

(3) コットン製デブスライプフィルター/GFF/PUFPの組み合わせにより、河川水で190L/約2.5時間(ろ紙交換1回含む)の通水能力とPCDDs/PCDFs吸着能を有する系を確立した。今後、Co-PCBも含めた各種水試料における総合評価が必要である。

(4) XAD-2樹脂の単独2連充填法により、浄水でのPCDDs/PCDFs吸着能は良好であることが確認できた。今後、この方法の環境水への適用性評価を実施していく予定である。

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した。平成11年度は、昨年確立した揮発性全有機ハロゲン化合物(TVOX)直接モニター法のゴミ焼却場実ガスへの適用性について評価検討を行った。その結果、前処理系を組み込んだTVOX連続モニター装置は、若干不安定さは認められるものの、現場測定に適用し得ることが明らかになった。今後、ダイオキシン類の排出指標としての適用性について検討していく予定である。

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と洗浄液と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。

平成11年度研究では、冷却プループ方式の排ガスサンプリング装置の適用性について、実機規模のごみ焼却炉で試験し、下記の事項が明らかになった。

- 1) 冷却プループ方式サンプリング装置の試作部分〔冷却プループ→ダストチューブ(20~30℃)→XAD-2樹脂〕だけのサンプリングで、ダスト濃度1g/m³N程度、ダイオキシン類濃度数ng-TEQ/m³Nの条件であれば、ダイオキシン類(PCDDs / PCDFs & Co-PCBs)を完全に捕集出来ることが判明した。
- 2) ダイオキシン類濃度1ng-TEQ/m³N以下の排ガスでは、ダイオキシン類が10%以上XAD-2樹脂を通り抜けた実測例がみられ、低ダスト濃度における低ダイオキシン類濃度のサンプリングではろ過機能を強化する必要があることが明らかになった。
- 3) 二重測定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(JIS法)と無し(高速溶媒抽出法:ASE法)の比較試験を行った結果、アセトン1回・トルエン2回のASE法により、塩酸処理無しでもダイオキシン類を十分抽出できる見通

しが得られた。

以上の結果から、冷却プループ方式の排ガス採取装置を完成するためには、下記の確認試験が必要である。

- ‘XAD-2 樹脂’ の後に、ろ過機能の高い ‘ポリウレタンフォームプラグ (PUFP)’ 等を装着した [冷却プループ→ダストチューブ→ XAD-2 樹脂→PUFP] からなる排ガス採取装置を試作し、実ガス試験により、ダイオキシン類が PUFP を通り抜けないことを確認する。

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、まず、標準物質を用いて分析法としての基礎的な検討、評価が必要である。次に、その特徴である簡易性、迅速性を活用するため、各種マトリックスに応じた前処理法(抽出法・精製法)についても、簡易化、迅速化の検討を行う必要がある。最終的には各マトリックスごとに前処理法も含めたイムノアッセイ法を検討、評価する。

本グループでは、今までの検討結果、①ダイオキシン市販E I Aキットを使用し、主として前処理法の改良の検討を行った実試料について、溶媒抽出に変わりA S E法を採用することで簡易化の方向性が明らかになったので、本年度はA S E抽出後のシリカゲルカラム処理の簡易化の検討を行った。②新たに得られたP C Bの抗体については標準品による評価が終了したので実試料の測定の検討を行った。③イムノアッセイ法の高感度化への試みとして、蛍光発光法の文献調査と酵素免疫法ではないが時間分解蛍光免疫測定法の原理に基づくキットの評価を行った。以下に概略を述べる。

ダイオキシン市販E I Aキットを使用し、主として前処理法の改良を検討した。その結果、廃棄物試料(飛灰)では、A S E(高速(加速)溶媒抽出)法とシリカゲルカラム処理の各段階における試料について検討した結果、簡易化した抽出、精製法とイムノアッセイの組み合わせで廃棄物試料での測定法として適用可能との感触を得た。

コプラナーP C B異性体のうち、比較的T E F (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使用しての交差反応性、検出下限値の把握等基本な分析方法としての検討、評価を行った。抗体の基本的な検討、評価の結果、これらの抗体は満足いくものであった。実試料での検討も廃油で行ったが、まだ適用できる状況に至っていない。他の環境マトリックスでの検討が今後必要であると思われる。

