5.66	95.24	104.76	6.73
12378-P5CDF	93.55	106.45	9.12	93.23	106.77	9.57
23478-P5CDF	92.54	107.46	10.55	93.15	106.85	9.69
123478-H6CDF	95.83	104.17	5.89	96.37	103.63	5.13
123678-H6CDF	92.56	107.44	10.52	96.00	104.00	5.66
123789-H6CDF	92.40	107.60	10.75	105.88	94.12	8.32
234678-H6CDF	90.32	109.68	13.69	93.55	106.45	9.12
1234678-H7CDF	94.74	105.26	7.44	97.87	102.13	3.01
1234789-H7CDF	93.75	106.25	8.84	98.04	101.96	2.77
O8CDF	95.24	104.76	6.73	100.00	100.00	0.00
T4CDDs	104.42	95.58	6.26	112.50	87.50	17.68
P5CDDs	101.27	98.73	1.79	102.44	97.56	3.45
H6CDDs	100.00	100.00	0.00	98.90	101.10	1.55
H7CDDs	95.45	104.55	6.43	97.78	102.22	3.14
O8CDD	94.44	105.56	7.86	97.73	102.27	3.21
Total PCDDs	97.11	102.89	4.09	100.00	100.00	0.00
T4CDFs	96.30	103.70	5.24	100.00	100.00	0.00
P5CDFs	96.77	103.23	4.56	96.77	103.23	4.56
H6CDFs	93.49	106.51	9.20	97.14	102.86	4.04
H7CDFs	95.65	104.35	6.15	97.44	102.56	3.63
O8CDF	95.24	104.76	6.73	100.00	100.00	0.00
Total PCDFs	95.24	104.76	6.73	98.11	101.89	2.67
Total PCDD/DFs	95.05	104.95	7.00	98.45	101.55	2.20
Total TEQ	92.16	107.84	11.09	95.65	104.35	6.15

Co-PCB についてのXAD2吸着剤比較

2つの平均を100とした場合						
サンプル名	1/21 実機BF 入口 (和光)	1/21 実機BF 入口 (通常)	STDEV	1/21 実機BF 出口 (和光)	1/21 実機BF 出口 (通常)	STDEV
単位	%	%		%	%	
T4CB #77	97.30	102.70	3.82	111.11	88.89	15.71
T4CB #81	108.00	92.00	11.31	112.99	87.01	18.38
P5CB #126	103.80	96.20	5.37	102.56	97.44	3.63
H6CB #169	103.57	96.43	5.05	107.69	92.31	10.88
P5CB #105	103.45	96.55	4.88	112.82	87.18	18.13
P5CB #114	101.69	98.31	2.40	96.18	103.82	5.40
P5CB #118	106.25	93.75	8.84	109.43	90.57	13.34
P5CB #123	97.30	102.70	3.82	109.89	90.11	13.99
H6CB #156	110.53	89.47	14.89	109.28	90.72	13.12
H6CB #157	113.04	86.96	18.45	103.57	96.43	5.05
H6CB #167	103.80	96.20	5.37	100.00	100.00	0.00
H7CB #189	104.76	95.24	6.73	108.41	91.59	11.90
H7CB #170	100.00	100.00	0.00	109.09	90.91	12.86
H7CB #180	112.50	87.50	17.68	109.80	90.20	13.86
Total TEQ	104.00	96.00	5.66	102.33	97.67	3.29

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

現在、厚生省のマニュアルに代表される標準化されたダイオキシン類の分析方法（以下、公定法と呼ぶ）は、複雑な処理が必要で、時間とコストがかかることが問題視されている。本プロジェクトにおいても、簡易・迅速な方法によるダイオキシン類の分析方法を確立することが大きな課題となっている。そこで、昨年度に引き続き、以下の4つのサブテーマについてダイオキシン類の簡易分析法の検討を試みた。

4-2 ダイオキシン類簡易分析法の検討

1. 代替成分（クロルベンゼン、TOX等）、特定異性体による簡易分析法の検討

簡便・簡易な分析項目による代替成分の分析により間接的にダイオキシン類濃度を推定する方法について、以下の点に着目して検討を行なった。①代替成分の一つとして考えられているクロルベンゼンをより簡便に分析する方法として、活性炭吸着剤によるサンプリング法とGC-FID法による定量法の検討。②ダイオキシン類の指標項目としてのTOXの有効性の試料分析、データ解析による確認。③ダイオキシン類の特定異性体とTEQの相関性の検討。