イムノアッセイ法の感度を上げるため、酵素免疫法ではないが、感度をあげるために時間分解蛍光免疫測定法の原理に基づくダイオキシンキットの評価を行った。その結果、検出下限値や抗体の特異性は問題なく、検出下限値は酵素免疫法の原理に基づくキットと同程度であった。また実試料(飛灰、土壌)で検討したが、G C / M Sにより得られた測定値よりイムノアッセイ法での値が高値になる傾向がみられた。試料中に正の干渉物質の存在が示唆され、試料の前処理法の検討、干渉物質の究明等の必要であると思われる。

Study on a Synthetic and Simple Analysis Methods for Hazardous Wastes 1999 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

From the result of cause analysis of accidents in waste material handling, it was found that accidents relating to hydrogen sulfide had occurred often in waste handling. Therefore, study objects of analysis methods were expanded to sulfur substances in waste, and rapid/simple analysis methods for metal components, volatile organic compounds, persistent organic compounds and sulfur substances in the waste materials were investigated and studied successively. The results are as follows.

1) Study on analysis methods for sulfur and hydrogen sulfide releasable substances in waste.

Several sample preparation methods and analysis methods to determine sulfur content in waste material were studied. It was found that the combination of Oxygen Bomb Method for sample preparation and ICP/AES method for sulfur analysis is most suitable, because they have a high adaptability to the possible wide matrix of waste material.

In addition, compensation of spectral interference of calcium is one of important key points to analyze sulfur in waste material by ICP/AES method was also confirmed.

Furthermore, it was confirmed that the modified test method of EPA SW846 to determine hydrogen sulfide releasable substances in waste is useful to check a possibility of gas poisoning with hydrogen sulfide in waste handling.

2) Study on analysis methods for metals in waste.

In order to apply Energy Dispersion X-ray Fluorescence Spectroscopy analysis method (ED-XRF) to the monitoring tool for detection of metals in ambient air at working place, studies of sampling method and sample preparation method were carried out.

After sampling by high volume air sampler and fixing collected sample on the filter paper by spraying of varnish, the analysis test result comparing with chemical analysis showed considerably a good coincidence at near the targeting minimum limit of determination of metals which were estimated as 1/10 of the maximum limit in working space in regulation or 1/10 of the values of TLV-TWA and showed a good sensitivity for the qualification of metals in air, too.

Furthermore, the low volume air sampler method also showed the same results and it was confirmed that it is basically possible to develop this method to the semi-consecutive analysis system of metals in working space by means of automatic intermittent measurement.

3) Study on analysis methods for volatile organic compounds in waste.

The combination of sampling by head space method and analysis method by Open Air Long Path Infrared Spectroscopy (OALP-FT-IR) were studied for the purpose of applying them to the on site quantitative analysis of volatile organic compounds in various sludge waste.

Basic infrared absorption spectrum study using benzene, trichloroethylene, tetrachloroethylene and moisture and carbon dioxide in air was carried out and it showed that region of maximum absorption wave band of each chemical differs and does not affect each other. Furthermore, the result of analysis test by OALP-FT-IR showed there is a good correlation between concentration and absorbance of maximum absorption wave band among these three testing chemicals and the analysis results can be obtained within several minutes.

Though, detail study about the interference of other chemicals and sample preparation method are necessary further, it was found OALP-FT-IR is expected as a promising analysis instrument for rapid on site determination of VOC.

4) Study on analysis methods of persistent organic compounds in waste.

Regarding analysis methods of persistent organic compounds, clean up methods of sample by GPC and HPLC before analyzing PCBs in waste oil and analysis method of Zinc pyrithione by LC/MS were studied.

It was found that GPC is effective to remove sulfur and most part of oily materials from the sample and HPLC is effective to remove polyaromatic hydrocarbons. However, it is considered detail examination about these methods is necessary further to minimize remaining polyaromatic hydrocarbons so that PCBs in waste oil can be determined at an excellent minimum limit of detection.

On the other hand, it was found that the analysis test result of Zinc pyrithione by LS/MS using methanol/ammonium acetate gives a good sensitivity ten times higher than that of using acetonitrile/ammonium acetate. It is considered that methanol/2mM ammonium acetate is suitable as mobile phase.

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 obtain the new information, problems and possible recommendations. Additionally investigated the analytical methods in the JIS K0311

Experimental

Intercalibrations study were examined in standard solutions and fly ash samples for PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs including double measurement.

Comparison of Ambient air sampling method using both high volume sampling and low volume sampling for one week monitoring.

Results

1) Intercalibrations study

(1) From the standard solutions, it was a very good agreement to the expected results in averaged data and relative standard deviations(CV %) were around 10%. Coplanar PCBs results had relatively wide variations but within 17%. The fact that most of results are within 10% in standard deviation corresponding to same level of to the deviation of guaranteed concentration.

(2) From the flay ash samples, it had 8 to 12.4% in standard deviation. This result are most excellent compared to the international intercalibration studies. The main differences are thought to be extraction efficiency, insufficient clean up, GC-MS operation, GC column separation ability, calibration solution and miss identification causing from interference peaks.

2) Comparison of Ambient air sampling method

Long term sampling for ambient air monitoring is most important to evaluate air quality. Low volume sampling method for one week indicates the possibility to detect dioxins compared to high volume sampling about same orders and patterns. Low level of Dioxin sampling and analysis

Further investigation are necessary for the verify the method

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 1999 focused on (1) a simple analysis method for alternative components, (2) the efficacy of total organic halides (TOX) as an index, and (3) the correlation between TEQ and specific isomers, and the application of that correlation.

- (1) Pentachlorobenzene was selected as an alternative component and FID-GC analysis was conducted by means of the adsorption/desorption test of an actual gas concentrated solution using an ODS column. Although the results suggested the possibility of using actual gas, further studies are needed.
- (2) In a study on the feasibility of using NVOX, one of the TOX that is not easily evaporated, as an alternative index, a coefficient of correlation between NVOX and total dioxin concentration was established for soil, like that found last year for the gases and ashes discharged by incinerators. In the case of soil, we found that

precision could be further enhanced by comparing samples divided into two groups, one in which there is a high proportion of OCDD presumably deriving from agricultural chemicals (PCP) and the other in which there is not.

- (3) Regarding OCDD, which showed a very high correlation to TEQ in a study conducted last year, further studies were conducted this year on the low concentration (10 pg-TEQ/g or less) region, the results of which confirmed the efficacy of using OCDD concentration for estimating TEQ in soil and suggested the possibility of applying the rapid and simple method using sulfate treatment/ECD analysis. We also found that precision could be further improved by dividing the soil samples into three types based on their origin : urban (incinerator), rice paddy, and intermediate. It is important that we establish a high-precision soil classification method in the near 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 1999 we tested the idea of adding water-soluble solvents (acetic acid, isopropanol, and propanol) to xylene, which has a high boiling point, aiming at improving the recycling rate of the simple reflux extraction method studied last year. Excellent results were obtained for all three additives after just three hours of extraction. Although further study is needed on reproducibility, the method took less time and was simpler to perform than the existing method.

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 1999, like the year before, we studied the applicability of various solid-phase methods and the applicability to the on-site water sampling method.

- (1) We developed a system that makes it possible to feed 1000 L (using city water service pressure) to 3000 L (by pressure filtration) through the use of glass-fiber filter (GFF) and C18 negative-phase disk (Empore disk fast-flow type). Further studies on the applicability to 200 L or more of wastewater and environmental water are required.
- (2) By combining glass wool, GFF, and PUF, we established a sufficient system

for river water, including Co-PCB, but for sea water, the Co-PCB collection rate was insufficient. Further studies are required on the possible causes of this phenomenon.

- (3) By combining a cotton depth-type filter, GFF, and PUF, we established a system for river water with a water feed rate of 190 L per 2.5 hours (including one filter replacement) and PCDDs/PCDFs adsorption capacity. A comprehensive evaluation using various sample waters, including Co-PCB, is required in the future.
- (4) Using the XAD-2 resin independent tandem filling method, we confirmed the excellent PCDDs/PCDFs adsorption capability for purified water. We plan to evaluate the applicability of this method to environmental water.

4) Study 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 make possible the direct monitoring of the concentration of chemical pollutants contained in particles discharged from various sources. In fiscal 1999, we conducted a study to evaluate the applicability of the total volatile organic halides (TVOX) direct monitoring method, which had been established in the previous year, to actual gases from incinerator plants. As a result, the TVOX continuous monitoring system with a built-in pretreatment system proved to be applicable to on-site measurement, although there are lingering fears of its instability. Studies will be continued on its applicability as an index of dioxins discharge.