1) クロルベンゼンの活性炭吸着とGC-FIDによる分析

(1)はじめに

クロルベンゼン類は、生成メカニズムとの関連から、クロロフェノール類などとともに、ダイオキシン類の代替成分として提案されてきている。その相関については、発生源の種類や操業条件等により異なる傾向があるといわれ、ダイオキシンの推定精度はそれほど期待できるものではないが、限られた条件内であれば、ある程度の指標となりうる可能性がある。例えば、焼却炉排ガスの簡易モニタリングなどの用途が考えられる。一方、ダイオキシン類の分析も諸外国では3日で分析結果を得るような報告もされており、代替指標成分の分析自体が、より簡便で低コストで実現できなければ価値の無いものとなると考えられる。そこで、本検討では、クロルベンゼン類の分析法自体をより簡便にするため、クロルベンゼン類を活性炭のような吸着剤に吸着捕集し、溶剤抽出したものをFID検出器によるガスクロマトグラフィーで分析する方法を検討した。

(2)実験

a 活性炭ガス吸着実験ラボテスト

図4-2-1に示す柴田科学製の活性炭充填済みガラス管を用いた。吸着テストは図4-2-2

に示す装置を用いてクロルベンゼン濃度を变化させたガスを、活性炭充填ガラス管に通して行った。

クロルベンゼン原液および10倍希釈溶液を用意し、マイクロシリンジで所定の量を1リットルガラス瓶に注入した。容量10リットルのガスバッグにブランク空気を充填した。活性炭充填ガラス管を開封し、セットしたあと、所定の流量(50~300ml/min)で、9リットルのガスを吸引した。

通ガス終了後、ガラス管より活性炭を取り出し、2mlの二硫化炭素(CS_2)を加え、所定時間抽出したあと、 CS_2 溶液をGC分析してクロルベンゼンの回収量を測定した。クロルベンゼンの所定量を2mlの CS_2 に溶解した溶液を用意し、100%回収された時に相当する検量線を作成した。

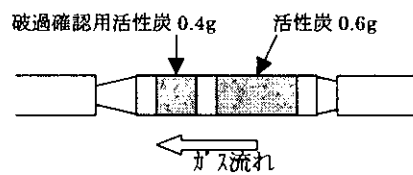


図 4-2-1 活性炭充填ガラス管

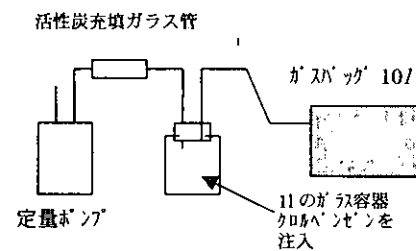


図 4-2-2 クロルベンゼン吸着用実験装置

b 活性炭ガス吸着実験現場テスト

一般ごみ焼却場のひとつにおいて、比較的ダイオキシン類濃度の高いと思われるバグフィルター入口のガスを上記活性炭充填ガラス管に通してサンプリングした。通ガス量の影響を調べるため、3種類のガス流量によりサンプリングを行なった。サンプリング後の活性炭充填ガラス管を持ち帰り、aと同様、 CS_2 抽出を行なったあと、GC分析を行なった。

c 活性炭液体サンプリングテスト

水試料中のTOX(全有機ハロゲン)濃度の分析では、活性炭に試料水を通液したあと、TOX計装置で分析を行なう。そこで、排ガスのサンプリングをガス状で行なうだけでなく、液体(水が主成分と考えられる)として凝縮したあと、凝縮液を活性炭に通液してサンプリングしたのち抽出して、クロルベンゼン類を回収する方法を想定してみた。今回は、水にクロルベンゼンを溶解させた模擬サンプルを用意して、ラボテストにより、液体状態での活性炭吸着処理および抽出後のGC分析を検討した。模擬凝縮液としては、0.1~10 μ lのクロルベンゼンを、100mlの10%メタノール水溶液に加えたものを調製した。これら模擬凝縮液を吸引ポンプを用いて、上記活性炭充填ガラス管に通液し、同様の手順で抽出およびGC分析を行なった。

d ガスクロマトグラフィー

カラム DB-1 : 30m、スプリット比 : 20、温度 : 80℃5分→150℃ (4℃/min)