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 Japan Industry Standard (JIS) method. In order to simplify the PCDDs / PCDFs & Co-PCBs sampling methods, the cooled probe method in flue gas was studied in 1999. The sampling train contains "water-cooled probe", "adsorption unit [dust tube + XAD-2 resin]", "drain trap", and "suction pump and so on". Dust tube (quartz wool filter) and XAD-2 resin are extracted and work up for analysis.

The PCDDs / PCDFs & Co-PCBs samplings by the cooled probe method was tested at the inlet and outlet of the baghouse in the municipal waste text incinerator. The results at the inlet of the baghouse (more than 1 ng-TEQ/m³N) showed that more

than 99% of PCDDs/PCDFs & Co-PCBs were captured by the adsorption unit. But Some results at the outlet of the baghouse (less than 0.1 ng-TEQ/m³N) showed that more than 10% of PCDDs/PCDFs & Co-PCBs passed through the adsorption unit. Therefore, it is considered that high efficient absorbents should be used in adsorption unit.

For extraction methods in the sample pretreatment, the ASE(accelerated solvent extraction) method without the pretreatment by hydrochloric acid was compared to the JIS method with the pretreatment by hydrochloric acid in parallel samplings at the inlet and outlet of Baghouse. The results show relatively good comparability. Therefore, it is considered that the extraction procedure without hydrochloric acid treatment can be carried out using the ASE method.

Subject 5 : Study of Immunoassay Methods

When immunoassay methods are used in the field 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 a literature review of this field was also carried out.

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
第2章 有害廃棄物の体系的な試験方法の確立	
2-1 目的	5
2-2 廃棄物取り扱い時の危険性・有害性評価方法の検討（廃棄物中の硫黄含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法の検討）	7
2-3 廃棄物に係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	26
2-4 揮発性有機化合物の分析方法の調査と評価	42
2-5 廃棄物に係わる難分解性有機化合物等の分析方法についての技術検討	61
2-6 まとめ	82
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	83
3-2 実施経過と内容	83
3-3 研究結果	85
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	113
4-2 ダイオキシン類簡易分析法の検討	113
4-3 ダイオキシン類分析における簡易前処理法の検討	138
4-4 排水中のダイオキシン類分析方法の検討	144
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	187

第5章 排ガスサンプリングの検討	
5-1 研究目的	195
5-2 試験装置及び方法	197
5-3 試験結果	199
5-4 考察	203
5-5 まとめ	228
第6章 イムノアッセイ法の検討	
6-1 はじめに	245
6-2 酵素免疫測定法の概要	245
6-3 酵素免疫法の高度化への試み	246
6-4 前処理の簡易化に関する検討	249
6-5 ダイオキシン類分析のための抗体開発及び評価に関する 検討	251
6-6 コプラナ-PCB に選択特異性を持つ抗体の評価	257
6-7 蛍光イムノアッセイの原理に基づくDXN キットの評価	258
6-8 焼却灰資料中のダイオキシン類の簡易スク リーニング法の提案	266
第7章 総合報告書(平成9年度~11年度)	
7-1 有害廃棄物の体系的な試験方法の検討	267
7-2 ダイオキシン類測定新マニュアルの検討	296
7-3 ダイオキシン類高感度、簡易迅速分析の検討	333
7-4 排ガスサンプリングの検討	394
7-5 イムノアッセイ法の検討	402

第1章 研究の目的

1-1 目的

「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を行うため、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、試験方法の基礎となる資料を得たところである。

これらの知見をもとに、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や精度管理全般に関する研究を、大学、自治体及び関係民間企業等による共同研究事業として行う。

1-2 研究課題

1. 有害廃棄物の体系的な試験方法の確立

- 1) 特別管理産業廃棄物の追加指定等に必要となる標準分析方法の設定
- 2) 廃油・汚泥等の複雑な混合系である廃棄物の管理に容易に用いることのできる簡易分析方法の検討
- 3) 各種の有機ハロゲン化合物等の概略的把握のための総合指標の開発