検出 : FID

この条件で、CS₂、ベンゼン、ジクロロメタン、モノクロルベンゼンの分離を確認。

(3) 結果

a クロルベンゼン抽出条件

クロルベンゼンの注入量 0.04~2 μ l の範囲に相当する検量線を作成した。その結果を図 4-2-3 に示す。良好な直線性を示した。

次に、図 4-2-2 の装置を使って、クロルベンゼンの注入量として、0.04~2 μ l の範囲でガス吸着ラポテストを実施した。その結果を図 4-2-4 に示す。当初、吸着後の活性炭からの抽出を放置 2hr (ガラス管の説明書に記載の方法)、一昼夜放置後に行ったところ、放置 2hr ではピークがまったく出現しなかった。一昼夜放置後のサンプルにおいては、図 4-2-4 中で●で示したような仕込みと回収量の関係が得られた。ほぼ比例関係があるものの回収率は全体的に低かった。そこで、抽出時に超音波による強制攪拌手順を加えたところ、図 4-2-4 中に○で示したように、回収率が 100% 近くになった。

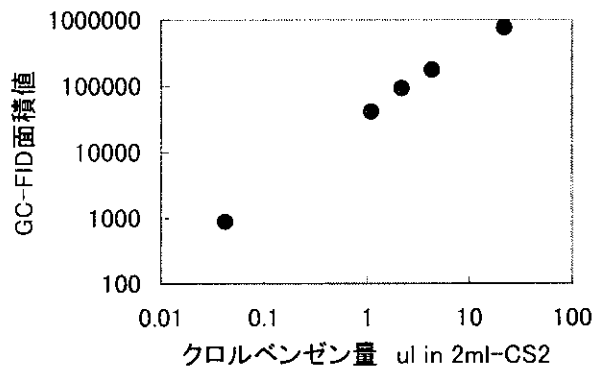


図 4-2-3 クロルベンゼン検量線

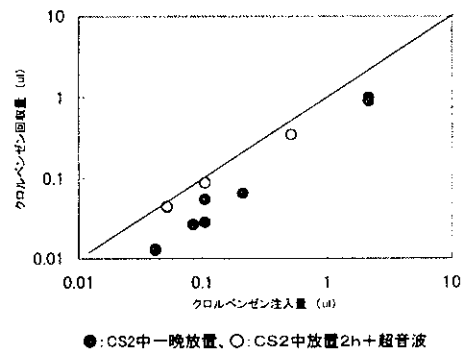


図 4-2-4 クロルベンゼン吸着・回収

b 活性炭ガス吸着実験現場テスト結果

平均ガス流量と積算ガス量を変えた次の3種類のサンプリングを実施した。

表 4-2-1 ガスサンプリング結果

Run	1	2	3
平均ガス流量, Nm ³ /h	0.040	0.017	0.008
積算ガス量, Nm ³	0.17	0.11	0.05

上記、3点のサンプリング後の活性炭チューブを持ち帰り分析した。いずれのサンプルにおいても、標準液で見られたリテンションタイムにクロルベンゼンと思われるピークを検出することができた。また、その他にもかなり大きなピークが検出された。図 4-2-5 に Run 1 の抽出物のガスクロマトグラムを示し、表 4-2-2 に GC で検出されたクロルベンゼンについて検量線を用いて計算した濃度定量値を示す。