2. ダイオキシン類の測定分析技術の開発

- 1) 簡易測定分析方法の開発
- 2) 連続サンプリング・分析方法の開発
- 3) イムノアッセイ等の手法

3. 微量有害物質の測定分析精度管理の推進

- 1) 測定分析精度管理方法の検討
- 2) ダイオキシン類測定分析に関するブラインドテストの検討・推進

以上の研究課題のうちから具体的な5つの研究テーマを選定し、各テーマ毎に担当委員、幹事会社及びメンバーからなるグループを結成して研究を行うこととした。研究期間は平成9年度～11年度までの3ヶ年であり、年4回程度の委員会により研究推進に努める。なお、必要に応じワーキンググループ活動等を適宜行うこととした。

1-3 平成11年度研究計画

各テーマの平成11年度研究計画は下記の通りである。

テーマ1：有害廃棄物の体系的な試験方法

平成11年度は、廃棄物取り扱いでの事故事例が多い事が判った硫化水素の分析方法及び危険性評価法を検討対象に加えると共に、重金属、揮発性有機化合物、残留性有機化合物について分析方法の迅速化、簡素化の観点からさらに技術検討を行う。

- 1) 廃棄物中の硫黄含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法についての検討
- 2) 廃棄物に係わる重金属の分析方法についての技術検討
- 3) 揮発性有機化合物の分析法の調査と評価
- 4) 残留性有機化合物の分析方法についての技術検討

テーマ2：ダイオキシン類測定新マニュアルの検討

平成11年度は、ダイオキシン類の測定分析マニュアルについて、下記の検証を行う。

- 1) 「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」の検証と問題点の列挙および精度管理方法の検討
- 2) 「廃棄物処理におけるダイオキシン類及びコプラナーPCB標準測定分析マニュアル」(案)の検証
- 3) 廃棄物処理場周辺環境におけるダイオキシン類及びコプラナーPCBの調査方法の確立
- 4) 廃油、汚泥、ごみ等の複雑な混合物の廃棄物試料におけるダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析方法のマニュアル化

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する。

1) ダイオキシン類簡易分析法の検討

平成11年度も、(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する。

2) ダイオキシン類分析における簡易前処理法の検討

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。

3) 排水中のダイオキシン類高感度簡易分析法の検討

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。

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。

テーマ4：排ガスサンプリングの検討

平成11年度研究では、冷却プループ方式の排ガスサンプリング装置〔冷却プループ→ダストチューブ→XAD-2樹脂〕の適用性について検討する。

1) 冷却プループ方式の排ガスサンプリング装置による下記試験を行う。

- ① 廃棄物燃焼炉又は実機ごみ焼却炉においてバグフィルター入口・出口側で試作サンプリング装置による排ガス中ダイオキシン類を採取する。
- ② 排ガス試料は試作部分と既存部分を別々にして、それぞれダイオキシン類分析を行う。
- ③ 既存排ガス採取装置でえられた試料中にダイオキシン類が全体の5%以下しか検出されなければ、試作サンプリング装置だけで十分であることが立証されたことになる。

2) 前処理操作の効率化検討

上記の冷却プループ方式の排ガスサンプリング装置による採取に際し、同所同時サンプリングにより各々2組の排ガス試料を得る。この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（厚生省法＝JIS法）と無し（高速溶媒抽出法）の比較試験を行って、塩酸処理無しでもダイオキシン類を十分抽出出来ることを立証する。

テーマ5：イムノアッセイ法の検討

1) ダイオキシン類検出システムEIA系の評価

我が国では、ダイオキシン類についてもガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）法による機器分析法がJIS法や、厚生省、環境庁のマニュアルにおいて採用されているが、EIAによる定量法が、機器分析法を行う試料選定のための1次スクリーニングとして、あるいは、オンサイトでの簡易分析等の測定目的により、有効に活用されることが期待されている。

そこで、酵素免疫法をさらに高感度化する目的で、酵素反応による蛍光発光を測定することによる方法が注目を集めている。1998年度の報告では特に標識酵素としてルシフェラーゼを利用した文献を検索した。また、酵素免疫法ではないが時間蛍光免疫測定法の原理に基づくダイオキシンキットの評価を1999年度に行う。

2) PCB検出システムEIA系の評価

コプラナーPCBの測定は、従来の厚生省、環境庁のマニュアルと同様、1999年に制定されたJISの方法でも高分解能GC/MSが規定されている。しかし、この方法は、環境マトリックス（水質、土壌等）中や化学処理油中のPCBの測定をオンサイト（現場）で行うには装置等の点から問題点があり、簡便で迅速なPCBの定量法の開発が期待されている。