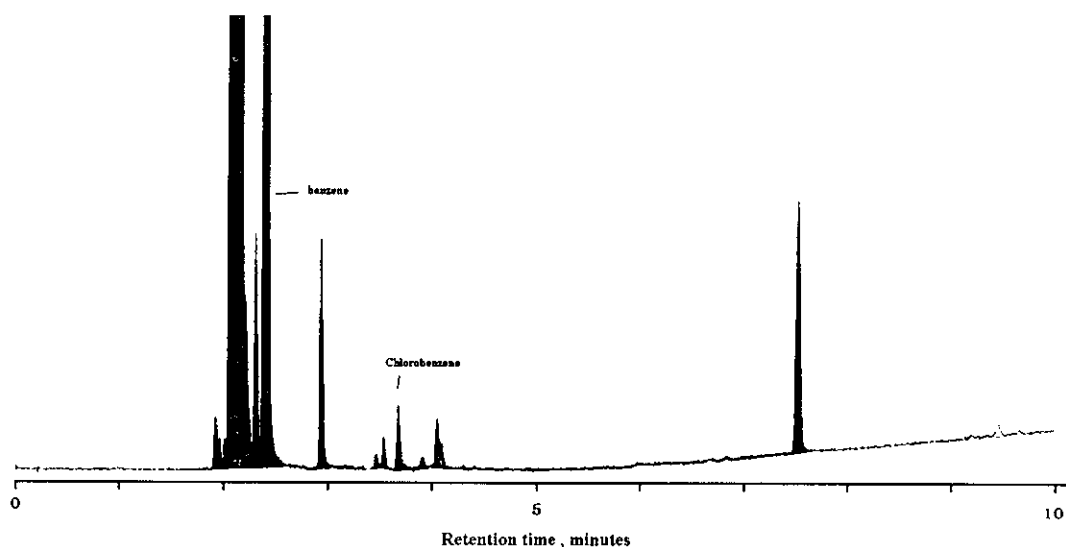


図 4-2-5 Run1 から抽出した CS₂ 溶液の GC-FID クロマトグラム

表 4-2-2 吸着後活性炭抽出物の GC 測定結果

rt [min]	1		2		3	
	main	backup	main	backup	main	Backup
Chlorobenzene μl/2ml-CS ₂	0.0158	0	0.0096	0	0.0096	0

表 4-2-2 中に main および backup と書いた列は、それぞれ、2層に分かれた活性炭層のうち、

400mg 充填層と 200mg 充填層に相当するものである。クロルベンゼンについては、backupからは検出されず、main層でほぼ吸着されているものと思われる。

以上の結果をまとめたものを表 4-2-3 に示す。クロルベンゼンについては、流量の低かった Run3 において若干高めの値が出た。流速の問題あるいは検出下限に近いことによる誤差の可能性はある。しかしながら、今回のような簡易的なサンプリングでクロルベンゼンが検出できる可能性があることがわかった。

表 4-2-3 クロルベンゼン定量結果まとめ

		Run		
		1	2	3
通ガス量, Nm ³		0.1715	0.1106	0.0532
捕捉量	μl	0.0158	0.0096	0.0096
濃度	μl/Nm ³	0.092	0.087	0.180
	μg/Nm ³ (*1)	100	98	200

*1:比重、クロルベンゼン : 1.128

c 活性炭液体サンプリングテスト結果

図 4-2-6 に、実験結果を示す。10%メタノール水溶液中に添加したクロルベンゼンの量、0.1、0.2、10 μl に対して、CS₂によって抽出回収後、GC 分析した結果である。今回の予備的検討では、回収量は添加量を下回り完全な回収は行なえなかったものの、添加量と回収量の相関は見られ、凝縮液中に存在するクロルベンゼンが活性炭により吸着回収できる可能性のあることがわかった。

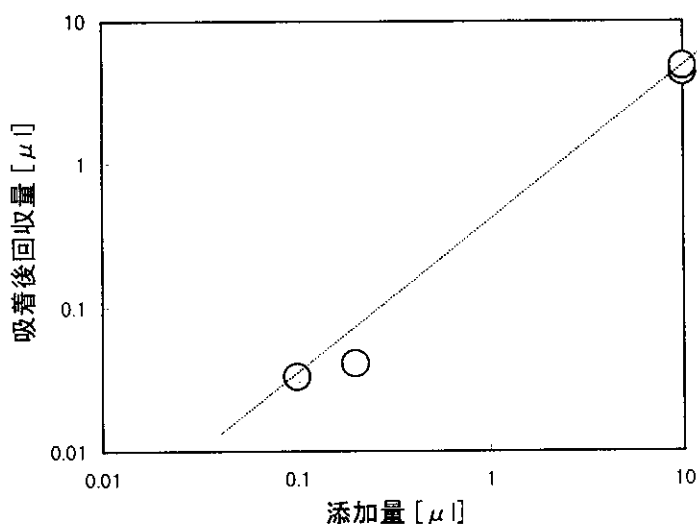


図 4-2-6 模擬凝縮液からの活性炭によるクロルベンゼンの回収量

(4)まとめ

モノクロルベンゼンの吸着は今回使用した吸着剤で十分に行えたが、吸着剤からの溶媒抽出による回収では、超音波処理などによって、より厳しい条件で抽出が必要であると考えられた。

今回の吸着テストでは、最大 300ml/min でもモノクロルベンゼンの吸着が可能であるが、低濃度に対応するためには、より通ガス量の増量が必要である。しかし、ガスサンプリングの場合は捕捉効率の面から、ガス量の増量は難しい。また、活性炭を増量することも考えられるが、その場合、抽出溶媒の量を増やさざるを得なくなり、抽出後の濃縮操作など余分な操作が必要になってくる。

また、ガス状態でのサンプリングに比べ、凝縮液を想定した水溶液状での活性炭吸着は今回、回収率が低かったものの、濃度依存性は見られたことから、今後、活性炭を選定することにより、使えるようになる可能性がある。効率よく排ガス中の成分を凝縮させるようなサンプリング装置を作ることができれば、サンプリングガス量を増やして、目的成分をより多く捕捉することも可能と思われる。

2) ダイオキシン類濃度と TOX との相関解析

(1)はじめに

本検討では、ダイオキシン類の指標項目としての TOX (全有機ハロゲン) の有効性を調査することを目的とした検討を行っている。昨年度、予備調査に供した試料は高濃度試料に限っていたことから、今年度は、低濃度試料等について検討を行った。

以下、検討結果の説明に先立ち、TOX 分析に関する既往の検討状況を紹介する。

a PRTR 技術検討会報告書

「PRTR 技術検討会報告書 環境排出登録パイロット事業について (PRTR パイロット事業排出量推計マニュアル付き)」(平成 9 年 5 月 PRTR 技術検討会) の記載内容は以下のものである。

- ・資料 1 : 廃棄物焼却施設排ガスのダイオキシン類の TEQ 濃度と他の指標との相関
(ダイオキシン類合計濃度、クロロベンゼン類合計濃度、難揮発性全有機ハロゲン)
- ・資料 2 : 廃棄物焼却施設排ガスのダイオキシン類の TEQ 濃度推算のための簡易測定方法

本文献に、ダイオキシン類 TEQ 濃度を推計するための関係式が次のように示されている。

$$\begin{aligned} & \text{ダイオキシン類 TEQ 濃度}[\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}] \\ & = 0.029 (\text{ダイオキシン類合計濃度}[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}])^{0.90} \\ & = 0.029 \{1.3 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.7}\}^{0.90} \\ & = 0.037 (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.5} \end{aligned}$$

すなわち、ダイオキシン類合計濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 1.3 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.7}$ となる。

ここでは、沸点が概ね 200℃以上の有機ハロゲン化合物を NVOX (難揮発性有機ハロゲン化合物) と呼んでいる。

b IC 法による VTOX 測定

関東学院大学の川本克也らは、代替指標としての揮発性全有機ハロゲン化合物の測定方法として、IC (イオンクロマトグラフ) 法の検討を行っている (KUBOTA TECHNICAL REPORT No. 34 1998)。その概要を以下に示す。

活性炭を充填したガラス管にドレン水を通じたガスを通して有機ハロゲン化合物を吸着させた後 (活性炭カラムに硝酸アンモニウム溶液を通液し、無機ハロゲン化合物を除去)、燃焼を行い、過酸化水素水で補集、その後 IC 法にてハロゲンイオンを分離・定量する測定方法である。IC 法を用いることにより、ハロゲン元素の内訳を把握できるのが特徴である。