そこでEIAに着目し、PCBのEIAによる定量法を設定するため、開発された抗体を使用した分析法の評価を行うこととした。目標としてコプラナーPCBをppbオーダーで検出できるEIA系確立を目指す。

第2章 有害廃棄物の体系的な試験方法の確立

2-1. 目的

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の確立を目標として、廃棄物の管理に容易に用いる事ができる迅速で簡便な分析方法を確立することを目指し、

- 1) 各種有害性物質の既存分析方法及び改良方法について体系的に整理する。
- 2) 廃棄物取扱いにおける事故防止の観点からの廃棄物の分析方法を体系的に整理する。
- 3) 既存あるいは新規分析技術の中で実験にて検証又は技術改善が必要なものについては技術検討を行い実証する。

を計画して、分析方法の文献調査、事故事例の調査解析及び重金属、揮発性有機化合物、残留性有機化合物、反応性化合物を対象とした分析方法の技術検討を平成9年より実施して来た。

図2-2-1に廃棄物処理の流れと研究検討項目の関係を示す。

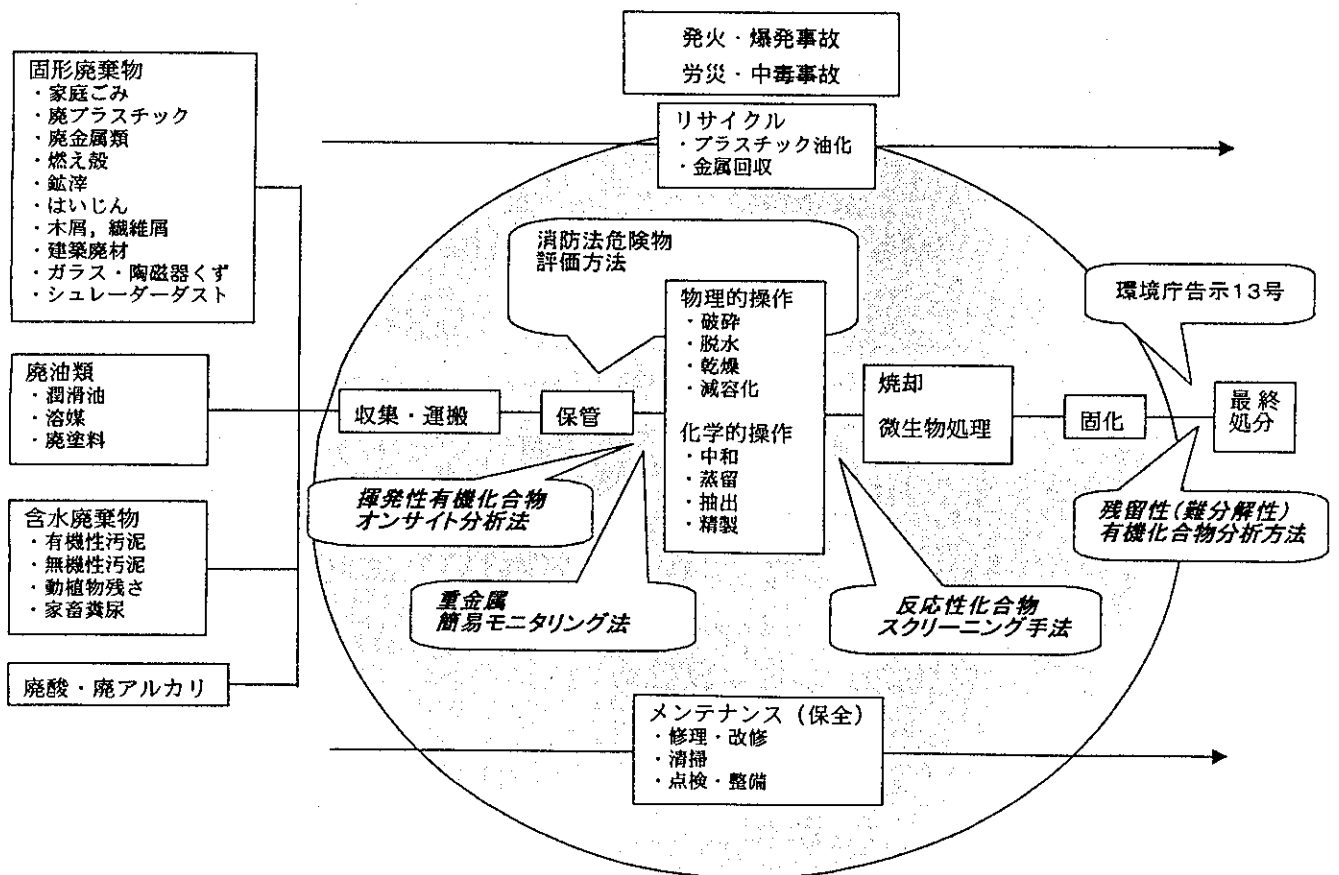


図2-2-1 廃棄物処理の流れと研究検討項目の関係

平成9年～10年の研究においては、1)、2)について文献調査と事故例の調査をもとに事故の未然防止の為の評価方法を考察し、整理すると共に、ICP/AES、ICP/MSによる廃油中重金属類の迅速分析法や蛍光X線分析装置による飛灰中重金属類の迅速分析法及び簡易粉碎成型法による固形廃棄物中重金属類の迅速分析法を検討し、廃棄物中重金属類の迅速分析法についての新しい技術の提題を行った。又、土壤中揮発性有機化合物の一次スクリーニング法として、フィンガープリント法の検討、並びに残留性有機化合物について飛灰中の環境ホルモン類の分析方法の検討を行った。

本年度は、平成10年の調査にて廃棄物取扱いでの事故事例が多い事が判った硫化水素の分析方法及び危険性評価法を検討対象に加えて、重金属、揮発性有機化合物、残留性有機化合物の各々について分析方法の迅速化、簡素化の観点からさらに技術検討と実用性の評価を行い、廃棄物の管理に有効と考えられる新しい或いは改善された迅速分析方法の提題とまとめを行う事を目的とした。

2-2 廃棄物取扱い時の危険性・有害性評価方法の検討(廃棄物中硫黄含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法の検討)

1. はじめに

平成10年度に行なった廃棄物取扱いにおける事故例調査において、中毒性及び可燃性ガスに係わるものとして硫化水素ガス中毒による事故例が多い事が判った。本年度は事故の発生を防止するという観点からの危険性評価方法の検討として、事故例が多い硫化水素を対象に、その発生源となる廃棄物中の硫黄の含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法を検討し、廃棄物の危険性評価法としての適用性を評価、検討した。

2. 目的

- 1) 廃棄物は多様な特性(組成、性状)を持ち、廃棄物中硫黄含量の迅速分析には精度と同時に多様な廃棄物特性への幅広い適用性を備えた分析方法を選定する事がポイントになる。現在、廃棄物を対象とした硫黄分析法の公定法はなく、各種前処理方法と硫黄測定法の調査検討を行い、各組み合わせによる定量分析結果の比較評価を行い、精度及び適用性が良好である廃棄物中硫黄含量迅速分析方法を選定する。
- 2) 混触反応性硫化物迅速分析法については、有害廃棄物対策研究(平成5~7年)及び有害廃棄物の分析手法に関する国際比較研究(平成5~8年)において、廃溶剤、廃油、汚泥、飛灰を用いた反応性硫化物検出法の検討により、酢酸鉛試験紙による硫化水素迅速検出方法、及び米国EPA SW846法改善による硫化水素迅速定量方法が提案されているが、さらに多様な廃棄物についての情報が必要である。既存分析方法についての課題を整理すると共に、一般ごみ類及び昨今の焼却炉飛灰についてさらに測定を行い、その適用性の評価及び情報蓄積を行なう。を検討の目的とした。

3. 分析方法の調査

JIS及び環境関係法規公定法を中心に既存分析法の現状を調査、整理した。

1) 硫黄分析方法の調査結果

JISの関連分析法を以下に整理する。

- ① 石炭類の形態別硫黄の定量方法 JIS M 8817
- ② 鉄鉱石中の硫黄分析方法 JIS M 8217
- ③ 鉄及び鋼の硫黄分析方法 JIS G 1215
- ④ 原油及び石油製品-硫黄分析法 JIS K 2541
- ⑤ 石炭及びコークス類の元素分析法(全硫黄定量方法) JIS M 8813-5.2
- ⑥ 廃棄物固形化燃料-硫黄含有量試験方法 TR Z 0012