測定の結果、VTOX (揮発性全有機ハロゲン化合物) は、DXNs (TEQ) の 5×10^4 倍前後のレ

ベルであった。ここでは、ドレン水を通過したガスのサンプリングであることから、比較的揮発性の高い成分を捕集していると考えられるので、VTOX と表現している。

本法で排ガスを測定すると、排ガス中に臭素イオンは検出されなかったことから、IC 法による分離は今のところ必要ないと考えられる。

(2) 実験

実試料を TOX 計で分析を行うことにより、ダイオキシン類と TOX に相関関係が成立するのか、指標項目として期待できるのかどうか調査した。

a 試験対象試料

試験に用いた試料は、廃棄物焼却炉の排ガス試料 18 検体、灰試料 15 検体の計 33 検体とした。

b 試験方法

試料を通常のダイオキシン類分析と同様に、「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」(平成 9 年 2 月 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課)に準じて前処理・抽出を行い粗抽出液を得た。

得られた粗抽出液の一部を分取し TOX 計に供し NVOX を測定した。一方、粗抽出液の一部を通常のダイオキシン類分析に供し、ダイオキシン類濃度を測定した。

c TOX 計

TOX 計の測定原理は、ハロゲンを含む試料をポートに入れて電気炉内に導入し、酸素を含む気流中で加熱分解してハロゲン化水素に変換し、これを銀溶液に吸収し、吸収液中の銀イオンの減少量を高感度電量滴定法(マイクロクーロメトリー)で検出し、塩素換算濃度で表示するものである。

測定条件を以下に示す。

<TOX 測定条件>

装 置	: 三菱化学 TOX-10
電気炉温度	: 850℃
アルゴンガス	: 150mL/min(5min hold) → 燃焼ポートを挿入(1min hold) → O ₂ に切り替え
酸素ガス	: 300mL/min
遅延滴定時間	: 5min
終点電位	: 300mV
滴定終了検出電位幅	: 0.3mV
試料導入量	: 5~20μL

(3) 測定結果

測定結果を表 4-2-4 に示す。

ダイオキシン類合計濃度と NVOX 濃度との相関係数は、排ガスの場合は 0.959、灰の場合 0.693 であり、どちらの試料においても相関関係が得られた。

また、ダイオキシン類合計濃度と NVOX 濃度との関係をべき乗回帰で算出すると、排ガスの場合、ダイオキシン類合計濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 2.6 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.5}$ となり、灰の場合、ダイオキシン類合計濃度 $[\text{ng}/\text{g}] = 52 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{g}])^{1.2}$ となる。測定結果を回帰式と合わせて図 4-2-7~図 4-2-10 に示す。

(4) 測定結果と PRTR 技術検討会報告書資料との比較

測定結果から焼却炉排ガス中のダイオキシン類合計濃度と NVOX 濃度との関係式を算出すると、ダイオキシン類合計濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 2.6 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.5}$ となる（以下、「測定値」という。）。一方、前述の PRTR 技術検討会報告書資料では、ダイオキシン類合計濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 1.3 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.7}$ と記載されている（以下「文献値」という。）。測定値と文献値との比較を行うため、関係式を図 4-2-7 に示す。

PRTR 技術検討会報告書資料には、前述したように、TEQ 濃度と合計濃度との関係が示されている。測定値についても同様に両者の関係を求めた。その結果を文献値と合わせて図 4-2-8 に示す。

測定値においては、相関係数は 0.989 で高い相関関係が得られた。また、べき乗回帰式は、TEQ 濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 0.014 \times (\text{ダイオキシン類合計濃度}[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}])^{0.97}$ であった。一方、文献値は、TEQ 濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 0.029 \times (\text{ダイオキシン類合計濃度}[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}])^{0.90}$ である。

昨年度の測定値の濃度範囲は約 600~10000 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ と狭く、特に低濃度側のデータがないことから、文献値と若干のずれが見られたが、今年度の測定値は文献値に比較的よく一致している。

(5) 測定結果のまとめ

焼却炉排ガスを用いた測定結果は、NVOX 濃度とダイオキシン類合計濃度、ダイオキシン類合計濃度と TEQ 濃度との間には相関関係が得られた。また、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。