各々で採用している前処理方法と硫黄定量法の比較を表2-2-1に示す。

表2-2-1 JIS各分析方法における前処理捕集法と硫黄定量法の比較

JIS 硫黄分析方法	JIS No.	前処理捕集法	硫黄定量法
①石炭類の形態別 硫黄	JIS M 8817	燃焼容量法(燃焼 管式酸素法)	0.05N NaOH で全酸性度滴 定、塩素量を差し引く
		エシュカ溶融法	硫酸バリウム重量法
②鉄鉱石中の硫黄	JIS M 8217	混酸加熱分解法	硫酸バリウム重量法
		燃焼容量法(燃焼 管式酸素法)	ヨウ素酸カリウム滴定法
③鉄及び鋼中の硫黄	JIS G 1215	燃焼容量法(燃焼 管式酸素法)	ヨウ素酸カリウム滴定法
④原油及び石油製品 中の硫黄	JIS K 2541	燃焼容量法(燃焼 管式酸素法)	0.05N NaOH で全酸性度滴 定
		ボンベ式質量法	硫酸バリウム重量法
⑤石炭及びコークス類中 の硫黄	JIS M 8813	エシュカ溶融法	硫酸バリウム重量法
		燃焼容量法(燃焼 管式酸素法)	0.05N NaOH で全酸性度滴 定、塩素量を差し引く
⑥廃棄物固形化燃料 中の硫黄	TR Z 0012	燃焼管式空気法 又は ボンベ式質量法	イオンクロマトグラフ法

前処理捕集法として

- a) 燃焼管式酸素法
- b) 燃焼管式空気法
- c) ボンベ式質量法
- d) エシュカ溶融法
- e) 混酸加熱分解法

硫黄定量法として

- a) 0.05M NaOH 全酸性度滴定法
- b) ヨウ素酸カリウム滴定法
- c) 硫酸バリウム重量法
- d) イオンクロマトグラフ法

が各々の対象試料に応じて選択使用されている。

さらに上記以外に前処理捕集法としてマイクロウェーブオープン法が、硫黄定量法としてICP発光分光分析法(ICP/AES)及び蛍光X線分析法の使用が考えられる。

2) 硫化水素分析方法の調査結果

調査分析法を以下に整理する。

- ① 排ガス中の硫化水素分析方法 JIS K 0108
- ② 大気汚染物質測定法指針 80-1 硫化水素 (環境庁大気保全局大気規制課編集)
- ③ 環境基準第2編、第8章悪臭、第2節 法令・通知 別表第2 硫化水素
- ④ 米国 EPA SW846 Chapter seven-9 to 12(Revision 3, 1996)

Test Method to Determine Hydrogen Sulfide Released from Waste

各々で採用しているガス採取方法と硫化水素定量法の比較を表 2-2-2 に示す。

表 2-2-2 各分析方法におけるガス採取方法と硫化水素定量法の比較

硫化水素分析方法	ガス採取方法	硫化水素定量法
①排ガス中の硫化水素 分析方法 (JIS K 0108)	試料ガス採取装置 吸収瓶吸収法	硝酸銀電位差滴定法 イオン電極法 メチレンブルー吸光光度法
	試料ガス採取装置 注射筒採取法	ガスクロマトグラフ法
②大気汚染物質測定法 指針 80-1 硫化水素 分析方法	試料ガス採取装置 試料バッグ採取 試料濃縮管捕集法	ガスクロマトグラフ法
	試料ガス採取装置 吸収瓶吸収法	フルオレセイン酢酸水銀蛍光 光度法
③環境基準、悪臭、硫化 水素分析方法	試料ガス採取装置 試料バッグ採取 試料濃縮管捕集法	ガスクロマトグラフ法
④米国 EPA SW846 Hydrogen Sulfide Released from Waste	0.01N 硫酸 25ml/試料 1g PH2 程度でガス発生 吸収瓶吸収法	メチレンブルー吸光光度法

ガス採取方法として

- a) 試料ガス採取装置、吸収瓶吸収法
- b) 試料ガス採取装置、試料バッグ採取、試料濃縮管捕集法
- c) 試料ガス採取装置、注射筒採取法
- d) 発生ガス吸収瓶吸収法