灰試料についても、NVOX 濃度とダイオキシン類合計濃度、ダイオキシン類合計濃度と TEQ 濃度との間には相関関係が得られた。

表 4-2-4 TOX 測定結果

No.	試料	ダイキシン類合計濃度	ダイキシン類毒性等量	TOX 測定結果
1	排ガス	1500 ng/m ³ _N	16 ng-TEQ/m ³ _N	49 μg-Cl/m ³ _N
2	排ガス	780 ng/m ³ _N	6.0 ng-TEQ/m ³ _N	41 μg-Cl/m ³ _N
3	排ガス	10000 ng/m ³ _N	85 ng-TEQ/m ³ _N	110 μg-Cl/m ³ _N
4	排ガス	7500 ng/m ³ _N	110 ng-TEQ/m ³ _N	130 μg-Cl/m ³ _N
5	排ガス	750 ng/m ³ _N	7.4 ng-TEQ/m ³ _N	100 μg-Cl/m ³ _N
6	排ガス	590 ng/m ³ _N	6.0 ng-TEQ/m ³ _N	70 μg-Cl/m ³ _N
7	排ガス	890 ng/m ³ _N	11 ng-TEQ/m ³ _N	27 μg-Cl/m ³ _N
8	排ガス	710 ng/m ³ _N	6.6 ng-TEQ/m ³ _N	67 μg-Cl/m ³ _N
9	排ガス	1.8 ng/m ³ _N	0.0083 ng-TEQ/m ³ _N	1.0 μg-Cl/m ³ _N
10	排ガス	2.8 ng/m ³ _N	0.046 ng-TEQ/m ³ _N	1.2 μg-Cl/m ³ _N
11	排ガス	5.4 ng/m ³ _N	0.12 ng-TEQ/m ³ _N	1.9 μg-Cl/m ³ _N
12	排ガス	20 ng/m ³ _N	0.22 ng-TEQ/m ³ _N	5.1 μg-Cl/m ³ _N
13	排ガス	21 ng/m ³ _N	0.35 ng-TEQ/m ³ _N	2.6 μg-Cl/m ³ _N
14	排ガス	22 ng/m ³ _N	0.48 ng-TEQ/m ³ _N	2.8 μg-Cl/m ³ _N
15	排ガス	53 ng/m ³ _N	0.61 ng-TEQ/m ³ _N	6.3 μg-Cl/m ³ _N
16	排ガス	41 ng/m ³ _N	0.77 ng-TEQ/m ³ _N	7.1 μg-Cl/m ³ _N
17	排ガス	67 ng/m ³ _N	0.86 ng-TEQ/m ³ _N	8.0 μg-Cl/m ³ _N
18	排ガス	73 ng/m ³ _N	0.92 ng-TEQ/m ³ _N	23 μg-Cl/m ³ _N
1	灰	210 ng/g	2.3 ng-TEQ/g	0.27 μg-Cl/g
2	灰	1400 ng/g	18 ng-TEQ/g	11 μg-Cl/g
3	灰	270 ng/g	2.6 ng-TEQ/g	1.5 μg-Cl/g
4	灰	2900 ng/g	27 ng-TEQ/g	14 μg-Cl/g
5	灰	10 ng/g	0.093 ng-TEQ/g	<0.02 μg-Cl/g
6	灰	0.23 ng/g	0.0027 ng-TEQ/g	0.23 μg-Cl/g
7	灰	2.3 ng/g	0.0068 ng-TEQ/g	0.61 μg-Cl/g
8	灰	1.2 ng/g	0.014 ng-TEQ/g	0.41 μg-Cl/g
9	灰	17 ng/g	0.24 ng-TEQ/g	0.97 μg-Cl/g
10	灰	22 ng/g	0.11 ng-TEQ/g	2.6 μg-Cl/g
11	灰	23 ng/g	0.29 ng-TEQ/g	1.1 μg-Cl/g
12	灰	62 ng/g	1.2 ng-TEQ/g	1.2 μg-Cl/g
13	灰	940 ng/g	11 ng-TEQ/g	2.7 μg-Cl/g
14	灰	2600 ng/g	24 ng-TEQ/g	4.5 μg-Cl/g
15	灰	420 ng/g	5.2 ng-TEQ/g	3.2 μg-Cl/g

(注) 排ガスのダイキシン類濃度は○2:12%換算値。